



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση Μεικτών Φάσεων Οξειδίου

Mn-Ce ($\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, $x=0-1$) και Μελέτη του Ρόλου του

Διαλύτη στις Επιφανειακές Ιδιότητες της Δημήτριας

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

ΜΑΙΟΣ 2007



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Αναπληρωτής Καθηγητής (Πρόεδρος)
- 2) Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)
- 3) Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 4) Δρ. Πέτρος Κουτσούκος, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)
- 5) Δρ. Χαράλαμπος Δουμανίδης, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)

ΜΑΙΟΣ 2007

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

Στην Οικογένεια μου .

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο των Πορωδών Υλικών, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Χάρη Ρ. Θεοχάρη, (Σεπτέμβριος 2002-Μάιος 2007).

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) για τη μελέτη της μορφολογίας των μεικτών οξειδίων Mn-Ce, έγιναν από την Δρ. Γασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου στο Κέντρο Γενετικής και Νευρολογίας Κύπρου.

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) έγιναν στο Εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τη βοήθεια της μεταπτυχιακής φοιτήτριας Ελευθερίας Κωδωνά. Επίσης τα πειράματα καταλυτικής Διάσπασης N_2O έγιναν από εμένα στο συγκεκριμένο εργαστήριο υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Φίλιππου Πομώνη.

Ημερομηνία.....

Υπογραφή.....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο της Ομάδας Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Στο τέλος αυτής της διδακτορικής διατριβής νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους για την στήριξη αλλά και τη βοήθεια με το δικό τους τρόπο για την ολοκλήρωση της πολύχρονης αυτής προσπάθειας μου στο τομέα της έρευνας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

αρχικά και πρώτον από όλους από τα βάθη της καρδιάς μου, τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την στήριξη του όλα αυτά τα χρόνια αλλά και ότι πίστεψε σε μένα και στις δυνάμεις μου για την διεκπεραίωση της διδακτορικής αυτής διατριβής. Τον ευχαριστώ θερμά που μου έδωσε την ευκαιρία αυτή, να γνωρίσω καλά το γνωστικό αυτό αντικείμενο και να "πορωθώ" με την επιστήμη αυτή. Πάντοτε ήταν δίπλα μου και με εμπύχωνε, ενώ κατανοούσε οποιοδήποτε ερευνητικό λάθος ή παράβλεψη μου. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την πολύτιμη του βοήθεια σε επιστημονικό αλλά και προσωπικό επίπεδο όλα αυτά τα χρόνια. Θερμά θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη στήριξη και τη βοήθεια του, στην ομαλή μετάβαση μου στο χώρο του Πανεπιστημίου Κύπρου και για την εμπιστοσύνη και μη αμφισβήτηση που έδειξε στο πρόσωπο μου. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά που ήταν πάντοτε δίπλα μου ως καθηγητής μου, αλλά προπαντός ως άνθρωπος. Του εύχομαι ολόψυχα προσωπική και οικογενειακή ευτυχία.

θερμά, τον κ. Άγγελο Μ. Ευσταθίου και τον κ. Ιωάννη Πασχαλίδη για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τις πολύτιμες παρατηρήσεις και εισηγήσεις τους για τη βελτίωση της εργασίας αυτής.

τον Καθηγητή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Πέτρο Κουτσούκο και τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Παραγωγής του Πανεπιστημίου Κύπρου κ. Χαράλαμπο Δουμανίδη για την ιδιαίτερη τιμή που μου έχουν κάνει να συμμετάσχουν στην Εξεταστική Επιτροπή για την αξιολόγηση και βελτίωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

τον Καθηγητή στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Φίλιππο Πομόνη καθώς και την Ερευνητική του Ομάδα της Βιομηχανικής Χημείας για την άψογη συνεργασία τους κατά την μετάβαση μου στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και των καταλυτικών πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για τη φιλοξενία τους και τη φιλία που αναπτύξαμε.

την κ. Τασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου για την προθυμία της και τη βοήθεια της καθώς και το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας Κύπρου για τις μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας TEM

τους συμφοιτητές μου στην Ομάδα Πορώδων Υλικών για τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να τους ευχηθώ καλή συνέχεια σε αυτό που κάνουν, υπομονή και επιμονή. Είμαι σίγουρη ότι όλα θα πάνε καλά! Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Χριστοθέα Ατσιπά όχι μόνο για την πολύτιμη της βοήθεια στο εργαστήριο κατά την διεκπεραίωση της διδακτορικής μου διατριβής αλλά προπαντός που ήταν φίλη μου όλα αυτά τα χρόνια, που με κατανοούσε και με στήριζε. Χαιρόταν μαζί μου με τις επιτυχίες, λυπόταν και αγχωνόταν μαζί μου για τις αποτυχίες αλλά πάντοτε ήταν δίπλα μου σε ότι και αν χρειαζόμουν. Της εύχομαι ότι ονειρεύεται να το αποκτήσει και να ξέρει ότι εγώ θα είμαι πάντοτε δίπλα της, ότι και να χρειαστεί.

στους φίλους μου για την στήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια και την υπομονή που επέδειξαν για το λιγοστό χρόνο που τους αφιέρωνα. Δεν θέλω να αναφερθώ ονομαστικά γιατί δεν θέλω να ξεχάσω ούτε να αδικήσω κανένα.

στο Σάββα για την ανεκτίμητη βοήθεια και συμπαράσταση του όλα αυτά τα χρόνια για την απόκτηση του Διδακτορικού μου. Πάντοτε ήταν δίπλα μου και με στήριζε σε όλες τις δυσκολίες, ήταν το χέρι βοήθειας που ήξερα ότι πάντοτε θα είχα. Σε ευχαριστώ για όλα και κυρίως για την υπομονή σου !

τέλος στην οικογένεια μου. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω όλους από τα βάθη της καρδιάς μου αλλά κυρίως τους γονείς μου, που ότι και να γράψω είναι λίγο. Τους ευχαριστώ και τους ευγνωμονώ κυρίως για την αγάπη τους αλλά και τη βοήθεια τους σε όλα τα χρόνια σπουδών μου. Τα λόγια είναι λίγα για να εκφράσω τι νιώθω! Ελπίζω οι πράξεις μου να δείχνουν καθημερινά όλα αυτά τα που νιώθω για εσάς.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η σύνθεση υλικών βασισμένων στη δημήτρια και η περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων τους όπως είναι η δομή και η υφή τους. Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζεται στη σύνθεση και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ και υλικών της μορφής Ce-K-OMS-2 όπου γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης του κατιόντος Ce (IV) σε πορώδες οξείδιο μαγγανίου.

Επίσης στόχος της ήταν η εύρεση απλής μεθοδολογίας για παρασκευή καθαρής δημήτριας και των παραγώγων της με τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες. Δηλαδή βελτιστοποίηση της διαδικασίας σύνθεσης νανοπορώδων υλικών με στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων, μεγάλες επιφάνειες, υψηλές καθαρότητες και υψηλές αποδόσεις όπου ήταν οι κύριοι στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Συγκεκριμένα, αρχικά είχε γίνει λεπτομερής μελέτη σύνθεσης νανοπορώδους οξειδίου του δημητρίου με τη μέθοδο της ομογενούς αλκαλικής καταβύθισης με την επίδραση μιας σειράς παραμέτρων για την πλήρη κατανόηση της επίδρασης τους στη δομή, στη μορφολογία και κυρίως στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν κυρίως η χρήση αλκοόλης ως διαλύτη και οι θερμοκρασίες καταβύθισης και γήρανσης. Ταυτόχρονα, μελετήθηκε η επίδραση των δύο αυτών παραγόντων. Τα αποτελέσματα της μελέτης της χρήσης της αλκοόλης ως διαλύτη έδειξαν ότι η προσθήκη αλκοόλης βελτιστοποιεί τις επιφανειακές ιδιότητες της καθαρής δημήτριας. Από τη μελέτη αυτή εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι η αλκοόλη συμβάλλει στο μηχανισμό της αντίδρασης της μεθόδου καταβύθισης με συνέπεια την παρασκευή στερεών με μεγάλα εμβαδά επιφάνειας και στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η σύνθεση του μεικτού οξειδίου Mn-Ce της μορφής $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ με αναλογίες από 0-100% Mn. Κατά τη μελέτη αυτή, η προσθήκη Mn σε ποσότητα 10-40% στο CeO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων και την αλλαγή της μορφολογίας λόγω σχηματισμού στερεού διαλύματος, αφού παρατηρήθηκε αντικατάσταση των κατιόντων Ce^{4+} από τα Mn^{3+} . Όταν η ποσότητα Mn αυξανόταν από 50% μέχρι 100% Mn είχε ως αποτέλεσμα τη συνύπαρξη δύο ξεχωριστών κρυσταλλικών φάσεων, με τη μορφολογία των στερεών αυτών να διαφοροποιείται τελείως. Καθώς η περιεκτικότητα Mn αυξανόταν στο δείγμα, τόσο το εμβαδό επιφάνειας όσο και ο όγκος των πόρων μειωνόταν, με τις χαμηλότερες τιμές να παρουσιάζονται στο καθαρό οξείδιο μαγγανίου. Επίσης κατά τη μελέτη σύνθεσης των μεικτών οξειδίων Mn-Ce μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι σύνθεσης όπως η συγκέντρωση του μέσου καταβύθισης, NH_4OH , ο χρόνος γήρανσης, η θερμοκρασία πύρωσης, η συγκέντρωση των

Περίληψη

πρόδρομων αλάτων, η χρήση διαλυτών και τέλος η θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης. Κατά τη μελέτη του ρόλου του διαλύτη δεν παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά με την καθαρή δημητρία και κατά συνέπεια η προσθήκη αλκοόλης δεν βελτιώνει τις επιφανειακές ιδιότητες όπως αναμενόταν.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε επίσης μια νέα κατηγορία υλικών των οκταεδρικών μοριακών ηθμών (Octahedral Molecular Sieves) οξειδίων του μαγγανίου με δομή τούνελ και συγκεκριμένα τον ονομαζόμενο κρυπτομέλανα. Στόχος ήταν η ενσωμάτωση του Ce(IV) μέσα στα κανάλια ή ιοντοανταλλαγή των κατιόντων μαγγανίου στο δίκτυο του κρυπτομέλανα. Κατά τη μελέτη αυτή επιτεύχθηκε η ενσωμάτωση του κατιόντος δημητρίου τόσο στα κανάλια του κρυπτομέλανα όσο και η αντικατάσταση των κατιόντων μαγγανίου στο δίκτυο. Το ποσοστό ενσωμάτωσης όμως εξαρτάται τόσο από τη μέθοδο ενσωμάτωσης του κατιόντος δημητρίου όσο και από τη μέθοδο παρασκευής του κρυπτομέλανα. Ο τρόπος ενσωμάτωσης και η μέθοδος παρασκευής είχαν ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφολογίας των υλικών αυτών καθώς και των επιφανειακών τους ιδιοτήτων. Επίσης μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών σε περιβάλλον οξυγόνου και αζώτου. Όλα τα στερεά ήταν θερμικά σταθερότερα σε περιβάλλον οξυγόνου σε σύγκριση με τα αντίστοιχα περιβάλλον αζώτου, ενώ η προσθήκη δημητρίου φάνηκε να βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα του κρυπτομέλανα αλλά και τις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών.

ABSTRACT

The aim of the present doctoral thesis was the synthesis of cerium-based materials and consequently the study of their properties such as structure and texture. The present research work was focused on the synthesis and study of the surface properties of mixed $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ oxides and of materials of the type Ce-K-OMS-2, where in the latter it was attempted to incorporate the Ce(IV) cation in the porous structure of Mn oxide. Moreover, it was intended to find a simple methodology on the synthesis of pure cerium and its derivatives with optimum surface properties. More specifically, the optimization of the synthetic procedure of nanoporous particles with narrow particle size distribution, large surfaces, high purities and yields were aimed.

Originally, a detailed study on the synthesis of nanoporous cerium oxide with the method of homogeneous alkali precipitation was carried out. The effect of a series of parameters on the structure, morphology, and surface properties was also determined during this synthesis. The most important parameters that were studied were mainly the use of an alcohol as solvent and the effect of different temperatures during precipitation and aging. The effect of both of these parameters was also studied simultaneously. When an alcohol was used as solvent, the surface properties of pure cerium were improved. It was concluded that the use of an alcohol during the reaction, contributes in the mechanism of the precipitation of the reaction and as a result, solids with large surface areas and narrow particle size distribution were achieved.

Furthermore, the synthesis of mixed Mn-Ce oxides of the type $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ with percentage content of Mn from 0-100% was also investigated. The addition of 10-40% of Mn to CeO_2 improved the surface properties of the latter but it affected its morphology due to the formation of solid solution due to the fact that the Ce^{4+} cations were replaced by the Mn^{3+} cations. When the quantity of Mn increased from 50 to 100%, two different crystal phases co-existed, whereas changes in the morphology of the solids were observed. It should be mentioned that when the quantity of Mn in the sample increased, the surface area as well as the volume of the pores decreased, with the lowest values being attributed to pure manganese oxide.

During the synthesis of mixed Mn-Ce oxides, different synthetic parameters were examined, for example: the concentration of the precipitated solution of NH_4OH , the aging time, the temperature of calcination, the concentration of the precursor salts, the use of solvents and finally the temperature of precipitation and aging. The effect of the solvent

Abstract

did not act in the same as it was observed to act in pure CeO_2 , hence the addition of an alcohol did not improve the surface properties as it was expected.

During this research, a new category of materials, the manganese oxides octahedral molecular sieves, otherwise known as cryptomelane, which bears a tunnel structure, were also studied. The aim of this research was to incorporate Ce(IV) in the cryptomelane channels or to ion-exchange Mn cations in its network. Both, incorporation of cerium cation as well as Mn ion exchange were successfully achieved. The percentage of incorporation depends on the method of incorporation of cerium cations as well as on the method that was used for the synthesis of cryptomelane, which affects not only the morphology of the materials but also their surface properties. The thermal stability of these solids under oxygen and nitrogen atmosphere was also investigated. Even though all solids were more stable under oxygen conditions rather than inert, insertion of cerium improved the stability and surface properties of cryptomelane.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | Σελ. |
|--|------|
| ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ | 1 |
| ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ | 2 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ | |
| 1.1 Οξείδιο του Δημητρίου (CeO₂) | 5 |
| 1.1.1 Γενικά | 5 |
| 1.1.2 Δομικές Ιδιότητες CeO ₂ | 5 |
| 1.1.3 Χρήση CeO ₂ στους Τριοδικούς Καταλυτικούς Μετατροπείς (TWC) | 10 |
| 1.1.3.1 Αλληλεπίδραση Μοριακού Οξυγόνου με Οξείδια Μετάλλων | 11 |
| 1.1.4 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίου του δημητρίου | 12 |
| 1.2 Οξείδια Μαγγανίου (Mn_xO_y) | 23 |
| 1.2.1 Γενικά | 23 |
| 1.2.2 Το Στοιχείο Mn | 23 |
| 1.2.3 Οξείδια του Μαγγανίου | 25 |
| 1.2.4 Κρυσταλλικές Δομές των Οξειδίων του Μαγγανίου | 26 |
| 1.2.5 Χρήσεις των Οξειδίων Μαγγανίου | 28 |
| 1.2.5.1 Χρήση Οξειδίων Μετάλλων Ως Καταλύτες | 31 |
| 1.2.5.2 Ημιαγωγοί καταλύτες- Θεωρία Ζωνών | 32 |
| 1.2.5.3 Χρήση των Οξειδίων Του Μαγγανίου στην Κατάλυση | 34 |
| 1.2.6 Μέθοδοι Παρασκευής Οξειδίων του Μαγγανίου | 37 |
| 1.3 Στερεά Διαλύματα | 41 |
| 1.3.1 Γενικά | 41 |
| 1.3.1.1 Στερεά Διαλύματα Αντικαταστάσεως | 42 |
| 1.3.1.2 Στερεά Διαλύματα Ενδοπλεγματικών Κενών | 43 |
| 1.3.1.3 Μηχανισμοί πιο Πολύπλοκων Στερεών Διαλυμάτων | 44 |
| 1.4 Μεικτά Οξείδια Δημητρίου-Μαγγανίου | 46 |
| 1.4.1 Γενικά | 46 |
| 1.4.2 Κρυσταλλική Δομή και Οξειδοαναγωγικές Ιδιότητες (n)MnO _x -(1-n)CeO ₂ | 46 |
| 1.4.3 Χρήσεις των Μεικτών Οξειδίων Mn/Ce στην Ετερογενή Κατάλυση | 49 |
| 1.5 Οκταεδρικοί Μοριακοί Ηθμοί Οξειδίων Μαγγανίου(Octahedral Molecular Sieves, OMS) | 54 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| 1.5.1 Γενικά | 54 |
| 1.5.2 Δομή και Ιδιότητες του Κρυπτομέλανα | 55 |
| 1.5.3 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίων του Μαγγανίου με Δομή Τούνελ (OMS-2) | 57 |
| 1.5.4 Ενσωμάτωση Κατιόντων στο υλικό OMS-2- Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής | 65 |
| Βιβλιογραφία | 67 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | |
| 2.1 Μέθοδοι Σύνθεσης Απλών και Μεικτών Μεταλλοξειδίων | 77 |
| 2.1.1 Μέθοδος Καταβύθισης και Συγκαταβύθισης | 77 |
| 2.1.1.1 Γενικά | 77 |
| 2.1.1.2 Πορηνογένεση | 79 |
| 2.1.1.3 Κρυσταλλική Ανάπτυξη | 82 |
| 2.1.1.4 Υπερκορεσμός | 84 |
| 2.1.1.5 Γήρανση | 86 |
| 2.1.1.6 Ξήρανση-Πύρωση | 88 |
| 2.1.1.7 Συγκαταβύθιση | 89 |
| 2.1.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (sol-gel) | 90 |
| 2.1.2.1 Γενικά | 90 |
| 2.1.2.2 Υδρόλυση και Συμπύκνωση | 93 |
| 2.1.2.3 Παράμετροι που Επηρεάζουν τη Διαδικασία Λύματος-Πηκτώματος | 96 |
| 2.1.2.3.1 Επίδραση του pH Διαλύματος | 97 |
| 2.1.2.3.2 Επίδραση του Λόγου Υδρόλυσης | 100 |
| 2.1.2.3.3 Επίδραση Πρόδρομης Ένωσης | 102 |
| 2.1.2.4 Επίδραση των Συνθηκών Γήρανσης | 104 |
| 2.1.2.5 Επίδραση Συνθηκών Ξήρανσης | 107 |
| 2.1.2.6 Επίδραση της Μεθόδου Λύματος-Πηκτώματος στον Έλεγχο Ομοιογένειας Μεικτών Οξειδίων | 114 |
| 2.1.2.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Τεχνικής sol-gel σε Σύγκριση με τις Παραδοσιακές Μεθόδους Παρασκευής Υλικών | 116 |
| 2.2 Μελέτη Υπολογισμού Κατανομής Μεγέθους Πόρου-Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional theory, DFT) | 118 |
| 2.2.1 Γενικά | 118 |
| 2.2.2 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) | 119 |
| 2.2.3 Μελέτη Κατανομής Μεγέθους Πόρων | 123 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| 2.3 Μελέτη της Καταλυτικής Διάσπασης του N₂O | 126 |
| 2.3.1 Γενικά | 126 |
| 2.3.2 Πηγές Παραγωγής N₂O | 127 |
| 2.3.3 Χρήση Καταλυτών για την Αποσύνθεση του N₂O | 129 |
| 2.3.4 Μελέτη Μηχανισμού Διάσπασης του N₂O | 130 |
| Βιβλιογραφία | 134 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | |
| 3.1 Σύνθεση Απλών Μεταλλοξειδίων και Μεικτών Μεταλλοξειδίων Ce/Mn | 139 |
| 3.1.1 Σύνθεση Απλού Μεταλλοξειδίου CeO₂ | 139 |
| 3.1.2 Σύνθεση Μεικτών Μεταλλοξειδίων με τη Μέθοδο της Συγκαταβύθισης | 140 |
| 3.1.3 Σύνθεση Κρπτομέλανα (K-OMS-2) | 142 |
| 3.1.3.1 Σύνθεση K-OMS-2 με τη Μέθοδο της Οξειδοαναγωγικής Καταβύθισης | 142 |
| 3.1.3.2 Σύνθεση K-OMS-2 με τη Μέθοδο Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel) | 142 |
| 3.1.4 Σύνθεση Ce-K-OMS-2 με Ενσωμάτωση Ce⁴⁺ στο Οξείδιο του Μαγγανίου του Τύπου K-OMS-2 | 143 |
| 3.1.4.1 Μέθοδος Ιοντοανταλλαγής | 143 |
| 3.1.4.2 Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού | 144 |
| 3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός | 144 |
| 3.2.1 Φασματοσκοπία Περιθλασης Ακτινών-X (X-Ray Diffraction, XRD) | 144 |
| 3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) | 145 |
| 3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης- Φασματοσκοπία Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτινών-X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Analysis, SEM-EDS) | 145 |
| 3.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM) | 146 |
| 3.2.5 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου πόρων και Κατανομής Μεγέθους Πόρων | 146 |
| 3.2.6 Τεχνικές Θερμικών Αναλύσεων | 146 |
| 3.2.6.1 Τεχνική Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) | 146 |
| 3.2.6.2 Τεχνική Θερμικής Διαφορικής Σάρωσης (DSC) | 146 |
| 3.2.7 Καταλυτικά Πειράματα Διάσπασης N₂O | 147 |
| Βιβλιογραφία | 147 |

| | |
|--|-----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΟΥΣ CeO₂ | |
| 4.1 Επίδραση της Περιεκτικότητας και του Είδους της Αλκοόλης στις Επιφανειακές Ιδιότητες του CeO ₂ | 149 |
| 4.1.1 Μελέτη Προτεινόμενου Μηχανισμού Σύνθεσης CeO ₂ με τη Χρήση Αλκοολών ως Διαλύτες | 161 |
| 4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας Αντίδρασης και Γήρανσης | 164 |
| 4.2.1 Μη-Ισόθερμη Καταβύθιση | 164 |
| 4.2.2 Ισόθερμη Καταβύθιση | 177 |
| Βιβλιογραφία | 182 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΙΚΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ Mn-Ce (Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}, x=0-1) | |
| 5.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μεικτών Οξειδίων Mn _x Ce _{1-x} O _{2-y} | 185 |
| 5.1.1 Μελέτη της Δομής και Μορφολογίας | 185 |
| 5.1.2 Μελέτη των Επιφανειακών Ιδιοτήτων | 193 |
| 5.1.3 Μελέτη θερμικής Σταθερότητας | 198 |
| 5.1.4 Μελέτη της Καταλυτικής Διάσπασης του N ₂ O | 204 |
| 5.1.4.1 Μηχανισμός Καταλυτικής Διάσπασης N ₂ O | 209 |
| 5.2 Μελέτη Επίδρασης Παραμέτρων Σύνθεσης | 215 |
| 5.2.1 Επίδραση Συγκέντρωσης Μέσου Καταβύθισης (NH ₄ OH) | 215 |
| 5.2.2 Επίδραση του Χρόνου Γήρανσης κατά τη Διάρκεια της Μεθόδου Παρασκευής (Παραμονή του ιζήματος στα μητρικά υγρά) | 218 |
| 5.2.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας Πύρωσης | 221 |
| 5.2.4 Επίδραση της Χρήσης Αλκοόλης ως Διαλύτης | 223 |
| 5.2.5 Επίδραση της Θερμοκρασίας Αντίδρασης και Γήρανσης | 226 |
| 5.2.5.1 Ισόθερμη-Συγκαταβύθιση | 226 |
| 5.2.5.2 Μη-Ισόθερμη Συγκαταβύθιση | 228 |
| Βιβλιογραφία | 234 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ K-OMS-2 ΜΕ ΤΟ Ce(IV) ΩΣ DOPANT | |
| 6.1 Μελέτη της Επίδρασης της Μεθόδου Σύνθεσης και της Ενσωμάτωσης Ce ⁴⁺ στον Κρυπτομέλανα | 237 |

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----|
| <i>6.1.1 Μελέτη Δομής και Μορφολογίας</i> | 237 |
| <i>6.1.2 Μελέτη Επιφανειακών Ιδιοτήτων</i> | 242 |
| <i>6.1.3 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας</i> | 246 |
| 6.2 Μελέτη Χρόνου Ανάδευσης κατά την Ιοντοανταλλαγή | 251 |
| 6.3 Μελέτη της Μεθόδου Ενσωμάτωσης Κατιόντος Δημητρίου | 252 |
| 6.4 Σύγκριση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων των Καθαρών Στερεών, Κρυπτομέλανα και γ-MnO₂ και των Παραγώγων Δημητρίου | 259 |
| Βιβλιογραφία | 267 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | |
| 7.1 Μελέτη του Ρόλου Διαλύτη και της Θερμοκρασίας Καταβύθισης και γήρανσης στις Επιφανειακές Ιδιότητες Του Νανοπορώδους CeO₂ | 269 |
| 7.2 Σύνθεση και Μελέτη Μεικτών Φάσεων Οξειδίων Mn-Ce (Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}, x=0-1) | 271 |
| 7.3 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Μαγγανίου K-OMS-2 με το Ce(IV) ως dopant | 274 |
| | |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ | 277 |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | Σελ. |
|---|------|
| Σχήμα 1.1.1: Κρυσταλλική δομή CeO_2 | 6 |
| Σχήμα 1.1.2: Σχηματική αναπαράσταση (α) Ατέλειας τύπου Frenkel και (β) Ατέλειας τύπου Schottky [30] | 8 |
| Σχήμα 1.2.1: Κρυσταλλική δομή του πυρολουσίτη | 27 |
| Σχήμα 1.2.2: Κρυσταλλική δομή του Mn_3O_4 | 28 |
| Σχήμα 1.2.3: Κρυσταλλική δομή του MnO | 28 |
| Σχήμα 1.2.4: Σχηματική απεικόνιση του μονωτή και του αγωγού | 32 |
| Σχήμα 1.2.5 : Σχηματική απεικόνιση των ημιαγωγών τύπου n (α) και p (β) | 33 |
| Σχήμα 1.3.1: Σχηματισμός στερεού διαλύματος AB | 41 |
| Σχήμα 1.3.2: Σχηματισμός στερεού διαλύματος (α) αντικαταστάσεως και (β) ενδιάκενου | 42 |
| Σχήμα 1.3.3: Μηχανισμοί δημιουργίας πολύπλοκων στερεών διαλυμάτων [176, 178] | 43 |
| Σχήμα 1.3.4: Αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης ισοδομικών συστημάτων | 44 |
| Σχήμα 1.3.5: Διαστροφή πλέγματος με εισαγωγή κατιόντος μεγαλύτερου ή μικρότερου μεγέθους κατιόντος | 45 |
| Σχήμα 1.5.1: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής K-OMS-2[223] | 56 |
| Σχήμα 1.5.2: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των ιοντικών και μοριακών ηθμών οξειδίων του | 58 |
| Σχήμα 1.5.3: Συνθετικοί παράμετροι που επηρεάζουν την δομή των υλικών [224] | 62 |
| Σχήμα 1.5.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σχηματισμού του OMS-2 [264] | 64 |
| Σχήμα 2.1.1: Καμπύλη συνάρτησης της ΔG σε σχέση με τον αριθμό των μορίων μέσα στον πυρήνα | 80 |
| Σχήμα 2.1.2: Επεξήγηση του σχηματισμού του μονοδιάσπαρτου συστήματος με ελεγχόμενη πυρηνογένεση και ανάπτυξη | 82 |
| Σχήμα 2.1.3 : Σχηματικές απεικονίσεις (α) πρότυπο μονοπυρηνικής ανάπτυξης και (β) πρότυπο πολυπυρηνικής ανάπτυξης | 83 |
| Σχήμα 2.1.4 : Απεικόνιση του πρότυπου γέννησης-εξάπλωσης | 84 |
| Σχήμα 2.1.5 : Απεικόνιση των κρυσταλλικών ατελειών που χρησιμεύουν ως δραστικά κέντρα για την κρυσταλλική ανάπτυξη | 84 |
| Σχήμα 2.1.6: Παρουσίαση του υπερκορεσμού εξαρτώμενη από συγκέντρωση, | 86 |

| | |
|---|-----|
| θερμοκρασία και pH [1] | |
| Σχήμα 2.1.7 : Σχηματική απεικόνιση της ωρίμανση κατά Ostwald | 87 |
| Σχήμα 2.1.8: Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογών της τεχνικής λύματος-πηκτώματος [28] | 91 |
| Σχήμα 2.1.9 : Στάδια διαδικασίας sol-gel | 92 |
| Σχήμα 2.1.10 : Στάδια κατά τη γήρανση του πηκτώματος (α) πήκτωμα μετά από ξήρανση. Συρρίκνωση κατά τη ξήρανση, δίνοντας μικρό όγκο και διάμετρο πόρων (β) υγρή γήρανση. Μικρή συρρίκνωση. Η διάμετρος πόρων μεγαλύτερη από αυτή του Α δείγματος (γ) περαιτέρω γήρανση. Μικρότερη επιφάνεια και μεγαλύτεροι πόροι αλλά ίδιο όγκο πόρων με το δείγμα Β, (δ) Αποσύνθεση σε ακανόνιστα σωματίδια | 105 |
| Σχήμα 2.1.11 : Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ξήρανσης | 110 |
| Σχήμα 2.1.12 : Σχηματισμός διαφορετικών τάσεων στους πόρους κατά τη διάρκεια της ξήρανσης (α) πριν και (β) μετά το ξεκίνημα της επίδρασης των τριχοειδών δυνάμεων [16] | 111 |
| Σχήμα 2.1.13 : Έλεγχος μεγέθους πόρων με την προσθήκη DCCA | 113 |
| Σχήμα 2.2.1 : Αναπαράσταση μοντέλο πόρου σχήματος σχισμής | 121 |
| Σχήμα 2.2.2: Διάγραμμα πυκνότητας σε σχέση με την απόσταση των τοιχωμάτων του πόρου | 122 |
| Σχήμα 2.3.1: Αναπαράσταση του μηχανισμού <i>Eley-Rideal</i> | 130 |
| Σχήμα 2.3.2: Αναπαράσταση του μηχανισμού <i>Langmuir-Hinshelwood</i> | 131 |
| Σχήμα 3.1.1: Διαδικασία της μεθόδου Οξειδοαναγωγικής καταβύθισης κάτω από συνθήκες reflux | 142 |
| Σχήμα 3.1.2: Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής | 143 |
| Σχήμα 4.1.1: XRD δειγμάτων CeO ₂ με συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 0.1M | 150 |
| Σχήμα 4.1.2: Συγκριτικά διαγράμματα επιφάνειας BET σε σχέση με την % αλκοόλη: (Α) 0.1M Ce ⁺⁴ , (Β) 0.01M Ce ⁺⁴ | 151 |
| Σχήμα 4.1.3: Διαγράμματα ισόθερων προσρόφησης N ₂ για τα στερεά CeO ₂ με 10%CH ₃ CH ₂ OH-90%H ₂ O και 100%CH ₃ CH ₂ OH | 152 |
| Σχήμα 4.1.4 : Ενδεικτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET και μικροπορώδης περιοχής σε συνάρτηση με περιεκτικότητα σε προπανόλη | 153 |
| Σχήμα 4.1.5: Συγκριτικό διάγραμμα εύρεσης μεγέθους σωματιδίων σε σχέση με την % 1-προπανόλη | 154 |
| Σχήμα 4.1.6: Εικόνες SEM για τα δείγματα CeO ₂ (Α) 60% CH ₃ OH-40%H ₂ O, (Β) 60% CH ₃ CH ₂ OH-40%H ₂ O, (Γ) 60%CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH-40%H ₂ O και | 156 |

(Δ) 60%CH₃CH₂CH₂CH₂OH-40%H₂O

Σχήμα 4.1.7: Συγκριτικά διαγράμματα: **(A)** TGA-DSC και **(B)** Παράγωγος TGA-θερμογράφημα TGA 158

Σχήμα 4.1.8: Φάσματα FTIR των δειγμάτων CeO₂ **(A)** με 10%CH₃OH, 159
10%CH₃CH₂OH και **(B)** με 20%CH₃CH₂CH₂OH-80%H₂O

Σχήμα 4.1.9: Θερμογραφήματα DSC CeO₂ με χρήση προπανόλης 159

Σχήμα 4.1.10: Διάγραμμα Scatter από ανάλυση PCA των 86 δειγμάτων 160

Σχήμα 4.1.11: Διαγράμματα XRD του CeO₂ (10%CH₃OH-90%H₂O) 165
σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης και θερμοκρασία γήρανσης τη θερμοκρασία
δωματίου (23 °C)

Σχήμα 4.1.12 : Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης του CeO₂ 166
(10% CH₃OH-90%H₂O) στο μέγεθος σωματιδίων και στην επιφάνεια BET

Σχήμα 4.1.13 : Κατανομή διαμέτρου των πόρων του CeO₂ (10% CH₃OH- 166
90%H₂O) σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (DFT)

Σχήμα 4.1.14 : Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET και pH σε σχέση 167
με τη θερμοκρασία καταβύθισης

Σχήμα 4.1.15: Συγκριτικά διαγράμματα **(A)** του pH και **(B)** της επιφάνειας BET σε 168
σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης με γήρανση στους 0 °C και γήρανση στη
θερμοκρασία δωματίου

Σχήμα 4.1.16: Συγκριτικό διάγραμμα pH σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδραση 169
πριν και μετά τη γήρανση στους 0 °C

Σχήμα 4.1.17: Συγκριτικά διαγράμματα επιφάνειας BET σε σχέση με τη 170
θερμοκρασία καταβύθισης με τη χρήση νερού και μίγματος μεθανόλης-νερού με
(A) γήρανση στους 0 °C και **(B)** γήρανση στους 23 °C

Σχήμα 4.1.18: Μελέτη κατανομής μεγέθους πόρων CeO₂ με θερμοκρασία 170
καταβύθισης 2h 50 °C και θερμοκρασία γήρανσης 70 °C

Σχήμα 4.1.19: Συγκριτικά διαγράμματα για CeO₂ που παρασκευάστηκαν με 171
θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C **(A)** για εμβαδό BET και **(B)** μικροπορώδη περιοχή
σε σχέση με διάφορες αλκοόλες

Σχήμα 4.1.20: Θερμογραφήματα DSC και TGA για τη μελέτη της επίδρασης του 172
είδους του διαλύτη σε θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C

Σχήμα 4.1.21: Συγκριτικό μέγεθος κρυσταλλίτη στα στερεά CeO₂ που 173
παρασκευάστηκαν με μη-ισόθερμη καταβύθιση

Σχήμα 4.1.22: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων CeO₂ με θερμοκρασία 174
καταβύθισης 2h 70 °C και γήρανση για 24h στους 0 °C και 90 °C

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 4.1.23: (A) Θερμογραφήματα TGA για CeO_2 (H_2O) σε διάφορες θερμοκρασίες καταβύθισης (2h 50, 2h 90 $^\circ\text{C}$) σε σταθερή θερμοκρασία γήρανσης 0 $^\circ\text{C}$ και (B) Συγκριτικό διάγραμμα DSC και TGA για το CeO_2 (2h 90 $^\circ\text{C}$ /24h 0 $^\circ\text{C}$) | 175 |
| Σχήμα 4.1.24: Διαγράμματα DSC για (A) δείγματα που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες καταβύθισης και σταθερή θερμοκρασία γήρανσης (0 $^\circ\text{C}$) και (B) δείγματα με σταθερή τη θερμοκρασία καταβύθισης (50 $^\circ\text{C}$) και διαφορετική θερμοκρασία γήρανσης | 176 |
| Σχήμα 4.1.25 : Φάσματα FTIR για τα CeO_2 που παρασκευάστηκαν (A) με ισόθερμη καταβύθιση και (B) μη-ισόθερμη καταβύθιση | 177 |
| Σχήμα 4.1.26: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των στερεών CeO_2 που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη καταβύθιση | 178 |
| Σχήμα 4.1.27: (A) Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία γήρανσης στην ισόθερμη καταβύθιση με τη χρήση νερού ή μεθανόλης ως διαλύτης (B) Συγκριτικό διάγραμμα της μικροπορώδους περιοχής με τη θερμοκρασία γήρανσης | 179 |
| Σχήμα 4.1.28: Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET για δείγματα που προέκυψαν με ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση | 180 |
| Σχήμα 5.1.1: Διαγράμματα XRD των μεικτών οξειδίων $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ σε όλες τις αναλογίες μαγγανίου ($0 \leq x \leq 1$) | 186 |
| Σχήμα 5.1.2: (A) Φάσματα FTIR των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου με συγκέντρωση $\geq 50\%$ Mn και (B) μεγέθυνση των φασμάτων στην περιοχή 450-1000 cm^{-1} | 187 |
| Σχήμα 5.1.3: Διαγράμματα μεγέθυνσης XRD για τα μεικτά οξείδια (A) $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ και (B) $\text{Mn}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ | 188 |
| Σχήμα 5.1.4: Φωτογραφίες TEM (A) Mn_3O_4 , (B) $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ | 189 |
| Σχήμα 5.1.5: Εικόνες SEM για τα μεικτά οξείδια Mn-Ce (A) 10%Mn-90%Ce (B) 20%Mn-80%Ce, (Γ) 30%Mn-70%Ce | 190 |
| Σχήμα 5.1.6: Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο 40%Mn-60%Ce | 191 |
| Σχήμα 5.1.7: Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο 90%Mn-10%Ce | 192 |
| Σχήμα 5.1.8: Ανάλυση EDXS του μεικτού οξειδίου 40%Mn-60%Ce για (A) πολυκρυσταλλικό υλικό (γενική) και (B) συγκεκριμένο σημείο που περιλαμβάνει ράβδους | 193 |
| Σχήμα 5.1.9 : Συγκριτικά διαγράμματα μελέτης επίδρασης του πρόδρομου άλατος μαγγανίου (A) της επιφάνειας BET σε σχέση με %Mn και (B) της μέσης διαμέτρου πόρων σε σχέση με %Mn | 194 |
| Σχήμα 5.1.10: Διαγράμματα Ισόθερων Προσρόφησης N_2 | 195 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|--|-----|
| για μεικτά οξειδία Mn-Ce για (A) $0.1 \leq x \leq 0.3$ Mn και (B) $0.5 \leq x \leq 0.9$ Mn | |
| Σχήμα 5.1.11 : Μελέτη κατανομή μεγέθους πόρων των μεικτών οξειδίων Mn _x Ce _{1-x} O ₂ | 196 |
| Σχήμα 5.1.12 : Συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET σε σχέση με τη σύσταση μαγγανίου στα μεικτά οξειδία για τις δύο συγκεντρώσεις 0.1M και 0.01M | 197 |
| Σχήμα 5.1.13 : Διάγραμμα επιφάνειας BET και μικροπορώδους περιοχής σε σχέση με %Mn | 197 |
| Σχήμα 5.1.14 : Διαγράμματα TGA και DSC των μεικτών οξειδίων Mn _x Ce _{1-x} O ₂ | 198 |
| Σχήμα 5.1.15 : Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μεικτών οξειδίων Mn-Ce (A) στερεά με χαμηλή συγκέντρωση Mn (B) στερεά με χαμηλή συγκέντρωση Mn και (Γ) στερεά Mn ₃ O ₄ και 90%Mn-10%Ce | 199 |
| Σχήμα 5.1.16 : Διαγράμματα XRD για τα Mn ₃ O ₄ και 90%Mn-10%Ce σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης | 201 |
| Σχήμα 5.1.17 : Διαγράμματα TGA για το μεικτό οξείδιο 90%Mn-10%Ce κάτω από περιβάλλον O ₂ και N ₂ | 203 |
| Σχήμα 5.1.18 : (A) Διάγραμμα μετατροπής N ₂ O σε σχέση με τη θερμοκρασία και (B) Διάγραμμα Ρυθμού μετατροπής N ₂ O (mols/m ²) συναρτήσει της θερμοκρασίας T (Γ) Διάγραμμα Arrhenius για την διάσπαση N ₂ O πάνω στα μεικτά οξειδία 10%Mn-90%Ce, 20%Mn-80%Ce, 30%Mn-70%Ce | 205 |
| Σχήμα 5.1.19 : (A) Μετατροπή N ₂ O σε σχέση με το %Mn, (B) Ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με το %Mn και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα των δύο αυτών παραμέτρων σε σχέση με %Mn | 206 |
| Σχήμα 5.1.20 : (A) Συγκριτικό Διάγραμμα της επιφάνειας BET και της μετατροπής X σε σχέση με τη σύσταση Mn και (B) Διάγραμμα ρυθμού μετατροπής N ₂ O συναρτήσει %Mn | 207 |
| Σχήμα 5.1.21 : Διαγράμματα Κατανομής Μεγέθους πόρων με DFT για τα Mn _{0.1} Ce _{0.9} O ₂ και Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ | 208 |
| Σχήμα 5.1.22 : Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο Mn _{0.1} Ce _{0.9} O ₂ για (A) πύρωση στους 600 °C και (B) ξήρανση στους 100 °C | 208 |
| Σχήμα 5.1.23 : Εικόνες SEM του δείγματος Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ μετά από πύρωση για 2h στους 600 °C | 209 |
| Σχήμα 5.1.24 : Διάγραμμα XRD για τα Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ με συγκεντρώσεις διαλύματος NH ₄ OH: 1M και 0.1M | 215 |
| Σχήμα 5.1.25 : Συγκριτικά διαγράμματα συγκέντρωσης της NH ₄ OH και του pH με (A) εμβαδό επιφάνειας BET και (B) μέση διάμετρος πόρων | 216 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 5.1.26: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ για τα μεικτά οξειδία Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ που παρασκευάστηκαν για διάφορες συγκεντρώσεις NH ₄ OH | 217 |
| (B) Συγκριτικό διάγραμμα του pH και της μικροπορώδης περιοχής σε σχέση με τη συγκέντρωση NH ₄ OH | |
| Σχήμα 5.1.27: Συγκριτικό διάγραμμα του εμβαδού επιφάνειας BET και μικροπορώδους περιοχής σε σχέση με το χρόνο γήρανσης | 218 |
| Σχήμα 5.1.28: Εικόνες SEM για το Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ που παρασκευάστηκε μετά από χρόνο γήρανσης 48h | 219 |
| Σχήμα 5.1.29: Εικόνες SEM του στερεού Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ που προέκυψε μετά από γήρανση για 24 h | 220 |
| Σχήμα 5.1.30: (A) Συγκριτικό διάγραμμα BET και διάμετρος πόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης και (B) Διάγραμμα όγκου πόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης | 221 |
| Σχήμα 5.1.31: (A) Διαγράμματα XRD του Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης και (B) διάγραμμα μεγέθους σωματιδίων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης | 222 |
| Σχήμα 5.1.32: Ισόθερμες προσρόφησης N ₂ του μεικτού οξειδίου Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ με πύρωση για 2h στους 300 °C και 700 °C | 222 |
| Σχήμα 5.1.33: Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET σε σχέση με τις διάφορες αλκοόλες για δύο συστάσεις 10% αλκοόλη-90%νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό | 223 |
| Σχήμα 5.1.34: (A) Διαγράμματα DSC του Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ με τη χρήση διαφόρων αλκοολών και (B) Συγκριτικό διάγραμμα TGA και DSC για το μεικτό οξείδιο που παρασκευάστηκε με τη χρήση 50%CH ₃ OH-50%H ₂ O | 224 |
| Σχήμα 5.1.35: Συγκριτικό διάγραμμα μέση διάμετρος πόρων σε σχέση με τις διάφορες αλκοόλες για δύο συστάσεις 10% αλκοόλη-90%νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό | 225 |
| Σχήμα 5.1.36: Φάσματα FTIR των μεικτών οξειδίων που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη καταβύθιση | 227 |
| Σχήμα 5.1.37 : Συγκριτικά διαγράμματα (A) εμβαδό επιφάνειας BET και (B) μικροπορώδης περιοχής σε σχέση θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης | 227 |
| Σχήμα 5.1.38: Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης με τη χρήση νερού και μίγματος μεθανόλης-νερού και θερμοκρασία γήρανσης 23 °C | 229 |
| Σχήμα 5.1.39: (A) Συγκριτικό διάγραμμα pH και εμβαδού επιφάνειας BET | 229 |

| | |
|---|-----|
| (B) Συγκριτικό διάγραμμα pH σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδραση πριν και μετά τη γήρανση στους 0 °C | |
| Σχήμα 5.1.40: Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET για δείγματα που προέκυψαν με ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση | 231 |
| Σχήμα 5.1.41: Συγκριτικό διάγραμμα TGA και DSC για $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ που παρασκευάστηκε με μη-ισόθερμη καταβύθιση παρουσία μεθανόλης | 231 |
| Σχήμα 5.1.42: Συγκριτικά διαγράμματα DSC για στερεά που προκύπτουν (A) με σταθερή θερμοκρασία γήρανσης και (B) με σταθερή θερμοκρασία καταβύθισης | 232 |
| Σχήμα 6.1.1: Διαγράμματα XRD του καθαρού κρυπτομέλανα (K-OMS-2) και των Ce-K-OMS-2 που παρασκευάστηκαν με (α) sol-gel και (β) οξειδοαναγωγικού τύπου σε συνθήκες reflux | 237 |
| Σχήμα 6.1.2: Διαγράμματα XRD του K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 (ιοντοανταλλαγή, 0.1M Ce^{4+}) | 238 |
| Σχήμα 6.1.3: Εικόνες SEM για τα υλικά K-OMS-2 _R (α και β) και Ce-K-OMS-2 _R (γ και δ), K-OMS-2 _S (ε και στ) και Ce-K-OMS-2 _S (ζ and η) | 240 |
| Σχήμα 6.1.4: Φάσματα FTIR του κρυπτομέλανα και των παραγώγων δημητρίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις δ/τος δημητρίου (a) 0.01M Ce^{4+} , (b) 0.1M Ce^{4+} , (c) 0.5M Ce^{4+} | 241 |
| Σχήμα 6.1.5: Διάγραμμα ισόθερμης προσρόφησης/εκρόφησης N_2 των υλικών K-OMS-2 _R , K-OMS-2 _S | 243 |
| Σχήμα 6.1.6: Διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων με τις μεθόδους BJH και DFT για (α) K-OMS-2 _R και (β) K-OMS-2 _S | 243 |
| Σχήμα 6.1.7: Διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων με τη μέθοδο DFT για τα Ce-K-OMS-2, (A) με reflux και (B) sol-gel | 244 |
| Σχήμα 6.1.8: Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη συγκέντρωση του δ/τος Ce^{4+} και για τις δύο μεθόδους σύνθεσης | 245 |
| Σχήμα 6.1.9 : Διαγράμματα TGA (A) για K-OMS-2 _S και K-OMS-2 _R και (B) Ce-K-OMS-2 από μέθοδο ιοντοανταλλαγής | 246 |
| Σχήμα 6.1.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτινών-X για τα υλικά K-OMS-2 που πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για 2h (α) Mn_2O_3 , (β) Mn_3O_4 , (γ) K-OMS-2, (δ) πύρωση στους 600 °C, (ε) πύρωση στους 800 °C | 247 |
| Σχήμα 6.1.11 : Διαγράμματα TG-DSC του κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με (α) με οξειδοαναγωγική καταβύθιση σε συνθήκες reflux και (β) με μέθοδο sol gel | 248 |
| Σχήμα 6.1.12 : Διαγράμματα TGA σε περιβάλλον N_2 και O_2 (α) K-OMS-2 _R και | 249 |

(β) Ce-K-OMS-2_R (0.01M Ce⁴⁺)

Σχήμα 6.2.1: XRD δειγμάτων Ce-K-OMS-2b (48h) και Ce-K-OMS-2c (96h) 251

Σχήμα 6.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET και όγκου πόρων σε σχέση με τις ώρες ανάδευσης 252

Σχήμα 6.2.3: Θερμογραφήματα TGA των δειγμάτων Ce-K-OMS-2a, Ce-K-OMS-2b, Ce-K-OMS-2c 252

Σχήμα 6.3.1: Διαγράμματα XRD (A) Ce-K-OMS-2 με ιοντοανταλλαγή (B) Ce-K-OMS-2 με εμποτισμό 252

Σχήμα 6.3.2: Ισόθερμες προσρόφησης N₂ για K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 (PIE) 254

Σχήμα 6.3.3: Εικόνες SEM των Ce-K-OMS-2 (A) με ιοντοανταλλαγή και (B) με εμποτισμό 255

Σχήμα 6.3.4: Φάσματα FTIR του Ce-K-OMS-2 (PIE) 256

Σχήμα 6.3.5: Διάγραμματα TGA και DSC των Ce-K-OMS-2 (A) με ιοντοανταλλαγή (σε N₂ και O₂) και (B) με εμποτισμό 256

Σχήμα 6.3.6: Συγκριτικά Θερμογραφήματα TGA παραγώγων δημητρίου με τη χρήση εμποτισμού και ιοντοανταλλαγής 257

Σχήμα 6.4.1: Διαγράμματα XRD για υλικά που παρασκευάστηκαν με (α) με μέθοδο reflux (K-OMS-2_R), (β) μέθοδο sol-gel (K-OMS-2_S) και (γ) μέθοδο solvent-free (γ-MnO₂) 259

Σχήμα 6.4.2: Εικόνες SEM του γ-MnO₂ 261

Σχήμα 6.4.3: (A) Διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης N₂ για γ-MnO₂ και παραγώγων δημητρίου και (B) Διάγραμμα Κατανομής μεγέθους πόρων του γ-MnO₂ 262

Σχήμα 6.4.4: Περιθλασόγραμμα ακτινών-X του στερεού γ-MnO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης 263

Σχήμα 6.15 : Διαγράμματα XRD του γ-MnO₂ και των παραγώγων δημητρίου 264

Σχήμα 6.4.6: Διαγράμματα TGA για το καθαρό γ-MnO₂ και για τα στερεά που προέκυψαν μετά από ενσωμάτωση Ce⁴⁺ 265

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | Σελ. |
|---|------|
| Πίνακας 1.2.1: Ιδιότητες του στοιχείου Mn | 24 |
| Πίνακας 1.2.2: Οξειδία Mn και οι οξειδωτικές του καταστάσεις | 25 |
| Πίνακας 1.2.3 : Δομές οξειδίων του μαγγανίου | 27 |
| Πίνακας 1.4.1: Υγρή οξείδωση οργανικών μορίων που καταλύεται από τους καταλύτες $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ | 51 |
| Πίνακας 2.1.1: Πώς οι σχετικοί ρυθμοί υδρόλυσης και συμπύκνωσης επιδρούν στη δομή του πηκτώματος | 97 |
| Πίνακα 2.1.2: Πλεονεκτήματα της μεθόδου sol-gel | 116 |
| Πίνακας 2.1.3: Μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel | 118 |
| Πίνακας 3.1.1: Συνθήκες γήρανσης και θερμοκρασίας αντίδρασης για τη μελέτη επίδρασης τους στην ισόθερμη καταβύθιση του απλού μεταλλοξειδίου CeO_2 και μεικτού οξειδίου Mn/Ce | 139 |
| Πίνακας 3.1.2: Συνθήκες γήρανσης και θερμοκρασίας αντίδρασης για τη μελέτη επίδρασης τους στην μη-ισόθερμη καταβύθιση του απλού μεταλλοξειδίου CeO_2 και μεικτού οξειδίου Mn/Ce | 140 |
| Πίνακας 3.1.3: Μεταβολή Παραμέτρων Αλκαλικής Ομοιογενής Συγκαταβύθισης | 141 |
| Πίνακας 4.1.1: Μέγεθος σωματιδίων με τη χρήση της τεχνικής XRD για τα στερεά που ξηράθηκαν στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και πυρώθηκαν για 5h στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ | 150 |
| Πίνακας 4.1.2: Αποτελέσματα επίδρασης του είδους του διαλύτη σε θερμοκρασία αντίδρασης $50\text{ }^\circ\text{C}$ | 171 |
| Πίνακας 4.1.3: Αποτελέσματα επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης για τα στερεά CeO_2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$) | 173 |
| Πίνακας 4.1.4: Αποτελέσματα % μικροπορώδους περιοχής για τις διάφορες θερμοκρασίες καταβύθισης για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης για τα στερεά CeO_2 | 174 |
| Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα επιφάνειας BET, μέγεθος κρυσταλλίτη και ενδοατομικών αποστάσεων $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \leq 0.4$) | 188 |
| Πίνακας 5.1.2: Αποτελέσματα μεγέθους σωματιδίων με τις τεχνικές XRD και TEM | 189 |
| Πίνακας 5.1.3: Χημική Σύσταση των μεικτών οξειδίων Mn και Ce | 193 |
| Πίνακας 5.1.4: Κρυσταλλικές φάσεις οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου με την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης | 202 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|-----|
| Πίνακας 5.1.5: Αποτελέσματα ενδοατομικών αποστάσεων | 216 |
| Πίνακας 5.1.6: Αποτελέσματα επιφάνειας BET και διαμέτρου των πόρων επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης για τα στερεά CeO ₂ (H ₂ O/NH ₄ OH) | 230 |
| Πίνακας 6.1.1: Χημική Σύσταση του K-OMS-2 και υλικών παραγώγων του δημητρίου | 239 |
| Πίνακας 6.1.2: Επιφανειακές ιδιότητες του K-OMS-2 και των παραγώγων | 245 |
| Πίνακας 6.3.1: Χημική Σύσταση του K-OMS-2 και των στερεών παραγώγων του δημητρίου | 253 |
| Πίνακας 6.3.2: Επιφανειακές ιδιότητες των υλικών Ce-K-OMS-2 | 254 |
| Πίνακας 6.4.1: Επιφανειακές ιδιότητες του K-OMS-2 και των παραγώγων | 261 |
| Πίνακας 6.4.2: Χημική Σύσταση του γ-MnO ₂ και υλικών παραγώγων του δημητρίου | 265 |

Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων

| | |
|-----------------------|---|
| A/F | Air/Fuel |
| [BMIM]BF ₄ | 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barret-Joyner-Halenda |
| CTMABr | Cetyltrimethyl Ammonium Bromide |
| CWO | Catalytic Wet Oxidation |
| DCCA | Drying Control Chemical Additives |
| DFT | Density Functional Theory |
| DMO | Dimethyl oxalic ester |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| EDS | Energy Dispersive Spectroscopy |
| FTIR | Fourier Transform Infrared |
| FWHM | Full Width Half Maximum |
| GC | Gas Chromatography |
| GP | Grand Potential |
| GPE | Grand Potential Energy |
| HRTEM | High Resolution Transmission Electron Microscopy |
| IPC | In Situ Polymerisable Complex |
| K-OMS-2 | Cryptomelane |
| LDFT | Local Density Functional Theory |
| NLDFT | Non-Local Density Functional Theory |
| OMS | Octahedral Molecular Sieves |
| OSC | Oxygen Storage Capacity |
| PCA | Principal Component Analysis |
| PCS | Polymerisable Complex Solution |
| PEG | Poly(ethylene glycol) |
| PEG- <i>b</i> - | Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(methacrylic acid) |

Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων

| | |
|------|----------------------------------|
| PMAA | |
| PG | Propylene glycol |
| PIE | Potassium Ion-Extraction |
| PVA | Poly(vinylalcohol) |
| SCR | Selective Catalytic Reduction |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| TAA | Tetraalkyl ammonium |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| TGA | Thermogravimetric Analysis |
| TMA | Trimethylamine |
| TOC | Total Organic Compounds |
| TWC | Three Way Catalyst |
| VOC | Volatile Organic Compounds |
| WSG | Water Gas Shift |
| XRD | X-Ray Diffraction |

ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αναφέρεται στη σύνθεση και μελέτη μεικτών φάσεων οξειδίων Mn-Ce ($Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$, $x=0-1$) και στη βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων τους μελετώντας διάφορες παραμέτρους σύνθεσης. Συγκεκριμένα, αναφέρεται στη σύνθεση και μελέτη του καθαρού οξειδίου του δημητρίου για βελτιστοποίηση των παραμέτρων σύνθεσης και στη συνέχεια μελέτη των παραγώγων της δημήτριας όπως είναι τα μεικτά οξείδια $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$. Επίσης αναφέρεται στη μελέτη σύνθεσης και χαρακτηρισμού του κρυπτομέλανα ενός στερεού που ανήκει σε μια καινούρια κατηγορία υλικών, των οκταεδρικών μοριακών ηθμών και στην προσπάθεια ενσωμάτωσης Ce(IV) στο πορώδες οξείδιο του μαγγανίου.

Η πρωτοτυπία της ερευνητικής αυτής εργασίας έγκειται στα εξής:

- Για πρώτη φορά γίνεται ταυτόχρονη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη και της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης κατά τη σύνθεση τόσο καθαρού οξειδίου του δημητρίου όσο και των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου με την αλκαλική καταβύθιση και συγκαταβύθιση, αντίστοιχα.
- Επίσης, για πρώτη φορά γίνεται εκτενής μελέτη της επίδρασης των συνθηκών σύνθεσης στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετώνται διάφοροι παράμετροι σύνθεσης όπως η χρήση διαλύτη, η επίδραση θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης, ο χρόνος γήρανσης και άλλα, για βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των μεικτών οξειδίων Mn-Ce.
- Ακόμη η προσπάθεια ενσωμάτωσης κατιόντος Ce(IV) στα κανάλια οξειδίων του μαγγανίου με δομές τούνελ ή ιοντοανταλλαγή των Mn^{+4} ή Mn^{+3} στη δομή από το κατιόν δημητρίου όπως γίνεται στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων της μορφής $Mn_xCe_{1-x}O_2$, γίνεται για πρώτη φορά. Με βάση τη βιβλιογραφία η ενσωμάτωση κατιόντος Ce στο υλικό K-OMS-2 δεν έχει μελετηθεί, με εξαίρεση 2 πρόσφατες αναφορές όπου έγινε προσπάθεια ενσωμάτωσης Ce^{+3} στον κρυπτομέλανα αν και ο συνδυασμός της μοναδικής δομής του οκταεδρικού μοριακού ηθμού με την καταλυτική δραστηριότητα του κατιόντος Ce θα καθιστούσε το υλικό αυτό έναν υποσχόμενο καταλύτη.

ΣΤΟΧΟΙ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο γενικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η εύρεση απλής συνθετικής πορείας για την παρασκευή τόσο καθαρού οξειδίου του δημητρίου όσο και παραγώγων της δημήτριας, που σε αυτή την περίπτωση ήταν τα μεικτά οξείδια Mn-Ce και η περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων τους όπως είναι η μελέτη της δομής και της υφής. Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζεται σε δύο κατευθύνσεις, στη σύνθεση καθαρού CeO₂ με τη χρήση διαφόρων διαλυτών και στην εκτενή μελέτη της επίδρασης τους στις ιδιότητες του, καθώς και στη σύνθεση και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων μεικτών οξειδίων Mn_xCe_{1-x}O₂ και υλικών της μορφής Ce-K-OMS-2 όπου γίνεται προσπάθεια ενσωμάτωσης του κατιόντος Ce (IV) σε πορώδες οξείδιο μαγγανίου.

Για επίτευξη του πιο πάνω στόχου η παρούσα μελέτη χωρίστηκε σε δύο αλληλένδετα θέματα για τα οποία τέθηκαν επιμέρους στόχοι. Αρχικά έγινε μελέτη των συνθηκών σύνθεσης όπως είναι η χρήση αλκοόλης ως διαλύτη και της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης στις επιφανειακές ιδιότητες της δημήτριας και στη συνέχεια μελέτη της σύνθεσης μεικτών φάσεων οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου και κατ' επέκταση μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων αυτών στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών.

Στα πλαίσια του πρώτου θέματος της διδακτορικής διατριβής έχει γίνει σύνθεση νανοπορώδους CeO₂ σε διάφορες αναλογίες αλκοόλης / νερού και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι εξής παράμετροι:

- Επίδραση της περιεκτικότητας αλκοόλης στις επιφανειακές ιδιότητες του CeO₂.
- Επίδραση του είδους της αλκοόλης που χρησιμοποιήθηκε (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και 1-βουτανόλη)
- Επίδραση της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης. Για τη συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν στερεά τόσο με ισόθερμη (ίδια θερμοκρασία αντίδρασης και γήρανση) όσο και με μη-ισόθερμη καταβύθιση (διαφορετική η θερμοκρασία αντίδρασης από την αντίστοιχη της γήρανσης).

Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε κυρίως για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης για την παρασκευή μεικτών οξειδίων Mn-Ce με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες.

Στα πλαίσια του δεύτερου θέματος της διδακτορικής διατριβής οι κύριοι στόχοι του ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός καθώς και η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των μεικτών φάσεων οξειδίου Mn-Ce σε διάφορες αναλογίες 0-100 %Mn καθώς και η μελέτη διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης για την επίτευξη στερεών με τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες. Πιο αναλυτικά έγινε συστηματική μελέτη των ακόλουθων παραμέτρων:

Εισαγωγή

- Επίδραση της χημικής σύστασης του μεικτού οξειδίου στις επιφανειακές ιδιότητες (Σχηματισμός μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$ σε όλες τις αναλογίες μαγγανίου $0.1 \leq x \leq 1$)
- Μελέτη των μεικτών οξειδίων από διαφορετικά πρόδρομα άλατα μαγγανίου ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
- Επίδραση της θερμοκρασίας ξήρανσης και πύρωσης
- Επίδραση του pH κατά τη σύνθεση του πορώδους στερεού
- Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος των πρόδρομων ουσιών
- Ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των υπό μελέτη στερεών
- Επίδραση της συγκέντρωσης της βάσεως, στην συγκεκριμένη εργασία του διαλύματος αμμωνίας
- Επίδραση του χρόνου παραμονής ιζήματος στο μητρικό υγρό κατά τη διάρκεια της μεθόδου παρασκευής
- Επίδραση της χρήσης του διαλύτη στη σύνθεση των μεικτών οξειδίων και τέλος
- Επίδραση της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης

Στα πλαίσια του θέματος αυτού μελετήθηκε μια καινούρια κατηγορία υλικών οξειδίων του μαγγανίου των λεγόμενων οκταεδρικών μοριακών ηθμών με δομή τούνελ. Δηλαδή οξείδια μαγγανίου που παρουσιάζουν στη δομή τους κανάλια και βρίσκουν ευρείες εφαρμογές τα τελευταία χρόνια όπως στην κατάλυση, ως ιοντοανταλλάκτες καθώς και σε άλλες εφαρμογές. Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η σύνθεση του στερεού οξειδίου του μαγγανίου και συγκεκριμένα του λεγόμενου κρυπτομέλανα με δομή KMn_8O_{16} με διάφορες μεθόδους σύνθεσης για την επίτευξη σχηματισμού στερεού, με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Περαιτέρω, στόχος ήταν και η ενσωμάτωση κατιόντος Ce^{4+} μέσα στο κανάλι αντικαθιστώντας το κατιόν καλίου ή ενσωμάτωση του στο δίκτυο του οκταεδρικού μοριακού ηθμού με ιοντοανταλλαγή με τα κατιόντα μαγγανίου Mn^{3+} και Mn^{4+} . Επίσης γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων ενσωμάτωσης του κατιόντος δημητρίου, ιοντοανταλλαγή και εμποτισμός για εύρεση της βέλτιστης μεθόδου ενσωμάτωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**1.2 Οξείδιο του Δημητρίου (CeO₂)****1.1.1 Γενικά**

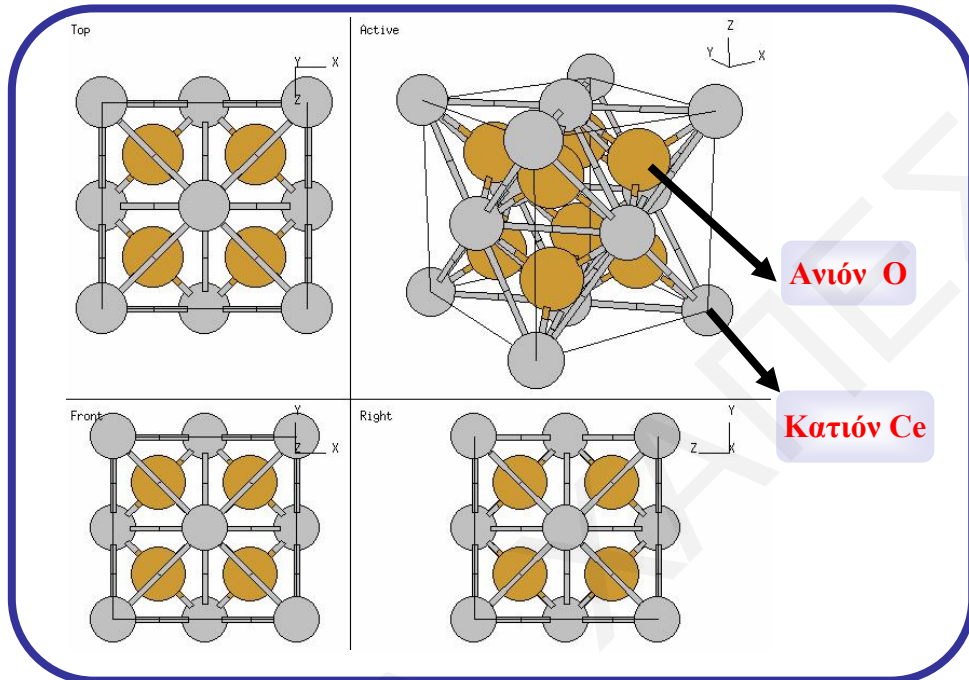
Τα οξείδια των μετάλλων παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία, στη φυσική και στην επιστήμη υλικών. Γενικά τα στοιχεία των μετάλλων είναι ικανά να σχηματίζουν μεγάλη ποικιλία οξειδίων. Αυτά μπορούν να υιοθετούν ένα τεράστιο αριθμό από γεωμετρίες με ηλεκτρονική δομή η οποία μπορεί να επιδεικνύει χαρακτηριστικά μετάλλου, ημιαγωγού ή μονωτή. Οι τεχνολογικές εφαρμογές που βρίσκουν τα οξείδια είναι στην κατασκευή μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων, στους αισθητήρες, στις κυψελίδες καυσίμων, ως επιστρώσεις για την προστασία των επιφανειών έναντι της διάβρωσης και ως καταλύτες. Για παράδειγμα σχεδόν όλοι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές περιέχουν οξείδιο που χρησιμοποιείται ως ενεργή φάση, προωθητής ή υπόστρωμα [1]. Τα οξείδια των σπάνιων γαιών έχουν μελετηθεί ευρέως στην κατάλυση ως δομικοί και ηλεκτρονικοί προωθητές για τη βελτίωση της ενεργότητας, εκλεκτικότητας και θερμικής σταθερότητας των καταλυτών. Το πιο αξιοσημείωτο από τα οξείδια των σπάνιων γαιών είναι το CeO₂ με σημαντικές εφαρμογές στα πεδία της κατάλυσης, ηλεκτροχημείας, φωτοχημείας και την επιστήμη των υλικών [1, 2].

Το οξείδιο του δημητρίου είναι ένα υλικό με ειδική χημική ενεργότητα, η οποία μπορεί να προωθήσει άριστες αποδόσεις στα πεδία κατάλυσης, ως αισθητήρας οξυγόνου, ως αγωγός ιόντων οξυγόνου στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [3], απορροφητής UV [4, 5] και άλλα [6-21].

1.1.2 Δομικές Ιδιότητες CeO₂

Το δημήτριο με ηλεκτρονική διαμόρφωση $4f^2 5d^0 6s^2$ μπορεί να παρουσιάσει τόσο την οξειδωτική κατάσταση +3 όσο και +4, και μπορούν να σχηματιστούν ενδιάμεσα οξείδια των οποίων η σύσταση είναι Ce₂O₃-CeO₂. Θερμοδυναμικά δεδομένα δείχνουν ότι το δημήτριο είναι ασταθές στην παρουσία οξυγόνου και τα Ce₂O₃ και CeO₂ εύκολα σχηματίζονται. Η τελική στοιχειομετρία εξαρτάται πάρα πολύ από τη θερμοκρασία και την πίεση οξυγόνου. Για παράδειγμα, το μεταλλικό δημήτριο αντιδρά εύκολα με οξυγόνο σχηματίζοντας μεικτό οξείδιο σε πίεση οξυγόνου 10^{-93} atm στους 573 K. Το Ce₂O₃ είναι επίσης ασταθές έναντι της οξείδωσης και οξειδώνεται όσο η πίεση αυξάνει στις ομόλογες σειρές Ce_nO_{2n-2m} μέχρι 10^{-40} atm του οξυγόνου, όταν CeO₂ αρχίζει να σχηματίζεται [22]. Το CeO₂ παρουσιάζει δομή τύπου φθορίτη [13, 23, 24]. Έχει κυβική εδροκεντρωμένη

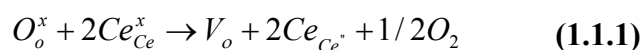
μοναδιαία κυψελίδα με ομάδα χώρου $Fm\bar{3}m$ [1, 15, 22, 25, 26]. Σε αυτήν τη δομή κάθε κατιόν δημητρίου συντονίζεται με οκτώ ισοδύναμα γειτονικά ανιόντα οξυγόνου στις γωνίες του κύβου και κάθε ανιόν οξυγόνου συντονίζεται τετραεδρικά με τέσσερα κατιόντα δημητρίου (**Σχήμα 1.1.1**) [1, 22, 25, 27].



Σχήμα 1.1.1: Κρυσταλλική δομή CeO₂

Το οξείδιο του δημητρίου επιδεικνύει μεγάλη απόκλιση από τη στοιχειομετρία σε χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου και στην παρουσία αναγωγικών μέσων όπως CO και H₂. Απομάκρυνση του οξυγόνου από τη δημήτρια σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στο σχηματισμό μιας συνεχούς σειράς μη στοιχειομετρικών συστάσεων του τύπου CeO_{2-x}. Σε αυτό το σύστημα οι σταθερές φάσεις περιλαμβάνουν μεγάλο λόγων Ce³⁺/Ce⁴⁺ μαζί με αριθμό ιόντων O²⁻ που χρειάζονται για να επιτευχθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Οι κενές θέσεις του διπλά ιονισμένου οξυγόνου V_o οι οποίες σχηματίζονται με απομάκρυνση του O²⁻ είναι ευκίνητες και σχηματίζουν σημειακές ατέλειες επιδρώντας στη συμπεριφορά μεταφοράς.

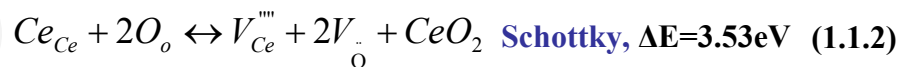
Όπως έχει αναφερθεί οι δύο κύριες εφαρμογές του οξειδίου του δημητρίου είναι στην κατάλυση και στις κυψελίδες στερεάς κατάστασης καυσίμου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι η αναγωγή του οξειδίου του δημητρίου σχηματίζει ουδέτερες κενές θέσεις οξυγόνου. Η αντίδραση σχηματισμού κενών θέσεων οξυγόνου είναι [28, 29]:



Όπου $[Ce_{Ce}^x] = Ce^{4+}$, $[Ce'_{Ce}] = Ce^{3+}$, $[O_o^x] = O^{2-}$ στη κανονική θέση του Ο του πλέγματος [29]. Σε αυτή την εικόνα σχηματισμού ατέλειας, δύο ηλεκτρόνια από το άτομο οξυγόνου μεταφέρονται στα δύο ιόντα δημητρίου που γειτονεύουν στη κενή θέση, έτσι αυτά τα ιόντα δημητρίου ανάγονται από την οξειδωτική κατάσταση +4 σε +3. Η σημασία των κενών θέσεων οξυγόνου οφείλεται στο γεγονός ότι μετά το σχηματισμό της κενής θέσης, πιθανόν να παρουσιάζονται ενεργές θέσεις ή να επέρχεται μετακίνηση κενών θέσεων οξυγόνου [28]. Ακόμα και μετά την απώλεια του οξυγόνου από το πλέγμα τους και με συνεπακόλουθο το σχηματισμό μεγάλου αριθμού κενών θέσεων οξυγόνου, το οξείδιο του δημητρίου διατηρεί τη κρυσταλλική δομή τύπου φθορίτη. Αυτό επίσης διευκολύνει το γρήγορο και ολοκληρωμένο ξαναγέμισμα των κενών θέσεων οξυγόνου εκθέτοντας το CeO_{2-x} σε οξυγόνο με ανάκτηση του CeO_2 [25, 26].

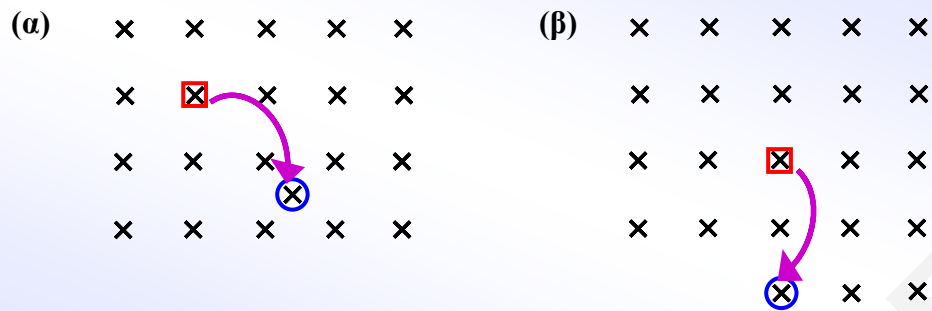
Η εισαγωγή ατέλειας εντός του κρυστάλλου πάντοτε αυξάνει την ενέργεια του πλέγματος. Αυτή η επίδραση αντισταθμίζεται από τις αλλαγές της εντροπίας που ανέρχεται με εισαγωγή των ατελειών [30]. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα η ατέλεια που υπερισχύει στην περίπτωση του CeO_2 είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου. Οι κρυσταλλικές ατέλειες στο οξείδιο του δημητρίου μπορεί να είναι ενδογενείς (intrinsic) ή εξωγενείς (extrinsic). Οι ενδογενείς κρυσταλλικές ατέλειες μπορεί να παρουσιάζονται λόγω της θερμικής παραμόρφωσης ή μπορεί να δημιουργηθεί με την αντίδραση μεταξύ του στερεού και της περιβάλλον ατμόσφαιρας, ενώ οι εξωγενείς κρυσταλλικές ατέλειες σχηματίζονται με τις ακαθαρσίες ή με την εισαγωγή ιόντων άλλου σθένους [30].

Υπάρχουν τρεις πιθανοί μηχανισμοί για τη δημιουργία θερμικά ενδογενών ατελειών χωρίς να περιλαμβάνει εναλλαγή με την αέρια φάση. Αυτές οι ατέλειες είναι τύπου Frenkel και Schottky και παρουσιάζονται χρησιμοποιώντας τη σήμανση για τις ατέλειες Kröger και Vink [22, 28, 30, 31]:



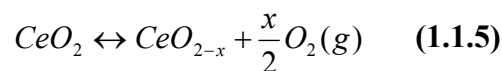
Τα O_o και Ce_{Ce} αναπαριστούν τα άτομα οξυγόνου και δημητρίου στις πλεγματικές θέσεις, τα V_o και V_{Ce}'''' υποδηλώνουν αντίστοιχα κενή θέση οξυγόνου και δημητρίου και τα $Ce_i^{\bullet\bullet\bullet}$ και O_i'' τα ιόντα δημητρίου και οξυγόνου σε ενδοπλεγματική θέση. Το φορτίο του κάθε είδους αναπαριστάται με (\bullet) για κάθε θετικό φορτίο και με ($'$) για κάθε αρνητικό φορτίο [22]. Οι ατέλειες τύπου Frenkel οφείλονται στην απομάκρυνση ιόντων από τις κανονικές τους θέσεις σε ενδοπλεγματική θέση, ενώ οι ατέλειες τύπου Schottky οφείλονται στη

μετανάστευση των ιόντων από τις κανονικές τους θέσεις στην επιφάνεια (σχήμα 1.1.2) [30].

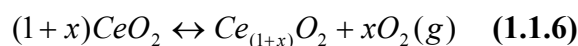


Σχήμα 1.1.2 : Σχηματική αναπαράσταση (α) Ατέλειας τύπου Frenkel και (β) Ατέλειας τύπου Schottky [30]

Από τις τιμές των ενεργειών αντίδρασης ΔE , είναι φανερό ότι η επικρατούσα κατηγορία ατελειών είναι του ανιοντικού τύπου Frenkel. Με βάση τις τιμές αυτές φαίνεται ξεκάθαρα ότι η συγκέντρωση ατελειών που βασίζονται στις ενδοπλεγματικές θέσεις οξυγόνου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτές των ενδοπλεγματικών θέσεων κατιόντος [31]. Γενικά η συγκέντρωση των ατελειών στο οξείδιο του δημητρίου είναι μικρή και δεν προκαλείται απόκλιση από τη στοιχειομετρική σύσταση. Ωστόσο όμως κάτω από αναγωγική ατμόσφαιρα μπορεί να σχηματιστεί μεγάλη συγκέντρωση ατελειών τύπου Frenkel. Σύμφωνα με αυτά, κατά την αναγωγή το CeO_2 έχει περίσσεια κατιόντων Ce^{4+} σε σύγκριση με τα O^{2-} . Υπάρχουν δύο τρόποι κατά τους οποίους το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να προσαρμόσει τη μεταβολή της σύστασης. Στην πρώτη περίπτωση οι κενές θέσεις οξυγόνου θεωρούνται τα κενά που δημιουργούνται κατά την αναγωγή. Η διαδικασία δίνεται με την πιο κάτω αντίδραση [22]:



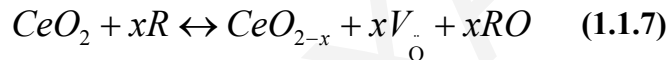
Οι ενδοπλεγματικές θέσεις κατιόντος είναι ένας εναλλακτικός τρόπος για τη δημιουργία θετικά φορτισμένων ατελειών. Αυτές οι ενδοπλεγματικές θέσεις μπορούν να σχηματιστούν με μεταφορά των κατιόντων δημητρίου που βρίσκονται στην επιφάνεια στην ενδοπλεγματική θέση και από την απομάκρυνση δύο ανιόντων στην αέρια φάση για κάθε ενδοπλεγματική θέση δημητρίου που σχηματίζεται. Η διαδικασία μπορεί απλά να αναπαρασταθεί με την ακόλουθη εξίσωση [22]:



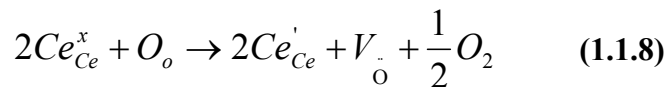
Τα κύρια μειονεκτήματα του συστήματος αποθήκευσης οξυγόνου που βασίζονται στην καθαρή δημήτρια συνδέονται με τη θερμική αντοχή και την ενεργότητα σε χαμηλή

θερμοκρασία. Οι συνθήκες στις οποίες οι καταλύτες εκτίθενται κατά τη διάρκεια λειτουργίας (ειδικά γήρανση σε μεγάλη θερμοκρασία) προκαλεί απώλεια της OSC λόγω της πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων της δημήτριας κατά την οποία μειώνει την αλληλεπίδραση της δημήτριας με τα στηριζόμενα μέταλλα και δεν επιτρέπει του Ce να αλλάζει τις οξειδωτικές καταστάσεις [2, 25].

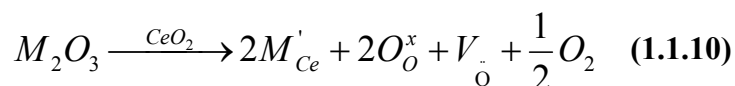
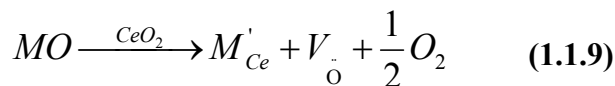
Οποιαδήποτε χημική τροποποίηση του CeO₂ επιδρά στην αύξηση του αριθμού των ατελειών (κενές θέσεις οξυγόνου) σχηματίζοντας υλικά με μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [32]. Υπάρχουν δύο τρόποι που μπορούν να λειτουργήσουν για να επιτευχθεί αυτό. Ο πρώτος τρόπος είναι η προώθηση της αναγωγής της δημήτριας και ο δεύτερος τρόπος είναι η ενσωμάτωση κατιόντος διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης [25]. Η εξίσωση περιγράφει μια οξειδοαναγωγική διαδικασία που παρακινείται με το αναγωγικό μέσο R και συνδέεται με τη δημιουργία ενδογενών ατελειών ως κενών θέσεων οξυγόνου εντός του CeO₂ [25].



Όπου R είναι το αναγωγικό σώμα (CO ή H₂), RO είναι το αέριο προϊόν (H₂O, CO₂) [25]. Η ενσωμάτωση άλλου κατιόντος στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου μπορεί να προωθήσει μια πολύ αποδοτική πορεία για την ενίσχυση της αποθήκευσης οξυγόνου και συνεπώς της καταλυτικής ενεργότητας κάτω από μεταβατικές συνθήκες. Η διαδικασία αποθήκευσης οξυγόνου και μεταφοράς του στην δημήτρια μπορεί να περιγραφεί από το μηχανισμό ατελειών [33]. Σύμφωνα με τον Cho, δύο ειδών κενών θέσεων οξυγόνου δημιουργούνται κατά την ενσωμάτωση άλλου κατιόντος: τις ενδογενείς και εξωγενείς. Οι ενδογενείς ατέλειες είναι λόγω των κενών θέσεων ανιόντων οξυγόνου που δημιουργούνται κατά την αναγωγή του Ce⁴⁺ σύμφωνα με την αντίδραση [25, 34]:



Ενώ η τελευταία δημιουργείται με την εισαγωγή ενός δισθενούς ή τρισθενούς κατιόντος σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

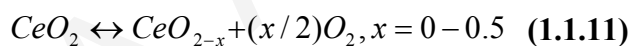


Αυτές οι δύο κενές θέσεις πιστεύεται ότι προωθούν ένα πρακτικό τρόπο για προώθηση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου του CeO₂ [25, 33, 34]. Όπου M'_{Ce} είναι το δισθενές ή τρισθενές κατιόν πάνω στη θέση του κατιόντος δημητρίου.

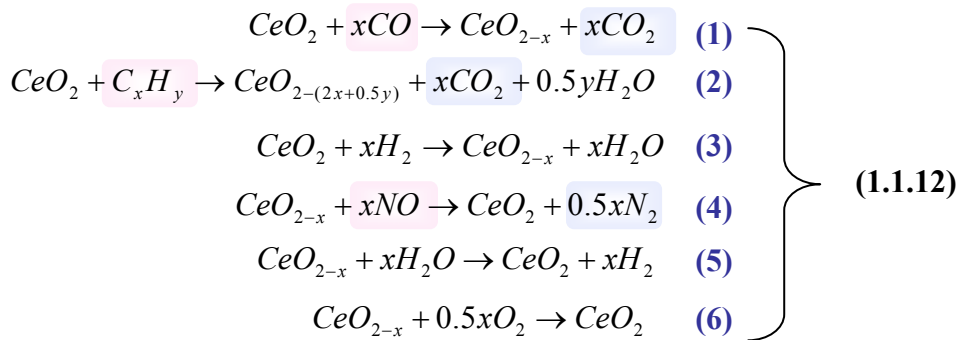
1.1.3 Χρήση CeO₂ στους Τριοδικούς Καταλυτικούς Μετατροπείς (TWC)

Από τη αρχή της δεκαετίας του 1980, η χρήση του CeO₂ στον έλεγχο της αυτοκινούμενης ρύπανσης έχει γίνει τόσο ευρεία για να παρουσιάζει σήμερα την πιο σημαντική εφαρμογή των οξειδίων των σπάνιων γαιών [34, 35]. Η ανάπτυξη του TWC επιβλήθηκε από την ανάγκη της ταυτόχρονης μετατροπής των υδρογονανθράκων (HCs), CO και NO_x που παρουσιάζονται στην εξάτμιση του αυτοκινήτου σε H₂O, CO₂ και N₂ [1, 34, 36-43]. Ο συμβατικός τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980 κυρίως με Rh και Pt ως ενεργά πολύτιμα μέταλλα και CeO₂ ως συστατικό αποθήκευσης οξυγόνου [11, 34, 44].

Μέγιστη μετατροπή των ρυπαντών επιτυγχάνεται κοντά στις στοιχειομετρικές συνθήκες, ενώ όταν οι συνθήκες είναι πλούσιες σε καύσιμο (αναγωγικό μέσο) ή φτωχές σε καύσιμο (οξειδωτικό μέσο) έχει ως αποτέλεσμα οι λόγοι αέρας προς καύσιμο (A/F) να μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την αποδοτικότητα των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα επειδή ο λόγος A/F πρέπει να κυμαίνεται γύρω από την στοιχειομετρική τιμή A/F=14.6 [40, 41, 45]. Προσθήκη του CeO₂ περιορίζει αυτό το μειονέκτημα λόγω της ικανότητας του να δρα ως αποθήκη οξυγόνου με αποθήκευση/ελευθέρωση O₂ λόγω του οξειδοαναγωγικού ζεύγους Ce⁴⁺/Ce³⁺ σύμφωνα με την αντιστρεπτή οξειδοαναγωγική αντίδραση [1, 22, 24, 25, 27, 32, 34, 36, 38, 42, 43, 45-51]:



Με υψηλότερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του καταλύτη, παρατηρείται μεγαλύτερη αποδοτικότητα μετατροπής και αντοχή στην θερμική γήρανση [34]. Η ικανότητα αποθήκευσης και ελευθέρωσης οξυγόνου (OSC) είναι μια από τις πιο σημαντικές λειτουργίες που απαιτείται στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα [36, 50, 52]. Η δημήτρια αποθηκεύει οξυγόνο κάτω από συνθήκες περίσσειας οξυγόνου και ελευθερώνει αυτό κάτω από ανεπαρκής συνθήκες οξυγόνου για να διατηρηθούν οι στοιχειομετρικές συνθήκες [2, 36, 39, 53] μέσω της εύκολης μετατροπής μεταξύ των οξειδωτικών καταστάσεων Ce⁴⁺ και Ce³⁺ [1, 3, 37, 38, 57]. Έτσι σε συνθήκες φτωχές σε οξυγόνο, η δημήτρια έχει την ικανότητα να δίνει το οξυγόνο της για την απομάκρυνση του CO και των υδρογονανθράκων κατά την διάρκεια του ελλειπούς κύκλου του οξυγόνου (αντιδράσεις 1-3) ενώ προσροφά και αποθηκεύει οξυγόνο από το O₂, NO και το νερό κατά τη διάρκεια του φτωχού κύκλου σε οξυγόνο (αντιδράσεις 4-6). Αυτές οι αντιδράσεις επηρεάζουν θετικά την μετατροπή των τριών αέριων ρύπων κάτω από πραγματικές συνθήκες του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [2, 25, 26, 43]:



Γενικά οι κενές θέσεις των ανιόντων οξυγόνου μέσα στη δημήτρια θεωρούνται ότι παίζουν το βασικό ρόλο στις καταλυτικές αντιδράσεις [37].

Συνοπτικά οι χρήσεις της δημήτριας στον TWC είναι [34, 40, 46]:

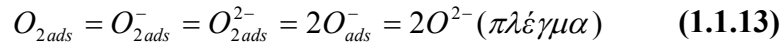
- Προώθηση και σταθεροποίηση της διασποράς του πολύτιμου μετάλλου
- Αύξηση της θερμικής σταθερότητας του υποστρώματος Al_2O_3 [43]
- Προώθηση της αντίδρασης water gas shift (WGS) [11] και των αντιδράσεων αναμόρφωσης ατμού
- Ευνοεί την καταλυτική ενεργότητα στις θέσεις αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος και άλλα
- Προώθηση της απομάκρυνσης του CO μέσω της οξειδωσης χρησιμοποιώντας το οξυγόνο του πλέγματος
- Αποθήκευση και ελευθέρωση οξυγόνου κάτω από φτωχές και πλούσιες συνθήκες αντίστοιχα.

Η απόδοση της δημήτριας στους καταλύτες αυτοκινήτων και στις κυψελίδες καυσίμων μπορεί να ενισχυθεί με ενσωμάτωση στο συγκεκριμένο οξείδιο δεύτερου μετάλλου ($M = \text{Zr}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Mn}$ και άλλα). Τα μεικτά οξείδια διατηρούν τις δομές τύπου φθορίτη. Σε πάρα πολλές περιπτώσεις η ενσωμάτωση στοιχείου ενισχύει τη θερμική σταθερότητα του υποστρώματος και ευνοεί τη μεταφορά του οξυγόνου [1]. Κενές θέσεις οξυγόνου σχηματίζονται όταν ενσωματωθούν δισθενή ή τρισθενή κατιόντα στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Για παράδειγμα η τροποποίηση του CeO_2 με ιόντα Cu^{2+} οδηγεί στη δημιουργία κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου από το ιόν Cu^{2+} μέσα στο CeO_2 [51].

1.1.3.1 Αλληλεπίδραση Μοριακού Οξυγόνου με Οξείδια Μετάλλων

Στην περίπτωση της OSC, οι ερευνητές αρχικά αναφέρονται σε μια γρήγορη αντίδραση πάνω σε επιφανειακές ενεργές θέσεις, και διαδοχική αντίδραση στο στερεό όπως η αναγωγή του οξειδίου του δημητρίου και η διάχυση του οξυγόνου του πλέγματος.

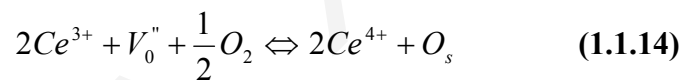
Για την προσρόφηση οξυγόνου ή οξειδωση, τα προσροφημένα οξυγόνα σχηματίζουν υπεροξείδια ως ενδιάμεσα, δημιουργώντας ιόντα οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του CeO_{2-x} [30, 38, 55].



Γενικά τα οξείδια των μετάλλων μπορούν να θεωρηθούν ως δότες ηλεκτρονίων ενώ τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων [55]. Στην περίπτωση ημιαγωγού n-τύπου όπως είναι και το CeO_2 κατά την προσρόφηση οξυγόνου δημιουργούνται ανιονικά επιφανειακά είδη οξυγόνου χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα ευκίνητα ηλεκτρόνια από το εσωτερικό του οξειδίου [30].

Όσο αυξάνεται η κάλυψη σε οξυγόνο, λιγότερα ηλεκτρόνια μετακινούνται στην επιφάνεια λόγω της ηλεκτρονικής άπωσης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και των ευκίνητων ηλεκτρονίων. Έτσι, η προσρόφηση οξυγόνου πάνω σε ένα ημιαγωγό τύπου-n περιορίζεται από τον αριθμό των διαθέσιμων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια [30].

Ως παράδειγμα για την αναγωγή του NO , η οδηγούσα δύναμη σχετίζεται με τη σταθερότητα των επιφανειών κενών θέσεων οξυγόνου σύμφωνα με την ισορροπία:



Όπου V_0'' και O_s δείχνει την επιφανειακή κενή θέση οξυγόνου και του επιφανειακού οξυγόνου, αντίστοιχα [45].

1.1.4 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίου του δημητρίου

Τα υλικά με νάνο-φάσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω του ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι συνάρτηση των γεωμετρικών διαστάσεων των δομικών τους μονάδων [7]. Στο πεδίο της κατάλυσης τα νανοσωματίδια της δημήτριας έχουν μελετηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 70 αλλά δεν είχαν χαρακτηριστεί επαρκώς. Τα τελευταία χρόνια, έγιναν διάφορες μελέτες για ανάπτυξη καλύτερων συνθετικών μεθόδων και σύνθετων τεχνικών για χαρακτηρισμό των δομικών και ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων [1].

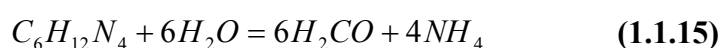
Η μέθοδος σύνθεσης επηρεάζει κάποιες ιδιότητες των υλικών δημητρίου όπως τη σχηματιζόμενη φάση, το μέγεθος του σωματιδίου, την επιφάνεια, τις καταλυτικές ενεργότητες και την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου [22]. Όπως αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία πάρα πολλές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσωματιδίων CeO_2 και βασίζονται στις χημικές μεθόδους όπως η υδροθερμική [15, 56, 57], η πυρόλυση, η θερμική αποσύνθεση των ανθρακικών αλάτων δημητρίου, η μέθοδος τήξης, η μέθοδος μικρογαλακτώματος (χρήση αντίστροφων μυκηλίων [58]), η

ηλεκτροχημική, η αντίδραση στερεάς κατάστασης και η ομοιογενής καταβύθιση [5-9, 13, 16, 27, 48, 59-61].

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής του οξειδίου του δημητρίου είναι η καταβύθιση με αμμωνία των αλάτων δημητρίου, ή η ομογενής καταβύθιση μέσω αποσύνθεσης της ουρίας ή της εξαμεθυλοτετραμίνης [13, 16, 20, 35, 58, 62]. Σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους η ομογενής καταβύθιση φαίνεται η περισσότερο υποσχόμενη τεχνική για την ανάπτυξη νανο-σωματιδίων CeO_2 λόγω των πλεονεκτημάτων της, που είναι το χαμηλό κόστος, οι ήπιες συνθήκες σύνθεσης και η εύκολη μεγέθυνση υπό κλίμακα [5, 6, 8]. Η ομογενής καταβύθιση από το διάλυμα νιτρικού δημητρίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αποσύνθεσης της ουρίας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των κόνεων οξειδίου του δημητρίου και μερικές φορές μονοδιάσπαρτες σκόνες σφαιρικής μορφολογίας [63]. Το 1971 παρασκευάστηκε οξείδιο του δημητρίου μεγάλης καθαρότητας με υδρόλυση του ισοπροποξειδίου ακολουθούμενη από θερμική αποσύνθεση. Η μέθοδος καταβύθισης προέρχεται από πορεία διαλύματος και χρειάζεται προσεκτική αποσύνθεση των πρόδρομων ενώσεων για να αποφεύγεται η συσσωμάτωση [35].

Προσφάτως ο Zhou και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν σωματίδια CeO_2 μεγέθους 4 nm από $Ce(NO_3)_3$ και αμμωνία. Χρησιμοποιώντας ομογενή καταβύθιση σε όξινο υδατικό περιβάλλον, βρήκαν ότι η υδρόλυση και συμπύκνωση των νιτρικών αλάτων των Ce(IV) και Ce(III) αποδίδουν άμορφα ιζήματα δημητρίου όπου οι συστάσεις είναι $CeO_2 \cdot 2H_2O$ [ή $Ce(OH)_4$] και $CeO_2 \cdot H_2O$ [ή $Ce(OH)_2O$]. Αυτά τα πρόδρομα στην συνέχεια πυρώνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 400 °C για την παραγωγή των σωματιδίων CeO_2 [64]. Οι Matijević και Hsu παρασκεύασαν σφαιρικά σωματίδια του τύπου $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ με την αντίδραση του $Ce(NO_3)_3$ με ουρία και αυτά μετατράπηκαν σε κυβικά σωματίδια CeO_2 με πύρωση στους 400 °C [57, 61, 65], ενώ οι Chen και Chen το παρασκεύασαν από το $Ce(NO_3)_3$ με εξαμεθυλοτετραμίνη [6, 65]. Κατάφεραν να παρασκευάσουν CeO_2 που έχει την τάση να πυροσυσσωματώνεται σχεδόν σε όλη την πυκνότητα του υλικού [65]. Το χαρακτηριστικό κλειδί των μεθόδων που βασίζονται στην ομογενή καταβύθιση είναι η ελεγχόμενη ελευθέρωση του συναρμοτή καταβύθισης με μια άλλη χημική πηγή μέσα στο διάλυμα. Η ουρία η οποία μπορεί αργά να αποσυντεθεί αποδίδει αμμωνία και CO_2 in situ και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η πηγή του συναρμοτή για την αμμωνία [21, 37, 62, 66, 67].

Εναλλακτικά με την ουρία ως πηγή αμμωνίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα συστατικά, όπως για παράδειγμα η εξαμεθυλοτετραμίνη που μπορεί να υδρολυθεί αργά δίνοντας αμμωνία και φορμαλδεΐδη.



Στη συγκεκριμένη περίπτωση ο ρυθμός της ομογενούς καταβύθισης ελέγχεται από την υδρόλυση της εξαμεθυλοτετραμίνης [65]. Ο Yabe και ο Sato επισήμαναν τον αρχικό σχηματισμό του ιζήματος $\text{Ce}(\text{OH})_3$ με σχήμα βελονών σε αλκαλικό διάλυμα στους $40\text{ }^\circ\text{C}$ όπου στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε σφαιρικά νανοσωματίδια CeO_2 στον αέρα μέσω της οξειδωσης $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [8]. Οι Djurđić και Pickering παρασκεύασαν νανοσωματίδια CeO_2 από νιτρικό άλας $\text{Ce}(\text{III})$ με NH_4OH σε θερμοκρασία δωματίου. Το αρχικό ίζημα πιστεύεται ότι είναι το αντίστοιχο υδροξείδιο $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Επιπρόσθετα το μέγεθος του σωματιδίου του CeO_2 μπορεί περαιτέρω να αναχθεί εάν υπεροξείδιο του υδρογόνου προστεθεί στο μέσο της αντίδρασης [67]. Ο Nakane και οι συνεργάτες του αντί ουρίας ή εξαμεθυλοτετραμίνης κατάφεραν να συνθέσουν CeO_2 με τη χρήση ένυδρης υδραζίνης $((\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O})$ [68], ενώ ο Li και οι συνεργάτες παρατήρησαν σχηματισμό σκονών CeO_2 από ανθρακικό αμμώνιο ως μέσο καταβύθισης [7]. Σε αντίθεση ο Uekawa και οι συνεργάτες του παρατήρησαν καλοσχηματισμένα στερεά CeO_2 μεγέθους 7-9 nm από $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ μέσα σε διάλυμα πολυαιθυλενογλυκόλης. Επιπρόσθετα ο Yamashita και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν σκόνες CeO_2 με αντίδραση του CeCl_3 με NaOH στην παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (οξειδωτικό μέσο) και βρήκαν ότι το σχήμα των σωματιδίων αλλάζει αξιοσημείωτα με την τιμή του pH [69]. Το σχήμα του σωματιδίου της δημητριάς μεταβάλλεται επίσης σημαντικά αναλόγως των συνθηκών αντίδρασης όπως για παράδειγμα σωματίδια σε σχήμα ράβδου και σφαιρικά σχηματίζονται με οξείδωση του υδροξειδίου του δημητρίου με H_2O_2 πάνω από pH 8 και κάτω από 7, αντίστοιχα [69].

Η δημιουργία προϊόντων που αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια και παρατηρούνται ισοθερμικά μελετήθηκε πάρα πολύ από την επιστημονική κοινότητα. Πάρα πολύ λίγες μελέτες αναφέρθηκαν στη σύνθεση νανοσωματιδίων σχήματος βελόνας. Ο Chen και ο Chang ανέπτυξαν μια μέθοδο μη-ισοθερμικής καταβύθισης για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του δημητρίου με διαφορετικά σχήματα και μεγέθη [6]. Όπως είναι γνωστό τα σωματίδια CeO_2 που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της καταβύθισης έχουν μελετηθεί ευρέως και οι περισσότερες από τις αναφορές εστιάζονται στη μελέτη των επιδράσεων των πρόδρομων αλάτων του δημητρίου, των ligands, των πρόσθετων και των μέσων αντίδρασης. Πολύ λιγότερες πληροφορίες αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας και ατμόσφαιρας της αντίδρασης. Ο Chen και Chang ήταν από τους πρώτους που μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και της σύστασης του οξυγόνου στο σχηματισμό του CeO_2 στη μέθοδο της καταβύθισης [5].

Σύμφωνα με τους Chang και Chen νανοσωματίδια CeO_2 διαφορετικού μεγέθους (3-15 nm) παρασκευάστηκαν με ισόθερμη καταβύθιση η οποία ρυθμίζεται από τη διηλεκτρική σταθερά του μίγματος νερού-αλκοόλης. Επιπρόσθετα το σχήμα των τελικών

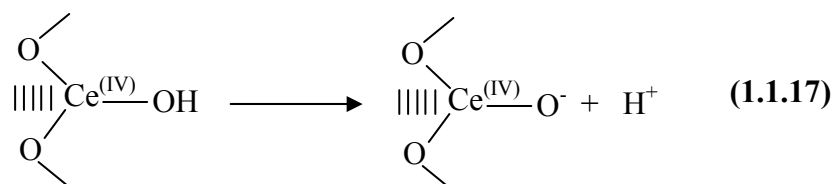
σωματιδίων CeO_2 αποδείχτηκε ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Το τελικό σχήμα είναι το κυβικό στους $30\text{ }^\circ\text{C}$ και εξαγωνικό στους $90\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Περισσότερο ενδιαφέρουσα, είναι η μη-ισοθερμική καταβύθιση δύο σταδίων, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός βελονών σε αντίθεση με την ισόθερμη καταβύθιση. Αυτό αποδεικνύει ότι ο κατάλληλος έλεγχος της θερμοκρασίας αντίδρασης οδηγεί σε προϊόντα CeO_2 με την επιθυμητή μορφολογία και στοιχειομετρία [8].

Όπως είναι γνωστό η υδροθερμική σύνθεση είναι μια πολύ ελκυστική μέθοδος για την παρασκευή κρυσταλλικών κεραμικών οξειδίων λόγω του ότι προσφέρει την ικανότητα παρασκευής υλικών με μεγάλη καθαρότητα και ομοιογένεια [16, 19, 57, 61, 70, 71]. Επίσης η σύνθεση με υδροθερμική αντίδραση αντικαθιστά τη διαδικασία πύρωσης η οποία απαιτείται στις τεχνικές καταβύθισης και sol-gel [61, 70]. Σωματίδια CeO_2 μπορούν να παρασκευαστούν με υδροθερμική μέθοδο από ενώσεις του Ce(IV) , αρχίζοντας με καταβύθιση από άλατα μέσω της δράσης της αμμωνίας ή της ουρίας [19]. Οι Hirano και Kato κατάφεραν να συνθέσουν οξείδιο του δημητρίου παρουσία περίσσειας ποσότητας αμμωνίας μέσα σε αυτόκλειστο στους $150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ και μελέτησαν τις επιδράσεις της θερμοκρασίας επεξεργασίας, του χρόνου επεξεργασίας και της συγκέντρωσης του αρχικού διαλύματος στην κρυσταλλική ανάπτυξη του CeO_2 κάτω από υδροθερμικές συνθήκες [57]. Τα υδροξείδια του δημητρίου που σχηματίζονται από τα διαλύματα των αλάτων Ce(III) και Ce(IV) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τα πρόδρομα για την υδροθερμική σύνθεση του CeO_2 . Σειρές από αντιδράσεις όπως πολυμερισμός, αφυδάτωση και αφυδρογόνωση συμβαίνουν κάτω από υδροθερμικές συνθήκες και παίζουν τον κύριο ρόλο στο σχηματισμό των κρυσταλλιτών CeO_2 . Σύμφωνα με τον Li και τους συνεργάτες του παρασκευάστηκε CeO_2 με την υδροθερμική μέθοδο σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιώντας το υδροξείδιο του δημητρίου ως πρόδρομη ένωση. Οι κρυσταλλίτες που συντέθηκαν μέσα σε όξινο περιβάλλον ήταν μεγαλύτεροι και παρουσίαζαν πιο συμμετρική μορφολογία σε σχέση με αυτούς τους κρυσταλλίτες που παρασκευάστηκαν σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον. Οι ερευνητές αυτοί, έδειξαν ότι η υδροθερμική επεξεργασία είναι μια διαδικασία ωρίμανσης Ostwald και ότι το pH του περιβάλλοντος παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην διάλυση των μικρών κόκκων [16]. Επίσης ο Bae και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν οξείδιο του δημητρίου με γλυγοθερμική διαδικασία. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, στο ίζημα που προήλθε από την ανάμιξη του πρόδρομου άλατος Ce(III) με KOH , προστέθηκε σε αιθύλενο γλυκόλη και το μίγμα θερμάνθηκε κάτω από πίεση [71].

Ο Wang σύνθεσε οξείδιο του δημητρίου με μέγεθος σωματιδίου από $30\text{-}50\text{nm}$ μέσω της υδροθερμικής διαδικασίας, ενώ ο Hanawa και οι συνεργάτες του σύνθεσαν

οξειδίου του δημητρίου με ταυτόχρονη εισαγωγή νιτρικού δημητρίου και αμμωνίας σε ένα κλωβό και στην συνέχεια γινόταν προσθήκη ατμού στους 100 °C και ανάδευση. Η σκόνη που σχηματίστηκε με τη μέθοδο αυτή είχε μέγεθος κόκκου 10-80 nm αλλά το σχήμα τους ήταν μη-ομοιόμορφο. Ο Bondioli και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν τη μέθοδο τήξης για την παρασκευή CeO₂, με προσθήκη του εναμμωνιακού νιτρικού δημητρίου σε KOH/NaOH, NaNO₃/KNO₃ και ευτηκτικό LiCl/KCl [23, 66]. Ως γνωστό το οξείδιο αυτό είναι δύσκολο να συσσωματωθεί χωρίς τήξη σε υψηλές θερμοκρασίες <1500 °C στον αέρα χωρίς πρόσθετα [23]. Το προϊόν της μεθόδου αυτής είναι οξείδιο του δημητρίου με εύρος μεγέθους σωματιδίων 10-20 nm αλλά τα αλκάλια (κάλιο ή νάτριο) που περιέχονται στα άλατα μολύνουν τα προϊόντα, περιορίζοντας τις εφαρμογές του.

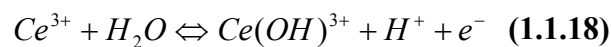
Προσφάτως, ανακοινώθηκε μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την παρασκευή μεσοπορωδών υλικών με μεγάλη επιφάνεια. Αυτή η προσέγγιση εφαρμόστηκε για την παρασκευή των οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων χρησιμοποιώντας οργανικά μόρια. Ανιοντικά, κατιονικά ή αμφοτερικά τασιενεργά χρησιμοποιήθηκαν για την επιτυχή παρασκευή υλικών με μεγάλη επιφάνεια. Με βάση αυτή την προσέγγιση έγινε προσπάθεια για την παρασκευή μεσοπορώδους CeO₂ χρησιμοποιώντας οργανικά μόρια τα οποία έδασαν ως "ενισχυτές επιφάνειας". Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιεί την προώθηση της αλληλεπίδρασης του ένυδρου οξειδίου του δημητρίου με κατιονικά τασιενεργά κάτω από βασικές συνθήκες προωθώντας την αντίδραση ανταλλαγής με τις επιφανειακές υδροξυομάδες [48, 72]. Η αντίδραση του άλατος δημητρίου (είτε χλωρίου ή νιτρικών) κάτω από βασικές συνθήκες με αμμωνία σε θερμοκρασία δωματίου έχει ως αποτέλεσμα τη καταβύθιση ενός ζελατινώδους ένυδρου οξειδίου του δημητρίου. Εάν η αντίδραση γίνεται παρουσία κατιονικού τασιενεργού (cetyltrimethyl ammonium bromide, C₁₆), το ένυδρο οξείδιο του δημητρίου μπορεί να ενσωματώσει το οργανικό μόριο με ανταλλαγή με τις επιφανειακές ομάδες OH. Αυτή η προσέγγιση ακολουθεί την παρατήρηση του ένυδρου οξειδίου ότι μπορεί να ανταλλάξει είτε το κατιόν είτε το ανιόν, ανάλογα με το pH του μέσου. Εάν το pH είναι υψηλότερο από το ισοηλεκτρικό σημείο του ένυδρου οξειδίου του δημητρίου, λαμβάνει χώρα η ενσωμάτωση του κατιονικού τασιενεργού, σύμφωνα με την πιο κάτω ισορροπία που περιγράφεται από την *αντίδραση 1.1.17* [48].



Το pH του ισοηλεκτρικού σημείου για το ένυδρο οξείδιο του δημητρίου είναι στην περιοχή 6.75-8, ανάλογα με το περιβάλλον (συγκέντρωση, παρουσία διαφορετικών

ιόντων) και σε ισχυρές βασικές συνθήκες ($\text{pH} > 9$), η ισορροπία αυτή μετακινείται δεξιά με το αρνητικό φορτίο τελικά στην επιφάνεια [48]. Συνολικά, η πιο δραστική παράμετρος είναι το pH του μέσου της αντίδρασης, λόγω της μετατόπισης της ισορροπίας στην κατεύθυνση της αύξησης του αριθμού των επιφανειακών ομάδων O-H [48]. Για το σχηματισμό της δομής της δημήτριας είναι αποδεκτό ότι η οργάνωση των τασιενεργών σε διάφορες διαμορφώσεις κατευθύνεται με τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα φορτισμένα ανόργανα είδη. Το φορτίο του τασιενεργού πάλι, ο συντονισμός και η γεωμετρία του εναλλακτικά καθορίζονται από το pH , τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση, τα αντισταθμιστικά ιόντα και από το διαλύτη [48]. Η μεγάλη επιφάνεια πιθανόν να σχετίζεται με την επιφανειακή τάση του νερού που παράγεται με το τασιενεργό στον πόρο του οξειδίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης και πύρωσης. Τα τασιενεργά μπορούν να προστεθούν για να μειώσουν τη διεπιφανειακή ενέργεια και ως εκ τούτου μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού μέσα στους πόρους. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της συρρίκνωσης και κατάρρευσης του δικτύου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και πύρωσης [72].

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το τασιενεργό αλληλεπιδρά με το ένυδρο οξείδιο του Ce(IV) το οποίο έχει ήδη σχηματιστεί κατά τη διάρκεια του σταδίου καταβύθισης/αντίδρασης [48, 72]. Κατά το στάδιο αυτό η οξείδωση του Ce^{3+} λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του $\text{Ce(NO}_3)_3$ με το υδροξείδιο του αμμωνίου. Η κινητήρια δύναμη για την οξείδωση του Ce^{3+} σχετίζεται με τη βασικότητα του μέσου της αντίδρασης. Σύμφωνα με το ορισμό της βασικότητας, το Ce^{3+} μπορεί να θεωρηθεί ως βάση Lewis ενώ το Ce^{4+} είναι οξύ Lewis. Βασικά διαλύματα επίσης ευνοούν το σχηματισμό του Ce^{4+} . Αυτή ποσοτικοποιείται από την ακόλουθη ισορροπία [48]:



Για να οδηγηθεί η ισορροπία προς τα δεξιά για την πλήρη οξείδωση του Ce^{3+} σε Ce^{4+} , το κατιόν Ce^{4+} πρέπει να απομακρυνθεί από το διάλυμα, π.χ. με καθίζηση. Λόγω της χαμηλότερης βασικότητας τους και του υψηλότερου φορτίου τα ιόντα Ce^{4+} ενυδατώνονται εύκολα, σχηματίζοντας σύμπλοκα με OH^- και H_2O ($\text{Ce(H}_2\text{O)}_x(\text{OH})_y)^{(4-y)+}$). Περαιτέρω πολυμερισμός και καταβύθιση των υδροξειδίων αυτών οδηγεί στο σχηματισμό του ένυδρου οξειδίου και τότε το οξείδιο ευνοείται ισχυρά κάτω από βασικές συνθήκες και στην παρουσία τασιενεργού. Επίσης η συνεχής απομάκρυνση του Ce^{4+} από το διάλυμα μετατοπίζει την ισορροπία $\text{Ce}^{3+/4+}$ προς την πιο ευνοούμενη οξειδωτική κατάσταση. Το συμβάν αυτό επιβεβαιώνεται από τις αλλαγές χρώματος (αδιαφανής \rightarrow βιολετί \rightarrow καφέ

→κίτρινο) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, και είναι σύμφωνο με της σταδιακή αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του δημητρίου. Το βιολετί χρώμα είναι χαρακτηριστικό των ένυδρων ενδιάμεσων μεικτού σθένους τα οποία τελικά δίνουν το κίτρινο οξείδιο του δημητρίου. Εάν δεν προστεθεί τασιενεργό, η πλήρης οξείδωση του Ce(IV) συμβαίνει μόνο στο στάδιο της ξήρανσης όπου το ίζημα λαμβάνει το κίτρινο χρώμα [48].

Η χρήση τασιενεργού προτάθηκε και στην υδροθερμική μέθοδο. Σύμφωνα με το Vantomme και άλλους παρασκευάστηκαν νανοράβδοι οξειδίου του δημητρίου με μια απλή υδροθερμική μέθοδο με τη βοήθεια κάποιου τασιενεργού (cetyltrimethylammonium bromide, CTMSBr) [49]. Η χρήση τασιενεργού και γενικά κάποιου οργανικού μορίου όπως φαίνεται από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι πολύ σημαντική για το σχηματισμό νανοσωματιδίων CeO₂. Πρόσφατα δομικά συμπολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την οργάνωση μεσοπορώδων στερεών επειδή οι αρχιτεκτονικές των αμφιφυλικών συμπολυμερών μπορούν να προωθήσουν τον έλεγχο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανόργανων και οργανικών ειδών [60]. Ο Yu και οι συνεργάτες τους παρουσίασαν ένα εύκολο τρόπο για την παραγωγή υψηλής ποιότητας νανοσωματιδίων CeO₂ με υδροθερμική υδρόλυση παρουσία ενός διπλού υδροφιλικού συμπολυμερούς, πολυ(αιθυλενογλυκόλη)-*block*-πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (PEG-*b*-PMAA) ως σταθεροποιητή. Αυτά τα πολυμερή είναι πολύ αποτελεσματικά πρόσθετα για τον έλεγχο της κρυστάλλωσης των ανόργανων σωματιδίων [17].

Κατά την ανάπτυξη της ήπιας χημείας η διαδικασία sol-gel είναι μια από τις πιο σημαντικές και πολλά υποσχόμενες διαδικασίες για να προσδώσουν διάφορες λειτουργίες στα κεραμικά υλικά λόγω του μεγάλου αριθμού πλεονεκτημάτων που προσφέρουν, συμπεριλαμβανομένων της χαμηλής θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία, της απλότητας της διαδικασίας και της διατήρησης του άριστου ελέγχου σε μοριακό επίπεδο [9]. Πάρα πολλοί ερευνητές αναφέρουν διάφορες προσεγγίσεις για τη σύνθεση οξειδίων μετάλλων από ανόργανα άλατα, ως πρόδρομες ενώσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα αντισταθμιστικά ανίοντα των αρχικών αλάτων δημητρίου μπορούν να παραμείνουν στο προϊόν με αποτέλεσμα να μολύνεται το τελικό προϊόν. Για την αποφυγή της μόλυνσης από τα αντισταθμιστικά ανίοντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικά υλικά τα αλκοξείδια του δημητρίου. Λόγω όμως των αδυναμιών που παρουσιάζουν τα αλκοξείδια των μετάλλων όπως η σχετικά μεγάλη τοξικότητα, το κόστος και η ευαισθησία στην υγρασία, χρησιμοποιείται το σύμπλοκο [CeC₂H₄O]⁺ ως πρόδρομη ένωση για την παρασκευή υλικών δημητρίου μέσω της διαδικασίας λύματος-πηκτώματος. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο παρασκευάζεται απευθείας από την αντίδραση φθινών και διαθέσιμων συστατικών υδροξειδίου του δημητρίου και αιθυλενογλυκόλης μέσω διαδικασίας ενός σταδίου. Τα

γλυκολιτικά ligands είναι σταθερά κατά την υδρόλυση έτσι η χημεία του είναι ελεγχόμενη. Σύμφωνα με το Ksarabutr και τους συνεργάτες του κατά τη διαδικασία αυτή αρχικά υδρολύεται το σύμπλοκο με μίγμα νιτρικού οξέος και νερού. Η αντίδραση πήκτωσης επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία δωματίου με συνεχή ανάδευση. Η σκόνη της δημήτριας ελήφθη με θερμική επεξεργασία του gel σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-1100 °C [9].

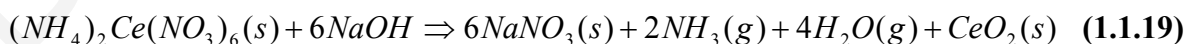
Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτείται ένα επιπρόσθετο στάδιο πύρωσης για το μετασχηματισμό της αρχικής άμορφης δημήτριας ή των πρόδρομων συμπλόκων της σε κρυσταλλική φάση κατά τη διάρκεια της οποίας συμβαίνουν κάποιες διαδικασίες όπως συσσωμάτωση και πυρωσυσσωμάτωση [9]. Συγκεκριμένα η "πορεία πολυόλης" χρησιμοποιήθηκε προσφάτως, για τη σύνθεση διασπορών διαφορετικών μετάλλων [9]. Σε αυτή τη μέθοδο καλοσχηματισμένα σωματίδια παρασκευάζονται με θέρμανση αλάτων μέσα στις πολυαλκοόλες (π.χ αιθυλενογλυκόλη, διαιθυλενογλυκόλη και άλλα) οι οποίες δρουν ως διαλύτες, καθώς και ως αναγωγικοί παράγοντες και σταθεροποιητές. Το οξείδιο του δημητρίου είναι ένα από τα υλικά που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας πολυόλες. Έτσι ο Uekawa και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν CeO₂ με θέρμανση του ένυδρου νιτρικού δημητρίου μέσα σε πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) και βρήκαν ότι ο σχηματισμός μονοδιάσπαρτων σωματιδίων ευνοήθηκε όταν χρησιμοποιείται PEG με μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Επίσης επισήμαναν ότι η καταβύθιση περιλαμβάνει την υδρόλυση του συμπλόκου $Ce(H_2O)_n^{3+}$ [73]. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτεύχθηκε η σύνθεση ομοιόμορφων σφαιρικών σωματιδίων CeO₂ με μέγεθος μεταξύ 1 και 3 μm τα οποία σχηματίστηκαν με θέρμανση του οξικού Ce(III) μέσα σε προπυλενογλυκόλη (PG) [10]. Αυτή η μέθοδος με τη χρήση πολυολών μπορεί να ταξινομηθεί ως μια μέθοδος ομογενής καταβύθισης. Οι συμβατικές μέθοδοι παρασκευής του CeO₂ συνήθως χρειάζονται μια βάση, ενώ σε αυτή τη μέθοδο ομοιογενούς καταβύθισης με πολυόλη δεν χρειάζεται καμιά ανόργανη βάση [73].

Μια άλλη μέθοδος που αναπτύχθηκε για την παρασκευή σφαιρικών σωματιδίων του CeO₂ και βασίζεται σε μια νέα αντίδραση ομογενούς καταβύθισης, είναι η αντίδραση υδρόλυσης η οποία γίνεται με τη συμβατική πυρόλυση μέσω ψεκασμού (μετατροπή υγρού σε σκόνη με ψεκασμό του υγρού εντός ζεστού αερίου). Η τεχνική καλείται αντίδραση υδρόλυσης με ψεκασμό. Κατά τη μέθοδο αυτή εισάγεται διμέθυλο-οξαλικός εστέρας (DMO) εντός του πρόδρομου διαλύματος. Σε θερμοκρασία δωματίου η αντίδραση της υδρόλυσης του DMO είναι αρκετά αργή για να σταθεροποιεί το πρόδρομο διάλυμα για πάρα πολλές ώρες. Μετά από ψεκασμό και όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη από 80 °C, το DMO μέσα στις σταγόνες υδρολύεται πολύ γρήγορα και ελευθερώνεται το οξαλικό οξύ. Στη συνέχεια το οξαλικό οξύ αντιδρά με τα ιόντα μετάλλου σχηματίζοντας πυρήνες

οξάλικού εστέρα μέσα στις σταγόνες. Σε αντίθεση με το συμβατικό μεταφορέα αερίου, στη διαδικασία πυρόλυσης με ψεκασμό που συνήθως είναι αέρας, ατμός νερού εισάγεται ως φέρον αέριο αυξάνοντας τη σχετική υγρασία και έτσι εμποδίζει την εξάτμιση των σταγόνων. Για την αύξηση της θερμοκρασίας των σταγόνων για την αντίδραση υδρόλυσης, εάν η θέρμανση από τον ατμό δεν είναι αρκετή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια άλλη πηγή θέρμανσης. Λόγω του ότι ο ρυθμός θέρμανσης των σταγόνων είναι πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό διάχυσης της διαλυμένης ουσίας, η υδρόλυση και η αντίδραση καταβύθισης στη συγκεκριμένη διαδικασία συμβαίνει σε όλο τον όγκο των σταγόνων [59].

Κάποιες νέες προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν για την παρασκευή καλοσχηματισμένων κόνεων τα τελευταία χρόνια. Όλες αυτές βασίζονται στην διαδικασία τύπου Pechini. Για παράδειγμα η *in situ* μέθοδος πολυμερικού συμπλόκου (IPC) ή άλλου τύπου μέθοδος διαλύματος πολυμερικού συμπλόκου (PCS) με την οποία ξεπερνιούνται κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου IPC. Η μέθοδος IPC παρουσιάζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους που αναφέρθηκαν. Το πλεονέκτημα αυτό συνίσταται στην καλύτερη ομοιογένεια αλλά ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση των μεγάλων ποσοτήτων του οργανικού υλικού. Από την άλλη, η μέθοδος PCS χρησιμοποιεί το απλούστερο οργανικό πολυμερές gel η οποία διαφέρει από την τεχνική IPC η οποία χρησιμοποιεί νερό ως διαλύτη αντί των οργανικών διαλυτών [14].

Όλες οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν είναι γενικά πολύπλοκες και απαιτούν τη χρήση διαλυτών. Οι προσεγγίσεις αντίδρασης στερεάς-κατάστασης είναι καινοτόμες διαδικασίες που αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια. Υπάρχουν τέσσερα κύρια πλεονεκτήματα της αντίδρασης στερεάς κατάστασης: (1) είναι απλή και εύκολη, (2) περιλαμβάνει λιγότερους διαλύτες και μειώνει τη μόλυνση του στερεού, (3) είναι φθηνότερη και (4) δίνει μεγαλύτερες αποδόσεις των προϊόντων. Ο Yu και άλλοι κατάφεραν να παρασκευάσουν ομοιόμορφα σωματίδια CeO_2 με αντιδράσεις στερεάς κατάστασης όπως φαίνεται από την πιο κάτω αντίδραση:



Η αντίδραση άρχισε με παραγωγή αμμωνίας και ατμού νερού. Το στερεό προϊόν CeO_2 καθαρίζεται με πλύσιμο για απομάκρυνση του $NaNO_3$ και του $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ που δεν αντίδρασε [74].

Οι Wiley και Kaner πρότειναν ότι ο σχηματισμός παραπροϊόντων είναι η οδηγούσα δύναμη για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις και για το σχηματισμό μικρών σωματιδίων. Είναι γνωστό ότι οι δομές των προϊόντων από τις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης εξαρτώνται από τους ρυθμούς πυρηνογένεσης και ανάπτυξης των προϊόντων αντίδρασης.

Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε όταν ο ρυθμός πυρηνογένεσης ήταν μεγαλύτερος από το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Όταν το CeO_2 σχηματίζεται, ταυτόχρονα παράγεται ποσοτικά το NaNO_3 . Αφού η διάχυση στη στερεά κατάσταση όπως είναι γνωστό είναι αργή τότε η πυρηνογένεση ατόμων ή μορίων περιορίζεται σε έκταση. Το παραπροϊόν NaNO_3 που παράγεται πιστεύεται ότι επικαλύπτει τα σωματίδια CeO_2 , εμποδίζοντας τα από την περαιτέρω ανάπτυξη και την παραγωγή καλοσχηματισμένων σωματιδίων CeO_2 . Επιπρόσθετα, το NaNO_3 βοηθά στο διαχωρισμό των σωματιδίων CeO_2 εμποδίζοντας τα, από την περαιτέρω συσσωμάτωση. Αυτοί οι δύο λόγοι μπορούν να εξηγήσουν γιατί τα νανοσωματίδια μπορούν να σχηματιστούν από τις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης [74].

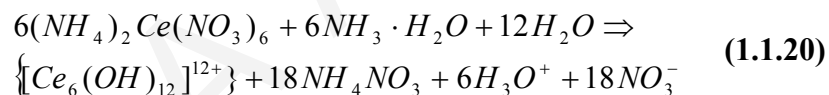
Μια άλλη διαδικασία που εφαρμόστηκε για την παρασκευή μεγάλου εύρους υλικών είναι η μηχανική χημική διαδικασία [75]. Η διαδικασία αυτή βασίζεται στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης η οποία περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις που παρακινούνται από μηχανική δύναμη κατά τη διάρκεια της ανάμειξης των ουσιών [76]. Η συγκεκριμένη τεχνική επιτρέπει τη σύνθεση των προϊόντων κάτω από ήπιες συνθήκες είτε άμεσα κατά τη διάρκεια της μηχανικής ενεργοποίησης ή με την προκαταρκτική ενεργοποίηση που ακολουθείται από θερμική επεξεργασία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [77]. Επίσης προσφέρει πλεονεκτήματα όπως είναι ο μικρός χρόνος αντίδρασης, η μη χρήση διαλυτών, μικρή μόλυνση των υλικών και υψηλές αποδόσεις [76]. Μελετήθηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων πολλών οξειδίων μεταβατικών μετάλλων καθώς και οξειδίων σπάνιων γαιών μέσω της μηχανικής χημικής διαδικασίας όπως $2\text{GdCl}_3 + 3\text{CaO} \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2$. Παρόλα αυτά οι αντιδράσεις μεταξύ των αλάτων χλωρίου των σπάνιων γαιών και των οξειδίων των αλκαλίων δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση οξειδίων σπάνιων γαιών όπως La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 και Sm_2O_3 , λόγω της μεγάλης σταθερότητας των οξοχλωριδίων των σπάνιων γαιών $2\text{ROCl} + \text{CaO} \rightarrow \text{R}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$. Μια εναλλακτική πορεία για την σύνθεση τους είναι η μηχανική χημική αντίδραση $\text{GdCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Gd(OH)}_3 + 3\text{NaCl}$ η οποία προκαλείται κατά τη διάρκεια της μηχανικής κατεργασίας και στη συνέχεια πύρωση της σκόνης στους 500°C οδηγεί στο σχηματισμό του αντίστοιχου οξειδίου. Ο Tsuzuki και ο McCormick ανέφεραν τη σύνθεση νανοσωματιδίων CeO_2 μέσω της μηχανικής χημικής αντίδρασης $\text{CeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Ce(OH)}_3 + 3\text{NaCl}$ και διαδοχικά πύρωση [75].

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω άλλη μια επιτυχής μέθοδος σύνθεσης του οξειδίου του δημητρίου είναι η μέθοδος μικρογαλακτώματος [58, 78]. Το μικρογαλάκτωμα γενικά καθορίζεται ως ένα θερμοδυναμικά σταθερό σύστημα που περιλαμβάνει δυο μη

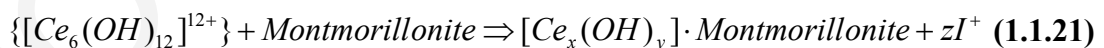
αναμείξιμα υγρά και ένα τασιενεργό μόριο [58, 79]. Στα μικρογαλακτώματα νερού μέσα στο έλαιο, η υδατική φάση είναι διασπαρμένη ως σταγόνες νερού που είναι επικαλυμμένες με μια μονοστοιβάδα του τασιενεργού μέσα σε ένα συνεχή μη-πολικό οργανικό διαλύτη [79, 80]. Οι συγκεκριμένες σταγόνες δρουν ως μικροαντιδραστήρες για τις αντιδράσεις και εμποδίζουν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων [79]. Όχι μόνο νερό αλλά επίσης υδατικά διαλύματα αλάτων μετάλλων ή αμμωνία μπορούν να είναι διαλυτά εντός των αντίστροφων μυκηλίων [58].

Σύμφωνα με τον He και τους συνεργάτες του, σωματίδια CeO_2 με μέγεθος νανομέτρου και στενή κατανομή μεγεθών παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά με μια συνθετική πορεία που συνδυάζει την ομογενή καταβύθιση με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος. Οι σταγόνες νερού του μικρογαλακτώματος χρησιμοποιήθηκαν ως μικροαντιδραστήρες για την ομογενή καταβύθιση του μέθυλο-οξαλικού εστέρα με το νιτρικό δημητρίο [78].

Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για παρασκευή οξειδίου του δημητρίου με μεγαλύτερη επιφάνεια και πορώδες. Ο Gorobinskii και οι συνεργάτες του κατάφεραν να συνθέσουν ένα νέο υλικό στην παρουσία μοντμοριλονίτη με τη μερική υδρόλυση του πρόδρομου άλατος δημητρίου $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Αρχικά με μερική υδρόλυση του άλατος αυτού σχηματίζεται ένα πολυοξοκατιόν σύμφωνα με την αντίδραση:



Το κατιόν $[Ce_6(OH)_{12}]^{12+}$ υδρολύεται περαιτέρω με σχηματισμό του αντίστοιχου υδροξειδίου $Ce(OH)_4$. Στην συνέχεια το σχηματιζόμενο υδροξείδιο παρεμβάλλεται εντός του μοντμοριλονίτη σύμφωνα με την αντίδραση:

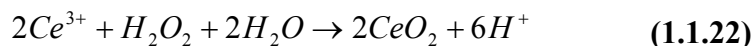


Όπου I είναι τα ιόντα από τον μοντμοριλονίτη. Μετέπειτα ακολουθεί πύρωση με αποτέλεσμα το σχηματισμό του $CeO_2/clay$ [18].

Νανοράβδοι CeO_2 παρασκευάστηκαν με πολλές μεθόδους και κυρίως με υδροθερμικές. Σύμφωνα με το Zhang και άλλους κατάφεραν να συνθέσουν νάνο-ράβδους CeO_2 χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενογλυκόλη ως παράγοντα δομής με υπερήχους σε θερμοκρασία δωματίου. Πέραν τούτου το τελικό προϊόν δεν χρειάζεται πυρώσεις [81].

Επίσης για τη σύνθεση νανοσωματιδίων CeO_2 έχει μελετηθεί μια οξειδοαναγωγική μέθοδος. Αρχίζοντας από τη διαλυμένη ουσία $Ce(III)$ με οξείδωση με υπεροξείδιο του

υδρογόνου σχηματίζεται ένα κολλοειδές αιώρημα του Ce(IV) σύμφωνα με την *αντίδραση* 1.1.22 [62, 70]:



Όπως φαίνεται και από τη βιβλιογραφία ιδιαίτερο ενδιαφέρον εστιάζεται στην ανάπτυξη μεθόδων σύνθεσης του οξειδίου του δημητρίου για βελτίωση των ιδιοτήτων όπως είναι η δομή, η μορφολογία και κυρίως οι επιφανειακές ιδιότητες. Ένας τρόπος για βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της δημήτριας είναι η ενσωμάτωση άλλων κατιόντων στο πλέγμα του CeO₂ [51].

1.2 Οξείδια Μαγγανίου (Mn_xO_y)

1.2.1 Γενικά

Τα οξείδια του μαγγανίου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στα πεδία της κατάλυσης και ηλεκτροχημείας λόγω των μοναδικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων τους [82-85]. Το μαγγάνιο είναι ένα στοιχείο το οποίο δίνει πολλά οξείδια με τις πιο γνωστές στοιχειομετρίες MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ και MnO₂ [86, 87]. Αυτά τα οξείδια παρουσιάζουν πάρα πολλές δομές και μπορεί να εμφανίζονται με πολλές τροποποιήσεις. Επίσης μπορούν να παρουσιάζονται και μη στοιχειομετρικά οξείδια, με το Mn να βρίσκεται σε οξειδωτικές καταστάσεις μεταξύ II+ - IV+ [88].

Τα οξείδια του μαγγανίου έχουν προταθεί ως φθινοί και φιλικό προς το περιβάλλον καταλύτες για τη καύση πτητικών οργανικών ουσιών (VOCs), για την ολική οξείδωση του μεθανίου και CO και για την εκλεκτική αναγωγή του νιτροβενζενίου [89-91]. Παράδειγμα είναι το διοξείδιο του μαγγανίου (MnO₂) που είναι ενεργός καταλύτης για τη σύνθεση των α-β καρβονυλικών συστατικών από τη μερική οξείδωση των αλλυλικών αλκοολών και την οξείδωση της ανιλίνης σε υδροκινόνη [88].

Η απόδοση των οξειδίων του μαγγανίου για τις διάφορες εφαρμογές εξαρτάται από τη σύσταση των διαφόρων φάσεων και των δομικών τους ιδιοτήτων οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από τη μέθοδο παρασκευής όπως είναι το πρόδρομο άλας και η θερμική επεξεργασία [88].

1.2.2 Το Στοιχείο Mn

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα μεταβατικά μέταλλα το οποίο βρίσκεται σε αφθονία. Είναι το 12^ο σε αφθονία στοιχείο στον εξωτερικό φλοιό της γης. Μόνο τα μεταβατικά μέταλλα Ti και Fe παρουσιάζονται σε μεγαλύτερες ποσότητες [92].

Το μαγγάνιο στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης δείχνει κάποια ομοιότητα με τα αλογόνα της ομάδας VII_A. Έτσι το Mn₂O₇ είναι ανάλογο με το Cl₂O₇ και τα άλατα του υπερμαγγανικού οξέος, HMnO₄ είναι ισόμορφα με τα άλατα του υπερχλωρικού οξέος HClO₄. Γενικά όμως, το μαγγάνιο δείχνει μεγαλύτερη ομοιότητα με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του σιδήρου [93].

Το μαγγάνιο τυπικά είναι μεταβατικό στοιχείο αλλά οι ιδιότητες του συχνά διαφέρουν από τις αντίστοιχες που αναμένονταν σε σχέση με τα γειτονικά του στοιχεία. Αυτό συνδυάζεται με τη σταθερότητα της ημισυμπληρωμένης στοιβάδας d⁵.

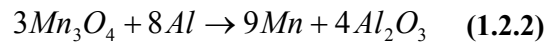
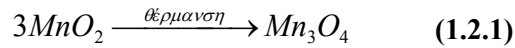
Πίνακας 1.2.1:Ιδιότητες του στοιχείου Mn

| Ιδιότητα | Mn |
|---|-------------------------------------|
| Ατομικός αριθμός | 25 |
| Ατομικό βάρος | 54,94 |
| Ηλεκτρονική διαμόρφωση | (18)3d ⁵ 4s ² |
| Ατομική ακτίνα (Å) | 1.30 |
| Ιοντική ακτίνα M ⁺² (Å) | 0.8 |
| Ιοντική ακτίνα M ⁺⁷ (Å) | 0.47 |
| E ⁰ (volt)M→M ⁺² +e | -1.18 |
| Σημείο ζέσεως (°C) | 2095 |
| Σημείο τήξης (°C) | 1245 |
| Πυκνότητα (g/cm ³) | 7.4 |

Στις διάφορες ενώσεις του, το μαγγάνιο μπορεί να εμφανίσει συνήθως όλες τις οξειδωτικές καταστάσεις από -3 μέχρι και 7+. Η πιο σταθερή κατάσταση για το μαγγάνιο είναι αυτή με αριθμό οξείδωσης 2+. Σε αντίθεση, ενώσεις που περιέχουν Mn(I) και Mn(V) υπάρχουν αλλά είναι πολύ σπάνιες.

Κατά τη θέρμανση του το μαγγάνιο, αντιδρά με τα πιο πολλά αμέταλλα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και σχηματίζει ενώσεις όπως Mn₃N, MnS, MnX₂ (X=αλογόνο). Είναι ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο και όταν διαλύεται στα αραιά μη –οξειδωτικά οξέα δίνει Mn²⁺ και προϊόντα αναγωγής του οξέος [93, 94].

Το στοιχείο Mn λαμβάνεται από τα ορυκτά του πυρολουσίτη, MnO₂, αουσμανίτη, Mn₃O₄ και ψιλομέλανα, MnO. Για την παρασκευή του μαγγανίου από τον πυρολουσίτη, επειδή η αναγωγή του μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη, ο πυρολουσίτης μετατρέπεται στην αρχή σε αουσμανίτη και στη συνέχεια ανάγεται με μεταλλικό αργίλιο σε Mn.



1.2.3 Οξειδία του Μαγγανίου

Έξι οξειδία του μαγγανίου είναι γνωστά : τα απλά οξειδία MnO (Mn^{II}), Mn₂O₃ (Mn^{III}), MnO₂ (Mn^{IV}), Mn₂O₇ (Mn^{VII}) και τα μεικτά οξειδία Mn₃O₄ (Mn^{II}, Mn^{III}), Mn₅O₈ (Mn^{II}, Mn^{IV}) [95, 96]. Στον **πίνακα 1.2.2** δίνονται τα πιο γνωστά οξειδία του μαγγανίου και οι οξειδωτικές του καταστάσεις [93].

Πίνακας 1.2.2: Οξειδία Mn και οι οξειδωτικές του καταστάσεις

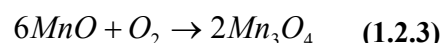
| Mn | Αριθμός Οξείδωσης | | | | | |
|----|--------------------------------|----|----|------------------|--|-----|
| | +7 | +6 | +5 | +4 | +3 | +2 |
| | Mn ₂ O ₇ | | | MnO ₂ | Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ | MnO |

Οι πιο σημαντικές κρυσταλλικές φάσεις των οξειδίων του Mn σε σχέση με τις θερμοκρασίες μετάβασης είναι οι εξής [97, 98], MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO.

Το **μονοξείδιο μαγγανίου, MnO** είναι ένα μη στοιχειομετρικό οξείδιο. Παρουσιάζει μέτρια σταθερότητα στον ατμοσφαιρικό αέρα και κατά την παραμονή του προσλαμβάνει O₂ και μετατρέπεται από πράσινο σε καστανό. Παρασκευάζεται με θέρμανση MnCO₃ ή Mn(NO₃)₂·6H₂O με υδρογόνο σε θερμοκρασία κάτω από 1200 °C [94, 99].

Το **τριοξείδιο μαγγανίου, Mn₂O₃** είναι ένα μαύρο στερεό και παρασκευάζεται με θερμική διάσπαση του MnO₂ στους 600-800 °C ή ενός άλατος του δισθενούς μαγγανίου στον αέρα [94, 99]. Το αξιοσημείωτο είναι ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία μετατρέπεται σε Mn₃O₄.

Το **επιτεταρτοξείδιο μαγγανίου, Mn₃O₄** είναι επίσης ένα μαύρο στερεό και είναι το πιο σταθερό οξείδιο σε υψηλές θερμοκρασίες [99]. Οι σκόνες του Mn₃O₄ συνήθως παρασκευάζονται με θέρμανση οξειδίων του μαγγανίου με υψηλότερο σθένος (π.χ MnO₂, Mn₅O₈ και Mn₂O₃) ή με πύρωση των υδροξειδίων, των ανθρακικών και των θεικών αλάτων του Mn(II) και Mn(III) περίπου στους 1000 °C στον αέρα [94, 100]. Ως παράδειγμα δίνεται η πιο κάτω αντίδραση [94]:



Η δομή του Mn₃O₄ αποτελείται από τα ιόντα Mn^{II} και Mn^{III} που περιβάλλονται αντίστοιχα από άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική και οκταεδρική συναρμογή, αντίστοιχα. Έχει αποδειχθεί, ότι το συγκεκριμένο οξείδιο μεικτού σθένους Mn^{II}Mn₂^{III}O₄ υφίσταται

τέλειους κύκλους οξυγόνωσης και απομάκρυνσης του οξυγόνου με πύρωση σε περιβάλλον αέρα (ή ατμόσφαιρα οξυγόνου) στους 500-1050 °C [95].

Το *διοξείδιο μαγγανίου*, MnO_2 είναι το πιο σημαντικό οξείδιο της ομάδας των οξειδίων του μαγγανίου. Βρίσκεται στη φύση ως ορυκτό πυρολουσίτης που αποτελεί και την κυριότερη πηγή όλων των ενώσεων του μαγγανίου. Το MnO_2 στη συνήθη θερμοκρασία είναι απρόσβλητο από τα οξέα ενώ οξειδώνει το HCl και ελευθερώνει χλώριο.

1.2.4 Κρυσταλλικές Δομές των Οξειδίων του Μαγγανίου

Τα άτομα στο στερεό βρίσκονται σε ορισμένες θέσεις και είναι ταξινομημένα με ένα κανονικό τρόπο, γεγονός που διευκολύνει τη μελέτη τους. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει ένας τέλειος κρύσταλλος. Οι ατέλειες υπάρχουν πάντοτε και συχνά είναι καθοριστικές για μια δομή.

Οι ιδιότητες ενός στερεού εξαρτώνται από τη σύσταση και από τη δομή του. Τα διάφορα στερεά σχηματίζουν κρυστάλλους με ορισμένα γεωμετρικά σχήματα. Οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν διάφορες επίπεδες επιφάνειες που ονομάζονται έδρες οι οποίες τέμνονται κατά μια γωνία η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία.

Αρχικά τα στερεά σώματα ταξινομήθηκαν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα κρυσταλλικά, στα οποία τα σωματίδια που συνιστούν ένα κρύσταλλο, βρίσκονται σε ένα επαναλαμβανόμενο τρισδιάστατο πρότυπο που καλείται κρυσταλλικό πλέγμα και στα άμορφα όπου τα διάφορα σωματίδια βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις μέσα στον κρύσταλλο.

Το κύριο χαρακτηριστικό της δομής των ιοντικών ενώσεων είναι ο σχηματισμός κρυσταλλικού πλέγματος. Το πλέγμα είναι πιο σταθερό όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των ιόντων με αντίθετο φορτίο που εφάπτονται. Με βάση αυτά, το κρυσταλλικό πλέγμα είναι τόσο πιο σταθερό όσο περισσότερα ανιόντα βρίσκονται γύρω από το κατιόν ή τα κατιόντα γύρω από το ανιόν δηλαδή όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός συναρμογής και όσο πιο μεγάλη είναι η απόσταση των ιόντων που έχουν το ίδιο φορτίο.

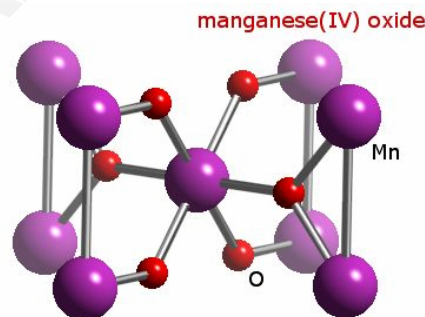
Τα οξείδια του μαγγανίου με δίκτυα και διαδοχικές επίπεδες κρυσταλλικές δομές αποτελούν μια μεγάλη οικογένεια πορωδών υλικών με διαφορετικό μέγεθος πόρων που χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες, ως οξειδωτικά μέσα και ως προσροφητικά μέσα.

Όπως έχει αναφερθεί, το μαγγάνιο παρουσιάζει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις και πάρα πολλές κρυσταλλικές φάσεις οξειδίων τα οποία ποικίλουν όσον αφορά στο βαθμό κινητικότητας του οξυγόνου [87, 101]. Στον *πίνακα 1.2.3* δίνονται ορισμένα από τα οξείδια του μαγγανίου και οι αντίστοιχες κρυσταλλικές δομές του [102].

Πίνακας 1.2.3 : Δομές οξειδίων του μαγγανίου

| Συστατικό | Κρυσταλλική δομή | Παράμετροι πλέγματος (Å) | Κρυσταλλική Συμμετρία |
|--------------------------------|------------------|--------------------------|--|
| MnO | Κυβική | $a=4.44$ | Κυβική (Fm3m) [103] |
| MnO ₂ | Ρουτιλίου | $a=4.39, c=2.87$ | Τετραγωνική (P4 ₂ /mm) |
| Mn ₂ O ₃ | Κυβική | $a= 9.41$ | Κυβική (I _a 3) |
| Mn ₃ O ₄ | Τετραγωνική | $a=5.762, c=9.470$ | Τετραγωνική (I4 ₁ /amd) [91, 99, 103] |

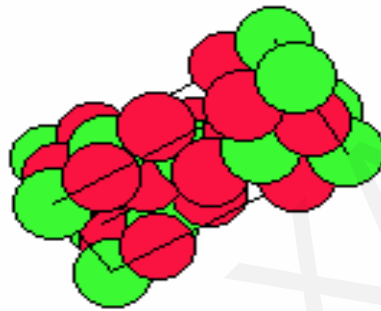
Ανάμεσα στα διοξείδια των μεταβατικών μετάλλων, το MnO₂ παρουσιάζει το μεγαλύτερο αριθμό πολύμορφων δομών [104, 105]. Η σύσταση του MnO₂ μπορεί να αποδοθεί με τουλάχιστον έξι κρυσταλλικές τροποποιήσεις: α, β, γ, δ, ε και λ-MnO₂ [96]. Όλες οι δομές του διοξειδίου του μαγγανίου μπορούν να περιγραφούν ως ένα κλειστό δίκτυο των ατόμων οξυγόνου όπου τα κατιόντα Mn⁺⁴ κατανέμονται διαφορετικά. Ο τετραγωνικός πυρολουσίτης (β-MnO₂) και ο ορθορομβικός (ramsdellite, R-MnO₂) είναι δύο από αυτά τα οξείδια. Τα συγκεκριμένα οξείδια σχηματίζονται από τρισδιάστατα δίκτυα, από συνδυασμό των οκταέδρων MnO₆ σε απλές αλυσίδες (πυρολουσίτης) και διπλές αλυσίδες (R-MnO₂). Το γ-MnO₂ σχηματίζεται με ενδοανάπτυξη περιοχών του πυρολουσίτη και του ramsdellite [106, 107]. Η σταθερή δομή του MnO₂ είναι ο πυρολουσίτης [99]. Παρουσιάζει τετραγωνική δομή ρουτιλίου περιλαμβάνοντας μονές αλυσίδες ως προς τον άξονα c διαμοιράζοντας μόνο τις γωνίες με τις γειτονικές αλυσίδες. Η δομή περιλαμβάνει συνεχείς σειρές οκτάεδρων MnO₆ και κενά κανάλια [102, 105].



Σχήμα 1.2.1: Κρυσταλλική δομή του πυρολουσίτη

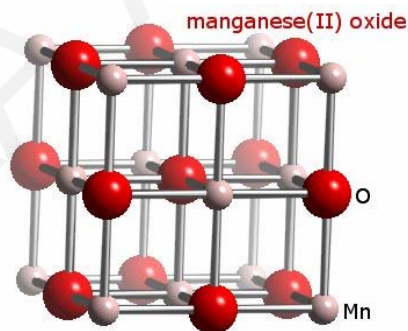
Το Mn₃O₄ παρουσιάζει τετραγωνική δομή. Η δομή του $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ αποτελείται από τα ιόντα Mn^{II} και Mn^{III} που περιβάλλονται από άτομα οξυγόνου σε τετραεδρική και οκταεδρική συναρμογή, αντίστοιχα. Συνεπώς η μοναδιαία κυψελίδα περιλαμβάνει Mn₄Mn₈O₁₆ όπου τα άτομα O τοποθετούνται με τα ιόντα Mn²⁺ σε τετραεδρική θέση και τα ιόντα Mn³⁺ σε οκταεδρική θέση [91, 99]. Το Mn₃O₄, λόγω της ικανότητας του Mn να έχει οξειδωτική κατάσταση +4 μπορεί να προσροφά οξυγόνο. Το αποτέλεσμα αυτής της

οξειδοαναγωγικής αλλαγής είναι η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου που παρουσιάζει το συγκεκριμένο οξείδιο. Όπως φαίνεται και από το **σχήμα 1.2.2** το Mn_3O_4 παρουσιάζει δομή σπινελίου [91, 99]. Τα οξείδια τύπου σπινελίου, AB_2O_4 περιγράφονται ως η συμπαγής διάταξη των οξυγόνων με τα κατιόντα A και B σε τετραεδρικό και οκταεδρικό συντονισμό, αντίστοιχα. Λόγω του ότι τα 3d μέταλλα μετάπτωσης συχνά λαμβάνουν ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις μπορούν να λάβουν και τις δύο θέσεις των κατιόντων A και B στον τύπο σπινελίου. Η συμπεριφορά μαγγανίου στα σπινέλια είναι πολύ πολύπλοκη λόγω της τάσης του μαγγανίου να βρίσκεται στις δύο κύριες οξειδωτικές καταστάσεις, $Mn(II)$ και $Mn(III)$ [108].



Σχήμα 1.2.2: Κρυσταλλική δομής του Mn_3O_4

Το οξείδιο που εμφανίζεται το μαγγάνιο με οξειδωτική κατάσταση +2 είναι το MnO , το οποίο έχει την πιο απλή δομή και είναι κυβική τύπου του $NaCl$.



Σχήμα 1.2.3: Κρυσταλλική δομή του MnO

Τέλος το οξείδιο του μαγγανίου της μορφής Mn_2O_3 εμφανίζεται σε περισσότερες από μια μορφές. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε μόνο με το α - Mn_2O_3 το οποίο έχει κυβική χωροκεντρωμένη δομή [99]. Όπως και στο Mn_3O_4 έτσι και στο Mn_2O_3 λόγω της αλλαγής της οξειδοαναγωγικής κατάστασης του μαγγανίου από Mn^{+3} σε Mn^{+4} , το οξείδιο αυτό παρουσιάζει ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και μπορεί να δράσει ως ημιαγωγός τύπου-p.

1.2.6 Χρήσεις των Οξειδίων Μαγγανίου

Τα οξείδια μαγγανίου τα τελευταία χρόνια μελετώνται ευρέως λόγω των αξιοσημείωτων φυσικών ιδιοτήτων τους και της τεχνολογικής τους σημασίας [88, 109-112].

Τα πορώδη οξειδία του μαγγανίου είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος λόγω του ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην προσρόφηση, στην κατάλυση, στην τεχνολογία μπαταριών και σε άλλες εφαρμογές [104, 109, 110, 113-115]. Το Mn_2O_3 είναι γνωστό ότι είναι πολύ ενεργός καταλύτης για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα και του οξειδίου του αζώτου από τα αέρια, το MnO_2 και Mn_3O_4 για την οξείδωση του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα ή για την εκλεκτική αναγωγή του νιτροβενζολίου [89, 97, 111, 116, 117]. Τα οξειδία του μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως δυναμικοί καταλύτες σε πάρα πολλές εφαρμογές λόγω της ικανότητας αλλαγής σθένους σε σχέση με την αλλαγή του περιβάλλοντος οξυγόνου [118] και λόγω της ύπαρξης ευκίνητων ειδών οξυγόνου τα οποία είναι απαραίτητα για την ολοκλήρωση του καταλυτικού κύκλου [87].

Την τελευταία δεκαετία εκτός από την ετερογενή κατάλυση ιδιαίτερη προσοχή εστιάστηκε στην σύνθεση των υλικών Li-Mn-O [112, 119, 120] ως υλικών ηλεκτροδίων για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου [91, 110, 114-117, 121-128]. Γενικά τα οξειδία μαγγανίου έχουν μελετηθεί ευρέως για τη χρήση τους ως υλικών θετικών ηλεκτροδίων για τις πρωτογενείς και δευτερογενείς μπαταρίες λιθίου λόγω του χαμηλού κόστους, της περιβαλλοντικής τους αξίας και της εύκολης παρασκευής τους [107].

Το βασικό κίνητρο για τη χρήση του MnO_2 σε εφαρμογές στην τεχνολογία των συσσωρευτών είναι το κόστος. Το κόστος καθαρού υλικού MnO_2 είναι περίπου το 1% του κόστους των υλικών κοβαλτίου. Επίσης το MnO_2 ως θετικό ηλεκτρόδιο ή ως κάθοδος ή ως $LiMnO_2$ εκτιμάται ότι κοστίζει το 1% του κόστους του $LiCoO_2$ ως υλικό κάθοδου στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου. Οι ιδιότητες, όπως κύκλος ζωής, η τάση λειτουργίας και η ενεργειακή πυκνότητα είναι δευτερεύοντα θέματα για τα υλικά MnO_2 όταν συγκριθούν με τα $LiCoO_2$ λόγω της μεγάλης διαφοράς κόστους. Άλλα επιθυμητά χαρακτηριστικά των υλικών MnO_2 είναι τα αυξημένα όρια ασφαλείας στις συνθήκες υπερφόρτισης σε σχέση με τις μπαταρίες που βασίζονται στο κοβάλτιο ή στο νικέλιο. Αυτό οφείλεται στη σταθερή φάση του Mn(IV) η οποία είναι η πιο κοινή οξειδωτική κατάσταση για το Mn και είναι αυτή που παρουσιάζει την ικανότητα συγκράτησης του οξυγόνου. Θερμοδυναμικά το MnO_2 είναι το πιο σταθερό είδος για τα συστατικά μαγγανίου-οξυγόνου σε κανονική θερμοκρασία και πίεση οξυγόνου, ενώ τα Co(IV) και Ni(IV) τα οποία αναπαριστούν την οξειδωτική κατάσταση του $Li_{1-x}CoO_2$, $Li_{1-x}NiO_2$, $Li_{1-x}Co_{1-y}Ni_yO_2$ με το μέγιστο φορτίο ($x \sim 1$) είναι θερμικά ασταθή. Αυτό το γεγονός καθιστά τα Co(IV) και Ni(IV) πολύ επικίνδυνα στις συνθήκες υπερφόρτισης και συγκεκριμένα όταν το υλικό αναμιγνύεται με οργανικούς ηλεκτρολύτες εύφλεκτους και άνθρακα ως άνοδο μέσα στην κυψελίδα ο οποίος μπορεί να καεί. Επίσης το μαγγάνιο λόγω της αφθονίας στον εξωτερικό φλοιό της γης καθιστά πιο προσιτή τη χρήση του MnO_2 ως καθόδου. Επίσης τα

υλικά του τύπου MnO_2 είναι ελκυστικά για την μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας όπως ηλεκτρικά μέσα και υβριδικοί φορείς ηλεκτρισμού, οι οποίοι απαιτούν μεγάλες ποσότητες υλικών να εφοδιάζουν την αγορά. Ακόμα το MnO_2 είναι ένα μη-τοξικό υλικό [92, 120, 127].

1.2.6.1 Χρήση Οξειδίων Μετάλλων Ως Καταλύτες

Οι καταλυόμενες αντιδράσεις των αερίων από τα στερεά υλικά συμβαίνουν τόσο στις εξωτερικές όσο και στις εσωτερικές επιφάνειες του πορώδους υλικού. Ο ρυθμός σχηματισμού του προϊόντος είναι συνάρτηση της διαθέσιμης επιφάνειας και συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια που είναι προσιτή στα αντιδρώντα τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των αντιδρώντων που μετατρέπονται σε προϊόντα. Εάν οι πόροι του καταλύτη είναι αρκετά μεγάλοι και δεν εμποδίζουν τη διέλευση των αντιδρώντων ή των προϊόντων και η εσωτερική επιφάνεια είναι ενεργειακά ομογενής, το αποτέλεσμα είναι ο ρυθμός μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα να είναι ευθέως ανάλογος με την ειδική επιφάνεια.

Η επιφάνεια δεν είναι η μόνη φυσική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει το βαθμό προσρόφησης και την καταλυτική αντίδραση. Εξίσου σημαντική είναι η δομή των πόρων του καταλύτη η οποία αν και συμβάλλει στη συνολική επιφάνεια, πρέπει να θεωρηθεί ως ξεχωριστός παράγοντας. Αυτό, επειδή η κατανομή του μεγέθους των πόρων μπορεί να είναι τέτοια ώστε κάποιο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας να είναι εξ'ολοκλήρου απρόσιτο σε μεγάλο αριθμό μορίων του αντιδραστηρίου και επιπρόσθετα μπορεί να μειώσει το ρυθμό μετατροπής στα αντίστοιχα προϊόντα εμποδίζοντας τη διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων στο μέσο (περιβάλλον) των πόρων. Επομένως η γνώση της πορώδους δομής του καταλύτη είναι ένα πλεονέκτημα [83].

Οι τυπικοί καταλύτες περιέχουν μια ή περισσότερες ομάδες πόρων των οποίων το μέγεθος και ο όγκος τους εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής. Οι πόροι μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές ομάδες ανάλογα με το μέγεθος τους [129]:

- (1) Μικροπόροι (μέγεθος <2 nm) και υπερμικροπόροι (μέγεθος <0.7 nm)
- (2) Μεσοπόροι (2 nm $<$ μέγεθος <50 nm)
- (3) Μακροπόροι (μέγεθος >50 nm)

Οι πόροι μπορούν να έχουν κανονικό σχήμα όπως κυλινδρικοί πόροι, πόροι σχισμής και κενά μεταξύ των στερεών σφαιρών που βρίσκονται σε επαφή. Συνήθως όμως παρουσιάζουν ακανόνιστο σχήμα όπως σχήμα μελανοδοχείου (το κάτω μέρος του πόρου μεγαλύτερο από ότι το στόμιο) ή χωνιού (το αντίστροφο). Οι καταλύτες περιέχουν γενικά

πόρους διαφορετικού μεγέθους. Θα πρέπει λοιπόν να μελετηθεί η κατανομή μεγεθών των πόρων, η οποία δίνεται ως ο όγκος των πόρων συναρτήσει του μεγέθους τους [129].

Οι ετερογενείς καταλύτες ανάλογα με τη σύσταση τους μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

1. μέταλλα και
2. μη μεταλλικούς καταλύτες.

Η κατηγορία των μετάλλων περιλαμβάνει μέταλλα της VII και της ομάδας Iβ του περιοδικού πίνακα όπως είναι το Co, Pd, Pt, Cu και άλλα. Παρόλα αυτά λόγω τους κόστους τους και της μικρής διαθεσιμότητας τους, αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνολογίες για αντικατάσταση τους, με αποτέλεσμα την παρασκευή νέων υλικών ως καταλυτών, όπως είναι τα οξειδία των μετάλλων.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα οξειδία των μετάλλων και συγκεκριμένα τα οξειδία των μεταβατικών μετάλλων όπως τα οξειδία του μαγγανίου όπου θα γίνει και εκτενής αναφορά στα συγκεκριμένα οξειδία [130].

Έτσι, ανάλογα με τις αντιδράσεις τις οποίες καταλύουν [131], οι ετερογενείς καταλύτες κατατάσσονται ως εξής:

- (1) Σε μεταλλικούς ετερογενείς καταλύτες
- (2) Σε μονωτές (Al_2O_3 , SiO_2 και άλλα) και
- (3) Σε ημιαγωγικούς ετερογενείς καταλύτες (οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται για οξειδωτικές και αναγωγικές αντιδράσεις) [132]. Η δραστηριότητα των καταλυτών αυτών οφείλεται στο ότι διαθέτουν ευκίνητα ηλεκτρόνια [130]. Ο μεταλλικός αγωγός είναι ένα υλικό με αγωγιμότητα η οποία μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε αντίθεση, ημιαγωγός είναι το υλικό με αγωγιμότητα η οποία αυξάνει καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Γενικά οι ημιαγωγοί έχουν χαμηλότερη αγωγιμότητα από τα τυπικά μέταλλα [133].

Ως γνωστό όλα τα οξειδία του μαγγανίου είναι ημιαγωγοί και συγκεκριμένα ημιαγωγοί τύπου-p [96].

1.2.5.2 Ημιαγωγοί καταλύτες- Θεωρία Ζωνών

Όπως είναι γνωστό, η σημαντικότερη μορφή ετερογενούς κατάλυσης είναι αυτή που αντιστοιχεί στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του καταλύτη και αντιδρώντος συστήματος ή συστατικού. Λόγω αυτού του γεγονότος, προκειμένου να γίνουν κάποιες αντιδράσεις τείνουν να πάρουν ηλεκτρόνια, και άλλες να προσδώσουν ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα οι πρώτες αντιδράσεις να καταλύονται από ημιαγωγικούς καταλύτες που

τείνουν να δώσουν ηλεκτρόνια και οι άλλες από καταλύτες που τείνουν να πάρουν ηλεκτρόνια [132].

Οι ημιαγωγικοί καταλύτες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

(1) n-ημιαγωγικοί καταλύτες

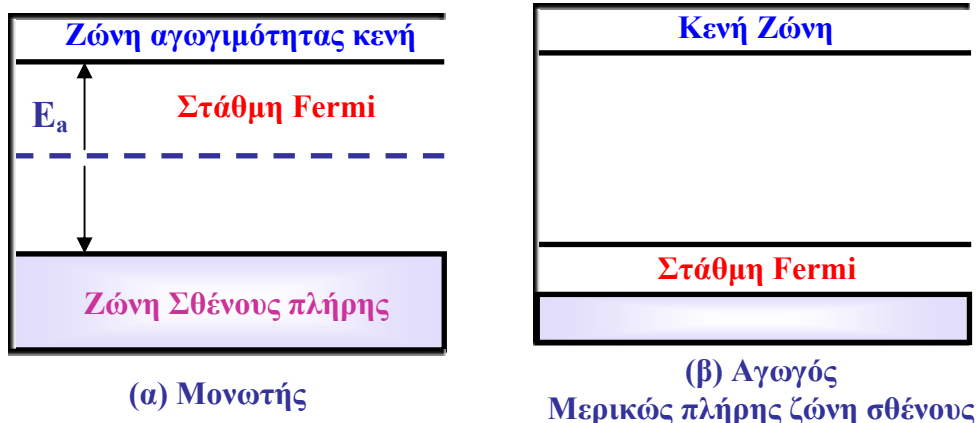
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι καταλύτες που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων.

(2) p-ημιαγωγικοί καταλύτες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι καταλύτες που δρουν ως δέκτες ηλεκτρονίων.

Με βάση αυτό οι n-ημιαγωγικοί καταλύτες δρουν ως αναγωγικοί καταλύτες (δότες ηλεκτρονίων) ενώ οι p-ημιαγωγικοί μπορούν να δράσουν ως οξειδωτικοί καταλύτες (δέκτες ηλεκτρονίων) [132].

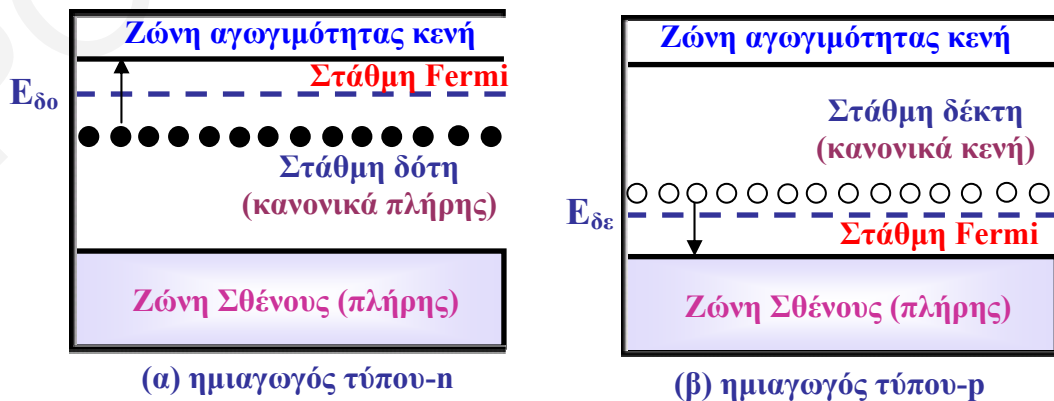
Κατά τη θεωρία των ζωνών σε ένα κρύσταλλο με πολλά άτομα, κάθε στάθμη ηλεκτρονίων διαπλατύνεται σε ζώνη ενέργειας περιλαμβάνοντας N στάθμες ενέργειας αν τα άτομα του κρυστάλλου είναι N . Κάθε στάθμη ενέργειας σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli περιλαμβάνει μόνο δύο ηλεκτρόνια [83, 130]. Για την ανταλλαγή ηλεκτρονίων που συμβαίνει σε μια καταλυτική αντίδραση ενδιαφέρον παρουσιάζει η ζώνη σθένους που περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους και η ανώτερη ζώνη ενέργειας, η ζώνη αγωγιμότητας. Μεταξύ των δύο ζωνών υπάρχει η απαγορευμένη ζώνη. Στους μονωτές η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ζωνών E_a είναι μεγάλη σε σχέση με την ενέργεια που μπορεί να πάρει ένα ηλεκτρόνιο για να μπορεί να ανυψωθεί από την πλήρη ζώνη σθένους στην κενή ζώνη αγωγιμότητας [130]. Τυπικά παραδείγματα μονωτών είναι τα μη μεταβατικά οξείδια, όπως τα οξείδια των αλκαλικών γαιών, SiO_2 , Al_2O_3 [131]. Το αποτέλεσμα είναι το στερεό να μην παρουσιάζει αγωγιμότητα. Στους αγωγούς αντίθετα, η ζώνη σθένους είναι μερικώς συμπληρωμένη, οπότε με εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την κατεύθυνση του πεδίου με συνέπεια να διεγείρονται σε κάποιες κενές στάθμες της ζώνης. Με τον τρόπο αυτό, πραγματοποιείται αγωγή ηλεκτρικού ρεύματος [131].



Σχήμα 1.2.4: Σχηματική απεικόνιση του μονωτή και του αγωγού

Στα μέταλλα η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν ονομάζεται στάθμη Fermi. Στους μονωτές η στάθμη Fermi βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης. Αν το πλάτος της απαγορευμένης ζώνης E_a είναι μικρό σε σύγκριση με τη θερμική ενέργεια $K_B T$, έτσι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξανόμενος αριθμός ηλεκτρονίων διεγείρεται και ανυψώνονται στις χαμηλότερες στάθμες της κενής ζώνης αγωγιμότητας. Το αποτέλεσμα είναι η αγωγή του ρεύματος λόγω των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας καθώς και λόγω των θετικών οπών που σχηματίζονται στη ζώνη σθένους. Το στερεό αυτό ονομάζεται αυτοημιαγωγός (Intrinsic conductor).

Τη μεγαλύτερη εφαρμογή στην καταλυτική τεχνολογία βρίσκουν οι ημιαγωγοί που βασίζονται σε στάθμες ενέργειας που δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στο κρύσταλλο ή προσμίξεις στο πλέγμα. Οι ημιαγωγοί αυτοί διακρίνονται σε δύο τύπους :το n-ημιαγωγό και το p-ημιαγωγό. Στους ημιαγωγούς τύπου n δημιουργείται μια στάθμη δότη που βρίσκεται σε μικρή απόσταση από την κενή ζώνη αγωγιμότητας λόγω περίσσειας θετικών ιόντων ή έλλειψη αρνητικών ιόντων ή πρόσμιξη κατιόντος μεγαλύτερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου. Σε αντίθεση στους p-ημιαγωγούς δημιουργείται μια στάθμη δέκτη σε μικρή απόσταση από τη ζώνη σθένους λόγω περίσσειας αρνητικών ιόντων ή έλλειψη θετικών ιόντων ή πρόσμιξη κατιόντος μικρότερου σθένους σε πλέγμα οξειδίου. Όσον αφορά στη στάθμη Fermi στους n-ημιαγωγούς, βρίσκεται ανάμεσα στη στάθμη δότη και της ζώνης αγωγιμότητας, σε αντίθεση στους p-ημιαγωγούς όπου βρίσκεται μεταξύ της στάθμης δέκτη και της ζώνης σθένους (σχήμα 1.2.5) [130, 134]. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων που παρουσιάζεται κατά την καταλυτική αντίδραση γίνεται με τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, όσον αφορά στους n-ημιαγωγούς και με τη δημιουργία θετικών οπών που σχηματίζονται στη ζώνη σθένους όσον αφορά στους p-ημιαγωγούς [130].



Σχήμα 1.2.5 :Σχηματική απεικόνιση των ημιαγωγών τύπου n (α) και p (β)

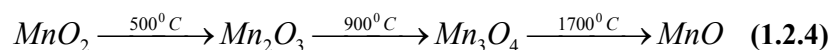
Θα πρέπει να γνωρίζουμε ότι η οξειδωτική βαθμίδα παίζει μεγάλο ρόλο στον τύπο αγωγιμότητας. Κατά τη μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης ο τύπος της ημιαγωγιμότητας μεταβάλλεται. Αυτό είναι ένα πολύ ενδιαφέρον σημείο όσον αφορά τα οξείδια του μαγγανίου γιατί όπως είναι γνωστό το μαγγάνιο παρουσιάζει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις. Ακόμα κάτι το οποίο ενδιαφέρει την κατάλυση είναι το γεγονός ότι στις συνθήκες κατάλυσης ο τύπος της ημιαγωγιμότητας μπορεί να μεταβάλλεται. Σε κάποιες περιπτώσεις το επιφανειακό στρώμα και το εσωτερικό ενός οξειδίου έχουν διαφορετικά είδη ημιαγωγιμότητας κατά τη διάρκεια της κατάλυσης.

Κατά κανόνα τα οξείδια μεγάλου σθένους τείνουν να υποστούν αναγωγή που οδηγεί στην εμφάνιση περίσσειας μετάλλου στο πλέγμα με αποτέλεσμα την εμφάνιση n-ημιαγωγιμότητας, ενώ τα οξείδια μικρότερης οξειδωτικής κατάστασης έχουν την τάση να οξειδωθούν μερικώς με αποτέλεσμα την περίσσεια οξυγόνου και την εμφάνιση p-ημιαγωγιμότητας [130].

1.2.5.3 Χρήση των Οξειδίων Του Μαγγανίου στην Κατάλυση

Τα οξείδια του μαγγανίου ως γνωστό είναι ενεργοί καταλύτες για πολλές αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής [116]. Επίσης έχει προταθεί η εφαρμογή των οξειδίων του μαγγανίου ως συστατικών αποθήκευσης οξυγόνου για τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Πρόσφατα οι Chang και McCurty έδειξαν ότι η συμπεριφορά του οξειδίου του μαγγανίου όσον αφορά την προσρόφηση και εκρόφηση είναι καλύτερη από αυτή του οξειδίου του δημητρίου [112, 114, 118, 135, 136]. Οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του οξειδίου του μαγγανίου παίζουν το ρόλο κλειδί για τις διάφορες εφαρμογές του [135].

Κατά την οξείδωση του CH₄ τα οξυγόνα του πλέγματος μειώνονται. Έτσι, το οξείδιο του μαγγανίου μπορεί να οξειδώσει το CH₄ απουσία του O₂ στην αέρια φάση. Για τα οξείδια του μαγγανίου οι πιο σημαντικές φάσεις και οι θερμοκρασίες μετάβασης είναι οι εξής [92, 97, 98, 95, 112, 137, 138] :



Η διαδικασία αναγωγής των οξειδίων του μαγγανίου είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός πολλών σταδίων. Η θερμοκρασία κάθε σταδίου εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής, τις δομικές ιδιότητες των οξειδίων και τις λειτουργικές παράμετρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής [139]. Όπως προαναφέρθηκε τα οξείδια του μαγγανίου είναι πολύ σημαντικά υλικά λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών όπως ως καταλύτες και ηλεκτροχημικά υλικά [83, 84].

Το 1820 ο Dobereiner είχε αναγνωρίσει την καταλυτική ενεργότητα του MnO_2 στην αποσύνθεση του υπερχλωρικού καλίου σε υδατικά διαλύματα. Επίσης τα οξειδία του μαγγανίου έγιναν πολύ γνωστά για την ενεργότητα τους στην αποσύνθεση του H_2O_2 . Εκτός από αυτές τις αντιδράσεις υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που καταλύονται από τα καθαρά οξειδία του μαγγανίου που είναι οι εξής [87, 106, 116, 140-143]:

- (1) οξείδωση του CO [97, 112, 122, 144]
- (2) αποσύνθεση των NO_x [87, 91, 109, 121, 122, 145-147 (a)+(β)]
- (3) αποσύνθεση του O_3 [96]
- (4) οξείδωση CH_3OH , CH_3CH_2OH [135, 148] αιθυλενίου, αμμωνίας
- (5) καταλυτική καύση μεθανίου και ασταθών οργανικών ενώσεων (VOC) [97, 136, 149, 150]
- (6) υδρογόνωση του αιθυλενίου
- (7) εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) του NO με NH_3 [84, 147, 151-162]. Σύμφωνα με τον Karpeijn και τους συνεργάτες του, εισηγήθηκαν ότι η αντίδραση προχωρεί με προσρόφηση της NH_3 πάνω στις όξινες θέσεις Lewis όπου ακολουθείται η μερική αφαίρεση H αποδίδοντας επιφανειακά είδη NH_2 . Αυτά τα είδη θα αντιδράσουν στη συνέχεια με το NO που έχει προσροφηθεί χαλαρά ή είναι στην αέρια φάση, πιθανόν στην οκταεδρική θέση Mn^{3+} η οποία συγκρατεί ένα μόριο NO και ένα μόριο NH_3/NH_2 αποδίδοντας τα προϊόντα αντίδρασης [154, 157, 159]. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη διεργασία η αντίδραση SCR προχωρεί σύμφωνα με δύο μηχανισμούς δηλαδή ανάμεσα στα προσροφημένα είδη NH_2 και στο NO στην αέρια φάση (μηχανισμός Eley-Rideal) και μεταξύ των προσροφημένων ειδών NH_2 με τα προσροφημένα νιτρώδη είδη (μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood) [159].
- (8) απομάκρυνση του H_2S
- (9) αποσύνθεση του N_2O [163]

Επίσης τα οξειδία κυρίως του Mn(II) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες στην οζονόλυση κάποιων ρυπαντών όπως το οξαλικό οξύ. Ο ρόλος του Mn(II) για το οξαλικό οξύ σε pH 4 είναι να αλληλεπιδράσει με το όζον και να δημιουργήσει το Mn(III) ή το Mn(IV) ταυτόχρονα με τις ρίζες OH οι οποίες μπορούν να δράσουν επίσης ως οξειδωτικοί παράγοντες. Οι διάφοροι ερευνητές πρότειναν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του οξαλικού οξέος και των επιφανειακών ειδών Mn(II) οδηγούν στο σχηματισμό του Mn(III) και του CO_2 . Το όζον χρησιμοποιείται για την επανοξείδωση του Mn(II) σε Mn(III), IV [164].

Ένα από τα οξειδία του μαγγανίου είναι το Mn_3O_4 που έχει χρησιμοποιηθεί ως η κύρια πηγή των υλικών σιδηρίτη το οποίο χρησιμοποιείται στις ηλεκτρονικές τεχνολογίες

και στις τεχνολογίες πληροφόρησης [112, 121, 144, 165, 166]. Αυτό το οξειδίο πέραν από αυτό, παρουσιάζει ενδιαφέρον ως ενεργός καταλύτης για την οξείδωση του μεθανίου [113, 117, 121, 165] ή την αναγωγή του νιτροβενζενίου [89-91, 111]. Αρχικά προτάθηκε ότι η αντίδραση αυτής της εκλεκτικής αναγωγής περιγράφεται από ένα οξειδοαναγωγικό μηχανισμό, όπου το μόριο νιτροβενζενίου εισάγει ένα από τα άτομα οξυγόνου στις κενές θέσεις οξυγόνου του πλέγματος Mn_3O_4 , με αποτέλεσμα να ανάγεται εκλεκτικά σε νιτροζοβενζένιο [89, 167]. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, η καταλυτική δραστηριότητα του Mn_3O_4 συνδέεται με την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά [89]. Επίσης, βρέθηκε ότι είναι αποτελεσματικός και φθηνός καταλύτης για περιορισμό εκπομπής των εκπομπών NO_x και CO [116, 168].

Οι Kapteijn και οι άλλοι ανέφεραν ότι το MnO_2 εμφανίζει την υψηλότερη ενεργότητα ανά μονάδα επιφάνειας και ακολουθούν το Mn_5O_8 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 και MnO . Επίσης το Mn_2O_3 προτιμάται για την SCR λόγω της μεγάλης εκλεκτικότητας έναντι του σχηματισμού του N_2 . Εκτός όμως από τα πλεονεκτήματα των οξειδίων του μαγγανίου για τη χρήση τους ως deNO_x καταλύτες υπάρχουν κάποιες δυσκολίες που είναι η παρασκευή τους και το κόστος τους [87].

Σε πρόσφατες μελέτες διαφορετικά πολύμορφα του MnO_2 και Mn_3O_4 βρέθηκε ότι είναι ενεργοί και σταθεροί καταλύτες για την καύση των οργανικών ενώσεων σε θερμοκρασίες της τάξης 373-773 K. Επίσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1173 K το Mn_3O_4 είναι μια μετασταθής φάση στο αέρα, ενώ το MnO_2 μπορεί να είναι μόνο σταθερό σε πολύ υψηλές πιέσεις οξυγόνου, με αποτέλεσμα και τα δύο αυτά συστατικά τείνουν να μετατραπούν στη σταθερή μορφή Mn_2O_3 στο αέρα στο εύρος θερμοκρασιών 373-1173 K σε ατμοσφαιρική πίεση. Ως εκ τούτου υπάρχει ενδιαφέρον στη μελέτη και της μορφής Mn_2O_3 για τη χρήση του στην κατάλυση. Τόσο το Mn_2O_3 όσο και το Mn_3O_4 μπορούν να απορροφούν οξυγόνο και να δρουν σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, όπως οι ημιαγωγοί τύπου-p. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα του κατιόντος Mn να παίρνει την τετρασθενή κατάσταση [169]. Δηλαδή τα οξείδια αυτά του μαγγανίου παρουσιάζουν ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου.

Οι καταλυτικές ιδιότητες αποδίδονται στην ικανότητα του μαγγανίου να σχηματίζει οξείδια με ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ή MnO) και στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Λόγω της ασταθής οξειδωτικής κατάστασης, το μαγγάνιο είναι ικανό να παίζει το ρόλο είτε ως αναγωγικό μέσο ($Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3+} - e^- \rightarrow Mn^{4+}$) ή ως οξειδωτικό μέσο ($Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$), δρώντας και στις δύο περιπτώσεις ως ενεργό συστατικό του οξειδοαναγωγικού συστήμα [170].

1.2.6 Μέθοδοι Παρασκευής Οξειδίων του Μαγγανίου

Μέχρι τώρα, μικρο- και μεσοπορώδη οξειδία του μαγγανίου παρασκευάστηκαν μέσω πολλών μεθόδων. Ανάμεσα σε αυτά τα υλικά τα μεσοπορώδη οξειδία του μαγγανίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της πορώδους δομής τους, της μεγάλης επιφάνειας και των μοναδικών επιφανειακών ιδιοτήτων οι οποίες μπορούν να μειώσουν τις αποστάσεις διάχυσης της στερεάς κατάστασης και να μεγιστοποιήσουν το κλάσμα της διεπιφάνειας βελτιώνοντας την ηλεκτροχημική και καταλυτική συμπεριφορά των οξειδίων του μαγγανίου [104].

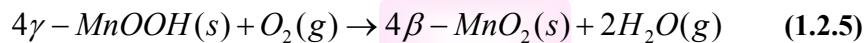
Σύμφωνα με τον Hong και τους συνεργάτες του, τα μεσοπορώδη οξειδία μαγγανίου ως ημιαγωγοί μεικτού σθένους, μπορούν να παρασκευαστούν από $\text{Mn}(\text{OH})_2$ με ακετυλοτριμεθυλοβρωμίδιο (CTAB) ως τασιενεργό. Νέα κolloειδή σωματίδια οξειδίου του μαγγανίου παρασκευάστηκαν προσφάτως από την αναγωγή του υπερμαγγανικού άλατος τετραακυλαμμωνίου, αλλά και με τη χρήση μη-ιοντικού τασιενεργού κατά τη διαδικασία λύματος-πηκτώματος [104].

Τα οξειδία του μαγγανίου με διαφορετικές δομές (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4) συνήθως παρασκευάζονται σε ποικίλες συνθήκες θερμοκρασίας κάποιων πρόδρομων αλάτων. Επίσης μπορούν να παρασκευαστούν αν μεταβληθεί η θερμοκρασία αλλά και η ατμόσφαιρα που γίνεται η πύρωση δηλαδή κάτω από υδρογόνο, οξυγόνο, αέρα, αδρανές συνθήκες [109].

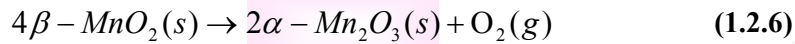
Μέχρι τώρα διαφορετικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή νάνο-υλικών. Ανάμεσα σε αυτές τις μεθόδους, οι μέθοδοι που βασίζονται στο διάλυμα θεωρούνται ως οι πιο αποδοτικοί τρόποι για τον έλεγχο της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των υλικών [121]. Προσφάτως η σύνθεση μονοδιάσπαρτων νάνο-δομών έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ότι οι μονοδιάσπαρτες δομές έχουν δυναμικές εφαρμογές σε πάρα πολλούς τομείς συμπεριλαμβανομένου την κατάλυση, στα ηλεκτρονικά και φωτοηλεκτρονικά με αποδόσεις οι οποίες προβλέπονται να είναι καλύτερες [116]. Πάρα πολλές προσπάθειες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μονοδιάσπαρτων δομών οξειδίων του μαγγανίου. Ο Yang και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μια απλή συνθετική προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νάνο-ραβδών οξειδίου του μαγγανίου, όπου $\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ και Mn_3O_4 , παρατηρήθηκαν αντίστοιχα, διαμέσου της πύρωσης του $\gamma\text{-MnOOH}$ σε αέρα ή κάτω από ροή αζώτου [116]. Όταν οι πυρώσεις διεξάγονται στον αέρα από τους 250 μέχρι 1050 °C, η πρόδρομη ένωση $\gamma\text{-MnOOH}$ υφίσταται αλλαγές από $\gamma\text{-MnOOH}$ σε $\beta\text{-MnO}_2$ και στη συνέχεια σε $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ με τελικό προϊόν το Mn_3O_4 . Όταν η πύρωση των ραβδών $\gamma\text{-MnOOH}$ διεξάγεται κάτω από ροή αζώτου, το $\gamma\text{-MnOOH}$ μπορεί απευθείας να μετατρέπεται σε Mn_3O_4 σε πιο χαμηλές

θερμοκρασίες από 500 °C. Οι διαδικασίες αυτές δίνονται από τις πιο κάτω αντιδράσεις [116]:

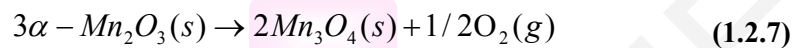
(1) Οξείδωση του γ -MnOOH σε β -MnO₂ στον αέρα στους 250-550 °C



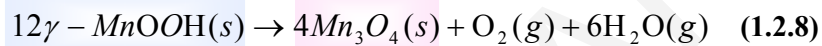
(2) Αποσύνθεση του β -MnO₂ σε α -Mn₂O₃ στους 550-900 °C



(3) Περαιτέρω αποσύνθεση του α -Mn₂O₃ σε Mn₃O₄ σε θερμοκρασία πάνω από 900 °C



(4) Αποσύνθεση του γ -MnOOH σε Mn₃O₄ σε θερμοκρασία τήξης κάτω από ροή αζώτου



Το Mn₃O₄ λόγω της ευρείας χρήσης και σταθερότητας του, πάρα πολλές αναφορές εστιάζονται στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων για τη σύνθεση του Mn₃O₄ με διαφορετικές μορφολογίες [111, 171]. Γενικά, στερεά Mn₃O₄ παρασκευάζονται με θέρμανση οξειδίων μαγγανίου όπως MnO₂ και Mn₂O₃ ή υδροξειδία μαγγανίου, ανθρακικά, νιτρικά και θειικά άλατα μαγγανίου περίπου στους 1000 °C στον αέρα [91, 99, 113, 117, 121, 122, 171, 172]. Οι μέθοδοι όμως που βασίζονται στην πύρωση έχουν την τάση να σχηματίζουν σκληρά στερεά με μεγάλα σωματίδια [91, 121, 122]. Μια άλλη συμβατική διαδικασία για τη σύνθεση του Mn₃O₄ είναι η μέθοδος θέρμανσης του διαλύτη, η οποία συνήθως περιλαμβάνει οργανικό διαλύτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης ή για μεγάλο χρονικό διάστημα [90, 113, 117, 122]. Οι υδροθερμικές τεχνικές και οι θερμικές τεχνικές με διαλύτη είναι ανάμεσα στις πιο υποσχόμενες χημικές πορείες για τη σύνθεση νανοκρυσταλλιτών σε θερμοκρασία κάτω από 250 °C [122]. Το πιο ευκρινές πλεονέκτημα αυτής της ήπιας διαδικασίας είναι ότι περιλαμβάνει την παρασκευή στερεού μεγάλης κρυσταλλικότητας με στενή κατανομή μεγέθους κόκκων και μεγάλη καθαρότητα χωρίς καμία μετέπειτα επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα οι ιδιότητες σωματιδίου όπως η μορφολογία και το μέγεθος μπορούν να ελεγχθούν κατά τη διαδικασία αυτή [122]. Από το Zhang και τους συνεργάτες του χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος θέρμανσης του διαλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες για την σύνθεση νάνο-σωματιδίων Mn₃O₄ βασιζόμενοι στην αντίδραση του KMnO₄ με περίσσεια CH₃OH ή CH₃CH₂OH όπου οι δύο αυτές αλκοόλες θεωρούνται και ως αναγωγικά μέσα αλλά και ως διαλύτες στους 80-170 °C [91].

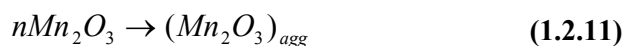
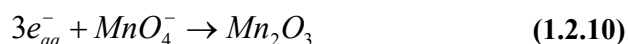
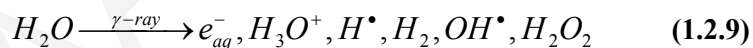
Προσφάτως ο Park και οι συνεργάτες του αναφέρθηκαν στη σύνθεση μονοδιάσπαρτων, ελεγχόμενου μεγέθους νανοσωματιδίων Mn_3O_4 με θερμική αποσύνθεση της πρόδρομης ένωσης $Mn(CH_3COO)_2$ μέσα σε oleyamine κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα κυρίως αργού στους 150-250 $^{\circ}C$ [113, 172]. Σύμφωνα με το Wang και τους συνεργάτες του κατάφεραν να συνθέσουν σωματίδια με σφαιρικές κοιλότητες Mn_3O_4 με πύρωση των πρόδρομων ενώσεων $MnCO_3$ [111]. Επίσης στη βιβλιογραφία αναφέρονται και άλλες συνθετικές πορείες για την παρασκευή του Mn_3O_4 όπως είναι η σύνθεση με τη χρήση γ-ακτινοβολίας του θεικού μαγγανίου ($MnSO_4 \cdot H_2O$) καθώς και η μέθοδος καταβύθισης του νιτρικού μαγγανίου ($Mn(NO_3)_2$) σε μέτρια θερμοκρασία [117]. Σύμφωνα με τον Gibot και τους συνεργάτες του ο αουσμανίτης μπορεί να παρασκευαστεί σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας μεταλλικό άλας και υδραζίνη ως πρόδρομες ενώσεις και αναγωγικά μέσα, αντίστοιχα [117].

Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα οξειδία του μαγγανίου και συγκεκριμένα MnO_2 εξαρτώνται από τις παραμέτρους όπως η μορφολογία της σκόνης, η κρυσταλλική δομή και η πυκνότητα του υλικού. Η διαδικασία λύματος-πηκτώματος προσφέρει μια εναλλακτική πορεία για την σύνθεση σκονών οξειδίου και βασίζεται στις αντιδράσεις πολυμερισμού από τα πρόδρομα μόρια. Επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της μορφολογίας και της δομής των στερεών σωματιδίων. Η χημεία της διαδικασίας sol-gel στα υδατικά διαλύματα βασίζεται στην υδρόλυση και συμπύκνωση των μεταλλικών ιόντων. Η υδροξυλίωση συνήθως επιτυγχάνεται μέσω της τροποποίησης του pH είτε προσθέτοντας βάση για την ελάττωση του σθένους των ενυδατωμένων κατιόντων ή με οξύ για αύξηση του σθένους των οξοανιόντων [124]. Η συμπύκνωση ακολουθείται μέσω του μηχανισμού olation ή oxolation οδηγώντας στο σχηματισμό του δικτύου του οξειδίου ή υδροξειδίου. Ένα από τα προβλήματα για τη σύνθεση του MnO_2 με sol-gel είναι η έλλειψη σταθερών πρόδρομων ενώσεων Mn(IV) μέσα σε υδατικά διαλύματα. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί εκτελώντας την υδροξυλίωση μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων αντί οξοβασικών αντιδράσεων. Η πρόδρομη ένωση του μαγγανίου είναι ένα διαλυτό άλας στο οποίο η οξειδωτική κατάσταση του Mn είναι διαφορετική από τέσσερα. Έτσι κατά τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται in situ τα διαλυτά είδη Mn(IV) που παρατηρούνται μέσω αντιδράσεων οξείδωσης ή αναγωγής. Μια από τις πιο κοινές μεθόδους σύνθεσης είναι η ανάμειξη μια ανόργανης πρόδρομης ένωσης όπως το $KMnO_4$ με αναγωγικές ενώσεις μέσα σε αλκαλικά ή όξινα μέσα [124]. Επίσης σύμφωνα με το Zhang και τους συνεργάτες του επιτυγχάνεται σύνθεση τους MnO_2 και $MnOOH$ υδροθερμικά με τη χρήση αλάτων αμμωνίου ως αναγωγικά μέσα. Αρχικά με τη μέθοδο αυτή σχηματίζεται $MnOOH$

υδροθερμικά με αναγωγή του KMnO_4 με NH_4Cl . Στη συνέχεια λαμβάνεται το $\beta\text{-MnO}_2$ με πύρωση του MnOOH σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία $350\text{ }^\circ\text{C}$ [174].

Επίσης ένα άλλο πολύ σημαντικό οξειδίο μαγγανίου είναι το Mn_2O_3 λόγω των πολλών εφαρμογών που βρίσκει έτσι πάρα πολλές αναφορές έχουν εστιαστεί στις διάφορες προσεγγίσεις για τη σύνθεση του οξειδίου αυτού [110]. Παραδοσιακά το Mn_2O_3 παρασκευάζεται με πύρωση του MnO_2 στον αέρα στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ [114]. Σφαιρικά ή κυβικά σωματίδια $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ παρατηρούνται στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ μέσω αποσύνθεσης των πρόδρομων ενώσεων MnCO_3 [114]. Ινώδης μορφολογίες Mn_2O_3 μπορούν να παρασκευαστούν με πύρωση του $\gamma\text{-MnO}_2$ με τις μορφές νανοκαλωδίων σε θερμοκρασίες πάνω από $600\text{ }^\circ\text{C}$ [110, 175]. Ο Yuan και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ με τη μορφολογία νανοράβδων με υδροθερμική επεξεργασία του MnO_2 με αμμωνία [115]. Η τετραγωνική δομή $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ πρόσφατα παρασκευάστηκε από πάρα πολλές μεθόδους όπως η χημική οξείδωση του Mn^{2+} με H_2O_2 σε αλκαλικό μέσο [144], αναγωγή του KMnO_4 με υδραζίνη, και με γ -ακτινοβολία του διαλύματος KMnO_4 [166]. Σύμφωνα με τους Liu et. al με τη χρήση της γ -ακτινοβολίας παρασκευάζονται σκόνες μετάλλων σε νάνο-μέγεθος. Στη συγκεκριμένη διαδικασία δεν χρησιμοποιείται αναγωγικό μέσο σε θερμοκρασία δωματίου. Η γ -ακτινοβολία προκαλεί το σχηματισμό ηλεκτρονίων στην υγρή κατάσταση τα οποία διαδοχικά ανάγουν τα ιόντα μετάλλου σε χαμηλότερου σθένους ιόντα.

Η πυρηνογένεση και ανάπτυξη γίνονται διαδοχικά και σχηματίζονται τα νανοσωματίδια [166]:



Όλες αυτές οι μέθοδοι αποδίδουν άμορφα οξείδια μαγγανίου και απαιτείται αρκετά μεγάλη θερμοκρασία για κρυστάλλωση τους. Για αυτό το λόγο σύμφωνα με το He και τους συνεργάτες του προτάθηκε η θερμική αναγωγή του MnO_2 με αιθανόλη [112]. Αυτή η μέθοδος είναι ίδια με τη γνωστή υδροθερμική μέθοδο, εκτός από το γεγονός ότι οργανικός διαλύτης αντικαθιστά το νερό. Κατά τη διαδικασία αυτή τα μεγέθη του σωματιδίου και η κατανομή τους, η ομοιογένεια και μορφολογία των υλικών ελέγχεται κατά τη μέθοδο αυτή [112].

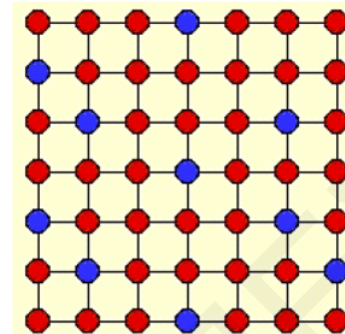
Όπως φαίνεται η μέθοδος παρασκευής είναι πολύ σημαντική για την παραγωγή οξειδίων του μαγγανίου με συγκεκριμένη δομή αφού η επιλογή της μεθόδου επηρεάζει την μορφολογία των υλικών και τις επιφανειακές ιδιότητες και κατ' επέκταση τις καταλυτικές ιδιότητες τους και την ευρεία χρήση τους.

1.3 Στερεά Διαλύματα

1.3.1 Γενικά

Τα στερεά διαλύματα συναντώνται συχνά στα κρυσταλλικά υλικά. Βασικά, το στερεό διάλυμα είναι μια ομογενής κρυσταλλική δομή, η οποία παρουσιάζει μεταβλητή σύσταση αφού μερικές θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα καταλαμβάνονται από διαφορετικά ιόντα (σχήμα 1.3.1).

Συχνά συγκεκριμένες ιδιότητες των υλικών αυτών όπως αγωγιμότητα, σιδηρομαγνητισμός τροποποιούνται με αλλαγή της σύστασης τους και έτσι με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται στερεά διαλύματα με χαρακτηριστικές ιδιότητες [176, 177].



A-20%B εννοεί ότι υπάρχει
20% πιθανότητα των ατόμων
B μέσα στο πλέγμα
A=κόκκινο, B=μπλε

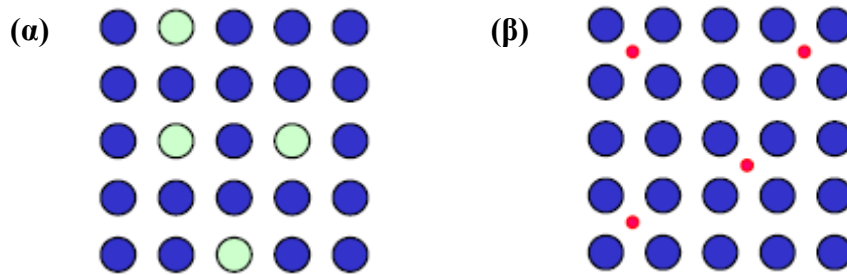
Σχήμα 1.3.1: Σχηματισμός στερεού διαλύματος AB

Τα απλά στερεά διαλύματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως όπου ένα άτομο ή ιόν εισάγεται άμεσα αντικαθιστώντας ένα άτομο ή ιόν ίδιου φορτίου και στα ενδοπλεγματικά στερεά διαλύματα, όπου τα εισαγόμενα είδη καταλαμβάνουν τις κενές θέσεις στη δομή του κρυστάλλου και κανένα από τα ιόντα ή άτομα αποχωρούν από τις υπάρχουσες θέσεις. Εκτός από αυτούς τους βασικούς τύπους, υπάρχουν και άλλοι πιο πολύπλοκοι μηχανισμοί σχηματισμού στερεών διαλυμάτων. Οι μηχανισμοί αυτοί προκύπτουν είτε με εισαγωγή ιόντων διαφορετικού φορτίου στη δομή είτε με συνδυασμό των πιο πάνω απλών μηχανισμών [176, 177]. Αυτά τα διαλύματα ονομάζονται στερεά διαλύματα ατελειών και δημιουργούνται όταν ένα ιόν μεγαλύτερου σθένους αντικαθιστά δύο ιόντα μικρότερου σθένους με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών ατομικών θέσεων και μεταβολή της σύστασης [178].

1.3.1.1 Στερεά Διαλύματα Αντικαταστάσεως

Ο σχηματισμός σειράς απλών στερεών διαλυμάτων αντικαταστάσεως γίνεται υπό προϋποθέσεις: κατά πρώτο, τα ιόντα τα οποία αντικαθίστανται μεταξύ τους πρέπει να έχουν το ίδιο φορτίο. Εάν δεν ισχύει κάτι τέτοιο, τότε παρατηρούνται άλλες δομικές αλλαγές όπως δημιουργία πλεγματικών κενών τα οποία χρειάζονται για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Το δεύτερο είναι ότι τα ιόντα που αντικαθιστούν τα ιόντα του στερεού πρέπει να έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος (σχήμα 1.3.2 (α)). Σύμφωνα με

πειραματικά αποτελέσματα, 15% διαφορά στις μεταλλικές ακτίνες είναι η μέγιστη επιτρεπτή για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων [176, 177].



Σχήμα 1.3.2: Σχηματισμός στερεού διαλύματος (α) αντικαταστάσεως και (β) ενδιάκενου

Εάν η διάφορα των ακτίνων των δύο ιόντων είναι <15% τότε η αντικατάσταση γίνεται με ευκολία, ενώ αν η διαφορά μεγέθους τους είναι 15-30%, μπορεί η αντικατάσταση να γίνει με κάποια όμως δυσκολία. Σε αντίθεση, αν η διαφορά αυτή ξεπερνά το 30% τότε η αντικατάσταση είναι εξαιρετικά δύσκολη [178].

Ο σχηματισμός στερεού διαλύματος εξαρτάται πάρα πολύ από τη θερμοκρασία. Έτσι στα συστήματα οξειδίων, τα στερεά διαλύματα συχνά σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αυτοί οι σχηματισμοί περιορίζονται ή πρακτικά δεν υπάρχουν [177]. Υπάρχει θερμοδυναμική εξήγηση για τη συμπεριφορά αυτή με τη θερμοκρασία. Για το σχηματισμό σταθερού στερεού διαλύματος πρέπει τα οξείδια να έχουν χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια από την αντίστοιχη του μίγματος φάσεων χωρίς το σχηματισμό στερεού διαλύματος. Η ελεύθερη αυτή ενέργεια εκφράζεται συνάρτησει δύο όρων, της ενθαλπίας και της εντροπίας σύμφωνα με την εξίσωση [177]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3.1)$$

Ο όρος της εντροπίας πάντοτε ευνοεί το σχηματισμό του στερεού διαλύματος. Αυτό γίνεται επειδή η εντροπία του στερεού διαλύματος, όπου οι δύο τύποι κατιόντων κατανέμονται τυχαία σε μια σειρά θέσεων μέσα στην κρυσταλλική δομή, είναι πολύ μεγαλύτερη από την εντροπία των αντίστοιχων μιγμάτων των δύο στοιχειομετρικών φάσεων. Ο όρος της ενθαλπίας μπορεί ή δεν μπορεί να ευνοήσει το σχηματισμό του στερεού διαλύματος. Εάν η ενθαλπία σχηματισμού είναι αρνητική τότε ο σχηματισμός του στερεού διαλύματος ευνοείται και από τους δύο όρους, ενθαλπίας και εντροπίας και τα στερεά διαλύματα που σχηματίζονται είναι σταθερά σε όλες τις θερμοκρασίες. Εάν όμως η ενθαλπία είναι θετική, η ενθαλπία και η εντροπία επιδρούν με αντίθετο τρόπο. Σε κάποιες περιπτώσεις ο όρος ενθαλπίας κυριαρχεί στην ελεύθερη ενέργεια σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να μη σχηματίζονται στερεά διαλύματα σε ευρεία περιοχή

συστάσεων. Με αύξηση της θερμοκρασίας, ο όρος $T\Delta S$ αυξάνει μέχρι αυτή η θερμοκρασία να αντισταθμίσει τη θετική τιμή της ενθαλπίας. Στην περίπτωση αυτή, τα στερεά διαλύματα ευνοούνται από τις υψηλές θερμοκρασίες [177].

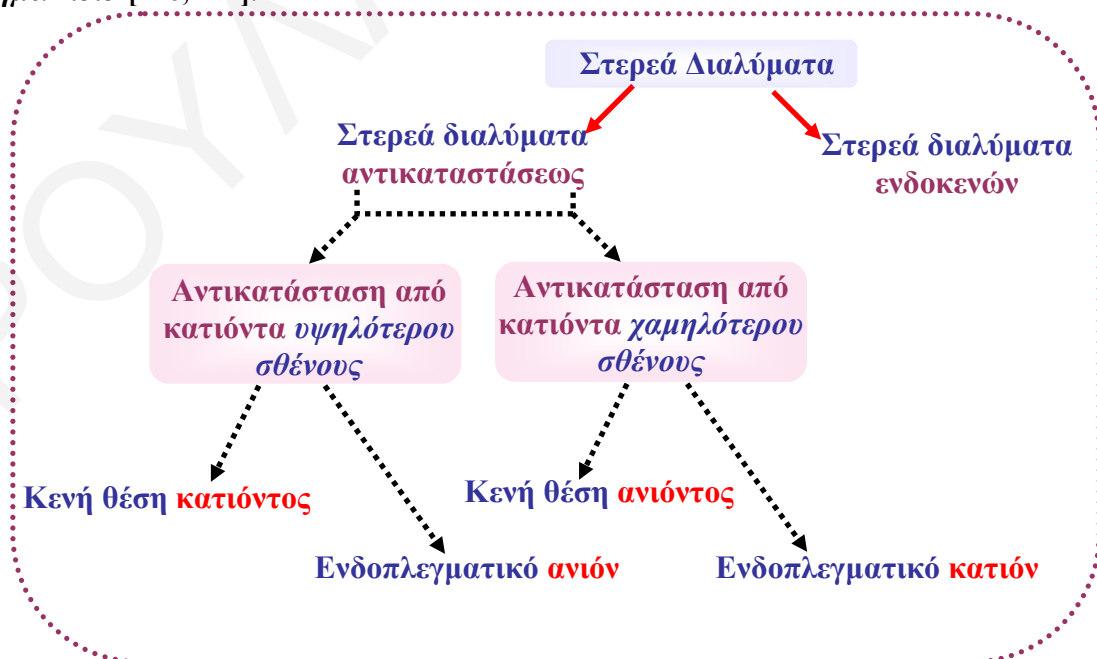
Περίληπτικά, τα ιόντα με παρόμοιο μέγεθος αντικαθιστούν το ένα το άλλο εύκολα και σχηματίζονται στερεά διαλύματα ευρείας περιοχής συστάσεων σε όλες τις θερμοκρασίες. Η ενθαλπία ανάμειξης ιόντων με παρόμοιο μέγεθος είναι κατάλληλη όταν είναι μικρή και η οδηγούσα δύναμη για το σχηματισμό του στερεού διαλύματος είναι η αύξηση της εντροπίας. Με ιόντα τα οποία διαφέρουν σε μέγεθος κατά 15-20%, τα στερεά διαλύματα μπορούν να σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η εντροπία σχηματισμού στερεού διαλύματος είναι ικανή να αντισταθμίσει τον θετικό όρο της ενθαλπίας. Με ιόντα τα οποία διαφέρουν σε μέγεθος μεγαλύτερο από 30%, τα στερεά διαλύματα δεν αναμένεται να σχηματιστούν σε σημαντικό βαθμό [177].

1.3.1.2 Στερεά Διαλύματα Ενδοπλεγματοικών Κενών

Πάρα πολλά μέταλλα σχηματίζουν στερεά διαλύματα ενδοπλεγματοικών κενών κατά τα οποία στα μικρά άτομα όπως είναι το υδρογόνο, άνθρακα, το άζωτο και άλλα μπορούν να εισαχθούν στις κενές θέσεις εντός της κρυσταλλική δομής (σχήμα 1.3.2 (β)) [176,177].

1.3.1.3 Μηχανισμοί πιο Πολύπλοκων Στερεών Διαλυμάτων

Στο σημείο αυτό θα γίνει ανασκόπηση της αντικατάστασης κατιόντων με σημαντική διαφορά φορτίου. Υπάρχουν τέσσερις δυνατότητες οι οποίες δίνονται στο σχήμα 1.3.3 [176, 177].



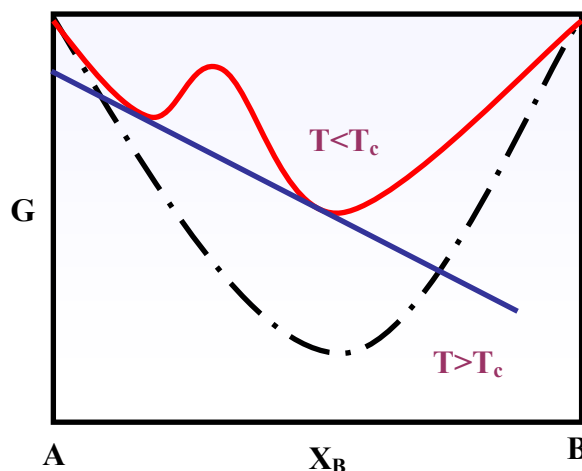
Σχήμα 1.3.3: Μηχανισμοί δημιουργίας πολύπλοκων στερεών διαλυμάτων [176, 178]

Εάν το κατιόν το οποίο πρόκειται να αντικατασταθεί έχει χαμηλότερο φορτίο από αυτό του κατιόντος το οποίο αντικαθιστά, χρειάζονται επιπρόσθετες αλλαγές για διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Ένας τρόπος, είναι η δημιουργία κενών θέσεων κατιόντος αντικαθιστώντας περισσότερα κατιόντα [176, 177]. Για παράδειγμα ο μηχανισμός σχηματισμού στερεού διαλύματος NaCl και CaCl₂ περιλαμβάνει την αντικατάσταση δύο ιόντων Na⁺ από ένα ιόν Ca²⁺, με συνέπεια η μια θέση Na⁺ να μένει κενή.

Ένας άλλος μηχανισμός κατά τον οποίο το κατιόν με το υψηλότερο φορτίο μπορεί να αντικαταστήσει κατιόν χαμηλότερου φορτίου είναι η ταυτόχρονη δημιουργία ενδοπλεγματικών ανιόντων. Αυτός ο μηχανισμός δεν είναι πολύ συνηθισμένος σε σύγκριση με τον προηγούμενο που περιλαμβάνει τη δημιουργία κενής θέσης κατιόντος, επειδή οι περισσότερες δομές δεν έχουν ενδοπλεγματικές θέσεις οι οποίες να είναι αρκετά μεγάλες για να προσαρμόσουν επιπρόσθετα ανιόντα.

Στην περίπτωση τώρα όπου το κατιόν που πρόκειται να αντικατασταθεί έχει υψηλότερο φορτίο από το κατιόν που πρόκειται να το αντικαταστήσει, η ισορροπία του φορτίου μπορεί να διατηρηθεί δημιουργώντας είτε κενές θέσεις ανιόντος ή ενδοπλεγματικά κατιόντα. Τα πιο γνωστά παραδείγματα για τις κενές θέσεις ανιόντος λαμβάνει χώρα στις δομές τύπου φθορίτη και συγκεκριμένα με οξείδια όπως η ζιρκόνια, ZrO₂.

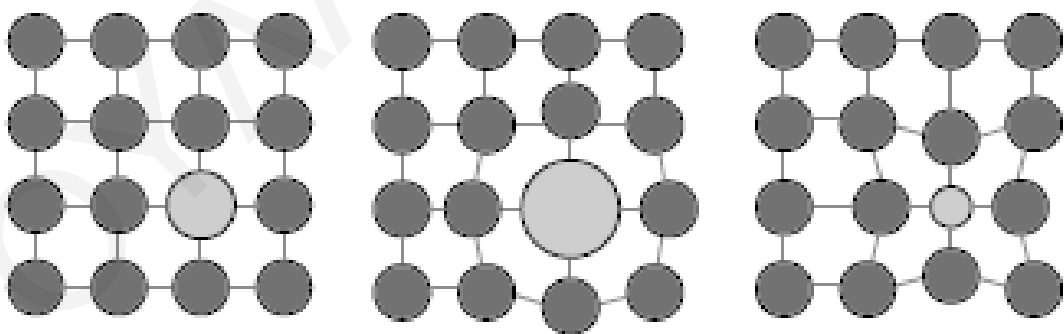
Ένας εναλλακτικός μηχανισμός είναι η δημιουργία ενδοπλεγματικών κατιόντων την ίδια στιγμή που το κατιόν με χαμηλότερο φορτίο αντικαθιστά το κατιόν με χαμηλότερο φορτίο. Αυτός, είναι ένας συνήθης μηχανισμός αντικατάστασης και λαμβάνει χώρα όταν οι ενδοπλεγματικές θέσεις έχουν τα κατάλληλα μεγέθη για την προσαρμογή των επιπρόσθετων κατιόντων [176, 177]. Ένα στερεό διάλυμα με δεδομένη σύσταση θα είναι σταθερό, μόνο εάν η ελεύθερη ενέργεια είναι μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια που παρουσιάζει αντίστοιχο μηχανικό μίγμα [179].



Σχήμα 1.3.4: Αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης ισοδομικών συστημάτων

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως η ελεύθερη ενέργεια της ανάμειξης συνίσταται από τον όρο της ενθαλπίας (γενικά είναι θετική και αποσταθεροποιεί) και από τον όρο της εντροπίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται από το **σχήμα 1.3.4**, η απλή φάση είναι σταθερή σε όλο το εύρος συστάσεων, ενώ σε χαμηλότερη θερμοκρασία, η περιοχή διαμορφώνεται όπου το σύστημα μπορεί να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια με το διαχωρισμό σε δύο φάσεις, όπου οι συστάσεις δίνονται από τα σημεία που εφάπτονται. Το αποτέλεσμα είναι να παρατηρείται πλήρης αναμιξιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες όπου ο όρος $T\Delta S$ υπερτερεί ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μη αναμιξιμότητα. Στην περιοχή μεταξύ των δύο ελαχίστων στην καμπύλη, όχι μόνο η απλή φάση είναι μετασταθής, αλλά μπορεί επίσης να μειώσει τη στιγμιαία ενέργεια με τη διακύμανση της σύστασης. Η συγκεκριμένη περιοχή ονομάζεται μετασταθής και παίζει σημαντικό ρόλο στην ισορροπία φάσης και στους μηχανισμούς αποσύνθεσης των αντιδράσεων στερεάς κατάστασης [179].

Για ισοδομικά συστήματα τέσσερις κύριοι παράγοντες επιδρούν στη σταθερότητα του στερεού διαλύματος: (1) η διαφορά του μεγέθους των ατόμων. Αυτός είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας αφού η μεγάλη διαφορά στο μέγεθος των ατόμων έχει ως συνέπεια τη δημιουργία ενέργειας τάσης στο πλέγμα, η οποία είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεγέθους και προκαλείται διαστροφή του πλέγματος (**σχήμα 1.3.5**) [179, 180], (2) το φορτίο των ατόμων, (3) η ομοιοπολικότητα και (4) όμοιες ηλεκτροαρνητικότητες του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας [179].



Σχήμα 1.3.5 : Διαστροφή πλέγματος με εισαγωγή κατιόντος μεγαλύτερου ή μικρότερου μεγέθους κατιόντος

Πληροφορίες για τη σύσταση των στερεών διαλυμάτων μπορούν να ληφθούν από τις ενδοατομικές αποστάσεις d που υπολογίζονται από τις τεχνικές περίθλασης ακτινών-Χ [176, 177, 180]. Συνήθως η μοναδιαία κυψελίδα διαστέλλεται εάν μικρό ιόν αντικαθίσταται από ένα μεγαλύτερο και το αντίστροφο. Από το νόμο του Bragg, αύξηση των παραμέτρων της μοναδιαίας κυψελίδας οδηγεί στην αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων, με αποτέλεσμα την μετακίνηση των κορυφών σε χαμηλότερες τιμές 2θ [176, 177].

1.4 Μεικτά Οξειδία Δημητρίου-Μαγγανίου

1.4.1 Γενικά

Όπως έχει προαναφερθεί τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες σε διάφορες αντιδράσεις οξειδωσης και κυρίως στην ολική οξειδωση του CO και υδρογονανθράκων. Παρόλο που είναι λιγότερο ενεργά από τα πολύτιμα μέταλλα είναι αρκετά σταθερά όταν βρίσκονται κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για να παρατηρηθεί μεγάλη καταλυτική καύση σε υψηλή θερμοκρασία [22]: (α) ενσωμάτωση της ενεργής φάσης που είναι οξείδιο μετάλλου μετάπτωσης μέσα σε ένα σταθερό υπόστρωμα και (β) χρήση σταθερής ενεργής φάσης εναποθετημένη πάνω σε ένα θερμικά σταθερό οξείδιο όπως οξείδιο Mn/Ce [22].

Ως γνωστό το οξείδιο του δημητρίου είναι ένα πολύ σημαντικό συστατικό γενικά στην κατάλυση αφού βρίσκει πάρα πολλές εφαρμογές. Ο συνδυασμός δύο στοιχείων όπως οξειδία Mn-Ce επηρεάζει την κινητικότητα του οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια λόγω της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ τους [181]. Γενικά η μετανάστευση του οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια των καταλυτών είναι μέγιστης σημασίας στις αντιδράσεις οξειδωσης όπου οι καταλύτες εκτίθενται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους οξειδωσης-αναγωγής [181, 182].

1.4.2 Κρυσταλλική Δομή και Οξειδοαναγωγικές Ιδιότητες (n)MnO_x-(1-n)CeO₂

Οι καταλυτικές ιδιότητες κάποιων οξειδίων και των παραγώγων στερεού διαλύματος εξαρτώνται κυρίως από τρεις παράγοντες: το μέγεθος του σωματιδίου, τη δομική παραμόρφωση και τη μη στοιχειομετρία των υλικών. Γενικά το μειωμένο μέγεθος του σωματιδίου του καταλύτη έχει ως συνέπεια την αύξηση της επιφάνειας και την αλλαγή της μορφολογίας τους, προωθώντας έτσι μεγαλύτερο αριθμό πιο ενεργών θέσεων. Ειδικά όταν το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται κάτω από 100 nm, τα υλικά γίνονται μια φάση σε μέγεθος νάνο όπου η πυκνότητα των ατελειών αυξάνει έτσι ώστε το 50% των ατόμων (μόρια) να τοποθετείται μέσα στους πυρήνες των ατελειών [183]. Η μεγάλη πυκνότητα των ατελειών της φάσης των υλικών αυτών προωθεί μεγάλο αριθμό από ενεργές θέσεις για την κατάλυση αερίου-στερεού, ενώ η μεγάλη διαχυτικότητα μέσω των ορίων της ενδοφάσης, προωθεί μεγαλύτερες κινητικότητες της ενεργοποίησης του καταλύτη και των αντιδράσεων. Οι στοιχειομετρικές ατέλειες όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου και η κινητικότητα τους πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι πολύ σημαντικά για τις οξειδοαναγωγικές μετατροπές των αερίων. Οι κενές θέσεις οξυγόνου μπορούν να δημιουργηθούν από τη μη στοιχειομετρική σύνθεση των οξειδίων των μετάλλων η οποία έχει είτε πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις ή μερική υποκατάσταση (doping) από άλλα κατιόντα με χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Η κινητικότητα των κενών θέσεων

οξυγόνου αυξάνει με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου και αύξηση των στιβάδων [183].

Τα τελευταία χρόνια, το οξείδιο του δημητρίου και τα μεικτά οξειδία με δημήτριο μελετήθηκαν ευρέως ως καταλύτες, δομικοί και ηλεκτρονικοί προωθητές των ετερογενών καταλυτών [184, 185]. Όταν συνδέεται με μέταλλο μετάπτωσης, το οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζει αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης και ελευθέρωσης οξυγόνου, ενίσχυση της κινητικότητας του οξυγόνου από την επιφάνεια στις κενές θέσεις στο εσωτερικό υπόστρωμα και βελτίωση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του οξειδίου [184-186]. Για τη βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου, τη σταθερότητα και ενεργότητα του CeO_2 έγιναν προσπάθειες για το σχηματισμό κάποιων στερεών διαλυμάτων CeO_2 με γενικό τύπο $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ όπου M θεωρείται το μέταλλο που πρόκειται να ενσωματωθεί [183].

Σύμφωνα με τον Machida και τους συνεργάτες του, στερεά διαλύματα $(n)\text{MnO}_x-(1-n)\text{CeO}_2$ με κυβική δομή τύπου φθορίτη σχηματίζονται όταν $n \leq 0.5$ αλλά επιπρόσθετη υποκατάσταση οδηγεί στην καταβύθιση καθαρής φάσης Mn_2O_3 . Από τη μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X φαίνεται ξεκάθαρα ότι για $n \geq 0.75$ επέρχεται η κρυστάλλωση του Mn_2O_3 , ενώ για $n \leq 0.5$ παρατηρούνται ευρείες ανακλάσεις που οφείλονται μόνο στο οξείδιο του δημητρίου με κυβική δομή τύπου φθορίτη [187, 188].

Μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από Mn^{3+} στη κυβική δομή τύπου φθορίτη φαίνεται να είναι δυνατή εάν δομικά μοιάζουν. Η κρυσταλλική δομή του Mn_2O_3 είναι σπάνια γαία τύπου-C, η οποία βασικά παράγεται από ατελής ανιοντικές μονάδες του τύπου φθορίτη. Η ελάττωση της παραμέτρου πλέγματος με αύξηση του n είναι αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης ιόντων Mn^{3+} εντός του πλέγματος της δημήτριας σχηματίζοντας στερεό διάλυμα λόγω του ότι οι ακτίνες των ιόντων Mn^{3+} (0.065 nm) είναι μικρότερες από τις ακτίνες των ιόντων Ce^{4+} (0.094nm) [182, 189-191]. Κατά την υποκατάσταση του Ce από δισθενή ή τρισθενή κατιόντα μαγγανίου παράγονται κενές θέσεις οξυγόνου στο πλέγμα τύπου φθορίτη [182, 187, 189, 190, 192]. Γενικά ο σχηματισμός του υποκατεστημένου στερεού διαλύματος δεν ευνοείται για τα συστήματα που έχουν μεγάλη διαφορά των ιοντικών του ακτίνων [190, 191].

Οι μετακινήσεις κορυφών που παρατηρούνται κατά τη μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X είναι ενδεικτικές της ενσωμάτωσης των ιόντων μαγγανίου στο πλέγμα της δημήτριας και σε σχηματισμό στερεού διαλύματος [188]. Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη της δημήτριας μειώνει με αύξηση της σύστασης σε μαγγάνιο δείχνοντας ότι άτομα μαγγανίου ενσωματώνονται εντός του οξειδίου του δημητρίου εμποδίζοντας την ανάπτυξη του κρυστάλλου της δημήτριας [189].

Κατά τη μελέτη με XPS του μεικτού οξειδίου μαγγανίου-δημητρίου φαίνεται ξεκάθαρα ότι η συγκέντρωση του Ce^{4+} αυξάνει όσο αυξάνει η σύσταση του μαγγανίου, ενώ με προσθήκη δημητρίου φαίνεται να αλλάζει τα επιφανειακά είδη του μαγγανίου προς χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση. Με προσθήκη του μαγγανίου στο δημήτριο γενικά αυξάνει την αφθονία των επιφανειακών ειδών Ce^{4+} σε βάρος του Ce^{3+} , εξάγοντας το συμπέρασμα ότι ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το δημήτριο στο μαγγάνιο [184, 193-195].

Η αλληλεπίδραση του CeO_2 με το οξείδιο του μαγγανίου δεν είναι γνωστή [22]. Σύμφωνα με τον Imamura και τους συνεργάτες του προσθήκη οξειδίου του δημητρίου σε μικρές ποσότητες έδειξε επίδραση και περισσότερο στην οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου [22, 181, 184]. Σε χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών, η οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου σε ένα οξείδιο σύστασης Mn/Ce υπερβαίνει το 3+, ενώ σε ένα καθαρό οξείδιο είναι κάτω από το 3+. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει πάνω από 800 K, το σθένος του μαγγανίου στο προηγούμενο οξείδιο μειώνει στην τιμή που αντιστοιχεί στο Mn_3O_4 , ενώ στο μόνο οξείδιο αυξάνει σταδιακά και μειώνει πάνω από τους 900 K. Αυτό το είδος δράσης του CeO_2 να αυξάνει το σθένος του Mn (προωθεί οξυγόνο στο Mn) σε χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή και σε αντίθεση να μειώνει αυτό σε υψηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή, πιθανόν να σχετίζεται με την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου του οξειδίου του δημητρίου. Αν και οι λεπτομέρειες δεν είναι γνωστές, η δράση του CeO_2 μπορεί να αυξήσει το σθένος του μαγγανίου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πύρωσης [22, 184, 193].

Σύμφωνα με το Chen και τους συνεργάτες του, έδειξαν ότι η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του οξειδίου του δημητρίου και του οξειδίου του μαγγανίου δεν είναι ευρέως γνωστή [184]. Έδειξαν ότι με αύξηση της σύστασης σε δημήτριο, η ενεργότητα ελαττώνει σταθερά, δείχνοντας ότι η πυκνότητα των ενεργών θέσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη επίσης μειώνει. Αυτό εισηγείται ότι τα Mn είναι τα ενεργά είδη, ενώ το Ce συμπεριφέρεται ως υπόστρωμα ή προωθητής. Επίσης οι καταλύτες με υψηλή σύσταση σε Mn και μεγάλη επιφάνεια επιδεικνύουν και μεγαλύτερη ενεργότητα [184]. Οι καταλυτικά ενεργές θέσεις αποδίδονται στα είδη του οξειδίου του μαγγανίου που επιδεικνύουν υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις [184]. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς οι ενεργές θέσεις μπορούν να μελετηθούν σε δύο ομάδες: η μια σχετίζεται με την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση των ειδών του οξειδίου του μαγγανίου και η άλλη βασίζεται στη χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου με τις καταλυτικές ιδιότητες να υποκινούνται από την επίδραση του Ce^{4+} . Στο καθαρό οξείδιο του μαγγανίου υπάρχουν τρεις πιθανές υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις το +2, +3 και +4 [184, 194]. Όταν

το δημήτριο προστίθεται, η επιφάνεια του μαγγανίου φαίνεται να είναι διαφορετική με διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις [194].

Με βάση όλα αυτά, το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η αντικατάσταση του μεγάλου ιόντος Ce^{4+} με μικρότερα κατιόντα, αυξάνει την κινητικότητα του οξυγόνου του CeO_2 και οι επιφανειακές θέσεις ατέλειας επιταχύνουν τη διαδικασία επιφανειακής οξειδοαναγωγής [22, 196]. Υπάρχει ακόμα μια πληροφορία για την ισχυρή έλξη και αλληλεπίδραση μεταξύ του CeO_2 και του Mn_2O_3 . Όταν οι δύο αυτές φάσεις επιτρέπεται να έρθουν σε επαφή, αλληλεπιδρούν εύκολα ακόμα και σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 150 °C και απομονωμένα είδη Mn^{2+} αρχίζουν να εμφανίζονται. Αυτό σημαίνει ότι το μαγγάνιο αν και σε μικρή συγκέντρωση μεταναστεύει αρκετά εύκολα στο υπόστρωμα του CeO_2 και ανάγεται. Επίσης δεν είναι γνωστό πώς το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με την καταλυτική δράση του μεικτού οξειδίου μαγγανίου-δημητρίου. Έτσι η αλληλεπίδραση μεταξύ των οξειδίων μαγγανίου και του CeO_2 είναι πολύ πολύπλοκη και ο ακριβής λόγος για την μεγάλη ενεργότητα του συγκεκριμένου καταλύτη δεν είναι ξεκάθαρη [22].

Συμπερασματικά η δυναμική λειτουργία της δημήτριας σε αυτά τα μεικτά οξείδια είναι η προώθηση του οξυγόνου στα ιόντα μαγγανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το δημήτριο στα ιόντα μαγγανίου, βελτιώνοντας την οξειδοαναγωγική ικανότητα της φάσης Mn-Ce. Επιπρόσθετα, αλληλεπίδραση της δημήτριας με τη φάση του οξειδίου του μαγγανίου αυξάνει την ικανότητα αναγωγής της δημήτριας, βελτιώνοντας τη λειτουργία αποθήκευσης οξυγόνου [193].

1.4.3 Χρήσεις των Μεικτών Οξειδίων Mn/Ce στην Ετερογενή Κατάλυση

Οι πιο κοινές τεχνικές για τη σύνθεση των μεικτών οξειδίων είναι η πυρόλυση, ο εμποτισμός και η συγκαταβύθιση [183]. Για τα συγκεκριμένα μεικτά οξείδια MnO_x-CeO_2 η πιο κοινή μέθοδο σύνθεσης είναι η συγκαταβύθιση. Τα πρόδρομα συστατικά που παράγονται με την συγκαταβύθιση είναι συνήθως τα υδροξείδια και τα ανθρακικά. Για να παρατηρηθούν τα αναμενόμενα στερεά διαλύματα οξειδίων, τα πρόδρομα ανθρακικά και υδροξείδια πρέπει να πυρώνονται στους 500-800 °C [183]. Επίσης τα μεικτά οξείδια MnO_x-CeO_2 μπορούν να παρασκευαστούν και με τη μέθοδο κιτρικού οξέος, όπου άλατα του μαγγανίου και δημητρίου αναμείχθηκαν με κιτρικό οξύ. Το συγκεκριμένο μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1h. Στη συνέχεια το διάλυμα ξηράθηκε στους 100 °C, με αποτέλεσμα ένα αφρώδες στερεό το οποίο στην συνέχεια πυρώνεται για 6h [197].

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα περιβαλλοντικά προβλήματα αυξάνονται με μεγαλύτερη συχνότητα. Η μόλυνση των φυσικών νερών έχει επισημανθεί ως ένα από τα

μεγαλύτερα προβλήματα της μοντέρνας κοινωνίας. Τα συστατικά της φαινόλης έγιναν αντικείμενο μελέτης αντιμετωπίζοντας την ανάπτυξη των απαιτήσεων της κοινωνίας για βελτίωση της ποιότητας των πηγών νερού. Τα υψηλά επίπεδα τοξικότητας και οι δυσάρεστες μυρωδιές καθιστούν τα συστατικά αυτά υψηλής επικινδυνότητας στην ανθρώπινη υγεία και στην επιβίωση του οικοσυστήματος. Η καταλυτική υγρή οξείδωση (CWO) με ετερογενείς καταλύτες είναι μια μέθοδος για την επεξεργασία των υδάτινων διαλυμένων αποβλήτων που περιλαμβάνουν ποικιλία οργανικών ρυπαντών όπως οι φαινόλες που περιέχονται στα απόβλητα νερού [198-205]. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μετατροπή των οργανικών ουσιών σε CO₂ και H₂O ή να μετατραπούν σε μη-τοξικά και βιοαποικοδομήσιμα προϊόντα [199, 204, 206].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στις διαδικασίες οξείδωσης επιδεικνύουν απώλεια της ενεργότητας λόγω της εναπόθεσης των πολυμερικών συστατικών πάνω στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας, έτσι απαιτείται η ανάπτυξη νέων καταλυτών ως επίσης και άλλοι οι οποίοι μπορούν να δράσουν μαζί με ειδικούς προωθητές και να ελαχιστοποιήσουν τη διαδικασία απενεργοποίησης [194, 198, 199]. Προτάθηκε από διάφορους ερευνητές ότι ο πολυμερισμός προωθείται από μερική οξείδωση της φαινόλης σε αλδεΐδη που ακολουθείται από συμπύκνωση με φαινόλη. Αυτό το είδος πολυμερισμού συνήθως συμβαίνει σε βασικούς καταλύτες [199].

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην υγρή οξείδωση μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες: (1) οξείδια των μεταβατικών μετάλλων, (2) στηριζόμενοι κατάλυτες πολύτιμων μετάλλων και (3) άλατα μετάλλων και τα σύμπλοκα τους [194]. Ανάμεσα στον μεγάλο αριθμό καταλυτών που δοκιμάστηκαν όπως τα Pt, Pd, Ru/C, CuO-ZnO/Al₂O₃, Ru/CeO₂, Pt/CeO₂, [199, 203, 205, 206], τα μεικτά οξείδια με το CeO₂ παρουσιάζονται ως πολύ δραστικοί καταλύτες για την υγρή οξείδωση των οργανικών συστατικών για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων νερού [199, 206]. Τα οξείδια Mn-Ce βρέθηκαν να είναι αξιοσημείωτα ενεργά στην υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση πολλών απρόσβλητων ρυπαντών, όπως είναι η αμμωνία, το οξικό οξύ, η πυριδίνη και πολυαιθυλενογλυκόλη [182, 184, 188, 193, 198, 200, 201, 203, 207]. Η υψηλή ενεργότητα και προσαρμοστικότητα τους, καθιστούν αυτούς τους καταλύτες υποσχόμενους υποψήφιους ως δυναμικούς βιομηχανικούς καταλύτες [184, 185]. Σε προηγούμενες μελέτες, σημειώθηκε ότι η σύσταση του καταλύτη Mn-Ce επιδρά ισχυρά στην καταλυτική ενεργότητα. Η ευνοϊκότερη σύσταση βρέθηκε ότι εξαρτάται από τη φύση του ρυπαντή που πρόκειται να καταστραφεί, προτείνοντας ότι πάντοτε είναι αναγκαίος ο σχεδιασμός της σύστασης του καταλύτη για την οξείδωση κάποιου συγκεκριμένου ρυπαντή [184].

Η ενεργότητα τους είναι ακόμη καλύτερη από τους βιομηχανικούς καταλύτες βασιζόμενοι στο χαλκό στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα από το μολυσμένο νερό [22, 208, 209]. Στον *πίνακα 1.4.1* γίνεται αναφορά στις αποδόσεις των συστατικών CeO₂-Mn₂O₃ στην υγρή οξείδωση ποικίλων οργανικών συστατικών [208].

Πίνακας 1.4.1: Υγρή οξείδωση οργανικών μορίων που καταλύεται από τους καταλύτες Cu(NO₃)₂ και Mn₂O₃-CeO₂

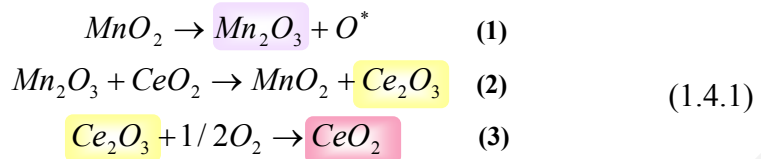
| Αντιδρών | Καταλύτης | Θερμοκρασία (°C) | ΔTOC (%) |
|---------------------|--|------------------|----------|
| Οξικό οξύ | Χωρίς | 247 | 42.0 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 247 | 87.1 |
| | Mn ₂ O ₃ -CeO ₂ | 247 | 99.5 |
| n-βουτυλαμίνη | Χωρίς | 220 | 3.5 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 220 | 16.6 |
| | Mn ₂ O ₃ -CeO ₂ | 220 | 35.4 |
| πολυαιθυλενογλυκόλη | Χωρίς | 220 | 4.6 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 220 | 30.7 |
| | Mn ₂ O ₃ -CeO ₂ | 220 | 59.4 |
| πυριδίνη | Χωρίς | 270 | 10.7 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 270 | 16.3 |
| | Mn ₂ O ₃ -CeO ₂ | 270 | 22.1 |
| Αμμωνία | Χωρίς | 263 | 7.7 |
| | Cu(NO ₃) ₂ | 263 | 54.7 |
| | Mn ₂ O ₃ -CeO ₂ | 263 | 69.9 |

όπου TOC:ολικός οργανικός άνθρακας

Προσθήκη δημητρίου στο μαγγάνιο αλλάζει τα επιφανειακά είδη μαγγανίου από MnO₂ σε Mn₂O₃ με αποτέλεσμα την αύξηση των οξειδοναγωγικών ιδιοτήτων του καταλύτη οξειδίου του μαγγανίου. Η προσθήκη των καταλυτών MnO₂/CeO₂ ενισχύει επίσης την μετατροπή της φαινόλης σε CO₂ κάτω από καταλυτικές υπερκρίσιμες συνθήκες [208].

Ο Imamura και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι η ενεργότητα του φυσικού μίγματος του Mn₂O₃ και CeO₂ στη διαδικασία της υγρής οξείδωσης είναι πολύ χαμηλότερη από το Mn₂O₃/CeO₂ που παρασκευάστηκε με συγκαταβύθιση. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στην υπόθεση ότι μπορεί να υπάρχει συνεργιστικός μηχανισμός μεταξύ των οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου. Η προώθηση της καταλυτικής ενεργότητας και η ικανότητα αποθήκευσης

οξυγόνου από το CeO_2 είναι φαινόμενα αρκετά καλά τεκμηριωμένα [22]. Ο συνεργιστικός μηχανισμός μπορεί να εξηγηθεί από τις πιο κάτω πλευρικές αντιδράσεις (εξ. 1.4.1)[210]:



Η παρουσία του Mn_2O_3 εξαρτάται πάρα πολύ από τη μερική πίεση οξυγόνου και τη θερμοκρασία αντίδρασης. Σύμφωνα με τον Imamura και τους συνεργάτες του η μόνη λειτουργία του καταλύτη υγρής οξείδωσης είναι η άμεση ή έμμεση αλληλεπίδραση με το οργανικό συστατικό, παράγοντας ενεργές ρίζες στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Ο μηχανισμός της συγκεκριμένης αντίδρασης δείχνει ότι η απόδοση του καταλύτη συσχετίζεται με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $Me^{n+}/Me^{(n-1)+}$ [184]. Το οξείδιο του μετάλλου κατέχει αριθμό οξειδωτικών καταστάσεων διευκολύνοντας τις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίου στο στάδιο παραγωγής ρίζας κατά την υγρή οξείδωση [184]. Υπάρχουν δύο είδη ενεργών θέσεων, η μια σχετίζεται με το οξείδιο του μαγγανίου με την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση και η άλλη βασίζεται στην επιφάνεια πλούσια σε ηλεκτρόνια η οποία είναι σε θέση να ενεργοποιεί το προσροφούμενο οξυγόνο [184]. Από τις μελέτες φάνηκε ότι μόνο τα οξείδια μαγγανίου-δημητρίου παρουσιάζουν την ικανότητα της αποτελεσματικής απομάκρυνσης της φαινόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες ≤ 100 °C [193].

Τα οξείδια του αζώτου (NO , NO_2 , N_2O) αποτελούν την κυριότερη πηγή για την ατμοσφαιρική ρύπανση. Συμβάλουν στο φωτοχημικό νέφος, στην όξινη βροχή, στην καταστροφή του όζοντος και στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια πάρα πολλές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τη μείωση της εκπομπής των οξειδίων του αζώτου. Οι καταλυτικές τεχνολογίες είναι πολύ ελκυστικές λόγω του χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσης τους [210]. Η κύρια τεχνολογία για μείωση των εκπομπών οξειδίων του αζώτου από τις στατικές πηγές είναι η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) των NO_x με αμμωνία. Πάρα πολλοί καταλύτες αναφέρθηκαν ότι είναι ενεργοί για την αντίδραση αυτή. Κάποιοι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης έχουν δοκιμαστεί για την αντίδραση της χαμηλής θερμοκρασίας SCR του NO όπως $NiSO_4/Al_2O_3$, MnO_x/Al_2O_3 , V_2O_5 /ενεργός άνθρακας, MnO_x/NaY και άλλα οξείδια [191, 192, 197, 210, 211]. Εμφάνισαν διάφορες ενεργότητες σε θερμοκρασία κάτω από 200 °C κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Προσφάτως βρέθηκε ότι καταλύτες όπως $Mn-Fe$ είναι πολύ ενεργοί για χαμηλής θερμοκρασίας SCR του NO με αμμωνία με 100% εκλεκτικότητα σε N_2 [189, 192, 197].

Το οξειδίο του δημητρίου έχει μελετηθεί εκτενώς για την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου και για τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες. Η πιο σημαντική ιδιότητα του CeO_2 είναι ότι θεωρείται ως μια δεξαμενή οξυγόνου, το οποίο αποθηκεύει και ελευθερώνει οξυγόνο μέσω οξειδοαναγωγικής αλλαγής μεταξύ Ce^{4+} και Ce^{3+} σε οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, αντίστοιχα. Η δημητρία ενισχύει την οξείδωση του NO σε NO_2 και ως εκ τούτου αυξάνει την ενεργότητα του SCR με αμμωνία [189, 192, 197]. Μελετήθηκαν οι καταλύτες μαγγανίου-δημητρίου που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με αμμωνία σε χαμηλές θερμοκρασίες [212]. Σύμφωνα με τον Qi, το μεικτό οξειδίο $\text{MnO}_x(0.3)\text{-CeO}_2$ είναι πολύ πιο ενεργό για τις αντιδράσεις χαμηλής θερμοκρασίας SCR του NO με αμμωνία. Οι μετατροπές του NO πάνω στο στερεό $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ήταν πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με τα καθαρά MnO_x και CeO_2 . Αυτό ερμηνεύθηκε ότι δείχνει ύπαρξη ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ μαγγανίου και οξειδίου του δημητρίου με αποτέλεσμα την υψηλή ενεργότητα [189, 197, 212].

Για παράδειγμα τα οξείδια μετάλλων που περιλαμβάνουν στοιχεία αλκαλίων και αλκαλικών γαιών επιδρούν στην απορρόφηση του NO ως νιτρικών (NO_3^-) παρουσία O_2 ή ως νιτρώδων (NO_2^-) στην απουσία O_2 . Η υψηλή ενεργότητα συνδυάζεται με την ισχυρή βασικότητα των ιόντων του πλέγματος οξειδίου. Για αυτά τα υλικά υπάρχει ένα πρακτικό εμπόδιο στην εφαρμογή, που είναι η εμπόδιση της απορρόφησης NO από CO_2 , επειδή τα NO_x και CO_2 ανταγωνίζονται για τις βασικές θέσεις πάνω στη στερεά επιφάνεια. Για πιο αποδοτικά προσροφητικά NO_x μπορεί να γίνει συνδυασμός καταλυτών οξείδωσης NO και συστατικών που παρουσιάζουν ικανότητα προσρόφησης NO_2 . Σε τέτοια στερεά, το αέριο NO οξειδώνεται σε NO_2 και ταυτόχρονα προσροφείται με τη μορφή νιτρώδων ή νιτρικών ιόντων ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [191]. Ένα τέτοιος καταλύτης είναι το $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$. Η λήψη μεγάλης ποσότητας NO προέρχεται από το συνδυασμό της αυξημένης ενεργότητας οξείδωσης NO που παρουσιάζει το MnO_x και της ικανότητας απορρόφησης του NO_x από το CeO_2 , παρουσιάζοντας έτσι υψηλές αποδόσεις στην συγκεκριμένη καταλυτική διεργασία λόγω της αξιοσημείωτης συνεργασίας τους.

Τα ιόντα μαγγανίου που ενσωματώνονται εντός του πλέγματος CeO_2 παίζουν το ρόλο όχι μόνο του καταλύτη με υψηλή απόδοση για την οξείδωση NO_x σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, αλλά επίσης και του οξειδωτικού παράγοντα του NO όταν η μερική πίεση του O_2 γίνεται μικρή. Από την άλλη, τα ιόντα δημητρίου προωθούν ένα αριθμό θέσεων προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια λόγω της μέτριας βασικότητας που παρουσιάζουν, επιτρέποντας έτσι στα ιόντα οξειδίου να αντιδρούν με τα NO_x και στη συνέχεια να οξειδώνονται [191]. Αυτά τα διαφορετικά συστατικά λειτουργούν ως ζεύγος θέσεων πάνω

στην επιφάνεια του ομοιογενούς στερεού διαλύματος, με αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη συνεργασία για την προσρόφηση του NO. Αυτός είναι και ο λόγος που επιτυγχάνεται λήψη μεγάλων ποσοτήτων NO άσχετα με τη συγκέντρωση του οξυγόνου στην τροφοδοσία του αερίου[191]. Επίσης τα οξειδία του μαγγανίου και ειδικά τα μεικτά οξειδία βρίσκουν εφαρμογή ως καταλύτες στην SCR των NO_x με υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο (HC-SCR) χωρίς τη χρήση της αμμωνίας [213].

Τα μεικτά οξειδία του μαγγανίου όπως είναι οι περοβσκίτες, οι σπινέλοι, τα οξειδία μαγγανίου στηριζόμενα σε αλουμίνα ή σε τιτάνια ή σε δημήτρια ή συγκαταβυθιζόμενα, ως επίσης και τα καθαρά οξειδία μαγγανίου έχουν προταθεί ως φθηνοί, περιβαλλοντικά φιλικοί και ενεργοί καταλύτες στην καύση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) [214-216]. Το κύριο πλεονέκτημα των καταλυτών οξειδίου των μετάλλων σε σχέση με τα πολύτιμα μέταλλα είναι γενικά: (α) το χαμηλότερο κόστος των οξειδίων των μετάλλων, (β) η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και (γ) η καταστολή του σχηματισμού οξειδίων του αζώτου από το καύσιμο που δεσμεύει άζωτο [186, 214, 215]. Η υψηλή ενεργότητα των οξειδίων του μαγγανίου μπορεί να αποδοθεί στην οξειδοαναγωγική του συμπεριφορά και στις ιδιότητες ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου. Το μεγάλο εύρος οξειδωτικών καταστάσεων που είναι διαθέσιμες για τα οξειδία του μαγγανίου (από +2 μέχρι +4) επιτρέπει την κατανάλωση του οξυγόνου του πλέγματος [215].

1.5 Οκταεδρικοί Μοριακοί Ηθμοί Οξειδίων Μαγγανίου (Octahedral Molecular Sieves, OMS)

1.5.1 Γενικά

Τα οξειδία του μαγγανίου είναι μια από τις μεγαλύτερες οικογένειες πορωδών υλικών με ποικίλες δομές. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες δομών: (1) υλικά με μορφή στρωμάτων που σχηματίζονται με διαμερισμό των άκρων των οκταέδρων MnO₆, σχηματίζοντας φύλλα με κατιόντα όπως είναι το νάτριο και κάλιο και ένα ή δυο στρώματα νερού να παρουσιάζονται μεταξύ δύο γειτονικών φύλλων και (2) δομές τούνελ που σχηματίζονται με διαμερισμό των άκρων και ακμών των οκταέδρων MnO₆ σχηματίζοντας κανάλια διαφόρων μεγεθών [217, 218].

Η ποικιλία των αρχιτεκτονικών και δομών των οξειδίων του μαγγανίου είναι αποτέλεσμα της ποικιλίας των χημικών ιδιοτήτων και ενεργοτήτων των οξειδίων του μαγγανίου σε πολλές δυναμικές εφαρμογές όπως είναι η ανταλλαγή κατιόντος, ο ιοντικός και μοριακός διαχωρισμός, ως χημικός αισθητήρας, στην τεχνολογία μπαταριών, στην κατάλυση [217]. Οι οκταεδρικοί μοριακοί ηθμοί παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον επειδή αυτή η καινούργια κατηγορία μοριακών ηθμών βρίσκει πολλές εφαρμογές και κυρίως στην κατάλυση [219].

Οι Turner και Buseck πρότειναν ότι τα οξειδία μαγγανίου με δομές τούνελ μπορούν να ταξινομηθούν στην οικογένεια του πυρολουσίτη με δομή τούνελ (1xn), στην οικογένεια hollandite-

romanechite ($2xn$) και στην οικογένεια todorokite ($3xn$). Όλες οι παραπάνω δομές περιλαμβάνουν ατέλειωτες αλυσίδες με τις δομικές μονάδες MnO_6 και οι αριθμοί 1, 2, 3 και n αντιστοιχούν στον αριθμό των οκταέδρων μέσα σε αλυσίδα μοναδιαίου πλάτους. Όταν $n=\infty$, το δίκτυο αντιστοιχεί σε στρωματώδη δομή [220].

Το μαγγάνιο είναι το δωδέκατο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Λόγω της εύκολης διαθεσιμότητας των πρόδρομων ενώσεων μαγγανίου, η παρασκευή του OMS-2 είναι ουσιαστικά φθηνή και εύκολη και οδηγεί σε καθαρότερα υλικά σε σύγκριση με τα φυσικά ορυκτά [221].

Στην εργασία αυτή θα γίνει αναφορά στα οξειδία του μαγγανίου με δομές τύπου τούνελ και συγκεκριμένα στον κρυπτομέλανα.

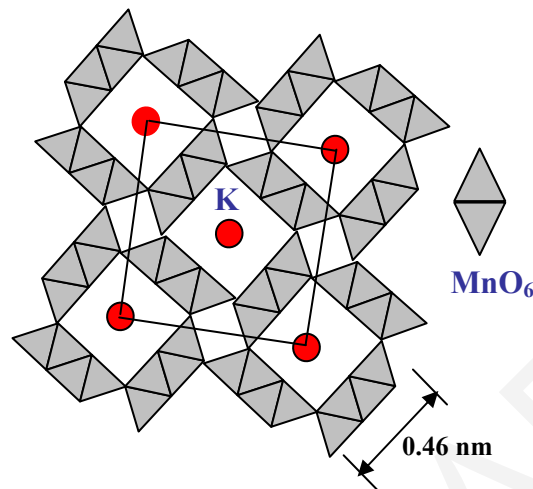
1.5.2 Δομή και Ιδιότητες του Κρυπτομέλανα

Σειρές από οκταεδρικούς μοριακούς ηθμούς μαγγανίου έχουν συντεθεί με οκτάεδρα MnO_6 που συνδυάζοντας τα, σχηματίζονται δομές τούνελ ποικίλων μεγεθών [222]. Οι οκταεδρικοί μοριακοί ηθμοί οξειδίου του μαγγανίου OMS παρουσιάζουν διάφορες δομές τούνελ όπως δομές με κανάλια 3×3 (αναφέρεται στο OMS-1), κανάλια 2×2 (OMS-2), κανάλια 2×4 (OMS-5), κανάλια 2×3 (OMS-6), και κανάλια 1×1 (OMS-7). Αυτά τα υλικά είναι πορώδη και έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω του χαμηλού κόστους και της περιβαλλοντικής ηπιότητας των ιοντικών και μοριακών ηθμών και της υψηλής τους απόδοσης ως καταλύτες [217, 223-225]. Οι πρώτοι οκταεδρικοί μοριακοί ηθμοί οι οποίοι συντέθηκαν είναι ο τοδοροκίτης (3×3) [226-230] και ο κρυπτομέλανας (OMS-2). Στα συγκεκριμένα οξειδία του μαγγανίου οι βασικές δομικές μονάδες είναι τα οκτάεδρα MnO_6 τα οποία συνδυάζονται σχηματίζοντας κανάλια της τάξης μεγέθους 4.6 μέχρι 6.9 \AA [229-235].

Ο χολλανδίτης είναι ένα στερεό που ανήκει στην κατηγορία των οκταεδρικών μοριακών ηθμών και είναι η πρώτη δομή που λύθηκε από τους Byström και Byström το 1950 και στη συνέχεια διαδοχικά βελτιώθηκε από πολλούς ερευνητές. Ο χολλανδίτης περιλαμβάνει διπλές αλυσίδες οκταέδρων MnO_6 τα οποία μοιράζουν τις κορυφές τους με αποτέλεσμα το σχηματισμό δικτύου το οποίο περιλαμβάνει κανάλια μεγέθους $\sim 4.6 \text{ \AA}$. Τα οξειδία του μαγγανίου που έχουν τη δομή του χολλανδίτη έχουν το γενικό τύπο $A_{0-2}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$. Τα κατιόντα μαγγανίου βρίσκονται σε οκταεδρικό συντονισμό με τα οξυγόνα και έτσι σχηματίζουν το δίκτυο, ενώ τα μόνο- ή δισθενή κατιόντα A καταλαμβάνουν τις θέσεις του καναλιού [236].

Ο κρυπτομέλανας σχετίζεται με την ευρεία κατηγορία των χολλανδιτών, οι οποίοι παρουσιάζουν παρόμοιες δομές τύπου τούνελ. Τα οξειδία του μαγγανίου που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι ισοδομικά και διαφέρουν μόνο όσον αφορά το κατιόν που βρίσκεται στο κανάλι. Ο όρος “χολλανδίτης” χρησιμοποιείται για τη γενική κατάταξη των υλικών αλλά επίσης και για τον προσδιορισμό ειδικού οξειδίου του μαγγανίου με το Ba^{2+} μέσα στο κανάλι [226, 237].

Με την ίδια διαμόρφωση ο κοροναδίτης (coronadite), ο μανζιροΐτης (manjiroite) και ο κρυπτομέλανας (cryptomelane) προσδιορίζονται ως χολλανδίτες τα οποία περιέχουν Pb^{2+} , Na^+ και K^+ , αντίστοιχα [226, 232, 235, 238-245].



Σχήμα 1.5.1: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής K-OMS-2[223]

Ο κρυπτομέλανας είναι ένα μικροπορώδες οξείδιο του μαγγανίου με συγκεκριμένη στοιχειομετρία KMn_8O_{16} [221, 226, 234, 236, 238, 240, 242, 246-249] και η δομή του περιλαμβάνει $4.6 \text{ \AA} \times 4.6 \text{ \AA}$ κανάλια λόγω της 2×2 διεύθεσης των οκτάεδρων MnO_6 . (σχήμα 1.5.1) [221-223, 226, 227, 231, 233, 234, 236-242, 244-272]. Το μέγεθος των καναλιών σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων Mn-O σε κάθε πλευρά [242, 245, 273]. Το ιόν καλίου βρίσκεται μέσα στα κανάλια μαζί με μικρές ποσότητες νερού για την εξισορρόπηση του φορτίου του μαγγανίου και τη σταθεροποίηση της δομής τούνελ [229, 256, 262]. Στα υλικά OMS, το μαγγάνιο παρουσιάζεται με μεικτό σθένος λόγω παρουσίας Mn^{2+} , Mn^{3+} και Mn^{4+} [233, 265, 266, 273-275] και παρουσιάζονται με μικροπορώδη δομές, μεγάλα κανάλια και μεγάλες επιφάνειες [218, 221, 258, 273]. Η μέση οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου είναι 3.88 λόγω κυρίως του Mn(IV) και από τις μικρότερες ποσότητες Mn(III) [221, 223, 226, 230, 233, 238, 240, 258]. Ο κρυπτομέλανας συντίθεται ευκολότερα στην κατηγορία του χολλανδίτη, αντικατοπτρίζοντας την αποτελεσματικότητα του K^+ στην σταθεροποίηση του καναλιού 2×2 [226, 228, 276].

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί πάρα πολύ κυρίως για τις μεθόδους παρασκευής τους και για τις εφαρμογές τους [273]. Λόγω της μοναδικής δομής τούνελ του OMS-2 και του μεικτού σθένους του μαγγανίου, τα υλικά OMS-2 παρουσιάζουν πολλές εφαρμογές ως υλικά ιοντοανταλλαγής [238], ως υλικά μπαταριών [223, 226, 241, 274], ως χημικοί αισθητήρες, ως ηλεκτρομαγνητικά υλικά και ως ετερογενείς καταλύτες [218, 223, 226, 230, 241, 244, 247-248, 254, 257, 259, 262-264, 266-267, 277-282] καθώς και ως υλικά για απομάκρυνση ραδιενεργών νουκλεϊδίων από ραδιενεργά απόβλητα [248, 283].

Τα οξειδία του μαγγανίου του τύπου OMS έχουν μελετηθεί ευρέως ως καταλύτες σε πάρα πολλές χημικές διεργασίες λόγω της πορώδους τους δομής [282], της ήπιας επιφανειακής οξύτητας-βασικότητας και της ικανότητας ιοντοανταλλαγής [254, 278]. Πάρα πολλές μελέτες αναφέρονται στις καταλυτικές εφαρμογές των υλικών αυτών όπως οξείδωση του CO σε χαμηλή θερμοκρασία, αποσύνθεση 2-προπανόλης σε ακετόνη και προπυλένιο [217, 280, 284], αεροβική οξείδωση της βενζυλοαλκοόλης [262], αποσύνθεση των NO_x-SCR με NH₃, αποσύνθεση του όζοντος και μείωση των VOCs [250], μερική οξείδωση του βουτενίου [217, 234], μετατροπή της αιθανόλης σε αλδεΐδη, μετατροπή του αιθυλοβενζενίου σε κυκλοεξάνιο [217, 249], μετατροπή της n-παραφίνης σε n-ολεφίνη, οξειδωτική αφυδρογόνωση του κυκλοεξανίου, μερική οξείδωση των κυκλοαλκανίων, οξείδωση των αλκοολών [217, 246] και μερική αποξείδωση των ολεφινών καθώς και στην αποσύνθεση του H₂O₂ και NO_x [217, 249, 257, 258, 265, 284].

Η υψηλή οξειδωτική ικανότητα που παρουσιάζουν οι οκταεδρικοί μοριακοί ηθμοί και ειδικά ο κρυπτομέλανας σχετίζεται με δύο παράγοντες: (1) στην παρουσία οξειδοαναγωγικών ζευγών Mn²⁺/Mn⁴⁺ ή Mn³⁺/Mn⁴⁺ και (2) στην ικανότητα της ενεργής συμμετοχής του οξυγόνου του πλέγματος σε αυτά τα συστήματα κατά τις διαδικασίες οξείδωσης [252].

Επίσης ο κρυπτομέλανας έχει αναγνωριστεί ως ένα προσροφητικό με μεγάλη χωρητικότητα οξειδίου του θείου κάτω από οξειδωτικές και αδρανής συνθήκες. Ο κύριος μηχανισμός για την απορρόφηση του SO₂ από τον κρυπτομέλανα γίνεται μέσω της οξείδωσης του SO₂ σε SO₃ με το Mn⁴⁺ και Mn³⁺ ακολουθούμενη από την αντίδραση του SO₃ με το Mn²⁺ σχηματίζοντας MnSO₄ [251].

1.5.3 Μέθοδοι Σύνθεσης Οξειδίων του Μαγγανίου με Δομή Τούνελ (OMS-2)

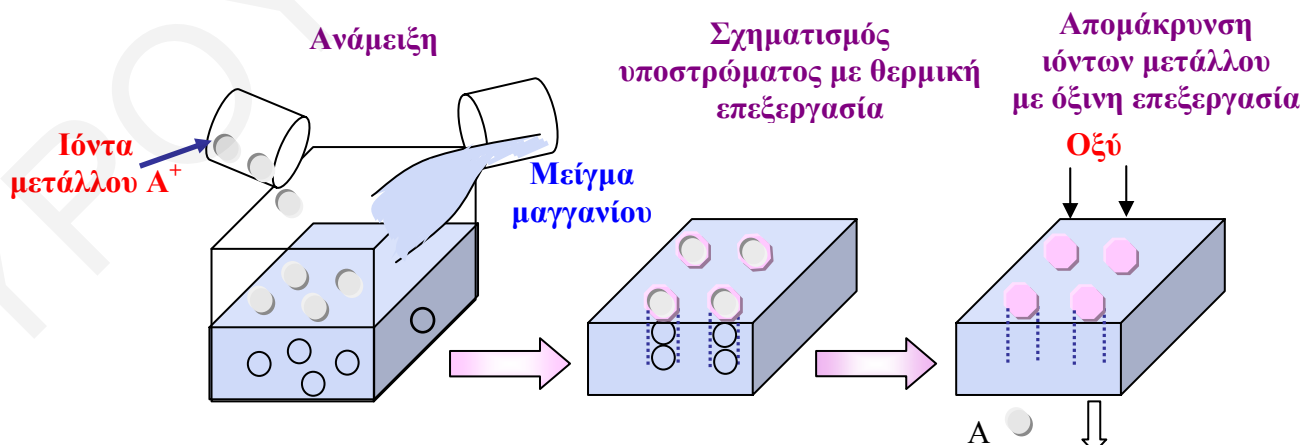
Οι διαδικασίες σύνθεσης των νάνο-υλικών με υψηλές καθαρότητες, μικρά μεγέθη σωματιδίου, υψηλές επιφάνειες και υψηλές αποδόσεις είναι ελκυστικοί στόχοι για τους επιστήμονες υλικών τα τελευταία χρόνια [223]. Η γνώση της αρχιτεκτονικής των πολύπλοκων νανοδομών είναι επιθυμητή, καθώς παραμένει η πρόκληση στα πεδία της επιστήμης υλικών. Οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα τους με αποτέλεσμα να γίνεται μεγάλη προσπάθεια για τον έλεγχο των μορφολογικών χαρακτηριστικών των οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων και της οργάνωσής τους σε πολύπλοκες τρισδιάστατες δομές. Τα οξειδία του μαγγανίου προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που βρίσκουν σε πολυάριθμες διαδικασίες λόγω της πορώδους δομής τους, της οξύτητας τους, της ικανότητας ιοντοανταλλαγής, της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας στις δευτερογενείς μπαταρίες και στην κατάλυση [230, 274].

Εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει για τη μελέτη των διαδικασιών σύνθεσης και ιδιοτήτων των υλικών OMS-2. Πάρα πολλές συνθετικές πορείες έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των

υλικών αυτών όπως η οξείδωση του Mn^{2+} με $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$ ή H_2O_2 και O_2 σε όξινα διαλύματα κάτω από συνθήκες απόσταξης με επαναροή (reflux), υδροθερμική επεξεργασία των υλικών με στρωματώδη δομή όπως του birnessite [226, 229, 269, 271, 278] και η πορεία sol-gel με αντίδραση μεταξύ του υπερμαγγανικού καλίου με φουμαρικό οξύ [226, 258, 262, 264, 273, 278]. Η μέθοδος απόσταξης με επαναροή που περιλαμβάνει την οξείδωση του Mn^{2+} με $KMnO_4$ είναι η συνηθέστερη. Οι μέθοδοι αυτές συνήθως χρειάζονται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ή μεγάλο χρόνο αντίδρασης και κάποιες φορές θεωρούνται πολύπλοκες. Επιθυμητό είναι η χρήση γρήγορων και απλών μεθόδων για τη σύνθεση των υλικών OMS-2 με συγκεκριμένη μορφολογία [264]. Η σύνθεση των υλικών OMS-2 προκαλεί το αυξημένο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια λόγω του μικρού μεγέθους του σωματιδίου και της μεγάλης επιφάνειας των υλικών αυτών [258, 273]. Ευρύ φάσμα μορφολογιών του OMS-2 ελήφθη από μονοκρυσταλλούς, μέχρι λεπτά υμένα, νανοκαλώδια, ράβδους και νανοσωλήνες. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής προκύπτει και διαφορετική μορφολογία του στερεού [258].

Η γενική σύνθεση των μοριακών ηθμών μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια όπως φαίνονται στο **σχήμα 1.5.2**. Κατά το πρώτο στάδιο το οξείδιο του μαγγανίου με δομή τούνελ παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας ιόντα ή μόρια κατευθύνοντας τις διαστάσεις του τούνελ. Κατά το δεύτερο στάδιο τα ιόντα ή μόρια απομακρύνονται τοποτακτικά από το χώρο του τούνελ παρατηρώντας τον ιοντικό ηθμό ή μοριακό ηθμό [220].

Τα οξείδια του μαγγανίου με δομή τύπου τούνελ μπορούν να παρασκευαστούν με ποικιλία διαδικασιών οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής: (α) ξηρές διαδικασίες (αντίδραση στερεάς κατάστασης και διαδικασία τήξης του άλατος), (β) υγρές διαδικασίες (οξειδοαναγωγική καταβύθιση, υδροθερμική και ήπιες υδροθερμικές χημικές διαδικασίες) και (γ) διαδικασίες λύματος-πηκτώματος (sol-gel) [220, 261].



Σχήμα 1.5.2: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των ιοντικών και μοριακών ηθμών οξειδίων του μαγγανίου [4]

(α) Αντίδραση στερεάς κατάστασης

Κατά την αντίδραση στερεάς κατάστασης, τα ιόντα του μετάλλου χρησιμοποιούνται ως τα καθοριστικά μόρια και το μέγεθος του καναλιού εξαρτάται από το μέγεθος και την ποσότητα των μορίων αυτών. Οι ενώσεις μαγγανίου όπως $MnCO_3$, MnO_2 , Mn_2O_3 , $MnOOH$, $Mn(CH_3COO)_2$ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οι πηγές μαγγανίου και οι ενώσεις των αλκαλι-μετάλλων (M_2CO_3 , MOH , MNO_3 , MCH_3COO και άλλες, όπου $M =$ αλκαλι μέταλλα) ως οι πηγές των ιόντων του μετάλλου.

(β) Διαδικασία τήξεως άλατος

Με τη μέθοδο αυτή είναι δύσκολο να παρατηρηθούν πορώδη οξειδία μαγγανίου [4]. Ο Boullay και οι συνεργάτες του έχουν παρασκευάσει ένα νέο τύπο οξειδίου του μαγγανίου με δομή τούνελ, $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ με τη χρήση της διαδικασίας τήξεως του άλατος [285].

(γ) Υδροθερμική διαδικασία

Πάρα πολλοί τύποι οξειδίου του μαγγανίου με δομές τούνελ μπορούν να παρασκευαστούν με την υδροθερμική μέθοδο. Για παράδειγμα ο χολλανδίτης μπορεί να παρασκευαστεί με υδροθερμική αποσύνθεση του $KMnO_4$. Για την ανάπτυξη ενός νέου τύπου υλικών μπαταριών λιθίου, παρασκευάστηκαν χολλανδίτες με επεξεργασία οξειδίων του μαγγανίου σε θερμό όξινο διάλυμα. Χολλανδίτης χωρίς ιόν μετάλλου μέσα στο κανάλι μπορεί να σχηματισθεί με αντίδραση του Mn_2O_3 μέσα σε 4-8 M διάλυμα H_2SO_4 στους $105\text{ }^\circ\text{C}$ [220].

(δ) Ήπια υδροθερμική χημική διαδικασία

Αυτή η διαδικασία είναι χρήσιμη και μοναδική μέθοδος για την παρασκευή των οξειδίων του μαγγανίου με δομή τούνελ. Αυτή η διαδικασία αποτελείται από δύο στάδια: το πρώτο στάδιο είναι η παρασκευή του δικτύου της πρόδρομης ένωσης με δομή στρωμάτων και η εισαγωγή των ιόντων ή των μορίων εντός του μεσοστρώματος με μια ήπια χημική αντίδραση. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται ο μετασχηματισμός της πρόδρομης ένωσης σε δομή τούνελ με υδροθερμική επεξεργασία [220, 269]. Με βάση αυτή τη μέθοδο είναι ξεκάθαρο ότι τα υλικά που αποτελούνται από στρώματα είναι σημαντικά πρόδρομα υλικά για το σχηματισμό μονοδιάστατων μοριακών ηθμών όπως ο τοδοροκίτης, κρυπτομέλανας και πυρολουσίτης [268].

Παραδοσιακά, τα υλικά OMS παρασκευάζονταν μέσω μετασχηματισμού με υδροθερμική επεξεργασία (στους $600\text{ }^\circ\text{C}$) των πρόδρομων που αποτελούνται από στρώματα όπως είναι binnite [229, 241, 243, 269, 273, 279]. Ο υδροθερμικός μετασχηματισμός των οξειδίων του μαγγανίου με τη μορφή στρωμάτων είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την παρασκευή των οξειδίων του μαγγανίου με δομές τούνελ. Λόγω του μεικτού σθένους του μαγγανίου του δικτύου (+2, +3 και +4) ή (+3 και +4), μικρός αριθμός φιλοξενούμενων κατιόντων χρειάζονται για την ισορροπία του φορτίου του μεικτού σθένους του μαγγανίου [243, 279, 282]. Αυτά τα κατιόντα συνήθως κατανέμονται μεταξύ των στρωμάτων ή μέσα στα κανάλια. Όταν τα

οξειδία μαγγανίου τύπου στρωμάτων μετασχηματίζονται σε δομές με κανάλια τα κατιόντα θα παραμείνουν για τη σταθεροποίηση της δομής των τούνελ των υλικών [243, 282]. Επίσης οι τύποι και μεγέθη των φιλοξενούμενων κατιόντων στα οξειδία μαγγανίου με στρώματα μπορεί να παίξουν κρίσιμο ρόλο ως κατευθυντές δομής διαφορετικού μεγέθους καναλιού κατά τη διάρκεια του υδροθερμικού μετασχηματισμού [282]. Επίσης τα μεγέθη των ανόργανων κατιόντων πιστεύεται ότι έχουν κρίσιμη επιρροή στο σχηματισμό διαφορετικών δομών των καναλιών.

(ε) Διαδικασία οξειδοαναγωγικής καταβύθισης

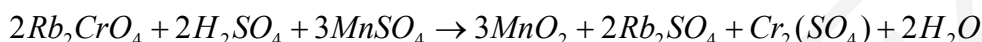
Η διαδικασία καταβύθισης περιλαμβάνει οξείδωση των αλάτων Mn^{II} και/ή την αναγωγή των αλάτων MnO_4^- και είναι μια τυπική μέθοδος παρασκευής των συνθετικών οξειδίων του μαγγανίου. Τα οξειδία του μαγγανίου τύπου τούνελ μπορεί να παρασκευαστούν απευθείας με οξείδωση των αλάτων Mn^{2+} ή αναγωγής του $AMnO_4$ σε όξινο υδατικό διάλυμα. Τα K^+ και NH_4^+ συνήθως χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χολλανδιτών. Ο κρυπτομέλανας παρασκευάζεται με αντίδραση των διαλυμάτων των αλάτων $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ με $KMnO_4$ ή $KClO_3$ μέσα σε 1M H_2SO_4 σε θερμοκρασία πάνω από 60 °C.

Σύμφωνα με διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές το OMS-2 παρασκευάζεται με τη μέθοδο απόσταξης με επαναρροή του Mn^{2+} με διαλύματα $KMnO_4$ ή H_2O_2 μέσα σε όξινο μέσο που είναι το νιτρικό οξύ στους 100-120 °C για 1-2 μέρες [223, 257]. Επίσης το OMS-2 έχει συντεθεί με υδροθερμική επεξεργασία του Mn^{2+} με διαφορετικά είδη οξειδωτικών μέσων όπως $(NH_4)_2S_2O_8$ και $K_2S_2O_8$ [223]. Γενικά ο κρυπτομέλανας που παράγεται από τη μέθοδο reflux περιλαμβάνει την οξείδωση του θειικού μαγγανίου (II) με υπερμαγγανικό κάλιο σε όξινο μέσο [241, 278].

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται για πρώτη φορά η σύνθεση νάνο-ινών OMS-2 με μέγεθος σωματιδίου τόσο μικρό όσο 6 nm χωρίς τη χρήση αντιδραστηρίων διασταυρωτών. Η συνθετική πορεία βασίζεται στη χρήση H_2O_2 για την αναγωγή του MnO_4^- κάτω από όξινες συνθήκες για παραγωγή του Mn^{2+} in situ, το οποίο αντιδρά με περίσσεια MnO_4^- σχηματίζοντας το OMS-2. Το μέγεθος των νάνο-ινών κυρίως ελέγχεται από τη συγκέντρωση του H_2O_2 μέσα στο μέσο αντίδρασης. Η νέα αυτή μέθοδος αναπτύχθηκε για την απαλλαγή από τη χρήση της πηγής Mn^{2+} και έχει το πλεονέκτημα ότι τα μόνα προϊόντα της αποσύνθεσης του H_2O_2 είναι το H_2O και O_2 , καθιστώντας τη διαδικασία σύνθεσης πολύ φιλική στο περιβάλλον. Επίσης με τη μέθοδο αυτή αποφεύγεται η αναγκαιότητα για εκτεταμένο πλύσιμο και χρήση της πύρωσης για την απομάκρυνση των οργανικών ιόντων. Αυτή η συνθετική πορεία όχι μόνο απλοποιεί τη διαδικασία σύνθεσης του OMS-2 αλλά επίσης μειώνει το χρόνο απόσταξης με επαναρροή (reflux) από 24 h για τη συμβατική διαδικασία παρασκευής των υλικών αυτών σε 15 h [284].

Έγιναν διάφορες προσπάθειες για να παρασκευαστούν διαφορετικά είδη οξειδίων του μαγγανίου με ινώδη μορφολογία και μορφολογία νιφάδων με παρόμοιες δομές τούνελ οι οποίες

βασίζονται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ MnO_4^- και/ή Mn^{2+} [243, 279]. Πολύ προσφάτως, παρασκευάστηκαν υλικά OMS με αχινοειδή μορφολογία [243]. Επίσης ο Yuan και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν K-OMS-2 με μια ιδιόμορφη μορφολογία λουλουδιού. Στη συνέχεια η ίδια ερευνητική ομάδα παρασκεύασε Rb-OMS-2 με παρόμοιες μορφολογίες. Η σύνθεση του υλικού αυτού έγινε με αντίδραση του $MnSO_4 \cdot H_2O$ με χρωμικό ρουβίδιο κάτω από όξινες συνθήκες συνθέτοντας υλικά OMS-2 με διαφορετικές δομές και μορφολογίες σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση [279]:

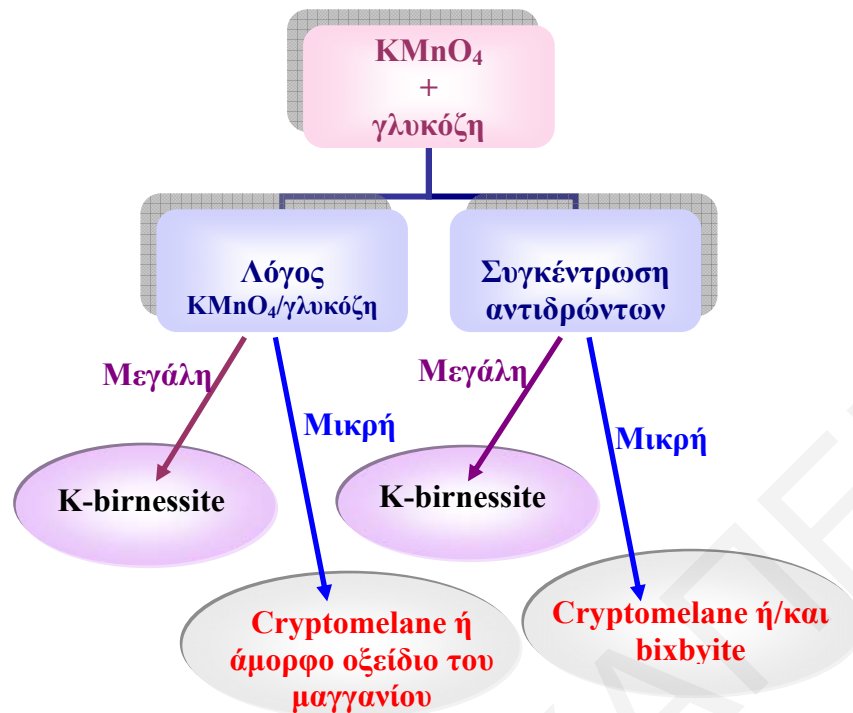


(στ) Διαδικασία λύματος-πηκτώματος (Sol-gel)

Οι αντιδράσεις sol-gel προωθούν ένα πολύπλευρο εργαλείο για την παρασκευή υλικών με νέες, συγκεκριμένες ιδιότητες. Αν και σε μεγάλο βαθμό μελετήθηκε ο σχηματισμός πυριτικών υλικών, η χημεία sol-gel των άλλων συστημάτων οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων, αναπτύχθηκε σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τα πυριτικά υλικά. Μόλις την τελευταία δεκαετία οι ερευνητές μελέτησαν τη δυναμική των αντιδράσεων sol-gel για την παρασκευή των οξειδίων του μαγγανίου [277].

Ο Ching και οι συνεργάτες του ερεύνησαν τη σύνθεση του κρυπτομέλανα με τη πορεία sol-gel. Για τη διαδικασία αυτή δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές ομάδες οργανικών ειδών ως αναγωγικά μέσα: πολυλειτουργικά καρβοξυλικά οξέα όπως το φουμαρικό και μαλεϊκό οξύ [223, 226, 280] και πολυόλες συμπεριλαμβανομένου της ζάχαρης [220]. Επίσης οι συγκεκριμένοι επιστήμονες ερεύνησαν τις επιδράσεις των κατιόντων Na, K, το λόγο του αναγωγικού μέσου σε σχέση με το υπερμαγγανικό, τη θερμοκρασία της πύρωσης και την επίδραση του pH στην δομή των υλικών που παράγονται [224, 226]. Ο κρυπτομέλανας παρατηρείται με πύρωση του πηκτώματος και σχηματίζεται όταν ο λόγος K/Mn είναι χαμηλός, ενώ σε υψηλούς λόγους παρατηρείται ο σχηματισμός του birnessite [220, 261].

Για την παρασκευή με πολυόλες χρησιμοποιώντας τη γλυκόζη ως παράδειγμα, εκτελείται αρχίζοντας από υδατικά διαλύματα $KMnO_4$ και γλυκόζης τα οποία αναδεύονται γρήγορα, μέχρι το σχηματισμό του πηκτώματος. Το σκούρο gel που παρατηρήθηκε στη συνέχεια ξηράθηκε για 24h στους 110 °C. Σε μερικές περιπτώσεις ελευθερώνεται νερό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συναίρεσης. Το υλικό στη συνέχεια πυρώθηκε στους 400 °C για 2h, πλύθηκε με νερό για την απομάκρυνση των προσκολλημένων στην επιφάνεια ιόντων K^+ [220]. Η δομή του υλικού που θα προκύψει εξαρτάται από τις συνθετικές παραμέτρους που φαίνονται στο *σχήμα 1.5.3* [224]:



Σχήμα 1.5.3: Συνθετικοί παράμετροι που επηρεάζουν την δομή των υλικών [224]

Η αντίδραση του KMnO_4 με το φουμαρικό ή μηλονικό οξύ προέρχεται από την προσθήκη του στερεού φουμαρικού ή μαλεϊκού οξέος στο αναδευομένο διάλυμα KMnO_4 δίνοντας το καφέ-μαύρο gel [224, 226, 229]. Η διαδικασία συνεχίζεται όπως και στην περίπτωση της γλυκόζης.

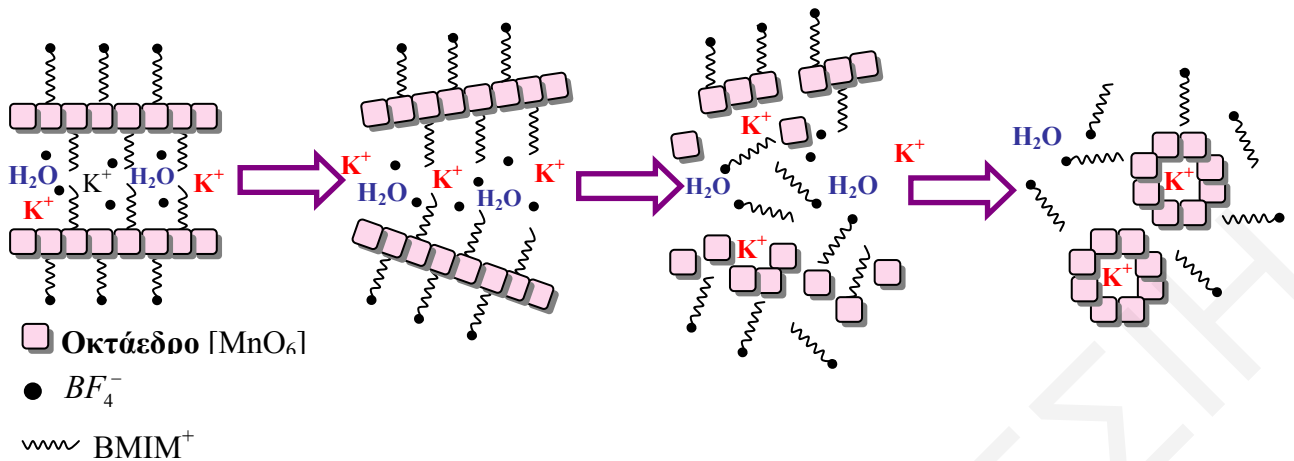
Από όλες αυτές τις μεθόδους, η διαδικασία sol-gel είναι πολύ ενδιαφέρουσα λόγω της μη συμβατικής προσέγγισης. Οι παραδοσιακές μέθοδοι sol-gel λαμβάνουν χώρα μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξειδίων του μετάλλου ή των ενυδατωμένων κατιόντων μετάλλου προωθώντας το σχηματισμό του λύματος. Τέτοιες διαδικασίες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την παρασκευή στερεών οξειδίων μετάλλου κάτω από ήπιες συνθήκες [261]. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση εμποδίζεται στην σύνθεση sol-gel των οξειδίων του μαγγανίου λόγω της έλλειψης των κατάλληλων προδρόμων ενώσεων Mn(IV) . Ως αποτέλεσμα, αναπτύχθηκαν μη παραδοσιακές πορείες sol-gel χρησιμοποιώντας οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ υπερμαγγανικού και οργανικών αναγωγικών μέσων [261].

Το 1990 ο Bach και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν την πρώτη εργασία ενός πλήρους χαρακτηρισμένου μικροπορώδους συστήματος οξειδίου του μαγγανίου χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία sol-gel. Τα πηκτώματα δημιουργήθηκαν με τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ του υπερμαγγανικού άλκαλι μετάλλου και του φουμαρικού οξέος. Έτσι η συγκεκριμένη συνθετική πορεία γίνεται μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων αντί οξο-βασικών αντιδράσεων [261, 286]. Η πρόδρομη ένωση είναι ένα διαλυτό άλας μαγγανίου όπου η οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου είναι διαφορετική από τέσσερα. Ο *in situ* σχηματισμός του Mn(IV) παρατηρείται μέσω αντιδράσεων οξείδωσης ή αναγωγής. Διαδοχικά ξήρανση και πύρωση των πηκτωμάτων

αποδίδουν φάσεις που αποτελούνται από στρώματα είτε δομές σπινελίου τα οποία μελετήθηκαν για τα δομικά, ηλεκτροχημικά και ιοντοανταλλακτικά χαρακτηριστικά τους [261, 286].

Τα οξείδια μαγγανίου που προκύπτουν από τη διαδικασία sol-gel γενικά παρουσιάζουν αυξημένη θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τα υλικά που προκύπτουν από τις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης. Πρόσφατα ο Brock και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια νέα μεθοδολογία sol-gel βασισμένη στην αντίδραση των αλάτων υπερμαγγανικού τετρααλκυλαμμωνίου (TAA) με υδατικά διαλύματα 2-βουτανόλης. Διαφορετικά από τα άλλα συστήματα, ένα σταθερό κolloειδές οξείδιο μαγγανίου μπορεί να σχηματιστεί ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου. Ελεγχόμενη πήκτωση μπορεί να επιτευχθεί μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους όπως η θερμοκρασία γήρανσης, το κατιόν TAA και η σύσταση αλκοόλης [277]. Σε αντίθεση ο Liu και οι συνεργάτες του πρόσφατα ανέφεραν μια νέα μέθοδο sol-gel στερεάς κατάστασης για τη σύνθεση υλικών OMS-2 με διάφορες μορφολογίες όπως ράβδους, βελόνες και νανοκαλώδια χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα διασταυρωτές. Οι μορφολογίες και τα μεγέθη αυτών των υλικών ελέγχονται από τη φύση του διασταυρωτή [273]. Σε αυτές τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια διασταυρωτές (γλυκερόλη, γλυκόζη ή PVA, τριμεθυλαμίνη (TMA)) για τον έλεγχο των μεγεθών των νάνο-υλικών. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε βασισμένη στη χρήση των διασταυρωτών για την προώθηση ομογενών συστημάτων για την αντίδραση. Η χρήση νιτρικών μετάλλων αξιοποιεί την οξειδωτική ιδιότητα των νιτρικών ανιόντων, ως εκ τούτου πολύ σημαντικό είναι ότι με θέρμανση οξειδώνεται το Mn(II) σε υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις (III ή IV). Αυτός ο συνθετικός τρόπος δεν ελαττώνει μόνο το χρόνο της σύνθεσης αλλά επίσης απλοποιεί τη διαδικασία [273-274].

Για την αποφυγή των διάφορων μειονεκτημάτων των συμβατικών μεθόδων παρασκευής του κρυπτομέλανα που περιγράφηκαν πιο πάνω προτάθηκαν διάφορες παραλλαγές των μεθόδων αυτών. Όπως αναφέρθηκε οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνταν μέχρι τώρα συνήθως χρειάζονται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλο χρόνο αντίδρασης καθώς πολλές φορές αυτές οι διαδικασίες καθίστανται πολύπλοκες. Έτσι ο Yang και οι συνεργάτες του ανέφεραν μια εύκολη προσέγγιση φάσης διαλύματος για τη σύνθεση βελονοειδών και ραβδόσχημων κρυσταλλιτών OMS-2 χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά ιοντικά υγρά [BMIM]BF₄ (1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate). Το [BMIM]BF₄ χρησιμοποιήθηκε ως συνδιαλύτης, παράγοντας προσανατολισμού της δομής και αναγωγικό αντιδραστήριο στο σχηματισμό OMS-2. Ο πολυλειτουργικός ρόλος του [BMIM]BF₄ απλοποιεί τη διαδικασία παρασκευής των μονοδιάστατων υλικών OMS-2 σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για μικρό χρόνο [264].



Σχήμα 1.5.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας σχηματισμού του OMS-2[264]

Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την αποφυγή των μειονεκτημάτων είναι η μέθοδος χωρίς τη χρήση διαλύτη. Οι κρυσταλλογραφικές μορφές των τελικών προϊόντων OMS-2 εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία και τους στοιχειομετρικούς λόγους των αντιδρώντων. Όχι μόνο η δομή και η καθαρότητα των προϊόντων είναι ευαίσθητα στις συνθήκες της αντίδρασης αλλά επίσης και οι ποσότητες των προϊόντων που παρασκευάστηκαν γιατί ως γνωστό χρησιμοποιώντας τις υδροθερμικές μεθόδους περιορίζονται οι ποσότητες λόγω περιορισμού του μεγέθους του αντιδραστήρα. Οι υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης που απαιτούνται και η περίπλοκη διαδικασία ελέγχου είναι περιοριστικοί παράγοντες για τις συμβατικές συνθετικές πορείες στερεάς κατάστασης. Επίσης οι διαδικασίες αυτές έχουν ως αποτέλεσμα τις χαμηλές επιφάνειες ή μεικτές φάσεις [223].

Γενικά οι μέθοδοι σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκαν συνήθως απαιτούν μεγάλους χρόνους αντίδρασης (1-2 μέρες) και περίπλοκο έλεγχο των συνθηκών αντίδρασης. Επίσης η ανάπτυξη γρήγορων και απλών συνθετικών προσεγγίσεων για μεγάλης κλίμακας παραγωγή των υλικών OMS-2 με μεγάλες επιφάνειες, υψηλή καθαρότητα και ομοιόμορφο σχήμα και μέγεθος παραμένει η κύρια πρόκληση για την εμπορική αξιοποίηση αυτών των λειτουργικών υλικών. Για αυτό το λόγο ο Ding και οι συνεργάτες τους αναφέρουν μια γρήγορη ενός σταδίου μέθοδο για τη σύνθεση ράβδων της φάσης OMS-2 με μεγάλη επιφάνεια από αντίδραση χωρίς χρήση διαλύτη μεταξύ του υπερμαγγανικού καλίου και οξικού μαγγανίου (Mn(Ac)₂·4H₂O) σε θερμοκρασία στους 80 °C εντός 1 h. Αυτή η συνθετική μέθοδος όχι μόνο εξαλείφει την αναγκαιότητα της χρήσης του διαλύτη αλλά επίσης μειώνει αξιοσημείωτα το χρόνο αντίδρασης. Η διαδικασία απαλλαγμένη από διαλύτη, ο μικρός χρόνος σύνθεσης, το χαμηλό κόστος και η υψηλή απόδοση καθιστούν αυτή την προσέγγιση ισχυρά ελκυστική πορεία για παραγωγή του OMS-2 σε βιομηχανική κλίμακα [223].

1.5.4 Ενσωμάτωση Κατιόντων στο υλικό OMS-2- Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής

Ένας αριθμός από μελέτες παρουσιάστηκαν για τη διαδικασία ρόφησης των κατιόντων των αλκαλίων, των αλκαλικών γαιών και των μεταβατικών μετάλλων πάνω στον κρυπτομέλανα [236]. Για τη μεταβολή των ιδιοτήτων των υλικών OMS-2, κατιόντα μετάλλου ενσωματώνονται μέσα στο κανάλι ή στο δίκτυο των υλικών αυτών μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής ή ισοθερμικής υποκατάστασης στο δίκτυο [256, 262, 273]. Η προσθήκη ποσοτήτων ξένων κατιόντων περιορίζεται επειδή αυτά τα κατιόντα δεν είναι εύκολο να ενσωματωθούν μέσα στις δομές [273]. Η μόλυνση ή ενσωμάτωση του ξένου μετάλλου κυρίως δισθενούς ή τρισθενούς κατιόντος μέσα στον κρυπτομέλανα αλλάζει τις ηλεκτρονικές, καταλυτικές και δομικές ιδιότητες [229, 250, 254, 278]. Ο Tsuji και οι συνεργάτες του μελέτησαν το μηχανισμό της ιοντοανταλλαγής του κρυπτομέλανα με το ιόν καλίου στην υδατική φάση. Το ιόν καλίου μπορεί να απομακρυνθεί τοποτακτικά με επεξεργασία με HNO_3 (13M) [239]. Το K^+ που απομακρύνεται από το οξείδιο του μαγγανίου δείχνει ιδιαίτερα μεγάλη εκλεκτικότητα για τις προσροφήσεις του K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} και Pb^{2+} έναντι των ιόντων των αλκαλίων, των αλκαλικών γαιών και μεταβατικών μετάλλων. Οι εκλεκτικές ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν από το φαινόμενο του ηθμού ιόντων του καναλιού το οποίο έχει το κατάλληλο μέγεθος για την πρόσδεση των ιόντων έχοντας την κατάλληλη ιοντική ακτίνα του περίπου 1.4 \AA [223, 228, 239].

Η μελέτη της προσρόφησης των ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης (όπως Co^{2+} , Zn^{2+} και άλλα) σε ένυδρα οξείδια είναι πολύ σημαντική σε διάφορες εφαρμογές κυρίως στην περιβαλλοντική ρύπανση των φυσικών υδάτινων συστημάτων, στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων από τα υδατικά απόβλητα νερά και στη διάθεση ραδιενεργών αποβλήτων [283].

Ο κρυπτομέλανας με ενσωματωμένα κατιόντα δισθενή και τρισθενή έδειξε ότι είναι δυναμικός καταλύτης για αντιδράσεις οξειδωσης και κυρίως για την οξειδωση της 2-προπανόλης και την οξειδωτική αφυδρογόνωση της αιθανόλης [248, 278].

Υποκατάσταση στις θέσεις του δικτύου των οκταεδρικών μοριακών ηθμών του μαγγανίου από άλλα μέταλλα είναι πιθανή με νόθευση των πρότυπων διαλυμάτων με κατιόντα. Επειδή οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των εμβολιασμένων οκταεδρικών μοριακών ηθμών του μαγγανίου επηρεάζονται από τον τύπο, την ποσότητα και την τοποθέτηση των ιόντων που ενσωματώνονται, οι ιδιότητες των υλικών αυτών είναι αξιοσημείωτα διαφορετικές από αυτές των μη νοθευμένων υλικών [256]. Για την επίτευξη καλύτερης ηλεκτρονικής και καταλυτικής απόδοσης έχουν ενσωματωθεί κατιόντα μετάλλου μέσα στα υλικά OMS-2 αλλάζοντας τις δομές και τις ιδιότητες του με υποκατάσταση του κατιόντος καλίου ή των ιόντων μαγγανίου. Λόγω των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών OMS-2 μπορούν να επηρεαστούν σε σημαντικό βαθμό με εμβολιασμό με κατιόντα διαφορετικού τύπου, διαφόρων ποσοτήτων και τοποθετήσεων της ενσωμάτωσης [262].

Το μεταβλητό σθένος στα μεικτά οξειδία μετάλλου είναι πολύ σημαντικό για τη μεταφορά ηλεκτρονίου στην χημεία. Για παράδειγμα η αποδοτικότητα των οξειδίων των μετάλλων ως καταλύτες για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ως υλικά ηλεκτροδίου για ηλεκτροχημικές διεργασίες και ως χημικοί αισθητήρες για τα αναγωγικά αέρια [229, 241], συνήθως ελέγχεται από την ικανότητα τους και την τάση τους να συνδυάζουν τις διαφορετικές καταστάσεις σθένους των κατιόντων και την κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου. Με βάση τα παραπάνω, τα υλικά OMS παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των εφαρμογών για την οξειδοαναγωγική κατάλυση, στις μπαταρίες και ως χημικοί αισθητήρες λόγω του μεταβλητού σθένους του μαγγανίου (κυρίως 4+, 3+ ή 2+). Επίσης, οι συνθέσεις, ο χαρακτηρισμός και δομική σταθερότητα των υλικών OMS μπορεί να είναι πολύ πιο πολύπλοκα από αυτά των οξειδίων των μετάλλων της κύριας ομάδας λόγω του μεγάλου αριθμού οξειδωτικών καταστάσεων και των αριθμών συναρμογής [229].

Ειδικά, τα δισθενή και τρισθενή ιόντα μεταβατικών μετάλλων ενσωματώνονται στον κρυπτομέλανα [254, 278]. Για τον κρυπτομέλανα διαφορετικές συνθετικές πορείες έχουν επιρροή πάνω στη θερμική σταθερότητα και η ισομορφική νόθευση των ξένων κατιόντων εντός του καναλιού επιδρά στην καταλυτική ενεργότητα των υλικών [261]. Στις υδατικές μεθόδους ενσωμάτωσης, ο πυρολουσίτης και το $\gamma\text{-MnO}_2$ μπορούν εύκολα να σχηματιστούν ως παραπροϊόντα λόγω του ισχυρού όξινου μέσου που χρησιμοποιήθηκε για τις συνθέσεις. Η χωρητικότητα για ενσωμάτωση ιόντων μετάλλου, συμπεριλαμβανομένων κατιόντων από την ομάδα των μετάλλων μετάπτωσης, περιορίζεται λόγω του ότι το κάλιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη και σταθερότητα των δομών OMS-2. Οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής μπορούν μόνο να χρησιμοποιηθούν για την υποκατάσταση μικρών ποσοτήτων κατιόντων καλίου μέσα στο κανάλι με άλλα ιόντα μετάλλων [264].

Με βάση τη βιβλιογραφία η ενσωμάτωση κατιόντος Ce στο υλικό OMS-2 δεν έχει μελετηθεί, με εξαίρεση 2 πρόσφατες αναφορές όπου έγινε προσπάθεια ενσωμάτωσης Ce^{+3} στον κρυπτομέλανα [250, 280] αν και ο συνδυασμός της μοναδικής δομής του μοριακού κοσκίνου με την καταλυτική δραστηριότητα του κατιόντος Ce θα καθιστούσε το υλικό αυτό έναν υποσχόμενο καταλύτη. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η προσπάθεια ενσωμάτωσης του Ce^{+4} στο κανάλι ή υποκατάσταση των Mn^{+4} ή Mn^{+3} στη δομή από το κατιόν δημητρίου όπως γίνεται στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων της μορφής $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063-4104
- [2] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353-367
- [3] M. A. Thundathil, W. Lai, L. Noailles, B. S. Dunn, S. Haile, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1442-1445
- [4] S. Tsunekawa, T. Fukuda, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318-1320
- [5] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Ceram. Internat.* 31 (2005) 795-802
- [6] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Solid State Commun.* 133 (2005) 593-598
- [7] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* 85[9] (2002) 2376-2378
- [8] H.-Y. Chang, H.-I. Chen, *J. Cryst. Growth* 283 (2005) 457-468
- [9] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Materials Chemistry and physics* 99 (2006) 318-324
- [10] D. Andreescu, E. Matijević, D. V. Goia, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 291 (2006) 93-100
- [11] N. Rane, H. Zou, G. Buelna, J. Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.* 256 (2005) 89-97
- [12] F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 127-129
- [13] M. Hirano, Y. Fukuda, H. Iwata, Y. Hotta, M. Inagaki, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1287-1289
- [14] P. Durán, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1711-1721
- [15] Z. L. Wang, X. Feng, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 13563-13566
- [16] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* 85[(2002) 2462-2468
- [17] S.-H. Yu, H. Cölfen, A. Fischer, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 243 (2004) 49-52
- [18] L. V. Gorobinskii, G. Y. Yurkov, D. A. Baranov, *Micropor. Mesopor. Mater.* 100 (2007) 134-138
- [19] M. Hirano, E. Kato, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 403-405
- [20] M.-S. Tsai, *Mater. Sci. and Eng. B* 110 (2004) 132-134
- [21] M.-S. Tsai, X.-Z. Xiao, *J. of Cryst. Growth* 289 (2006) 351-356
- [22] Alessandro Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related materials*, Imperial College press
- [23] F. Bondioli, A. B. Corradi, C. Leonelli, T. Manfredini, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2159-2166
- [24] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno, *Thin Solid Films* 486 (2005) 136-140
- [25] A. Trovarelli, *Comments Inorg. Chem.* 20 (1999) 263-284
- [26] G. R. Rao, B. G. Mishra, *Bull. Catal. Soc. of India* 2 (2003) 122-134
- [27] M. M. Natile, G. Boccaletti, A. Glisenti, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6272-6286
- [28] M. Nolan, J. E. Fearon, G. W. Watson, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3069-3074

- [29] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* 112 (1998) 299-307
- [30] Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 507-556
- [31] L. Minervini, M. O. Zacate, R. W. Grimes, *Solid State Ionics* 116 (1999) 339-349
- [32] G. Rothenberg, E. A. de Graaf, A. Bliet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3366-3368
- [33] B. K. Cho, *J. Catal.* 131 (1991) 74-87
- [34] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285-298
- [35] H. K. Varma, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, A. D. Damodaran, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 666-667
- [36] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, A. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suba, M. Sugiura, *Catal. Today* 74 (2002) 225-234
- [37] J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, J. Kim, C. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3535-3543
- [38] M. Ozawa, C.-K. Loong, *Catal. Today* 50 (1999) 329-342
- [39] Z. M. Shi, Y. Liu, W. Y. Yang, K. M. Liang, F. Pan, S. R. Gu, *J. Eur. Soc.* 22 (2002) 1251-1256
- [40] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419-449
- [41] G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 267-274
- [42] R. H. Nibbelke, A. J. L. Nievergeld, J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 245-259
- [43] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.* 135 (1998) 297-306
- [44] M. Lundberg, B. Skårman, F. Cesar, L. R. Wallenberg, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 97-103
- [45] R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, J. Kašpar, *J. Alloys and Compounds* 275-277 (1998) 877-885
- [46] I. Pashalidis, C. R. Theocharis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 128 (2000) 643-651
- [47] H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337-345
- [48] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Liorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* 178 (1998) 299-308
- [49] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, G. Du, B.-L. Su, *Langmuir* 21 (2005) 1132-1135
- [50] E. Bekyarova, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, *Catal. Today* 45 (1998) 179-183
- [51] A. Pintar, J. Batista, S. Hočevar, *J. Coll. Interf. Sci.* 285 (2005) 218-231
- [52] C. Descorme, R. Taha, N. Mouaddib-Moral, D. Duprez, *Appl. Catal. A: General* 223 (2002) 287-299
- [53] N. Kakuta, N. Morishima, M. Kotobuki, T. Iwase, T. Mizushima, Y. Sato, S. Matsuura, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 408-412
- [54] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley, *Surf. Sci.* 409 (1998) 307-319
- [55] C. Li, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi, *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1989) 111
- [56] E. Tani, M. Yoshimura, S. Sōmiya, *J. Mater. Sci. Lett.* 1(1982) 461-462
- [57] M. Hirano, E. Kato, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1249-1250

- [58] T. Masui, K. Fujiwara, K.-I. Machida, G.-Y. Adachi, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2197-2204
- [59] H. Xu, L. Gao, H. Gu, J. Guo, D. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* 85[(2002) 139-144
- [60] I. M. Hung, H. P. Wang, W. H. Lai, K. Z. Fung, M. H. Hon, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 745-748
- [61] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 777-780
- [62] L. Pautrot-d' Alençon, P. Barboux, J.-P. Boilot, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39 (2006) 261-267
- [63] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *Mater. Lett.* 57 (2002) 507-512
- [64] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane, T. He, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3019-3025
- [65] P.-L. Chwn, I.-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583
- [66] M.-S. Tsai, *J. Cryst. Growth* 274 (2005) 632-637
- [67] B. Djuričić, S. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1925-1934
- [68] S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 80(1997) 3221-3224
- [69] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 683-687
- [70] J.-S. Lee, S.-C. Choi, *Mater. Lett.* 58 (2004) 390-393
- [71] D.-S. Bae, B. Lim, B.-I. Kim, K.-S. Han, *Mater. Lett.* 56 (2002) 610-613
- [72] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2676-2678
- [73] N. Uekawa, M. Ueta, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *Chem. Lett.* 8 (2002) 854
- [74] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, *J. Am. Ceram. Soc.* 83(2000) 964-66
- [75] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1453-1458
- [76] J. Lu, Z. Z. Fang, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 [3] (2006) 842-847
- [77] Y. X. Li, X. Z. Zhou, Y. Wang, X. Z. You, *Mater. Lett.* 58 (2003) 245-249
- [78] Y. He, B. Yang, G. Cheng, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1880-1884
- [79] J. Zhang, X. Ju, Z. Y. Wu, Y. Liu, T. D. Hu, Y. N. Xie, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4192-4197
- [80] J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, H. Yin, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1287-1290
- [81] D. Zhang, H. Fu, L. Shi, J. Fang, Q. Li, W. Yu, *Mater. Lett.* xx (2006)xxx-xxx
- [82] Q. Zhao, W. Shih, *Microp. and Mesop. Mater.* 53(2002) 81-86
- [83] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*
- [84] W. S. Kijlstra, J. C. M. L. Daamen, J. M. Van de Graaf, B. van der Linde, E. K. Poels, A. BlieK, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1996) 337-357
- [85] G. Marbán, T. Valdés-Solís, A. B. Fuertes, *J. Catal.* 226 (2004)138-155
- [86] J. Wang, J. Yang, Y. Bao, J. Sun, *Powder Technology* 145 (2004)172-175
- [87] T. S. Park, S. K. Jeong, S. Ho Hong, S. C. Hong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4491-4495
- [88] J. B. Macstre, E. F. López, J. M. Gallardo-Amores, R. R. Casero, V. S. Escribano, E. P. Bernal, *Internat. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 889-899
- [89] W. Weimin, Y. Yongnian, Z. Jiayu, *Appl. Catal. A: General* 133 (1995) 81-93
- [90] W. Zhang, Z. Yang, Y. Liu, S. Tang, X. Han, M. Chen, *J. Cryst. Growth* 263(2004) 394-399

- [91] Z. Weixin, W. Cheng, Z. Xiaoming, X. Yi, Q. Yitai, *Solid State Ionics* 117 (1999) 331-335
- [92] C. S. Johnoson, *J. Power Sources* 165 (2007) 559-565
- [93] Τα Χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους, Π. Καραγιαννίδης, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη 1986
- [94] Ειδική Ανόργανη Χημεία, Π. Καραγιαννίδης, Β' Έκδοση ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, 2002
- [95] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, *Thermochim. Acta* 311 (1998) 97-103
- [96] O. Nilsen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *Thin Solid Films* 444 (2003) 44-51
- [97] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, J. W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 161-167
- [98] C. González, J. I. Gutiérrez, J. R. González-Velasco, A. Cid, A. Arranz, J. F. Arranz, *J. Therm. Anal.* 52(1998) 985-989
- [99] T. E. Moore, M. Ellis, P. W. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 856
- [100] Y. Cai Zhang, T. Qiao, X. Ya Hu, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4093-4097
- [101] Θ. Κουϊμτζής, Κ. Φυτιάνος, Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 1998
- [102] C. M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, *Spectrochim. Acta A* 60 (2004) 689-700
- [103] M. Yin, S. O' Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10180-10181
- [104] X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1695-1703
- [105] L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, H. J. Thomas, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 114-119
- [106] L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 133-138
- [107] A. Machefaux, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Power Sources* 157 (2006) 443-447
- [108] H. Eba, K. Sakurai, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 370-375
- [109] A. A. Dakhel, *Thin Solid Films* 496 (2006) 353-359
- [110] Y. Chen, Y. Zhang, Q. Yao, G. Zhou, S. Fu, H. Fan, *J. Solid State Chem.* Xxx (2007) xxx-xxx
- [111] J. Wang, J. Yang, Y. Bao, J. Sun, *Powder Technology* 145 (2004) 172-175
- [112] W. He, Y. Zhang, X. Zhang, H. Wang, H. Yan, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 285-288 [113] S. Lei, K. Tang, Z. Fang, H. Zheng, *Cryst. Growth & Design* 6 (2006) 1757-1760
- [114] S. Lei, K. Tang, Z. Fang, Q. Liu, H. Zheng, *Mater. Lett.* 60 (2006) 53-56
- [115] Z. Yuan, T. Ren, G. Du, B. Su, *Chem. Phys. Lett.* 389 (2004) 83-86
- [116] Z. Yang, Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Y. Qian, X. Wen, S. Yang, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 679-684
- [117] P. Gibot, L. Laffont, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 695-701
- [118] Q. Zhao, W. Shih, *Micropor. Mesopor. Mater.* 53 (2002) 81-86
- [119] I. A. Kursina, L. N. Kurina, A. I. Galanov, S. I. Galanov, *Catal. Today* 42 (1998) 263-265
- [120] V. Ganesh Kumar, J. S. Gnanaraj, S. Ben-David, D. M. Pickup, E. R. H. van-Beck, A. Gedanken, D. Aurbach, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4211-4216

- [121] L. Yang, Y. Zhu, H. Tong, W. Wang, G. Cheng, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1225-1229
- [122] Y. Zhang, T. Qiao, X. Ya Hu, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4093-4097
- [123] N. Suzuki, H. Sasaki, Y. Morinaga, Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1498-1501
- [124] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage, *J. Solid State Chem.* 88 (1990) 325-333
- [125] Y. J. Park, M. M. Doeff, *J. Power Sources* 165 (2007) 573-580
- [126] S. B. Park, S. M. Lee, H. C. Shin, W. I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources* 166 (2007) 219-225
- [127] J. J. Xu, H. Ye, G. Jain, J. Yang, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 892-897
- [128] J. W. Long, L. R. Qadir, R. M. Stroud, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8712-8717
- [129] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219
- [130] Γ. Ε. Πετρούτσου, Κατάλυση με Οξειδία Μετάλλων, Δ' Έκδοση, Αθήνα 1993
- [131] E. Giamello, *Catal. Today* 41(1998) 239-249
- [132] Δ. Α. Γιαννακουδάκης, Ε. Δ. Θεοδωρίδου, Α. Δ. Γιαννακουδάκης, Εφαρμογές στην Φυσικοχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη, 1995
- [133] P. W. Atkins, *Physical Chemistry, Sixth Edition*, Oxford press
- [134] T. Ioannides, X. E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560-569
- [135] Y. Chang, J. G. McCarty, *Catal. Today* 30 (1996) 163-170
- [136] J. Trawczyński, B. Bielak, W. Miśta, *Appl. Catal. B: Environ.* 55 (2005) 277-285
- [137] M. C. Álvarez-Galván, V. A. de la Peña O'Shea, J. L. G. Fierro, P. L. Arias, *Catal. Commun.* 4 (2003) 223-228
- [138] B. R. Strohmeier, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4922-4929
- [139] C. González, J. I. Gutiérrez, J. R. González-Velasco, A. Cid, A. Arranz, J. F. Arranz, *J. Therm. Anal.* 47 (1996) 93-102
- [140] F. Kapteijn, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, A. Andreïni, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* 150 (1994) 94-104
- [141] R. Jothiralingam, M. K. Wang, *J. Hazard. Mater.* xxx (2007) xxx-xxx
- [142] G. Marbán, T. Valdés-Solis, A.B. Fuertes, *J. Catal.* 226 (2004) 138-155
- [143] H. Einaga, M. Harada, S. Futamura, *Chem. Phys. Lett.* 408 (2005) 377-380
- [144] C. Zhiwen, Z. Shuyuan, T. Shun, L. Fanqing, W. Jian, J. Sizhao, Z. Yuheng, *J. Cryst. Growth* 180 (1997) 280-283
- [145] H. W. Edwards, *Environ. Sc. & Tech.*, 13 (1979) 673-676
- [146] I. Spassova, M. Khristova, D. Panayotov, D. Mehandjien, *J. Catal.* 185 (1999) 43-57
- [147] (α) I. Spasova, P. Nikolov, D. Mehandjiev, *J. Coll. Interf. Sci.* 290 (2005) 343-349
(β) C. N. Costa, V. N. Stathopoulos, V. C. Belessi, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 197 (2001) 350-364
- [148] T. Zaki, *J. Coll. Interf. Sci.* 284 (2005) 606-613

- [149] M. Baldi, E. Finocchio, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 43-51
- [150] E. Finocchio, G. Busca, *Catal. Today* 70 (2001) 213-225
- [151] G. Qi, R. T. Yang, *J. Catal.* 217 (2003) 434-441
- [152] T. Valdés-Solís, G. Marbán, A. B. Fuertes, *Catal. Today* 69 (2001) 259-264
- [153] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* 163 (1996) 158-168
- [154] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, A. Bliet, *J. Catal.* 171 (1997) 208-218
- [155] G. Qi, R. T. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 217-225
- [156] F. Kapteijn, L. Singoredjo, N. J. J. Dekker, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 445-452
- [157] F. Kapteijn, L. Singoredjo, M. Van Driel, A. Andreïni, J. A. Moulijn, G. Ramis, G. Busca, *J. Catal.* 150 (1994) 105-116
- [158] J. Y. Lee, S. B. Kim, S. C. Hong, *Chemosphere* 50 (2003) 1115-1122
- [159] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, H. I. Smit, E. K. Poels, A. Bliet, *J. Catal.* 171 (1997) 219-230
- [160] S. Ozawa, L. Huang, H. Matsuda, M. Hasatani, *Energy Conversion and Management* 42 (2001) 1987-1995
- [161] W. S. Kijlstra, M. Biervliet, E. K. Poels, A. Bliet, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 327-337
- [162] K. Eguchi, T. Kondo, T. Hayashi, H. Arai, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 69-77
- [163] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* 161 (1996) 254-262
- [164] J. Villaseñor, P. Reyes, G. Pecchi, *Catal. Today* 76 (2002) 121-131
- [165] Y. Q. Chang, X. Y. Xu, X. H. Luo, C. P. Chen, D. P. Yu, *J. Crystal Growth* 264 (2004) 232-236
- [166] Y. Liu, Y. Qian, Y. Zhang, M. Zhang, Z. Chen, L. Yang, C. Wang, Z. Chen, *Materials Letters* 28 (1996) 357-359
- [167] A. Maltha, T. L. F. Favre, H. F. Kist, A. P. Zuur, V. Ponc, *J. Catalysis* 149 (1994) 364-374
- [168] Y. Q. Chang, X. Y. Xu, X. H. Luo, C. P. Chen, D. P. Yu, *J. Crystal Growth* 264 (2004) 232-236
- [169] M. Baldi, V. S. Escibano, J. M. G. Amores, F. Milella, G. Busca, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 175-182
- [170] R. Cracium, B. Netwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Appl. Catal. A: General* 243 (2003) 67-79
- [171] R. Ramachandran Rashmi, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* 13 (2002) 257-262
- [172] J. Southard, G. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 1769
- [173] W. Seo, H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. Jun Oh, J. T. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1115-1117
- [174] Y. Zhang, Y. Liu, F. Cuo, Y. Hu, X. Liu, Y. Qian, *Solid State Commun.* 134 (2005) 523-527

- [175] Z. Yuan, Z. Zhang, G. Du, T. Ren, B. Su, Chem. Phys. Lett. 378 (2003) 349-353
- [176] Solid State Chemistry and its applications, Athony R. West, John Wiley&sons, 1984
- [177] Basic Solid State Chemistry, Athony R. West, John Wiley&sons
- [178] Γιώτα Λάμπρου, Διδακτορική Διατριβή, Απρίλιος 2006
- [179] Solid State Chemistry Techniques, A. K. Cheethman, P. Day, Clarendon Press, Oxford
- [180] T.H. Etsell, S. N. Flengas, Chem. Rev. 70 (1970) 339-376
- [181] S. Imamura, M. Shono, N. Okamoto, A. Hamada, S. Ishida, Appl. Catal. A: General 142 (1996) 279-288
- [182] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, Appl. Catal. B: Environ. 62 (2005) 265-273
- [183] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed, Appl. Catal. B: Environ. 6 (1995) 325-337
- [184] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 195-204
- [185] F. Larachi, J. Pierre, Al. Adnot, A. Bernis, Appl. Surface Sci. 195 (2002) 236-250
- [186] A. E. C. Palmqvist, E. M. Johansson, S. G. Järås, M. Muhammed, Catal. Lett. 56 (1998) 69-75
- [187] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, Chem. Mater. 12 (2000) 3158-3164
- [188] S. Tajammul Hussain, A. Sayari, F. Larachi, Appl. Catal. B: Environ. 34 (2001) 1-9
- [189] G. Qi, R. T. Yang, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15738-15747
- [190] M. Machida, Catalysis Surveys from Japan, 5 (2002) 91-102
- [191] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, J. Mater. Chem. 11 (2001) 900-904
- [192] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, Appl. Catal. B: Environ. 51 (2004) 93-106
- [193] M. Abecassis-Wolfovich, M. V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, J. Catal. 247 (2007) 201-213
- [194] A. M. T. Silva, R. R. N. Marques, R. M. Quinta-Ferreira, Appl. Catal. B: Environ. 47 (2004) 269-279
- [195] S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 34-37
- [196] C. de Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, Appl. Catal. B: Environ. 11 (1996) L29-L35
- [197] G. Qi, R. T. Yang, J. Catal. 217 (2003) 434-441
- [198] A. F. J. Santiago, J. F. Sousa, R. C. Guedes, C. E. M. Jerônimo, M. Benachour, J. Hazard. Mater. B 138 (2006) 325-330
- [199] M. Abecassis-Wolfovich, M. V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 5089-5097
- [200] S. Imamura, Y. Okumura, T. Nishio, K. Utani, Ind. Eng. Res. 37 (1998) 1136-1139
- [201] S. Aki, M. A. Abraham, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 358-367
- [202] S. T. Hussain, A. Sayari, F. Larachi, J. Catal. 201 (2001) 153-157
- [203] F. Larachi, Topics in Catalysis, 33 (2005) 109-134

- [204] Z. Yi Ding, L. Li, D. Wade, E. F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1707-1716
- [205] S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, F. Larachi, *Catal. Today* 62 (2000) 379-388
- [206] S. Imamura, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1743-1753
- [207] Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309-326
- [208] A. Trovarelli, *Catal. Rev. & Sci. Eng.* 38 (1996) 439
- [209] S. Hamoudi, F. Larachi, A. Sayari, *J. Catal.* 177 (1998) 247-258
- [210] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Catal. Lett.* 87 (2003) 67-71
- [211] M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3165-3170
- [212] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 311-318
- [213] V. N. Stathopoulos, C. N. Costa, P. J. Pomonis, A. M. Efstathiou, *Topics in Catalysis* Vols. 16/17, Nos. 1-4, 2001
- [214] Y. Zhang-Steenwinkel, J. Bevkens, A. Bliet, *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 79-92
- [215] E. Fernández López, V. Sánchez Escribano, J. Manuel Gallardo-Amores, C. Resini, G. Busca, *Solid State Sci.* 4 (2002) 951-961
- [216] Y. Chang, J. G. McCarty, *Catal. Today* 30 (1996) 163-170
- [217] R. Ghosh, X. Shen, J. C. Villegas, Y. Ding, K. Malinger, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7592-7599
- [218] A. Dyer, M. Pillinger, J. Newton, R. Harjula, T. Möller, S. Amin, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3798-3804
- [219] Y. Shen, S. L. Suib, C. O' Young, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11020-11029
- [220] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 319-333
- [221] R. Ghosh, Y. Son, V. D. Makwana, S. L. Suib, *J. Catal.* 224 (2004) 288-296
- [222] E. Nicolas-Tolentino, Z. Tian, H. Zhou, G. Xia, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1733-1741
- [223] Y. Ding, X. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V. M. B. Crisostomo, S. L. Suib, M. Aindow, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5382-5389
- [224] S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2619-2628
- [225] J. S. Rebello, P. V. Samant, J. L. Figueiredo, J. B. Fernandes, *J. Power Sources* 153 (2006) 36-40
- [226] S. Ching, J. L. Roark, N. Duan, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 9 (1997) 750-754
- [227] S. R. Wasserman, K. A. Carrado, S. E. Yuchs, Y. F. Shen, H. Cao, S. L. Suib, *Physica B* 208/209 (1995) 674-676
- [228] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1722-1727
- [229] X. Chen, Y. Shen, S. L. Suib, C. L. O' Young, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940-948
- [230] E. Vileo, Y. Ma, H. Zhou, S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.* 20 (1998) 3-15
- [231] A. L. Ramstad, Ø. Mikkelsen, *J. Mol. Struct.* 697 (2004) 109-117

- [232] J. E. Post, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 96 (1999) 3447-3454
- [233] H. Zhou, J. Y. Wang, X. Chen, C. O' Young, S. L. Suib, Micropor. Mesopor. Mater. 21 (1998) 315-324
- [234] V. V. Krishnan, S. L. Suib, J. Catal. 184 (1999) 305-315
- [235] R. N. DeGuzman, Y. Shen, B. R. Shaw, S. L. Suib, C. O' Young, Chem. Mater. 5 (1993) 1395-1400
- [236] S. R. Randall, D. M. Sherman, K. V. Ragnarsdottir, Chemical Geology 151 (1998) 95-106
- [237] Y. Yin, W. Xu, R. DeGuzman, S. L. Suib, Inorg. Chem. 33 (1994) 4384-4389
- [238] R. N. DeGuzman, Y. Shen, E. J. Neth, S. L. Suib, C. O' Young, S. Levine, J. M. Neasam, Chem. Mater. 6 (1994) 815-821
- [239] Q. Feng, H. Kanoh, Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, Chem. Mater. 7 (1995) 148-153
- [240] R. N. DeGuzman, Y. Shen, E. J. Neth, S. L. Suib, C. O' Young, S. Levine, J. M. Newsam, Chem. Mater. 6 (1994) 815-821
- [241] J. S. Rebello, J. B. Fernandes, Micropor. Mesopor. Mater. 77 (2005) 189-192
- [242] T. D. Xiao, Bokhimi, M. Benaissa, R. Pérez, P. R. Strutt, M. J. Yacaman, Acta Mater. 45 (1997) 1685-1693
- [243] W. Li, J. Yuan, X. Shen, S. Gomez-Mower, L. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow, S. L. Suib, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 1247-1253
- [244] Y. Lin, X. Cui, L. Li, Electrochem. Commun. 7 (2005) 166-172
- [245] S. Fritsch, J. E. Post, S. L. Suib, A. Navrotsky, Chem. Mater. 10 (1998) 474-479
- [246] V. D. Makwana, L. J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y. Son, S. L. Suib, Catal. Today 85 (2003) 225-233
- [247] R. Kumar, L. J. Garces, Y. Son, S. L. Suib, R. E. Malz Jr., J. Catal. 236 (2005) 387-391
- [248] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, Catal. Commun. 6 (2005) 41-45
- [249] V. D. Makwana, Y. Son, A. R. Howell, S. L. Suib, J. Catal. 210 (2002) 46-52
- [250] D. Frías, S. Nouisir, I. Barrio, M. Montes, T. López, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, Mater. Characteriz. xx (2006) xxx-xxx
- [251] L. Li, D. L. King, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 7388-7397
- [252] A. R. Gandhe, J. S. Rebello, J. L. Figueiredo, J. B. Fernandes, Appl. Catal. B: Environ. 72 (2006) 129-135
- [253] Q. Zhang, J. Luo, E. Vilen, S. L. Suib, Chem. Mater. 9 (1997) 2090-2095
- [254] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, Mater. Chem. Phys. xxx (2006) xxx-xxx
- [255] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, J. Mol. Catal. A: Chemical 252 (2006) 49-55
- [256] J. Cai, J. Liu, W. S. Willis, S. L. Suib, Chem. Mater. 13 (2001) 2413-2422
- [257] J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, S. L. Suib, Micropor. Mesopor. Mater. 35-36 (2000) 209-217
- [258] J. C. Villegas, L. J. Garces, S. Gomez J. P. Durand, S. L. Suib, Chem. Mater. 17 (2005) 1910-1918

- [259] K. Wurr, A. Reller, J. Thermal Analysis 47 (1996) 339-348
- [260] C. O' Young, R. A. Sawicki, S. L. Suib, Micropor. Mater. 11 (1997) 1-8
- [261] S. Ching, E. J. Elch, S.M. Hughes, A. B. F. Bahadoor, Chem. Mater. 14 (2002) 1292-1299
- [262] J. Liu, V. Makwana, J. Cai, St. L. Suib, M. Aindow, J. Phys. Chem. B 107 (2003)9185-9194
- [263] X. H. Feng, L. M. Zhai, W. F. Tan, F. Liu, J. Z. He, Environmental Pollution xx (2006) 1-8
- [264] L. Yang, Y. Zhu, W. Wang, H. Tong, M. Ruan, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 6609-6614
- [265] T. Xingfu, H. Xiumin, S. Jianjum, L. Junlong, L. Yonggang, X. Yide, S. Wenjie,
Chinese J. Catal. 27 (2006) 97-99
- [266] X. Shen, Y. Ding, J. Liu, Z. Han, J. I. Budnick, W. A. Hines, S. L. Suib, J. Am. Chem.
Soc. 127 (2005)6166-6167
- [267] T. Miyake, K. Koike, I. Aoki, N. Murayana, M. Sano, Appl. Catal. A: General 288 (2005)
216-219
- [268] J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, O. Giraldo, S. L. Suib, Inorg. Chem. 38 (1999)6106-6113
- [269] Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, J. Porous Mater. 5 (1998) 153-161
- [270] S. R. Segal, S. H. Park, S. L. Suib, Chem. Mater. 9 (1997) 98-104
- [271] L. Kang, M. Zhang, Z. Liu, K. Ooi, Spectrochim. Acta Part A xxx (2006) xxx-xxx
- [272] L.J. Garces, B. Hincapie, V. D. Makwana, K. Laubernds, A. Sacco, S. L. Suib, Micropor. Mesopor.
Mater. 63 (2003) 11-20
- [273] J. Liu, Y. Son, J. Cai, X. Shen, St. L. Suib, M. Aindow, Chem. Mater. 16 (2004) 276-285
- [274] J. Yuan, W. Li, S. Gomez, S. Suib, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14184-14185
- [275] J. Yuan, K. Laubernds, Q. Zhang, S. L. Suib, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003)4966-4967
- [276] M. Y. Liao, J. M. Lin, J. H. Wang, C. T. Yang, T. L. Chou, B. H. Mok, N. S. Chong,
H. Y. Tang, Electrochem. Commun. 5 (2003) 312-316
- [277] S. L. Brock, M. Sanabria, J. Nair, S. L. Suib, T. Ressler, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5404-5410
- [278] M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M. V. Landua, M. Herskowitz, B.
Viswanathan, T. K. Varadarajan, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005) 91-98
- [279] W. Li, J. Yuan, S. Gomez-Mower, S. Sithambaram, S. L. Suib, J. Phys. Chem. B 110 (2006)
3066-3070
- [280] X. Hong, G. Zhang, H. Yang, Y. Zhu, J. Materials Synthesis and Processing, 10 (2003) 297-302
- [281] Z. Tian, Y. Yin, S. L. Suib, Chem. Mater. 9 (1997) 1126-1133
- [282] X. Shen, Y. Ding, J. Liu, J. Cai, K. Laubernas, R. P. Zerger, A. Vasiliev, M. Aindow, S. L.
Suib, Adv. Mater. 17 [7] (2005) 805-809
- [283] H. F. Ghoneimy, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 223[1-2] (1997) 61-65
- [284] X. Chen, Y. Shen, S. L. Suib, C. L. O' Young, J. Catal.197(2001) 292-302
- [285] Ph. Boullay, M. Hervieu, B. Raveau, J. Solid Chem. 132 (1997) 239-248
- [286] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage, J. Solid State Chem. 88 (1990)325-333

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Μέθοδοι Σύνθεσης Απλών και Μεικτών Μεταλλοξειδίων

Τα στερεά υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με πάρα πολλές διαφορετικές μεθόδους. Οι ιδιότητες των στερεών και ειδικότερα οι καταλυτικές ιδιότητες τους, επηρεάζονται σημαντικά από κάθε στάδιο της διαδικασίας παρασκευής καθώς και από την ποιότητα της πρώτης ύλης. Η επιλογή της εργαστηριακής μεθόδου για την παρασκευή των στερεών υλικών εξαρτάται από τα επιθυμητά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος [1].

Οι διαδικασίες που εκτελούνται κατά τις μεθόδους παρασκευής των στερεών υλικών μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα εξής [1]:

- (1) Οι χημικοί και φυσικοί μετασχηματισμοί
- (2) Οι νόμοι οι οποίοι διέπουν αυτούς τους μετασχηματισμούς και βασίζονται στη θεμελιώδη ανόργανη και οργανική χημεία
- (3) Οι μεταβλητές λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, πίεση, pH, χρόνος, συγκέντρωση
- (4) Τα γενικά χαρακτηριστικά των προϊόντων και χρήσης τους
- (5) Ο τύπος της οργανολογίας που χρειάζεται.

2.1.1 Μέθοδος Καταβύθισης και Συγκαταβύθισης

2.1.1.1 Γενικά

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εστιάζεται στη κινητική και μηχανιστική μελέτη του σχηματισμού μιας νέας φάσης, για παράδειγμα η καταβύθιση μιας διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα [2].

Ο πιο συνηθισμένος εργαστηριακός τρόπος για παρασκευή οξειδίων μετάλλων είναι η καταβύθιση (precipitation) [3, 4]. Για να μπορεί μια στερεά φάση να αποχωρισθεί από το διάλυμα πρέπει το διάλυμα να καταστεί υπέρκορο δηλαδή να βρεθεί σε θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση. Ένα διάλυμα όπως είναι γνωστό, μπορεί να καταστεί υπέρκορο αν μεταβληθεί η θερμοκρασία, ο διαλύτης, το pH ή αν χρησιμοποιηθούν ουσίες που σχηματίζουν σύμπλοκα [4-5]. Ο υπέρκορεσμός ενός διαλύματος εκφράζεται από τη *σχέση 2.1.1*:

$$\Delta C = C - C_{ισορ.} \quad \text{και} \quad S = \frac{C}{C_{ισορ.}} \quad (2.1.1)$$

όπου ΔC είναι ο υπερκορεσμός και S ο βαθμός υπερκορεσμού. Με το C συμβολίζεται η συγκέντρωση ιόντων που θα δώσουν το ίζημα και $C_{ισορ}$ η συγκέντρωση στην ισορροπία [4-5]. Για $S < 1$ το αντίστοιχο διάλυμα είναι ακόρεστο, για $S = 1$ κεκορεσμένο και για $S > 1$ υπέρκορο [5].

Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως μέσα καταβύθισης είναι κυρίως η αμμωνία και τα αμμωνιακά άλατα γιατί απομακρύνονται εύκολα σε μεταγενέστερο στάδιο επεξεργασίας του ιζήματος όπως είναι η ξήρανση ή η πύρωση. Επίσης η καταβύθιση συμβαίνει όταν προστεθεί ο συναρμοτής (ανιόν) καταβύθισης σε διάλυμα που περιέχει το κατιόν μετάλλου. Ο καλύτερος έλεγχος των χημικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών μπορεί να επιτευχθεί εάν οι συναρμογές καταβύθισης δημιουργούνται *in situ* ταυτόχρονα και ομοιόμορφα μέσα στο διάλυμα. Ένα παράδειγμα ομογενούς καταβύθισης είναι να αυξηθεί το pH του διαλύματος με τη θερμική αποσύνθεση της ουρίας ή της εξαμεθυλοτετραμίνης σχηματίζοντας την αμμωνία και ως εκ τούτου δημιουργώντας OH^- ως συναρμοτές καταβύθισης [6].

Διαλύτης στη συγκεκριμένη τεχνική παρασκευής υλικών είναι το νερό, ενώ τα πρόδρομα άλατα που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως τα νιτρικά, χωρίς φυσικά να αποκλείεται και η χρήση χλωριούχων, θεικών αλλά και αλάτων οργανικών ενώσεων όπως οξαλικά, φουμαρικά και άλλα. Κατά τη διαδικασία της καταβύθισης τα πρόδρομα ιζήματα που λαμβάνονται συνήθως είναι τα υδροξείδια των αντίστοιχων κατιόντων που με θέρμανση αφυδατώνεται προς το τελικό οξείδιο που είναι και το επιθυμητό τελικό προϊόν [6, 4, 7].

Η μέθοδος καταβύθισης χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για παραγωγή κεραμικών οξειδίων, αλλά και για παραγωγή νανοκρυσταλλικών υλικών, όπως σκόνες. Για τον έλεγχο της μορφολογίας των στερεών τα οποία λαμβάνονται με καταβύθιση είναι απαραίτητο να ελέγχεται η χημεία της αντίδρασης καταβύθισης [6].

Η διαδικασία της ομογενούς καταβύθισης βασίζεται στην υδρόλυση, που είναι ευρέως εφαρμόσιμη και χρησιμοποιείται για την παραγωγή μονοδιάσπαρτων σωματιδίων οξειδίων μετάλλων με ποικίλα σχήματα και μεγέθη [6, 8]. Η υδρόλυση συνήθως επιτυγχάνεται είτε με αύξηση του pH του διαλύματος ή με θέρμανση του διαλύματος, που σε κάποιες περιπτώσεις είναι θερμοκρασίες μεγαλύτερες του σημείου ζέσεως [6].

Η καταβύθιση ενός στερεού περιλαμβάνει τέσσερα στάδια [7]:

(α) σχηματισμός της ένωσης $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$, η οποία είναι ικανή να συμπυκνωθεί και να σχηματίσει τη στερεά φάση. Το συγκεκριμένο πρόδρομο παρασκευάστηκε μέσω υδροξυλίωσης του κατιόντος.

(β) Πυρηνογένεση

Δημιουργία των πυρήνων μέσω της συμπύκνωσης (olation ή oxolation) των πρόδρομων που παρασκευάστηκαν.

(γ) Ανάπτυξη των πυρήνων. Αυτό το στάδιο ακολουθεί του ίδιους μηχανισμούς όπως στην πυρηνογένεση.

(δ) Γήρανση των σωματιδίων μέσα στο διάλυμα που οδηγεί σε πάρα πολλές πιθανές τροποποιήσεις των πρωτόγονων σωματιδίων μετά από την ανάπτυξη τους.

Τα δύο κύρια στάδια του μηχανισμού του σχηματισμού κρυσταλλικού ιζήματος είναι: η πυρηνογένεση (nucleation) και η ανάπτυξη κρυστάλλων (crystal growth) [4-5].

2.1.1.2 Πυρηνογένεση

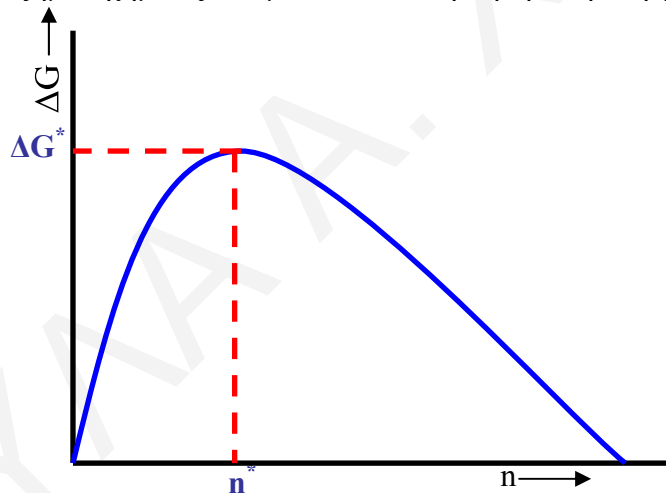
Η πυρηνογένεση αντιστοιχεί στα πρώτα στάδια της συμπύκνωσης της πρόδρομης ένωσης και σχηματισμού της στερεάς φάσης [7]. Κατά τη διαδικασία της πυρηνογένεσης σχηματίζονται οι πυρήνες οι οποίοι στην συνέχεια αναπτύσσονται με αποτέλεσμα το σχηματισμό των κρυσταλλιτών [4-5]. Κατά τη διαδικασία αυτή, σύγκρουση δύο ή περισσότερων δομικών μονάδων οδηγεί στο σχηματισμό μιας πλειάδας όπου με βάση το περιβάλλον που θα βρεθεί θα επηρεαστεί ανάλογα. Δηλαδή αν το διάλυμα έχει υψηλό υπερκορεσμό τότε παρατηρούνται επιπρόσθετες συγκρούσεις των δομικών μονάδων με το σχηματιζόμενο ασταθές σύνολο, σχηματίζοντας έτσι μια ασταθή πλειάδα δομικών μονάδων. Στη συνέχεια συγκρούσεις των πλειάδων αυτών έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δισδιάστατων ιοντικών συγκροτημάτων που αυτά με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων πυρήνων τα ονομαζόμενα έμβρυα ή υποκρίσιμοι πυρήνες. Αυτοί οι πυρήνες όταν βρίσκονται σε διαλύματα υψηλού υπερκορεσμού αυξάνονται στο μέγεθος δίνοντας του σταθερούς πυρήνες κρυστάλλωσης [4-5].

Η πυρηνογένεση μπορεί να χωριστεί σε ομογενή (αυθόρμητη) ή ετερογενή. Η ομογενής ή αυθόρμητη πυρηνογένεση συμβαίνει χωρίς συμμετοχή άλλων ουσιών, με ανάμειξη των διαλυμένων ιόντων ή μορίων σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια. Η ετερογενής πυρηνογένεση αρχίζει με τη προσθήκη μικρών σωματιδίων του ξένου υλικού (σπόρος), πάνω στο οποίο εναποτίθενται τα ιόντα ή μόρια (π.χ. με προσρόφηση) μέχρις ότου ο πυρήνας σχηματιστεί [3, 4, 5, 9, 8]. Οι προσμίξεις προσροφούνται στην επιφάνεια του στερεού, μειώνοντας έτσι την ελεύθερη ενέργεια πυρηνογένεσης με συνέπεια τη

διευκόλυνση της [4]. Η μέθοδος της ετερογενούς πυρηνογένεσης στην οποία η κρυσταλλική ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε κρυσταλλικά φύτρα (σπόρος) τα οποία εισάγονται στα υπερκερά διαλύματα επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους του σωματίδιου, μεταβάλλοντας το μέγεθος του σωματίδιου του σπόρου και της συγκέντρωσης του [8].

Η καμπύλη στο *σχήμα 2.1.1* δείχνει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού, ΔG , σε συνάρτησι του αριθμού των μορίων μέσα στον πυρήνα. Αρχικά παρατηρείται μια συνεχής αύξηση μέχρι μια μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε ένα κρίσιμο μέγεθος πυρήνα [5]. Για μικρές τιμές n , η ΔG είναι πάντοτε θετική π.χ οι μικροί πυρήνες επαναδιαλύονται. Το μέγιστο της καμπύλης ($d \Delta G/dn=0$) αντιστοιχεί στην κρίσιμη κατάσταση για την πυρηνογένεση, όπου $r=r_c$ [3, 2].

Ο πυρήνας, όπου ο αριθμός των δομικών μονάδων $n=n^*$ είναι γνωστός ως κρίσιμος πυρήνας, ενώ όταν ο αριθμός των δομικών μονάδων είναι $n < n^*$ η αντίστοιχη πλειάδα ονομάζεται υποκρίσιμος πυρήνας ή έμβρυο. Δεδομένου του ότι, όλοι οι πυρήνες για τους οποίους ισχύει η σχέση $n < n^*$ αναδιαλύονται, οι πυρήνες με $n > n^*$ αναπτύσσονται σε κρυστάλλους. Το ίζημα σχηματίζεται μόνο όταν υπερπηδηθεί η ενέργεια ΔG^* [2, 3, 5].



Σχήμα 2.1.1: Καμπύλη συνάρτησης της ΔG σε σχέση με τον αριθμό των μορίων μέσα στον πυρήνα

Όπως είναι γνωστό η ελεύθερη ενέργεια ενός ομογενούς διαλύματος είναι σταθερή, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Λόγω στατιστικών διακυμάνσεων της συγκέντρωσης της διαλελυμένης ουσίας και στις περιοχές υψηλού υπερκορεσμού, παρατηρείται μια προσωρινή αύξηση της ενέργειας διευκολύνοντας έτσι την πυρηνογένεση. Η απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια για το σχηματισμό του κρίσιμου πυρήνα είναι αντιστρόφως ανάλογη του λογαρίθμου του βαθμού υπερκορεσμού [4, 5, 10].

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^2 T^2 \ln^2 S} \quad (2.1.2)$$

Όπου γ είναι η επιφανειακή τάση μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύματος, v είναι ο μοριακός όγκος, S είναι ο υπερκορεσμός, k είναι η σταθερά του Boltzman και T είναι η θερμοκρασία Kelvin.

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία της πυρηνογένεσης, ο σχηματισμός των σωματιδίων εξαρτάται ισχυρά από τον υπερκορεσμό του διαλύματος. Όταν η τιμή του υπερκορεσμού είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μονάδα, σχηματίζεται ένα μεγάλος αριθμός πρωτογενών πυρήνων [10]. Όταν $S > 1$, η ΔG αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή συναρτήσεως του n , η οποία προσδιορίζει τα χαρακτηριστικά των κρίσιμων πυρήνων [11].

Υποκατάσταση της *εξίσωσης 2.1.2*, στην εξίσωση ρυθμού Arrhenius, μας δίνει το ρυθμό πυρηνογένεσης (ο αριθμός των πυρήνων που σχηματίζεται ανα cm^3 ανα sec) [3, 10, 12]:

$$J = J_0 \exp[-\Delta G^* / kT] \quad (2.1.3)$$

όπου ΔG^* η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του κρίσιμου πυρήνα, J ο ρυθμός πυρηνογένεσης και J_0 σταθερά. Όπως φαίνεται και από την *εξίσωση 2.1.3*, ο ρυθμός ομογενούς πυρηνογένεσης εξαρτάται ισχυρά από το βαθμό υπερκορεσμού. Με αύξηση του υπερκορεσμού αυξάνει ο ρυθμός πυρηνογένεσης [10]. Η ταχύτητα ομογενούς πυρηνογένεσης αφού συνδέεται με την ελεύθερη ενέργεια κατ' επέκταση συνδέεται και με τον υπερκορεσμό [5].

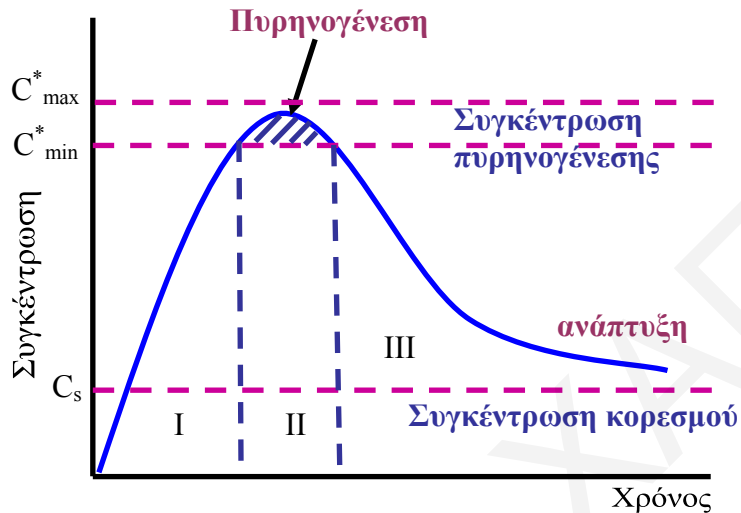
Το μέγιστο της καμπύλης της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσεως του μεγέθους των πυρήνων αντιστοιχεί στο σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου στη μεταβατική κατάσταση [7]. Η ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα δίνεται από την εξίσωση Gibbs-Kelvin:

$$r^* = (3n^* v / 4\pi)^{1/3} = \frac{2\gamma v}{kT \ln S} \quad (2.1.4)$$

Όπου n^* είναι ο αριθμός των μορίων του πρόδρομου κρίσιμου πυρήνα. Το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα είναι μικρότερο για υψηλότερο υπερκορεσμό και μικρότερη επιφανειακή τάση. Οι κρίσιμοι πυρήνες είναι ασταθείς μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα μικρή αλλαγή στο μέγεθος τους να οδηγεί είτε στην διάλυση τους ή στην ανάπτυξη τους. Συγκεκριμένα, η πιθανότητα ανάπτυξης των πυρήνων είναι μεγαλύτερη από τη διάλυση και η καταβύθιση είναι αυθόρμητη [7].

Η πορεία της κρυσταλλικής ανάπτυξης απεικονίζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας που κρυσταλλώνεται συναρτήσεως του χρόνου. Το *σχήμα 2.1.2* είναι γνωστό ως διάγραμμα LaMer. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας φαίνεται στο στάδιο I, όπου με αργή αποσύνθεση των συστατικών δημιουργούνται μονομερή ή σχηματισμός συμπλόκων ως πρόδρομα. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, δεν λαμβάνει χώρα καταβύθιση. Όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας C φτάσει C_{\min}^* ,

παρεμβάλλεται το στάδιο της πυρηνογένεσης (στάδιο II). Σε αυτό το στάδιο η συγκέντρωση συνεχίζει να ανέρχεται μέχρι σε ένα σημείο και στην συνέχεια κατέρχεται ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης της διαλυμένης ουσίας κατά την πυρηνογένεση. Όταν η C φτάσει C_{\min}^* ξανά, η πυρηνογένεση φτάνει στο τέλος της. Τελικά ακολουθεί το στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης (στάδιο III) μέχρις ότου η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας να μειωθεί κοντά στο επίπεδο διαλυτότητας C_s .



Σχήμα 2.1.2: Επεξήγηση του σχηματισμού του μονοδιάσπαρτου συστήματος με ελεγχόμενη πυρηνογένεση και ανάπτυξη

Εάν ο ρυθμός πυρηνογένεσης δεν είναι αρκετά υψηλός (η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μεταξύ της C_{\min}^* και C_{\max}^*), η ανάπτυξη των σωματιδίων μπορεί να συμβαίνει την ίδια στιγμή. Σε αυτή την περίπτωση δεν μπορεί να παρατηρηθεί μονοδιάσπαρτη διασπορά [13, 14].

2.1.1.3 Κρυσταλλική Ανάπτυξη

Οι μακροσκοπικοί κρύσταλλοι που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κρυστάλλωσης είναι το αποτέλεσμα της ανάπτυξης είτε των πυρήνων του υλικού ή των επιφανειών ξένων υλικών που εξυπηρετούν τον ίδιο σκοπό [2]. Η διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων περιλαμβάνει τα εξής στάδια: (1) μεταφορά δομικών μονάδων από το διάλυμα στην επιφάνεια του υπερκρίσιμου πυρήνα, (2) προσρόφηση στην μέσο-επιφάνεια πυρήνα-διαλύματος, (3) επιφανειακή διάχυση, (4) αντιδράσεις στη μέσο-επιφάνεια, (5) ενσωμάτωση προϊόντων στα κρυσταλλικά πλέγματα [15, 5]. Η ασταθής φύση του πυρήνα με ορισμένο μέγεθος που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του σταδίου πυρηνογένεσης οδηγεί στην ανάπτυξη τους διαμέσου της ενσωμάτωσης των πρόδρομων μορίων τα οποία συνεχίζουν να δημιουργούνται μετά τη πυρηνογένεση. Το μέσο μέγεθος

των τελικών σωματιδίων εξαρτάται από τον αριθμό των πυρήνων και την ποσότητα του υλικού που είναι διαθέσιμο κατά τη διάρκεια τη σύνθεσης [7].

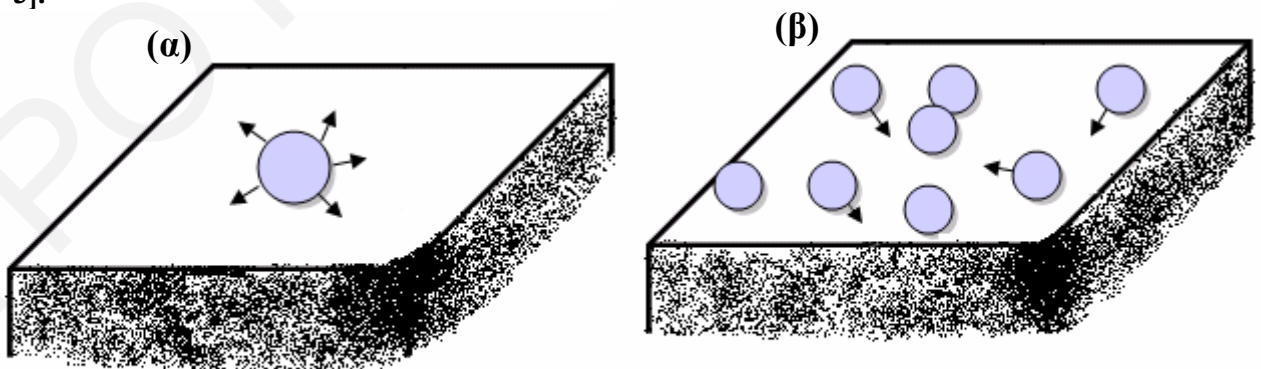
Για τη μελέτη του φαινομένου κρυσταλλικής ανάπτυξης προτάθηκαν κάποια πρότυπα. Τα συγκεκριμένα πρότυπα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα πρότυπα διάχυσης και τα πρότυπα προσρόφησης στρώματος [4, 5].

(α) Πρότυπα Διάχυσης

Κατά το πρότυπο διάχυσης, αρχικά γίνεται μεταφορά των δομικών μονάδων από το διάλυμα προς την επιφάνεια του πυρήνα που αναπτύσσεται και στην συνέχεια επέρχεται η τακτοποίηση των δομικών μονάδων στο πλέγμα του κρυσταλλικού πυρήνα.

(β) Πρότυπα Προσρόφησης Στρώματος

Τα πρότυπα προσρόφησης στηρίζονται στο γεγονός ότι η προσρόφηση γίνεται κατά στρώματα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Τα πρότυπα αυτά περιλαμβάνουν διάφορους μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός είναι της μονοπυρηνικής ανάπτυξης (mononuclear growth) όπου οι δομικές μονάδες δεν ενσωματώνονται μέσα στο πλέγμα αλλά διαχέονται επιφανειακά, δημιουργώντας ένα δισδιάστατο σύμπλεγμα προσροφημένων δομικών μονάδων που εξαπλώνεται πάνω στην επιφάνεια του πυρήνα. Αφού δημιουργηθεί το στρώμα από τις προσροφημένες δομικές μονάδες, στη συνέχεια ενσωματώνεται στο πλέγμα. Κατά το πρότυπο αυτό ο σχηματισμός των επιφανειακών πυρήνων είναι πολύ αργός, όποτε ένα στρώμα γενικά σχηματίζεται αφού ολοκληρωθεί το προηγούμενο στρώμα. Αυτή η ανάπτυξη καλείται μονοπυρηνική ανάπτυξη (σχήμα 2.1.3(α)) [3, 4]. Σε αντίθεση ο μηχανισμός της πολυπυρηνικής ανάπτυξης θεωρεί ότι πάνω στη επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυσταλλίτη σχηματίζονται παράλληλα περισσότεροι δισδιάστατοι πυρήνες σχηματίζοντας μονόστρωμα δομικών μονάδων (σχήμα 2.1.3(β)) [4, 3].

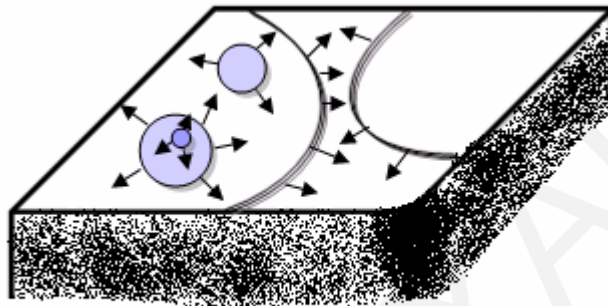


Σχήμα 2.1.3 : Σχηματικές απεικονίσεις (α) πρότυπο μονοπυρηνικής ανάπτυξης και (β) πρότυπο πολυπυρηνικής ανάπτυξης

Και στα δύο αυτά πρότυπα ο ρυθμός σχηματισμού του δισδιάστατου πυρήνα είναι μικρότερος από το ρυθμό εξάπλωσης στην επιφάνεια. Σε αντίθεση τώρα, αν ο ρυθμός

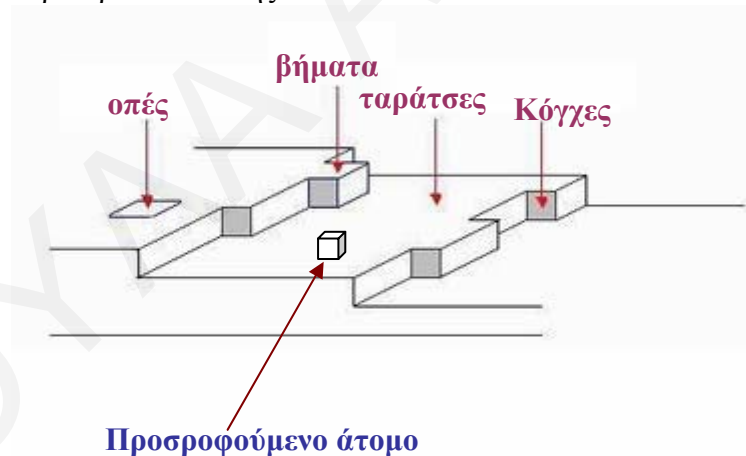
σηματισμού των πυρήνων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό εξάπλωσης, τότε παρουσιάζεται το πρότυπο γέννησης-εξάπλωσης, όπου νέοι πυρήνες αρχίζουν να σχηματίζονται πριν ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των προηγούμενων επιπέδων (σχήμα 2.1.4)

Το πιο σύγχρονο πρότυπο για τη μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι το πρότυπο ανάπτυξης σπειρών, όπου θεωρούν ότι οι επιφάνειες των πυρήνων έχουν ατέλειες, που χρησιμεύουν ως ενεργά κέντρα κρυσταλλικής ανάπτυξης και έτσι δεν απαιτείται ο σχηματισμός δισδιάστατων πυρήνων (σχήμα 2.1.5) [4, 5, 3].



Σχήμα 2.1.4 : Απεικόνιση του πρότυπου γέννησης-εξάπλωσης

Οι ατέλειες αυτές δημιουργούν ελικοειδείς εξαρθρώσεις οι οποίες αποτελούν και τα δραστικά κέντρα κρυστάλλωσης.



Σχήμα 2.1.5 : Απεικόνιση των κρυσταλλικών ατελειών που χρησιμεύουν ως δραστικά κέντρα για την κρυσταλλική ανάπτυξη

2.1.1.4 Υπερκορεσμός

Η πιο σημαντική παράμετρος για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών των ιζημάτων είναι ο υπερκορεσμός [4, 5]. Το S είναι ο λόγος υπερκορεσμού ο οποίος καθορίζει την κινούσα δύναμη για την αντίδραση της καταβύθισης [16]. Ο υπερκορεσμός μπορεί να επιτευχθεί με μείωση της θερμοκρασίας, εξάτμιση του διαλύτη, αλλαγή του pH, χημική αντίδραση, εναλλαγή της σύστασης του διαλύτη και άλλα [10].

Όπως προαναφέρθηκε ο υπερκορεσμός επηρεάζει τόσο το ρυθμό πυρηνογένεσης όσο και το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης. Με αύξηση της τιμής του υπερκορεσμού επέρχεται αύξηση του ρυθμού πυρηνογένεσης και κατ' επέκταση μείωση της κρίσιμης ακτίνας των πυρήνων [4, 17].

Μόλις οι πυρήνες σχηματιστούν μέσα σε ένα υπερκορεσμένο διάλυμα, αρχίζουν να αναπτύσσονται. Έτσι υπάρχει ανταγωνισμός για το υλικό μεταξύ των διαδικασιών της πυρηνογένεσης και ανάπτυξης του κρυστάλλου. Όσο πιο γρήγορη είναι η πυρηνογένεση, τόσο πιο μεγάλος αριθμός πυρήνων σχηματίζονται με συνέπεια το σχηματισμό κρυστάλλων με μικρότερο μέγεθος. Αυτό δίνεται από την *σχέση 2.1.5* (νόμος Weimarn)

$$\frac{1}{d} = k \frac{S}{S_0} \quad (2.1.5)$$

Όπου d είναι το μέγεθος του σωματίδιου, k είναι η σταθερά του Boltzman και S_0 είναι ο βαθμός υπερκορεσμού στην ισορροπία [2].

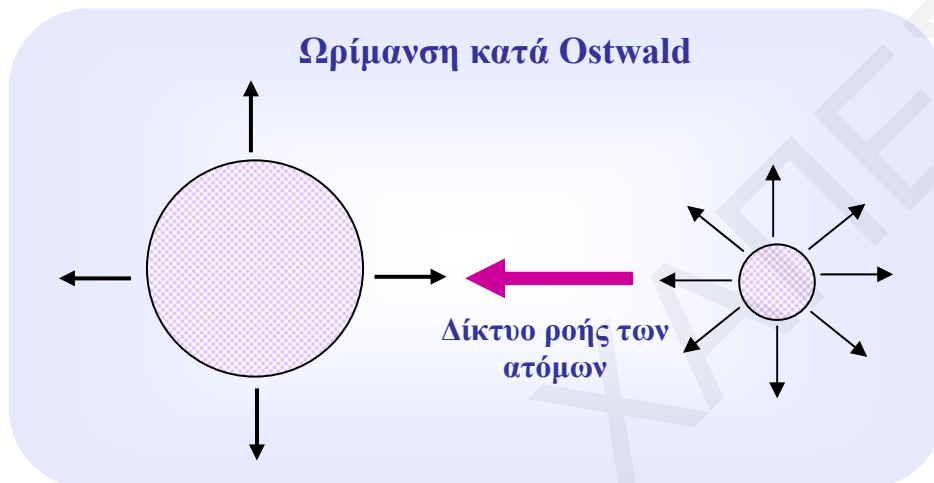
Σε αντίθεση ο υπερκορεσμός επηρεάζει διαφορετικά τη διαδικασία της κρυσταλλικής ανάπτυξης και ανάλογα με το πρότυπο. Κατά το πρότυπο διάχυσης, όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός αυξάνεται και η συγκέντρωση των δομικών μονάδων με συνέπεια την αύξηση του ρυθμού διάχυσης. Ο ρυθμός των υπολοίπων σταδίων δεν μεταβάλλεται με αποτέλεσμα τη συσσώρευση δομικών μονάδων που δεν μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα, σχηματίζοντας άμορφα υλικά [4].

Διαφορετική εικόνα παρατηρείται στην περίπτωση των προτύπων προσρόφησης. Σε μεγάλες τιμές υπερκορεσμού ικανοποιητική προσαρμογή δεδομένων δίνουν τα πρότυπα της μονοπυρηνικής και πολυπυρηνικής ανάπτυξης, ενώ σε σχετικά χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού το πρότυπο της ελικοειδής ανάπτυξης δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Σε αντίθεση σε πολύ υψηλές τιμές υπερκορεσμού ακολουθείται το πρότυπο της γέννησης-εξάπλωσης.

Γενικά σε πολύ υψηλές τιμές υπερκορεσμού σχηματίζονται άμορφα ιζήματα, ενώ σε σχετικά υψηλές τιμές υπερκορεσμού τα ιζήματα περιέχουν μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια με υψηλό πορώδες. Το γενικό συμπέρασμα από αυτά είναι ότι όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός μειώνεται το μέγεθος και η κρυσταλλικότητα των σωματιδίων του ιζήματος [4].

Οι μικροί κρύσταλλοι που σχηματίζονται από τη πυρηνογένεση και ανάπτυξη μέσα στο διάλυμα είναι γενικά ατελείς. Περιλαμβάνουν πολλές κρυσταλλικές ατέλειες και δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με το διάλυμα. Η απόκλιση από τη θερμοδυναμική ισορροπία αυξάνει με αύξηση του υπερκορεσμού του διαλύματος. Γενικά,

- (1) μικροί κρύσταλλοι → μεγάλοι κρύσταλλοι
- (2) μικρά άμορφα σωματίδια → μεγάλα άμορφα σωματίδια
- (3) άμορφο στερεό → κρυσταλλικό στερεό
- (4) κρύσταλλος 1 → κρύσταλλο 2
- (5) πήκτωμα με υψηλό πορώδες → πήκτωμα με χαμηλό πορώδες (γήρανση ή συναίρεση του πηκτώματος)



Σχήμα 2.1.7 : Σχηματική απεικόνιση της ωρίμανση κατά Ostwald

Το στάδιο της γήρανσης λαμβάνει χώρα σε χρονικά διαστήματα τα οποία κυμαίνονται από ώρες έως μήνες, επιτρέποντας στο σύστημα να φτάσει τη σταθερότητα και αυτό γιατί η γήρανση συχνά συνδέεται με τροποποιήσεις των φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων.

Φαινόμενα που παρατηρούνται κατά τη διαδικασία της γήρανσης είναι [7]:

- (α) Αύξηση του μεγέθους του σωματιδίου
- (β) Αλλαγή του κρυσταλλικού τύπου
- (γ) Αλλαγές στη μορφολογία

Κατά τη διάρκεια της γήρανσης παρατηρείται και το φαινόμενο Ostwald που ονομάζεται ωρίμανση κατά Ostwald [4]. Όπως είναι γνωστό το προϊόν από την αντίδραση καταβύθισης περιλαμβάνει πάντοτε μεγάλο αριθμό κρυστάλλων με διαφορετικά μεγέθη έχοντας μεγαλύτερους ή μικρότερους αριθμούς ατελειών. Με αύξηση του κορεσμού οι μικροί κρύσταλλοι δείχνουν μια τάση ανάπτυξης αναδιαλυόμενοι και επανακαταβυθιζόμενοι σχηματίζοντας μεγαλύτερους και με λιγότερες ατέλειες κρυστάλλους. Η διαδικασία αυτή καλείται ωρίμανση. Σύμφωνα με τον Ostwald, οι μικροί κρύσταλλοι διαλύονται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης ενώ οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι συνεχίζουν να αναπτύσσονται (φαινόμενο Ostwald) [3, 18, 4].

Η ωρίμανση μπορεί να χωριστεί στις ακόλουθες διαδικασίες [3]:

(α) διάλυση των ιόντων ή των μορίων από τους μικρούς κρυστάλλους, (β) διάχυση των διαλυμένων σωματιδίων από τις επιφάνειες των μικρών κρυστάλλων εντός του διαλύματος, (γ) διάχυση των σωματιδίων έξω από το διάλυμα πάνω στις επιφάνειες των μεγαλύτερων κρυστάλλων, (δ) προσρόφηση των ιόντων ή των μορίων πάνω στην επιφάνεια των μεγαλύτερων κρυστάλλων, (ε) μετάβαση στην επιφάνεια και (στ) μεταφορά στην επιφάνεια στην ευνοϊκότερη ενεργειακή θέση.

2.1.1.6 Ξήρανση-Πύρωση

Ως ξήρανση περιγράφεται η απομάκρυνση του διαλύτη (συνήθως νερού) από τους πόρους του στερεού [1]. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης απομακρύνεται ο διαλύτης που συνήθως είναι το νερό, που βρίσκεται μέσα στους πόρους καθώς και το φυσικά προσροφούμενο στην επιφάνεια του ιζήματος νερό [5]. Για την επίδραση της διαδικασίας ξήρανσης στις δομικές και μορφολογικές ιδιότητες των στερεών υλικών θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια.

Στη συνέχεια, αφού το υλικό ξηραθεί, ακολουθεί η πύρωση που είναι η περαιτέρω θερμική επεξεργασία, επιπλέον της ξήρανσης [1]. Οι βασικοί λόγοι για τους οποίους πυρώνεται ένα ίζημα είναι: η απόκτηση σταθερής υφής, η απόκτηση σταθερής δομής, ο σχηματισμός του αντίστοιχου οξειδίου από το πρόδρομο υδροξείδιο ή άλας και τέλος επειδή οι διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις γίνονται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, οπότε το στερεό πρέπει να πυρώνεται για να αποφεύγεται η μεταβολή της υφής κατά τη διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας [4, 1].

Κατά τη διάρκεια της πύρωσης γίνονται πολλές διαδικασίες: (α) απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου νερού ή CO₂, (β) τροποποίηση της δομής διαμέσου πυροσυσσώματωσης (μικροί κρύσταλλοι ή σωματίδια τείνουν σε μεγαλύτερους), (γ) τροποποίηση της μορφολογίας, (δ) ενεργοποίηση ενεργούς φάσης και (ε) σταθεροποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων [1].

Όπως είναι γνωστό με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου της θερμοκρασίας, προκύπτουν στερεά με μικρότερο πορώδες και επιφάνεια γιατί διευκολύνονται οι μετακινήσεις των δομικών μονάδων. Η καταστροφή του πορώδους δικτύου συμβαίνει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες το στερεό που προκύπτει παρουσιάζει μεγάλη επιφάνεια, λόγω του ότι οι μετακινήσεις των δομικών ιόντων δεν καταστρέφουν το δίκτυο των πόρων σε μεγάλη έκταση [4].

2.1.1.7 Συγκαταβύθιση

Η μέθοδος συγκαταβύθισης χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την παρασκευή μεικτών οξειδίων [4]. Ο κύριος σκοπός παρασκευής των μεικτών οξειδίων είναι η ανάμειξη σε βάθος των συστατικών του και μπορεί να επιτευχθεί είτε με σχηματισμό πολύ μικρών κρυσταλλιτών ή με το σχηματισμό μεικτών κρυσταλλιτών που περιλαμβάνουν τις διάφορες συνιστώσες του επιθυμητού στερεού [1]. Αυτό είναι και το βασικό πρόβλημα της μεθόδου αυτής, το οποίο συνίσταται στο ότι δε δημιουργείται μια μόνο φάση η οποία περιέχει όλα τα μεταλλικά ιόντα, αλλά σχηματίζονται πολύ ευκολότερα διαφορετικοί πυρήνες κρυστάλλωσης ξεχωριστοί για κάθε μεταλλικό ιόν. Όταν κατά τη εφαρμογή της μεθόδου αυτής, η πυρηνογένεση είναι πολύ ταχεία, το τελικό ίζημα αποτελείται από πολύ μικρά σωματίδια στερεών φάσεων διαφορετικά για κάθε μεταλλικό ιόν που δεν διακρίνονται εύκολα με συνέπεια το ίζημα να εμφανίζεται ομοιογενές. Στην περίπτωση βραδείας καταβύθισης προκύπτει ένα ανομοιογενές ίζημα που αποτελείται από μεγάλους κρυσταλλίτες ξεχωριστούς για το κάθε μεταλλικό ιόν. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να σχηματιστεί η μεικτή φάση αν και τα δύο ιζήματα πυρωθούν σε υψηλές θερμοκρασίες διευκολύνοντας τη μετακίνηση και την πλήρη ανάμειξη των μεταλλικών ιόντων σχηματίζοντας μια μόνο στερεά φάση. Παρόλα αυτά, η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί μείωση της επιφάνειας του στερεού, κάτι που δεν είναι επιθυμητό κατά την παρασκευή των στερεών [4].

Τα υδροξείδια και τα ανθρακικά προτιμώνται ως ενδιάμεσα καταβύθισης για τους εξής λόγους [1, 19]:

- (1) η διαλυτότητα αυτών των αλάτων των μεταβατικών μετάλλων είναι πολύ χαμηλή. Συνεπώς μπορεί να επιτευχθεί πολύ μεγάλος υπερκορεσμός, οδηγώντας σε πολύ μικρά μεγέθη σωματιδίων.
- (2) τα υδροξείδια και τα ανθρακικά εύκολα αποσυντίθενται με θέρμανση σε οξείδια με υψηλές επιφάνειες.
- (3) τα περιβαλλοντικά προβλήματα που παράγονται από την πύρωση των υδροξειδίων και των ανθρακικών μειώνονται.

Κατά τη διάρκεια της συγκαταβύθισης πρέπει να είμαστε προσεκτικοί ώστε να αποφεύγονται οι ανεξάρτητες και συνεχείς καταβυθίσεις. Επίσης το pH πρέπει να διατηρείται σταθερό κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ανάμειξη του αρχικού διαλύματος συνέχεια αντί της προσθήκης ενός διαλύματος στο άλλο [1].

2.1.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (sol-gel)

2.1.2.1 Γενικά

Η διαδικασία λύματος-πηκτώματος προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου της σύνθεσης διαφόρων υλικών με περισσότερο περίπλοκα χαρακτηριστικά, όπως είναι το μέγεθος, το σχήμα ως επίσης και εσωτερικές δομές. Σε σύγκριση με υλικά που παρασκευάζονται με τις συμβατικές τεχνικές όπως η καταβύθιση, η συγκαταβύθιση, οι υδροθερμικές τεχνικές και άλλες, τα στερεά που παρασκευάζονται με τη τεχνική sol-gel παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα που είναι τα ακόλουθα [20-22]:

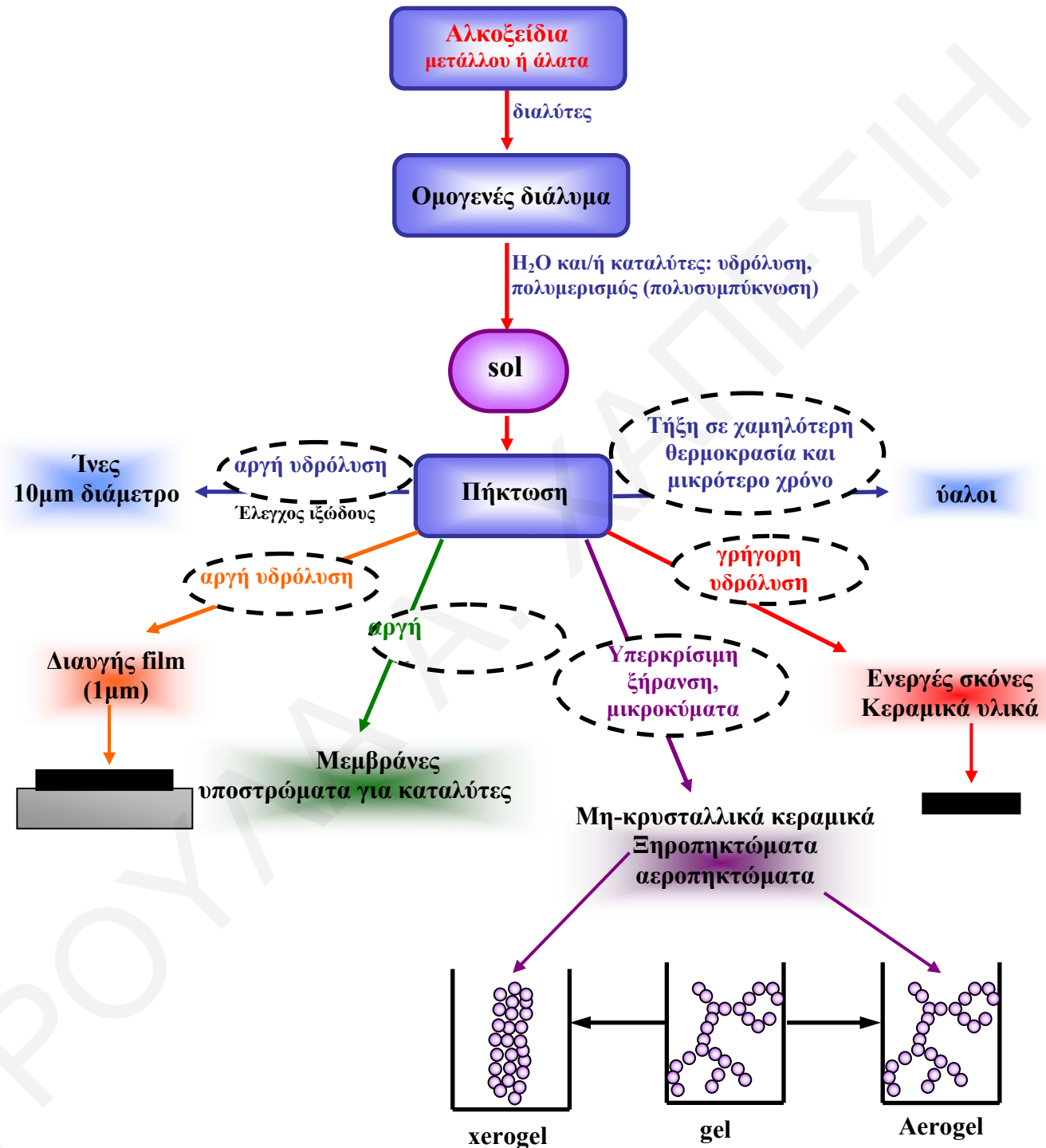
- Σωματίδια με μικρό μέγεθος καθώς και στενή κατανομή μεγέθους ούτως ώστε να μπορούν να ονομαστούν μονοδιάσπαρτα
- Ομοιογένεια σε μοριακό επίπεδο
- Καθαρότητα και αυξημένη ενεργότητα (χαμηλής θερμοκρασίας επεξεργασία)
- Δυνατότητα να παρατηρηθούν στερεά νανομεγέθους

Έτσι η υπεροχή της διαδικασίας αυτής έγκειται στο γεγονός ότι συσχετίζει τη χημική ενεργότητα του πηκτώματος και τη μορφολογία της σκόνης [21]. Επίσης, επιτρέπει την ενσωμάτωση καταλυτικά ενεργών μετάλλων εξασφαλίζοντας την άμεση αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος [23].

Τα στερεά που παρασκευάζονται με την τεχνική sol-gel, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομα υλικά για την παρασκευή προηγμένων πολυκρυσταλλικών κεραμικών, υάλους [24], βαφικών υλών, καταλυτών ή υποστρωμάτων στη χρωματογραφία, προσροφητικών, υμένων, μεμβρανών και άλλων [25, 26]. Μεταξύ των στερεών που παρασκευάστηκαν με τη συγκεκριμένη τεχνική πιο πολύ μελετήθηκαν τα TiO_2 , SiO_2 και $\text{AlO}(\text{OH})$ [20].

Το ενδιαφέρον για τη διαδικασία sol-gel των ανόργανων κεραμικών ξεκίνησε από τα μέσα του 1800 με τις μελέτες των Ebelman και Graham πάνω στην σύνθεση εστέρα Si. Από τα τέλη του 1800 μέχρι και το 1920 έγιναν διάφορες προσπάθειες για τη σύνθεση διαφόρων πηκτωμάτων. Πολλοί διάσημοι χημικοί ανάμεσα τους και οι Ostwald και Lord Rayleigh ερεύνησαν το πρόβλημα του φαινομένου της καταβύθισης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων στα πηκτώματα. Στη συνέχεια το 1950 και 1960, αναγνωρίζοντας τη δυναμική για επίτευξη υψηλών επιπέδων χημικής ομοιογένειας στα κolloειδή πηκτώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος sol-gel για τη σύνθεση μεγάλου αριθμού νέων κεραμικών οξειδίων όπως είναι τα οξείδια του Al, Si, Ti, Zr και άλλα [27]. Στο *σχήμα 2.1.8* δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των εφαρμογών της τεχνικής λύματος-πηκτώματος.

Το κίνητρο της εφαρμογής της διαδικασίας sol-gel είναι κυρίως η ενδεχομένως η υψηλή καθαρότητα και ομοιογένεια των προϊόντων, καθώς και η χαμηλή θερμοκρασία σε σύγκριση πάντα με τις παραδοσιακές μεθόδους σύνθεσης των κεραμικών κόνεων.



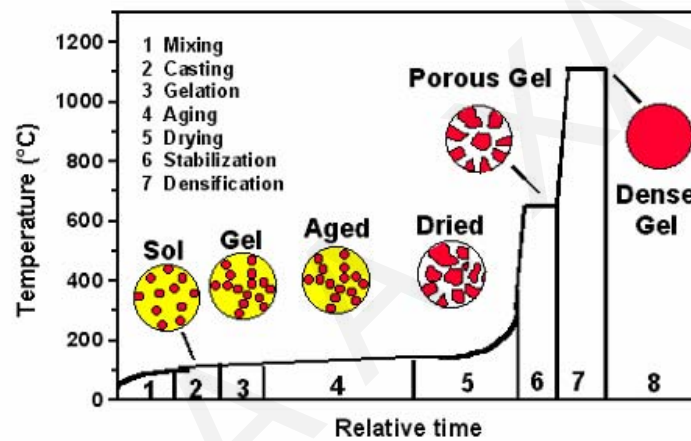
Σχήμα 2.1.8: Σχηματική αναπαράσταση εφαρμογών της τεχνικής λύματος-πηκτώματος [28]

Η διαδικασία sol-gel εισάγει μια νέα προσέγγιση για την παρασκευή υλικών. Αρχίζοντας από τις πρόδρομες ενώσεις, παρατηρείται ο σχηματισμός δίκτυου του οξειδίου μετάλλου μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού των ανόργανων ενώσεων.

Αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν μέσα στα διαλύματα και ο όρος sol-gel συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή της σύνθεσης ανόργανων οξειδίων [21].

Η χημεία της διαδικασίας sol-gel βασίζεται στην υδρόλυση και συμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων [23]. Δύο διαφορετικές πορείες συνήθως περιγράφονται στην βιβλιογραφία που εξαρτάται εάν η πρόδρομη ουσία που είναι μέσα στο υδατικό διάλυμα είναι ανόργανο άλας ή μεταλλική οργανική ένωση. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα πρόδρομα για την sol-gel σύνθεση των οξειδίων είναι αναμφίβολα τα αλκοξείδια των μετάλλων τα οποία είναι πολύ ενεργά έναντι των πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων όπως είναι το νερό.

Τα στάδια της διαδικασίας που λαμβάνουν χώρα στη μέθοδο λύματος-πηκτώματος δίνονται στο *σχήμα 2.1.9* [27].



Σχήμα 2.1.9 : Στάδια διαδικασίας sol-gel

Κατά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας τα πρόδρομα αλκοξείδια υδρολύονται με την ανάμειξη τους με νερό. Τα ενυδατωμένα προϊόντα στη συνέχεια αντιδρούν με την αντίδραση συμπύκνωσης. Το πιο σημαντικό στάδιο είναι η διαδικασία πήκτωσης όπου τα κολλοειδή σωματίδια και τα συμπυκνωμένα είδη συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας τρισδιάστατο δίκτυο. Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της γήρανσης που μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες μέχρι και αρκετές μέρες. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η πολυσυμπύκνωση συνεχίζει και η σταθερότητα και η ισχύς του πηκτώματος αυξάνει. Ένα από τα πιο σημαντικά στάδια για τις περαιτέρω ιδιότητες του υλικού είναι η διαδικασία ξήρανσης όπου χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του μητρικού υγρού από το πορώδες δίκτυο του πηκτώματος. Μετά την ξήρανση το πορώδες πηκτώμα πυρώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες για να απομακρυνθούν οι επιφανειακές υδροξυλομάδες από το δίκτυο των πόρων με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός χημικά σταθερού υλικού [27]. Η θερμική αυτή επεξεργασία του πηκτώματος έχει ως συνέπεια την εκρόφιση των

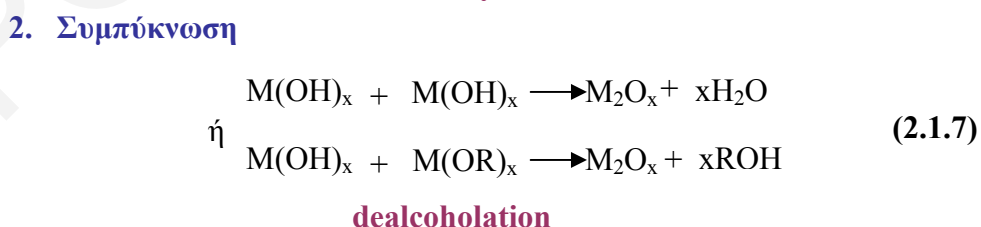
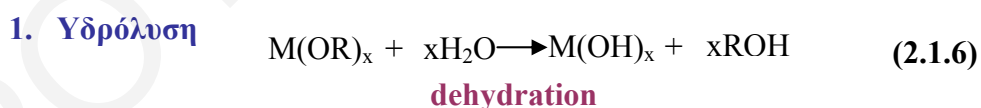
υδροξυλίων με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του πηκτώματος και τη μείωση της πρόθεσης του υλικού για επανυδάτωση [29].

Η ορολογία sol-gel χρησιμοποιείται για την περιγραφή μια ευρείας κατηγορίας διαδικασιών κατά τις οποίες σχηματίζεται στερεή φάση διαμέσου της διαδικασίας πήκτωσης του κολλοειδούς αιωρήματος (sol) [30]. Με τον όρο sol χαρακτηρίζονται τα διασπαρμένα κολλοειδή σωματίδια μέσα σε ένα υγρό μέσο. Κολλοειδή είναι τα στερεά σωματίδια με διάμετρο 1-100 nm [27, 28]. Με τον όρο gel χαρακτηρίζεται ένα κολλοειδές σύστημα με χαρακτήρα στερεού όπου η διασπαρμένη ουσία σχηματίζει ένα συνεχές διασυνδεδεμένο δίκτυο με πόρους διαστάσεων μικρότερους του 1 μm και πολυμερικές αλυσίδες μέσου μήκους μεγαλύτερου από 1 μm [27]. Οι πρωτογενείς μονάδες συγκρατούνται με διάφορους τρόπους που είναι κυρίως δεσμοί σθένους, δεσμοί υδρογόνου, διπολικές δυνάμεις, δυνάμεις Van der Waals. Τα πηκτώματα κατατάσσονται ανάλογα με το μέσο διασποράς που χρησιμοποιείται, π.χ υδροπήκτωμα, αλκοπήκτωμα και αεροπήκτωμα (για νερό, αλκοόλη και αέρα, αντίστοιχα) [28].

2.1.2.2 Υδρόλυση και Συμπύκνωση

Η τεχνική sol-gel αρχικά περιλαμβάνει την παρασκευή ενός λύματος (sol) το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel). Βασική αρχή της μεθόδου είναι η διάλυση των πρόδρομων ενώσεων, οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή/και νερό. Το δίκτυο του οξειδίου παρατηρείται διαμέσου της υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης των πρόδρομων ενώσεων που συνήθως είναι τα αλκοξείδια των μετάλλων τύπου $(RO)_xM$, δίνοντας τα αντίστοιχα υδροξείδια των μετάλλων, $M(OH)_x$ [29, 26, 31-33].

Οι γενικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διαδικασία δίνονται πιο κάτω [28, 33-35]:



Όπου M=μέταλλο και R= αλκυλομάδες.

Ο σχηματισμός του δικτύου του οξειδίου όπως προαναφέρθηκε περιλαμβάνει δύο χημικές διαδικασίες: την υδρόλυση και τη συμπύκνωση [21,32]. Η ηλεκτραρνητικότητα των αλκοξυ-ομάδων καθιστά το μέταλλο ικανό για πυρηνόφιλη προσβολή, ενώ τα

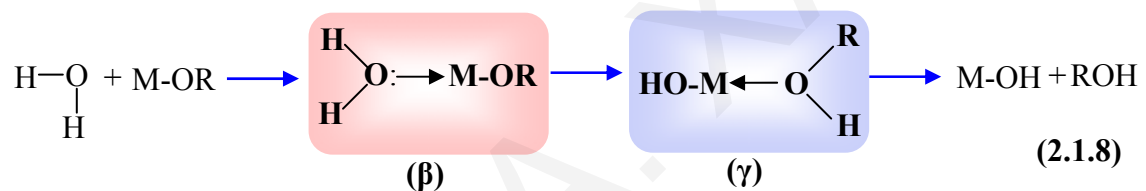
αλκοξειδία του μετάλλου είναι εξαιρετικά ενεργά με το νερό οδηγώντας στο σχηματισμό υδροξειδίων ή ένυδρων οξειδίων.

(α) Υδρόλυση

Η υδρόλυση γίνεται μέσω πυρηνόφιλης προσβολής του οξυγόνου που περιέχεται στο νερό πάνω στο άτομο του μετάλλου. Η υδρόλυση διευκολύνεται με την παρουσία κάποιων παραγόντων όπως αλκοόλες, ακετόνη και άλλα, οι οποίοι ειδικά προωθούν την υδρόλυση των αλκοξειδίων.

Η υδρόλυση είναι πιο γρήγορη και ολοκληρωμένη όταν χρησιμοποιούνται καταλύτες. Αν και πιο συχνά στη διαδικασία λύματος-πηκτώματος χρησιμοποιούνται τα φυσικά οξέα ή αμμωνία υπάρχουν και άλλοι γνωστοί καταλύτες όπως οξικό οξύ, KOH, αμίνες και άλλα [36].

Η υδρόλυση των αλκοξειδίων γίνεται με την προσθήκη νερού ή διαλύματος νερού/αλκοόλης με συνέπεια τη δημιουργία της ενεργούς ύδροξο-ομάδας M-OH. Ο μηχανισμός της υδρόλυσης περιλαμβάνει τρία στάδια [21, 37].



Στο πρώτο στάδιο είναι η πυρηνόφιλη προσθήκη του μορίου του νερού στο θετικά φορτισμένο άτομο του μετάλλου. Αυτή η προσθήκη οδηγεί στο σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης **(β)** όπου ο αριθμός συναρμογής του μετάλλου έχει αυξηθεί κατά ένα. Το δεύτερο στάδιο σχετίζεται με τη μεταφορά πρωτονίου εντός της μεταβατικής κατάστασης **(β)** οδηγώντας σε ένα ενδιάμεσο **(γ)**. Το πρωτόνιο που προήλθε από το μόριο του νερού μεταφέρεται στο αρνητικά φορτισμένο οξυγόνο της γειτονικής αλκοξυ-ομάδας. Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει την αποχώρηση της καλύτερης αποχωρούσας ομάδας η οποία είναι τα πιο θετικά φορτισμένα είδη εντός της μεταβατικής κατάστασης **(γ)**. Η όλη διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω ακολουθεί το μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης [21, 38]. Ο ρυθμός υδρόλυσης εξαρτάται από την ηλεκτρονιοφιλικότητα του μετάλλου και την ικανότητα του να αύξηση τον αριθμό ένταξης του [37].

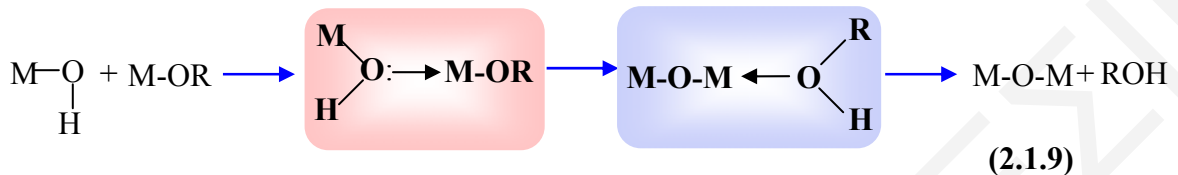
(β) Συμπύκνωση

Η συμπύκνωση είναι επίσης μια πολύπλοκη διαδικασία που αρχίζει αμέσως μετά τη δημιουργία των ύδροξυ-ομάδων. Κατά τις αντιδράσεις συμπύκνωσης ή πολυμερισμού, οι αλκοξυ ομάδες (M-OR) αντιδρούν με τις υδροξυλομάδες (M-OH) που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης σχηματίζοντας M-O-M [31].

Ανάλογα από τις συνθήκες του πειράματος, παρατηρούνται τρεις ανταγωνιστικοί μηχανισμοί: alcoxolation, oxolation και olation [21, 37].

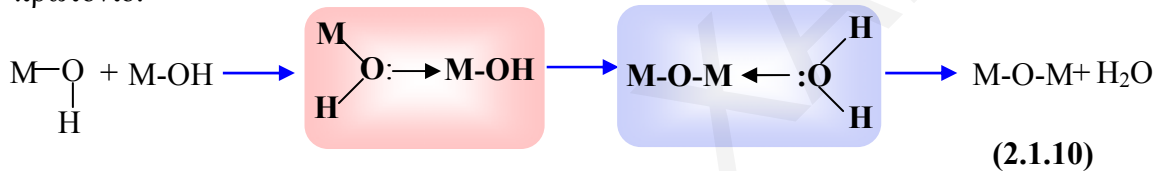
▪ Alcoxolation

Είναι η αντίδραση κατά την οποία η γεφυρωμένη όξο-ομάδα σχηματίζεται μέσω απόσπασης μορίου αλκοόλης. Ο μηχανισμός βασικά είναι ο ίδιος με αυτό της υδρόλυσης με το M να αντικαθιστά το H.



▪ Oxolation

Κατά την αντίδραση αυτή απομακρύνεται ένα μόριο νερού. Ο μηχανισμός είναι ο ίδιος με αυτό κατά alcoxolation, με μόνη διαφορά η ομάδα R των ειδών που αποχωρούν είναι το πρωτόνιο.



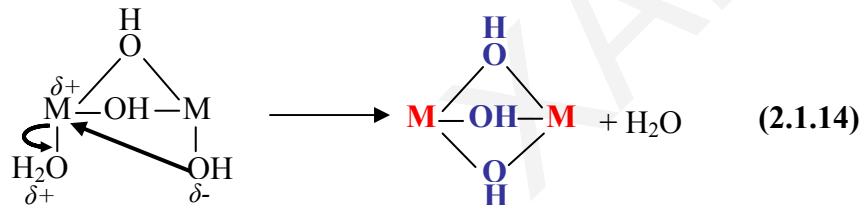
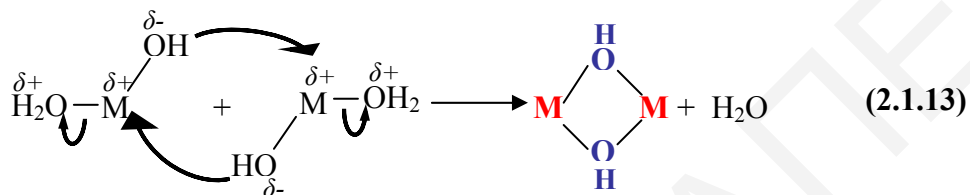
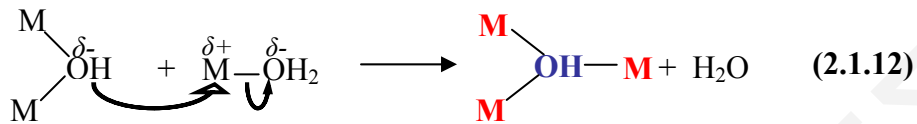
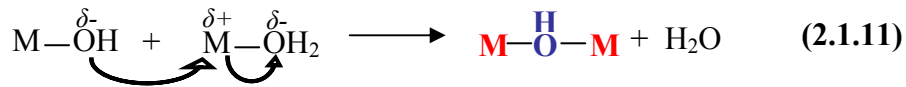
Η θερμοδυναμική των αντιδράσεων αυτών κατευθύνεται από την ισχύ του πυρηνόφιλου χαρακτήρα του εισερχόμενου μορίου καθώς και τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του μετάλλου. Αυτές οι αντιδράσεις ευνοούνται όταν $\delta(\text{O}) \ll 0$, $\delta(\text{M}) \gg 0$ και $\delta(\text{ROH}) \gg 0$, όπου δ είναι το μερικό φορτίο [21, 29].

▪ Olation

Στην αντίδραση αυτή οι ύδροξο-ομάδες σχηματίζονται διαμέσου της απόσπασης του μορίου του διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να είναι είτε νερό είτε αλκοόλη. Αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση του νερού. Η θερμοδυναμική της διαδικασίας olation ευνοείται από τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα της εισερχόμενης ομάδας και τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του μετάλλου. Η αντίδραση olation είναι γρήγορη όταν δεν υπάρχει μεταφορά πρωτονίου στη μεταβατική κατάσταση καθώς και όταν $N-z > 0$, όπου N ο μέγιστος αριθμός συναρμογής του μετάλλου στο οξείδιο και z το φορτίο του μετάλλου. Η διαφορά $N-z$ εκφράζει το βαθμό ακορεστότητας του μετάλλου [21,29]. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της συμπύκνωσης μπορεί να σχηματιστεί μεγάλος αριθμός υδροξυλομάδων. Αυτές οι υδροξυλομάδες μπορούν να είναι είτε γεφυρωμένες μεταξύ των μεταλλικών κέντρων ή απλά ligand OH [31].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η διαδικασία olation οδηγεί στο σχηματισμό της ύδροξο- ή γέφυρας M-OH-M [9]. Έτσι, η διαδικασία της συμπύκνωσης συμβαίνει με τα πρόδρομα $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$. Βασικά αυτή η διαδικασία ταιριάζει με το μηχανισμό

της πυρηνόφιλης υποκατάστασης (SN) όπου το M-OH είναι το πυρηνόφιλο και το H₂O η αποχωρούσα ομάδα. Πολλές γέφυρες μπορούν να δημιουργηθούν όπως φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα αντιδράσεων [21, 31].



SN₁

Οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι η θερμοκρασία, η φύση και η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (οξύ, βάση), η φύση του διαλύτη και ο τύπος του πρόδρομου αλκοξειδίου. Η φύση των αλκοξυ-ομάδων επίσης επηρεάζει τη σταθερά ταχύτητας. Γενικός κανόνας είναι, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα της αλκοξυ-ομάδας, τόσο πιο μικρή είναι η σταθερά ταχύτητας [21].

2.1.2.3 Παράμετροι που Επηρεάζουν τη Διαδικασία Λύματος-Πηκτώματος

Οι μεταβλητές που επηρεάζουν τη μέθοδο sol-gel είναι: (1) ο βαθμός υδρόλυσης που δίνεται ως $h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}(\text{OR})_n]$, (2) η φύση του μετάλλου και η πολικότητα του δεσμού M-O-C, (3) n, ο αριθμός των αλκοξυ-ομάδων όπου ο ρυθμός των αντιδράσεων μειώνει με αύξηση του n, (4) η φύση της αλκοξυ-ομάδας R (αυξάνει ο ρυθμός με επιμήκυνση της αλυσίδας και ελέγχει την ευαισθησία της υδρόλυσης (τριταγής R> δευτεροταγής R> πρωτοταγής R>, OPh>OR>OSiR₃, OPh>o-OC₆H₄X> p-OC₆H₄X) (5) pH της αντίδρασης (όξινες και βασικές συνθήκες), (6) διαλύτης και διάλυμα και (7) θερμοκρασία [27, 31, 28, 21, 34].

Όποιος παράγοντας επιδρά σε μια από τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης έχει ως αποτέλεσμα την επίδραση στις ιδιότητες του πηκτώματος και κυρίως στην μορφολογία. Οι σχετικές ταχύτητες της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης καθορίζουν τη δομή του δικτύου του πηκτώματος. Πάρα πολλές παράμετροι επηρεάζουν τις ταχύτητες υδρόλυσης και συμπύκνωσης και τελικά τη φύση του μακρομοριακού δικτύου. Στον *πίνακα 2.1.1* φαίνεται πως επηρεάζουν οι ταχύτητες υδρόλυσης και συμπύκνωσης τις δομές του πηκτώματος [21, 39, 9].

Πίνακας 2.1.1: Πώς οι σχετικοί ρυθμοί υδρόλυσης και συμπύκνωσης επιδρούν στη δομή του πηκτώματος

| Ρυθμός υδρόλυσης | Ρυθμός συμπύκνωσης | Αποτέλεσμα |
|------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Αργός | Αργός | Κολλοειδές/διάλυμα |
| Γρήγορος | Αργός | Πολυμερές πήκτωμα |
| Γρήγορος | Γρήγορος | Κολλοειδές πήκτωμα/ζελατινώδες ίζημα |
| Αργός | Γρήγορος | Ελεγχόμενο ίζημα |

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που θα μελετηθούν και στη συνέχεια, είναι το pH της αντίδρασης (όξινης και βασικής συνθήκες), το πρόδρομο μόριο, η θερμοκρασία και ο μοριακός λόγος νερού/αλκοξειδίου.

2.1.2.3.1 Επίδραση του pH Διαλύματος

Το περιβάλλον στο οποίο διεκπεραιώνεται η μέθοδος sol-gel μπορεί να επηρεάσει την υδρόλυση και συμπύκνωση καθώς και τη δομή του τελικού προϊόντος. Η σύνθεση των στερεών χρησιμοποιώντας τη διαδικασία sol-gel μπορεί να γίνει σε όξινης (pH 1.5-6), βασικής (pH 8-11) ή ουδέτερης (pH 7) συνθήκες. Σε όξινης συνθήκες, ισχυρά οξέα όπως HCl, H₂SO₄, HF, HNO₃ και άλλα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ασθενή οξέα ή βάσεις όπως το οξικό, το οξαλικό, φορμικό ή η αμμωνία [31]. Οι όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται μόνο για να προάγουν την υδρόλυση διαμέσου της ηλεκτρονιόφιλης αντίδρασης [40]. Όταν το περιβάλλον είναι ισχυρά όξινο, η υδρόλυση γίνεται με μεγάλη ταχύτητα [31]. Ο ρυθμός της υδρόλυσης αυξάνει μονοτονικά όταν το pH του αρχικού μίγματος μειώνεται κάτω από το 7. Επίσης, ο ρυθμός της αντίδρασης συμπύκνωσης παρουσιάζει ελάχιστο σε pH=2. Έτσι, το λύμα που παρασκευάζεται με όξινο καταλύτη χρειάζεται μεγαλύτερο χρόνο πήκτωσης, και το πήκτωμα που προκύπτει υφίσταται μεγάλη συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της ξήρασης.

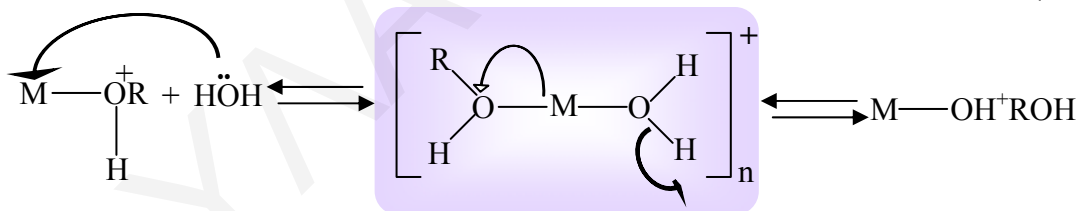
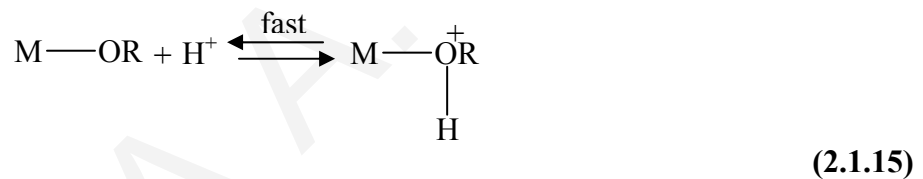
Αντίθετα με την παραπάνω περίπτωση η υδρόλυση με βασικό καταλύτη λαμβάνει χώρα διαμέσου πυρηνόφιλης αντίδρασης. Γενικά, τα πηκτώματα που παρασκευάζονται από διαλύματα που περιέχουν βασικούς καταλύτες όπως η αμμωνία, συρρικνώνονται λιγότερο σε σχέση με αυτά που παρασκευάζονται από όξινο διάλυμα [40]. Σε όξινο

περιβάλλον οδηγείται σε πολυμερικό σχηματισμό του πηκτώματος με γραμμικές αλυσίδες ως ενδιάμεσα, ενώ σε βασικό περιβάλλον αποδίδονται κολλοειδή πηκτώματα.

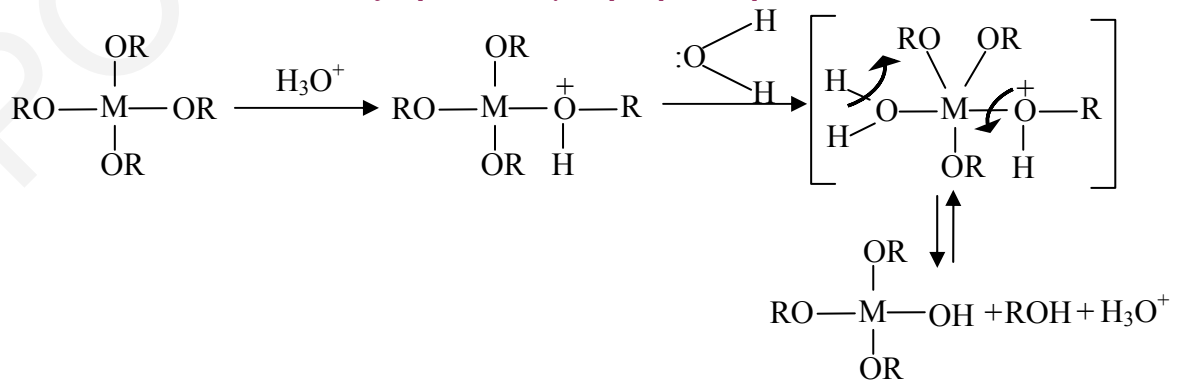
Το στάδιο της υδρόλυσης είναι πιο γρήγορο και ολοκληρώνεται παρουσία καταλυτών. Οι πιο κοινοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία λύματος-πηκτώματος είναι τα ανόργανα οξέα ή η αμμωνία. Προγενέστερες μελέτες, έδειξαν ότι τα ανόργανα οξέα είναι πιο ενεργοί καταλύτες από τις βάσεις σε ίσες συγκεντρώσεις. Όταν οι καταλύτες είναι ισχυρά οξέα (όπως HCl, HNO₃ και άλλα) το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός δομών με μικρούς πόρους δηλαδή μικροπορώδη δομές με μέγεθος πόρου < 2nm, ενώ όταν η αντίδραση καταλύεται με βάση όπως NH₄OH το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μεσοπορώδων δομών με μεγέθη πόρου μεταξύ 2 και 50 nm [41].

• *Όξινη κατάλυση*

Κατά την υδρόλυση σε όξινες συνθήκες επικρατεί η απομάκρυνση της ομάδας OR με μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Στις συνθήκες αυτές, πιθανότατα η αλκοξυομάδα πρωτονιώνεται σε ένα γρήγορο πρώτο στάδιο προάγοντας αποχωρούσες ομάδες. Η ηλεκτρονική πυκνότητα απομακρύνεται από το υλικό, καθιστώντας το πιο ηλεκτρονιόφιλο και έτσι πιο επιδεκτικό στην προσβολή από το νερό [31].



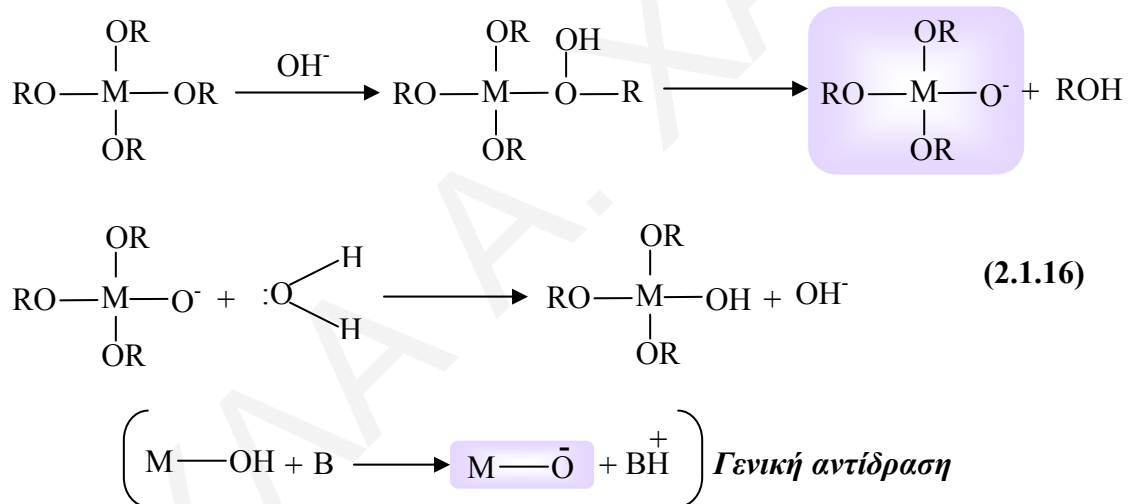
Όξινη-καταλυόμενη υδρόλυση



Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση από το νερό γίνεται μέσω σχηματισμού μιας μεταβατικής κατάστασης με SN_2 χαρακτήρα [31, 29, 21, 42]. Παρουσία H_3O^+ , η συμπύκνωση συμβαίνει όταν σχηματιστούν τα είδη $M(OH)_x(OR)_{z-x}$ [21].

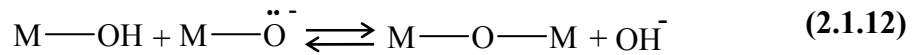
- *Βασική κατάλυση*

Όταν η υδρόλυση συμβαίνει κάτω από βασικές συνθήκες, η αντίδραση ακολουθεί το μηχανισμό της πυρηνόφιλης διαμοριακής υποκατάστασης. Η υδρόλυση γίνεται με μικρότερη ταχύτητα και ο πολυμερισμός καταλύεται από τη βάση. Στις βασικές αυτές συνθήκες, το πυρηνόφιλο ιόν υδροξειδίου αντιδρά με τα αλκοξείδια με πυρηνόφιλη υποκατάσταση μέσω σχηματισμού ενός ενδιάμεσου και απομάκρυνσης των αλκοξειδίων RO^- [29, 42]. Το μέταλλο αποκτά ένα αρνητικό τυπικό φορτίο στη μεταβατική κατάσταση. Η απόσπαση ηλεκτρονίου που αντικαθιστά τα $-OH$ ή $-OM$ βοηθά στη σταθεροποίηση του αρνητικού φορτίου του μετάλλου, προκαλώντας αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης, ενώ υποκατάσταση αυτών των δοτών ηλεκτρονίων μειώνει τις ταχύτητες της αντίδρασης [31].



Σε όξινες συνθήκες η υδρόλυση και η συμπύκνωση μπορούν να μην συσχετίζονται. Αυτό δεν συμβαίνει όμως με τις βασικές συνθήκες. Χρησιμοποιώντας NH_3 ή $NaOH$, η συμπύκνωση πάντοτε ενεργοποιείται μέσω σχηματισμού πυρηνόφιλων ειδών όπως $M-O^-$ [21].

Η διαδικασία συμπύκνωσης που καταλύεται κάτω σε βασικές συνθήκες οδηγεί σε διακλαδισμένα προϊόντα. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στο σχηματισμό ηκτώματος λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στην παρασκευή τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Κατά τις αντιδράσεις αυτές παράγονται νερό και αλκοόλη που παραμένουν εντός των πόρων του υλικού [29].



Βασικά καταλυόμενη συμύκνωση

Το pH της αντίδρασης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό των τελικών ιδιοτήτων του υλικού το οποίο παρασκευάστηκε με τη συγκεκριμένη τεχνική. Κάτω από βασικές συνθήκες, τα σωματίδια τα οποία αρχικά σχηματίζονται, έχουν διάμετρο περίπου 1nm. Αυτά τα σωματίδια στη συνέχεια αυξάνουν το μέγεθος κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Το πήκτωμα τείνει να γίνει μεσοπρώδες ή μακροπρώδες. Όταν η αντίδραση γίνεται σε ουδέτερο περιβάλλον το μέγεθος των σωματιδίων μέσα στο λύμα κυμαίνεται μεταξύ 2.5 και 20 nm. Για αυτό το λόγο το προκύπτο πήκτωμα παρουσιάζει ανομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων. Αντίθετα σε όξινες συνθήκες, τα σωματίδια τόσο στο λύμα όσο και στο πήκτωμα χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφα μεγέθη. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών κυμαίνεται μεταξύ 0.5 μέχρι 3 nm. Σε πολύ όξινες συνθήκες, επικρατούν μικροπόροι. Επίσης το περιβάλλον που εκτελείται η διαδικασία αυτή επηρεάζει την επιφάνεια και την κατανομή μεγεθών των πόρων. Με αύξηση του pH παρατηρείται ουσιαστική μείωση της επιφάνειας μαζί με υποδεέστερη αύξηση της κατανομής μεγέθους των πόρων [31].

2.1.2.3.2 Επίδραση του Λόγου Υδρόλυσης

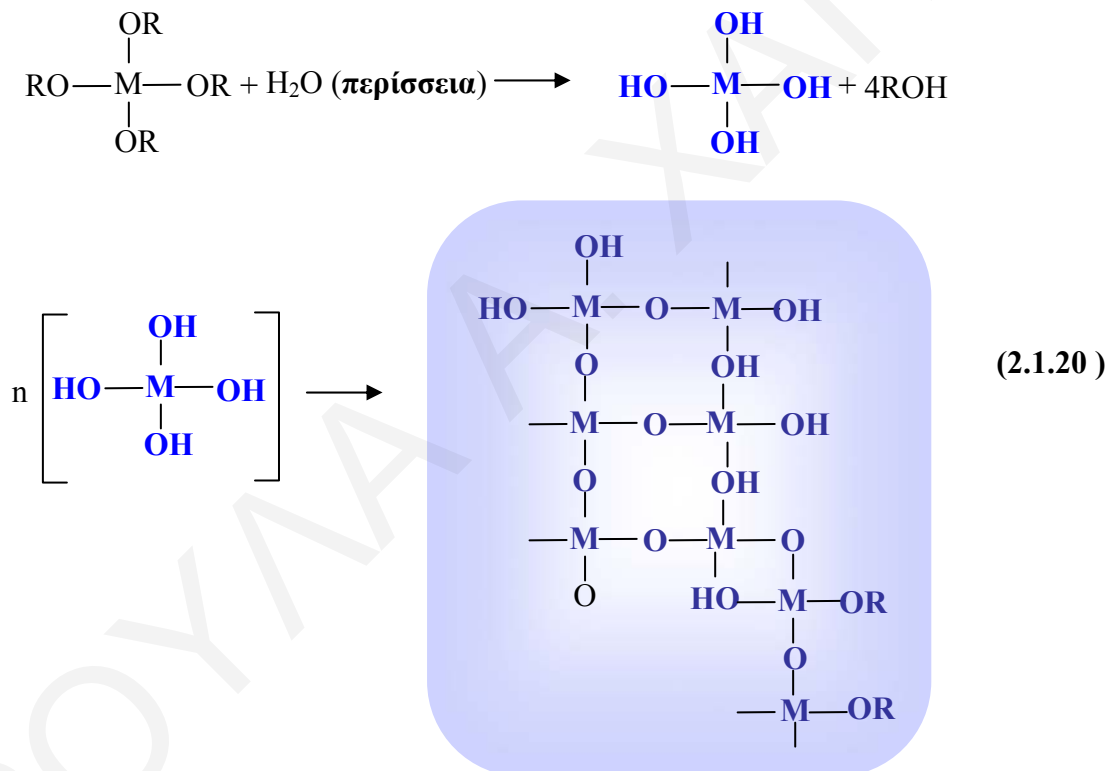
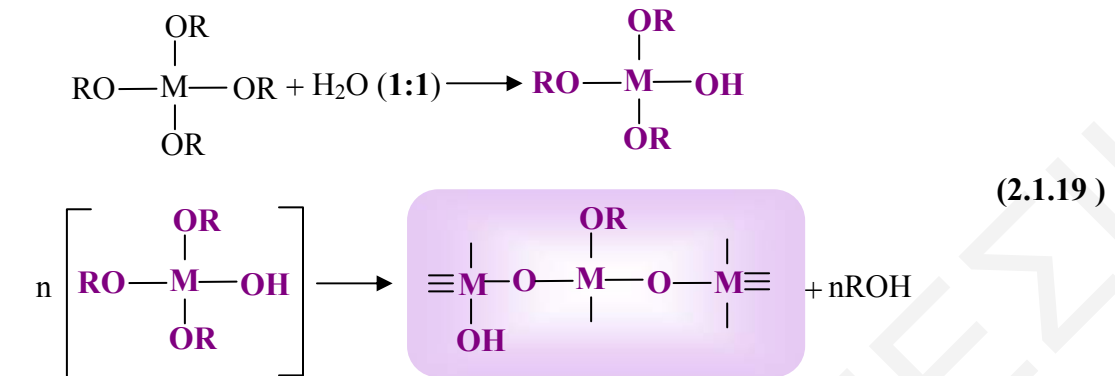
Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζει τη διαδικασία λύματος-πηκτώματος είναι ο λόγος υδρόλυσης ο οποίος προσδιορίζεται ως εξής:

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (2.1.18)$$

Ο βαθμός υδρόλυσης, με $h < n$ οδηγεί στο σχηματισμό ιών και επιστρώσεων, ενώ με $h > n$ οδηγεί στο σχηματισμό πηκτωμάτων και τρισδιάστατων πολυμερών [28]. Αυτή η σχέση δείχνει ότι η συμύκνωση μπορεί να ρυθμιστεί με προσεκτικό έλεγχο του λόγου υδρόλυσης. Όταν το $h > 1$ κατά τη διαδικασία συμύκνωσης γίνονται οι αντιδράσεις alcoxolation και oxolation [21].

Όταν προστεθούν στα αλκοξείδια μη-στοιχειομετρικές ποσότητες νερού, ο βαθμός πολυμερισμού είναι αρκετά μεγάλος και εξαρτάται από τον αριθμό των moles νερού που προστίθενται. Στην περίπτωση που οι ποσότητες του νερού είναι μικρότερες από τη στοιχειομετρική, η υδρόλυση του αλκοξειδίου δεν ολοκληρώνεται και παρατηρούνται γραμμικά ολιγομερή (αντίδραση 2.1.19). Όταν ο λόγος νερού/αλκοξειδίου είναι υπερβολικά μεγαλύτερος από τη στοιχειομετρία, η υδρόλυση προσεγγίζει την

ολοκλήρωση. Αυτή η αύξηση του βαθμού υδρόλυσης οδηγεί στο σχηματισμό διακλαδωμένων πολυμερικών προϊόντων (αντίδραση 2.1.20) [31].



Όπως γνωρίζουμε ο λόγος νερού/ αλκοξειδίου και το pH του διαλύματος επιδρούν στη μορφολογία του στερεού υλικού. Ως παράδειγμα, όταν η υδρόλυση καταλύεται σε όξινο περιβάλλον και οι λόγοι νερού/Si είναι χαμηλοί τότε παράγονται διακλαδωμένα πολυμερικά δίκτυα, ενώ όταν έχουμε βασικά καταλυόμενη υδρόλυση και οι λόγοι νερού/Si είναι μεγάλοι τότε παράγονται διακλαδωμένα κολλοειδή σωματίδια [36].

2.1.2.3.3 Επίδραση Πρόδρομης Ένωσης

Εκτός από τα αλκοξείδια που αναμφισβήτητα είναι οι πιο κοινές πρόδρομες ενώσεις για τη διαδικασία λύματος-πηκτώματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες ενώσεις. Οι λόγοι για την επιλογή τους είναι αρχικά ο περιορισμός διαλυτότητας μέσα στην αλκοόλη κάποιων αλκοξειδίων, το χαμηλό κόστος των ανόργανων αλάτων εν όψει του μεγάλου εύρους εφαρμογών της διαδικασίας, καθώς και η έλλειψη της εμπορικής διαθεσιμότητας κάποιων προϊόντων μαζί με τη δυσκολία παρασκευής τους στο εργαστήριο [43]. Οι πιο κοινές πρόδρομες ενώσεις που δεν είναι αλκοξείδια είναι τα ανόργανα άλατα όπως τα νιτρικά και τα χλωρίδια ή οργανικά άλατα όπως τα οξικά και άλλα [42, 43].

Υπάρχουν κάποιες γενικές απαιτήσεις για τη χρήση διαφόρων ενώσεων ως πρόδρομων ενώσεων στη διαδικασία λύματος-πηκτώματος. Πρέπει να είναι διαλυτές στο μέσο αντίδρασης και πρέπει να είναι αρκετά ενεργές για να λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία σχηματισμού του πηκτώματος.

Στη μέθοδο sol-gel οι πρόδρομες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι:

-άλατα : προτιμώνται τα άλατα με ανιόν το οποίο εύκολα αποσυντίθενται, όπως τα νιτρικά και τα οξικά.

-οξείδια: χρησιμοποιούνται κυρίως τα οξείδια, τροποποιητές δικτύου όπως Na ή K

-υδροξείδια

-σύμπλοκα: αυτές οι πρόδρομες ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για λόγους διαλυτότητας ή για την αλλαγή της δραστηριότητας των πρόδρομων ενώσεων.

-αλκοξείδια, αμίνες: τα αλκοξείδια είναι οι πιο κοινές πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία λύματος-πηκτώματος, επειδή είναι εμπορικά διαθέσιμα για τα περισσότερα στοιχεία [44].

Τα αλκοξείδια μετάλλου $M(OR)_n$ είναι οι πιο σημαντικές πρόδρομες ενώσεις για τη διαδικασία λύματος-πηκτώματος για τη σύνθεση οξειδίων του μετάλλου με υψηλή καθαρότητα [28, 21]. Ο αριθμός και η σταθερότητα των αλκοξειδίων των μεταβατικών μετάλλων μειώνεται από αριστερά στα δεξιά διαγωνίως του περιοδικού πίνακα. Η αλκοξυομάδα OR είναι ένας π-δότης και σταθεροποιεί την υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Κάποια αλκοξείδια τα οποία ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία είναι εμπορικά διαθέσιμα σε χαμηλό κόστος (Si, Ti, Al, Zr). Κάποια άλλα που βρίσκουν πολύ μικρή εφαρμογή είναι διαθέσιμα σε πολύ υψηλές τιμές (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu κ.α). Τα συγκεκριμένα αλκοξείδια των μεταβατικών μετάλλων μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορους τρόπους εργαστηριακά [21].

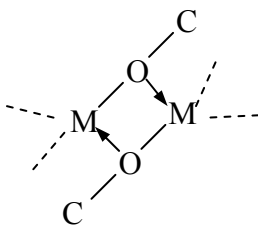
- *Ιδιότητες των Πρόδρομων Αλκοξειδίων*

Τα αλκοξείδια είναι μέλη μια μεγάλης ομάδας συστατικών που συνήθως αναφέρονται ως οργανομεταλλικές. Αυτές οι ενώσεις συνήθως έχουν μια άλκυλο-ομάδα η οποία συνδέεται με ένα κεντρικό άτομο μετάλλου διαμέσου ενός ατόμου οξυγόνου. Οργανομεταλλικές είναι οι ενώσεις που περιέχουν δεσμό μέταλλου-άνθρακα. Με βάση αυτό τον ορισμό, τα αλκοξείδια δεν μπορούν να ταξινομηθούν στην κατηγορία των οργανομεταλλικών ενώσεων. Οι ιδιότητες των αλκοξειδίων καθορίζονται από το κεντρικό άτομο δηλαδή το μέταλλο και τις άλκυλομάδες που είναι δεσμευμένες με το μέταλλο διαμέσου των ατόμων οξυγόνου. Ο δεσμός μέταλλου-οξυγόνου είναι περίπου 100% ιοντικός λόγω της μεγάλης διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας ανάμεσα στο άτομο του μετάλλου και στο άτομο οξυγόνου [31].

Τα αλκοξείδια τείνουν να σχηματίζουν ολιγομερή διαμέσου άλκοξυ-γεφυρών ανάμεσα στα ίδια τα μέταλλα ή ανάμεσα σε διαφορετικά μέταλλα δίνοντας γενικά μονομερές διμεταλλικό αλκοξείδιο και κάποιες φορές τρι-μεταλλικά και τέτρα-μεταλλικά αλκοξείδια. Η πτητικότητα και διαλυτότητα των αλκοξειδίων του μετάλλου μέσα σε οργανικούς διαλύτες δεν εξασφαλίζουν μόνο ελκυστικά χαρακτηριστικά, τη στιγμή που μόνο κάποια ανόργανα συστατικά με κάποιο ομοιοπολικό χαρακτήρα είναι γνωστά για την ιδιότητα αυτή αλλά και ότι προσδίδουν στα αλκοξείδια τη δυναμική εφαρμογή τους στη συνθετική οργανική και ανόργανη χημεία [34]. Επίσης τα αλκοξείδια του μετάλλου είναι πολύ ενεργά είδη τα οποία λόγω της παρουσίας των ηλεκτροαρνητικών ομάδων καθιστούν τα άτομα του μετάλλου ικανά για πυρηνόφιλη προσβολή [38].

- *Φυσικές Ιδιότητες των Αλκοξειδίων των Μετάλλων*

Τα άλκοξυ-παράγωγα περιέχουν δεσμούς πολύ πολικούς M-O-C εν όψει της ισχυρά ηλεκτροαρνητικής φύσης του οξυγόνου. Επίσης, εκτός από το μεθοξυ-παράγωγο, τα περισσότερα αλκοξείδια δείχνουν μεγάλο βαθμό πτητικότητας και διαλυτότητας μέσα σε οργανικούς διαλύτες. Δύο παράγοντες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την εξήγηση της εξασθένησης της πολικότητας του δεσμού μέταλλου-οξυγόνου είναι το επαγωγικό φαινόμενο (το οποίο αυξάνει με τη διακλάδωση των άλκυλο-ομάδων) και ο σχηματισμός ολιγομερών διαμέσου των ημιπολικών δεσμών του πιο κάτω τύπου.



Οι κύριες φυσικές ιδιότητες των αλκοξειδίων είναι ο βαθμός πολυμερισμού που παρουσιάζουν και η πτητικότητά τους. Η μεγάλη πτητικότητα που παρουσιάζουν τα

άλκοξειδία είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα, λόγω του ότι επιτρέπεται η εύκολη επίτευξη καθαρών πρόδρομων ενώσεων με την τεχνική της απόσταξης. Η πτητικότητα των παραγώγων των αλκοξειδίων μπορεί να σχετίζεται με το μέγεθος και το σχήμα της άλκοξυ-ομάδας καθώς και με τη φύση του κεντρικού ατόμου, το οποίο επηρεάζει την πόλωση του δεσμού M-O-C, το βαθμό ολιγομερισμού και των ενδομοριακών δυνάμεων [43].

- *Χημικές Ιδιότητες των Αλκοξειδίων των Μετάλλων*

Τα αλκοξειδία των μετάλλων είναι γενικά ενεργά είδη τα οποία λόγω της παρουσίας των ηλεκτραρνητικών άλκοξυ-ομάδων δίνουν τη δυνατότητα στα άτομα του μετάλλου να έχουν την τάση για πυρηνόφιλη προσβολή. Ένα από τα χαρακτηριστικά των αλκοξειδίων μετάλλου είναι η ευαισθησία τους στην υδρόλυση με την ατμοσφαιρική υγρασία και συνεπώς χρειάζεται προσοχή στη χρήση τους [34, 28].

Η χρήση αλκοξειδίων προσδίδει κάποια πλεονεκτήματα στην μέθοδο sol-gel, όπως είναι η υψηλή καθαρότητα και χαμηλή θερμοκρασία. Αυτό είναι δυνατόν λόγω του ότι η φύση των αλκοξειδίων του μετάλλου επιτρέπει τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος με εξάτμιση ή και κρυστάλλωση. Επιπλέον σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί εύκολα να ελαχιστοποιηθεί η μόλυνση του προϊόντος [34].

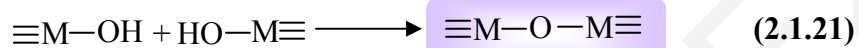
2.1.2.4 Επίδραση των Συνθηκών Γήρανσης

Όταν το πήκτωμα παραμένει στο υγρό, είναι δυνατόν να συμβούν ευρείας κλίμακας χημικές και φυσικές μεταβολές με συνέπεια η δομή και οι ιδιότητες να συνεχίζουν να μεταβάλλονται και μετά από το σημείο πήκτωσης [27, 45]. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται γήρανση. Κατά τη γήρανση συμβαίνουν τέσσερις διαδικασίες, μεμονωμένα ή ταυτόχρονα. Οι τέσσερις αυτές διαδικασίες είναι: (1) πολυσυμπύκνωση-πολυμερισμός (αύξηση της συνεκτικότητας του δικτύου του πηκτώματος) (2) συναίρεση (αυθόρμητη συρρίκνωση του πηκτώματος, με απόσπαση του διαλύτη), (3) ωρίμανση (αύξηση μεγέθους των πόρων και μείωση της επιφάνειας μέσω της διάλυσης και επανακαταβύθισης) και (4) διαχωρισμός ή μετασχηματισμός φάσης [27, 45, 29].

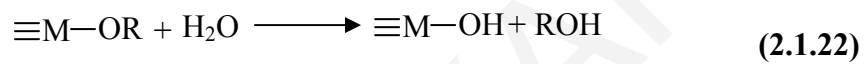
Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης συνεχίζουν να γίνονται εντός του δικτύου του πηκτώματος εφόσον γειτονικές ομάδες $\equiv\text{M}-\text{OH}$ βρίσκονται αρκετά κοντά για να αντιδρούν. Η συναίρεση είναι η αυθόρμητη συρρίκνωση του πηκτώματος ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του υγρού από τους πόρους. Η ωρίμανση είναι η μη αντιστρεπτή μείωση της επιφάνειας δια μέσου των διαδικασιών της διάλυσης και της επανακαταβύθισης [27, 45].

(1) Πολυσυμπύκνωση-Πολυμερισμός

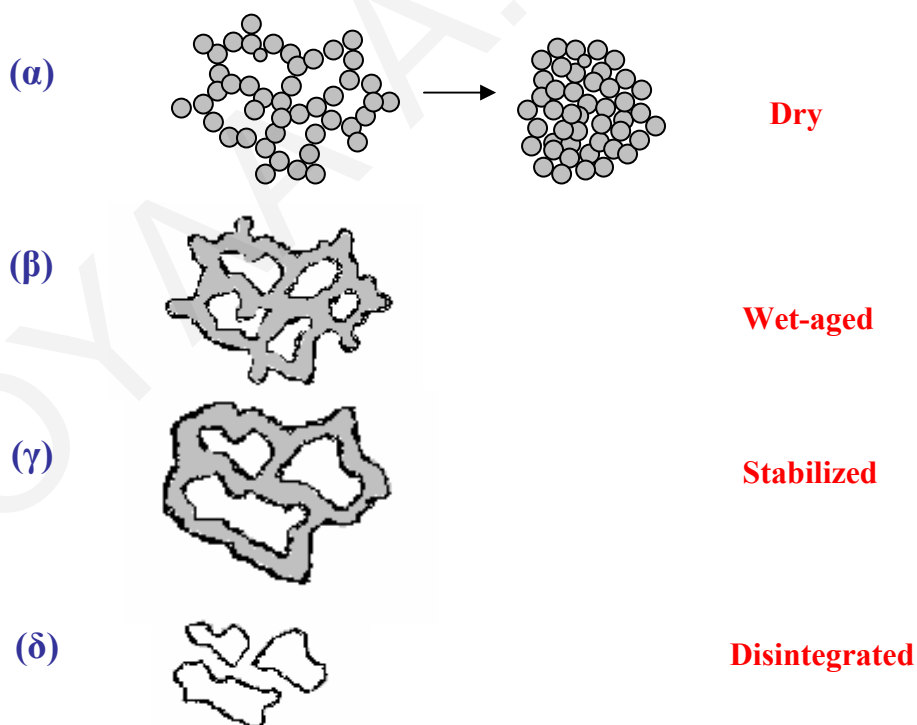
Συνήθως στα πηκτώματα η αντίδραση της υδρόλυσης είναι πολύ γρήγορη και ολοκληρώνεται σε πρώιμο στάδιο της προετοιμασίας του λύματος. Παρόλα αυτά, διάφορες μελέτες έδειξαν ότι κατά την παρασκευή πυριτικών πηκτωμάτων, ο αριθμός των γεφυρωμένων δεσμών αυξάνει πολύ μετά την πήκτωση. Με βάση αυτό έγινε κατανοητό ότι η αντίδραση συμπύκνωσης συνεχίζει να συμβαίνει λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των ομάδων $\equiv\text{M}-\text{OH}$. Όσο οι υδροξυλομάδες μειώνονται κατά τη διάρκεια της γήρανσης, δημιουργούνται νέοι δεσμοί [27].



Επιπρόσθετα με την αντίδραση συμπύκνωσης, η γήρανση μπορεί να προκύψει με περαιτέρω υδρόλυση,



Επειδή η χημική αντίδραση είναι ταχύτερη σε υψηλότερη θερμοκρασία, η γήρανση επιταχύνεται με υδροθερμική επεξεργασία, η οποία αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης συμπύκνωσης [45].



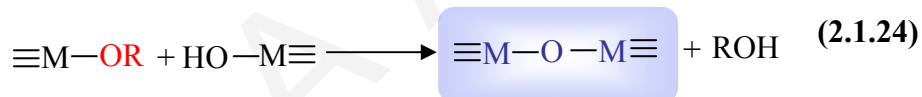
Σχήμα 2.1.10 : Στάδια κατά τη γήρανση του πηκτώματος (α) πήκτωμα μετά από ξήρανση. Συρρίκνωση κατά τη ξήρανση, δίνοντας μικρό όγκο και διάμετρο πόρων (β) υγρή γήρανση. Μικρή συρρίκνωση. Η διάμετρος πόρων μεγαλύτερη από αυτή του Α δείγματος (γ) περαιτέρω γήρανση. Μικρότερη επιφάνεια και μεγαλύτεροι πόροι αλλά ίδιο όγκο πόρων με το δείγμα Β, (δ) Αποσύνθεση σε ακανόνιστα σωματίδια

(2) Συναίρεση

Η συρρίκνωση του πηκτώματος από την απομάκρυνση του υγρού από τους πόρους όπως προαναφέρθηκε ονομάζεται συναίρεση [46]. Η συναίρεση σε ένα αλκοολικό πήκτωμα γενικά αποδίδεται στο σχηματισμό νέων δεσμών των αντιδράσεων συμπύκνωσης, οι οποίες αυξάνουν τους δεσμούς γεφύρωσης και προκαλούν συστολή του δικτύου του πηκτώματος. Στα υδατικά συστήματα του πηκτώματος ή κolloειδή πηκτώματα, η δομή ελέγχεται από την ισορροπία μεταξύ των ηλεκτροστατικών απώσεων και των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals. Επίσης, η έκταση της συρρίκνωσης ελέγχεται με προσθήκη του ηλεκτρολύτη. Όπως αναφέρεται από το Scherer και τους συνεργάτες του η συστολή του δικτύου προκαλείται από την τάση του να μειώνει την πολύ μεγάλη διεπιφάνεια στερεού-υγρού του πηκτώματος.

Ο ρυθμός συστολής αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν οργανικοί διαλύτες βρίσκονται στο διάλυμα, πιθανόν να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες $\equiv\text{M}-\text{OH}$ γεγονός που αναστέλλει τη συμπύκνωση και μειώνει το ρυθμό συναίρεσης [27].

Η συρρίκνωση παρατηρείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις [45]:



Όταν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της συναίρεσης, η στερεή φάση συμπιέζει το υγρό, λόγω του ότι το δίκτυο δεν μπορεί να μειωθεί εκτός αν το υγρό ρέει έξω από τους πόρους. Κοντά στην εξωτερική επιφάνεια, το υγρό απωθείται εύκολα, ενώ η ροή από το εσωτερικό είναι δύσκολη, με αποτέλεσμα ο ρυθμός συρρίκνωσης να είναι μεγαλύτερος κοντά στην επιφάνεια, απ' ό τι στο εσωτερικό του πηκτώματος [27, 33, 45].

(3) Ωρίμανση

Μια άλλη διαδικασία η οποία γίνεται στο διάλυμα κατά τη γήρανση είναι η ονομαζόμενη ωρίμανση ή φαινόμενο Ostwald. Επειδή οι κυρτές επιφάνειες είναι πιο διαλυτές από τις κοίλες επιφάνειες, εάν το πήκτωμα βρίσκεται σε υγρό το οποίο είναι διαλυτό, το υλικό θα τείνει να καταβυθιστεί σε περιοχές των κυρτών καμπυλών. Με βάση αυτό τα σωματίδια αναπτύσσονται και το μέσο μέγεθος πόρου των πηκτωμάτων αυξάνει και μειώνεται η επιφάνεια. Ο ρυθμός της ωρίμανσης εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Ο Sheinfain και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι η επίδραση του διαλύματος κατά τη

γήρανση μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. Επίσης βρέθηκε ότι ο ρυθμός γήρανσης είναι ανεξάρτητος του τύπου του οξέος εάν η ενεργότητα του πρωτονίου είναι η ίδια σε κάθε διάλυμα. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας ωρίμανσης είναι η αλλαγή της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων κατά τη διάρκεια της γήρανσης [27]. Η μείωση της επιφάνειας προέρχεται από τη διάλυση και επανακαταβύθιση. Επίσης ο μεγάλος όγκος πόρου που παρατηρείται οφείλεται στο ότι τα πηκτώματα που παράγονται κατά τη γήρανση δεν συρρικνώνονται τόσο πολύ όπως κατά την επίδραση της τριχοειδούς πίεσης [45, 27, 33].

(4) Διαχωρισμός

Σε κάποιες περιπτώσεις η γήρανση οδηγεί στην ανάπτυξη ανομοιογένειας. Για παράδειγμα αλκάλια μπορούν να διαχυθούν εκτός του πηκτώματος, στο υγρό που αποσπάστηκε κατά τη διάρκεια της συναίρεσης. Επίσης το νάτριο το οποίο περιέχεται στα πηκτώματα μπορεί επίσης να αντιδράσει με τον αέρα, παράγοντας κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου [45, 33, 29].

2.1.2.5 Επίδραση Συνθηκών Ξήρανσης

Ένα πήκτωμα χαρακτηρίζεται ως ξηραμένο όταν ποσότητες διαλύτη στο πήκτωμα απομακρυνθούν. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 100 και 180 °C [27]. Η μέθοδος ξήρανσης επηρεάζεται από τη μελλοντική χρήση του ξηραμένου υλικού αλλά είναι ανεξάρτητη του βαθμού κρυσταλλικότητας ή της κατάστασης αποσύνθεσης του πηκτώματος [35].

Οι αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και πύρωσης του πηκτώματος είναι οι εξής: εκρόφηση νερού, εξάτμιση του διαλύτη, απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων, αντιδράσεις απομάκρυνσης υδροξυλίων και δομικές αλλαγές [31]. Τα ξηραμένα πηκτώματα περιλαμβάνουν ακόμη μεγάλη ποσότητα από χημειοροφημένα υδροξύλια πάνω στην επιφάνεια των πόρων. Η θερμική επεξεργασία σε εύρος 500-800 °C προκαλεί εκρόφηση των υδροξυλίων και ως εκ τούτου μειώνεται η γωνία επαφής και η τάση του πηκτώματος για προσρόφηση νερού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερού πηκτώματος [27, 28].

Η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται σε τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο της ξήρανσης η μείωση του όγκου του πηκτώματος ισούται με τον όγκο της απώλειας υγρού που εξατμίζεται. Το ομοιόμορφο δίκτυο του πηκτώματος παραμορφώνεται με την επίδραση των μεγάλων τριχοειδών πιέσεων οι οποίες προκαλούν συρρίκνωση του πηκτώματος. Το πρώτο αυτό στάδιο της ξήρανσης ονομάζεται περίοδος σταθερού ρυθμού επειδή ο ρυθμός εξάτμισης ανά μονάδα επιφάνειας είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Το

πρώτο στάδιο σταματά όταν η συρρίκνωση παύει. Καθώς το ελεύθερο νερό εξατμίζεται το στερεό δίκτυο συρρικνώνεται από τις τριχοειδείς τάσεις με αποτέλεσμα την αύξηση του επιφανειακού ποσοστού του στερεού και μείωση του αντίστοιχου ελεύθερου νερού. Ο λόγος για τη μείωση της ταχύτητας ξήρανσης των πηκτωμάτων και κατ' επέκταση μείωση της ταχύτητα εξατμίσεως για το πρώτο στάδιο, συνδέεται με τη μείωση της ακτίνας των πόρων. Το διασυνδεδεμένο νερό είναι προφανές ότι δεν απομακρύνεται καθώς απαιτούνται πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η ταχύτητα εξατμίσεως υπολογίζεται από τη διαφορά μεταξύ της τάσης ατμών στην επιφάνεια εξατμίσεως, P_s , και της τάσης των ατμών στην συνήθη ατμόσφαιρα, P_a και δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$v_e = K_e (P_s - P_a) \quad (2.1.25)$$

Όπου v_e είναι ο ρυθμός.

Η εξατμίση συνεχίζει όσο $P_s > P_a$. Η τάση ατμών της επιφάνειας που αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών πόρων, P_v , επηρεάζεται από την ακτίνα των πόρων. Η τάση αυτή των ατμών περιγράφεται από την εξίσωσή Gibbs-Kelvin:

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{B\gamma}{RT r_m} \quad (2.1.26)$$

Όπου P_s είναι η τάση των ατμών πάνω από τους μηνίσκους του πόρου, P_0 είναι η τάση των ατμών πάνω από μια επίπεδη επιφάνεια (760 Torr), B είναι ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού (0.18 g/cm^3), R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314×10^{-7}), T είναι η θερμοκρασία (K), r_m είναι η ακτίνα του μηνίσκου (m) και γ είναι η επιφανειακή τάση (διαφορά διεπιφανειακών τάσεων στερεού-ατμού (γ_{sv}) και υγρού-ατμού (γ_{lv})).

Το δεύτερο στάδιο αρχίζει στο ονομαζόμενο κρίσιμο σημείο, όπου σε αυτό το σημείο η ακτίνα του μηνίσκου είναι ίση με την ακτίνα του πόρου. Κατά το στάδιο αυτό το υγρό οδηγείται στην επιφάνεια του πηκτώματος με την επίδραση τριχοειδών πιέσεων, όπου εξατμίζεται λόγω του ότι η τάση ατμών του περιβάλλοντος γίνεται χαμηλότερη από αυτή στο εσωτερικό των πόρων. Αφού αρχίσει το δεύτερο στάδιο ξήρανσης μετά από μικρό χρονικό διάστημα το πηκτωμα αποκτά μια θολερότητα. Υπάρχουν πολλές πιθανές αιτίες για την εξήγηση του φαινομένου αυτού. Μια εξήγηση είναι ο διαχωρισμός φάσης του υγρού του πόρου. Η πιο πιθανή όμως εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι η σκέδαση του φωτός από τους μεμονωμένους άδειους πόρους.

Η μετάβαση στο τρίτο στάδιο της ξήρανσης είναι δύσκολο να ταυτοποιηθεί και πιθανόν να αρχίζει όταν το πηκτωμα ανακτά τη διάφανη μορφή του. Το τρίτο στάδιο ξήρανσης εκτείνεται όταν οι πόροι ουσιαστικά αδειάζονται. Το παραμένον υγρό μπορεί να απομακρυνθεί μέσω εξατμίσεως εντός των πόρων και διάχυσης των ατμών στην επιφάνεια του πηκτώματος. Κατά το στάδιο αυτό δεν υπάρχουν περαιτέρω αλλαγές διαστάσεων του

πηκτώματος αλλά μόνο μια διαδοχική απώλεια βάρους. Ο ρυθμός ξήρανσης δεν επηρεάζεται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας και των τάσεων ατμών του περιβάλλοντος.

Μετά το τέλος αυτών των τριών σταδίων ξήρανσης ακολουθεί μια περίοδος ψύξης. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, τα δείγματα ανακτούν τα βάρη τους. Καθώς το πήκτωμα ψύχεται, η τάση ατμών αυξάνει, $P_a > P_s$, και το αποτέλεσμα είναι η συμπύκνωση εντός των πόρων [27].

Τα στάδια ξήρανσης απεικονίζονται στο *σχήμα 2.1.11* [45, 47].

Αρχικά το πήκτωμα περιλαμβάνει ένα δίκτυο στερεού που εγκλείει μια συνεχή υγρή φάση, όπου αρχικά η διεπιφάνεια υγρού/ατμού είναι επίπεδη. Όταν η εξάτμιση αρχίσει, το υγρό τείνει να διαχυθεί λόγω του ότι η διεπιφάνεια στερεού/ατμού έχει μεγαλύτερη ενέργεια (γ_{sv}) από αυτή της διεπιφάνειας στερεού/υγρού (γ_{sl}) [31, 45, 47]. Όσο το υγρό εκτείνεται για να καλύψει το στερεό εμφανίζεται μια τάση, η οποία προκαλεί συμπίεση στο δίκτυο του στερεού. Αυτές οι πιέσεις που εξασκούνται έχουν ως αποτέλεσμα το δίκτυο του πηκτώματος να καταρρέει εντός του υγρού με αποτέλεσμα το δίκτυο να συρρικνώνεται όσο το υγρό εξατμίζεται και ο μηνίσκος υγρού/ατμού να παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια του πηκτώματος. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου η καμπυλότητα της διεπιφάνειας είναι σχετικά μικρή και η εξάτμιση συμβαίνει σαν να ήταν από ελεύθερη επιφάνεια υγρού. Κατά το πρώτο στάδιο, η εξάτμιση είναι σταθερή και ίση με το ρυθμό εξάτμισης του νερού. Αυτό είναι γνωστό ως περίοδος σταθερής ταχύτητας. Με βάση αυτό, ο μηνίσκος αρχίζει να αναπτύσσει καμπυλότητα (*σχήμα β*) και η πίεση του υγρού στην εξωτερική επιφάνεια (P_E) σχετίζεται με την ακτίνα της καμπύλης του μηνίσκου (r) $P_E = 2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})/r$.

Όσο το πήκτωμα συρρικνώνεται, η ακαμψία του αυξάνει, λόγω του ότι το δίκτυο του στερεού, γίνεται πιο συμπαγές και λόγω του ότι παράλληλα λαμβάνει χώρα η διαδικασία γήρανσης. Η τάση αυτή που εξασκείται μέσα στο υγρό έχει ως αποτέλεσμα να προκαλεί δύο καταστάσεις: προκαλεί συστολή του δικτύου του πηκτώματος και ροή του υγρού από το εσωτερικό του δικτύου [47]. Όσο το πήκτωμα γίνεται άκαμπτο, η πίεση στην επιφάνεια του υγρού (P_E) αυξάνει μέχρις ότου ο μηνίσκος να φτάσει στο μέγιστο της καμπυλότητας (αντιστοιχεί στην ακτίνα του πόρου) και έτσι ασκείται στη στερεή φάση τριχοειδής πίεση (P_R) [45].

Καθώς το πήκτωμα συρρικνώνεται γίνεται πιο κολλώδες επειδή οι δομικές μονάδες (σωματίδια ή πολυμερικά συμπλέγματα) γίνονται πιο συμπαγή και επειδή οι χημικές αντιδράσεις συνεχίζουν, σχηματίζοντας γεφυρωμένους δεσμούς. Ο μηνίσκος βαθαίνει και

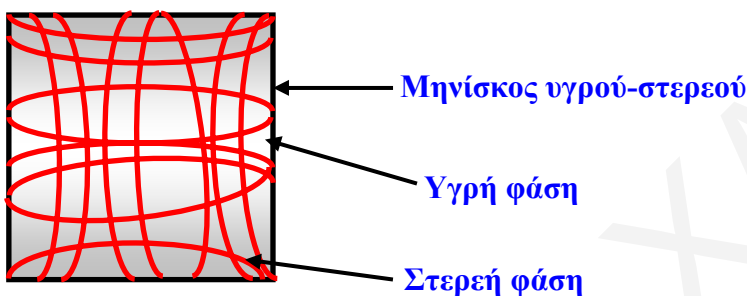
η πίεση στο υγρό αυξάνει σε επίπεδο που συμπιέζει το δίκτυο του στερεού με ρυθμό τέτοιο ώστε το υγρό εξατμίζεται.

Η διεπιφάνεια υγρού/ατμού παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια (σχήμα β).

Καθώς το πήκτωμα σκληραίνει, η πίεση του υγρού αυξάνει αλλά δεν μπορεί να αυξηθεί πέραν του $P_R = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})S_p/V_p$, όπου S_p και V_p είναι η επιφάνεια και ο όγκος του πόρου, αντίστοιχα. P_R καλείται τριχοειδής πίεση (πίεση αναδιανομής).

Τελικά το πήκτωμα γίνεται πάρα πολύ σκληρό για να συστέλλεται κάτω από την επίδραση του P_R και περαιτέρω εξάτμιση οδηγεί τους μηνίσκους υγρού/ατμού εντός του πηκτώματος (σχήμα γ) [45, 47].

(α) Αρχική κατάσταση



(β) Εξάτμιση από την επιφάνειας

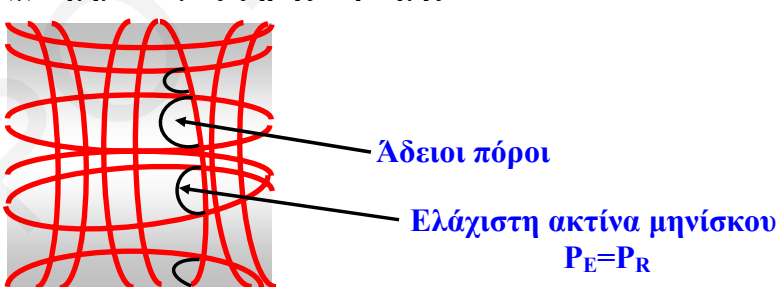


Η εξάτμιση δημιουργεί μηνίσκο ακτίνας r

Πίεση στο υγρό εξωτερικά:

$$P_E = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{r}$$

(γ) Σχηματισμός ξηρής περιοχής



Μέγιστη τριχοειδής πίεση

$$P_R = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})S_p}{V_p}$$

Σχήμα 2.1.11 : Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας ξήρανσης

Οι διαδικασίες ξήρανσης εξαρτώνται από την ανάγκη μείωσης των εσωτερικών τάσεων που συνδυάζεται με τις αλλαγές όγκου κατά την ξήρανση και τις τριχοειδείς δυνάμεις μέσα στους πόρους του πηκτώματος. Όπως αναφέρθηκε κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της ξήρανσης, η αλλαγή του όγκου του πηκτώματος είναι ίση με τον

όγκο του υγρού που εξατμίζεται. Το δίκτυο του πηκτώματος παραμένει εύκαμπτο και μπορεί να αναδιαταχθεί για να προσαρμόσει τη μείωση όγκου. Όλοι οι πόροι γεμίζουν με διαλύτη και δεν παρουσιάζουν διεπιφάνειες υγρού-αέρα. Έτσι κατά τις διεργασίες ξήρανσης, το δίκτυο του πηκτώματος περιορίζεται περισσότερο και η απομάκρυνση του υγρού οδηγεί στο σχηματισμό τέτοιων διεπιφανειών με συνέπεια να αναπτύσσονται τριχοειδείς πιέσεις. Μικρή ακτίνα πόρου μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες τιμές τριχοειδών πιέσεων κατά τη διάρκεια της ξήρανσης [27].

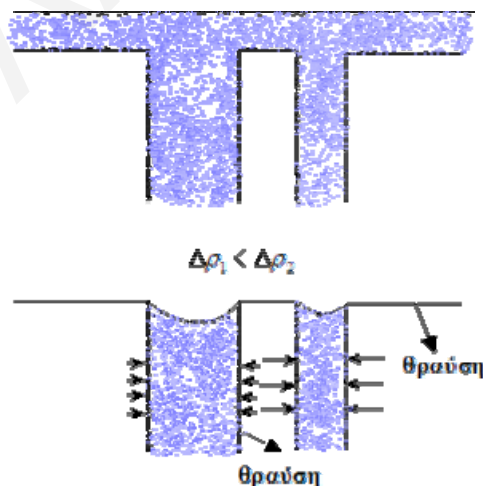
Η τριχοειδής πίεση ΔP που αναπτύσσεται σε κυλινδρικό πόρο ακτίνας r , που γεμίζεται μερικώς με υγρό και η γωνία επαφής θ , μπορεί να εκφραστεί με την πιο κάτω σχέση [27, 35]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma(\cos\theta)}{r} \quad (2.1.27)$$

όπου Δp = η διαφορά πιέσεων, γ = η επιφανειακή τάση της διεπιφάνειας ατμού-υγρού, θ = η γωνία επαφής και r = ακτίνα πόρου.

Η εξέλιξη της θραύσης του ξηραμένου πηκτώματος μπορεί να γίνει κατανοητή από το **σχήμα 2.1.12** [35].

Όταν η εξάτμιση οδηγεί στο σχηματισμό μηνίσκου, η διαφορά ακτίνας των πόρων προκαλεί άνισες τριχοειδείς πιέσεις δημιουργώντας διαφορετικές τάσεις $\sigma_1 < \sigma_2$. Εάν η διαφορά τάσης $\sigma_2 - \sigma_1$, τοπικά υπερβαίνει την ισχύ του δικτύου του πηκτώματος το αποτέλεσμα είναι η θραύση του. Η τάση έναντι της θραύσης προσδιορίζεται τόσο από το μέγεθος των πόρων όσο και από τη κατανομή του μεγέθους των πόρων αυτών. Η πιθανότητα του θρυμματισμού του δικτύου μειώνεται με αύξηση του μεγέθους του πόρου.



Σχήμα 2.1.12 : Σχηματισμός διαφορετικών τάσεων στους πόρους κατά τη διάρκεια της ξήρανσης (α) πριν και (β) μετά το ξεκίνημα της επίδρασης των τριχοειδών δυνάμεων [16]

Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων στα πηκτώματα μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορες τεχνικές αλλάζοντας την ποσότητα νερού που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση του αλκοξειδίου ή αλλάζοντας τη φάση του διαλύτη μέσα στο διάλυμα των καταβυθιζόμενων αλάτων [35].

Γενικά, οι θραύσεις των δικτύων των στερεών υλικών συνοδεύονται με υπερβολικά μεγάλες τριχοειδείς δυνάμεις που μπορούν να μειωθούν ή να εξαλειφθούν με διάφορες διαδικασίες. Αυτές περιλαμβάνουν: (α) ισχυροποίηση του πηκτώματος με ενίσχυση, (β) αύξηση των πόρων, (γ) μείωση της επιφανειακής τάσης του υγρού, (δ) δημιουργία εσωτερικών υδροφοβικών επιφανειών, (ε) απομάκρυνση του διαλύτη με τη τεχνική ψυχρής ξήρανσης (freeze-drying) ή (στ) απομάκρυνση του διαλύτη σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

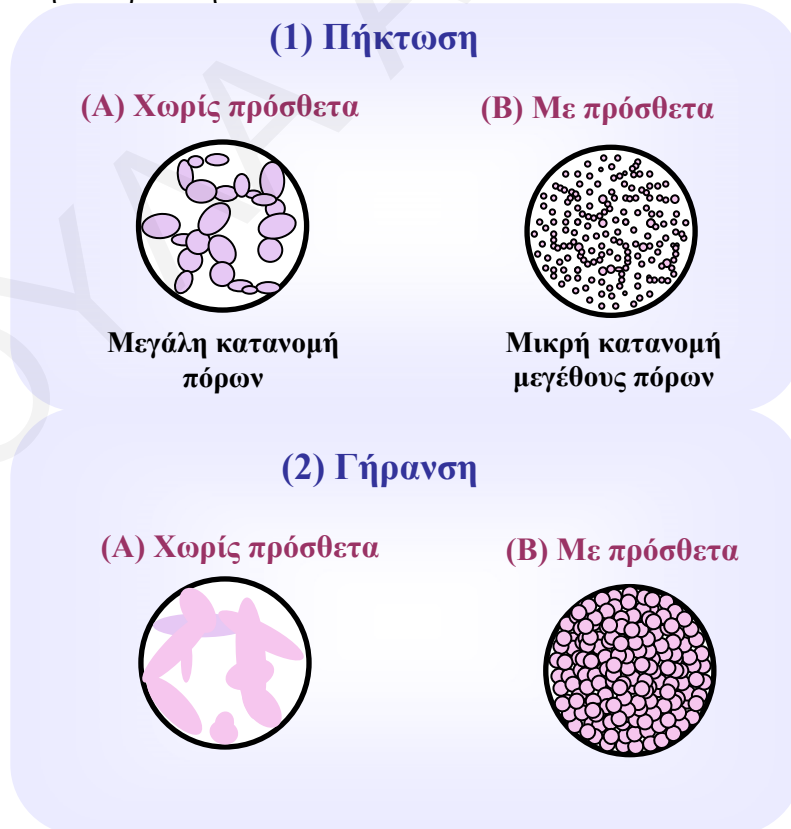
Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες είναι επιθυμητή η πορώδης δομή και η μεγάλη επιφάνεια, επειδή η ξήρανση προκαλεί διάσπαση λόγω της δημιουργίας τριχοειδών δυνάμεων στους μικρούς πόρους, είναι απαραίτητη η διατήρηση των δομικών ιδιοτήτων του πηκτώματος με κατάλληλες μεθόδους ξήρανσης [22, 40]. Μεταξύ των μεθόδων ξήρανσης, η διαδικασία υπερκρίσιμης ξήρανσης όσο και η μέθοδος freeze-drying είναι από τις πιο σημαντικές [48]. Ο πρώτος τρόπος ξήρανσης οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων, ενώ ο δεύτερος τρόπος δίνει τα κρυοπηκτώματα. Όταν οι μέθοδοι ξήρανσης προκαλούν την εμφάνιση τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου που μπορεί να οδηγήσει την κατάρρευση του δικτύου των πόρων, το ξηρό υλικό που προκύπτει ονομάζεται ξηροπήκτωμα [30, 28, 26, 22].

Τα αεροπηκτώματα (**aerogels**) παρατηρούνται όταν το υγρό εντός του πηκτώματος απομακρύνεται σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Το υγρό εντός του πηκτώματος μπορεί να εξατμιστεί σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από τις κρίσιμες συνθήκες. Κάτω από αυτές τις υπερκρίσιμες συνθήκες δεν υπάρχει διάκριση ανάμεσα στο υγρό και στον ατμό και έτσι δεν δημιουργείται μηνίσκος υγρού-ατμού και συνεπώς δεν αναπτύσσεται επιφανειακή τάση ή τριχοειδής πίεση κατά τη διάρκεια ξήρανσης. Απουσία της επιφανειακής τάσης το πήκτωμα είναι δυνατόν να ξηραίνεται με πολύ μικρή συρρίκνωση με συνέπεια να παραμένει άθικτο. Έτσι, το πήκτωμα αποτελείται από ένα ξηρό δίκτυο που χαρακτηρίζεται από υψηλή επιφάνεια και πορώδες [28]. Τα αεροπηκτώματα είναι κατά κανόνα υλικά χαμηλής πυκνότητας και μπορούν να είναι διαφανείς. Η πρώτη εργασία για την παρασκευή αεροπηκτωμάτων έγινε από τον Kistler. Κατά την εργασία αυτή παρασκευάστηκαν ένας μεγάλος αριθμός από πηκτώματα δείχνοντας ότι η ικανότητα σχηματισμού αεροπηκτωμάτων είναι μια γενική και πάρα πολύ σημαντική ιδιότητα [49].

Ένας άλλος τρόπος για την αποφυγή της δημιουργίας διεπιφάνειας υγρού-ατμού είναι ανάπτυξη πίεσης εντός των πόρων του πηκτώματος για την εξάχνωση του υγρού που αρχικά ψύχεται μέσα στο στερεό. Ο ατμός μπορεί να απομακρυνθεί κάτω από κενό και το αεροπήκτωμα που σχηματίζεται στην συγκεκριμένη περίπτωση ονομάζεται κρουοπήκτωμα γιατί περιλαμβάνονται κρουογονικές συνθήκες κατά τη ξήρανση [28].

Μελέτες έδειξαν ότι η χρήση οργανικών πρόσθετων στα λύματα των αλκοξειδίων, που ονομάζονται χημικά πρόσθετα είναι πάρα πολύ σημαντική για τον έλεγχο της ξήρανσης (DCCA, drying control chemical additives), για τον έλεγχο των ρυθμών υδρόλυσης και συμπύκνωσης, της κατανομής του μεγέθους των πόρων και τη διαδικασία ξήρανσης στην οποία αναπτύσσονται τριχοειδής πιέσεις [50, 22]. Με τη χρήση των πρόσθετων όπως γλυκερίνη και πάρα πολλά οργανικά οξέα όπως το οξαλικό οξύ ($C_2O_4H_2$) με τα πρόδρομα αλκοξειδία, μπορούν να παρασκευαστούν ενώσεις με σωματίδια τα οποία έχουν μεγάλο εύρος περιοχής μεγεθών και σχημάτων.

Το *σχήμα 2.1.13* δείχνει τον έλεγχο της διαδικασίας λύματος-πηκτώματος με τα οργανικά πρόσθετα [50]. Όπως φαίνεται κατά τη διάρκεια της πήκτωσης χωρίς πρόσθετα παράγονται δίκτυα στερεών με μεγάλο εύρος μεγεθών και διαμέτρων πόρων. Διαφορετική ανάπτυξη δικτύου θα συμβαίνει κατά τη διάρκεια της γήρανσης λόγω των ποικίλων ρυθμών κατά τη καταβύθιση.



Σχήμα 2.1.13 : Έλεγχος μεγέθους πόρων με την προσθήκη DCCA

Με την προσθήκη βασικών πρόσθετων ενώσεων παράγεται μεγάλο δίκτυο πηκτώματος με ομοιόμορφους μεγάλους πόρους. Αντίθετα, με την προσθήκη όξινων πρόσθετων όπως οξαλικό οξύ παρατηρείται μικρότερο δίκτυο με στενή κατανομή πόρων. Έτσι, είτε βασικά είτε όξινα πρόσθετα μπορούν να ελαττώσουν την τριχοειδή πίεση που αναπτύσσεται κατά τη ξήρανση με μείωση των ρυθμών εξάτμισης και εξασφαλίζουν το ομοιόμορφο πάχος των τοιχωμάτων του δικτύου του στερεού το οποίο πρέπει να αντισταθεί στη πίεση που εξασκείται [50].

Για τον έλεγχο του ρυθμού εξάτμισης, προστίθενται ενώσεις όπως για παράδειγμα το φορμαμίδιο, το οποίο ονομάζεται χημικό πρόσθετο ελέγχου ξήρανσης στο πρόδρομο διάλυμα μαζί με μεθανόλη. Το φορμαμίδιο έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών και υψηλό σημείο ζέσεως. Ο συνδυασμός φορμαμιδίου και μεθανόλης μειώνει την αυξανόμενη πίεση [40]. Επίσης η χρήση διαλυτών με χαμηλές επιφανειακές τάσεις και παρασκευή πηκτωμάτων με πολύ στενές κατανομές μεγέθους πόρων είναι ένας άλλος τρόπος για την παρασκευή πηκτωμάτων με χαμηλή πυκνότητα [39]. Οι πιο συνηθισμένοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως αλκοόλες όπως CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ και άλλα. Όλες αυτές οι ενώσεις επιδεικνύουν υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες, πάνω από 220°C [48].

2.1.2.6 Επίδραση της Μεθόδου Λύματος-Πηκτώματος στον Έλεγχο Ομοιογένειας Μεικτών Οξειδίων

Για τα πολυσυστατικά κolloειδή πηκτώματα υπάρχουν τουλάχιστον τρεις πορείες παρασκευής: (1) συγκαταβύθιση μεικτών οξειδίων ή υδροξειδίων, (2) ανάμειξη λυμάτων διαφορετικών οξειδίων ή υδροξειδίων και (3) ανάμειξη του λύματος με διάλυμα το οποίο στη συνέχεια πηκτωματοποιείται [36]. Η διαδικασία λύματος-πηκτώματος είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για τη σύνθεση πολυσυστατικών οξειδίων τα οποία είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστούν με τις συμβατικές διαδικασίες [37]. Τα πηκτώματα στις συγκεκριμένες ενώσεις παρατηρούνται με υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων όπως είναι τα μίγματα των αλκοξειδίων μετάλλου ή τα αλκοξειδία μετάλλου και τα άλατα μετάλλου προς το δίκτυο οξειδίου (ή υδροξειδίου) μέσω αντιδράσεων ανόργανου πολυμερισμού.

Η σύνθεση των πηκτωμάτων πολυσυστατικών αλκοξειδίων σχετίζεται με τις διαφορές στους ρυθμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκοξειδίων των διαφορετικών μετάλλων [37]. Στη περίπτωση των πολυσυστατικών συστημάτων, δύο ή περισσότερα πρόδρομα συνυπάρχουν σε διάφορα στάδια της υδρόλυσης, με αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση του αριθμού των πιθανών αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Ενώ ο

έλεγχος των ρυθμών υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι ακόμη σημαντικός, στην περίπτωση των πολυσυστατικών στερεών υλικών σημαντικότερο ρόλο παίζει η δραστικότητα των πρόδρομων ενώσεων. Η δραστικότητα των πρόδρομων ενώσεων είναι το κλειδί στα συστήματα μεικτών οξειδίων λόγω του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ομοιογένειας. Στην περίπτωση των συστημάτων αυτών η πιο δραστική ένωση υδρολύεται και συμπυκνώνεται πρώτα. Η λιγότερο δραστική ένωση αντιδρά αργότερα, δημιουργώντας μια επίστρωση γύρω από τα προϊόντα της συμπύκνωσης της πιο δραστικής πρόδρομης ένωσης. Από την άλλη, όταν οι πρόδρομες ενώσεις έχουν ισότιμες δραστικότητες, αναμένεται η δημιουργία ενός ομογενούς δικτύου, επειδή σχηματίζονται σε χαμηλή θερμοκρασία οι δεσμοί M-O-M'. Μεγάλη διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των δύο κατιόντων είναι επιθυμητή για τη δημιουργία του δεσμού M-O-M'. Επίσης η ίδια ηλεκτροαρνητικότητα συνήθως εγγυάται ότι τα αλκοξείδια των δύο κατιόντων θα έχουν πολύ διαφορετικές δραστικότητες έναντι της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης.

Η χημεία της διαδικασίας λύματος–πηκτώματος προωθεί πολλές στρατηγικές για τον έλεγχο των επιδράσεων των διαφορών της δραστικότητας των πρόδρομων ενώσεων στην προώθηση της ανάμειξης σε μοριακό επίπεδο. Αυτές οι προσεγγίσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις ευρείες κατηγορίες: (1) για τα περισσότερα μέταλλα, υπάρχουν περισσότερα από ένα πρόδρομα αλκοξείδια, (2) προϋδρόλυση κατά την οποία η λιγότερο ενεργή πρόδρομη ένωση αντιδρά πρώτη με το νερό. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρώτα το 1970 για την προώθηση της ομοιογένειας των πηκτωμάτων, (3) μια ενεργή πρόδρομη ένωση μπορεί να επιβραδυνθεί αντικαθιστώντας τις άλκοξυ-ομάδες τους με διαφορετικά ligands. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται χημική τροποποίηση (chemical modification) και (4) όλοι οι ρυθμοί των αντιδράσεων μπορούν να μειωθούν. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την αργή προσθήκη νερού κατά την υδρόλυση, για παράδειγμα από την υγρασία της ατμόσφαιρας ή μειώνοντας τη θερμοκρασία της σύνθεσης [39].

Για το σχηματισμό ομοιογενούς πηκτώματος από μίγμα αλκοξειδίων με διαφορετικούς ρυθμούς υδρόλυσης, είναι κρίσιμο να διαχωριστούν τα συστήματα υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Παρά πολλές προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των συστημάτων υδρόλυσης και συμπύκνωσης και συνεπώς για τη βελτίωση της ομοιογένειας των πηκτωμάτων. Αυτές οι προσεγγίσεις περιλαμβάνουν τη μείωση της συγκέντρωσης του νερού για την υδρόλυση, τη μερική υδρόλυση των ειδών που αντιδρούν πιο αργά, τη χρήση όξινων ή βασικών καταλυτών και το σχηματισμό ετερομεταλλικών αλκοξειδίων. Ο αργός ρυθμός υδρόλυσης είναι κρίσιμος παράγοντας για το σχηματισμό ομογενούς πηκτώματος από διαλύματα πολυσυστατικών αλκοξειδίων. Η μικρή ποσότητα

νερού, η αργή προσθήκη νερού ή οι όξινες συνθήκες προωθούν την υδρόλυση των αλκοξειδίων του μετάλλου που αντιδρούν πιο αργά πριν την εκτεταμένη συμπύκνωση του αλκοξειδίου του μετάλλου που αντιδρά γρήγορα.

2.1.2.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Τεχνικής sol-gel σε Σύγκριση με τις Παραδοσιακές Μεθόδους Παρασκευής Υλικών

Η διαδικασία sol-gel είναι μια σχετικά νέα μέθοδος παρασκευής οξειδίων μετάλλων. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται υλικά με καθορισμένη κατανομή μεγέθους πόρων. Κάποια από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της διαδικασίας sol-gel είναι η καθαρότητα, η ομοιογένεια και το ελεγχόμενο πορώδες σε συνδυασμό με την ικανότητα σύνθεσης υλικών με μεγάλες επιφάνειες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι της τάξης του νάνο με συνέπεια, τα αντίστοιχα υλικά να παρουσιάζουν επιπρόσθετες φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν είτε καταλύτες είτε υποστρώματα καταλυτών [31, 51].

Κάποια πλεονεκτήματα της μεθόδου λύματος-πηκτώματος σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους φαίνονται στον **πίνακα 2.1.2** [52].

Πίνακα 2.1.2: Πλεονεκτήματα της μεθόδου sol-gel

| Πλεονεκτήματα | |
|----------------------|---|
| 1. | Καλύτερη ομοιογένεια- από πρώτες ύλες |
| 2. | Καλύτερη καθαρότητα- από πρώτες ύλες |
| 3. | Χαμηλότερες θερμοκρασίες παρασκευής |
| (α) | Εξοικονόμηση ενέργειας |
| (β) | Μείωση απωλειών εξάτμισης |
| (γ) | Μείωση μόλυνση αέρα |
| (δ) | Διαχωρισμό φάσεων |
| (ε) | Κρυστάλλωση |
| 4. | Καλύτερα προϊόντα υάλων από τις ειδικές ιδιότητες πηκτωμάτων |
| 5. | Ειδικά προϊόντα όπως υμένια |
| 6. | Νέες κρυσταλλικές φάσεις από καινούρια μη-κρυσταλλικά στερεά |
| 7. | Νέα μη-κρυσταλλικά στερεά έξω από το κανονικό σχηματισμό υάλων. |

Οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες της μεθόδου λύματος-πηκτώματος προσφέρουν προφανή και λιγότερο προφανή πλεονεκτήματα. Η εξοικονόμηση ενέργειας είναι ένα

προφανές πλεονέκτημα επειδή η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει θερμοκρασίες χαμηλότερες από 1000 °C ενώ κάποιες άλλες τεχνικές όπως η τεχνική τήξης χρειάζεται θερμοκρασίες πέραν των 1400 °C και κάποιες φορές περισσότερο και από 2000 °C. Σε υψηλές θερμοκρασίες, όχι μόνο οι θειούχες ενώσεις αλλά και τα οξείδια του αζώτου προκαλούν επίσης προβλήματα στο περιβάλλον [52]. Επίσης οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται μπορούν να εμποδίσουν τους μετασχηματισμούς φάσεων που γίνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και έτσι επιτρέπεται ο σχηματισμός υάλων και κεραμικών που δεν μπορούν να παρασκευαστούν κανονικά [51]. Ακόμα, η ελεγχόμενη θέρμανση πορώδους πηκτώματος μπορεί να δώσει πορώδη κεραμικά και πορώδη μη-κρυσταλλικά στερεά με καλοσχηματισμένους πόρους [51]. Ένα από τα πλεονεκτήματα της διαδικασίας λύματος-πηκτώματος είναι η χρήση υγρών διαλυμάτων ως μιγμάτων πρώτων υλών. Κατά τη μείξη των υγρών με χαμηλό ιξώδες μπορεί να επιτευχθεί ομοιογένεια σε μοριακό επίπεδο σε μικρό χρόνο. Η χρήση συνθετικών χημικών αντί φυσικών, εγγυάται υψηλή καθαρότητα. Επειδή τα αντιδρώντα αναμειγνύονται πολύ καλά στα διαλύματα, το αποτέλεσμα είναι η καλή ανάμειξη σε μοριακό επίπεδο, όταν σχηματίζεται το πήκτωμα. Η χρήση υγρών διαλυμάτων επιτρέπει την παρασκευή λεπτών υμενίων και νημάτων. Επίσης η σύνθεση λύματος-πηκτώματος, παρουσιάζει ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα, αφού επιτρέπει την παραγωγή υλικών άμεσα πάνω σε υποστρώματα [53].

Η διαδικασία λύματος-πηκτώματος εκτός από πλεονεκτήματα παρουσιάζει και μειονεκτήματα. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μεγάλη συρρίκνωση που συνδυάζεται με τη διαδικασία ξήρανσης των πηκτωμάτων. Το μεγάλο όμως πρόβλημα της συρρίκνωσης μπορεί να ελαττωθεί με διάφορους τρόπους όπως η προσθήκη χημικών πρόσθετων ελέγχου ξήρανσης. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η παρουσία μεγάλων συγκεντρώσεων πόρων και η απομάκρυνση ανεπιθύμητων υπολειμμάτων όπως οργανικές ενώσεις και υδροξύλια. Άλλα μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος των πρόδρομων ενώσεων και οι μεγάλοι χρόνοι της όλης διαδικασίας. Πιθανώς όμως, το σοβαρότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η έλλειψη επιστημονικής κατανόησης των πολλών πολυπλοκοτήτων που συνοδεύουν τη διαδικασία [52].

Κάποια από τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής δίνονται στον *πίνακα 2.1.3*.

Πίνακας 2.1.3: Μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel

| Μειονεκτήματα | |
|----------------------|--|
| 1. | Υψηλό κόστος των πρώτων υλών |
| 2. | Μεγάλη συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας |
| 3. | Υπολειμματικά υδροξύλια |
| 4. | Υπολειμματικός άνθρακας |
| 5. | Κίνδυνος υγείας από τους οργανικούς διαλύτες |
| 6. | Μεγάλος χρόνος διαδικασίας |

Παρά τα μειονέκτημα αυτά, η μέθοδος sol-gel παραμένει μια από τις πιο ελκυστικές και σημαντικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα λόγω των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων της και συγκεκριμένα της λειτουργίας της σε χαμηλή θερμοκρασία για την παρασκευή διαφόρων υλικών όπως υάλων, υμένων, μεμβρανών, καταλυτών κεραμικών και άλλων [34].

2.2 Μελέτη Υπολογισμού Κατανομής Μεγέθους Πόρου-Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional theory, DFT)

2.2.1 Γενικά

Ο χαρακτηρισμός των πορωδών υλικών βρίσκει ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα η προσρόφηση στα διάφορα πορώδη προσροφητικά να παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της χρήσης τους σε πολλές διαδικασίες όπως η κατάλυση, η προσρόφηση, οι διαχωρισμοί με μεμβράνες και οι μη καταλυτικές αντιδράσεις αερίου-στερεού οι οποίες επηρεάζονται ισχυρά από τη δομή και/ή την ετερογένεια των επιφανειών [54-60]. Η κατανομή μεγεθών πόρων συνήθως χρησιμοποιείται ως ένας ποσοτικός χαρακτηρισμός της πορώδους δομής των στερεών προσροφητικών σε σχέση με την ετερογένεια τους [54].

Οι μετρήσεις προσρόφησης θεωρούνται ως το "δακτυλικό αποτύπωμα" της μικροδομής και η κατανομή μεγέθους πόρου εμφανίζεται ως μια χρήσιμη πληροφορία για τα πορώδη υλικά [61]. Η προσρόφηση αζώτου θεωρείται μια πρότυπη διαδικασία προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους πόρων των υλικών [61-63]. Σχεδόν όλες οι μέθοδοι για την ανάλυση των ισόθερων προσρόφησης αζώτου στηρίζονται στο γεγονός ότι η πίεση στην οποία γίνεται η τριχοειδής συμπύκνωση συσχετίζεται με το μέγεθος του πόρου [63]. Η πειραματική ισόθερος προσρόφησης αζώτου είναι μια σύνθεση ξεχωριστών ισόθερων προσρόφησης σε πόρους με διάφορα μεγέθη που παρουσιάζονται

στο προσροφητικό μέσο [63-64]. Για αυτό το λόγο, για τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων, είναι αναγκαίο να αναπτυχθεί ένα μοντέλο για τη μελέτη πλήρωσης των πόρων το οποίο να σχετίζεται με το πλάτος του πόρου και την πίεση συμύκνωσης. Ιστορικά η εξίσωση Kelvin είναι το συνηθέστερο χρησιμοποιούμενο μοντέλο [61-62, 65].

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \exp\left[\frac{-2\gamma}{RT\rho_l r}\right] \quad (2.2.1)$$

Όπου P είναι η κρίσιμη πίεση πλήρωσης πόρου ακτίνας r , P_0 είναι πίεση κορεσμού του προσροφώμενου ατμού σε θερμοκρασία T , γ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού και ρ_l είναι η μοριακή πυκνότητα του υγρού [61, 66].

Η εξίσωση Kelvin παράγεται από την κλασική θερμοδυναμική και βασίζεται στις υποθέσεις, ότι η επιφανειακή τάση μπορεί να προσδιοριστεί, καθώς και στο ότι το αέριο έχει ιδανική συμπεριφορά. Η ακρίβεια της συνιστάται στο εύρος των μεγάλων πόρων, ενώ αποτυγχάνει όταν εφαρμόζεται σε μικρότερους πόρους. Συγκεκριμένα, η εξίσωση αυτή δεν λαμβάνει υπόψη το πάχος των στρωμάτων που σχηματίζονται στην πορώδη επιφάνεια πριν την συμύκνωση [55, 61- 62].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει τεράστια πρόοδος για την κατανόηση της δομής και της θερμοδυναμικής των μη-ομοιογενών συστημάτων των απλών μορίων, συμπεριλαμβανόμενης της επιφανειακής τάσης και του προφίλ πυκνότητας της διεπιφάνειας υγρού-ατμού. Αυτό οδήγησε σε ανάπτυξη μοντέρνων στατιστικών μηχανικών μεθόδων όπως η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) [65, 67-68]. Σε αυτή την προσέγγιση, οι ιδιότητες του υγρού υπολογίζονται άμεσα από τις δυνάμεις που δρουν μεταξύ των συνιστωσών μορίων [56-57, 61].

Το 1989 οι Seaton, Walton και Quirke δημοσίευσαν την πρώτη περιγραφή μεθόδου κατά την οποία οι ισόθερμες προσρόφησης υπολογίστηκαν από τη θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας και χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων [55, 69].

Η DFT είναι μια κβαντομηχανική μέθοδος πολύ γνωστή για τους υπολογισμούς στη χημεία στερεάς κατάστασης από τη δεκαετία του 1970 και χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια στη φυσική και χημεία για την εξέταση της ηλεκτρονικής δομής διαφόρων συστημάτων, συγκεκριμένων μορίων και συμπυκνωμένων φάσεων.

2.2.2 Θεωρία Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)

Η μέθοδος συναρτησιακής πυκνότητας έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία 15 χρόνια και αναγνωρίζεται ως μια πολύ δυναμική μέθοδος για τη μελέτη ανομοιογενών υγρών [70]. Η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας βασίζεται στην ιδέα ότι η ελεύθερη

ενέργεια του ανομοιογενούς υγρού μπορεί να εκφραστεί σε συνάρτηση του $\rho(r)$. Μόλις αυτή η συνάρτηση είναι γνωστή, όλες οι σχετικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις μπορούν να υπολογιστούν [70].

Κατά την προσέγγιση DFT, η τοπική πυκνότητα του υγρού $\rho(r)$ του προσροφημένου είδους που περιορίζεται εντός των πόρων σε δεδομένο χημικό δυναμικό μ και θερμοκρασία T προσδιορίζεται από την ελαχιστοποίηση του μέγιστου δυναμικού (GP). Το μέγιστο δυναμικό εκφράζεται σε συνάρτηση της πυκνότητας με βάση την πιο κάτω σχέση [55, 57-59, 62, 70-80].

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r) [\mu - V_{ext}(r)] \quad (2.2.2)$$

Όπου $F(\rho)$ είναι η εσωτερική ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (π.χ η ενέργεια Helmholtz απουσία εξωτερικού πεδίου), $\rho(r)$ είναι η τοπική πυκνότητα του ρευστού σε θέση r , V_{ext} είναι το δυναμικό που επιβάλλεται από τα τοιχώματα των πόρων [71, 73-74].

Η εσωτερική ελεύθερη ενέργεια Helmholtz περιλαμβάνει τον όρο του ιδανικού αερίου ως επίσης και τις συνεισφορές των αλληλεπιδράσεων υγρού-υγρού. Το $F(\rho)$ χωρίζεται σε δύο μέρη το οποίο αναπαριστά την ελεύθερη ενέργεια η οποία προέρχεται από τις απωθητικές δυνάμεις μεταξύ μορίων και το δεύτερο μέρος αντικατοπτρίζει τη συνεισφορά από τις ελκτικές δυνάμεις [61, 76].

$$F[\rho(r)] = F_{HS}[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int dr \rho(r) U(r, r') \quad (2.2.3)$$

Όπου $U(r, r')$ είναι το άθροισμα του ελκτικού μέρους του δυναμικού ζεύγους των μορίων σε απόσταση r με όλα τα άλλα μόρια του υγρού μέσα στο σύστημα. Η ελκτική αυτή δύναμη υπολογίζεται από τη σχέση του Lennard-Jones [55, 61, 72, 79, 81]. Για ένα σύστημα προσροφητικού, όπως π.χ. άνθρακα και αζώτου, η αλληλεπίδραση αζώτου-αζώτου αναπαρίσταται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones [61].

$$U_{NN}(r) = 4\varepsilon_{NN} \left[\left(\frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2.4)$$

Όπου r είναι ο μεσοπυρηνικός διαχωρισμός των μορίων, ε_{NN} είναι η ένταση του ενδομοριακού δυναμικού και σ_{NN} είναι η μοριακή διάμετρος [61].

Η ελεύθερη ενέργεια ανελαστικής σφαίρας δεν είναι γνωστή για το τρισδιάστατο υγρό, έτσι πρέπει να γίνουν περαιτέρω προσεγγίσεις. Πιο συχνά χρησιμοποιείται η απλούστερη διαδικασία προσέγγισης:

$$F_{HS}[\rho(r)] = \int dr f_{HS}[\rho(r)] \quad (2.2.5)$$

Όπου $f_{HS}[\rho(r)]$ είναι η πυκνότητα στην ελεύθερη ενέργεια Helmholtz της ομοιογενούς σκληρής σφαίρας υγρού. Με άλλα λόγια θεωρήθηκε ότι τοπικό τμήμα του ανομοιογενούς

συστήματος παρουσιάζει την ίδια πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας με την αντίστοιχη ομοιογενούς συστήματος και για αυτό το λόγο ορίζεται ο όρος "προσέγγιση τοπικής πυκνότητας".

Μια άλλη προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από τον Tarazona και τους συνεργάτες. Οι προσεγγίσεις αυτές εισάγουν τη μη τοπική ελεύθερη ενέργεια της ανελαστικής σφαίρας.

$$F_{HS}[\rho(r)] = \int dr f_{ID}[\rho(r)] + \int dr \rho(r) \Delta \psi_{HS}(\bar{\rho}(r)) \quad (2.2.6)$$

Όπου $\Delta \Psi_{HS}$ είναι το διαμορφωμένο μέρος της ελεύθερης ενέργειας ανά μόριο και $\bar{\rho}(r)$ είναι το προφίλ πυκνότητας εξομάλυνσης η οποία δίνεται ως εξής:

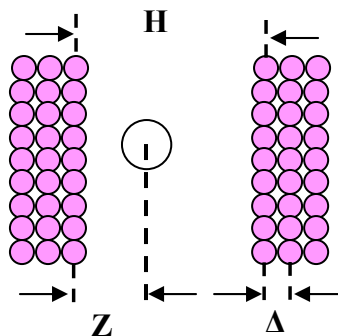
$$\bar{\rho}(r) = \int dr' \rho(r') w(r-r') \quad (2.2.7)$$

$w(r)$ είναι η κανονικοποιημένη συνάρτηση βάρους εξαρτώμενη από την πυκνότητα [55].

Η βασική ιδέα του μοντέλου DFT είναι η αναπαράσταση της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz F του συστήματος σε συνάρτηση της κατανομής της πυκνότητας $\rho(r)$ δηλ. $F = F[\rho(r)]$ [56].

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη αυτή είναι το απλό μοντέλο του πόρου σχήματος σχισμής όπου θεωρείται ότι αποτελείται από δύο παράλληλες πλάκες και διαχωρίζονται από το φυσικό πλάτος H , το οποίο είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων των επιφανειακών ατόμων της ουσίας. Τα στρώματα σε κάθε πλάκα διαχωρίζονται από την απόσταση Δ [65]. Το εξωτερικό δυναμικό V_{ext} εξαρτάται μόνο από την απόσταση z του κέντρου της μάζας του προσροφούμενου από την επιφάνεια του προσροφητικού [74].

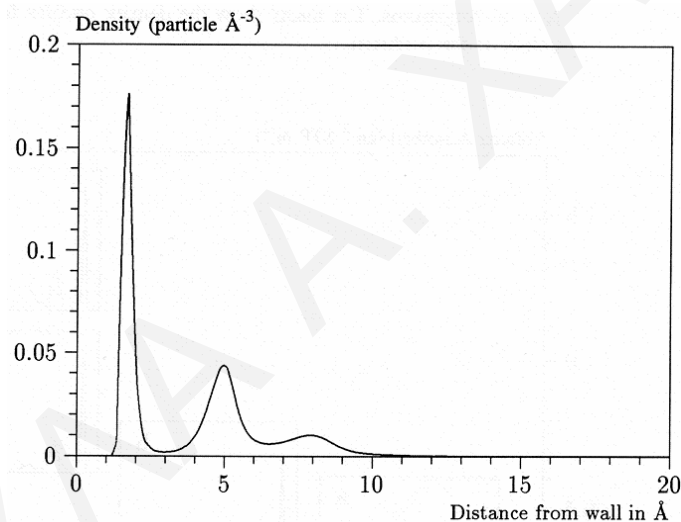
$$V_{ext}(z) = \Phi_{sf}(z) + \Phi_{sf}(H-z) \quad (2.2.8)$$



Σχήμα 2.2.1 : Αναπαράσταση μοντέλο πόρου σχήματος σχισμής

Το μοντέλο αυτό αποτελείται από ένα μόνο πόρο, ο οποίος αναπαρίσταται από δύο παράλληλα τοιχώματα που έχουν απόσταση μεταξύ τους H (σχήμα 2.2.1). Ο πόρος είναι ανοικτός και είναι βυθισμένος σε ένα ρευστό συστατικό (προσροφούν) σε κανονική

θερμοκρασία και πίεση. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το ρευστό οδηγείται στα τοιχώματα και φτάνει σε ισορροπία. Στην κατάσταση ισορροπίας, το χημικό δυναμικό σε οποιοδήποτε σημείο είναι ίσο με το χημικό δυναμικό του ρευστού στο εσωτερικό των τοιχωμάτων. Το ρευστό στο εσωτερικό είναι ένα ομοιογενές σύστημα με σταθερή πυκνότητα ενώ, το υγρό κοντά στα τοιχώματα δεν παρουσιάζει σταθερή πυκνότητα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην ισορροπία το σύστημα αυτό έχει την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια (Helmholtz) γνωστή θερμοδυναμικά ως μέγιστη δυναμική ενέργεια (GPE). Η μέθοδος DFT περιγράφει το θερμοδυναμικό αυτό δυναμικό συναρτήσει της κατανομής πυκνότητας ενός σωματιδίου. Επομένως κατά τη μέθοδο αυτή υπολογίζεται η πυκνότητα στην οποία ελαχιστοποιείται η δυναμική ενέργεια, δίνοντας το προφίλ πυκνότητας στην ισορροπία. Η μέθοδος υπολογισμού χρειάζεται τη λύση συστήματος πολύπλοκων εξισώσεων οι οποίες είναι συναρτήσεις της πυκνότητας, με αποτέλεσμα να απαιτεί τη χρήση υπολογιστή [55, 67].



Σχήμα 2.2.2: Διάγραμμα πυκνότητας σε σχέση με την απόσταση των τοιχωμάτων του πόρου

Παρατηρώντας το προφίλ της πυκνότητας η ποσότητα που προσροφείται στην σταθερή πίεση μπορεί εύκολα να υπολογιστεί. Εάν η τιμή H είναι πολύ μεγάλη, η ισόθερμος που παρατηρείται αντιστοιχεί στην εξωτερική ή ελεύθερη επιφάνεια. Εάν η τιμή H είναι πολύ μικρότερη εμφανίζονται δύο ελάχιστα για το μέγιστο δυναμικό, δείχνοντας την παρουσία δύο φάσεων που έχουν διαφορετική κατανομή πυκνότητας αλλά το ίδιο χημικό δυναμικό. Η φάση με το μικρότερο GPE θα είναι και η σταθερότερη. Αυτή η μεταβολή φάσης δείχνει τη συμπίκνωση του προσροφούμενου υλικού μέσα στον πόρο. Η πίεση στην οποία συμβαίνει η συμπίκνωση ονομάζεται πίεση κορεσμού. Αυτή η πίεση αντιστοιχεί στη πίεση συμπίκνωσης η οποία προέρχεται από την εξίσωση Kelvin κατά την κλασσική θεωρία [55].

2.2.3 Μελέτη Κατανομής Μεγέθους Πόρων

Το πρόβλημα του χαρακτηρισμού της κατανομής μεγέθους πόρων είναι η επιλογή του καλύτερου διαθέσιμου θερμοδυναμικού μοντέλου για την περιγραφή της λήψης του αερίου μέσα στους πόρους διαφορετικού πλάτους. Μεταξύ των πρώτων μοντέλων τα οποία προτάθηκαν, είναι η εξίσωση BET, η εξίσωση Dubinin-Radushkevich και η εξίσωση Kelvin. Έχει αναγνωριστεί όμως ότι αυτά τα κλασικά μοντέλα προσρόφησης δεν αναπαριστούν με ακρίβεια τη διαδικασία γεμίσματος των μικροπόρων. Έτσι έχουν πρόσφατα προταθεί μοντέλα, τα οποία περιλαμβάνουν τις ενέργειες αλληλεπίδρασης αερίου-στερεού στον υπολογισμό της ισόθερμου. Αυτές περιλαμβάνουν μεθόδους που βασίζονται στην στατιστική θερμοδυναμική όπως είναι η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας και της μοριακής προσομοίωσης [82].

Η μέθοδος DFT είναι η πρώτη που χρησιμοποιήθηκε ως βάση για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγεθών των πόρων σε περιοχή μεγεθών από μικροπόρους μέχρι μακροπόρους [61, 64, 69, 81].

Κατά τη μέθοδο DFT οι πόροι διαφορετικού μεγέθους θεωρούνται ότι έχουν ίδιο, κανονικό (συμμετρικό) σχήμα (π.χ κύλινδροι ή πόροι σχήματος σχισμής) και γενικά κάθε πόρος θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ανεξάρτητα. Το προσροφούν θεωρείται ως ένα ανομοιογενές ρευστό, το οποίο χαρακτηρίζεται από το προφίλ πυκνότητας διαμέσου του πόρου. Σύμφωνα με τη θεωρία DFT, οι αλληλεπιδράσεις στερεού-υγρού και υγρού-υγρού καθορίζουν την πλήρωση του πόρου, η οποία μπορεί να είναι πλήρωση μικροπόρων ή τριχοειδής συμπύκνωση. Εάν η επιφάνεια του προσροφητικού θεωρείται ότι είναι ομογενής, η παραγόμενη ενεργειακή ετερογένεια μπορεί να αποδοθεί στην κατανομή μεγεθών των πόρων. Η εξήγηση είναι προφανώς πολύ πιο πολύπλοκη όταν η ενεργειακή ετερογένεια συνδέεται τόσο με την χημεία επιφάνειας όσο και με τη δομή πόρου [67].

Η θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας θεωρείται μια στατιστική θερμοδυναμική θεωρία που είναι χρήσιμη για απλές γεωμετρίες πόρου όπως πόροι σχισμής και κυλινδρικοί πόροι και οι υπολογισμοί είναι τάξεις μεγέθους πιο γρήγορη σε σχέση με τις μεθόδους μοριακής προσομοίωσης [73]. Σχεδόν ακριβείς προσεγγίσεις DFT είναι διαθέσιμες για ρευστά απλών, σχεδόν σφαιρικών μορίων. Για τέτοια συστήματα η ακρίβεια των ισόθερμων του μοντέλου DFT, ανταγωνίζεται αυτή της μοριακής προσομοίωσης, αλλά ο χρόνος υπολογισμού που χρειάζεται με τη εφαρμογή της DFT είναι περίπου το 1% του χρόνου που χρειάζεται για την ολοκλήρωση της προσομοίωσης για το ίδιο σύστημα. Η μέθοδος DFT εξασφαλίζει το πλεονέκτημα του υπολογισμού έναντι της μοριακής προσομοίωσης μόνο όμως για απλά ρευστά και απλά σχήματα πόρων (π.χ σχισμές, κύλινδροι ή σφαίρες) [73].

Η μέθοδος DFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της επιφανειακής περίσσειας προσρόφησης $\Gamma(P, H)$, όπου P πίεση αερίου για ένα προσροφητικό όπου όλοι οι πόροι έχουν μέγεθος H . Η πειραματική ισόθερμη προσρόφησης που μετρήθηκε στο πορώδες στερεό είναι το ολικό άθροισμα της ισόθερμου για κάθε ξεχωριστό πόρο τα οποία αποτελούν την πορώδη δομή του στερεού. Με μαθηματικούς όρους, η πειραματική ισόθερμος είναι το ολοκλήρωμα της ισόθερμου του κάθε ξεχωριστού πόρου πολλαπλασιασμένο με την κατανομή μεγεθών των πόρων [63, 74]. Αυτός ο υπολογισμός εκτελείται για προσροφητικά με διαφορετικά μεγέθη πόρων, H , και η επιφανειακή περίσσεια προσρόφησης σε ένα πραγματικό υλικό στην συνέχεια υπολογίζεται από το μέσο όρο της περίσσειας προσρόφησης των διαφορετικών μεγεθών πόρων [61-65, 68, 72-73, 82-83]:

$$\Gamma(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} \Gamma(P, H) f(H) dH \quad (2.2.9)$$

Όπου $f(H)$ είναι η κατανομή των μεγεθών πόρων, ο όρος $f(H)dH$ είναι το κλάσμα των πόρων με μεγέθη μεταξύ του H και $H+dH$. Η ολοκλήρωση λαμβάνει χώρα για όλα τα μεγέθη πόρων μεταξύ ελαχίστου και μέγιστου μεγέθους των πόρων του προσροφητικού [73]. Η επιλογή προσροφούμενου μορίου εξαρτάται από το εύρος του μεγέθους των πόρων του υπό μελέτη υλικού. Η χρήση μικρών μορίων όπως αργό, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο προτιμάται λόγω του ότι αυτά τα μόρια μπορούν να εισχωρήσουν σε ένα μεγάλο εύρος μεγεθών πόρων. Επίσης για τα προσροφητικά που έχουν πολικές ομάδες πάνω στην επιφάνεια και έτσι παρουσιάζουν χημική ετερογένεια, απαιτείται η χρήση μη πολικών μορίων όπως το αργό και μεθάνιο [73]. Το άζωτο είναι το αέριο που χρησιμοποιείται πιο συχνά για τον υπολογισμό της κατανομής μεγεθών πόρων λόγω του ότι είναι φτηνό, ανιχνεύεται ποσοτικά με ευκολία, είναι αδρανές, έχει μελετηθεί εξαντλητικά και υπάρχουν πολλές πληροφορίες στη βιβλιογραφία [74]. Για στερεά με πόρους σχήματος σχισμής, η μέθοδος DFT χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό των ισόθερμων προσρόφησης το N_2 , το Ar , το CH_4 , το He και το CO_2 , ενώ σε κυλινδρικούς πόρους χρησιμοποιεί το N_2 και το Ar [73].

Η μέθοδος DFT δίνει μια πολύ πιο ακριβή περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Βασιζόμενη στα ενδομοριακά δυναμικά των αλληλεπιδράσεων υγρού-υγρού και υγρού-στερεού, επιτρέπει την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των πορώδων υλικών βασίζονται σε ακριβείς στατιστικές μηχανικές προσεγγίσεις. Τα κύρια σημεία των μεθόδων αυτών είναι ο υπολογισμός των κατανομών μεγεθών των πόρων και των ενεργειών προσρόφησης [71, 84].

Γενικά, κατά τη μελέτη της προσρόφησης αζώτου σε στερεά με πόρους σχήματος σχισμής σε χαμηλές πιέσεις, παρατηρείται ο σχηματισμός μονοστρώματος. Όσο η πίεση

αυξάνεται, προσροφούνται επιπρόσθετα πολυστρώματα, μέχρις ότου η πίεση συμπίκνωσης να αυξηθεί, οπότε παρατηρείται μετάβαση από την αέρια στην υγρή φάση. Πάνω από την πίεση συμπίκνωσης, υπάρχει σταδιακή αύξηση της μέσης πυκνότητας λόγω της συμπίεσης του αζώτου στον πόρο. Όσο το πλάτος του πόρου μειώνεται, η πίεση συμπίκνωσης επίσης μειώνει. Αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψιν το δυναμικό στερεού-υγρού. Όσο τα τοιχώματα του πόρου σχήματος σχισμής μετακινούνται πιο κοντά, η περιοχή στο κέντρο του πόρου, όπου το V_{ext} είναι περίπου μηδέν, εξαφανίζεται και η προσρόφηση ενισχύεται σε κάθε σημείο του πόρου. Επιπρόσθετα, η εγγύτητα των προσροφούμενων στρωμάτων υγρού στα αντίθετα τοιχώματα αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις υγρού-υγρού, με αποτέλεσμα την περαιτέρω προσρόφηση των πολυστρωμάτων [62].

Τα μόρια αερίου σε μικρούς πόρους συμπακνώνονται σε υγρό σε πίεση πολύ χαμηλότερη από την πίεση συμπίκνωσης. Αυτή η μείωση της πίεσης συμπίκνωσης είναι αποτέλεσμα των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων αερίου και των τοιχωμάτων του πόρου. Αρχίζοντας από χαμηλή πίεση, λεπτά στρώματα από μόρια αρχίζουν να σχηματίζονται πάνω στα τοιχώματα του πόρου. Με αύξηση της πίεσης, αυτά τα προσροφούμενα στρώματα γίνονται πιο πυκνά και αυξάνει το πάχος τους μέχρι να φτάσουν το σημείο όπου το εναπομένει μέσα στους πόρους αέριο, συμπακνώνεται αιφνίδια [57]. Η μέθοδος DFT των υγρών κοντά στα τοιχώματα μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο τύπους: στην προσεγγιστική διαδικασία της εντοπισμένης πυκνότητας (LDFT) και σε αυτή της μη-εντοπισμένης πυκνότητας (NLDF) [80, 85].

Η πρώτη προσέγγιση χρησιμοποιείται συχνά αλλά δεν είναι ικανή να παράγει μεγάλη μεταβολή των χαρακτηριστικών του προφίλ της πυκνότητας του υγρού στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού, το οποίο οδηγεί σε μη ακριβή περιγραφή των ισόθερων προσρόφησης και αντίστοιχα σε μη ακριβή ανάλυση του μεγέθους του πόρου για στενούς μικροπόρους. Στη θεωρία συναρτησιακής μη-εντοπισμένης πυκνότητας όμως προωθείται μια πιο ακριβής ανάλυση της δομής του υγρού που βρίσκεται εντός του στενού πόρου. Αυτά τα προφίλ πυκνότητας αναφέρονται στην συνύπαρξη των καταστάσεων αερίου και υγρού σε πόρο σχήματος σχισμής. Η πυκνότητα της συνύπαρξης αέριας και υγρής κατάστασης είναι σε συνάρτηση της απόστασης των τοιχωμάτων του πόρου. Η πυκνότητα μειώνει με αύξηση της απόστασης των τοιχωμάτων του πόρου [85].

Από τις δύο αυτές προσεγγίσεις η Θεωρία Συναρτησιακής μη-τοπικής πυκνότητας θεωρείται ως ένα ικανοποιητικό εργαλείο για μελέτη της προσρόφησης αλλά και υπολογισμού των κατανομών μεγεθών πόρων σε μικρο- και μεσοπορώδη υλικά. Η NLDFT ποιοτικά περιγράφει την ισορροπία προσρόφησης και των μεταπτώσεων φάσεων

στους νανοπόρους [76-77]. Η τροποποιημένη μη-εντοπισμένη προσέγγιση χρησιμοποιείται συχνά για την περιγραφή των κατανομών πόρων ως το ολοκλήρωμα του αποτελέσματος της συνάρτησης του πυρήνα και της συνάρτησης της κατανομής. Η πρώτη συνάρτηση εκφράζει την ισόθερμη προσρόφηση για το πορώδες υλικό δεδομένου εύρους πόρου. Η συνολική κατανομή είναι αποτέλεσμα του προσδιορισμού του όγκου των πόρων συναρτήσει της πίεσης:

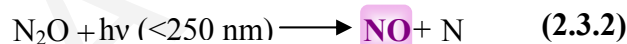
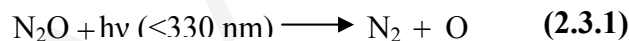
$$V_{ads}(p) = \int dW q(p, W) f(W) \quad (2.2.10)$$

Όπου V_{ads} είναι ο προσροφούμενος όγκος, W είναι το πλάτος πόρου, $q(p, W)$ είναι συνάρτηση πυρήνα και $f(W)$ συνδέεται με την συνάρτηση κατανομής [81].

2.3 Μελέτη της Καταλυτικής Διάσπασης του N_2O

2.3.1 Γενικά

Το πρωτοξείδιο του αζώτου ή υποξείδιο του αζώτου είναι ένα αέριο μη τοξικό γνωστό και ως "ίλαρυντικό αέριο" λόγω του ότι η εισπνοή του, προκαλεί σύσπαση των μιμητικών μυών του προσώπου. Στη φύση το N_2O προέρχεται από το έδαφος με τη δράση διαφόρων μικροοργανισμών που αποικοδομούν πρωτεϊνικές ουσίες. Το πρωτοξείδιο έχει την ιδιότητα να φωτοκαταλύεται και να παράγει το NO [86].



Λόγω της απλότητας της αποσύνθεσης του N_2O χρησιμοποιήθηκε σε δεκάδες μελέτες για την αποτίμηση της καταλυτικής ενεργότητας και άλλων επιφανειακών ιδιοτήτων διαφόρων στερεών. Τα τελευταία χρόνια όμως, αυξήθηκε το ενδιαφέρον για την αποσύνθεση του N_2O λόγω του ότι αναγνωρίστηκε ως ένας περιβαλλοντικός ρυπαντής [87]. Κατά το τέλος της τελευταίας δεκαετίας όπως φαίνεται από τη βιβλιογραφία αναπτύχθηκε ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα για τη μείωση του N_2O . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επέδειξε η επιστημονική κοινότητα για τη μείωση του N_2O λόγω της δράσης του αερίου αυτού στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στο φαινόμενο της τρύπας του όζοντος [88-89]. Το N_2O είναι ένας επικίνδυνος περιβαλλοντικός ρυπαντής λόγω του ότι αν και είναι χημικά αδρανής στην τροπόσφαιρα με μεγάλο χρόνο ζωής (110-150 χρόνια) [90], αποσυντίθενται στη στρατόσφαιρα με τη διαδικασία της φωτόλυσης, σχηματίζοντας το NO το οποίο ξεκινά τις πλευρικές κυκλικές αντιδράσεις οδηγώντας στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος [88-112]. Επίσης το N_2O είναι ένα από τα κύρια

αέρια του φαινομένου του θερμοκηπίου με θερμοκήπια 310 φορές μεγαλύτερη από το CO₂, και η συγκέντρωση του στην ατμόσφαιρα αυξάνει συνεχώς [88-90, 92-93, 97-115].

Αν και το N₂O είναι ένα θερμοδυναμικά ασταθές μόριο, είναι πολύ σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου και έχει υπολογιστεί ο χρόνος ζωής του στην ατμόσφαιρα 150 χρόνια. Στο ασύμμετρο μόριο N-N-O ο δεσμός N-N είναι της τάξης του 2.7 και του N-O της τάξης του 1.6, έτσι ο τελευταίος δεσμός είναι πιο πιθανόν να σπάει πρώτος.



Η κύρια καταλυτική δράση μπορεί να προέλθει από τη μεταφορά φορτίου στα αντιδραστικά τροχιακά, εξασθενίζοντας το δεσμό N-O και μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης και τη θερμοκρασία αντίδρασης. Η καταλυτική αποσύνθεση του N₂O και η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του N₂O με αναγωγικά όπως H₂, CO, υδρογονάνθρακες ή αμμωνία φαίνεται να είναι οι πιο ελκυστικές πορείες για τη εξάλειψη του N₂O [93, 97].

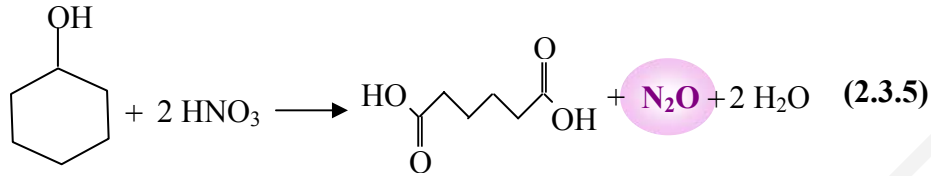
Επίσης κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας φάνηκε ότι το N₂O μπορεί να είναι ένα χρήσιμο οξειδωτικό για την εκλεκτική οξείδωση των υδρογονανθράκων [97, 105, 116]. Το N₂O δείχνει μοναδικές οξειδωτικές ιδιότητες, οι οποίες ανοίγουν νέες προοπτικές στην οργανική χημεία. Επομένως, υψηλή συγκέντρωση του N₂O στα αέρια που εκπέμπονται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκπλήρωση της αυθόρμητης αναγωγής των υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα το σχηματισμό του αερίου αζώτου και πολύτιμων προϊόντων που περιέχουν άνθρακα. Με βάση αυτό, το N₂O είναι το αναγωγικό μέσο στην υδροξυλίωση του βενζενίου σε φαινόλη και στην οξειδωτική αφυδρογόνωση των αλκανίων. Το N₂O παρουσιάζεται πολύ πιο εκλεκτικό οξειδωτικό σε σύγκριση με το οξυγόνο [97]. Η χρήση του ως οξειδωτικού μέσου οφείλεται στην εύκολη απελευθέρωση του ατόμου του οξυγόνου πάνω στις επιφάνειες και στο ότι τα πειράματα με το N₂O δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες οξείδωσης πάνω στις επιφάνειες [117].

2.3.2 Πηγές Παραγωγής N₂O

Το N₂O παρουσιάζεται φυσικά στην ατμόσφαιρα. Οι ωκεανοί, τροπικά και εύκρατα εδάφη πιστεύεται ότι είναι οι κύριες φυσικές πηγές του. Παρόλα αυτά, η συγκέντρωση του N₂O έχει αυξηθεί περίπου 13% λόγω ανθρωπογενών δράσεων [95-96]. Η συνεισφορά του N₂O στην παγκόσμια θερμότητα από ανθρωπογενείς πηγές υπολογίζεται γύρω στο 4 με 6% [95]. Οι μεγαλύτερες παγκόσμιες συνεισφορές του N₂O είναι οι εξής [89, 96, 98, 100, 114-115, 118-119]:

(α) η γεωργία και η χρήση του εδάφους είναι η μεγαλύτερη πηγή των ανθρωπογενών εκπομπών N₂O (50-70%)

(β) βιομηχανικές πηγές, κυρίως κατά την παραγωγή νιτρικού οξέος και αδιπικού οξέος. Κατά την παραγωγή αδιπικού οξέος για κάθε μόριο αδιπικού οξέος, παράγεται ένα μόριο N₂O σύμφωνα με την *αντίδραση 2.3.5* δίνοντας επίπεδα υψηλών συγκεντρώσεων του N₂O [92]:



Όλες οι διαδικασίες όπου το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή του N₂O [92].

(γ) από την καύση φυσικού αερίου και βιομάζας [96]

(δ) σταθερές και κινητές καύσεις φυσικών καυσίμων (15-25%) [95-96]. Οι εκπομπές του N₂O από τις κινητές μηχανές είναι επίσης αξιοσημείωτες ειδικά κάτω από φτωχές συνθήκες καύσεις και όταν χρησιμοποιούνται μεγάλης ηλικίας καταλυτικοί μετατροπείς [93] και το N₂O εκπέμπεται ως παραπροϊόν των καταλυτών Pt για HC-SCR-deNO_x στις πετρελαιοκίνητες μηχανές [98].

Στις ευνοϊκότερες συνθήκες εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής σχηματίζεται το N₂O ως ένα μη εκλεκτικό προϊόν της αντίδρασης μεταξύ του NO και NH₃, επειδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλείται οξείδωση της NH₃. Οι καταλύτες οι οποίοι είναι ενεργοί για τον έλεγχο των αυτοκινούμενων εκπομπών μειώνοντας τις εκπομπές των NO_x, CO και των υδρογονανθράκων επιδεικνύουν τέτοιο θερμοκρασιακό παράθυρο όπου το NO μετατρέπεται κυρίως σε N₂O αντί σε N₂. Φρέσκος εμπορικός τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας παρουσιάζει μέγιστη παραγωγή N₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά μετά από γήρανση (απενεργοποίηση) αυτό μετακινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το θερμοκρασιακό παράθυρο στο οποίο λειτουργούν οι καταλύτες, καταλήγοντας σε συνεχή παραγωγή του N₂O [92, 98, 106].

Η ετερογενής καταλυτική αποσύνθεση είναι μια ευνοϊκή λύση για πολλές από τις αναφερόμενες πηγές εκπομπής και έχει προταθεί ένας αριθμός από στερεούς καταλύτες, συμπεριλαμβανομένου στηριζόμενα και μη στηριζόμενα μέταλλα, καθάρια και μεικτά οξειδία και ζεολιθικά συστήματα [88, 98, 114].

2.3.3 Χρήση Καταλυτών για την Διάσπαση N₂O

Για την απομάκρυνση των εκπομπών του N₂O, εφαρμόστηκαν πολλές μέθοδοι όπως: θερμική αποσύνθεση, εκλεκτική προσρόφηση, εφαρμογή της τεχνολογίας της καταλυτικής διάσπασης. Η καταλυτική διάσπαση προσφέρει αριθμό πλεονεκτημάτων σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες για τον έλεγχο των εκπομπών του N₂O, συμπεριλαμβανομένου των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και έτσι τα χαμηλότερα κόστη σε σχέση με την θερμική αποσύνθεση και λόγω του ότι αυτή η μέθοδος αποφεύγει την απαίτηση της προσθήκης άλλων χημικών [90, 115, 120].

Η απευθείας διάσπαση των οξειδίων του αζώτου (N₂O και NO) σε N₂ και O₂ βρίσκει έντονο ενδιαφέρον στην περιβαλλοντική ατμοσφαιρική χημεία [121-123]. Μεγάλος αριθμός καταλυτών έχουν δοκιμαστεί για την αποσύνθεση του N₂O, όπως τα πολύτιμα μέταλλα (Pt, Au, Ru, Rh), καθαρά οξείδια (NiO, Co₃O₄, CoO, CuO, MgO), μεικτά οξείδια (σπινέλια, στερεά διαλύματα, περοβσκίτες) και ζεόλιθοι [87, 89-90, 93, 96-97, 99, 107-108, 110, 114, 124] με ιοντοανταλλαγή με ιόντα μεταβατικών μετάλλων όπως το Fe-ZSM-5 που έχει μελετηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω της υψηλής δραστηριότητας που παρουσιάζει για τη συγκεκριμένη αντίδραση [123, 125-127, 135].

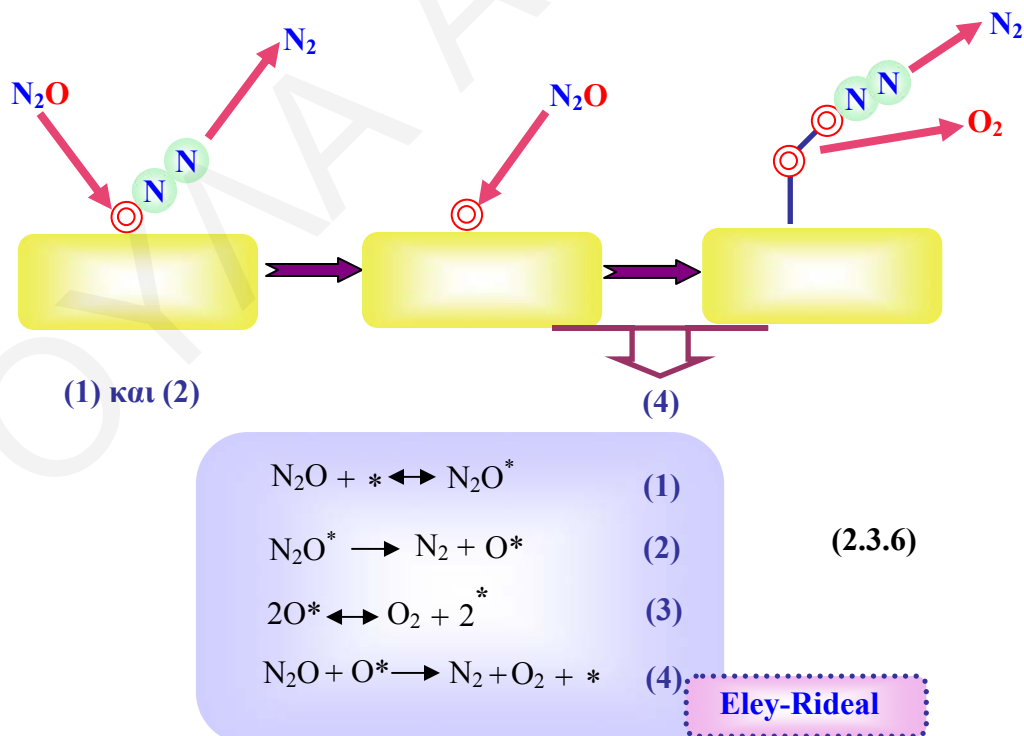
Τα καθαρά οξείδια μπορούν να επιλεγθούν για την καταλυτική διάσπαση του N₂O. Τις υψηλότερες ενεργότητες επιδεικνύουν τα οξείδια των μετάλλων των στοιχείων μετάπτωσης της ομάδας VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni), με το CuO και κάποια οξείδια των σπάνιων γαιών. Μέτριες ενεργότητες, παρουσιάζονται για τα στοιχεία των ομάδων III-VII (Mn, Ce, Th, Sn, Cr) και της ομάδας II (Mg, Zn, Cd). Τα άλλα στοιχεία είναι λιγότερο ενεργά. Το σθένος του στοιχείου επίσης είναι πολύ σημαντικός παράγοντας. Παράδειγμα αυτού είναι το μαγγάνιο, το οποίο παρουσιάζει πολλές οξειδωτικές καταστάσεις με συνέπεια την ύπαρξη πολλών φάσεων οξειδίων της μορφής MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ και MnO₂, τα οποία ποικίλουν ως προς το βαθμό της κινητικότητας του οξυγόνου [87]. Η σειρά δραστηριότητας των οξειδίων αυτών είναι: MnO < MnO₂ < Mn₃O₄ < Mn₂O₃. Με βάση τη σειρά αυτή, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το +3 είναι η ευνοϊκότερη οξειδωτική κατάσταση [92]. Επίσης για την αποσύνθεση του N₂O πάνω στα οξείδια μετάλλων τονίζεται η επίδραση του τύπου του ημιαγωγού, όπου οι ημιαγωγοί τύπου-p δείχνουν υψηλότερη δραστηριότητα, ενώ οι ημιαγωγοί τύπου-n επιδεικνύουν χαμηλότερη και οι μονωτές κάτι ενδιάμεσο [87, 128].

Περισσότερη δουλειά έγινε στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων, όπως τα στερεά διαλύματα, οι σπινέλοι και οι περοβσκίτες όχι μόνο για την αντίδραση αποσύνθεσης του N₂O αλλά και για τον καλύτερη μηχανιστική κατανόηση του καταλυτικού φαινομένου πάνω στα συστήματα μετάλλων μετάπτωσης [92].

Η δραστηριότητα δεν είναι η μόνη παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη για την ανάπτυξη καταλυτών αποσύνθεσης του N_2O σε βιομηχανικές συνθήκες. Συγκεκριμένα η σταθερότητα είναι ένα σημαντικό στοιχείο, επειδή αέρια όπως H_2O , O_2 , NO_x ή SO_2 παρουσιάζονται μαζί με το N_2O και συνήθως επηρεάζουν το ρυθμό καταστροφής με αντιστρεπτή αναστολή λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης ή δηλητηριάζουν το καταλύτη σε κάποιο βαθμό [89, 91-93, 101, 118].

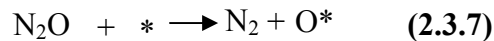
2.3.4 Μελέτη Μηχανισμού Διάσπασης του N_2O

Ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης της αποσύνθεσης του N_2O παρουσιάζεται απλά, με μια σειρά διαδικασιών όπως μεταφορά μάζας, προσρόφηση, αποσύνθεση και εκρόφηση [91-92, 110]. Πάρα πολλοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για την μελέτη της αποσύνθεσης του N_2O [130]. Ο πιο απλός τρόπος που μπορεί να περιγραφεί είναι η προσρόφηση του N_2O στο ενεργό κέντρο, όπου ακολουθεί η αποσύνθεση δίνοντας το σχηματισμό του N_2 και του επιφανειακού οξυγόνου [91-92, 107, 110, 113, 124, 129-132]. Αυτό το επιφανειακό οξυγόνο μπορεί να εκροφηθεί με συνδυασμό με άλλο άτομο οξυγόνου ή με την απευθείας αντίδραση με άλλο N_2O [89, 91, 110, 129]. Όπως είναι κατανοητό το επιφανειακό οξυγόνο μπορεί επίσης να απομακρυνθεί με αναγωγικό μέσο [92].

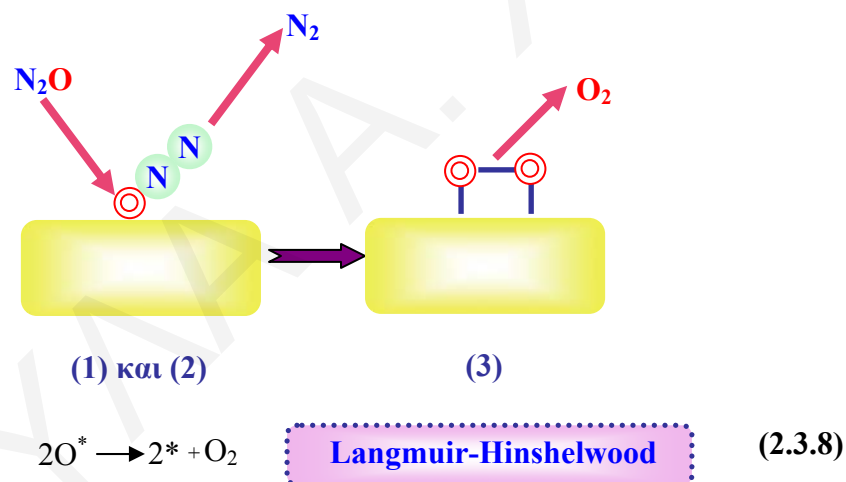


Σχήμα 2.3.1: Αναπαράσταση του μηχανισμού *Eley-Rideal*

Αυτό είναι κατά βάση ένας μηχανισμός *Eley-Rideal* (σχήμα 2.3.1) κατά τον οποίο τα στάδια (1) και (2) συμπτυκνώνονται δίνοντας την αντίδραση (2.3.7) [91-92, 110, 130]:



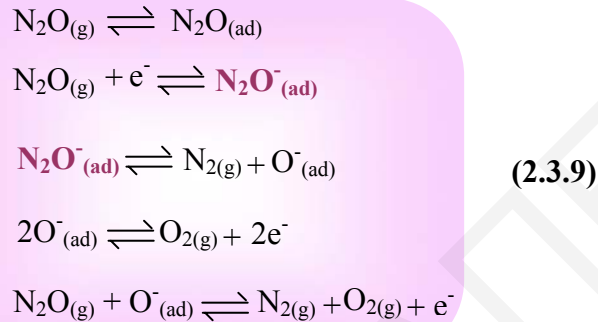
Στο συγκεκριμένο μηχανισμό το * δηλώνει την αρχική κατάσταση της ενεργούς θέσης, όπου στην περίπτωση των καταλυτών μεταβατικού μετάλλου είναι το κατιόν που βρίσκεται εκτεθειμένο στην επιφάνεια. Το στάδιο (1) είναι η προσρόφηση του πρωτοξειδίου του αζώτου πάνω στην ενεργή θέση. Το στάδιο (2) είναι η διάσπαση του προσροφημένου μορίου του N_2O αποδίδοντας το αέριο μόριο του N_2 και το σχηματισμό του ενεργού επιφανειακού ατόμου οξυγόνου (O_{ads}) [91, 97, 113]. Το στάδιο (4) είναι η προσρόφηση και αποσύνθεση του δεύτερου μορίου N_2O , αντίστοιχα. Το προϊόν στο τέταρτο στάδιο είναι το προσροφημένο μόριο του οξυγόνου. Τελικά, το τρίτο στάδιο είναι η εκρόφηση του μορίου του οξυγόνου, το οποίο είναι και το τέλος του καταλυτικού κύκλου. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός περιλαμβάνει τα στάδια (1) και (2) και ανασυνδυασμό των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου [91, 101, 133].



Σχήμα 2.3.2: Αναπαράσταση του μηχανισμού *Langmuir-Hinshelwood*

Αυτός είναι ο μηχανισμός *Langmuir-Hinshelwood*, ο οποίος παίζει σημαντικό ρόλο για τις επιφάνειες οξειδίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες [91]. Με βάση αυτό, στα μεικτά οξείδια ο μηχανισμός *Eley-Rideal* επικρατεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ και οι δύο μηχανισμοί *Eley-Rideal* και *Langmuir-Hinshelwood* επικρατούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες [110]. Το στάδιο (1) και (2) μπορεί να είναι αντιστρεπτά, ενώ το (3) και (4) είναι μη αντιστρεπτά [91].

Η ηλεκτρονική θεωρία για τα οξειδία των ημιαγωγών αναφέρεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγικού τύπου [5, 107]. Πιο κάτω δίνεται ο μηχανισμός διάσπασης του N_2O σε οξειδία ημιαγωγών. Κατά το πρώτο στάδιο παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του καταλύτη προς το N_2O και η προσρόφηση του τελευταίου ως N_2O^- [5, 91]. Η εξήγηση της συσχέτισης αυτής γίνεται με το μηχανισμό της μεταφοράς φορτίου (2.3.9)[5, 87, 128]:

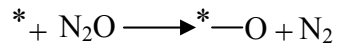
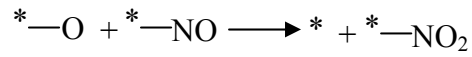
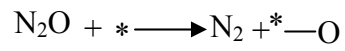


Από τον μηχανισμό 2.3.9 είναι σαφές ότι γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το N_2O . Η αντίδραση του N_2O με τα ενεργά κέντρα των καταλυτών γενικά θεωρείται ως μεταφορά φορτίου από τον καταλύτη στα αντιδραστικά τροχιακά του N_2O , αποσταθεροποιώντας το δεσμό N-O και οδηγώντας στο σπάσιμο του. Επιφάνειες μετάλλων, οξειδία με κάποιες ιδιότητες μεταφοράς φορτίου και απομονωμένα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης με περισσότερα από ένα σθένη μπορούν να δράσουν ως κέντρα αυτού του είδους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και τα διάφορα κενά στην επιφάνεια του οξειδίου με παγιδευμένα ηλεκτρόνια έχουν προταθεί για την εξήγηση των ενεργότητων των επιφανειών του οξειδίου [91-92].

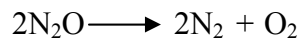
Το ιόν O^- μπορεί να σχηματιστεί με την επιφανειακή διάσπαση του N_2O παρουσία διαθέσιμων ηλεκτρονίων, ούτως ώστε η καταλυτική οξείδωση των υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας το N_2O ως οξειδωτικό να έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με τις συνήθεις οξειδώσεις με O_2 [134].

Η παρουσία μικρών ποσοτήτων του NO αυξάνει τη μετατροπή του N_2O . Το NO προσροφείται πάνω στον καταλύτη και αντιδρά με το άτομο του οξυγόνου το οποίο εναπόθεσε το N_2O στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα το σχηματισμό του NO_2 . Ως εκ τούτου η θέση για την ενεργοποίηση του N_2O ελευθερώνεται, και δεύτερο άτομο οξυγόνου από το N_2O εναποτίθεται εκεί. Η εκρόφηση του O_2 συμβαίνει με συνδυασμό του δεύτερου εναποτιθέμενου ατόμου του οξυγόνου με το άτομο οξυγόνου από το N_2O .

Η ακολουθούμενη σειρά αντιδράσεων δείχνει το ρόλο του NO στον καταλυτικό κύκλο. Λειτουργεί ως ένα ενδιάμεσο αποθήκευσης εναποτιθέμενων ατόμων οξυγόνου [111].



(2.3.10)



Βιβλιογραφία

- [1] C. Perego, P. Villa, *Catal. Today* 34(1997) 281-305
- [2] Arthur W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Fifth Edition, A Wiley-Interscience Publication
- [3] K. H. Lieser, *Angew. Chem. Intern. Edit.* 8 [3] (1969) 188-202
- [4] Αλέξης Σ. Λυκουργιώτης, Χρήστος Α. Κορδούλης, Πάτρα 2003, *Καταλυτικές Επιφάνειες*
- [5] Αλέξη Σ. Λυκουργιώτη, *Εισαγωγή στην κατάλυση επαφής (τόμος I, Εκδόσεις: Σταμούλης, Πειραιάς 1987)*
- [6] B. Djuričić, St. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1925-1934
- [7] Jean-Pierre Jolivet, *Metal oxide chemistry and synthesis. From solution to solid state*, Wiley
- [8] N. H. G. Penners, L. K. Koopal, *Coll. Surf.* 19 (1986) 337-349
- [9] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Vol. 1, Wiley-vch
- [10] Huey-Ing Chen, Huang-Yi Chang, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 61-69
- [11] C. Noguera, B. Fritz, A. Clément, A. Baronnet, *J. Cryst. Growth* 297(2006)180-186
- [12] D. E. Temkin, V. V. Shevelev, *J. Crystal Growth* 66 (1984) 380-400
- [13] T. Sugimoto, *Adv. Colloid and Interface Sci.* 28 (1987) 65-108
- [14] J. Th. G. Overbeek, *Adv. Colloid and Interface Sci.* 15 (1982) 251-277
- [15] G. H. Gilmer, H. J. Leamy, K. A. Jackson, *J. Crystal Growth* 24/25 (1974) 495-498
- [16] A. Magnaldo, M. Masson, R. Champion, *Chem. Eng. Sci.* 62(2007)766-774
- [17] H. E. Lundager Madsen, *J. Colloid and Interface Sci.* 307 (2007) 469-476
- [18] D. B. Dadyburjor, E. Ruckenstein, *J. Crystal Growth* 40 (1977) 279-290
- [19] C. N. R. Rao, F. R. S., J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry*, Second Edition, Cambridge University Press
- [20] G. Dobrescu, M. Crişan, M. Zaharescu, N. I. Ionescu, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 184-189
- [21] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18(1988) 259-341
- [22] G. W. Scherer, *J. Non-Crystal. solids* 87 (1986) 199-225
- [23] T. López, R. Gómez, O. Novaro, A. Ramírez-Solís, E. Sánchez-Mora, S. Castillo, E. Poulain, J. M. Martínez-Magadán, *J. Catal.* 141(1993) 114-123
- [24] F. Orgaz, *J. Non-Crystal. Solids* 82 (1986) 57-68
- [25] E. Rudé, J. Llorens Llacuna, *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 2220-2225
- [26] C. Bechinger, H. Muffler, C. Schäfle, O. Sundberg, P. Leiderer, *Thin Solids Films* 366 (2000) 135-138
- [27] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72
- [28] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* 89 (1989) 765-788
- [29] Κυριακή Πολυχρονοπούλου, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Απρίλιος 2005
- [30] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2354-2375

- [31] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* 35 (1997) 293-317
- [32] H. Dislich, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 10[6] (1971) 363-369
- [33] Κώστας Κώστα, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2002
- [34] R. C. Mehrotra, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 1-15
- [35] B. J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Solids* 45[10] 1069-1090
- [36] C. J. Brinker, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 31-50
- [37] Y. Narendar, G. L. Messing, *Catal. Today* 35 (1997) 247-268
- [38] C. Sanchez, J. Livage, M. Henryy, F. Babonneau, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 65-76
- [39] J. B. Miller, E. I. Ko, *Catalysis Today* 35 (1997) 269-292
- [40] Lisa C. Klein, *Sol-gel technology for the films, fibers, performs, electronic and speciality shapes*, Noyes Publications
- [41] E. Axelrod, A. Puzenko, Y. Haruvy, R. Reisfeld, Y. Feldam, *J. Non-Crystal. Solids* 352 (2006) 4166-4173
- [42] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem. Int.. Ed. Engl.* 35 (1996)1420-1436
- [43] M. Guglielmi, G. Carturan, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 16-30
- [44] H. Schmidt, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 51-64
- [45] G. W. Scherer, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 77-92
- [46] B. Rangarajan, C. T. Lira, *J. Non-Crystal. Solids* 136 (1991)111-148
- [47] G. W. Scherer, *J. Non-Crystal. Solids* 99 (1988) 324-358
- [48] G. M. Pajonk, *Catal. Today* 35 (1997) 319-337
- [49] Klistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52
- [50] D. R. Ulrich, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 174-193
- [51] J. D. Mackenzie, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 162-168
- [52] J. D. Mackenzie, *J. Non-Crystal. Solids* 48 (1982) 1-10
- [53] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 15-25
- [54] P. Kowalczyk, A. P. Terzyk, P. A. Gauden, R. Leboda, E. Szmecchtig-Gauden, G. Rychlicki, Z. Ryu, H. Rong, *Carbon* 41 (2003) 1113-1125
- [55] *Software Density Functional Theory*, Micromeritics 2010
- [56] R. W. Maier, M. A. Stadtherr, *Thermodynamics* 47 (2001)1874-1884
- [57] R. H. Nilson, St. K. Griffiths, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 4281-4290
- [58] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Langmuir* 13 (1997) 5148-5160
- [59] E. A. Ustinov, D. D. Do, *Adsorption* 11(2005) 133-138
- [60] J. Sun, *Carbon* 40 (2002) 1051-1062
- [61] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, B. Zhang, *Carbon* 37 (1999) 1257-1264
- [62] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4786-4796
- [63] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, N. Quirke, *Carbon* 27 (1989) 853-861
- [64] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, *Carbon* 36, No. 4 (1998) 427-432

- [65] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *Langmuir* 9 (1993) 2693-2702
- [66] J. P. Olivier, W. B. Conklin and M. V. Szombathely, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 87, Characterization of Porous Solids III (COPSI), edited by J. Roquerol et. al, (Elsevier, Amsterdam, 1994) 81
- [67] K. Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 187-188 (2001) 3-9
- [68] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Berezniński, *J. Colloid and Interface Sci.* 182 (1996) 282-288
- [69] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219
- [70] J. P. Olivier, *J. Porous Mater.* 2 (1995) 9-17
- [71] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark, *Adv. Colloid and Interface Sci.* 76-77 (1998) 203-226
- [72] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* 16 (2000) 2311-2320
- [73] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Vol. 1, Wiley-vch
- [74] R. J. Dombrowski, D. R. Hyduke, C. M. Lastoskie, *Langmuir* 16 (2000) 5041-5050
- [75] Douglas Henderson, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Marsel Dekker, Inc.
- [76] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, M. Grün, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Colloid and Interface Sci.* 207 (1998) 159-169
- [77] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *Physical Review E* 64 (2001) 11602
- [78] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45(2001) 697-707
- [79] M. El-Merraoui, M. Aoshima, K. Kaneko, *Langmuir* 16 (2000) 4300-4304
- [80] J. Zhu, Y. Wang, W. Li, F. Wei, Y. Yu, *Nanotechnology* 18 (2007) 8
- [81] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Stud. Surf. Sci. & Catal.* 129 (2000) 597-606
- [82] R. J. Dombrowski, C. M. Lastoskie, D. R. Hyduke, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 187-188 (2001) 23-39
- [83] K. A. Sosin, D. F. Quinn, *J. Porous Mater.* 1 (1995) 111-119
- [84] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793-1873
- [85] L. Zhang, P. R. Van Tassel, *J. Chem. Phys.* 112[6] (2000) 3006
- [86] Θ. Κουϊμπζή, Κ. Φυτιάνου, Κ. Σαμάρρα-Κωνσταντίνου, *Χημεία Περιβάλλοντος*, University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998
- [87] T. Yamashita, A. Vannice, *J. Catal.* 161(1996) 254-262
- [88] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.* 244 (2006) 102-112
- [89] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 119 (2007) 228-232
- [90] P. Siva Sankar Reddy, N. Pasha, M. G. V. Chalapathi Rao, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P. S. Sai Prasad, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1406-1410
- [91] A. L. Yakovlev, G. M. Zhidomirov, R. A. van Santen, *Catal. Lett.* 75 (2001) 45-48
- [92] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 25-64
- [93] V. Boissel, S. Tahir, C. Ann Koh, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 234-242
- [94] K. Oorts, R. Merckx, E. Gréhan, Jérôme Labreuche, B. Nicolardot, *Soil & Tillage Research* xxx (2007) xxx-xxx

- [95] M. J. Fernandez Gutierrez, D. Baxter, C. Hunter, K. Svoboda, *Waste Manage. Res.* 23 (2005)133-147
- [96] J. Haber, T. Machej, J. Janas, M. Nattich, *Catal. Today* 90 (2004) 15-19
- [97] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, A. Rafalska-Łasocha, B. Dudek, A. Pattek-Janczyk, R. Dziembaj, *Catal. Commun.* 7 (2006) 1047-1052
- [98] P. Granger, P. Esteves, S. Kieger, L. Navascues, G. Leclercq, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 236-243
- [99] R. S. Drago, K. Jurczyk, N. Kob, *Appl. Catal. B: Environ.* 13 (1997) 69-79
- [100] S. K. Jones, R. M. Rees, U. M. Skiba, B. C. Ball, *Agriculture, Ecosystems and Environment* xxx (2007) xxx-xxx
- [101] K. Sun, H. Xia, E. Hensen, R. van Santen, C. Li, *J. Catal.* 238 (2006)186-195
- [102] E. V. Kondratenko, R. Kraehnert, J. Radnik, M. Baerns, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. A: General* 298 (2006) 73-79
- [103] S. Imamura, J. Tadani, Y. Saito, Y. Okamoto, H. Jindai, C. Kaito, *Appl. Catal. A: General* 201 (2000) 121-127
- [104] M. N. Debbagh, C. Salinas Martínez de Lecea, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 335-341
- [105] Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) L21-L29
- [106] S. Suárez, M. Yates, A. L. Petre, J. A. Petre, J. A. Martín, P. Avila, J. Blanc, *Appl. Catal. B: Environ.* 64 (2006) 302-311
- [107] S. Suárez, C. Siz, M. Yates, J. A. Martin, P. Avila, J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environ.* 55 (2005) 57-64
- [108] J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, C. S. Swamy, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1996) 397-406
- [109] G. Centi, L. Dall' Olio, S. Perathoner, *Appl. Catal. A: General* 194-195 (2000) 79-88
- [110] K. Sang Chang, H. Song, Y. Park, J. Woo, *Appl. Catal. A: General* 273 (2004)223-231
- [111] G. D. Pirngruber, J. A. Z. Pieterse, *J. Catal.* 237 (2006) 237-247
- [112] G. Fierro, G. Ferraris, R. Dragone, M. Lo Jacono, M. Faticanti, *Catal. Today* 116 (2006) 38-49
- [113] D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, *J. Catal.* 222 (2004)389-396
- [114] C. Ohnishi, K. Asano, S. Iwamoto, K. Chikama, M. Inoue, *Catal. Today* 120(2007) 145-150
- [115] G. Centi, A. Galli, B. Montanari, S. Perathoner, A. Vaccari, *Catal. Today* 35(1997) 113-120
- [116] A. L. Yakovlev, G. M. Zhodomirov, *Catal. Lett.* 63 (1999) 91-95
- [117] K. Imamura, H. Tokiwa, *Chem. Phys. Lett.* xxx (2007) xxx-xxx
- [118] S. Namuangruk, P. Khongpracha, Y. Tantirungrotechai, J. Limtrakul, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* xxx (2006) xxx-xxx
- [119] E. Pattey, G. C. Edwards, R. L. Desjardins, D. J. Pennock, W. Smith, B. Grant, J. I. MacPherson, *Agricultural and Forest Meteorology* 142 (2007) 103-119

- [120] L. Obalová, K. Pacultová, J. Balabánová, K. JirátoVá, Z. Bastl, M. Valášková, Z. Lacný, F. Kovanda, *Catal. Today* 119 (2007) 233-238
- [121] P. Pietrzyk, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka, *Catal. Today* 119 (2007) 219-227
- [122] F. J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* 239 (2006) 340-346
- [123] B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, *J. Catal.* 209 (2002) 151-158
- [124] C. R. F. Lund, *J. Catal.* 243 (2006) 438-441
- [125] G. D. Pirngruber, P. K. Roy, R. Prins, *J. Catal.* 246 (2007) 147-157
- [126] C. Sang, C. R. F. Lund, *Catal. Lett.* 70 (2000) 165-173
- [127] A. H. Øygarden, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 163-167
- [128] E. R. S. Winter, *J. Catal.* 15 (1969) 144-152
- [129] B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Janicke, K. C. Ott, *J. Catal.* 224 (2004) 148-155
- [130] L. Obalová, V. Fila, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 353-359
- [131] G. D. Pirngruber, *J. Catal.* 219 (2003) 456-463
- [132] E. R. S. Winter, *J. Catal.* 19(1970) 32-40
- [133] E. V. Kondratenko, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Today* xxx (2006) xxx-xxx
- [134] M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 87(1983) 903-905
- [135] J. A. Z. Pieterse, G. D. Pirngruber, J. A. van Bokhoven, S. Booneveld, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 16-22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Σύνθεση Απλών Μεταλλοξειδίων και Μεικτών Μεταλλοξειδίων Ce/Mn

3.1.1 Σύνθεση Απλού Μεταλλοξειδίου CeO_2

Όπως είναι γνωστό, τόσο το καθαρό CeO_2 όσο και τα μεικτά οξειδία δημητρίου μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους όπως sol-gel, καταβύθιση-συγκαταβύθιση και άλλες. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των απλών οξειδίων είναι η *αλκαλική καταβύθιση*. Ως πρόδρομη ένωση του δημητρίου χρησιμοποιήθηκε $Ce(NH_4)_2(NO_3)_2$ (Aldrich). Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι όπως είναι η επίδραση του είδους και της σύστασης του διαλύτη. Για αυτό το λόγο παρασκευάστηκαν δείγματα απλών οξειδίων με διαλύματα CH_3OH-H_2O , $CH_3CH_2OH-H_2O$, $CH_3CH_2CH_2OH-H_2O$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH-H_2O$ σε όλες τις αναλογίες από 0% μέχρι 100% αλκοόλη με συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων $[Ce(IV)]=0.1, 0.01$ M. Στη συνέχεια με προσθήκη ίσης ποσότητας 1M NH_4OH , ακολούθησε γήρανση για 24h. Τέλος τα στερεά φυγοκεντρήθηκαν και ξηράθηκαν στους $100\text{ }^\circ C$ και πυρώθηκαν για 2h στους $200\text{ }^\circ C$ και για 5h στους $300\text{ }^\circ C$.

Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης στη σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρασκευάστηκαν δείγματα του συγκεκριμένου μεταλλοξειδίου τόσο με ισόθερμη όσο και με μη-ισόθερμη καταβύθιση. Στους *πίνακες 3.1.1 και 3.1.2* δίνονται οι συνθήκες της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης. Για τη μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν δύο παρτίδες δειγμάτων: $CeO_2(H_2O)$ και CeO_2 (10% CH_3OH -90% H_2O).

Πίνακας 3.1.1: Συνθήκες γήρανσης και θερμοκρασίας αντίδρασης για τη μελέτη επίδρασης τους στην ισόθερμη καταβύθιση του απλού μεταλλοξειδίου CeO_2 και μεικτού οξειδίου Mn/Ce

| Ισοθερμοκρασιακή Καταβύθιση | |
|--|--|
| Συνθήκες | |
| Θερμοκρασία Αντίδρασης- Γήρανσης | |
| $0\text{ }^\circ C$ | |
| reflux στους $23\text{ }^\circ C$ (θερμοκρασία δωματίου) | Μελέτη δειγμάτων CeO_2 και $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ με: (1) H_2O (2) 10%CH_3OH-90%H_2O |
| reflux στους $50\text{ }^\circ C$ | |
| reflux στους $70\text{ }^\circ C$ | |
| reflux στους $90\text{ }^\circ C$ | |
| Ανοικτό σύστημα υπό ανάδευση θερμοκρασία δωματίου | |

Πίνακας 3.1.2: Συνθήκες γήρανσης και θερμοκρασίας αντίδρασης για τη μελέτη επίδρασης τους στην μη-ισόθερμη καταβύθιση του απλού μεταλλοξειδίου CeO_2 και μεικτού οξειδίου Mn/Ce

| Μη-Ισόθερμοκρασιακή Καταβύθιση | |
|--------------------------------|--------------|
| Συνθήκες | |
| Θερμοκρασία Αντίδρασης | Γήρανση(24h) |
| | 0 °C |
| 2h 50 °C | Reflux 70 °C |
| | Reflux 90 °C |
| | 0 °C |
| 2h 70 °C | Reflux 50 °C |
| | Reflux 90 °C |
| | 0 °C |
| 2h 90 °C | Reflux 50 °C |
| | Reflux 70 °C |
| 2h 0 °C | |
| 2h 50 °C | Θερμοκρασία |
| 2h 70 °C | δωματίου |
| 2h 90 °C | |

Μελέτη δειγμάτων CeO_2 και $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ με:
(1) H_2O
(2) $10\%CH_3OH-90\%H_2O$

3.1.2 Σύνθεση Μεικτών Μεταλλοξειδίων με τη Μέθοδο της Συγκαταβύθισης

Τα μεικτά οξείδια MnO_x-CeO_2 παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της *αλκαλικής συγκαταβύθισης*. Κατά την εργασία αυτή παρασκευάστηκαν δείγματα μεικτών οξειδίων σε όλες τις αναλογίες $Mn_xCe_{1-x}O_2$ ($x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ mol%-Mn), από υδατικά διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων $Ce(NH_4)_2(NO_3)_2$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ και $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck). ($[Ce(IV)], [Mn(II)]=0.1, 0.01$ M) και με προσθήκη ίσης ποσότητας 1M NH_4OH . Τέλος τα στερεά ξηράθηκαν στους 100 °C ή 200 °C και πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες (200-900 °C). Τα καθαρά δείγματα οξειδίου του δημητρίου και μαγγανίου παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ομοιογενούς καταβύθισης από υδατικά διαλύματα άλατος 0.1 M και 0.01M όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

Για τη μελέτη των διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης της αλκαλικής συγκαταβύθισης επιλέχτηκε το μεικτό οξείδιο με τη μεγαλύτερη επιφάνεια που είναι το $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$.

Μελετήθηκε η σύνθεση του, μεταβάλλοντας τις διάφορες παραμέτρους σύνθεσης όπως δίνονται στον *πίνακα 3.1.3*.

Πίνακας 3.1.3: Μεταβολή Παραμέτρων Αλκαλικής Ομοιογενής Συγκαταβύθισης.

| Πρόδρομη Ένωση Μετάλλου | pH σύνθεσης | Θερμοκρασία Ξήρανσης | Θερμοκρασία Πύρωσης | Χρόνος παραμονής στο μητρικό υγρό | Συγκέντρωση NH ₃ (aq)/M |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|--|
| [1], [2] | 9.5 | 100 °C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 100 °C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 100 °C | [i] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 100°C | [i] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 100°C | [ii] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 100°C | [ii] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 100°C | [iii] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 100°C | [iii] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 100°C | [iv] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [3] | 9.5 | 100°C | [iv] | 24h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 8.9 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (0.5 M) |
| [1], [3] | 8.9 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (0.5 M) |
| [1], [2] | 1.6 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (0.1M) |
| [1], [3] | 1.6 | 200°C | - | 24h | H ₂ O-NH ₃ (0.1 M) |
| [1], [2] | 9.5 | 200°C | - | 2h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 200°C | - | 6h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 200°C | - | 10h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |
| [1], [2] | 9.5 | 200°C | - | 48h | H ₂ O-NH ₃ (1M) |

[1]: Ce(NH₄)₂(NO₃)₆

[2]: MnCl₂·4H₂O

[3]: Mn(NO₃)₂·4H₂O

[i]: Πύρωση 2h στους 300 °C

[ii]: Πύρωση 2h στους 500 °C

[iii]: Πύρωση 2h στους 700 °C

[iv]: Πύρωση 2h στους 800 °C

Από τον *πίνακα 3.1.3* φαίνεται ότι οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι: **(1)** Επίδραση της συγκέντρωσης της βάσης, **(2)** Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης, **(3)** Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος των αλάτων.

Επίσης όπως και στην περίπτωση του οξειδίου του δημητρίου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης στη σύνθεση των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη όσο και με μη-ισόθερμη καταβύθιση. Οι συνθήκες της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης που μελετήθηκαν για το μεικτό οξείδιο Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂

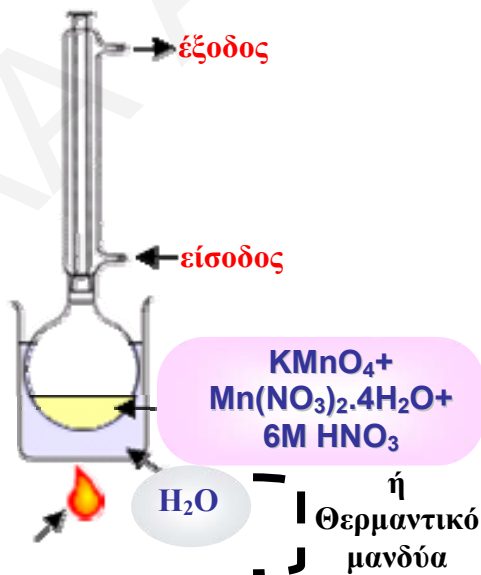
είναι οι ίδιες όπως αυτές που δίνονται στους *πίνακες 3.1.1 και 3.1.2*. Και σε αυτή την περίπτωση για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν δύο σειρές δειγμάτων: $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ (H_2O) και $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ (10% CH_3OH -90% H_2O). Παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση του είδους του διαλύτη CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2CH_2OH$ και $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ για το συγκεκριμένο μεικτό οξείδιο για τις αναλογίες 10% αλκοόλη-90% νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό.

3.1.3 Σύνθεση Κρυπτομέλανα (K-OMS-2)

Ο καθαρός συνθετικός κρυπτομέλανας παρασκευάστηκε με δύο μεθόδους: (1) *Μέθοδος Οξειδοαναγωγικής Καταβύθισης* και (2) *Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος*.

3.1.3.1 Σύνθεση K-OMS-2 με τη Μέθοδο της Οξειδοαναγωγικής Καταβύθισης

Ο κρυπτομέλανας παρασκευάστηκε με οξείδωση του $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ με υπερμαγγανικό κάλλιο σε διάλυμα νιτρικού οξέος κάτω από συνθήκες απόσταξης ολικής επαναρροής (reflux) [1]. Συγκεκριμένα, ποσότητα διαλύματος (100mL) 1N $KMnO_4$ και διαλύματος 1.7M $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ αναμίχθηκαν (μοριακός λόγος $MnO_4^- / Mn^{2+} = 0.76$) και στη συνέχεια προστέθηκε μικρή ποσότητα διαλύματος 6M HNO_3 στάγδην. Το μίγμα αναδεύεται για 24 h στους $90^\circ C$ κάτω από συνθήκες reflux. Μετά από 24 h το μαύρο προϊόν διηθούνται, πλενόταν πολλές φορές με απιονισμένο νερό και τέλος ξηραίνονται στους $110^\circ C$ για 24 h [2, 3].



Σχήμα 3.1.1: Διαδικασία της μεθόδου Οξειδοαναγωγικής καταβύθισης κάτω από συνθήκες reflux

3.1.3.2 Σύνθεση K-OMS-2 με τη Μέθοδο Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

Ο καθαρός κρυπτομέλανας εκτός από τη μέθοδο οξειδοαναγωγικής καταβύθισης κάτω από συνθήκες reflux παρασκευάστηκε και με τη μέθοδο sol-gel. Κατά τη μέθοδο αυτή, κατάλληλη προζυγισμένη ποσότητα μαλεϊκού οξέος ή φουμαρικού οξέος (0.78g) προστέθηκε σε διάλυμα

KMnO₄ υπό ανάδευση. Η αντίδραση αυτή συνεχιζόταν σε ήπια θερμοκρασία (70 °C) όπου μετά από μερικά λεπτά εμφανιζόταν το λύμα χρώματος καφέ. Μετά από 30 min συνεχούς ανάδευσης, το sol αναπτυσσόταν σε gel. Στη συνέχεια το gel αφηνόταν για 1h σε ηρεμία και απομονωνόταν με διήθηση και πλενόταν τέσσερις φορές με 100 mL νερό. Στη συνέχεια σχηματιζόταν το μαύρο ξηροπήκτωμα μετά από ξήρανση στους 110 °C για 24h. Το προκύπτον ξηροπήκτωμα πυρωνόταν για 2h στους 450 °C δίνοντας το κρυπτομέλανα ως ένα σκληρό, μαύρο στερεό. Το προϊόν θρυμματιζόταν και πλενόταν 3 φορές με 0.1M HCl και στην συνέχεια πλενόταν τρεις φορές με απιονισμένο νερό. Μετά από αυτή τη διαδικασία το προϊόν ξηραινόταν στους 110 °C [4].

3.1.4 Σύνθεση Ce-K-OMS-2 με Ενσωμάτωση Ce⁴⁺ στο Οξείδιο του Μαγγανίου του Τύπου K-OMS-2

Η ενσωμάτωση του κατιόντος δημητρίου γίνεται με δύο μεθόδους: (α) *Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού* [3] και (β) *Μέθοδος Ιοντοανταλλαγής* [4, 5]. Όλα τα δείγματα ξηράθηκαν για 24 h στους 110 °C και τέλος πυρώθηκαν για 2 h ή 4 h σε διάφορες θερμοκρασίες από 200 μέχρι 800 °C.

3.1.4.1 Μέθοδος Ιοντοανταλλαγής

Στη συγκεκριμένη τυπική διαδικασία, προζυγισμένη ποσότητα του καθαρού κρυπτομέλανα (0.5 g) αναδεύεται με 100 mL διαφόρων συγκεντρώσεων υδατικού διαλύματος (0.01, 0.1, 0.5M Ce⁴⁺) του άλατος του δημητρίου (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆). Το μίγμα αναδεύεται για τουλάχιστον 48 h. Στην συνέχεια το προϊόν διηθείται ή φυγοκεντρείται ανάλογα με την υφή του ιζήματος, πλένεται τέσσερις φορές με νερό και τέλος ξηραίνεται στους 110 °C [4] (σχήμα 3.1.2).



Σχήμα 3.1.2: Διαδικασία Ιοντοανταλλαγής

Για τη μελέτη του χρόνου ανάδευσης κατά την παρασκευή των στερεών Ce-K-OMS-2 με τη μέθοδο ιοντοανταλλαγής παρασκευάστηκαν δείγματα με χρόνο ανάδευσης 35h, 48h και 96h.

3.1.4.2 Μέθοδος Υγρού Εμποτισμού

Αρχικά κατά τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, διάφορες ποσότητες (0.5, 1, 1.5 g Ce^{4+}) προζυγισμένων ποσοτήτων άλατος $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ διαλύθηκαν σε συγκεκριμένη ποσότητα CH_3OH . Ακολούθως 1.5g του καθαρού κρυπτομέλανα εμβαπτίστηκε στο διάλυμα αυτό. Το μίγμα αναδεύτηκε για 24h και ακολούθησε εξάτμιση της μεθανόλης. Το στερεό υπόλειμμα στην συνέχεια ξηράθηκε στους $120\text{ }^{\circ}C$ για 24h και ακολούθως πυρώθηκε στους $400\text{ }^{\circ}C$ παρουσία αέρα για 4h [3].

3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

3.2.1 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των καθαρών και μεικτών οξειδίων δημητρίου και μαγγανίου και της κρυσταλλικής φάσης του κρυπτομέλανα χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X. Για τη λήψη διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Shimadzu XRD-6000 Series με πηγή ακτινοβολίας $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ \AA}$) με τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Η μελέτη αυτή έγινε στην περιοχή $10-80\text{ }^{\circ} 2\theta$ και με ταχύτητα σάρωσης $2^{\circ}/\text{min}$. Για τη ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων χρησιμοποιήθηκαν δημοσιευμένες αναφορές που περιλαμβάνουν μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X για τα συγκεκριμένα στερεά υλικά που μελετώνται στην εργασία αυτή. Εκτός από το χαρακτηρισμό των άγνωστων κρυσταλλικών φάσεων η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών με τη χρήση της εξίσωσης Sherrer χρησιμοποιώντας την κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση ($2\theta=38\text{ }^{\circ}$). Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη σύμφωνα με την εξίσωση Sherrer φαίνεται ότι σχετίζεται με το πλάτος β που αντιστοιχεί στο μέσο του μέγιστου ύψους της κορυφής με τη μέγιστη ένταση καθώς από το συνημίτονο της αντίστοιχης γωνίας που παρουσιάζεται η κορυφή:

$$\bar{d} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Όπου λ το μήκος κύματος της μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X και στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με 1.5418 \AA , K μια σταθερά που ισούται με τη μονάδα, β =πλάτος της κορυφής που αντιστοιχεί στο μέσο του μέγιστου ύψους και θ = η αντίστοιχη γωνία συμβολής των ακτίνων-X που περιθλώνται.

3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Έχει γίνει χρήση του FTIR με σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών για τη χημική σύσταση των διαφόρων δειγμάτων. Για την λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Shimadzu FT-8900 με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Τα φάσματα ελήφθησαν με ρυθμό 1scan/s στην περιοχή $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Το τελικό φάσμα το οποίο είναι ο μέσος όρος 40 σαρώσεων. Το δείγμα μετριέται υπό μορφή δισκίου με KBr.

3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης- Φασματοσκοπία Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Analysis, SEM-EDS)

Ο προσδιορισμός της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των απλών και μεικτών μεταλλοξειδίων μαγγανίου-δημητρίου και των υλικών της μορφής του κρυπτομέλανα έγινε με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι αναλύσεις SEM-EDS πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM-5600 το οποίο παρουσιάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: μεγέθυνση από 35—30000 φορές, εικόνα δευτερογενών (Secondary) ηλεκτρονίων, εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, τάση επιτάχυνσης 0.5-30 kV, διακριτική ικανότητα 3.5nm σε συνδυασμό με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης σκεδαζόμενης ενέργειας ακτίνων-X του τύπου Link ISIS 300 της εταιρίας OXFORD Instruments με δυνατότητα ταχύτατης δημιουργίας χαρτών εικόνας ακτίνων-X και ποσοτικής χαρτογράφησης δειγμάτων.

Για να μπορούν να αναλυθούν τα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε το σύστημα εξάχνωσης-επιμετάλλωσης με χρυσό για επικάλυψη των δειγμάτων που κυρίως είναι ημιαγωγοί συνοδευμένο από αντλία κενού και φιάλη αερίου αργού. Αφού πάρθηκε μεγάλος αριθμός εικόνων SEM από διάφορες περιοχές του δείγματος πάνω στον υποδοχέα στην συνέχεια προσδιορίστηκε η χημική σύσταση του εξωτερικού στρώματος. Η ανάλυση του κάθε δείγματος επαναλήφθηκε τουλάχιστον τρεις φορές σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος, ενώ η τελική τιμή του ατομικού λόγου για το καθένα από τα στοιχεία που μελετήθηκαν ήταν ο μέσος όρος των διαφόρων μετρήσεων των ατομικών λόγων που προσδιορίστηκαν από το XEDS. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις SEM-XEDS που παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων σε συνεργασία με την Ομάδα Βιομηχανικής Χημείας.

3.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Εκτός από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιήθηκε και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας για το χαρακτηρισμό της μορφολογίας των κρυσταλλικών φάσεων των διαφόρων στερεών που μελετήθηκαν. Επίσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων που αποτελούν το στερεό. Οι μετρήσεις TEM χαμηλής διακριτικότητας έγιναν σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας (Λευκωσία) με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου JEOL 1010 (τάση 80kV). Για τη μελέτη των δειγμάτων αυτών κατάλληλη ποσότητα αιωρήματος των στερεών εναποτέθηκε πάνω σε άνθρακα που επικαλύπτει πλέγματα από χαλκό.

3.2.5 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου πόρων και Κατανομής Μεγεθών Πόρων

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων αυτών πραγματοποιήθηκε μέσω των ισόθερμων προσρόφησης αζώτου στους 77 K. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν με το όργανο Micromeritics ASAP 2010. Τα δείγματα πριν από κάθε ανάλυση απαερώνονταν στους 110 °C για 24h σε κενό για την απομάκρυνση του νερού και άλλων φυσικά προσροφούμενων ειδών. Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε από τη μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller). Η κατανομή μεγεθών πόρων υπολογίστηκε με τις μεθόδους BJH και με τη Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας DFT .

3.2.6 Τεχνικές Θερμικών Αναλύσεων

3.2.6.1 Τεχνική Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Με την τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης (Shimadzu TGA-50) λαμβάνονται πληροφορίες για τις διάφορες απώλειες βάρους με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (ρυθμός: 10, 30, 40 °C/min) καθώς και την ύπαρξη προσροφημένων ειδών σε εύρος θερμοκρασιών 30-800 °C ή 30-1000 °C σε περιβάλλον αέρα και N₂. Για τη μέτρηση TGA, 20 mg των στερεών δειγμάτων ζυγίζονται και τοποθετούνται εντός ενός υποδοχέα από πλατίνα.

3.2.6.2 Τεχνική Θερμικής Διαφορικής Σάρωσης (DSC)

Με την τεχνική αυτή λαμβάνονται πληροφορίες για τη συμπεριφορά των υλικών με βάση τη θερμοκρασία (ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες). Τα πειράματα έγιναν με το όργανο TA instrument Universal Analysis 2010 (DSCQ100) με ροή αζώτου 50 mL/min και σε περιοχή θερμοκρασιών 40-500 °C. Περίπου 5-10 mg σκόνης τοποθετούνται εντός ενός δειγματοφορέα από αλουμίνιο.

3.2.7 Καταλυτικά Πειράματα Διάσπασης N_2O

Για τη μελέτη εφαρμογής των μεικτών οξειδίων στην ετερογενή κατάλυση χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες για τη μελέτη της καταλυτικής διάσπασης του N_2O . Οι μετρήσεις της καταλυτικής διάσπασης N_2O πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας. Η αποσύνθεση του N_2O εκτελείται σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR) συνδεδεμένος με αέριο χρωματογράφο για την ανάλυση [6]. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο χρωματογράφος GC 6000 Veca Series 2, Carlo Erb Instrument με χρωματογραφική στήλη τύπου pora-pack Q (30m x 0.53mm x 40μm). Πριν από τις μετρήσεις του καταλυτικού πειράματος γινόταν καθαρισμός του καταλύτη με αέριο He (ροή 10mL/min) και αυξάνοντας τη θερμοκρασία μέχρι τους 600 °C, όπου ήταν και η μέγιστη θερμοκρασία που διεκπεραιωνόταν η καταλυτική διάσπαση του N_2O . Στη συνέχεια ρυθμίζονταν οι ροές των αερίων He: N_2O 9:1 (100mL/min). Τα μόνα προϊόντα που ανιχνεύονται κατά την αποσύνθεση του N_2O είναι το N_2 και O_2 . Η μετατροπή προσδιορίζεται ως ο λόγος της μοριακής ροής του N_2 που παράγεται προς τη μοριακή ροή του N_2O που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα.

$$X_{N_2O} = \frac{\dot{F}_{N_2}^{out}}{\dot{F}_{N_2O}^{in}} \quad (3.2)$$

Βιβλιογραφία

- [1] J. Cai, J. Liu, W. S. Willis, St. L. Suib, Chem. Mater. 13 (2001) 2413-2422
- [2] J. Liu, Y.-C. Son, J. Cai, X. Shen, St. L. Suib, M. Aindow, Chem. Mater. 16 (2004) 276-285
- [3] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajav, Catal. Commun. 6 (2005) 41-45
- [4] S. Ching, J. L. Roark, N. Duan, S. L. Suib, Chem. Mater. 9 (1997) 750-754
- [5] M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M. V. Landau, M. Herskowitz, B. Viswanathan, T. K. Varadarajav, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005) 91-98
- [6] A. K. Ladavos, P. J. Pomonis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87[19] (1991) 3291-3297

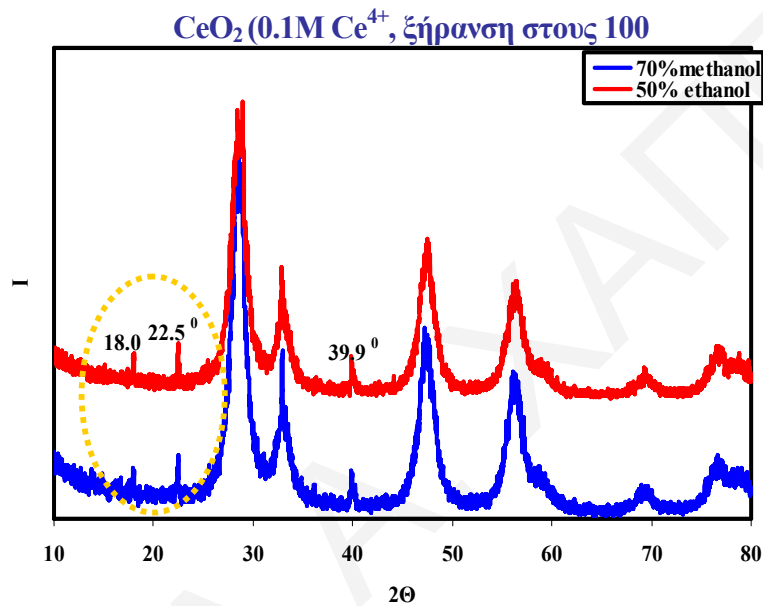
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΡΟΛΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΟΥΣ CeO₂

4.1 Επίδραση της Περιεκτικότητας και του Είδους της Αλκοόλης στις Επιφανειακές Ιδιότητες του CeO₂

Η χρήση μεικτού διαλύτη είναι αναμφίβολα μια νέα προσέγγιση στη σύνθεση των υλικών, η οποία δεν επηρεάζει μόνο τη διαλυτότητα των υπό διάλυση ενώσεων (π.χ μόρια ανόργανων αλάτων) αλλά επίσης και την κolloειδή αλληλεπίδραση μεταξύ των στερεών σωματιδίων. Ως γνωστό από τη θεωρία πυρηνογένεσης, η καταβύθιση και κατ' επέκταση ο σχηματισμός των σωματιδίων βασίζεται στον υπερκορεσμό. Ένας τρόπος για την επίτευξη υπερκορεσμού είναι η αλλαγή σύστασης του διαλύτη [1]. Οι περισσότερες μελέτες για την καταβύθιση των οξειδίων των μετάλλων με τη χρήση μεικτών διαλυτών αλκοόλης/νερού εστιάστηκαν στην παρασκευή κυρίως των κόνεων TiO₂, ZrO₂ και SiO₂ [1]. Κατά τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στη σύνθεση του νανοπορώδους CeO₂ παρασκευάστηκαν δείγματα με τη χρήση 4 διαλυτών CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃CH₂CH₂OH και CH₃CH₂CH₂CH₂OH σε όλες τις αναλογίες από 0% μέχρι 100 % αλκοόλη με συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος 0.1 και 0.01M.

Σε αυτή την εργασία, έγινε προσπάθεια μελέτης της επίδρασης των διαλυτών μικρότερης επιφανειακής τάσης από το νερό όπως είναι η αλκοόλη. Όπως είναι γνωστό, κατά τη μέθοδο της καταβύθισης στο στάδιο της ξήρανσης, αν οι πόροι θεωρηθούν ότι είναι τριχοειδείς, τότε κατά την απομάκρυνση του υγρού αναπτύσσεται τριχοειδής πίεση που είναι ανάλογη της επιφανειακής τάσης του υγρού. Η τριχοειδής αυτή πίεση έχει ως αποτέλεσμα να προκαλεί τις μετακινήσεις των τοιχωμάτων των πόρων με συνέπεια τη μεταβολή του πορώδους και μείωση της ειδικής επιφάνειας. Έτσι η αντικατάσταση του νερού με διαλύτη με μικρότερη τιμή επιφανειακής τάσης, γ, θα είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση της τριχοειδούς πίεσης άρα και μικρότερες μεταβολές στο πορώδες. Οι αλκοόλες όμως που χρησιμοποιήθηκαν έχουν περίπου τις ίδιες τιμές γ, με μόνη διαφορά την ανθρακική αλυσίδα οπότε σκοπός ήταν να μελετήσουμε την επίδραση της αλκοόλης με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα στις επιφανειακές ιδιότητες. Η συγκεκριμένη μελέτη είχε ως στόχο να βρεθούν οι συνθήκες παρασκευής CeO₂ που να καθιστούν εύκολη τη παρασκευή της δημήτριας με έλεγχο της συσσωμάτωσης και κατ' επέκταση της μορφολογίας της, καθώς και τη σύνθεση στερεών με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες. Με την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών με τη χρήση διαλυτών και διαφορετικών θερμοκρασιών αντίδρασης και γήρανσης έγινε προσπάθεια εφαρμογής τους στην παρασκευή των μεικτών οξειδίων Mn-Ce στην οποία θα γίνει αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο.

Αρχικά μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή των στερεών CeO_2 που παρασκευάστηκαν με τη χρήση διαλυτών. Από τα διαγράμματα XRD είναι ενδεικτική μόνο η παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών που αποδίδονται στην κυβική δομή τύπου φθορίτη χαρακτηριστική δομή του CeO_2 [1-4]. Συνεπώς οι κρυσταλλικές φάσεις όλων των στερεών που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν την κυβική δομή τύπου φθορίτη, χωρίς να έχει σημασία το είδος του διαλύτη. Με βάση τη μελέτη της δομής με XRD εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι αλκοόλες μπορούν μόνο να τροποποιήσουν τις φυσικές ιδιότητες του μέσου αντίδρασης χωρίς όμως να αλλάξουν την κρυσταλλική δομή του προϊόντος.



Σχήμα 4.1.1: XRD δειγμάτων CeO_2 με συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 0.1M

Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης όπως ήταν αναμενόμενο το μέγεθος των κρυσταλλιτών για τα πυρωμένα δείγματα είναι μεγαλύτερο από τα μη πυρωμένα (πίνακας 4.1.1). Αυτό αποδεικνύεται από τα διαγράμματα XRD αφού τα μη πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης σε αντίθεση με τα πυρωμένα που παρουσιάζουν οξείες κορυφές.

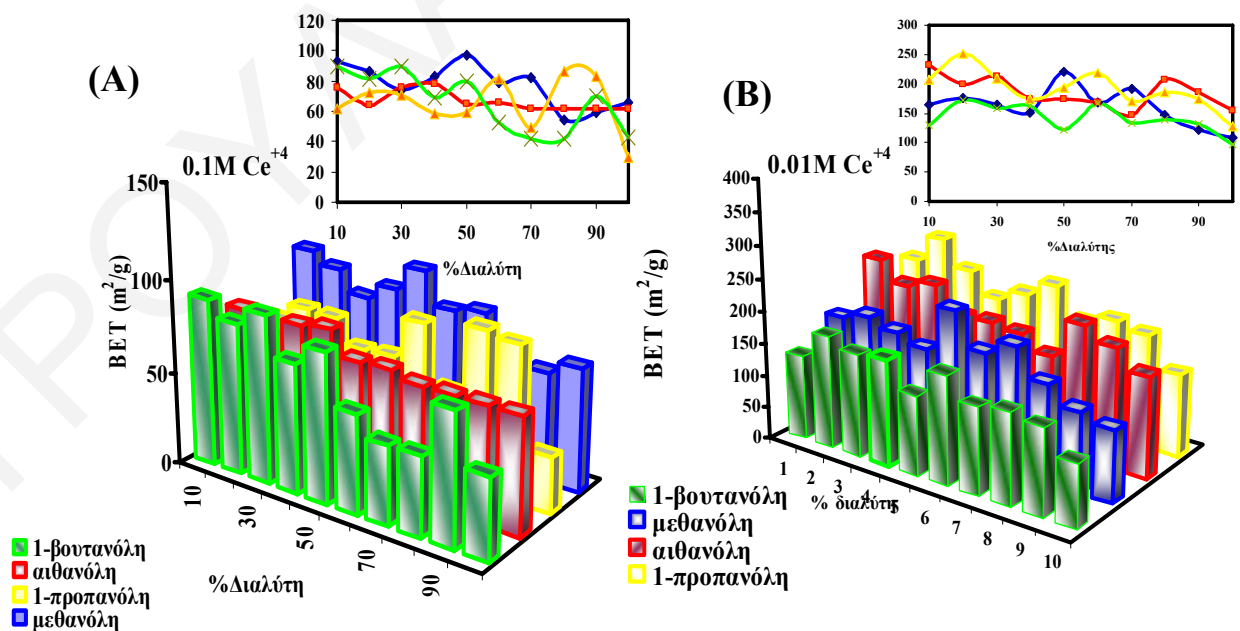
Πίνακας 4.1.1: Μέγεθος σωματιδίων με τη χρήση της τεχνικής XRD για τα στερεά που ξηράθηκαν στους 100 °C και πυρώθηκαν για 5h στους 300 °C

| Μέγεθος σωματιδίων, L_{XRD} (nm) | | |
|---|-----------------------------|-------------------------------|
| | Ξήρανση στους 100 °C | Πύρωση 5h στους 300 °C |
| Μεθανόλη | 3-8 | 6-10 |
| Αιθανόλη | 3-6 | 6-7 |
| Προπανόλη | 3-9 | 5-9 |
| Βουτανόλη | 2-7 | 6-9 |

Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, εξάγεται το συμπέρασμα ότι κατά την πύρωση επέρχεται συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους τους. Παρόλο όμως που το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται κατά την πύρωση, εξακολουθεί να αποτελείται από μικρούς κρυσταλλίτες που δεν έχουν τέλεια κρυσταλλική δομή. Κατά τη μελέτη των δειγμάτων CeO_2 με XRD (Σχήμα 4.1.1) και FTIR (1380 cm^{-1}) [5, 6] παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με συγκέντρωση άλατος 0.1M παρουσιάζουν εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές CeO_2 και κορυφές που οφείλονται στην παρουσία NO_3^- στο δείγμα ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [5]. Έτσι με πύρωση των δειγμάτων η απομάκρυνση των NO_3^- ήταν ενδεικτική με ταυτόχρονη αύξηση του εμβαδού επιφάνειας [5]. Πιθανόν οι μειωμένες τιμές του εμβαδού επιφάνειας και όγκου των πόρων να οφείλονται στην συγκράτηση των νιτρικών στους πόρους με αποτέλεσμα την κάλυψη τους.

Κατά τη μελέτη αυτή, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μικρότερη συγκέντρωση υδατικού διαλύματος (0.01M) παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια (μέγεθος σωματιδίων: 2.5-3.5 nm) και μέση διάμετρο πόρων σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης υδατικού διαλύματος άλατος (0.1M) για όλες τις αλκοόλες (μέγεθος σωματιδίων: 3-9 nm), λόγω του ότι τα πιο αραιωμένα διαλύματα παρουσιάζουν διαφορετική πυκνότητα φορτίου στην επιφάνεια με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων σε σχέση με τα πυκνότερα διαλύματα όπου επέρχεται μεγαλύτερη συσσωμάτωση (Σχήμα 4.1.2).

Παρατηρώντας τα διαγράμματα σύγκρισης της επιφάνειας BET σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αλκοόλη και για τις δύο συγκεντρώσεις (Σχήμα 4.1.2) δεν παρατηρείται ομοιόμορφη συμπεριφορά.



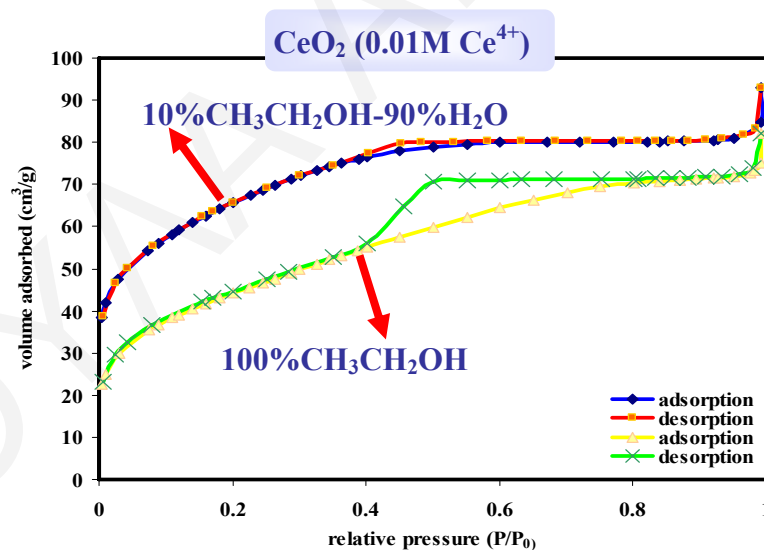
Σχήμα 4.1.2: Συγκριτικά διαγράμματα επιφάνειας BET σε σχέση με την % αλκοόλη: (A) 0.1M Ce^{+4} , (B) 0.01M Ce^{+4}

Με τη χρήση της βουτανόλης ως διαλύτη παρουσιάζεται η μικρότερη επιφάνεια (κυρίως η συγκέντρωση 0.01M) και αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το σύστημα βουτανόλης-

νερού είναι ένα μη-ομοιογενές διάλυμα με αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο στιβάδων με το νερό πιο κάτω λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας.

Με βάση τα αποτελέσματα της ισόθερμης προσρόφησης N_2 παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα του CeO_2 με όλους τους διαλύτες παρουσιάζουν ομοιόμορφη συμπεριφορά. Τα στερεά CeO_2 με συγκεντρώσεις διαλύτη από 10 μέχρι 60% παρουσιάζουν μια ενδιάμεση μορφή ισόθερμης προσρόφησης μεταξύ του τύπου IV και I με την παρουσία μικρού μεγέθους βρόχου υστέρησης όπου με αύξηση της συγκέντρωσης σε διαλύτη παρατηρείται και αύξηση του μεγέθους της υστέρησης. Σε αντίθεση στα στερεά CeO_2 με μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύτη από 70 μέχρι 100% είναι ξεκάθαρη η παρουσία ισόθερμης προσρόφησης **τύπου IV [1, 7] με βρόχο υστέρησης H2** αποδεικνύοντας ότι το στερεό είναι ένα μεσοπορώδες υλικό με μη-ομοιόμορφους πόρους σχήματος μελανοδοχείου (**σχήμα 4.1.3**) [8]. Αυτό αποδεικνύεται και από τη μελέτη DFT όπου τα δείγματα CeO_2 με τη χρήση αλκοόλης παρουσιάζουν διάμετρο πόρων 2-10 nm τόσο σε συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 0.1M όσο και σε συγκέντρωση 0.01M (μεσοπορώδη περιοχή).

Παρόλα αυτά, από τον τύπο της ισόθερμης προσρόφησης είναι ενδεικτική η παρουσία μικροπόρων και ειδικά στα στερεά με χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτό είναι κυρίως ενδεικτικό στα δείγματα CeO_2 που παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 0.01M όπου πολλές φορές παρατηρείται ύπαρξη μεγάλου ποσοστού μικροπορώδους (**σχήμα 4.1.4**).



Σχήμα 4.13: Διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης N_2 για τα στερεά CeO_2 με 10%CH₃CH₂OH-90%H₂O και 100%CH₃CH₂OH

Ενδεικτικά για κάθε διαλύτη παρουσιάζονται τα εξής αποτελέσματα μικροπορώδους περιοχής (%):

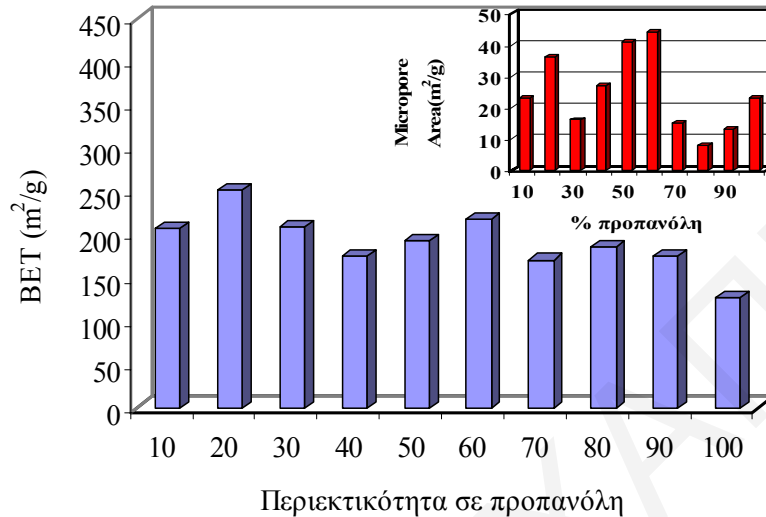
Βουτανόλη: 10-25%

Προπανόλη: 4-21%

Αιθανόλη: 4-24%

Μεθανόλη: 4-30%

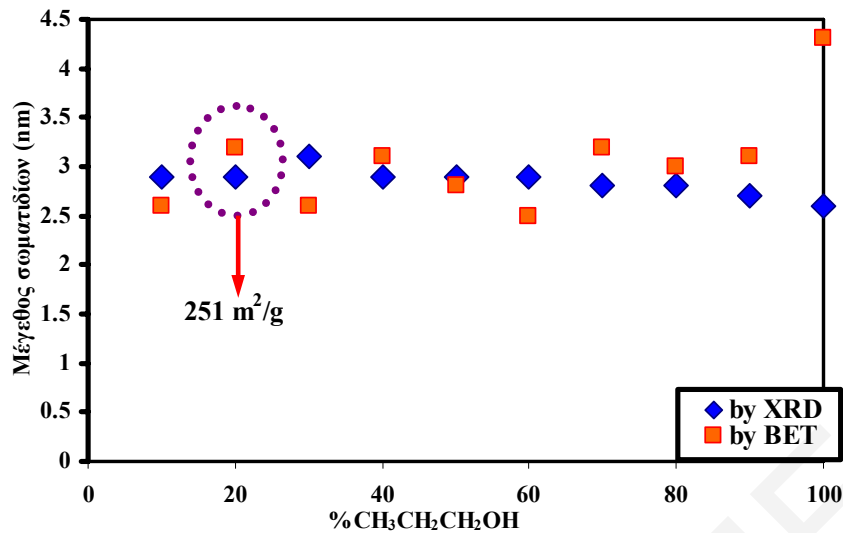
Από αυτά τα αποτελέσματα φαίνεται η σημαντική επίδραση της αλκοόλης και όχι του είδους του διαλύτη στη συσσωμάτωση του στερεού. Κατά συνέπεια λόγω της διαφορετικής συσσώρευσης των σωματιδίων με την προσθήκη έστω και μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη παρασκευάζονται πορώδη στερεά με συνύπαρξη μεσοπόρων και μικροπόρων.



Σχήμα 4.1.4 : Ενδεικτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET και μικροπορώδους περιοχής σε συνάρτηση με περιεκτικότητα σε προπανόλη

Τα στερεά CeO_2 που παρασκευάστηκαν με τη χρήση αλκοόλης ως διαλύτη παρουσιάζουν μεγαλύτερα εμβαδά επιφάνειας σε σύγκριση με τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν από υδατικό διάλυμα. Η μεγάλη επιφάνεια που παρατηρείται στα στερεά με τη χρήση αλκοολών πιθανόν να σχετίζεται με την τροποποίηση της επιφανειακής τάσης του νερού από την αλκοόλη στους πόρους του οξειδίου κατά τη διαδικασία ξήρανσης. Οι αλκοόλες μπορούν να μειώσουν την επιφανειακή τάση στους πόρους μειώνοντας έτσι τη συρρίκνωση ή ακόμα και την κατάρρευση του δικτύου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης [7].

Παρατηρώντας τις τιμές μεγέθους πόρων που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο DFT και του μεγέθους των σωματιδίων είναι παραπλήσιες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το υπολογισμένο μέγεθος πόρων προήλθε κυρίως από ενδοκρυσταλλικά κενά [1]. Για τη συσχέτιση της μελέτης των επιφανειακών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα της ειδικής επιφάνειας των στερεών αυτών με τη μορφολογία τους, έγινε μελέτη του μεγέθους των σωματιδίων με δύο μεθόδους: με τη χρήση της εξίσωσης Sherrer καθώς και με τη μέθοδο BET χρησιμοποιώντας την εξίσωση $d_{BET} = \frac{4}{\rho \cdot A}$ όπου, ρ είναι η πυκνότητα του υλικού και ισούται με 7.28 g/cm^3 [1] και A είναι η επιφάνεια BET που υπολογίστηκε υποθέτοντας ότι τα σωματίδια CeO_2 είναι ράβδοι.



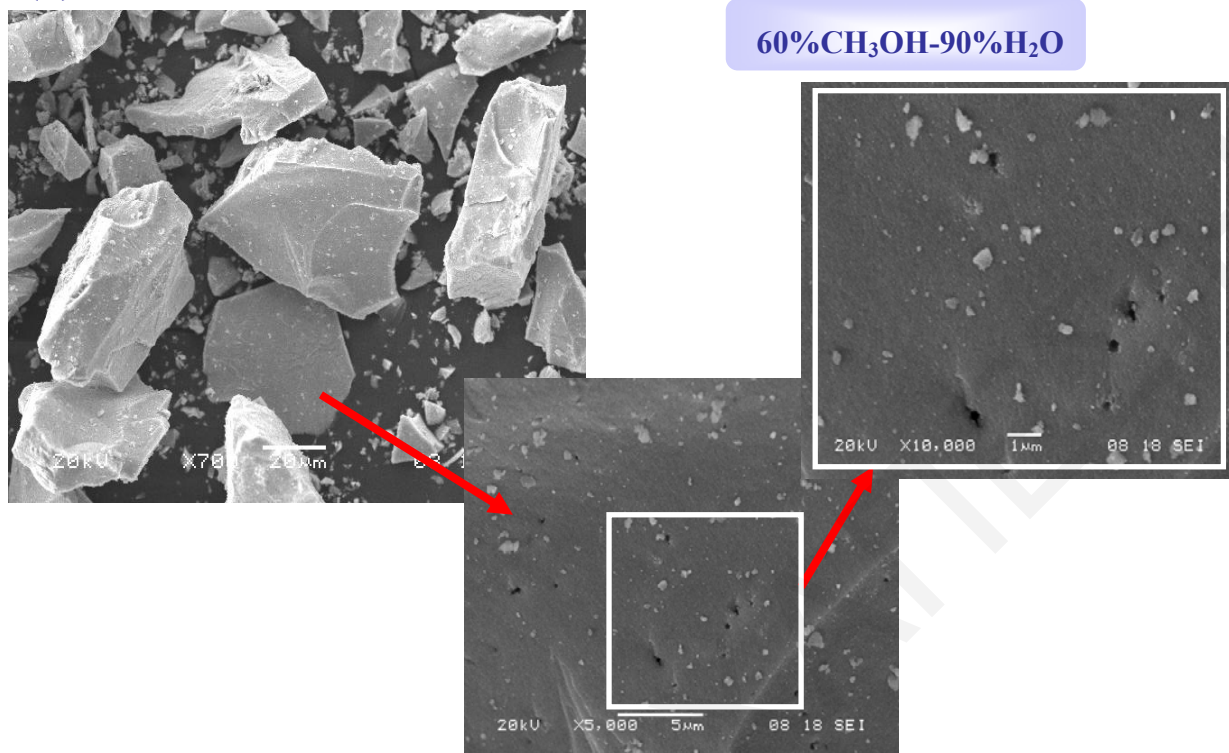
Σχήμα 4.1.5: Συγκριτικό διάγραμμα εύρεσης μεγέθους σωματιδίων σε σχέση με την % 1-προπανόλη

Από το *σχήμα 4.1.5* παρατηρείται ότι οι τιμές μεγέθους των κρυσταλλιτών που βρέθηκαν με XRD και με τη μέθοδο BET βρίσκονται σε συμφωνία με βάση την υπόθεση που έγινε. Από το είδος της ισοθέμου φαίνεται ξεκάθαρα ότι το CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης είναι μεσοπορώδες υλικό και όχι μη-πορώδες, οπότε δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η σχέση στην οποία ισχύει η υπόθεση ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά και μη-πορώδη.

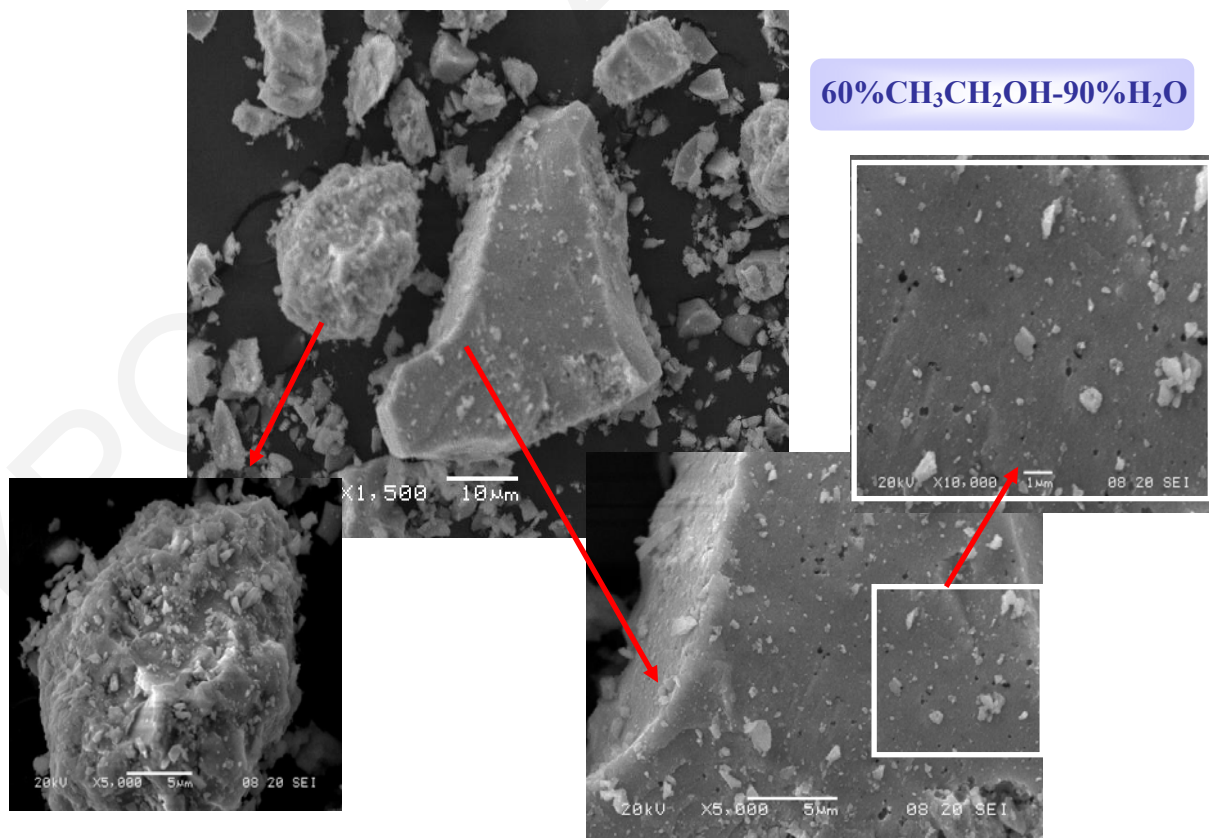
Από το συγκριτικό διάγραμμα στο *σχήμα 4.1.5* παρατηρείται μια μεγάλη απόκλιση στο στερεό που προέκυψε με τη χρήση 100% CH₃CH₂CH₂OH, οπότε δεν ισχύει η πιο πάνω σχέση και συνεπώς τα σωματίδια δεν θεωρούνται ράβδοι. Το αξιοσημείωτο στην μελέτη αυτή είναι ότι για το στερεό CeO₂ το οποίο παρασκευάστηκε με τη χρήση 20% CH₃CH₂CH₂OH-80%H₂O χρησιμοποιήθηκε η σχέση $d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot A}$ [1, 9, 10] όπου θεωρούνται τα σωματίδια σφαιρικά και μη

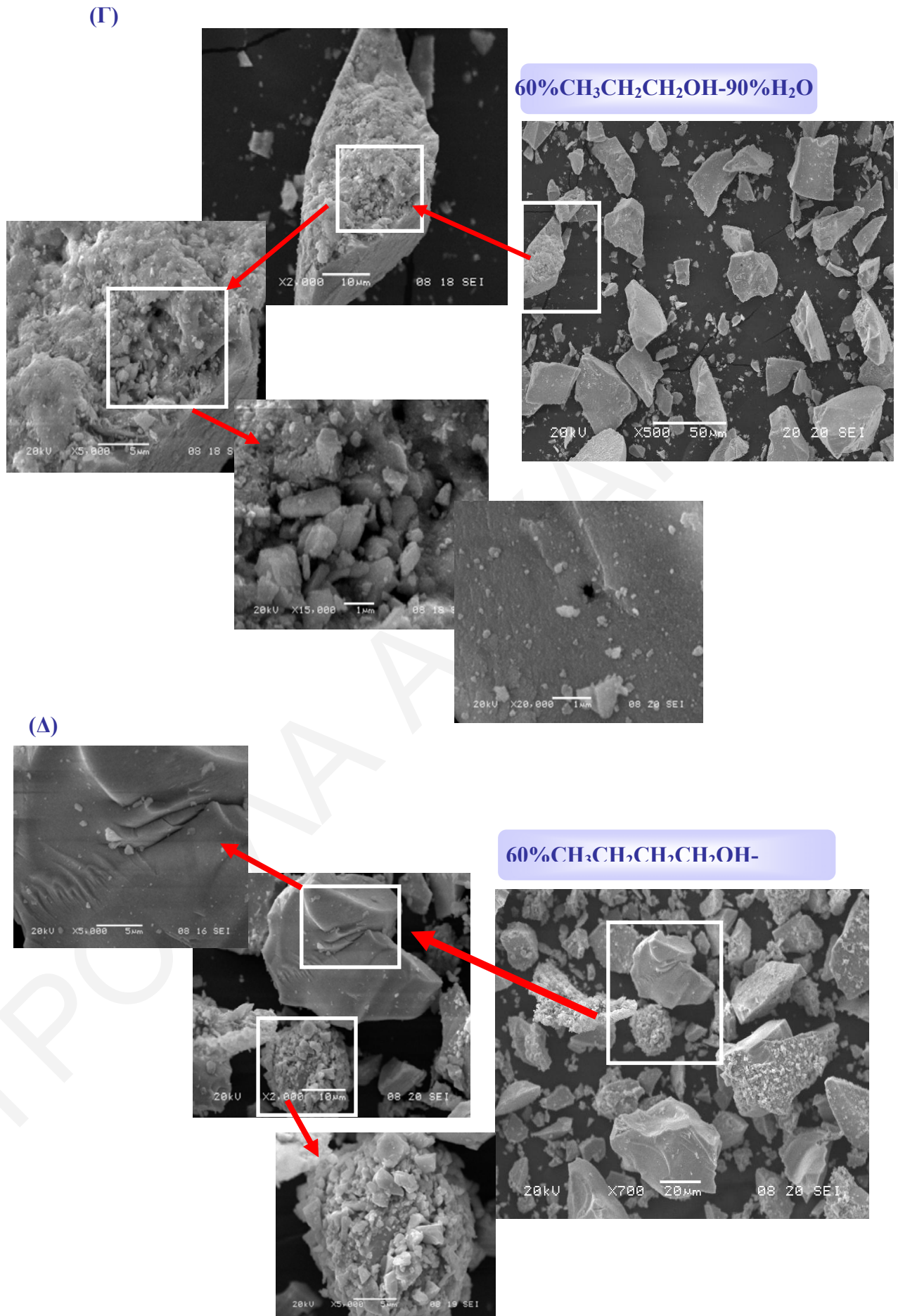
πορώδη. Αυτή η μελέτη δεν ισχύει όμως για όλες τις περιπτώσεις διαλυτών. Με τη χρήση της βουτανόλης δεν ισχύουν οι παραδοχές αυτές για την μελέτη του μεγέθους των σωματιδίων με τη μέθοδο BET. Παρόλα αυτά, η μελέτη μεγέθους σωματιδίων για την εύρεση της μορφολογίας είναι μια έμμεση μέθοδος χωρίς να προσδίδει βεβαιότητα για τη μελέτη της μορφολογίας. Ο έμμεσος όμως αυτός τρόπος μελέτης έδειξε ότι η χρήση και η σύσταση του διαλύτη μπορεί να αλλάξει τη μορφολογία των στερεών αυτών. Για την περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Για την μελέτη αυτή επιλέχθηκαν δείγματα CeO₂ που παρασκευάστηκαν με σταθερή σύσταση διαλύτη και συγκεκριμένα με 60% αλκοόλη-40% νερό για όλους τους διαλύτες.

(A)



(B)





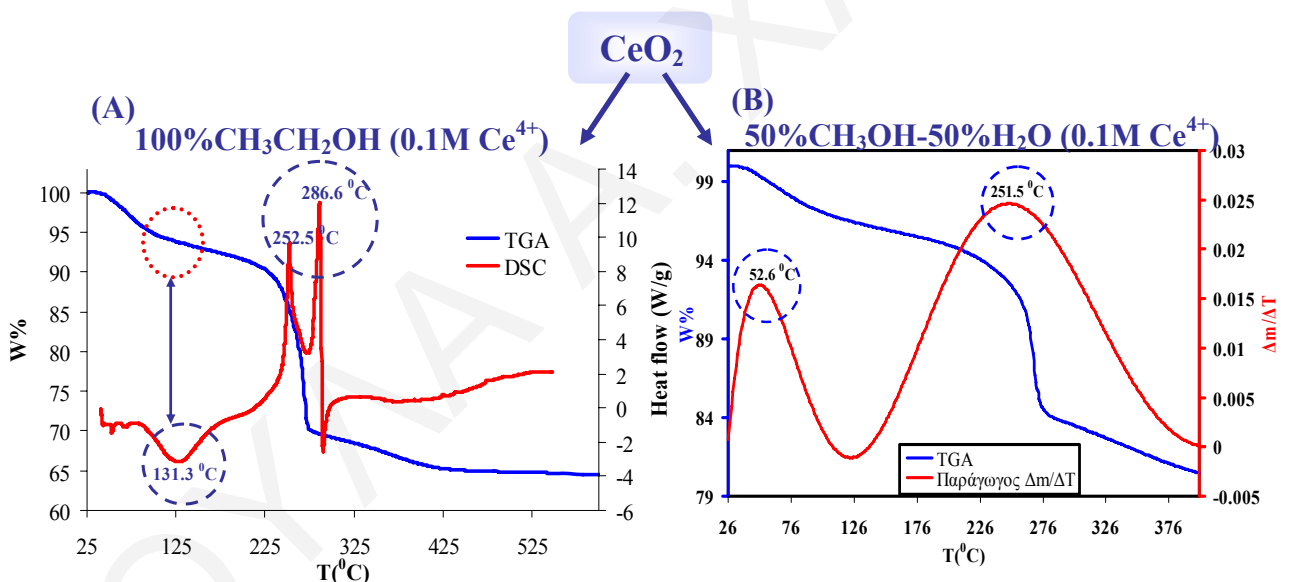
Σχήμα 4.1.6: Εικόνες SEM για τα δείγματα CeO₂ (Α) 60% CH₃OH-40%H₂O, (Β) 60% CH₃CH₂OH-40%H₂O, (Γ) 60%CH₃CH₂CH₂OH-40%H₂O και (Δ) 60%CH₃CH₂CH₂CH₂OH-40%H₂O

Κατά την μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων CeO_2 με SEM είναι ενδεικτική η επίδραση του διαλύτη. Με τη χρήση της μεθανόλης παρατηρούνται καλοσχηματισμένα σωματίδια με ευδιάκριτες αιχμές και σχεδόν λείες επιφάνειες. Κατά τη μεγέθυνση παρατηρείται η παρουσία μικρών οπών που σχηματίζονται κατά τη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Κατά την επίδραση της αιθανόλης παρατηρούνται μεγάλα σωματίδια με μεγαλύτερη ετερογένεια σε σύγκριση με την μεθανόλη ενώ παρατηρείται αυξημένος ο αριθμός των οπών. Με τη χρήση της προπανόλης η μορφολογία παραμένει ίδια με την ετερογένεια να αυξάνεται και να είναι ενδεικτική η συσσωμάτωση των μικρών σωματιδίων και το σχηματισμό μεγαλύτερων κρυσταλλιτών. Τέλος κατά την επίδραση της βουτανόλης παρατηρούνται δύο ειδών σωματίδια, καλοσχηματισμένα σωματίδια με σχεδόν λείες επιφάνειες και ετερογενή. Από την εικόνα SEM στο *σχήμα 4.16 (Α)* φαίνεται η παρουσία steps υποδηλώνοντας την συνένωση grains. Συμπερασματικά κατά τη μελέτη με SEM παρατηρήθηκε παρόμοια μορφολογία με τη χρήση διαφορετικών ειδών αλκοόλης, όπου όμως η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ετερογένειας των σωματιδίων. Παρόλα αυτά δεν μπορέσαμε να μελετήσουμε τη μορφολογία των υλικών αυτών με ακρίβεια λόγω του πολύ μικρού μεγέθους σωματιδίων. Για την επιβεβαίωση ύπαρξης ράβδων ή σφαιρικών μη-πορωδών σωματιδίων πρέπει να γίνει μελέτη με TEM ή ακόμα και με HRTEM.

Από τη μελέτη του μεγέθους των σωματιδίων παρατηρούνται αρκετά χαμηλές τιμές περίπου κοντά στα 3nm. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας όπου παρατηρούνταν αυξημένες τιμές με την προσθήκη διαλύτη σε σύγκριση με το καθαρό CeO_2 . Σύμφωνα με τον Pautrot-d' Alençon και τους συνεργάτες του κατά τη σύνθεση του CeO_2 με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος οξικού οξέος και οξικού νατρίου παρατηρήθηκε παρουσία οξικών πάνω στην επιφάνεια που αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των σωματιδίων [11]. Επίσης από μελέτες παρασκευής CeO_2 με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος με τη χρήση τασιενεργού, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός σταθερών πυρήνων πρόδρομης ένωσης δημητρίου όπου στη συνέχεια μεγεθύνονται μέσω της ανάπτυξης και συσσωμάτωσης των πρωτογενών σωματιδίων. Σε συγκεκριμένο όμως μέγεθος το τασιενεργό μπορεί να καλύψει την επιφάνεια των σωματιδίων εμποδίζοντας την περαιτέρω ανάπτυξη του σωματιδίου και συνεπώς τον περιορισμό του μεγέθους τους [12, 13]. Με βάση αυτό θεωρήσαμε ότι πιθανόν ο διαλύτης να δημιουργεί μια σφαίρα ενυδάτωσης γύρω από το οξειδίο του δημητρίου παρεμποδίζοντας τον περαιτέρω πολυμερισμό του, με συνέπεια να παρουσιάζεται με μειωμένο μέγεθος κρυσταλλίτη. Ως γνωστό τα μόρια νερού μπορούν να σχηματίσουν δύο δεσμούς υδρογόνου σε αντίθεση με τα μόρια της αλκοόλης που μπορούν να σχηματίσουν μόνο ένα. Αυτό έχει ως συνέπεια να μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη του σωματιδίου, επιδρώντας έτσι πάνω στην επιφανειακή δομή, ως επίσης και στο επιφανειακό φορτίο και τις επιφανειακές ομάδες της ανάπτυξης των

κρυσταλλιτών. Επίσης όπως είναι γνωστό η συσσωμάτωση δεν είναι επιθυμητή στις διάφορες εφαρμογές των υλικών και πρέπει να αποφεύγεται. Η συσσωμάτωση συμβαίνει λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, δυνάμεων Van der Waals, τριχοειδών δυνάμεων κ.α. [14]. Έτσι με τη χρήση άλλων διαλυτών όπως αλκοόλες, η συσσωμάτωση πιστεύεται ότι μειώνεται σε σημαντικό βαθμό. Συνήθως οι επιφάνειες των κόκκων απορροφούν μόρια νερού, με συνέπεια να μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο σωματιδίων που προσεγγίζουν [14] σε αντίθεση με τη χρήση αλκοόλης που δημιουργεί ένα δεσμό υδρογόνου μόνο. Έτσι στη συνέχεια έγινε προσπάθεια απόδειξης της ύπαρξης του οργανικού μορίου στο στερεό αυτό και της πιθανής δράσης του.

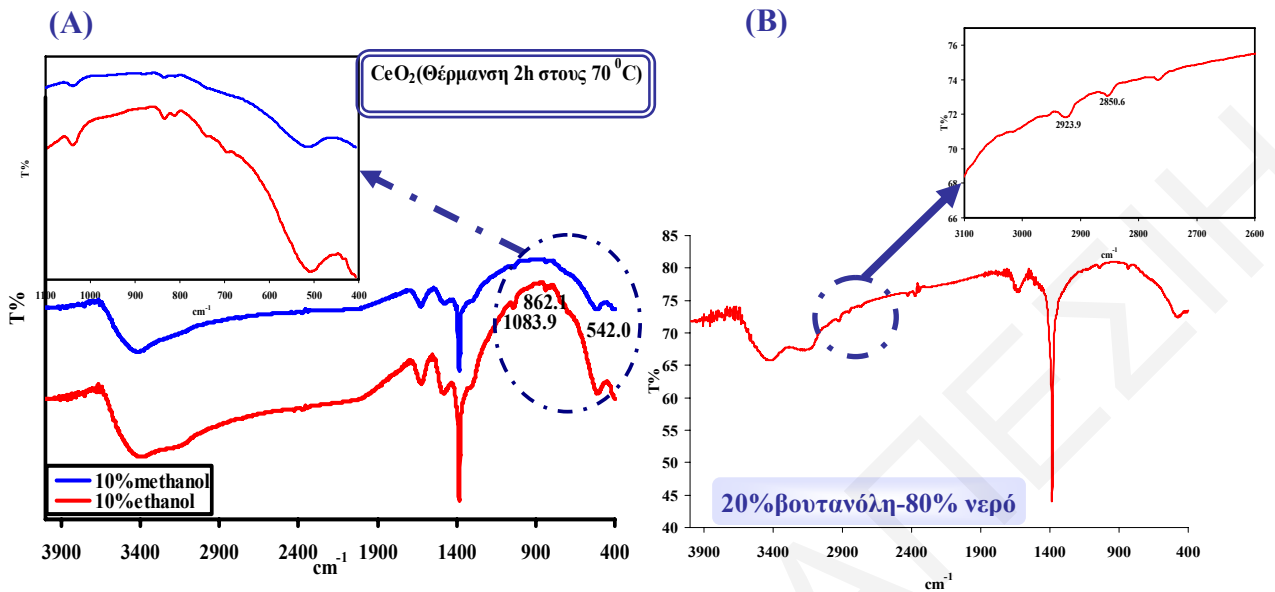
Κατά τη μελέτη των δειγμάτων αυτών με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης TGA και DSC παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα η ίδια συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα TGA υποδεικνύουν ότι ο τρόπος συσώρευσης των μορίων του διαλύτη με γέφυρες υδρογόνου εντός των πόρων του στερεού δεν συνδέεται με το ποσοστό του διαλύτη μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης, βουτανόλης ή νερού.



Σχήμα 4.1.7: Συγκριτικά διαγράμματα: (Α) TGA-DSC και (Β) Παράγωγος TGA-θερμογράφημα TGA

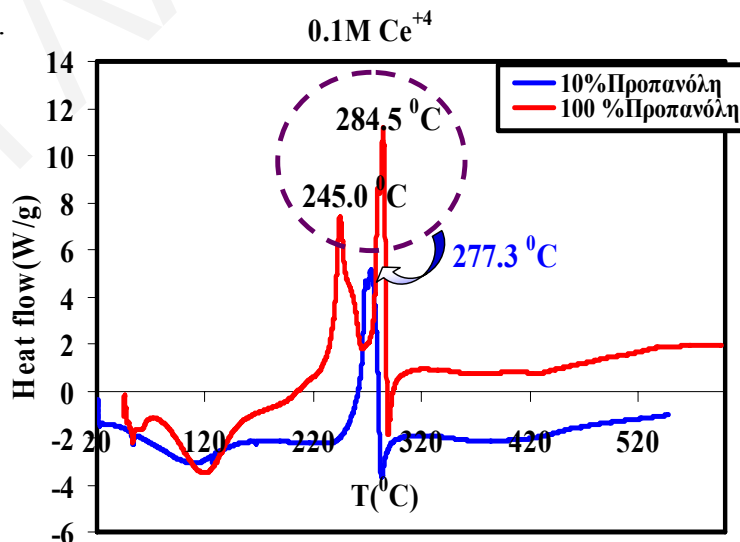
Η παρουσία των αλκοολών στα στερεά αποδεικνύεται από την παρουσία της κορυφής $C-C$ στους 880 cm^{-1} και στη δόνηση τάσης του δεσμού $Ce-O-C$ στους 1060 cm^{-1} [15-19] στα φάσματα FTIR όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.8(A). Σε πάρα πολλά δείγματα είναι ευδιάκριτες και δύο ταινίες στους 2950 [11] και 2890 cm^{-1} που αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού $C-H$ χαρακτηριστικές της CH_2 ομάδας και συγκεκριμένα των μέθοξυ-ειδών, αντίστοιχα (σχήμα 4.1.8(B)) [6, 7, 15-17]. Η μελέτη με FTIR ήταν η πρώτη ένδειξη ύπαρξης οργανικού μορίου στο στερεό CeO_2 . Επίσης από τη συγκεκριμένη μελέτη αποδεικνύεται και η παρασκευή CeO_2 με την ταινία τάσης στους 550 cm^{-1} περίπου [14, 15, 20, 21]. Επίσης στα φάσματα FTIR παρουσιάζονται ταινίες που αποδίδονται στο OH στους $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ περίπου

και στους 1630 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεις και κάμψεις του δεσμού O-H και του νερού αντίστοιχα [14, 15, 17, 20, 22].



Σχήμα 4.1.8: Φάσματα FTIR των δειγμάτων CeO_2 (A) με 10% CH_3OH , 10% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και (B) με 20% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -80% H_2O

Από τα θερμογραφήματα TGA παρατηρούνται δύο διακριτά στάδια απώλειας βάρους. Το πρώτο στάδιο από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους $160\text{ }^\circ\text{C}$ (8%) το οποίο οφείλεται στην απομάκρυνση του ροφημένου νερού (διαλύτη) στην επιφάνεια [3, 11, 14, 17, 21, 23, 24], ενώ το δεύτερο εμφανίζεται μεταξύ $210\text{-}270\text{ }^\circ\text{C}$ (20%) το οποίο οφείλεται στη μετατροπή της άμορφης φάσης σε κρυσταλλική [5, 24]. Στο *σχήμα 4.1.9* φαίνεται ότι οι απώλειες αυτές αντιστοιχούν σε δύο θερμοκρασιακές μεταβολές όπου η πρώτη είναι μια ενδόθερμη και η δεύτερη είναι μια εξώθερμη μεταβολή.



Σχήμα 4.1.9: Θερμογραφήματα DSC CeO_2 με χρήση προπανόλης

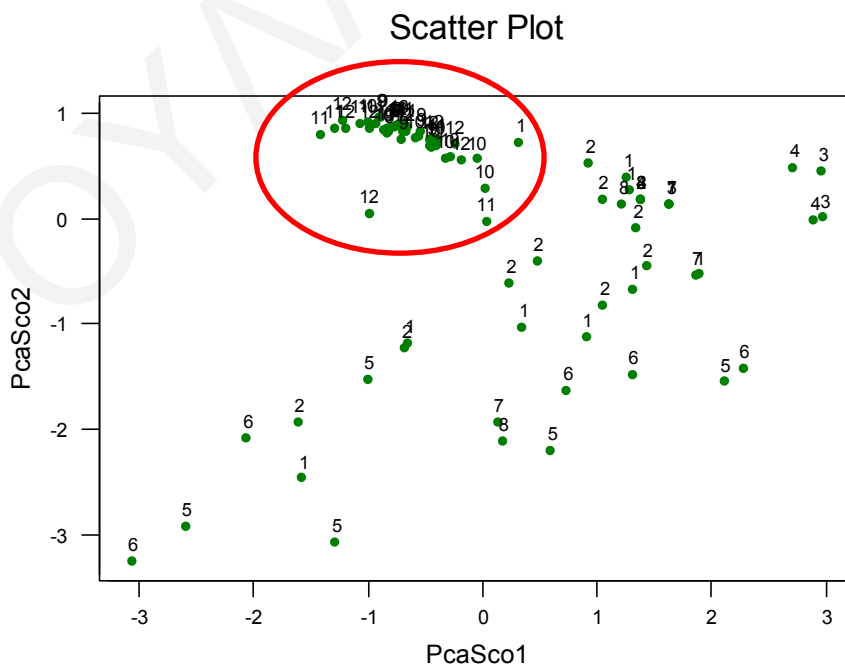
Από την παρουσία τη ταινίας στους 1630 cm^{-1} στο FTIR που αποδίδεται στην παρουσία νερού αλλά και από την ενδόθερμη κορυφή στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου κατά τη μελέτη της θερμικής

σταθερότητας των στερεών όπου αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού επιβεβαιώνεται ότι το τελικό προϊόν είναι της μορφής $CeO_2 \cdot nH_2O$ μετά από την ξήρανση [25].

Γενικά από τη μελέτη αυτή τόσο με FTIR αλλά και από το DSC τα στερεά που προκύπτουν μετά από ξήρανση φαίνεται ότι περιλαμβάνουν $Ce(OH)_4$ και $CeO_2 \cdot 2H_2O$ [26]. Το αξιοσημείωτο είναι ότι κατά τη μελέτη των δειγμάτων με DSC, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του ποσοστού του διαλύτη (%αλκοόλη > 50%) παρουσιάζεται διπλή κορυφή μεταξύ 200-300 °C, ενώ με χαμηλό ποσοστό διαλύτη παρουσιάζεται μόνο μια κορυφή (Σχήμα 4.1.9).

Στα στερεά με αυξημένο ποσοστό διαλύτη, η πρώτη εξώθερμη κορυφή οφείλεται στην απομάκρυνση του οργανικού μέρους [7, 8, 11, 15, 18, 21, 23, 27] και η δεύτερη στη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση. Από τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υλικών αυτών, αλλά και από τη μελέτη με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου φαίνεται η παρουσία του οργανικού διαλύτη μέσα στο υλικό και η μη απομάκρυνση του από το στερεό κατά την ξήρανση. Με βάση όμως τη μελέτη αυτή δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη επίδραση του είδους του διαλύτη τόσο στο μέγεθος των σωματιδίων όσο και των επιφανειακών ιδιοτήτων της δημήτριας. Έτσι εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο διαλύτης γενικά επιδρά στην μορφολογία και συσσωμάτωση των σωματιδίων, χωρίς όμως να επιδρά το είδος του διαλύτη και κατ' επέκταση ούτε και η ανθρακική αλυσίδα.

Για επιβεβαίωση των συμπερασμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε στατιστική ανάλυση ονομαζόμενη χημειομετρία. Η στατιστική αυτή ανάλυση των οξειδίων του δημητρίου με τη χρήση διαλύτη έγινε με τη χρήση βασικής σύνθετης ανάλυσης (Principal Component Analysis, PCA).



Σχήμα 4.1.10: Διάγραμμα Scatter από ανάλυση PCA των 86 δειγμάτων

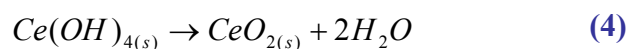
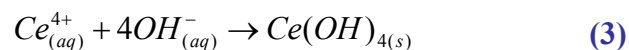
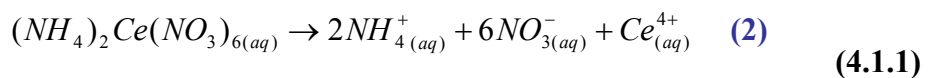
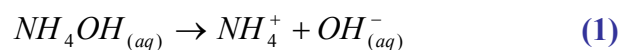
Η ανάλυση PCA ταξινομεί τα δείγματα σε κατηγορίες στα ονομαζόμενα βασικά συστατικά [Kokkinofa et al] [28] βασιζόμενα στις ιδιότητες του συστήματος που προσδιορίζει ο χρήστης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι βασικές ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι τιμές της S_{BET} , του όγκου των πόρων και της διαμέτρου πόρων για κάθε δείγμα.

Η τεχνική αυτή προσδιορίζει τις αξίες του κάθε βασικού συστατικού και εξετάζει την ομοιότητα των δειγμάτων βασιζόμενη στο PCA score, ομαδοποιώντας τα δείγματα σε διάφορες κατηγορίες, δείχνοντας το ονομαζόμενο scatter plot. Ο χρήστης της τεχνικής μπορεί να προσδιορίσει από πριν κάθε δείγμα σε ομάδα, και σε αυτή την περίπτωση η ανάλυση θα δείξει κατά πόσον ο προσδιορισμός υποστηρίζεται από την ανάλυση ή όχι. Στη δική μας περίπτωση, τα δείγματα δεν προσδιορίστηκαν από πριν σε ομάδες. Στο **σχήμα 4.1.10** φαίνεται το scatter plot για 86 δείγματα δημητριας. Το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό είναι η ομαδοποίηση ενός μεγάλου αριθμού από δείγματα (φαίνονται μέσα στον κύκλο), τα οποία καταλήγουν μαζί μετά από χρήση της αλκοόλης στη συνθετική πορεία. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνεται η αξιοσημείωτη επίδραση του διαλύτη (αλκοόλη) στις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων, χωρίς να επηρεάζει το είδος της αλκοόλης και κατά συνέπεια ούτε επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας

4.1.1 Μελέτη Προτεινόμενου Μηχανισμού Σύνθεσης CeO_2 με τη Χρήση Αλκοολών ως Διαλύτες

Οι βασικές χημικές αντιδράσεις του εναμμωνιακού νιτρικού δημητρίου με την αμμωνία δίνονται ως ακολούθως [29]:

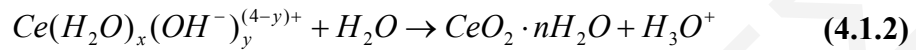
Σχηματισμός CeO_2
με H_2O



Σύμφωνα με την **αντίδραση 1** (εξ. 4.1.1) το διάλυμα αμμωνίας σχηματίζει NH_4^+ και OH^- . Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται ως βάση είναι OH^- , το οποίο αντιδρά με το αντιδρών που θεωρείται οξύ μέσα στο διάλυμα και είναι τα κατιόντα δημητρίου Ce^{4+} , με αποτέλεσμα να δίνουν την ομοιογενή καταβύθιση. Τα NO_3^- καταναλώνονται από τα κατιόντα NH_4^+ [29].

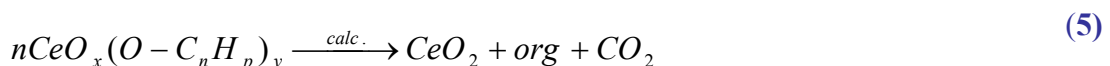
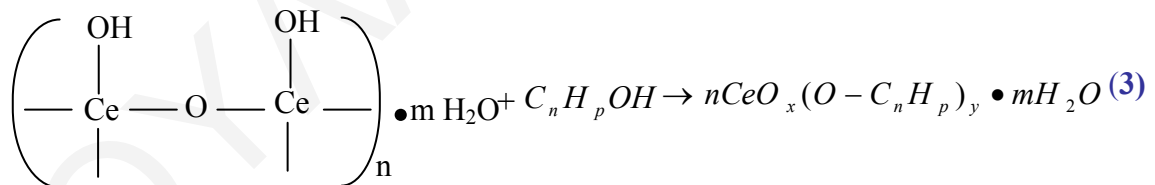
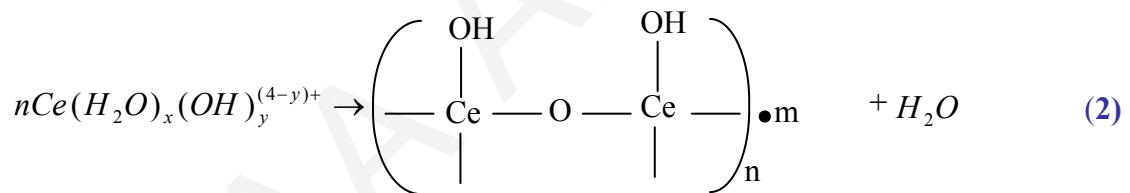
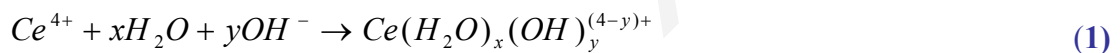
Ο προτεινόμενος μηχανισμός της καταβύθισης των νανοσωματιδίων CeO_2 είναι ο εξής: αρχικά τα ενυδατωμένα ιόντα $Ce(IV)$ μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μόρια H_2O ή ιόντα

OH. Τα πολυμερή του συγκεκριμένου υδροξειδίου, $Ce(H_2O)_x(OH^-)_y^{(4-y)+}$ μπορούν να θεωρηθούν ως το πρόδρομο μόριο του αντίστοιχου οξειδίου. Το αρχικό ίζημα από το άλας Ce(IV) μπορεί να σχηματιστεί από την πυρηνογένεση του ένυδρου $Ce(H_2O)_x(OH^-)_y^{(4-y)+}$, οδηγώντας έτσι σε καλοσχηματισμένα πρόδρομα για το τελικό οξύδιο. Στο υδατικό διάλυμα, το νερό ως πολικό μόριο τείνει να πάρει πρωτόνια μακριά από το υδροξύδιο. Η αντίδραση αυτή δίνεται ως εξής [8, 16, 30-32]:



Από την παραπάνω μελέτη φάνηκε ξεκάθαρα η παρουσία της οργανικής ένωσης στα στερεά που παρασκευάζονται με ομογενή καταβύθιση με τη χρήση αλκοολών. Ο προτεινόμενος μηχανισμός σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αλλά και με τη μελέτη με FTIR όπου παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή που αποδίδεται στο Ce-O-C είναι ο πιο κάτω [8, 17]:

Σχηματισμός CeO_2 με αλκοόλη ως



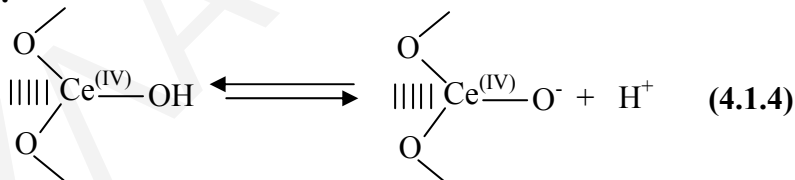
(4.1.3)

Από το συγκεκριμένο μηχανισμό φαίνεται ότι το προϊόντα που προκύπτουν από την ξήρανση περιέχουν την οργανική ένωση. Το απομονώσιμο διαλυτό Ce^{4+} κάτω από βασικές συνθήκες είναι το $Ce(H_2O)_x(OH)_y^{(4-y)+}$, το οποίο στη συνέχεια ενσωματώνει την οργανική ένωση σύμφωνα με την *αντίδραση 3* (εξ. 4.1.3). Το βήμα αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ο

σχηματισμός του πολυμερικού ένυδρου οξειδίου, το οποίο στην συνέχεια αντιδρά με την οργανική ένωση σε βασικό pH. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η αλλαγή ανάμεσα στην αποπρωτονιωμένη ύδροξυ-ομάδα του οξειδίου και του μορίου της αλκοόλης λαμβάνει χώρα με σχηματισμό μιας ανόργανης/οργανικής σύστασης το οποίο μετά τη ξήρανση και πύρωση δίνει καθαρό μεσοπορώδες οξείδιο του δημητρίου με μεγάλη επιφάνεια.

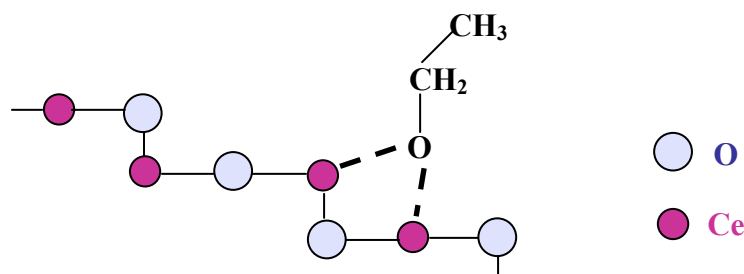
Επίσης από τα στάδια της αντίδρασης η συνεχής απομάκρυνση του Ce^{4+} από το διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την πιθανή συνύπαρξη των δύο οξειδοαναγωγικών καταστάσεων δημητρίου, με συνέπεια να μετατοπίζει την ισορροπία $Ce^{3+/4+}$, ευνοώντας την οξειδωμένη κατάσταση. Η εμφάνιση αυτής της διαδικασίας επιβεβαιώνεται από τις αλλαγές του χρώματος (βιολετί→καφέ→κίτρινο) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το οποίο επιβεβαιώνεται από τη σταδιακή ποικιλία της οξειδωτικής κατάστασης του δημητρίου. Το βιολετί χρώμα είναι χαρακτηριστικό των προσδιορισμένων υδροξειδίων μεικτού σθένους τα οποία είναι ενδιάμεσα, δίνοντας τελικά το CeO_2 χρώματος κίτρινου [8].

Η αντίδραση των αλάτων δημητρίου κάτω από βασικές συνθήκες με αμμωνία σε θερμοκρασία δωματίου έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση ενός ζελατινώδους ένυδρου οξειδίου του δημητρίου. Εάν η αντίδραση καθοδηγείται από την παρουσία κάποιου διαλύτη και συγκεκριμένα της αλκοόλης το ένυδρο οξείδιο δημητρίου μπορεί να ενσωματώσει το οργανικό μόριο με ανταλλαγή με τις επιφανειακές ομάδες OH σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση ισορροπίας [8, 22]:



Κάτω από τις βασικές συνθήκες που εκτελείται η συγκεκριμένη συνθετική πορεία η ισορροπία μετατοπίζεται στα δεξιά με το αρνητικό φορτίο πάνω στην επιφάνεια [8, 22].

Με βάση τη μελέτη με FTIR και συγκεκριμένα από την ταινία απορρόφησης στους 1060 cm^{-1} περίπου που αποδίδεται στην δόνηση Ce-O-C συμπεραίνουμε ότι ο πιθανός σχηματισμός ανόργανου/οργανικού κομματιού είναι ο εξής :



Από τη συγκεκριμένη μελέτη φάνηκε ότι η επίδραση της αλκοόλης στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών είναι πάρα πολύ σημαντική. Με τη χρήση αλκοολών με διαφορετική γραμμική αλυσίδα υδρογονανθράκων δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη επίδραση στις επιφανειακές ιδιότητες. Με βάση αυτό συμπεραίνεται ότι δεν επηρεάζει το είδος της αλκοόλης αλλά γενικά η χρήση της αλκοόλης. Από τη μελέτη αυτή φάνηκε ξεκάθαρα ότι ο διαλύτης και συγκεκριμένα η αλκοόλη συμβάλει στο μηχανισμό της καταβύθισης για την παρασκευή των στερεών CeO₂. Τα στερεά που προκύπτουν κατά τη διαδικασία αυτή παρουσιάζουν μικρό μέγεθος σωματιδίων και αρκετά μεγάλες επιφάνειες. Ο διαλύτης πιθανόν να σχηματίζει δεσμούς πάνω στην επιφάνεια του στερεού παρεμποδίζοντας τον περαιτέρω πολυμερισμό του με αποτέλεσμα να προκύπτουν στερεά με μεγαλύτερες επιφάνειες. Επίσης ως γνωστό οι αλκοόλες παρουσιάζουν μικρότερη τιμή επιφανειακής τάσης από το νερό οπότε κατά τη ξήρανση παρατηρείται σε μικρότερο βαθμό η συρρίκνωση ακόμα και η κατάρρευση του δικτύου κατά τη διάρκεια της ξήρανσης.

4.2 Επίδραση της Θερμοκρασίας Αντίδρασης και Γήρανσης

Αφού μελετήθηκε η επίδραση του διαλύτη στην παρασκευή του νανοπορώδους CeO₂, στη συνέχεια έγινε μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης (καταβύθισης) και θερμοκρασίας γήρανσης. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν στερεά με καταβύθιση και γήρανση στην ίδια θερμοκρασία (*Ισόθερμη Καταβύθιση*) και στερεά με καταβύθιση σε μια δεδομένη θερμοκρασία και στη συνέχεια γήρανση για 24h σε διαφορετική θερμοκρασία (*Μη-Ισόθερμη Καταβύθιση*). Επίσης, κατά την εργασία μελετήθηκε και η επίδραση του διαλύτη κατά τη μελέτη της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης. Σύμφωνα με τον Chen και τον Chang παρασκευάστηκε νανοπορώδες CeO₂ με μη-ισόθερμη καταβύθιση δύο σταδίων, όπου φάνηκε ξεκάθαρα ότι ο τρόπος παρασκευής επηρεάζει τη μορφολογία των στερεών αυτών. Η δική μας ερευνητική εργασία εστιάζεται στη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου αυτής κυρίως στις επιφανειακές ιδιότητες των νανοσωματιδίων CeO₂.

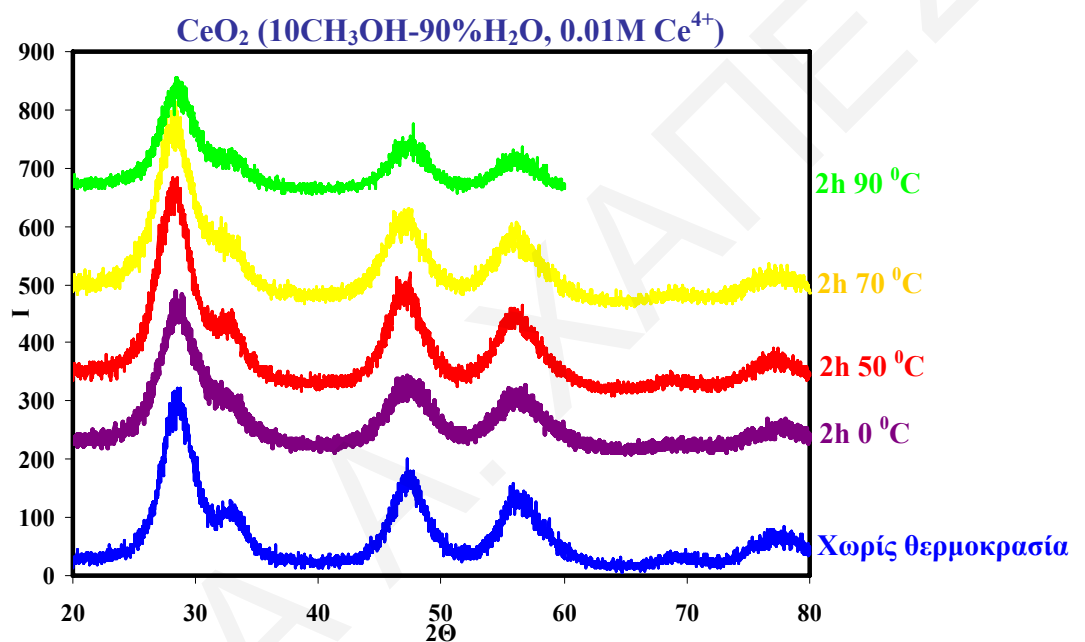
4.2.1 Μη-Ισόθερμη Καταβύθιση

Τα νανοσωματίδια CeO₂ στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν σε δύο στάδια μη-ισόθερμης καταβύθισης π.χ καταβύθιση στους 50, 70 ή 90 °C και γήρανση σε άλλη θερμοκρασία (0, 23, 50, 70 και 90 °C) [33]. Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης παρασκευάστηκαν στερεά CeO₂ με H₂O και με 10% CH₃OH-90% H₂O ως διαλύτη σε 2 στάδια: καταβύθιση σε δεδομένη θερμοκρασία για 2h και γήρανση για 24 h.

Στο *σχήμα 4.1.11* παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X των σωματιδίων CeO₂ που παρασκευάστηκαν κάτω από αυτές τις συνθήκες. Όλα τα στερεά CeO₂

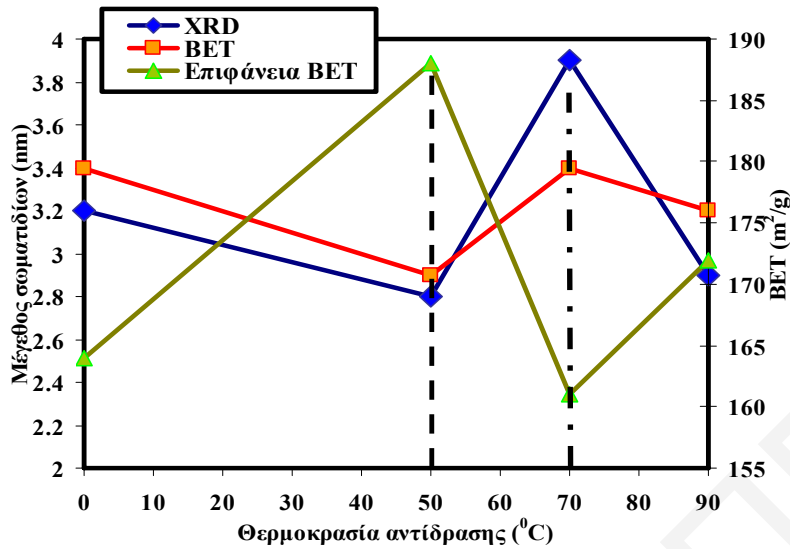
παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές της κυβικής δομής τύπου φθορίτη που οφείλονται στη δομή του CeO_2 . Επιπρόσθετα τα δείγματα με την μεγαλύτερη επιφάνεια και κατά συνέπεια με το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων παρουσιάζουν ευρύτερες κορυφές [34].

Με βάση τη βιβλιογραφία η θερμοκρασία δεν επηρεάζει τη δομή αλλά τη μορφολογία αφού όπως αναφέρεται σε θερμοκρασία αντίδρασης $30\text{ }^\circ\text{C}$ τα σωματίδια έχουν σχήμα τετραγωνικό ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματίζονται σε εξαγωνικό [34]. Στη βιβλιογραφία έγιναν αναφορές μελέτης της θερμοκρασίας αντίδρασης καθώς και της επίδρασης του διαλύτη αλλά δε μελετήθηκε η επίδραση και των δύο παραμέτρων ταυτοχρόνως.



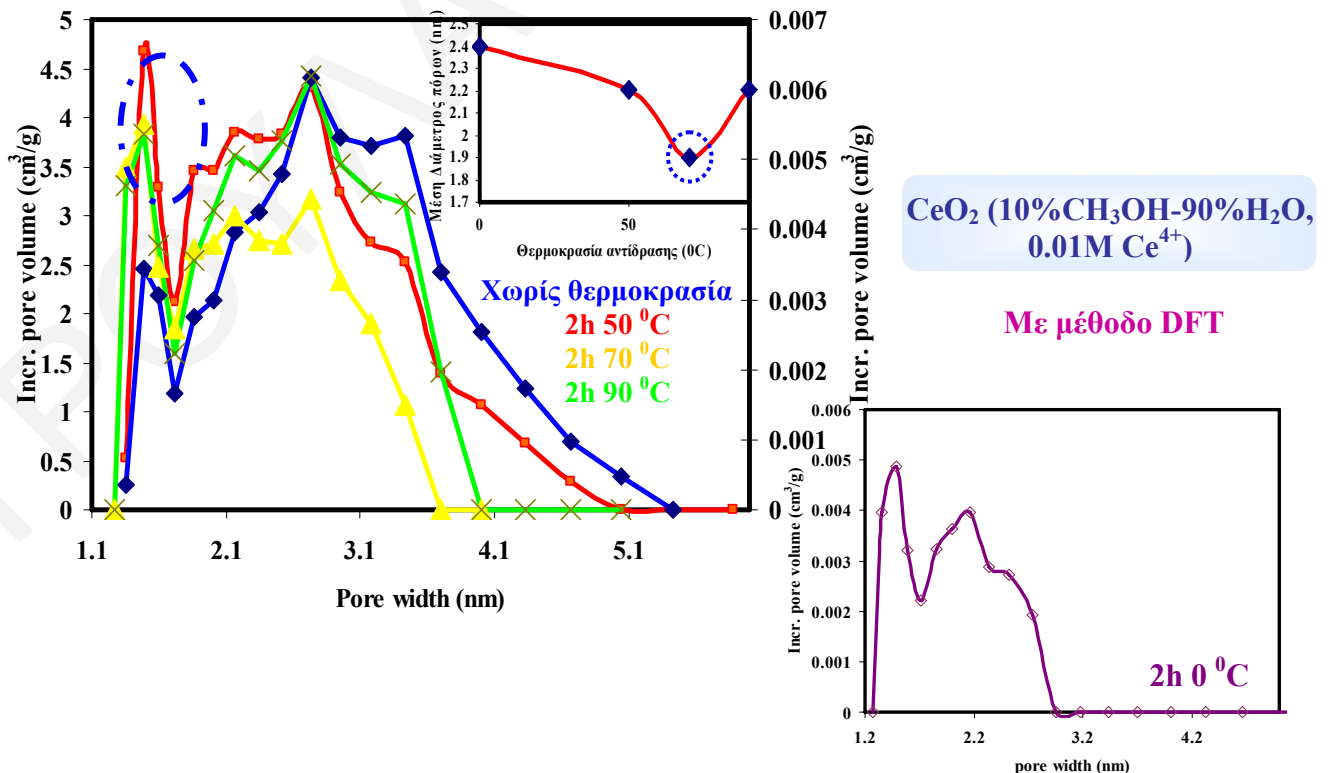
Σχήμα 4.1.11: Διαγράμματα XRD του CeO_2 (10% CH_3OH -90% H_2O) σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης και θερμοκρασία γήρανσης τη θερμοκρασία δωματίου ($23\text{ }^\circ\text{C}$)

Όπως φαίνεται στο **σχήμα 4.1.12** η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου ($23\text{ }^\circ\text{C}$) δεν προκαλεί αξιοσημείωτες διαφορές στη μέση τιμή μεγέθους των σωματιδίων και κατ' επέκταση ούτε στην ειδική επιφάνεια. Στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ παρουσιάζονται τα μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Με βάση τους Chang και Chen, στην ισόθερμη καταβύθιση με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται, σε αντίθεση με τη μη-ισόθερμη καταβύθιση όπου παρατήρησαν πάρα πολλές διαφορές όσον αφορά τη μορφολογία των σωματιδίων. Οι διαφορετικές συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων καθιστούν διαφορετικά τα αποτελέσματα μας σε σχέση με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 4.1.12 : Επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης του CeO₂ (10% CH₃OH-90%H₂O) στο μέγεθος σωματιδίων και στην επιφάνεια BET

Με τη χρήση της θερμοκρασίας αντίδρασης εμφανίζεται μικροπορώδης περιοχή σχετικά μεγάλου ποσοστού (0 °C: 50%, 50 °C:19%, 70 °C :29%, 90 °C:11%) σε αντίθεση με το δείγμα χωρίς θερμοκρασία που παρουσιάζει γύρω στο 5%. Από τα ποσοστά μικροπορώδους περιοχής και από τη μέση διάμετρο πόρων (Σχήμα 4.1.13) είναι εμφανής η παρουσία μικροπόρων στο δείγμα CeO₂ με θερμοκρασία αντίδρασης 70 °C (ισόθερμος τύπου I).

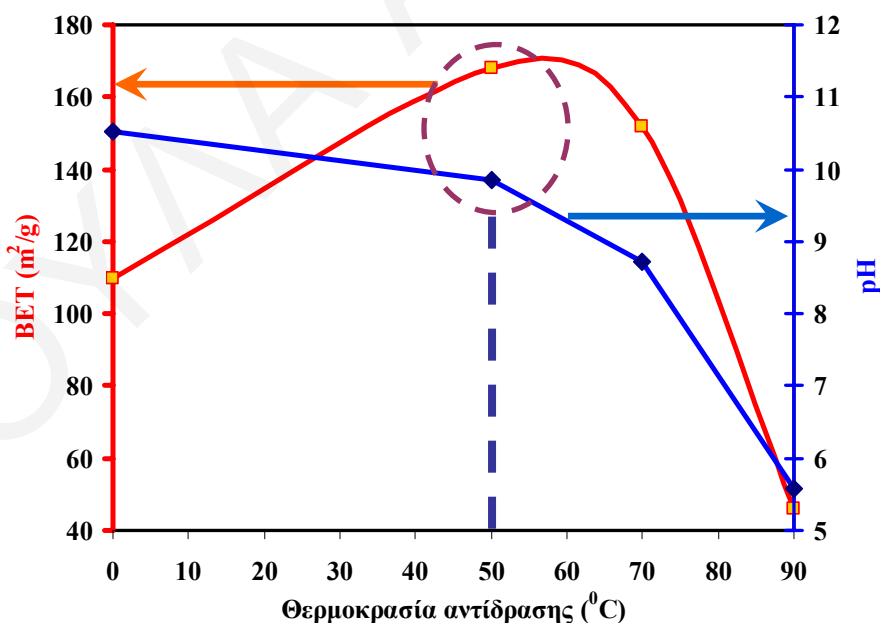


Σχήμα 4.1.13 : Κατανομή διαμέτρου των πόρων του CeO₂ (10% CH₃OH-90%H₂O) σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης (DFT)

Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας καταβύθισης παρατηρήθηκε μια αλλαγή στο pH του μητρικού υγρού, όπου διεκπεραιώνεται η διαδικασία της γήρανσης. Όπως είναι γνωστό με την κλασική θεωρία πυρινογένεσης ο σχηματισμός των σωματιδίων εξαρτάται από τον υπερκορεσμό της διαλυμένης ουσίας. Ο υπερκορεσμός μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση της θερμοκρασίας, με εξάτμιση του διαλύτη, με αλλαγή pH, με χημική αντίδραση, με εναλλαγή της σύστασης του διαλύτη και άλλα [1]. Ανάλογα δηλαδή με τη θερμοκρασία αντίδρασης αλλάζει το pH και η τιμή υπερκορεμού. Επίσης όπως είναι γνωστό η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου που παρουσιάζεται εναλλακτικά με το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της μορφολογίας του σωματιδίου [34]. Σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού S, υφίστανται συνθήκες οι οποίες ευνοούν την ομογενή καταβύθιση. Κατά την ομογενή καταβύθιση τυπικά έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ομοιόμορφων πυρήνων με κρίσιμο μέγεθος το οποίο υπολογίζεται από τη σχέση [35]:

$$r^* = \frac{2\upsilon\gamma}{k_B T \ln(S)}$$

Όπου υ =μοριακός όγκος του καταβυθιζόμενου εμβρύου (m^3), γ =επιφανειακή τάση (J/m^2), k_B =η σταθερά Boltzman (J/K), T = θερμοκρασία (K), S =τιμή υπερκορεσμού.



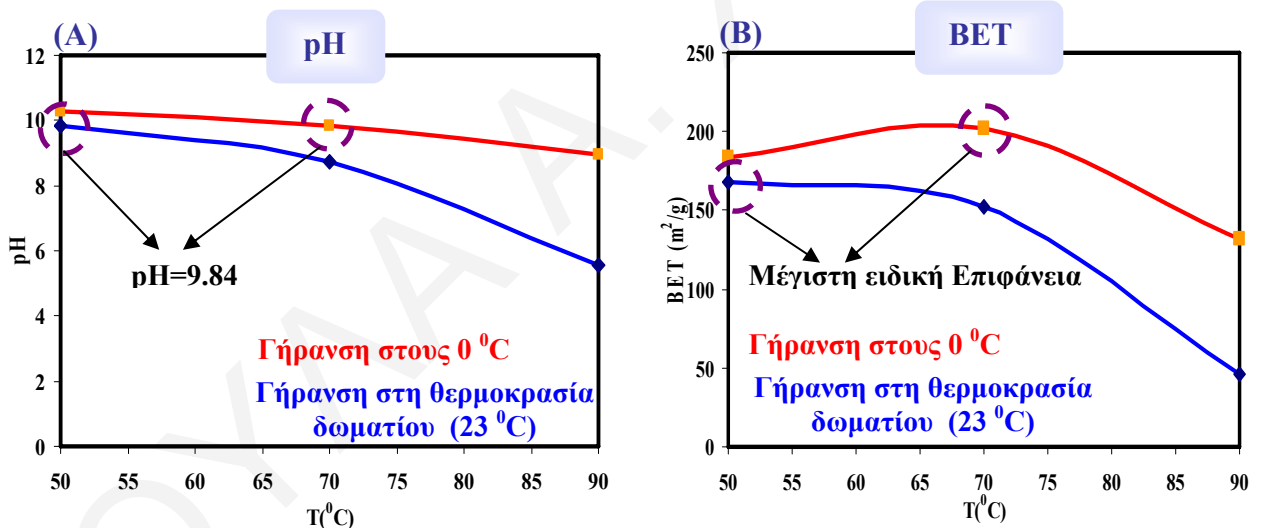
Σχήμα 4.1.14 : Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET και pH σε σχέση με τη θερμοκρασία καταβύθισης

Ενδεικτικά στο *σχήμα 4.1.14* παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET σε σχέση με το pH και τη θερμοκρασία καταβύθισης. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης μειώνεται το pH μέχρι τη θερμοκρασία των $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου το διάλυμα

καθίσταται όξινο. Με αύξηση της θερμοκρασίας όπως έχει αναφερθεί δεν ευνοείται ο υπερκορεσμός, έτσι με βάση τις τιμές pH όπως ήταν αναμενόμενο στη θερμοκρασία 90 °C παρουσιάζεται και τη μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας. Παρόλα αυτά η ειδική επιφάνειας BET δεν είναι απόλυτα συνυφασμένη με το pH γιατί όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στους 0 °C όπου παρουσιάζεται η μεγαλύτερη τιμή pH παρουσιάζεται μικρότερο εμβαδό επιφάνειας, σε σχέση με τις άλλες θερμοκρασίες (50, 70 °C).

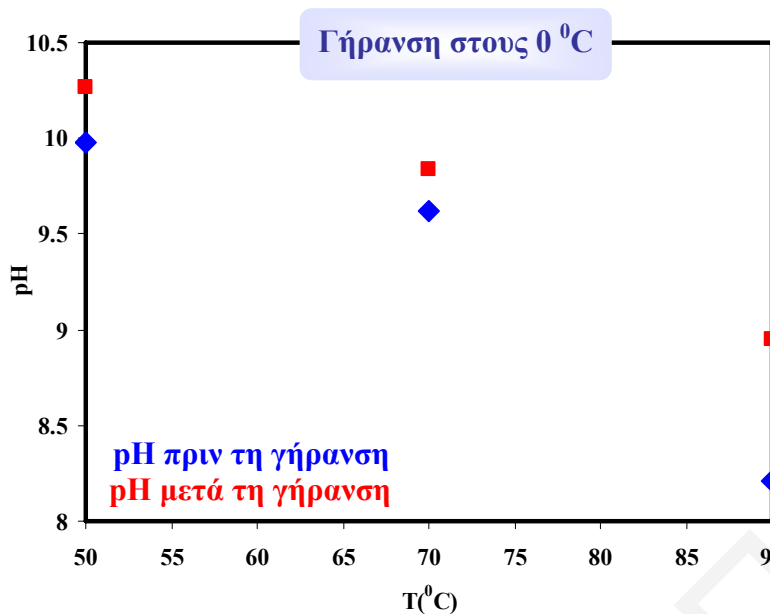
Κατά τη μετάβαση από τη θερμοκρασία 0 μέχρι τους 50 °C δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή της τιμής pH, από 10.5 μέχρι 9.8, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 70 (pH=8.7) και 90 °C (pH=5.6) παρατηρείται απότομη μείωση του pH και συνεπώς μείωση της ειδικής επιφάνειας. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης είναι η 50 °C.

Η εικόνα αυτή διαφοροποιήθηκε στην περίπτωση γήρανσης στους 0 °C, όπου δεν παρατηρήθηκε αυτή η μείωση στο pH και συνεπώς ούτε απότομη μείωση στο εμβαδό της επιφάνειας. Κατά τη γήρανση στους 0 °C δεν μεταβαίνουμε σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού και για αυτό δεν παρατηρείται απότομη μείωση του εμβαδού (σχήμα 4.1.15).



Σχήμα 4.1.15: Συγκριτικά διαγράμματα (A) του pH και (B) της επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης με γήρανση στους 0 °C και γήρανση στη θερμοκρασία δωματίου

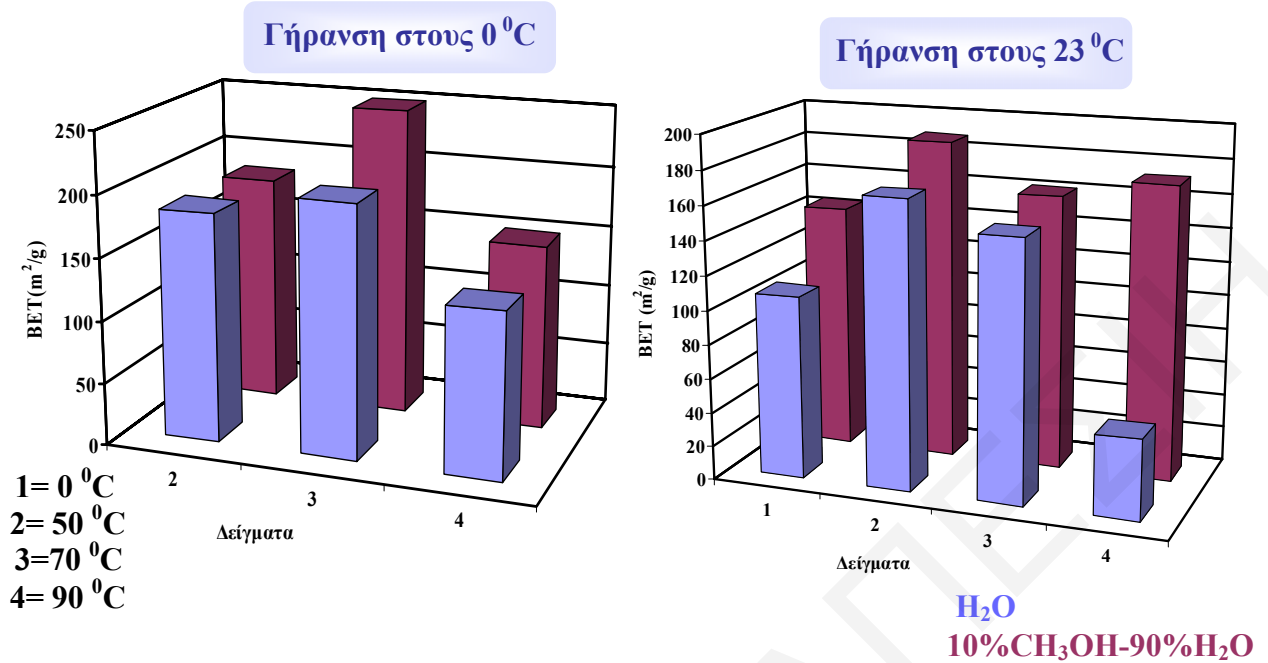
Από το συγκριτικό διάγραμμα του pH είναι ενδεικτική η επίδραση της θερμοκρασίας γήρανσης στο pH του μητρικού υγρού και κατ' επέκταση στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στο σχήμα 4.1.15 (B) παρουσιάζεται ομοίμορφη συμπεριφορά όσον αφορά το εμβαδό επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Όπως φαίνεται και στις δύο θερμοκρασίες γήρανσης το βέλτιστο pH είναι η τιμή 9.84. Το αξιοσημείωτο κατά τη μελέτη αυτή είναι ότι κατά τη γήρανση στους 0 °C παρατηρήθηκε αύξηση 2-8% του pH κατά την μέτρηση του πριν και μετά τη γήρανση (σχήμα 4.1.16). Αυτό το φαινόμενο δεν παρουσιάζεται κατά τη γήρανση στη θερμοκρασία δωματίου.



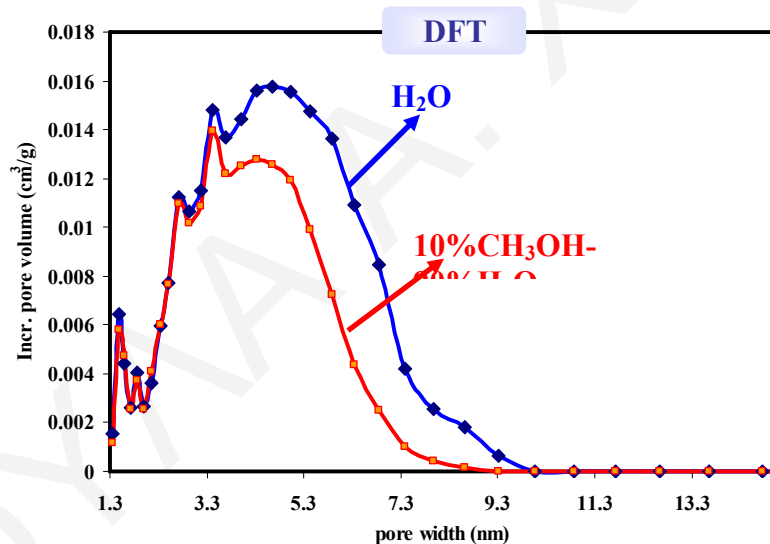
Σχήμα 4.1.16: Συγκριτικό διάγραμμα pH σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης πριν και μετά τη γήρανση στους 0 °C

Σε αντίθεση με τη μελέτη της μη ισόθερμης καταβύθισης, κατά την ισόθερμη καταβύθιση όπου η γήρανση γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δωματίου κάτω από συνθήκες reflux το pH παραμένει σχεδόν το ίδιο γύρω από τη βέλτιστη τιμή που όπως βρέθηκε είναι 9.8. Αυτό πιθανόν να οφείλεται ότι κάτω από συνθήκες reflux δεν παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη/ NH_4OH και κατ' επέκταση μείωση του όγκου του μητρικού υγρού κάτι που παρατηρείται σε ανοικτό σύστημα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Επειδή η εξέλιξη της τιμής του pH πράγματι έχει σχέση με το βαθμό της αντίδρασης, ελέγχοντας την αλλαγή του pH είναι βοηθητικό στην κατανόηση του μηχανισμού του σχηματισμού των σωματιδίων CeO_2 [34]. Κατά τη μελέτη της ισόθερμης προσρόφησης N_2 , στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρούνται ισόθερμες τύπου IV με βρόχο υστέρησης H_2 δηλαδή χαρακτηριστικός τύπος ισόθερμης για μεσοπορώδη στερεά.

Με τη προσθήκη αλκοόλης ως διαλύτη ακόμα και σε πάρα πολύ μικρή ποσότητα 10% αλκοόλη-90% νερό παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές επιφάνειας τόσο κατά τη γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου όσο και κατά τη γήρανση στους 0 °C. Η προσθήκη αλκοόλης αντισταθμίζει τη μείωση του υπερκορεσμού που παρατηρήθηκε με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Επίσης όπως είναι γνωστό από την πιο πάνω μελέτη η αλκοόλη πιθανόν να δημιουργεί μια σφαίρα ενυδάτωσης γύρω από τα σωματίδια εμποδίζοντας τον περαιτέρω πολυμερισμό των σωματιδίων με συνέπεια το σχηματισμό στερεών CeO_2 με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και κατ' επέκταση με μεγαλύτερη επιφάνεια. Όπως φαίνεται σε κάποια δείγματα CeO_2 η δράση της αλκοόλης ως διαλύτη και της θερμοκρασίας αντίδρασης είναι συνεργιστική βελτιώνοντας τις επιφανειακές ιδιότητες (σχήμα 4.1.17).



Σχήμα 4.1. 17: Συγκριτικά διαγράμματα επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία καταβύθισης με τη χρήση νερού και μίγματος μεθανόλης-νερού με (A) γήρανση στους 0 °C και (B) γήρανση στους 23 °C



Σχήμα 4.1.18 : Μελέτη κατανομής μεγέθους πόρων CeO₂ με θερμοκρασία καταβύθισης 2h 50 °C και θερμοκρασία γήρανσης 70 °C

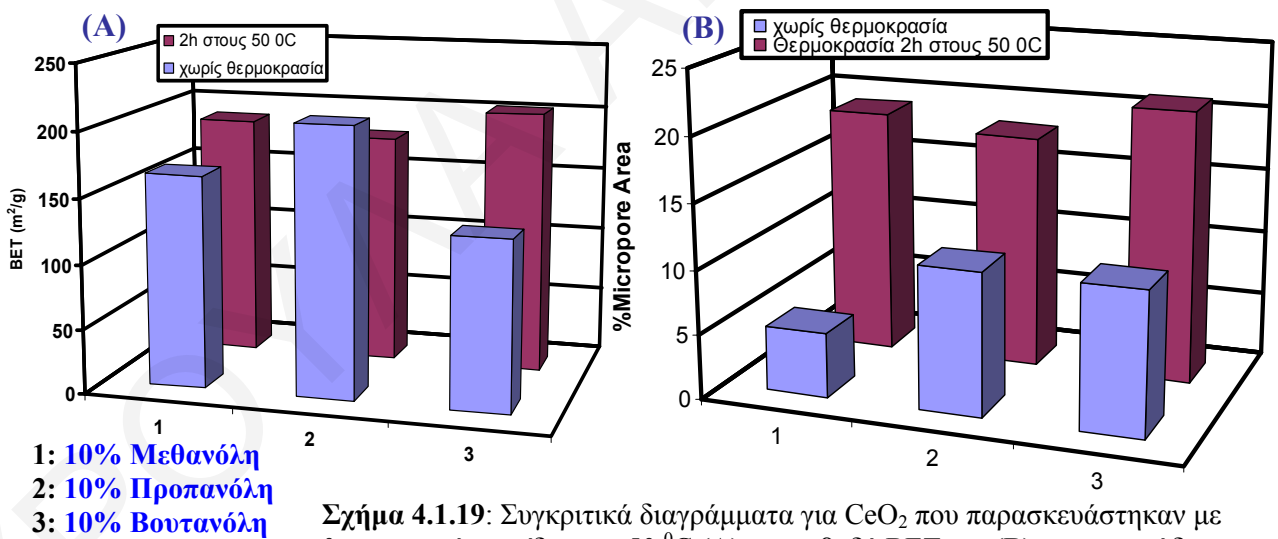
Η προσθήκη αλκοόλης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους του σωματιδίου εξαγοντας επίσης το συμπέρασμα ότι επικρατεί ο ρυθμός πυρινογένεσης έναντι του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης. Επίσης κατά την προσθήκη αλκοόλης προκύπτουν στερεά με μικρότερη διάμετρο πόρων. Αυτό φαίνεται και από το *σχήμα 4.1.18* όπου με την επίδραση της αλκοόλης παρουσιάζεται πιο στενή κατανομή μεγέθους πόρων (1.2-8 nm), έναντι των στερεών που προκύπτουν από τη χρήση του νερού ως διαλύτη (1.2-10 nm). Παρόλα αυτά η διαφορά η οποία παρουσιάζεται είναι πάρα πολύ μικρή και αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μικρή διαφορά εμβαδού επιφάνειας που παρουσιάζουν τα στερεά αυτά. Η επίδραση της αλκοόλης στις επιφανειακές

ιδιότητες CeO₂ επιβεβαιώθηκε με περαιτέρω μελέτη με τη χρήση άλλου είδους αλκοόλης στα υλικά αυτά. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η επίδραση του διαλύτη όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ήταν σταθερή στους 50 °C. Στον **πίνακα 4.1.2** δίνονται τα αποτελέσματα της επίδραση του διαλύτη στην επιφάνεια και στο μέγεθος των σωματιδίων.

Πίνακας 4.1.2: Αποτελέσματα επίδρασης του είδους του διαλύτη σε θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C

| Θερμοκρασία 2h στους 50 °C | L _{XRD} (nm) | L _{BET} [*] (nm) | Επιφάνεια BET (m ² /g) | %Μικροπορώδη περιοχή |
|---|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 10%CH ₃ OH | 2.8 | 2.9 | 188 | 19 |
| 10%CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH | 2.8 | 3.1 | 179 | 18 |
| 10%CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH | 2.6 | 2.7 | 203 | 21 |

Η μέγιστη επιφάνεια και κατ' επέκταση το μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων παρατηρείται στο CeO₂ με 10% βουτανόλη, ενώ το αξιοσημείωτο της μελέτης αυτής είναι η αύξηση του εμβαδού επιφάνειας με την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης σε σχέση με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν χωρίς θερμοκρασία. Η μέγιστη αύξηση παρατηρήθηκε στο δείγμα με βουτανόλη (χωρίς θερμοκρασία: BET= 130 m²/g) (σχήμα 4.1.19).



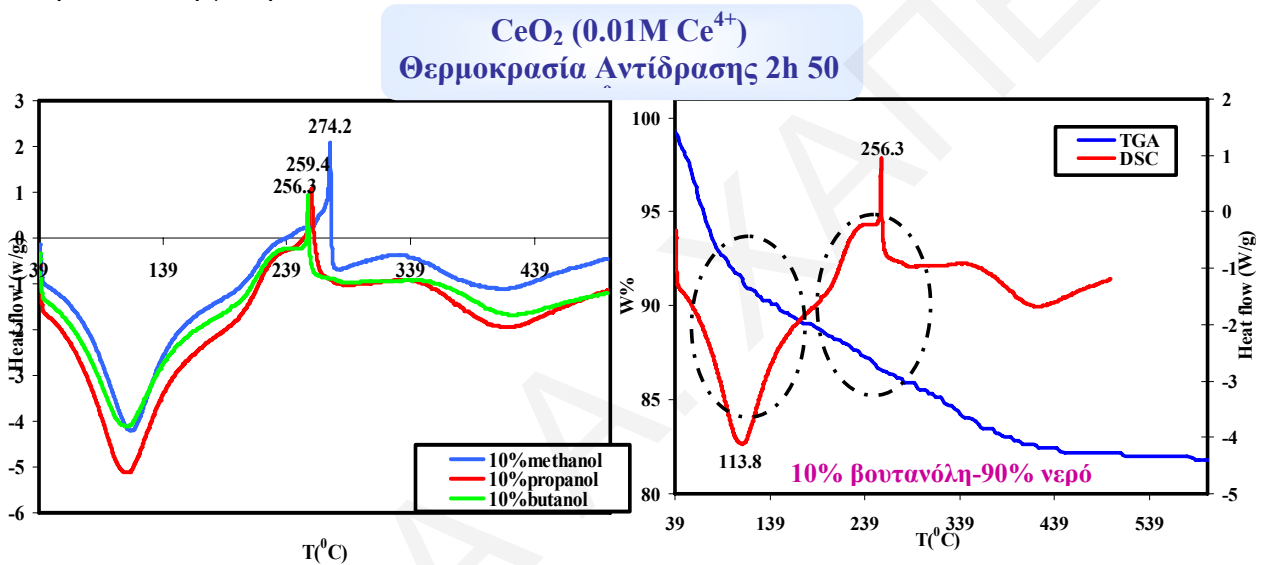
Σχήμα 4.1.19: Συγκριτικά διαγράμματα για CeO₂ που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C (A) για εμβαδό BET και (B) μικροπορώδη περιοχή σε σχέση με διάφορες αλκοόλες

Το μέγεθος σωματιδίων για όλα τα δείγματα είναι πολύ μικρό, ενώ παρατηρείται συμφωνία μεταξύ του μεγέθους σωματιδίων με XRD και BET αφού για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε ο τύπος $d_{BET} = \frac{4}{\rho \cdot A}$ υποθέτοντας ότι τα σωματίδια είναι ράβδοι (βελόνες). Με

βάση όμως αυτό και στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή

συμπεράσματα για τη μορφολογία των δειγμάτων. Για ασφαλή συμπεράσματα θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Από τα διαγράμματα DSC στο **σχήμα 4.1.20**, φαίνεται ότι η αλλαγή του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερες θερμοκρασίες. Η μετακίνηση αυτή σχετίζεται με το διαλύτη, αφού όσο πιο μεγάλη είναι η ανθρακική αλυσίδα της αλκοόλης, τόσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία. Με βάση την παρατήρηση αυτή, φαίνεται ότι ο διαλύτης με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα διευκολύνει τη δημιουργία της κρυσταλλικής φάσης. Όσον αφορά το TGA παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με 2 ευδιάκριτες απώλειες βάρους όπου η πρώτη έχει σχέση με την απομάκρυνση του διαλύτη (νερό) και η άλλη με τη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση.



Σχήμα 4.1.20: Θερμογραφήματα DSC και TGA για τη μελέτη της επίδρασης του είδους του διαλύτη σε θερμοκρασία αντίδρασης 50 °C

Από τη μελέτη αυτή φαίνεται ότι η θερμοκρασία, το είδος της αλκοόλης και η περιεκτικότητα σε αλκοόλη επηρεάζουν το μέγεθος σωματιδίων, το εμβαδό επιφάνειας και το πορώδες του CeO₂. Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζουν το ρυθμό πυρήνωσης των σωματιδίων έναντι του ρυθμού ανάπτυξης. Για την πλήρη κατανόηση των αποτελεσμάτων της μελέτης της επίδρασης των παραμέτρων αυτών θα πρέπει να ληφθούν εικόνες TEM ή HRTEM όπου θα μπορούσαμε να δούμε πώς επηρεάζεται η μορφολογία των δειγμάτων αυτών από αυτούς τους παράγοντες σύνθεσης.

Επίσης για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας παρασκευάστηκαν υλικά κρατώντας τη θερμοκρασία καταβύθισης σταθερή και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία γήρανσης. Με βάση το Chen και τους συνεργάτες του σε θερμοκρασία γήρανσης πάνω από 50 °C, τα ενδιάμεσα με σχήμα βελονών μετασχηματίζονται σε εξαγωνικές δομές. Όπως αναφέρεται η βελονοειδής μορφολογία οικοδομείται στο στάδιο της καταβύθισης. Κατόπιν, όταν η θερμοκρασία γήρανσης μειώνεται στους 0 °C, η μορφολογία των ιζημάτων μπλοκάρει. Έτσι το σχήμα

βελόνας μπορεί να διατηρηθεί χωρίς καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή. Δηλαδή θεωρείται ένας τοποτακτικός μηχανισμός [33]. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, υποθέσαμε ότι σε θερμοκρασία γήρανσης κάτω από 50 °C παρατηρείται σχηματισμός βελονών και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες γήρανσης σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων, έτσι υπολογίστηκαν τα μεγέθη σωματιδίων τόσο με τη τεχνική XRD όσο και με την τεχνική BET.

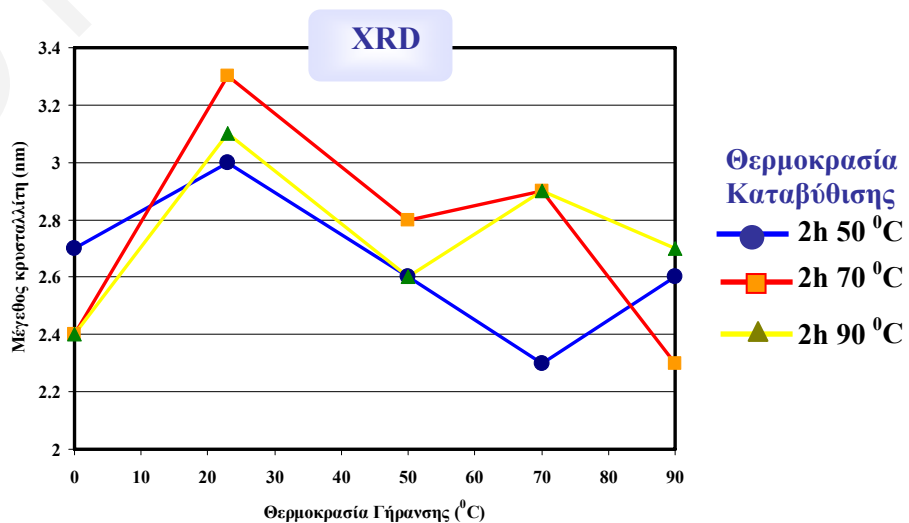
Πίνακας 4.1.3: Αποτελέσματα επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης για τα στερεά CeO₂ (H₂O/NH₄OH)

| Συνθήκες Γήρανσης | Θερμοκρασία Καταβύθισης | | | | | | | | |
|----------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 2h 50 °C | | | 2h 70 °C | | | 2h 90 °C | | |
| | BET (m ² /g) | d _{XRD} (nm) | d _{BET} (nm) | BET (m ² /g) | d _{XRD} (nm) | d _{BET} (nm) | BET (m ² /g) | d _{XRD} (nm) | d _{BET} (nm) |
| 0 °C | 184 | 2.7 | 2.9 ^a | 202 | 2.4 | 2.7 ^a | 150 | 2.4 | 3.7 ^a |
| 23 °C | 168 | | 3.3 ^a | 152 | | 3.6 ^a | 47 | 3.1 | 12 ^a |
| Reflux 50 °C | - | | | 376 | | | 309 | 2.6 | 2.3 ^b |
| Reflux 70 °C | 353 | 2.3 | 2.3 ^b | - | 2.8 | 2.2 ^b | 358 | 2.9 | 2.7 ^b |
| Reflux 90 °C | 456 | 2.6 | 1.8 ^b | 273 | 3.0 | 3.0 ^b | - | | |

Όπου a=το μέγεθος σωματιδίων υπολογίστηκε από τη σχέση $d_{BET} = \frac{4}{\rho \cdot A}$

b=το μέγεθος σωματιδίων υπολογίστηκε από τη σχέση $d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot A}$

Από τον **πίνακα 4.1.3** παρατηρείται μια στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων τόσο με τη χρήση της μεθόδου BET όσο και με τη μέθοδο XRD. Η χρήση μη-ισόθερμης καταβύθισης έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή CeO₂ με μικρό μέγεθος σωματιδίων και κατ' επέκταση αυξημένο εμβαδό επιφάνειας BET. Αυτό παρατηρείται και από το συγκριτικό διάγραμμα στο **σχήμα 4.1.21** όπου φαίνεται ότι η αλλαγή της θερμοκρασίας γήρανσης με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία δεν επηρεάζει αξιοσημείωτα το μέγεθος των κρυσταλλιτών CeO₂. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων που υπολογίστηκε από την τεχνική XRD κυμαίνεται από 2.3 μέχρι 3.3 nm.



Σχήμα 4.1.21: Συγκριτικό μέγεθος κρυσταλλίτη στα στερεά CeO₂ που παρασκευάστηκαν με μη-ισόθερμη καταβύθιση

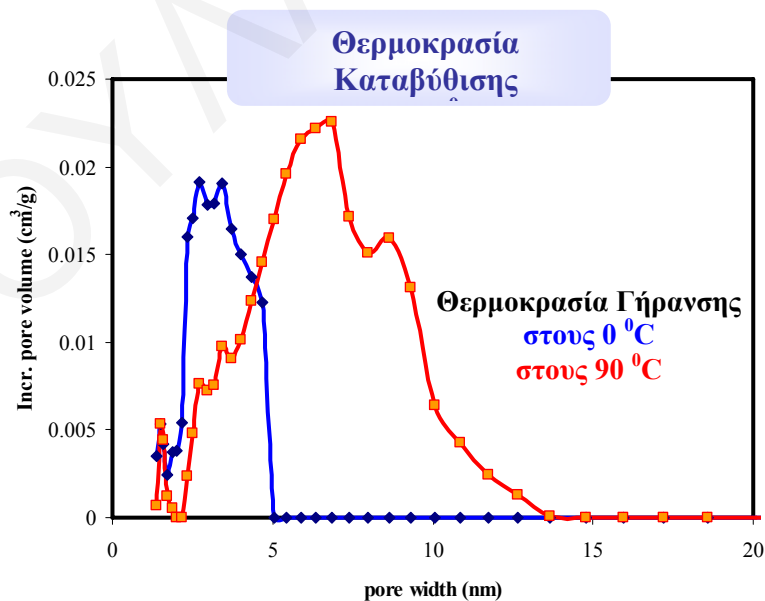
Κατά την προσθήκη αλκοόλης και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκαν βελτιωμένες επιφανειακές ιδιότητες (ειδική επιφάνεια), όπως ήταν αναμενόμενο σύμφωνα με την προηγούμενη μελέτη.

Τα στερεά που προκύπτουν με τη μη-ισόθερμη καταβύθιση παρουσιάζουν ένα αξιόλογο ποσοστό μικροπόρων τόσο με τη χρήση του νερού όσο και με τη χρήση της μεθανόλης (πίνακας 4.1.4).

Πίνακας 4.1.4: Αποτελέσματα % μικροπορώδους περιοχής για τις διάφορες θερμοκρασίες καταβύθισης για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης για τα στερεά CeO₂

| Θερμοκρασία Καταβύθισης (°C) | % Μικροπορώδη Περιοχή | |
|---------------------------------|---|------------------|
| | 10%CH ₃ OH-90%H ₂ O | H ₂ O |
| 2h 50 | 6-28 | 4-21 |
| 2h 70 | 2-29 | 3-32 |
| 2h 90 | 1-12 | 2-23 |

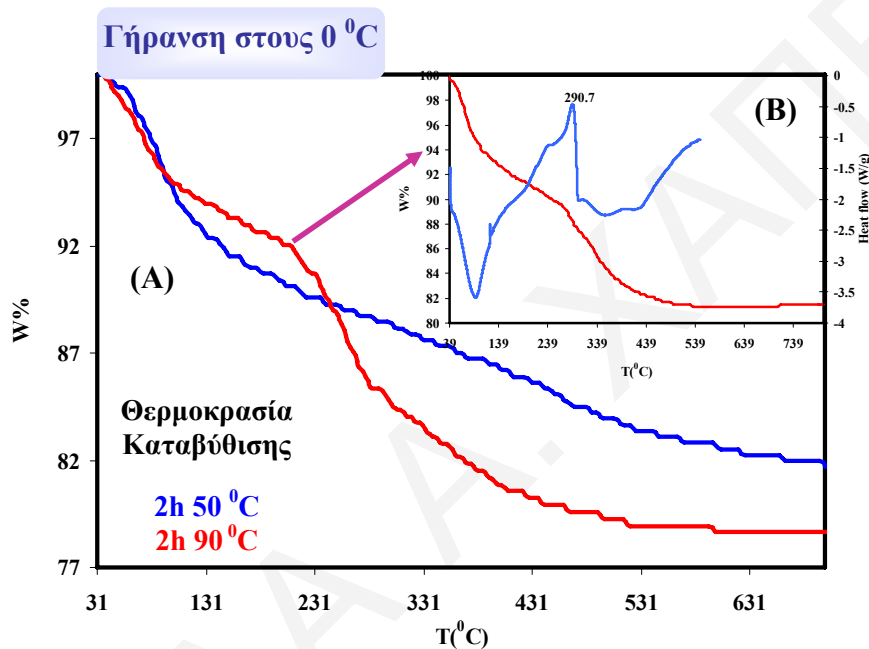
Κατά τη μελέτη αυτή παρατηρήθηκαν ότι τα μέγιστα ποσοστά μικροπορώδους παρουσιάζονται στις χαμηλές θερμοκρασίες γήρανσης (0 και 23 °C) για όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης. Σε αντίθεση με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μικροπορώδους περιοχής. Αυτό είναι ενδεικτικό και από τον τύπο της ισοθέμου προσρόφησης όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζεται μια ενδιάμεση ισόθεμος μεταξύ I και IV, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ξεκάθαρα τύπου IV.



Σχήμα 4.1.22 : Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων CeO₂ με θερμοκρασία καταβύθισης 2h 70 °C και γήρανση για 24h στους 0 °C και 90 °C

Κάτι το αξιοσημείωτο στη μελέτη της κατανομής μεγεθών πόρων είναι ότι με αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης παρατηρείται μετακίνηση της κατανομής σε μεγαλύτερες τιμές. Στο **σχήμα 4.1.22** όπου αναπαριστάται η κατανομή μεγέθους πόρων των στερεών CeO_2 που προήλθαν από τις δύο ακραίες τιμές θερμοκρασίας γήρανσης φαίνεται ξεκάθαρα η μετακίνηση αυτή αφού για γήρανση στους 0°C η κατανομή μεγεθών πόρων εστιάζεται στην περιοχή των 1.3-5 nm ενώ κατά τη γήρανση στους 90°C η περιοχή αυτή παρατηρείται μεταξύ 1.3 μέχρι 14 nm.

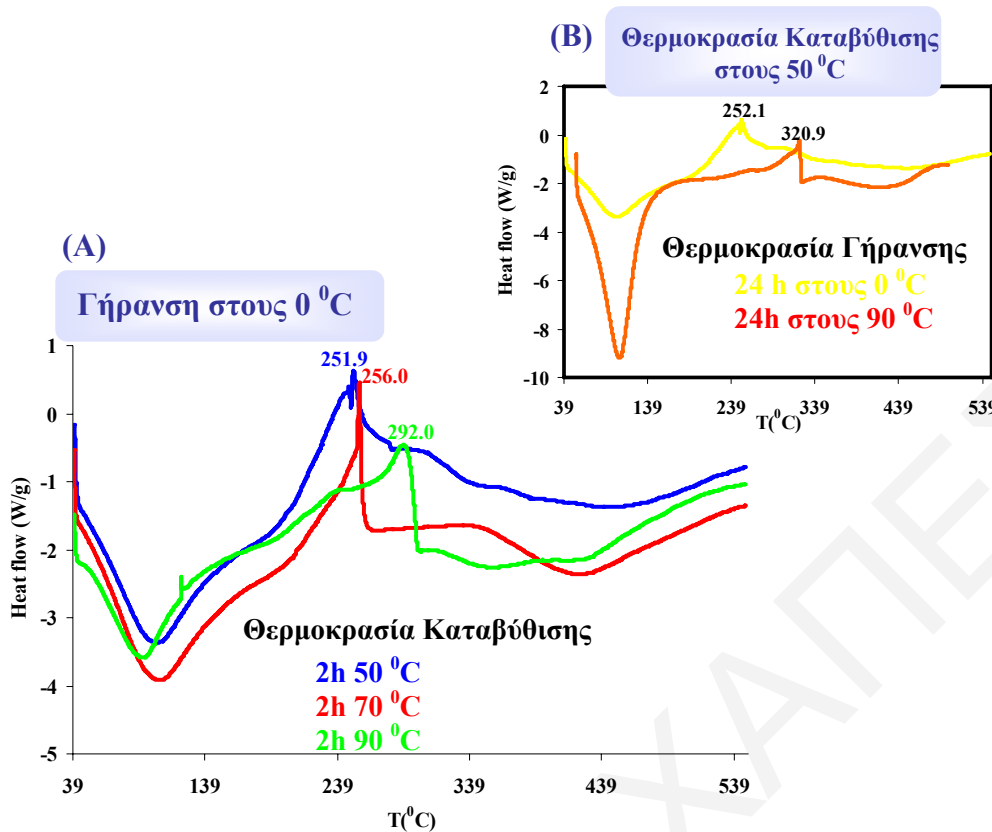
Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται ότι τα υλικά CeO_2 παρουσιάζουν ομοίμορφη συμπεριφορά όσον αφορά τη θερμική σταθερότητα (**σχήμα 4.1.23**).



Σχήμα 4.1.23 : (A) Θερμογραφήματα TGA για CeO_2 (H_2O) σε διάφορες θερμοκρασίες καταβύθισης (2h 50, 2h 90 $^\circ\text{C}$) σε σταθερή θερμοκρασία γήρανσης 0°C και (B) Συγκριτικό διάγραμμα DSC και TGA για το CeO_2 (2h 90 $^\circ\text{C}$ /24h 0 $^\circ\text{C}$)

Κατά τη μελέτη με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρατηρείται διαφορά στη θερμοκρασία που παρουσιάζεται η εξώθερμη κορυφή που ως γνωστό οφείλεται στη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση.

Τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης, όσο και η αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση της εξώθερμης κορυφής σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας (**σχήμα 4.1.23 (A)+(B)**). Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνεται, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ή γήρανσης δεν ευνοεί τη μετατροπή σε κρυσταλλική φάση. Η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στις περιπτώσεις χρήσης αλκοόλης και συγκεκριμένα με 10% CH_3OH -90% H_2O , με τη διαφορά ότι παρουσιάζεται και μια δεύτερη εξώθερμη κορυφή που ως γνωστό οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους.



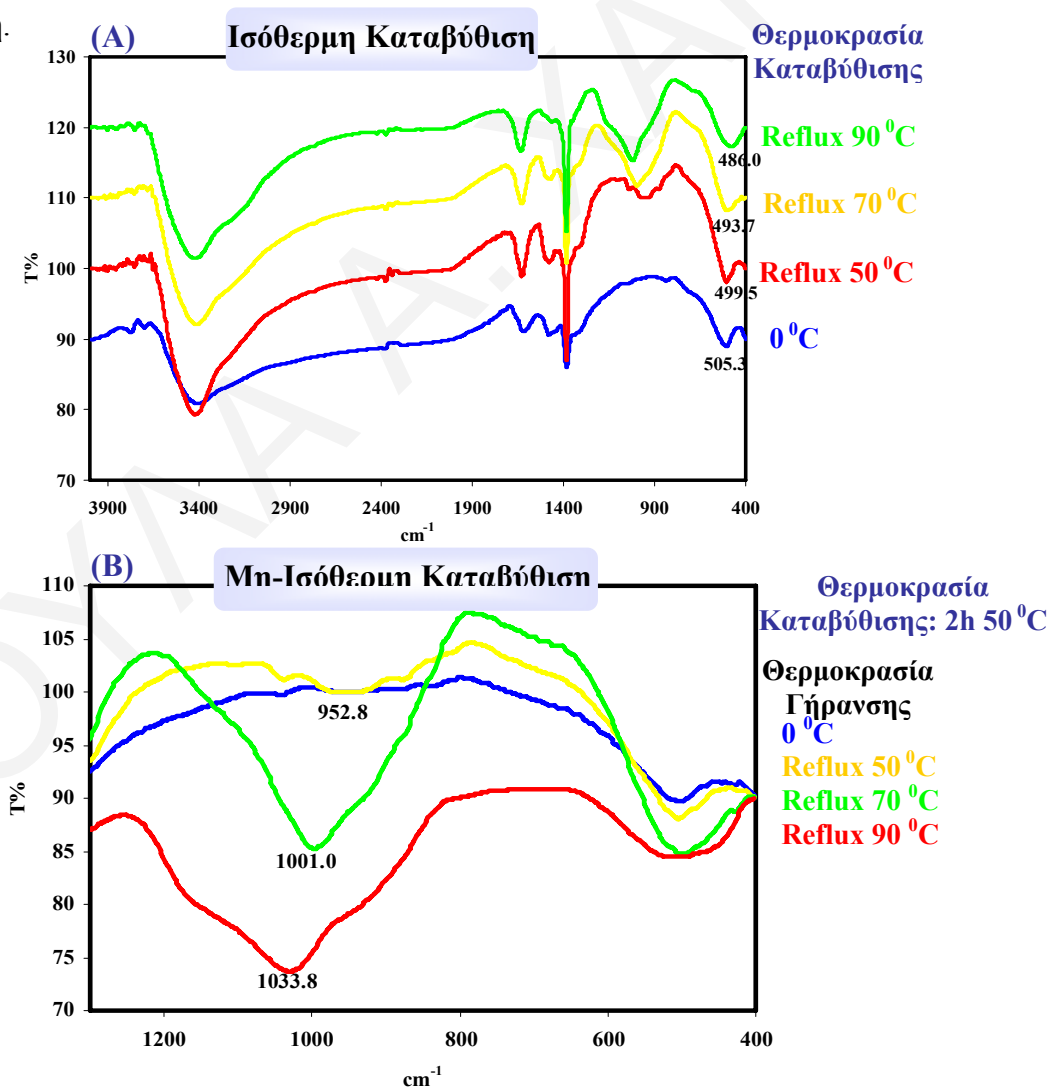
Σχήμα 4.1.24: Διαγράμματα DSC για (A) δείγματα που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες καταβύθισης και σταθερή θερμοκρασία γήρανσης (0 °C) και (B) δείγματα με σταθερή τη θερμοκρασία καταβύθισης (50 °C) και διαφορετική θερμοκρασία γήρανσης

Από τη μελέτη της μη-ισόθερμης καταβύθισης για την παρασκευή των υλικών CeO₂ συμπεραίνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης στερεών συμβάλλει στη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων. Τα στερεά που προκύπτουν παρουσιάζουν αυξημένη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με το CeO₂ που προκύπτει με την απλή διαδικασία καταβύθισης χωρίς τη χρήση θερμοκρασίας. Από τη συγκεκριμένη μελέτη τα στερεά CeO₂ παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ποσότητα μικροπόρων. Συγκεκριμένα τα στερεά που παρασκευάστηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία γήρανσης, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ποσότητα μικροπόρων ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζεται μειωμένη η μικροπορώδης περιοχή. Η χρήση διαλύτη τις περισσότερες φορές ευνοεί τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων αφού παρατηρείται μια συνεργιστική δράση της θερμοκρασίας καταβύθισης, γήρανσης και της αλκοόλης. Παρόλα αυτά για την περαιτέρω μελέτη των υλικών αυτών πρέπει να μελετηθεί η μορφολογία των υλικών και πως επηρεάζεται τόσο κατά την προσθήκη αλκοόλης όσο και κατά την επίδραση της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης. Ως γνωστό η διαδικασία της καταβύθισης περιλαμβάνει τρία στάδια: (α) χημική αντίδραση, (β) πυρηνογένεση και (γ) ανάπτυξη κρυστάλλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα τρία αυτά στάδια είναι πολύ γρήγορα, έτσι τα στάδια ανάμειξης έχουν μεγάλη επίδραση πάνω στο μέγεθος του σωματιδίου του προϊόντος και στην κατανομή τους [36]. Η προσθήκη αλκοόλης ή και η χρήση θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης έχουν ως

αποτέλεσμα να αυξάνεται η ταχύτητα της πυρηνογένεσης με αποτέλεσμα την παρασκευή υλικών που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και κατ' επέκταση μεγάλες επιφάνειες με στενή κατανομή πόρων.

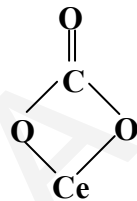
4.2.2 Ισόθερμη Καταβύθιση

Για την μελέτη της ισόθερμης καταβύθισης των στερεών CeO_2 παρασκευάστηκαν δείγματα σε σταθερή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της καταβύθισης και γήρανσης δηλαδή σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης. Παρασκευάστηκαν δείγματα CeO_2 στη θερμοκρασία δωματίου (23°C), στους 50 , 70 και 90°C κάτω από συνθήκες απόσταξης με ολική επαναροή (reflux) καθώς και στη θερμοκρασία 0°C . Επίσης κατά την εργασία της ισόθερμης καταβύθισης μελετήθηκε παράλληλα η επίδραση του διαλύτη στις διάφορες ιδιότητες των στερεών αυτών. Η μελέτη αυτή έγινε για λόγους σύγκρισης με τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τη μη-ισόθερμη καταβύθιση.



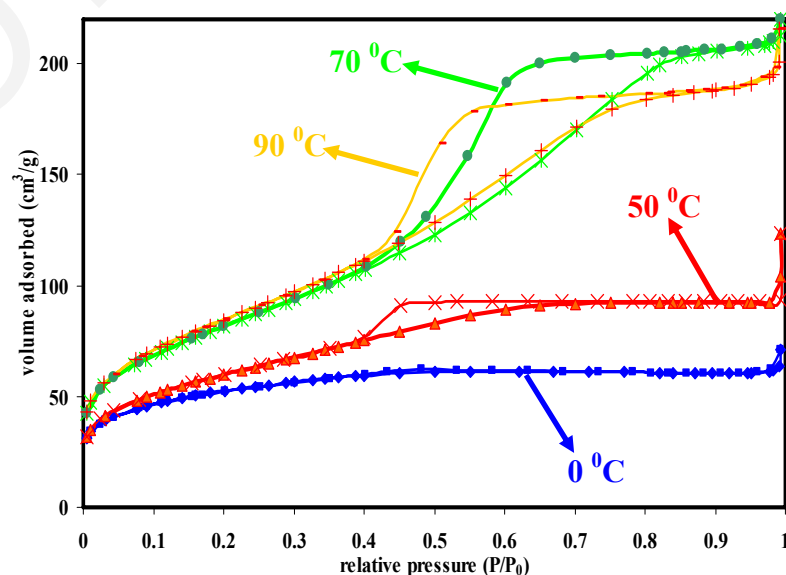
Σχήμα 4.1.25 : Φάσματα FTIR για τα CeO_2 που παρασκευάστηκαν (A) με ισόθερμη καταβύθιση και (B) μη-ισόθερμη καταβύθιση

Κατά τη μελέτη με XRD και με FTIR φαίνεται ότι η δομή του CeO_2 μένει αναλλοίωτη κατά την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης. Από τη μελέτη με φασματοσκοπία IR είναι ενδεικτική η κορυφή η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης Ce-O στους $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, καθώς και οι ταινίες που οφείλονται στην παρουσία νερού στο υλικό, η οποία επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της θερμικής ανάλυσης των στερεών αυτών (TGA, DSC). Από το φάσμα FTIR επίσης είναι ενδεικτική η παρουσία μια κορυφής που παρατηρείται μόνο στην περίπτωση όπου η γήρανση γίνεται κάτω από συνθήκες απόσταξης με ολική επαναροή (reflux) (σχήμα 4.1.25). Οι ταινίες αυτές βρίσκονται μεταξύ $1000\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$, η ένταση των οποίων εξαρτάται από την επιφάνεια των υλικών αυτών, με συνέπεια η ένταση τους να καθίσταται αυξημένη στις μεγαλύτερες επιφάνειες της δημήτρια και να ελαττώνεται μετά από πύρωση των υλικών αυτών [8]. Αυτές οι ταινίες πιθανόν να οφείλονται στο σχηματισμό διαφόρων ειδών ανθρακικών πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου, τα οποία αποσυντίθενται μετά από θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες [8, 37]. Η παρουσία ανθρακικών πιθανόν να οφείλεται στον εγκλεισμό του CO_2 του περιβάλλοντος στο σύστημα καταβύθισης κάτω από συνθήκες απόσταξης υπό επαναροή. Η πιθανή δομή με βάση την ταινία απορρόφησης που παρατηρείται είναι η εξής [17, 37]:



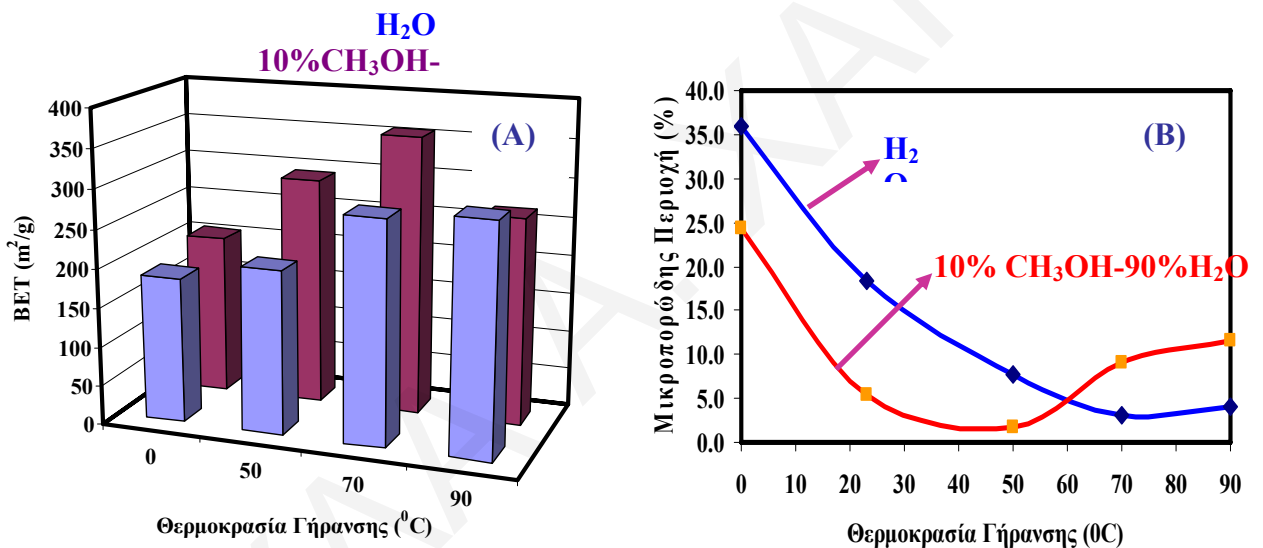
Λιδοντωτό

Κατά τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβαση στην κλασική ισόθερμη προσρόφησης N_2 τύπου IV, χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά (σχήμα 4.1.26). Αυτό επιβεβαιώνεται και από την κατανομή μεγέθων πόρων όπου παρατηρείται μια στενή κατανομή η οποία εστιάζεται στη μεσοπορώδη περιοχή.



Σχήμα 4.1.26: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 των στερεών CeO_2 που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη καταβύθιση

Από το συγκριτικό διάγραμμα της % περιοχής μικροπόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία γήρανσης κατά την ισόθερμη καταβύθιση παρατηρείται μια αυξημένη ποσότητα μικροπόρων σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ αυξάνοντας τη θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης η ποσότητα μειώνεται μέχρι το 2%. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα είδη ισόθερμων προσρόφησης N_2 που φαίνονται στο *σχήμα 4.1.26*. Η ίδια συμπεριφορά όπως προαναφέρθηκε παρατηρήθηκε και στα στερεά που προέκυψαν με μη-ισόθερμη καταβύθιση. Το αξιοσημείωτο είναι ότι με την προσθήκη αλκοόλης και συγκεκριμένα μεθανόλης παρατηρείται ομοιόμορφη συμπεριφορά με μειωμένο όμως το ποσοστό των μικροπόρων σε σύγκριση με τα στερεά που προέκυψαν με το νερό ως διαλύτη. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες 70 και 90 °C παρουσιάζεται διαφορετική εικόνα αφού παρατηρείται αύξηση ποσοστού μικροπόρων. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ξεκάθαρα η επίδραση του διαλύτη στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών ακόμα και στην ισόθερμη καταβύθιση (*σχήμα 4.1.27(B)*).

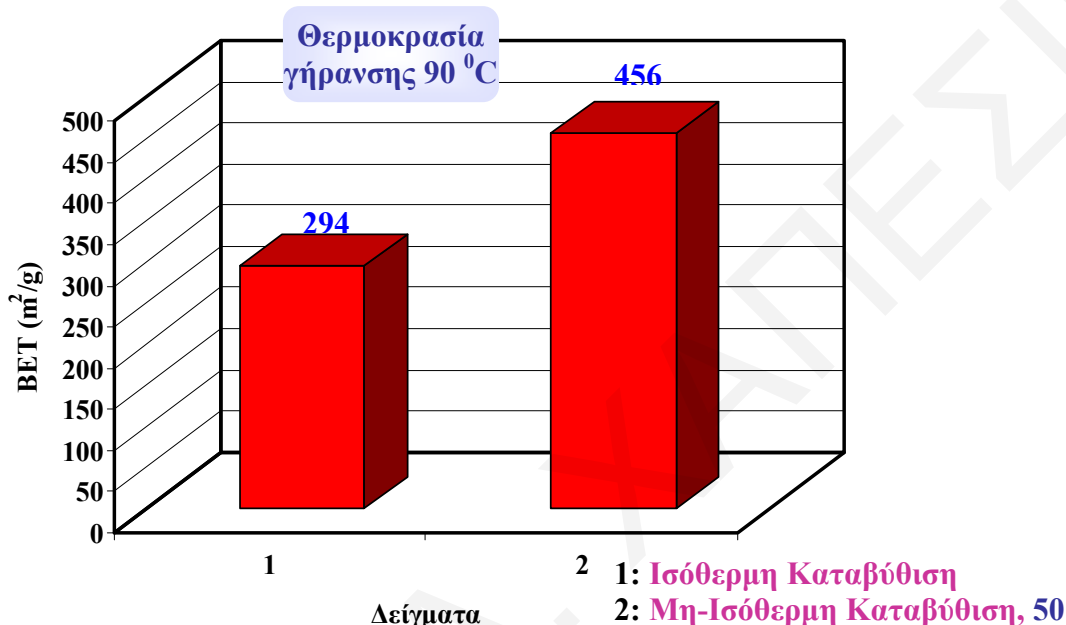


Σχήμα 4.1.27 : (A) Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία γήρανσης στην ισόθερμη καταβύθιση με τη χρήση νερού ή μεθανόλης ως διαλύτη (B) Συγκριτικό διάγραμμα της μικροπορώδους περιοχής με τη θερμοκρασία γήρανσης

Από τα το *σχήμα 4.1.27(A)* φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της επιφάνειας BET με αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης μέχρι ενός μεγίστου πέραν του οποίου μειώνεται. Κάτω από συνθήκες απόσταξης υπό επαναροή, όπως έχει αναφερθεί παρατηρείται διατήρηση του pH και έτσι διατήρηση του υπερκορεσμού σε μεγάλες τιμές με αποτέλεσμα η ταχύτητα πυρηνογένεσης να αυξάνει αφού ο υπερκορεσμός και η ταχύτητα είναι ευθέως ανάλογα μεγέθη. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης με συνέπεια το σχηματισμό μικρών σωματιδίων και στερεών με μεγαλύτερες επιφάνειες. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη και μη ισόθερμη

καταβύθιση παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές με τη χρήση διαφορετικών θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διαφορετική μορφολογία που προκύπτει με την επίδραση της θερμοκρασίας όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [34, 38].

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση φαίνεται ότι η αλλαγή της θερμοκρασία αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία γήρανσης ευνοεί την παρασκευή στερεών με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες.



Σχήμα 4.1.28: Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET για δείγματα που προέκυψαν με ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση

Ενδεικτικά φαίνεται στο συγκριτικό διάγραμμα στο *σχήμα 4.1.28* η μεγαλύτερη επιφάνεια του CeO₂ που παρασκευάστηκε με μη-ισόθερμη καταβύθιση σε σχέση με το υλικό που παρασκευάστηκε με ισόθερμη καταβύθιση.

Τα στερεά που παρασκευάζονται γενικά με τη χρήση θερμοκρασίας μεγαλύτερης από τη θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζουν καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες από το στερεό CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ομοιογενούς αλκαλικής καταβύθισης χωρίς τη χρήση θερμοκρασίας.

Σε όλα τα στερεά που παρασκευάστηκαν είτε με ισόθερμη καταβύθιση είτε με μη-ισόθερμη ή με την προσθήκη ή όχι αλκοόλης ως διαλύτη παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Ως γνωστό μια από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές των νανοπορώδων υλικών προέρχεται από την ικανότητα των νανοπόρων να αφήνουν εκλεκτικά κάποιες ουσίες να διέρχονται από μέσα. Η διαδικασία μεταφοράς μάζας διαμέσου των στερεών εξαρτάται από το μέγεθος του πόρου και την ομοιομορφία της πορώδους δομής [16].

Παρόλα αυτά θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των υλικών CeO₂ και για το πώς επηρεάζεται κατά την ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση, δηλαδή

με τη θερμοκρασία αλλά και με την προσθήκη αλκοόλης. Από τη μελέτη αυτή φάνηκε ξεκάθαρα ότι οι επιφανειακές ιδιότητες μεταβάλλονται και βελτιστοποιούνται με τη χρήση αλκοόλης και θερμοκρασίας αφού παρασκευάστηκαν στερεά με στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων και με μεγάλες επιφάνειες. Φάνηκε ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες σύνθεσης επηρεάζεται ο ρυθμός πυρηνογένεσης συναρτήσει του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Βιβλιογραφία

- [1] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 242 (2004) 61-69
- [2] J. Bai, Z. Xu, Y. Zheng, H. Yin, Mater. Lett. 60 (2006) 1287-1290
- [3] S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota O. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 3221-3224
- [4] D.-S. Bae, B. Lim, B.-I. Kim, K.-S. Han, Materials Letters 56 (2002) 610-613
- [5] N. Rane, H. Zou, G. Buelna, J. Y. S. Lin, Journal of Membrane Science 256 (2005) 89-97
- [6] N. Uekawa, M. Ueta, Y. J. Wu, K. Kakegawa, Chem. Lett. 8 (2002) 854
- [7] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, Chem. Mater. 9 (1997) 2676-2678
- [8] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Liorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. Catal. 178(1998) 299-308
- [9] J. Lu, Z. Z. Fang, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 842-847
- [10] X.-D. Zhou, W. Huebner, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3512-3514
- [11] L. Pautrot-d' Alençon, P. Barboux, J.-P. Boilot, J. Sol-Gel Sci. Techn. 39 (2006) 261-267
- [12] Y. He, B. Yang, G. Cheng, Mater. Lett. 57 (2003) 1880-1884
- [13] T. Masui, K. Fujiwara, K.-I. Machida, G.-Y. Adachi, Chem. Mater. 9 (1997) 2197-2204
- [14] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2462-68
- [15] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 34-42
- [16] M. M. Natile, G. Boccaletti, A. Glisenti, Chem. Mater. 17 (2005) 6272-6286
- [17] D. Andreescu, E. Matijević, D. V. Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 291(2006) 93-100
- [18] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 318-324
- [19] G. Jacobs, R. A. Keogh, B. H. Davis, J. Catal. 245 (2007) 324-335
- [20] J.-S. Lee, S.-C. Choi, Mater. Lett. 58 (2004) 390-393
- [21] M. A. Thundathil, W. Lai, L. Noailles, B. S. Dunn, S. Haile, J. Am. Ceram. Soc. 87(2004) 1442-1445
- [22] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, G. Du, B.-L. Su, Langmuir 21 (2005) 1132-1135
- [23] T. Premkumar, S. Govindarajan, A. E. Coles, C. A. Wight, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6126-6129
- [24] X. Yu, F. Li, X. Ye, X. Xin, J. Am. Ceram. Soc. 83(2000) 964-66
- [25] D. Zhang, H. Fu, L. Shi, J. Fang, Q. Li, W. Yu, Mater. Lett. xx(2006)xxx-xxx
- [26] H. Zhou, Y. S. Lin, N. Rane, T. He, Ind. Eng. Chem. Res 43 (2004) 3019-3025
- [27] B. Djuričić, S. Pickering, J. Eur. Cer. Soc. 19 (1999) 1925-1934
- [28] R. Kokkinofa, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 6233-6239
- [29] M.-S. Tsai, J. Cryst. Growth 274 (2005) 632-637
- [30] M. Hirano, E. Kato, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 777-780
- [31] P.-L. Chen, I.-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1577-1583
- [32] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane, T. He, Ind. Eng. Chem. Res. 43(2004) 3019-3025
- [33] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, Solid State Commun. 133 (2005) 593-598

- [34] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Ceram. Intern.* 31 (2005) 795-802
- [35] X.-D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3814-3816
- [36] X.-D. Zhou, W. Huebner, H. U. Anderson, *Chem. Mater.* 15 (2003) 378-382
- [37] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 439-522
- [38] H.-Y. Chang, H.-I. Chen, *J. Cryst. Growth* 283 (2005), 457-468

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΙΚΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ**ΟΞΕΙΔΙΩΝ Mn-Ce ($Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$, $x=0-1$)**

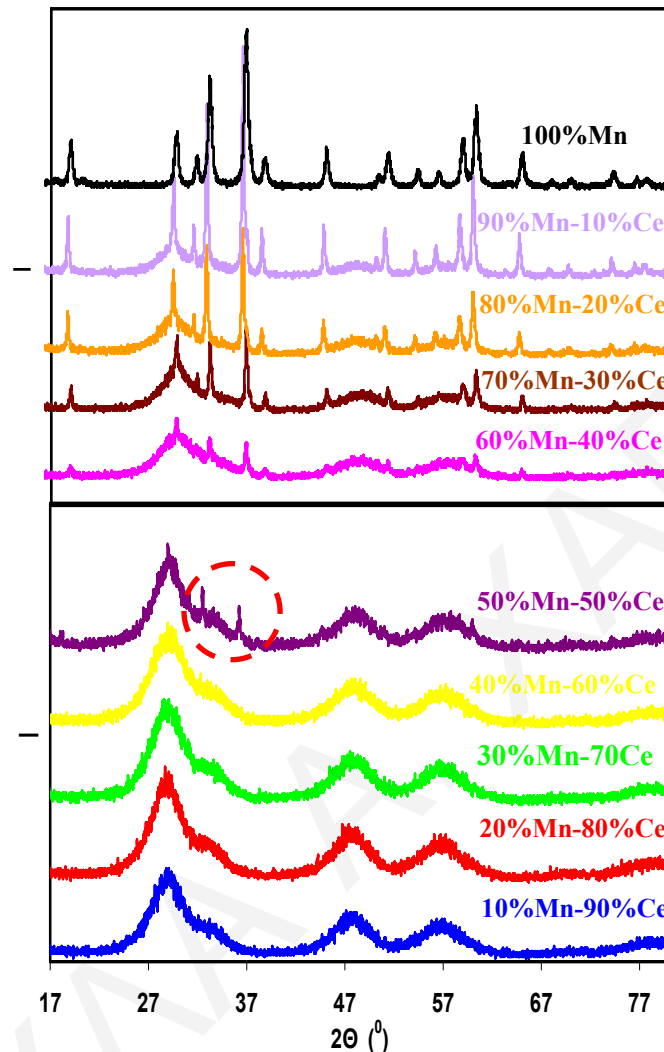
Το MnO_x-CeO_2 ως γνωστό είναι ένα μεικτό οξείδιο που μελετάται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων τόσο των οξειδίων του μαγγανίου όσο και του οξειδίου του δημητρίου. Προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξειδίου του δημητρίου έχει σημαντική επίδραση αξιοσημείωτα στην οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου. Η παρούσα διατριβή διαπραγματεύεται τη σύνθεση των μεικτών φάσεων Mn-Ce και τη μελέτη της δομής και της υφής τους.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε σύνθεση και μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου σε διάφορες αναλογίες μαγγανίου ($0.1 \leq x \leq 1$) καθώς και καθαρών οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου για λόγους σύγκρισης. Οι παράμετροι σύνθεσης που μελετήθηκαν συστηματικά είναι: **(α)** η επίδραση της χημικής σύστασης του μεικτού οξειδίου στις επιφανειακές ιδιότητες ($Mn_xCe_{1-x}O_2$ σε όλες τις αναλογίες μαγγανίου $0.1 \leq x \leq 1$), **(β)** η επίδραση του είδους του πρόδρομου άλατος μαγγανίου ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), **(γ)** η θερμοκρασία ξήρανσης και πύρωσης, **(δ)** το pH κατά τη σύνθεση του πορώδους στερεού, **(ε)** η συγκέντρωση των πρόδρομων ουσιών σε υδατικά τους διαλύματα (0.1M, 0.01M σε όλες τις αναλογίες Mn-Ce), **(στ)** η συγκέντρωση της βάσεως (δ/μα NH_4OH), **(ζ)** ο χρόνος γήρανσης και τέλος **(η)** η επίδραση του διαλύτη στα μεικτά οξείδια καθώς και **(θ)** η θερμοκρασία αντίδρασης και γήρανσης.

5.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μεικτών Οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ **5.1.1 Μελέτη της Δομής και Μορφολογίας**

Για την επίδραση της χημικής σύστασης του μεικτού οξειδίου στις δομικές και επιφανειακές ιδιότητες του, παρασκευάστηκαν διάφορα μεικτά οξείδια, $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ σε διάφορες αναλογίες από $0.1 \leq x \leq 1$ και στη συνέχεια έγινε μελέτη της δομής και μορφολογίας τους, μέτρηση ειδικών επιφανειών τους και τέλος μελέτη της θερμικής σταθερότητας τους. Επίσης εκτός από τη μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του μεικτού οξειδίου μαγγανίου-δημητρίου, μελετήθηκε για όλη τη σειρά δειγμάτων η αλλαγή του πρόδρομου άλατος μαγγανίου αλλά και η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος των πρόδρομων κατιόντων.

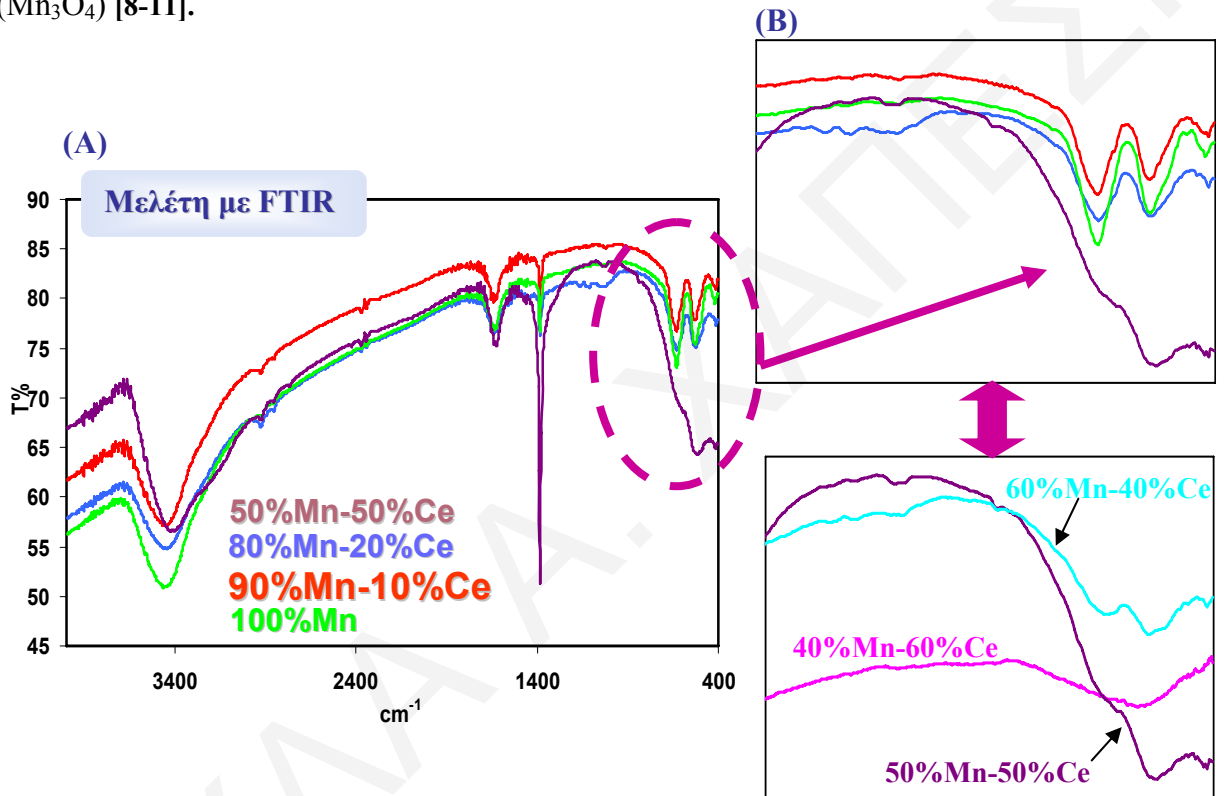
Για τη μελέτη της δομής των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου τα στερεά αυτά μελετήθηκαν με XRD καθώς και με FTIR.



Σχήμα 5.1.1: Διαγράμματα XRD των μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$ σε όλες τις αναλογίες μαγγανίου ($0 \leq x \leq 1$)

Κατά τη μελέτη των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X στο *σχήμα 5.1.1*, στα μεικτά οξείδια με χαμηλές περιεκτικότητες σε Mn παρατηρούνται μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στη κυβική δομή τύπου φθορίτη χαρακτηριστική του CeO_2 αποδεικνύοντας το σχηματισμό μιας μόνο κρυσταλλικής φάσης [1, 2]. Τα στερεά με κυβική δομή τύπου φθορίτη, που είναι η δομή του οξειδίου του δημητρίου σχηματίζονται σε συγκεντρώσεις $x \leq 0.4$. Περαιτέρω υποκατάσταση με μαγγάνιο οδηγεί στο διαχωρισμό κρυσταλλικών φάσεων [3]. Η δεύτερη κρυσταλλική φάση που σχηματίζεται και οφείλεται στο μαγγάνιο με βάση τη βιβλιογραφία βρέθηκε ότι είναι η φάση του Mn_3O_4 [4]. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για τα στερεά με μεγαλύτερη συγκέντρωση από 50%Mn φαίνεται ξεκάθαρα, η συνύπαρξη δύο κρυσταλλικών φάσεων του $Mn_3O_4(Mn^{II}Mn_2^{III}O_4)$ [4-7] μαζί με CeO_2 [3].

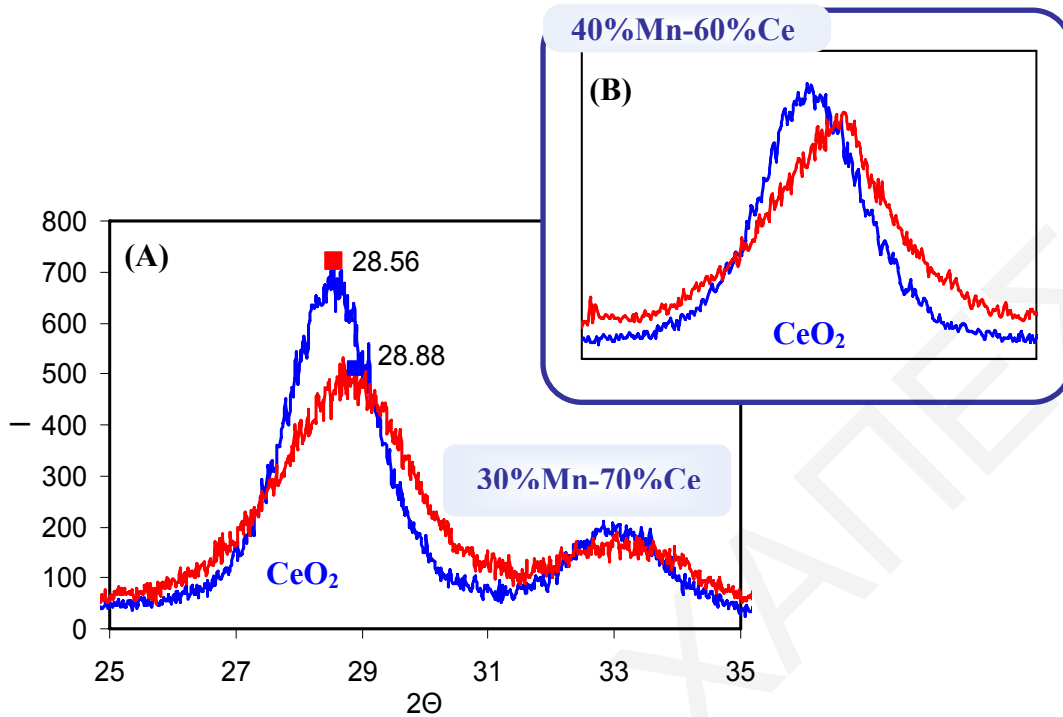
Ο σχηματισμός της δεύτερης κρυσταλλικής φάσης εκτός από αυτή του CeO_2 σε μεγάλες συγκεντρώσεις Mn επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα FTIR. Ενδεικτικό είναι ότι σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 40% Mn παρατηρείται η εμφάνιση των τριών χαρακτηριστικών κορυφών μεταξύ $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού Mn-O, απόδειξη της ύπαρξης του οξειδίου του Mn όπως αποδείχθηκε με το XRD (Σχήμα 5.1.2). Η εμφάνιση των τριών αυτών κορυφών επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά αφού κορυφές στους 630 , 530 και 410 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές για τη δομή του αουσμανίτη (Mn_3O_4) [8-11].



Σχήμα 5.1.2: (Α) Φάσματα FTIR των μεικτών οξειδίων μαγγανίου-δημητρίου με συγκέντρωση $\geq 50\%$ Mn και (Β) μεγέθυνση των φασμάτων στην περιοχή $450\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα XRD του καθαρού CeO_2 με τα στερεά που παρασκευάστηκαν με συγκεντρώσεις $\leq 40\%$ Mn παρατηρήθηκε μετακίνηση των χαρακτηριστικών κορυφών του οξειδίου του δημητρίου σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ [2]. Αυτό επιδεικνύει την παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής του τύπου φθορίτη. Η παραμόρφωση αυτή οφείλεται στη συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου που επέρχεται με μερική αντικατάσταση του μεγαλύτερου κατιόντος που είναι το Ce^{4+} (0.94 nm) με ένα μικρότερο κατιόν που είναι το Mn^{3+} (0.66 nm) [12] στη δομή του φθορίτη. Γενικά ο σχηματισμός υποκατεστημένων στερεών διαλυμάτων δεν ευνοείται για τέτοια συστήματα λόγω της μεγάλης διαφοράς στην ιοντική ακτίνα [12]. Παρόλα αυτά η αντικατάσταση του

Ce^{4+} από το Mn^{3+} είναι δυνατή αφού υπάρχει κρυσταλλική ομοιότητα μεταξύ τους, και συνεπώς σχηματισμός στερεού διαλύματος (σχήμα 5.1.3) [12-17].



Σχήμα 5.1.3: Διαγράμματα μεγέθυνσης XRD για τα μεικτά οξείδια (A) $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ και (B) $Mn_{0.4}Ce_{0.6}O_2$

Η αντικατάσταση των κατιόντων δημητρίου από τα κατιόντα μαγγανίου, δηλαδή ο σχηματισμός στερεού διαλύματος επιβεβαιώνεται από την μικρή μείωση που παρατηρείται στις τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων [12, 16] που υπολογίστηκαν με τη χρήση της σχέσης του Bragg στον πίνακα 5.1.1.

Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα επιφάνειας BET, μέγεθος κρυσταλλίτη και ενδοατομικών αποστάσεων $Mn_xCe_{1-x}O_2$ ($x \leq 0.4$)

| Δείγματα | BET (m ² /g) | L _{XRD} (nm) | d(nm) |
|--|-------------------------|-----------------------|-------|
| CeO ₂ | 164 | 3.2 | 0.618 |
| Mn _{0.1} Ce _{0.9} O ₂ | 186 | 2.4 | 0.614 |
| Mn _{0.2} Ce _{0.8} O ₂ | 225 | 2.3 | 0.614 |
| Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ | 341 | 2.3 | 0.615 |
| Mn _{0.4} Ce _{0.6} O ₂ | 291 | 2.2 | 0.613 |

Από τον πίνακα 5.1.1 παρατηρείται ότι με την εισαγωγή ετεροατόμου στο πλέγμα CeO₂ και με το σχηματισμό του στερεού διαλύματος επέρχεται αύξηση της επιφάνειας BET και συνεπώς μείωση του μεγέθους του κρυσταλλίτη [2, 16]. Η εισαγωγή του Mn στη δομή του CeO₂ έχει ως απότοκο τη μικρή παραμόρφωση της, και συνεπώς τη βελτίωση των

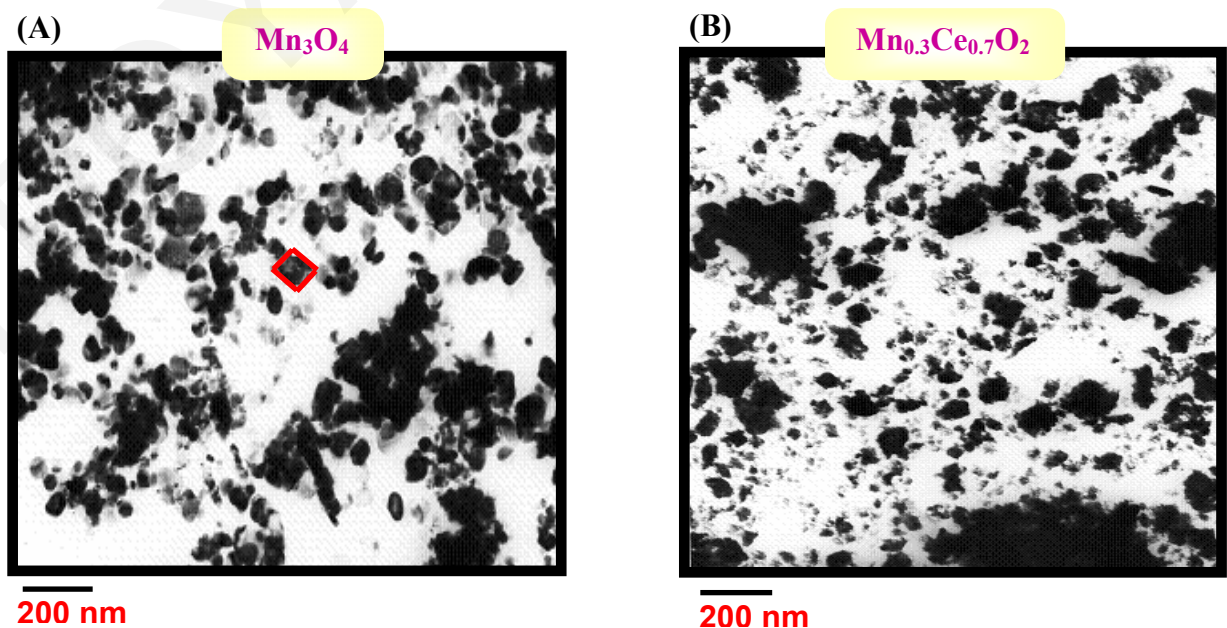
επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών που είναι και το ζητούμενο στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία.

Οι μετρήσεις της επιφάνειας BET επιβεβαιώνονται, από τα φάσματα XRD αφού με μείωση της επιφάνειας του στερεού οι κορυφές σταδιακά γίνονται πιο οξείες, ενδεικτικό του πιο κρυσταλλικού στερεού. Σε αντίθεση όταν το στερεό έχει μεγάλη επιφάνεια τότε οι κορυφές στο XRD είναι ευρείες και μικρής έντασης. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και με την τεχνική TEM που φαίνεται ξεκάθαρα ότι το μεικτό οξείδιο με τη μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσιάζει πολύ μικρότερα σωματίδια σε σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του μαγγανίου που παρουσιάζει μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτες με μεγαλύτερα συσσωματώματα και κατά συνέπεια μικρότερη επιφάνεια (*Πίνακας 5.1.2*).

Πίνακας 5.1.2: Αποτελέσματα μεγέθους σωματιδίων με τις τεχνικές XRD και TEM

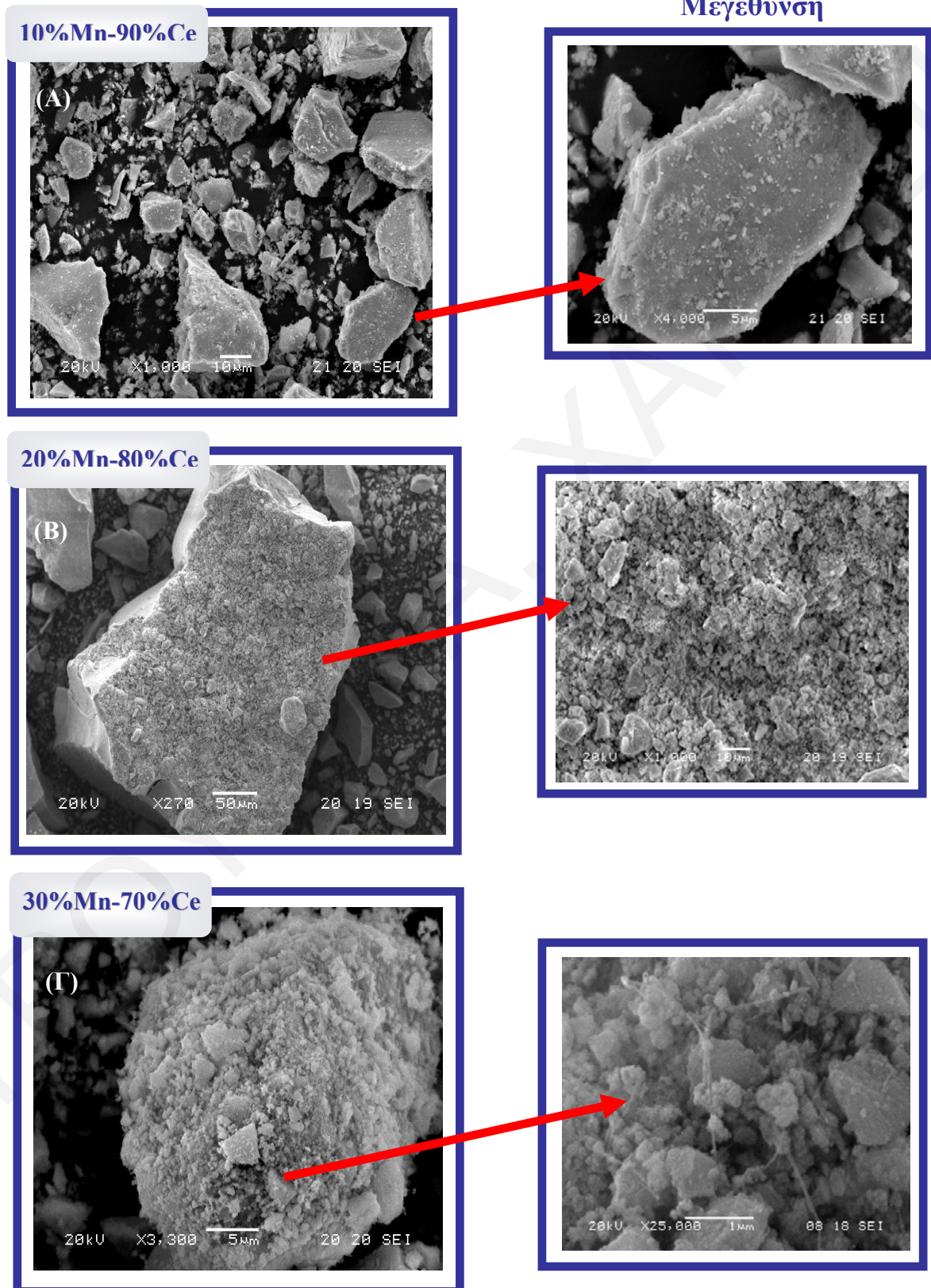
| Δείγματα | BET (m ² /g) | L _{TEM} (nm) | L _{XRD} (nm) |
|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Mn ₃ O ₄ | 19 | 33.3 | 30.4 |
| Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ | 174 | 3.0 | 3.2 |

Από τις φωτογραφίες TEM στο *σχήμα 5.1.4* παρατηρείται ότι το καθαρό οξείδιο αποτελείται από πολύ μεγαλύτερα και ευδιάκριτα σωματίδια σχήματος τετραγώνου [18]. Σε αντίθεση το μεικτό οξείδιο παρουσιάζει πολύ μικρά σωματίδια που σχεδόν δεν είναι διακριτά. Εκτός από αυτό, και στα δύο δείγματα παρατηρείται δημιουργία κάποιων συσσωματωμάτων. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται με τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων τόσο με την τεχνική XRD όσο και με το TEM (*πίνακα 5.1.2*). Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι οι τιμές του μεγέθους των σωματιδίων βρίσκονται σε συμφωνία και με τις δύο τεχνικές.



Σχήμα 5.1.4: Φωτογραφίες TEM (A) Mn₃O₄, (B) Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂

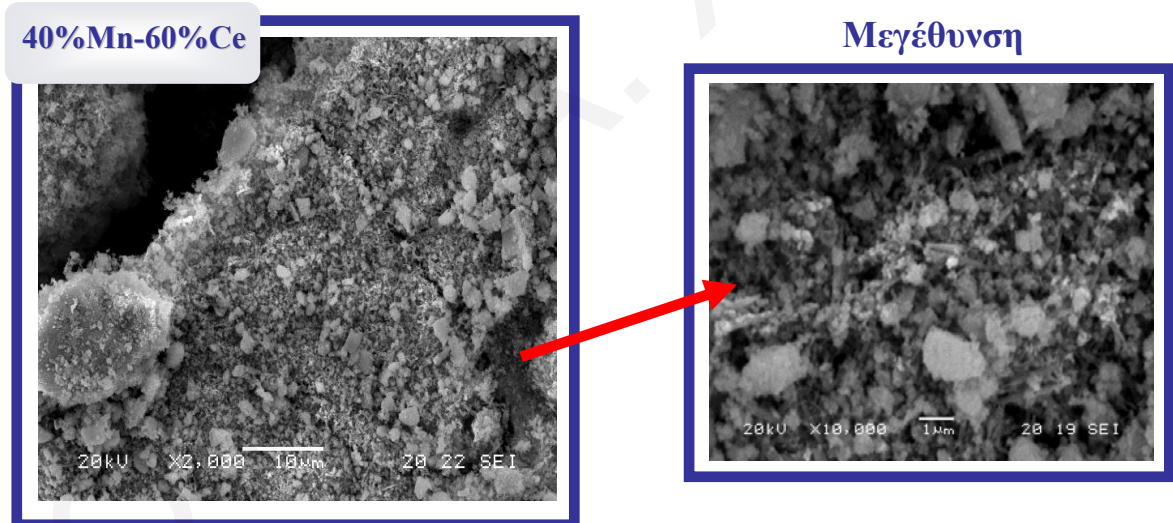
Όπως φάνηκε, με την αύξηση της σύστασης σε μαγγάνιο στο μεικτό οξείδιο παρατηρείται αλλαγή στη δομή των στερεών με το σχηματισμό δύο κρυσταλλικών φάσεων, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός στερεού διαλύματος.



Σχήμα 5.1.5: Εικόνες SEM για τα μεικτά οξείδια Mn-Ce (A) 10%Mn-90%Ce (B) 20%Mn-80%Ce, (Γ) 30%Mn-70%Ce

Αφού μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης του Mn στη δομή των στερεών, στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της στην μορφολογία.

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης μαγγανίου στη μορφολογία των στερεών μεικτών οξειδίων πάρθηκαν εικόνες SEM. Από τις εικόνες που παρουσιάζονται στο **σχήμα 5.1.5** είναι ενδεικτική η επίδραση της συγκέντρωσης Mn στη μορφολογία. Στα στερεά με μικρή ποσότητα μαγγανίου παρατηρείται μια εντελώς διαφορετική μορφολογία σε σύγκριση με τα στερεά που περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα Mn. Στο μεικτό οξείδιο με τη μικρότερη ποσότητα μαγγανίου 10%Mn-90%Ce παρατηρούνται καλοσχηματισμένα σωματίδια με σχεδόν λείες επιφάνειες. Σε αντίθεση με μικρή αύξηση μαγγανίου παρατηρούνται πάλι καλοσχηματισμένα σωματίδια με ευδιάκριτες αιχμές αλλά με ετερογενή επιφάνεια. Αυξάνοντας ακόμη περισσότερο την ποσότητα Mn στα μεικτά οξείδια αλλάζει εντελώς η εικόνα. Στο στερεό 30%Mn-70%Ce παρατηρούνται σφαιρικά ετερογενή σωματίδια όπου σχηματίστηκαν από συσσωμάτωση μικρότερων ανομοιογενών σωματιδίων. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στο συγκεκριμένο στερεό παρατηρείται ο σχηματισμός ράβδων μαζί με τα μικρά σχεδόν σφαιρικά σωματίδια.

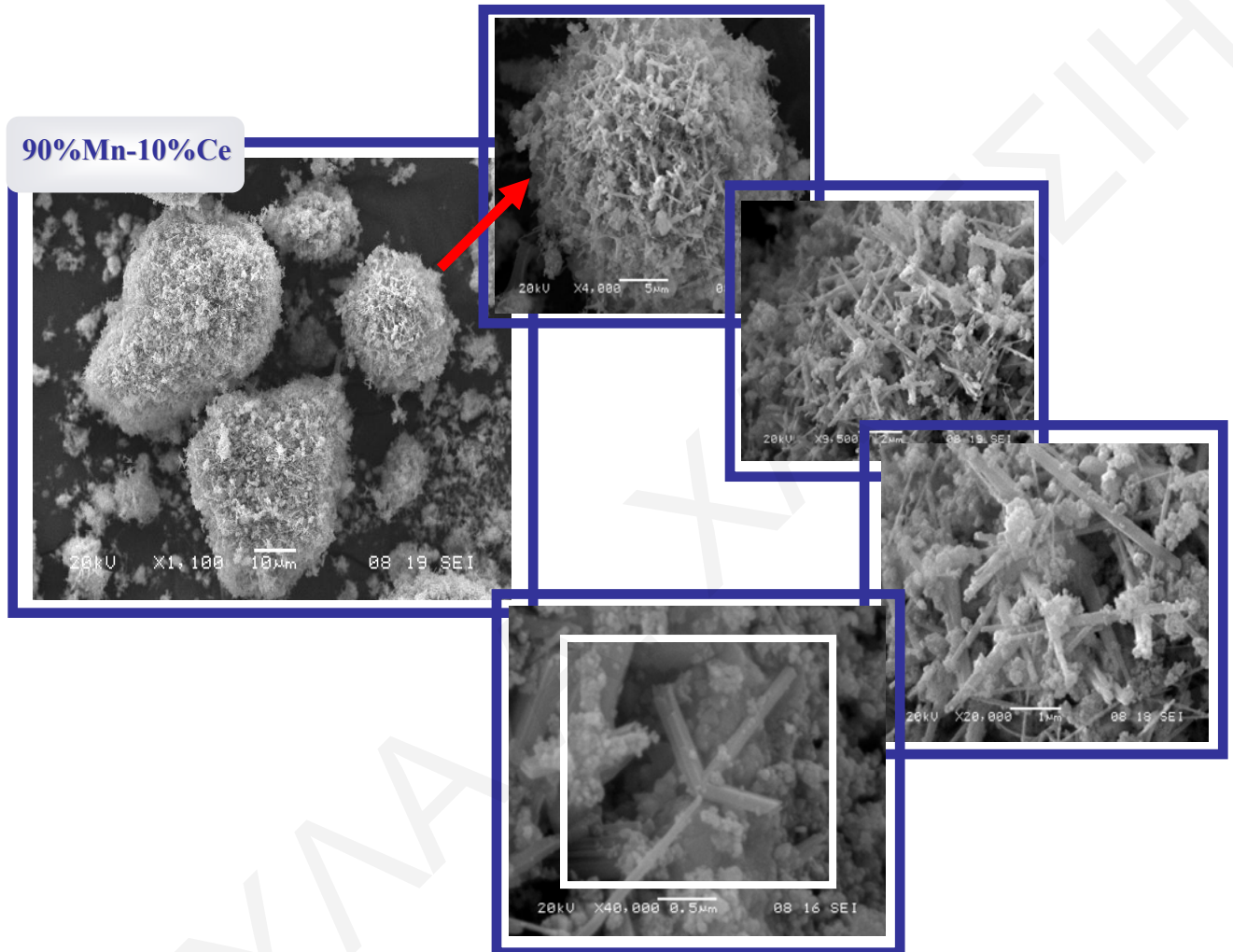


Σχήμα 5.1.6: Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο 40%Mn-60%Ce

Σε ακόμα μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου η ετερογένεια του στερεού μεγαλώνει αφού παρατηρούνται μεγάλα σωματίδια που σχηματίζονται από συσσωματωμένα μικρότερα σφαιρικά σωματίδια, ενώ παρατηρείται επίσης αυξημένη παραγωγή ραβδών ενδεικτικό το πως επηρεάζει η αύξηση της ποσότητας μαγγανίου στη μορφολογία του μεικτού οξειδίου (**Σχήμα 5.1.6**).

Η μορφολογία τροποποιείται ακόμα περισσότερο στο στερεό που παρασκευάστηκε με τη μεγαλύτερη ποσότητα σε μαγγάνιο (90%Mn-10%Ce). Στο συγκεκριμένο στερεό

παρατηρείται ο σχηματισμός ομοιόμορφων σφαιρικών σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών που αποτελούνται από ράβδους. Σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις εκτός από τις ράβδους παρατηρούνται μικρά σφαιρικά σωματίδια που βρίσκονται συσσωματωμένα μαζί με τις ράβδους (Σχήμα 5.1.7).



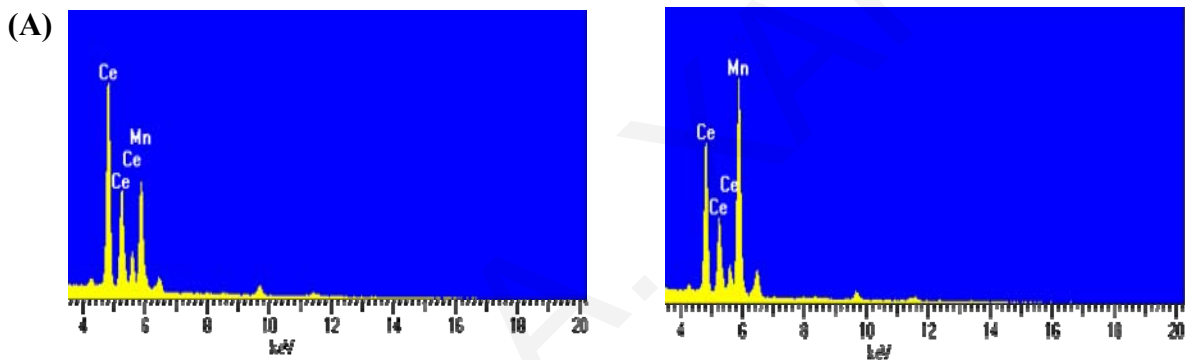
Σχήμα 5.1.7: Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο 90%Mn-10%Ce

Κατά τη μελέτη των στερεών με EDX (πίνακας 5.1.3) παρατηρήθηκε συμφωνία μεταξύ των θεωρητικών υπολογισμών για την αναλογία Ce και Mn στα στερεά που παρασκευάστηκαν σε σχέση με αυτά που υπολογίστηκαν με την τεχνική αυτή. Από τον πίνακα 5.1.3 είναι ενδεικτική η απόκλιση των τιμών % Ce και Mn μόνο για το δείγμα 40%Mn-60%Ce όπου παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή για το ποσοστό μαγγανίου σε σύγκριση με το δημήτριο σε αντίθεση με το θεωρητικό υπολογισμό.

Πίνακας 5.1.3: Χημική Σύσταση των μεικτών οξειδίων Mn και Ce

| Δείγματα | Αποτελέσματα EDX | |
|-------------|------------------|-----|
| | %Mn | %Ce |
| 10%Mn-90%Ce | 10 | 90 |
| 20%Mn-80%Ce | 21 | 79 |
| 30%Mn-70%Ce | 35 | 65 |
| 40%Mn-60%Ce | 53 | 47 |
| 90%Mn-10%Ce | 92 | 8 |

Αυτή η απόκλιση, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο στερεό δεν παρουσιάζει ομοιόμορφη μορφολογία αφού είναι εμφανής η παρουσία ράβδων στο δείγμα. Ανάλογα δηλαδή από το σημείο που λαμβάνονται οι μετρήσεις EDX παρατηρείται είτε μεγαλύτερη ποσότητα μαγγανίου σε σχέση με το δημήτριο είτε μικρότερη (σχήμα 5.1.8).



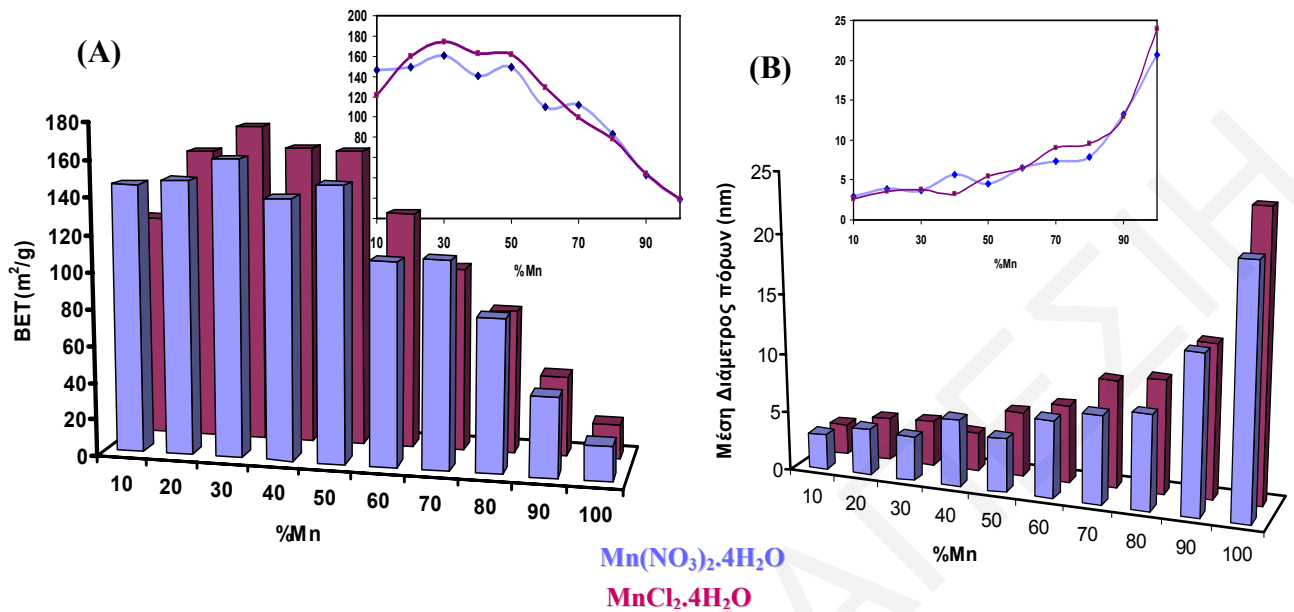
Σχήμα 5.1.8: Ανάλυση EDXS του μεικτού οξειδίου 40%Mn-60%Ce για (A) πολυκρυσταλλικό υλικό (γενική) και (B) συγκεκριμένο σημείο που περιλαμβάνει ράβδους

5.1.2 Μελέτη των Επιφανειακών Ιδιοτήτων

Πέραν από τη μελέτη της σύστασης Mn στα μεικτά οξείδια, μελετήθηκε επίσης η επίδραση του είδους του πρόδρομου άλατος του μαγγανίου. Στο σχήμα 5.1.9 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET (m^2/g) και της μέσης διαμέτρου των πόρων σε σχέση με τη συγκέντρωση Mn και για τις δύο σειρές μεικτών οξειδίων με διαφορετικό πρόδρομο άλας Mn. Κατά τη μελέτη αυτή δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη επίδραση στις ιδιότητες αυτές με την αλλαγή του πρόδρομου άλατος μαγγανίου. Αντίθετα, παρατηρείται αξιοσημείωτη επίδραση του ποσοστού μαγγανίου στις δύο αυτές επιφανειακές ιδιότητες [3].

Η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνει μονοτονικά με αύξηση της σύστασης σε μαγγάνιο μέχρι τη μέγιστη τιμή που λαμβάνεται στο καθαρό Mn_3O_4 , ενώ το εμβαδό της επιφάνειας παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση μέχρι ενός μεγίστου που αντιστοιχεί στο μεικτό οξείδιο $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ όπου και παρατηρείται και το μέγιστο εμβαδό ($174 m^2/g$ και $162 m^2/g$ για το $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ και $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ αντίστοιχα), ενώ μετέπειτα μια συνεχής μείωση

μέχρι το καθαρό οξείδιο μαγγανίου που παρουσιάζει και το μικρότερο εμβαδό ($19 \text{ m}^2/\text{g}$) [3, 13].



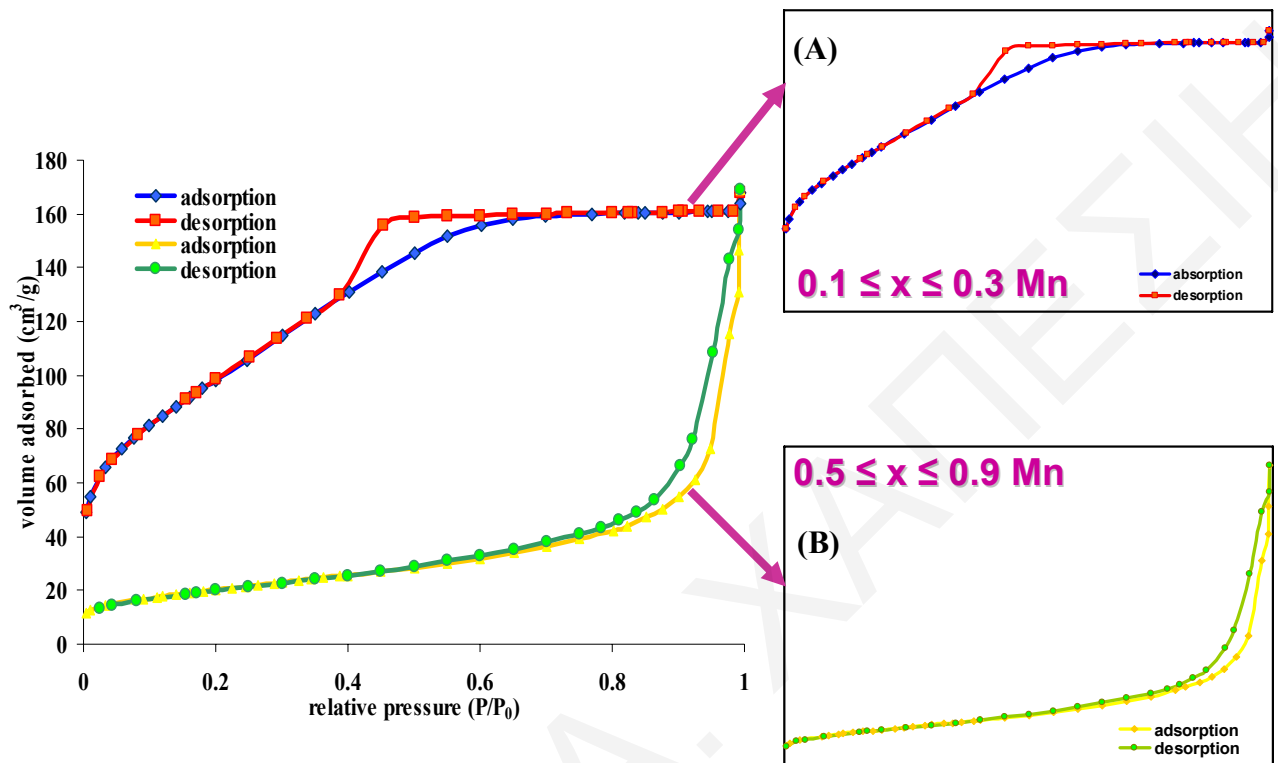
Σχήμα 5.1.9 : Συγκριτικά διαγράμματα μελέτης επίδρασης του πρόδρομου άλατος μαγγανίου (A) της επιφάνειας BET σε σχέση με %Mn και (B) της μέσης διαμέτρου πόρων σε σχέση με %Mn

Με προσθήκη μικρής ποσότητας μαγγανίου παρατηρείται αύξηση της επιφάνειας σε σύγκριση με την καθαρή δημήτρια [3]. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό στερεού διαλύματος, ενώ στα στερεά με μεγαλύτερη συγκέντρωση μαγγανίου επέρχεται μείωση λόγω σχηματισμού δύο κρυσταλλικών φάσεων.

Δύο είδη διαφορετικών ισόθερμων προσρόφησης παρουσιάστηκαν στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία όπως φαίνεται στο **σχήμα 5.1.10**: για χαμηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου (10 μέχρι 30%), είναι ενδεικτική η ισόθερμος τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 δείχνοντας ότι τα στερεά αυτά περιέχουν πραγματικούς μεσοπόρους μη ομοιόμορφου σχήματος που μοιάζουν με σχήμα μελανοδοχείου [19], ενώ σε υψηλότερες συστάσεις (50 μέχρι 90%), παρατηρείται ισόθερμος τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 αποδεικνύοντας ότι τα στερεά αυτά περιέχουν ψευδομεσοπόρους δηλαδή πόρους σχήματος σχισμής που σχηματίζονται λόγω σχηματισμού χαλαρών συσσωματωμάτων [3].

Αυτές οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη μελέτη ισόθερμων προσρόφησης N_2 βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μελέτης της δομής και μορφολογίας με περίθλαση ακτινών-X και SEM, αντίστοιχα. Όπως προαναφέρθηκε σε συγκεντρώσεις μαγγανίου μεγαλύτερες από 50% παρατηρείται ο σχηματισμός δεύτερης κρυσταλλικής φάσης που αποδίδεται στο σχηματισμό οξειδίου του μαγγανίου, ενώ η μορφολογία αλλάζει με την παρατήρηση σχηματισμού ράβδων (ή πρισματικοί κρύσταλλοι). Πράγματι ο

σηματισμός δεύτερης κρυσταλλικής φάσης προκαλεί τη μετατροπή της ισόθερμης προσρόφησης τύπου IV σε τύπου II η οποία είναι χαρακτηριστική για τα οξειδία των μεταβατικών μετάλλων και συγκεκριμένα των MnO_x [3].

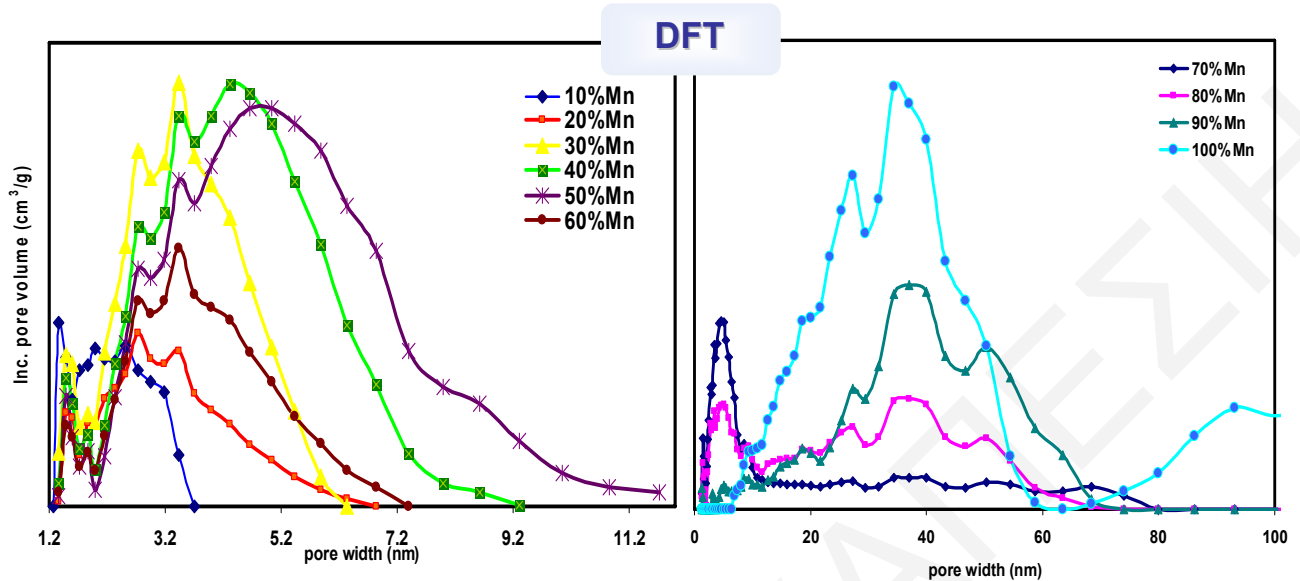


Σχήμα 5.1.10: Διαγράμματα Ισόθερμων Προσρόφησης N_2 για μεικτά οξειδία Mn-Ce για (A) $0.1 \leq x \leq 0.3 Mn$ και (B) $0.5 \leq x \leq 0.9 Mn$

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κατανομή μεγεθών πόρων η οποία είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τις διάφορες εφαρμογές που βρίσκουν τα συγκεκριμένα στερεά. Κατά τη μελέτη της κατανομής μεγεθών πόρων με τη μέθοδο DFT όπως φαίνεται από το **σχήμα 5.1.11** παρατηρήθηκε μετακίνηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων σε μεγαλύτερες τιμές με αύξηση της σύστασης σε μαγγάνιο στο μεικτό οξείδιο του μαγγανίου.

Πράγματι, μέχρι το μεικτό οξείδιο με 60%Mn-40%Ce παρατηρείται μια στενή κατανομή από 1.2-12nm, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η κατανομή μεγέθους μετακινείται προς τη μακροπορώδη περιοχή και εστιάζεται από 2nm μέχρι 80 nm. Το αξιοσημείωτο είναι ότι το καθαρό οξείδιο μαγγανίου παρουσιάζει κατανομή μεγέθους πόρων από περίπου 10-60 nm ενώ τα μεικτά οξειδία με μικρή ποσότητα δημητρίου παρουσιάζουν και κατανομή στην περιοχή κάτω από 10 nm η οποία αποδίδεται στο CeO_2 . Με βάση τη συγκεκριμένη μελέτη μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι με αύξηση του ποσοστού μαγγανίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κατανομής μεγέθους πόρων.

Μελέτη Κατανομής Μεγεθών Πόρων

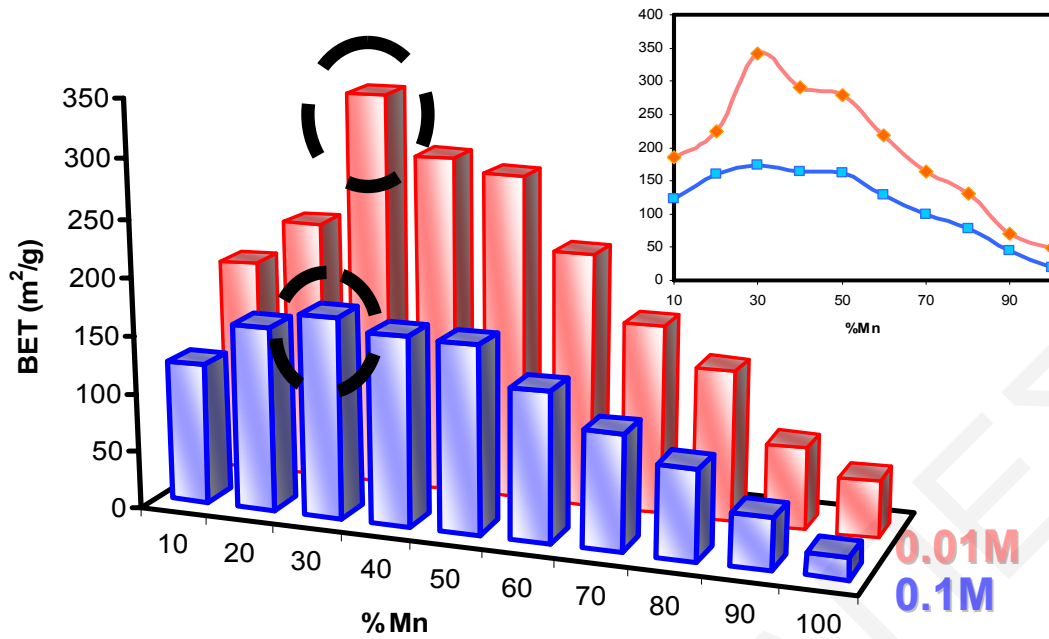


Σχήμα 5.1.11 : Μελέτη της κατανομής μεγεθών πόρων των μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$

Αφού μελετήθηκε η επίδραση του πρόδρομου άλατος του μαγγανίου και της σύστασης του μαγγανίου στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών, έγινε επίσης μελέτη της επίδρασης των συγκεντρώσεων των πρόδρομων αλάτων για όλη τη σειρά των δειγμάτων. Για τη συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν δείγματα με συγκέντρωση πρόδρομων αλάτων Mn και Ce 0.1M και 0.01M.

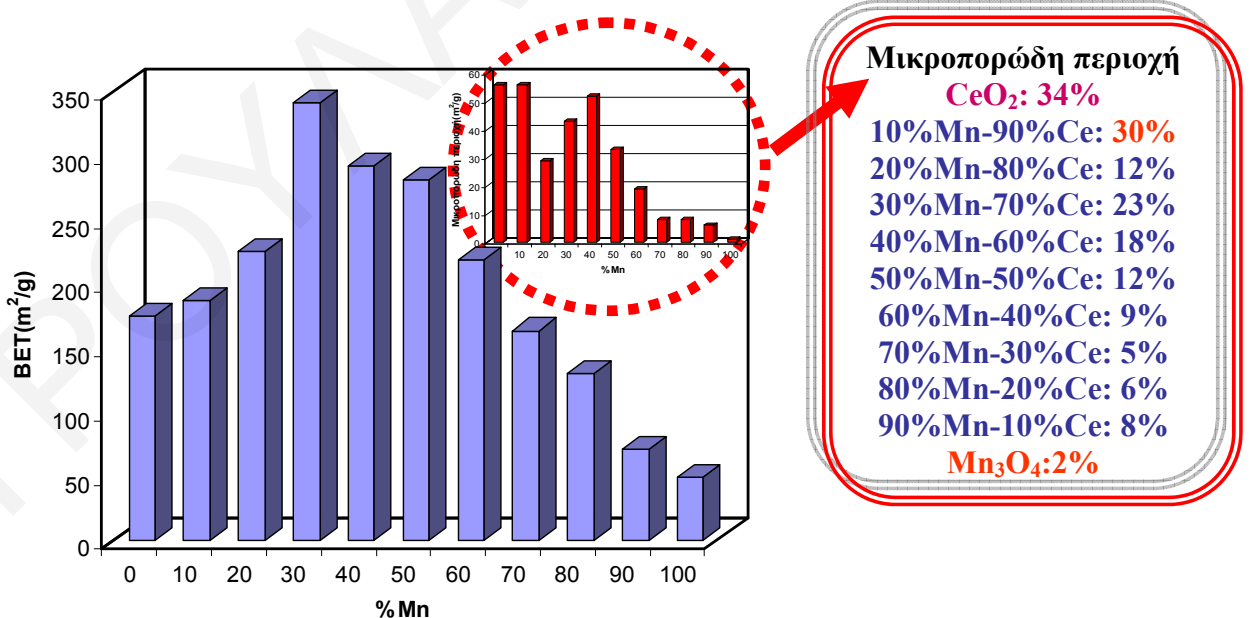
Από το συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET σε σχέση με το ποσοστό μαγγανίου στο *σχήμα 5.1.12* για τις δύο συγκεντρώσεις όπως ήταν αναμενόμενο τα στερεά με μικρότερη συγκέντρωση παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφάνεια. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα XRD όπου εμφανίζονται πιο ευρείες κορυφές σε σχέση με το μεικτό οξείδιο με μεγαλύτερη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος των κατιόντων. Αυτό οφείλεται στο ότι, στα πιο αραιωμένα διαλύματα λόγω της διαφορετικής πυκνότητας φορτίου στην επιφάνεια υπάρχει σχηματισμός μικρότερων σωματιδίων σε σχέση με τα πυκνότερα διαλύματα που επέρχεται μεγαλύτερη συσσωμάτωση.

Η συμπεριφορά των μεικτών οξειδίων ως προς την επίδραση της επιφάνειας σε σχέση με τη σύσταση του μαγγανίου και στις δύο συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος είναι η ίδια. Και στις δύο συγκεντρώσεις το μέγιστο εμβαδό επιφάνειας παρουσιάζει το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ ενώ το στερεό που προήλθε από η μικρότερη συγκέντρωση 0.01M παρουσιάζει σχεδόν διπλάσιο εμβαδό επιφάνειας BET ($341 \text{ m}^2/\text{g}$).



Σχήμα 5.1.12 : Συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET σε σχέση με τη σύσταση μαγγανίου στα μεικτά οξειδία για τις δύο συγκεντρώσεις 0.1M και 0.01M

Το αξιοσημείωτο στη μελέτη αυτή, είναι η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού μικροπορώδους περιοχής που παρουσιάζεται στα δείγματα με τη μικρότερη συγκέντρωση υδατικών διαλυμάτων των κατιόντων. Από το *σχήμα 5.1.13* παρατηρείται μια συνεχής μείωση της μικροπορώδους περιοχής με αύξηση του ποσοστού μαγγανίου μέχρι το καθαρό Mn_3O_4 που παρουσιάζει και τη μικρότερη μικροπορώδη περιοχή.



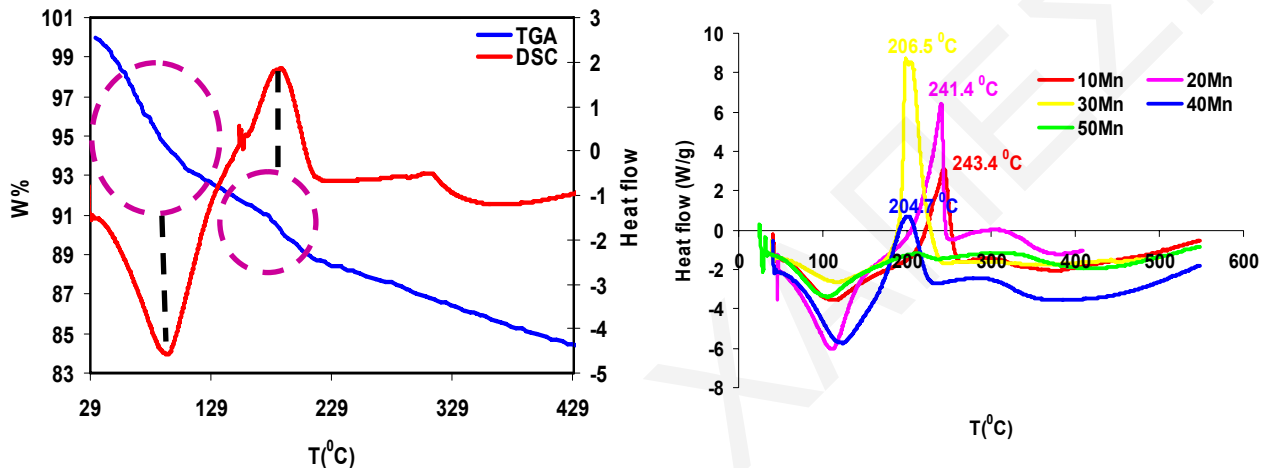
Σχήμα 5.1.13 : Διάγραμμα επιφάνειας BET και μικροπορώδους περιοχής σε σχέση με %Mn

Σε αντίθεση, το CeO_2 παρουσιάζει μια αρκετά μεγάλη περιοχή μικροπόρων γύρω στο 34%. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, η μικροπορώδης περιοχή που παρουσιάζεται στα

οξειδία με μικρές συγκεντρώσεις μαγγανίου δηλαδή στα σχηματιζόμενα στερεά διαλύματα οφείλεται κυρίως στο οξείδιο του δημητρίου.

5.1.3 Μελέτη θερμικής Σταθερότητας

Αφού μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης σε Mn στη δομή, στη μορφολογία και στις επιφανειακές ιδιότητες των μεικτών οξειδίων, το ζητούμενο ήταν η μελέτη της επίδρασης του, στη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών.

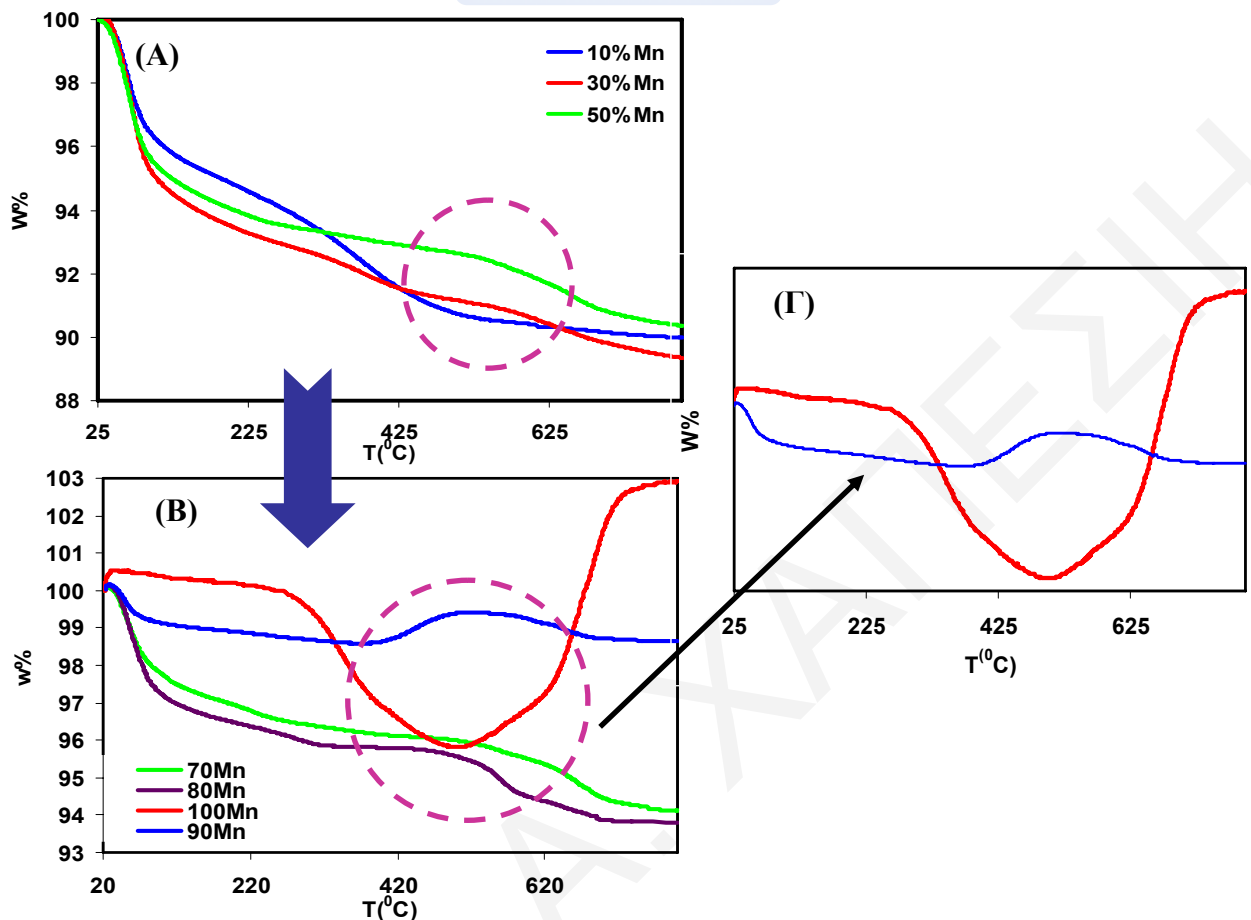


Σχήμα 5.1.14 : Διαγράμματα TGA και DSC των μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$

Στο *σχήμα 5.1.14* δίνονται τα διαγράμματα TGA και DSC για τη σειρά των μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$. Από τη συγκεκριμένη μελέτη φαίνεται μια αρχική απώλεια βάρους στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 30 μέχρι τους 160 °C που αντιστοιχεί σε μια ενδόθερμη κορυφή στο DSC και οφείλεται στην απομάκρυνση ροφημένου νερού. Η δεύτερη απώλεια βάρους παρατηρείται σε θερμοκρασιακό εύρος από 203 μέχρι 245 °C και αντιστοιχεί σε μια εξώθερμη κορυφή που οφείλεται στη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση. Το αξιοσημείωτο κατά τη μελέτη αυτή με DSC, είναι ότι κατά την προσθήκη μαγγανίου παρατηρείται μετακίνηση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με βάση αυτή την παρατήρηση εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη μαγγανίου στο οξείδιο δημητρίου ευνοεί τη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση.

Στο *σχήμα 5.1.15 (A, B)* φαίνονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μεικτών οξειδίων Mn-Ce. Στα μεικτά οξείδια με μικρή συγκέντρωση μαγγανίου παρατηρείται μια συνεχής μείωση βάρους. Σε αντίθεση στα στερεά με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 40%Mn όπου όπως είναι γνωστό από τη πιο πάνω μελέτη, επέρχεται σχηματισμός της δεύτερης κρυσταλλικής φάσης, Mn_3O_4 παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους ~ 400 °C μέχρι τους 700 °C μια μικρή αύξηση του βάρους η οποία γίνεται πιο ευδιάκριτη με αύξηση του ποσοστού μαγγανίου.

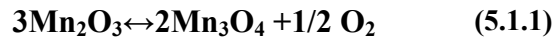
Διαγράμματα TGA



Σχήμα 5.1.15: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης των μεικτών οξειδίων Mn-Ce (A) στερεά με χαμηλή συγκέντρωση Mn (B) στερεά με χαμηλή συγκέντρωση Mn και (Γ) στερεά Mn₃O₄ και 90%Mn-10%Ce

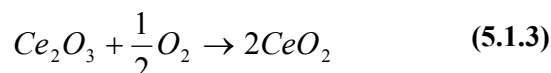
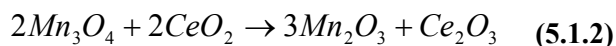
Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται δύο θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας βάρους, η πρώτη από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 120 °C περίπου, που οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά ροφημένου νερού, ενώ η δεύτερη περιοχή από τους 120 °C μέχρι τους 340 °C όπου αποδίδεται στην απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου νερού. Η ύπαρξη μορίων νερού στα στερεά αυτά αποδεικνύεται από τα φάσματα FTIR ($3400, 1632 \text{ cm}^{-1}$). Σε αντίθεση με τα μεικτά οξείδια με χαμηλή συγκέντρωση μαγγανίου, το καθαρό οξείδιο του μαγγανίου όπως και το μεικτό οξείδιο του Mn-Ce [Mn/Ce(90/10)] παρουσιάζουν αύξηση του βάρους σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 500 μέχρι 740 °C για το καθαρό οξείδιο του μαγγανίου ($\Delta W \sim (+3\%)$) [4] και από τους 410 μέχρι 530 °C για το μεικτό οξείδιο Mn-Ce [Mn/Ce(90/10)]. Η αύξηση βάρους που παρατηρείται στη συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή αντιστοιχεί στο σχηματισμό και ανάπτυξη της κρυσταλλικής φάσης, Mn₂O₃. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται και βιβλιογραφικά αφού σύμφωνα με τον Imamura και τους συνεργάτες του το σθένος Mn στο στερεό Mn(100) αυξάνει κατά δύο βήματα. Σε θερμοκρασία 377 °C το σθένος του Mn αυξάνει από 2.8 σε 3.0 και πάνω από 600 °C γίνεται

3.2 [20]. Η αύξηση αυτή του σθένους όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά συμπίπτει με την αύξηση του βάρους λόγω του σχηματισμού Mn_2O_3 [4, 21]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πέραν από τους $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μείωση του βάρους και επανασχηματισμός του Mn_3O_4 (Mn^{II} , Mn^{III}) [4, 21].



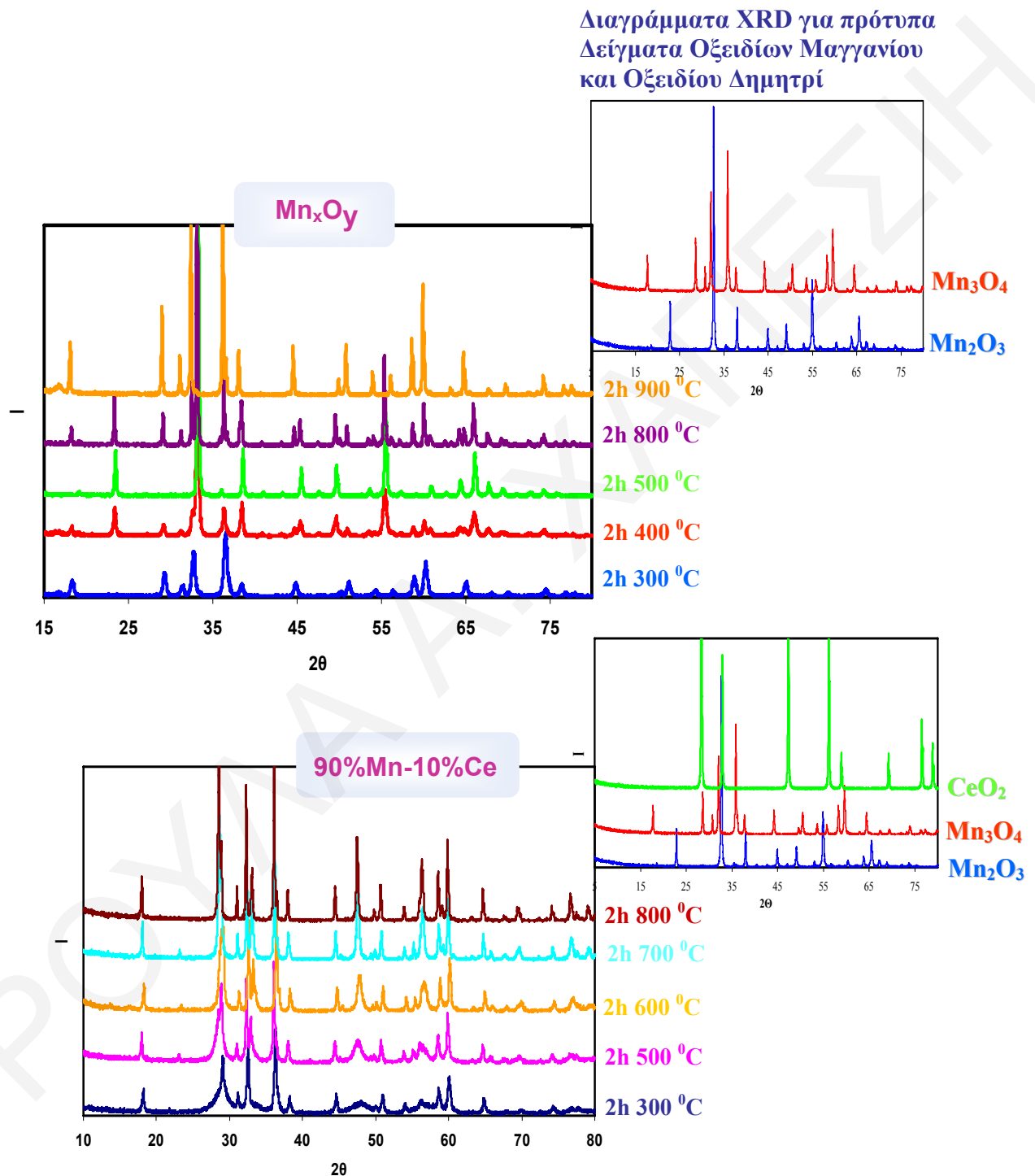
Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν για τη θερμική σταθερότητα από τη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία, βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία αφού και στη συγκεκριμένη περίπτωση στο καθαρό οξείδιο μαγγανίου, παρατηρείται αύξηση βάρους λόγω ρόφησης οξυγόνου αυξάνοντας την οξειδωτική κατάσταση από 2.8 μέχρι 3.0, όπου αντιστοιχεί στην αλλαγή φάσης από Mn_3O_4 σε Mn_2O_3 [3-5, 8], ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης σε 3.2, η οποία συνοδεύεται από απώλεια βάρους. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ανάλογα με τη θερμική επεξεργασία του οξειδίου του μαγγανίου σχηματίζονται και τα ανάλογα οξείδια Mn [8, 22].

Η διαφορά θερμοκρασίας όπου παρατηρείται μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης στο μεικτό οξείδιο υποδηλώνει την παρουσία των ιόντων δημητρίου μέσα στη φάση του Mn_3O_4 [3]. Το Mn_3O_4 περιλαμβάνει ιόντα μαγγανίου με οξειδωτικές καταστάσεις +2 και +3, ενώ το Mn_2O_3 μόνο την οξειδωτική κατάσταση +3. Στο καθαρό οξείδιο του μαγγανίου η οξείδωση συμβαίνει με απορρόφηση οξυγόνου, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση βάρους που παρατηρείται στο θερμογράφημα TGA. Επίσης στο μεικτό οξείδιο, η οξείδωση του Mn(II) σε Mn(III) μπορεί να οδηγηθεί από την αναγωγή των ιόντων Ce(IV) σε Ce(III), ως αποτέλεσμα της λήψης οξυγόνου που συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία, φτάνοντας στην ισορροπία [3]. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη συνύπαρξη των τριών φάσεων CeO_2 , Mn_3O_4 και Mn_2O_3 (μελέτη με XRD) στο μεικτό οξείδιο αφού παρατηρείται ταυτόχρονη οξείδωση του μαγγανίου και αναγωγή δημητρίου καθώς και το αντίστροφο [15].



Τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης εκτός από τη βιβλιογραφία επιβεβαιώθηκαν και με πειράματα μελέτης της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης. Από τα διαγράμματα XRD στο *σχήμα 5.1.16* παρατηρείται μια διαφορετική εικόνα του καθαρού οξειδίου του μαγγανίου, Mn_3O_4 από το μεικτό οξείδιο Mn:Ce (90:10) όπου παρουσιάζεται συνύπαρξη δύο φάσεων Mn_3O_4 και CeO_2 . Αρχικά όπως και στη μελέτη με TGA φαίνεται ότι μικρή ποσότητα δημητρίου έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της θερμικής

σταθερότητας σε σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του μαγγανίου αφού η μετατροπή της μορφής του αουσμανίτη σε Mn_2O_3 παρατηρείται στους $400\text{ }^{\circ}C$ σε αντίθεση με το μεικτό οξείδιο όπου η μετατροπή αυτή παρατηρείται στους $500\text{ }^{\circ}C$ (σχήμα 5.1.16) [20].



Σχήμα 5.1.16 : Διαγράμματα XRD για τα Mn_3O_4 και 90%Mn-10%Ce σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης

Από τον *πίνακα 5.1.4* φαίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης. Το αξιοσημείωτο που επιδεικνύεται από τη μελέτη αυτή είναι ότι

στην περίπτωση του μεικτού οξειδίου παρατηρείται συνύπαρξη των φάσεων του Mn, Mn₃O₄ και Mn₂O₃.

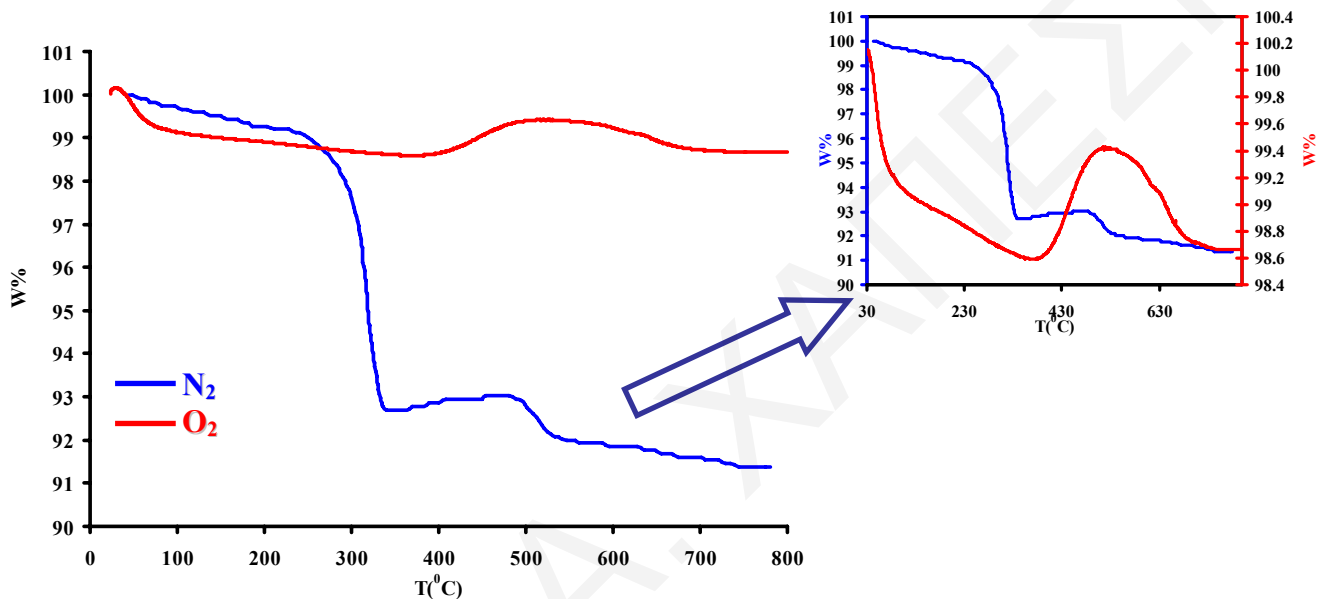
Πίνακας 5.1.4: Κρυσταλλικές φάσεις οξειδίων μαγγανίου και δημητρίου με την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης

| Θερμοκρασία πύρωσης (°C) | Mn _x O _y | 90%Mn-10%Ce |
|--------------------------|--|---|
| | Κρυσταλλικές Φάσεις | |
| 200 | Mn ₃ O ₄ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ |
| 300 | Mn ₃ O ₄ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ |
| 400 | Mn ₃ O ₄ +Mn ₂ O ₃ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ |
| 500 | Mn ₂ O ₃ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ +Mn ₂ O ₃ |
| 600 | Mn ₂ O ₃ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ + Mn ₂ O ₃ |
| 700 | Mn ₂ O ₃ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ + Mn ₂ O ₃ |
| 800 | Mn ₂ O ₃ +Mn ₃ O ₄ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ |
| 900 | Mn ₃ O ₄ | CeO ₂ +Mn ₃ O ₄ |

Η συνύπαρξη των δύο φάσεων στο καθαρό οξείδιο στους 400 °C αποδεικνύεται και από τη θερμοσταθμική ανάλυση όπου με μεγέθυνση παρατηρείται μια μικρή και πολλές φορές όχι ευδιάκριτη απώλεια βάρους από τους 377 °C μέχρι τους 510 °C όπου αρχίζει η αύξηση βάρους, λόγω του σχηματισμού και ανάπτυξης μιας μόνο κρυσταλλικής φάσης, Mn₂O₃. Στην περίπτωση ακόμα του μεικτού οξειδίου μαγγανίου-δημητρίου στη θερμοκρασιακή περιοχή 500 μέχρι 700 °C παρατηρείται η συνύπαρξη των δύο κρυσταλλικών φάσεων οξειδίου του μαγγανίου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την απώλεια βάρους που παρατηρείται στο TGA από τους 530 μέχρι τους 740 °C. Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμοκρασίας πύρωσης είναι ενδεικτική η επίδραση του κατιόντος δημητρίου. Και στα δύο οξείδια με πύρωση σε θερμοκρασία πάνω από 800 °C επέρχεται σχηματισμός ξανά του Mn₃O₄. Το ενδιαφέρον με βάση τον Imamura και τους συνεργάτες του, είναι ότι το σθένος Mn στο μεικτό οξείδιο είναι υψηλότερο από του καθαρού οξειδίου σε χαμηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή [20]. Αυτό επιβεβαιώνεται από την μείωση βάρους που παρατηρείται στη θερμοκρασία 530 °C κατά τη θερμοσταθμική μελέτη ενώ το συγκεκριμένο σθένος μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας (πάνω από τους 530 °C) με συνέπεια να φτάνει την τιμή που αντιστοιχεί στη μέση οξειδωτική κατάσταση του Mn₃O₄ [20]. Από τα αποτελέσματα TGA, XRD και από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση φαίνεται ότι το Ce προωθεί οξυγόνο στο Mn με αποτέλεσμα να σταθεροποιεί το υψηλό σθένος του σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες αφαιρεί

οξυγόνο από το Mn ή βοηθά το Mn στην ελευθέρωση του οξυγόνου του σχηματίζοντας χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης μαγγάνιο [20].

Επίσης μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών κάτω από περιβάλλον οξυγόνου και αζώτου. Από τα διαγράμματα TGA φαίνεται ξεκάθαρα ότι η θερμική σταθερότητα επηρεάζεται από την ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος στο οποίο γίνεται το πείραμα. Κατά τη θερμική μελέτη, τα στερεά αυτά είναι θερμικά σταθερότερα σε περιβάλλον οξυγόνου από ότι σε περιβάλλον N_2 .



Σχήμα 5.1.17: Διαγράμματα TGA για το μεικτό οξείδιο 90%Mn-10%Ce κάτω από περιβάλλον O_2 και N_2

Το αξιοσημείωτο είναι ότι στην περίπτωση του μεικτού οξειδίου 90%Mn-10%Ce ελήφθησαν παρόμοια θερμογραφήματα TGA τόσο σε περιβάλλον οξυγόνου όσο και σε περιβάλλον αζώτου με μια μικρή μετατόπιση των απωλειών βάρους (σχήμα 5.1.17). Σε αντίθεση, στο καθαρό οξείδιο του μαγγανίου η εικόνα είναι τελείως διαφορετική στην περίπτωση διεκπεραίωσης του πειράματος κάτω από περιβάλλον αζώτου. Το Mn_3O_4 κάτω από αδρανείς συνθήκες δεν παρουσιάζει τη θερμοκρασιακή περιοχή που αντιστοιχεί στην αύξηση βάρους όπως παρατηρήθηκε σε περιβάλλον O_2 και οφείλεται στον μετασχηματισμό του αουσμανίτη σε Mn_2O_3 αλλά παρατηρείται μια συνεχής μείωση βάρους που αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό σε MnO [4, 23, 24]. Στην περίπτωση αυτή το αρχικό σθένος Mn στο μεικτό οξείδιο είναι υψηλότερο από αυτό του καθαρού οξειδίου μαγγανίου δείχνοντας ότι η μεγαλύτερη οξειδωτική κατάσταση Mn σταθεροποιείται από την παρουσία του Ce σε θερμοκρασία πάνω από $330\text{ }^{\circ}C$ ακόμα και σε περιβάλλον N_2 , ενδεικτικό της δράσης του δημητρίου στα μεικτά οξείδια.

Συμπερασματικά, τα στερεά με σύσταση μαγγανίου κάτω από 50% περιλαμβάνουν μια μόνο φάση που αντιστοιχεί στη δημήτρια (κυβική δομή τύπου φθορίτη). Όσο η

σύσταση του μαγγανίου αυξάνει, μια δεύτερη φάση αναπτύσσεται η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση Mn_3O_4 . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου αναπτύσσεται μια φάση που μπορεί να περιλαμβάνει συγκεκριμένη ποσότητα ιόντων μαγγανίου (III ή IV) στο κρυσταλλικό πλέγμα οξειδίου του δημητρίου. Το μέγεθος του σωματιδίου για τη φάση που είναι πλουσιότερη σε μαγγάνιο είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό που παρουσιάζεται στην κρυσταλλική φάση η οποία είναι πλουσιότερη σε δημήτριο. Έτσι τα σχηματιζόμενα στερεά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφάνεια καθώς και πιο στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Η αλλαγή του σχήματος στην ισόθερμη προσρόφησης αζώτου από τύπου IV σε τύπου II συσχετίζεται με τη συνύπαρξη δύο κρυσταλλικών φάσεων οξειδίου καθώς και με την αλλαγή της μορφολογίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στη μείωση της μη-στοιχειομετρίας των δειγμάτων και πιθανώς, στην αλλαγή του επιφανειακού φορτίου του σωματιδίου, και έτσι στη συσσωμάτωση [3].

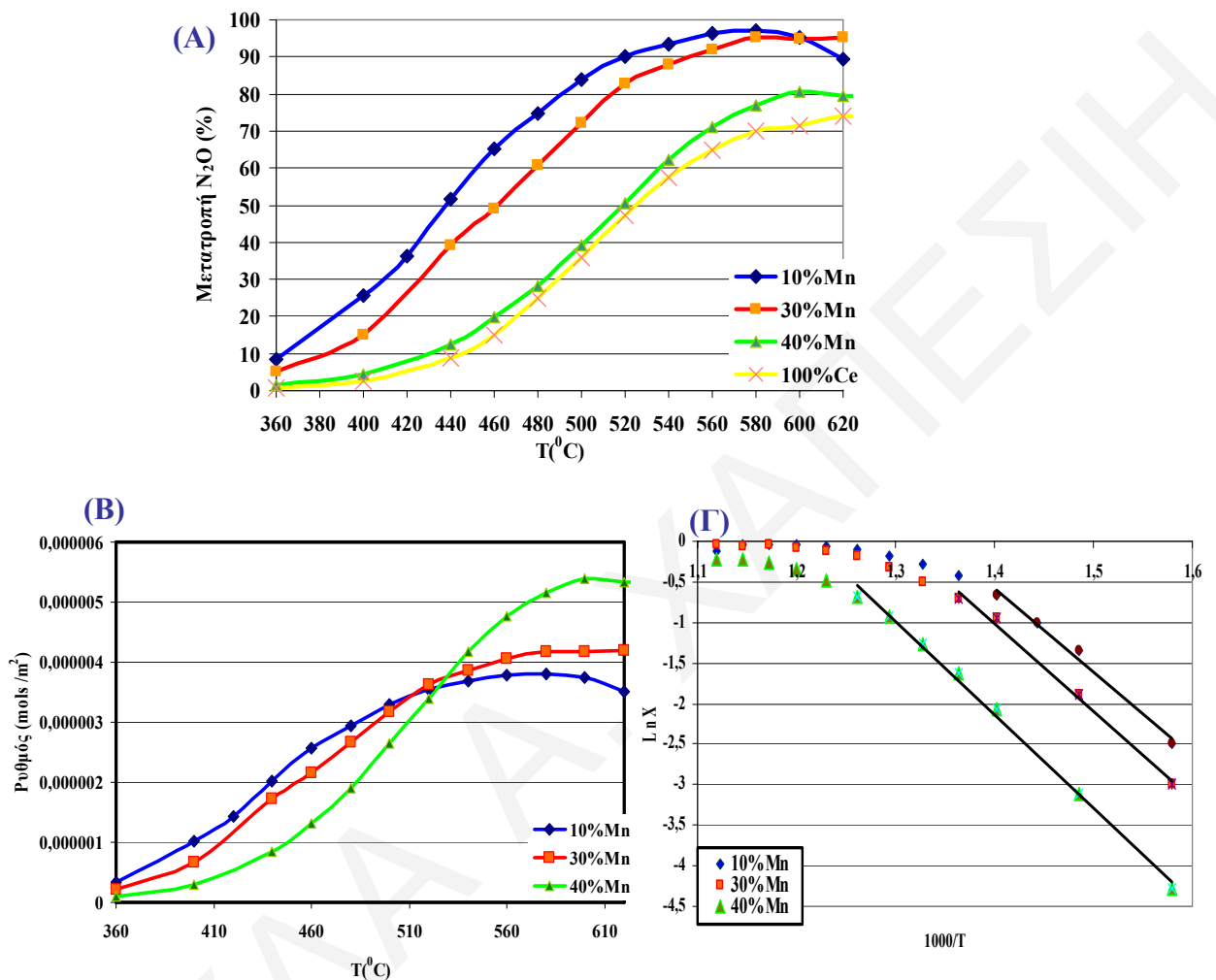
5.1.4 Μελέτη της Καταλυτικής Διάσπασης του N_2O

Στη συνέχεια αφού μελετήθηκε η δομή και η υφή των στερεών αυτών καθώς και η θερμική σταθερότητα τους, έγινε προσπάθεια εφαρμογής των υλικών αυτών στην ετερογενή κατάλυση και συγκεκριμένα στην καταλυτική διάσπαση του N_2O . Ως γνωστό όταν στο πλέγμα CeO_2 ενσωματώνεται κατιόν με χαμηλότερο σθένος από +4 έχει ως αποτέλεσμα να εισάγει κρυσταλλικές ατέλειες, κενές θέσεις οξυγόνου στην κυβική δομή τύπου φθορίτη με συνέπεια το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων. Ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων, δημιουργεί ενεργές θέσεις για τις καταλυτικές αντιδράσεις και επίσης αυξάνει τη συγκέντρωση και την κινητικότητα των κενών θέσεων, ενώ η ενέργεια μεταφοράς φορτίου από το οξυγόνο στο δημήτριο ελαττώνεται. Αυτά τα φαινόμενα είναι ευεργετικά για την καταλυτική ενεργότητα των υλικών αυτών [1].

Γενικά η τροποποίηση των δομικών χαρακτηριστικών λόγω της ενσωμάτωσης μικρότερων κατιόντων μέσα στο πλέγμα CeO_2 προωθεί την ελάττωση των ιόντων Ce(IV), ειδικά στην εσωτερική φάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου και τη διάχυση τους μέσα στη κυβική δομή του στερεού διαλύματος [25]. Για αυτούς του λόγους επιλέχθηκαν μεικτά οξείδια με χαμηλή συγκέντρωση μαγγανίου όπου αποδείχθηκε η ενσωμάτωση Mn στο πλέγμα του CeO_2 και ο σχηματισμός στερεού διαλύματος για εφαρμογή τους σε καταλυτικές αντιδράσεις και συγκεκριμένα στην καταλυτική διάσπαση του N_2O .

Για τη συγκεκριμένη εφαρμογή χρησιμοποιήθηκαν τα μεικτά οξείδια: $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$, $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ και $Mn_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ τα οποία πριν από τη καταλυτική τους μελέτη

πυρώθηκαν για 2h στους 600 °C. Κατά τη μελέτη αυτή, το N₂O διασπάστηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή από τους 360 °C μέχρι τους 640 °C. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η αποσύνθεση N₂O προάγεται πάνω στις ανηγμένες θέσεις του καταλύτη [20].



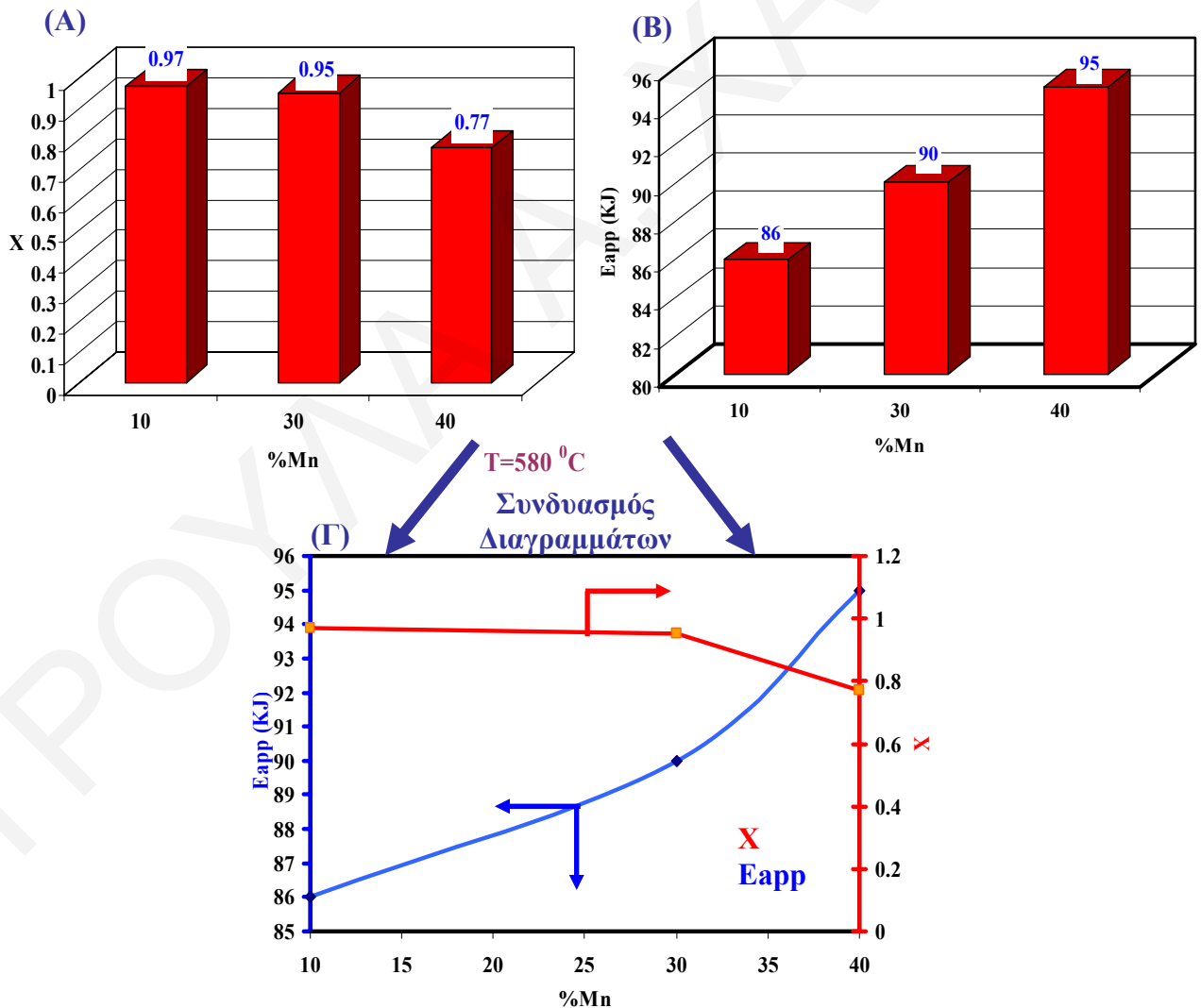
Σχήμα 5.1.18 : (A) Διάγραμμα μετατροπής N₂O σε σχέση με τη θερμοκρασία και (B) Διάγραμμα Ρυθμού μετατροπής N₂O (mols/m²) συναρτήσει της θερμοκρασίας T (Γ) Διάγραμμα Arrhenius για την διάσπαση N₂O πάνω στα μεικτά οξειδία 10%Mn-90%Ce, 20%Mn-80%Ce, 30%Mn-70%Ce

Συγκρίνοντας την καταλυτική δραστηριότητα των μεικτών οξειδίων Mn-Ce με το καθαρό CeO₂ (σχήμα 5.1.18 (A)) παρατηρείται ότι με προσθήκη Mn βελτιώνεται η ενεργότητα του καταλύτη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται και στο γεγονός ότι προσθήκη μαγγανίου αυξάνει την ειδική επιφάνεια των στερεών. Η μόνη διαφορά είναι ότι το CeO₂ παρουσιάζει βέλτιστη καταλυτική δραστηριότητα (74%) σε θερμοκρασία 620 °C σε αντίθεση με τα μεικτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενεργότητα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και συγκεκριμένα στους 580 °C. Από το διάγραμμα 5.1.18 (B) που παρουσιάζεται ο ρυθμός μετατροπής N₂O σε σχέση με τη θερμοκρασία, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το μεικτό οξείδιο 40%Mn-60%Ce παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρυθμό έναντι των άλλων, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 520 °C. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά

είναι ενδεικτική η δυνατότητα βελτίωσης σχεδιασμού της σύνθεσης του καταλύτη. Στο **σχήμα 5.1.18 (Γ)** παρουσιάζεται το διάγραμμα $\ln X$ (ανάλογο της ταχύτητας ή της σταθεράς ταχύτητας) συναρτήσει του $1000/T$ για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης. Για την εύρεση της E_a λαμβάνονται οι τιμές που αντιστοιχούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και κατ' επέκταση σε χαμηλούς βαθμούς μετατροπής N_2O . Δεν λαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές σε υψηλές θερμοκρασίες γιατί παρατηρείται το φαινόμενο της μεταφοράς μάζας (διάχυση) αλλά και στο ότι στις τιμές αυτές παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις μετατροπές N_2O με αποτέλεσμα να μη είναι ακριβής η εύρεση της E_a .

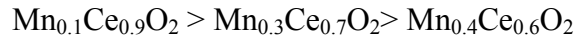
Επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης του καθαρού οξειδίου του δημητρίου είναι μεγαλύτερη και από τα τρία μεικτά οξείδια γύρω στα 107 KJ/mol.

Από το **σχήμα 5.1.18** φαίνεται ότι η μέγιστη μετατροπή και στα τρία μεικτά οξείδια παρουσιάζεται στην θερμοκρασία 580 °C όπου σε κάποια μεικτά οξείδια φτάνει σχεδόν μέχρι 100% μετατροπή του N_2O στα προϊόντα N_2 και O_2 .



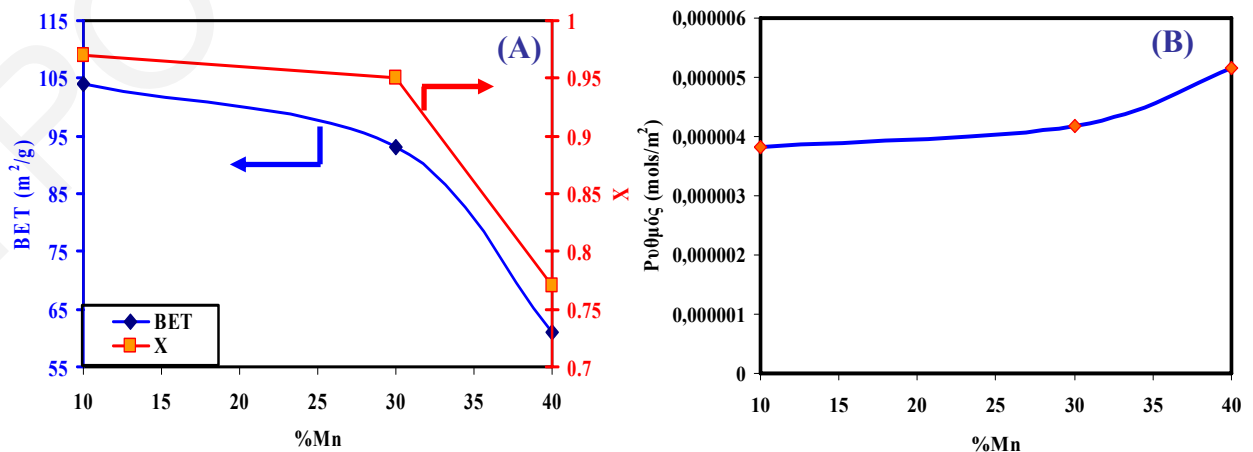
Σχήμα 5.1.19 : (A) Μετατροπή N_2O σε σχέση με το %Mn, (B) Ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με το %Mn και (Γ) συγκριτικό διάγραμμα των δύο αυτών παραμέτρων σε σχέση με %Mn

Κατά τη μελέτη της καταλυτικής αποσύνθεσης (σχήμα 5.1.18(A) και σχήμα 5.1.19 (A)) φαίνεται ότι τη μέγιστη καταλυτική ενεργότητα για την αποσύνθεση του N₂O παρουσιάζει το μεικτό οξείδιο Mn_{0.1}Ce_{0.9}O₂ με 97% μετατροπή, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τα άλλα μεικτά οξειδία Mn-Ce. Όπως παρουσιάζεται και από τα διαγράμματα η σειρά καταλυτικής ενεργότητας στη μετατροπή του N₂O είναι η εξής:



Οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης των στερεών αυτών για τη συγκεκριμένη καταλυτική αντίδραση βρίσκονται σε συμφωνία με τις αποδόσεις των στερεών αυτών (σχήμα 5.1.19 (Γ)), με το μεικτό οξείδιο Mn_{0.1}Ce_{0.9}O₂ να παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή ενώ το Mn_{0.4}Ce_{0.6}O₂, τη μεγαλύτερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης.

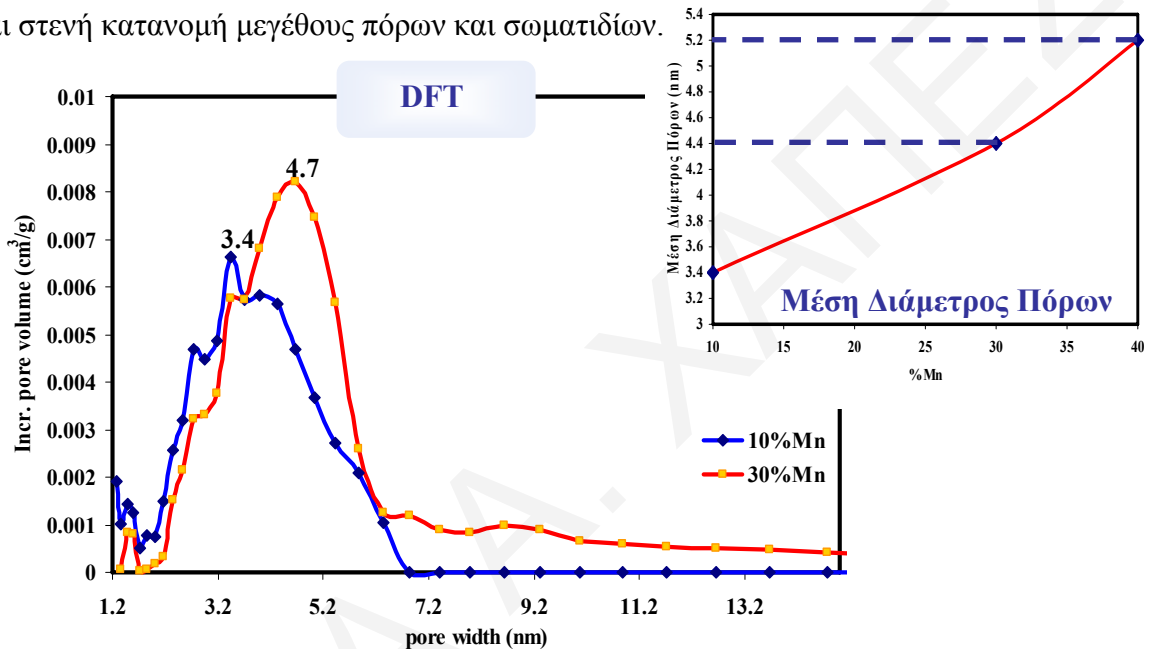
Για την περαιτέρω μελέτη έγινε προσπάθεια συσχέτισης των καταλυτικών αποτελεσμάτων με τις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών αυτών. Από τις μετρήσεις εμβαδού επιφάνειας, όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.1.20 υπάρχει συσχέτιση της καταλυτικής δραστηριότητας των μεικτών οξειδίων με την επιφάνεια. Πράγματι, το μεικτό οξείδιο με το μικρότερο ποσοστό Mn παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιφάνεια και τη μεγαλύτερη δραστηριότητα στην αποσύνθεση του N₂O. Από το συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET και της μετατροπής του N₂O σε σχέση με το ποσοστό Mn μέσα στα μεικτά οξειδία (σχήμα 5.1.20) φαίνεται ξεκάθαρα ότι όσο μεγαλώνει η ποσότητα μαγγανίου μειώνει τη δραστηριότητα του καταλύτη. Αυτό πιθανόν να οφείλεται και στην μείωση του εμβαδού που παρατηρείται με αύξηση του μαγγανίου. Τα τρία στερεά παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφάνεια μετά από την πύρωση τους στους 600 °C και αυτό έχει ως συνέπεια να τα καθιστά καταλυτικά ενεργά για τη συγκεκριμένη καταλυτική αντίδραση.



Σχήμα 5.1.20: (A) Συγκριτικό Διάγραμμα της επιφάνειας BET και της μετατροπής X (T=580°C) σε σχέση με τη σύσταση Mn και (B) Διάγραμμα ρυθμού μετατροπής N₂O συναρτήσει %Mn (T=580°C)

Παρατηρώντας όλα τα διαγράμματα της καταλυτικής αποσύνθεσης του N_2O τα δύο στερεά με 10%Mn και 30%Mn δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην καταλυτική ενεργότητα τους αλλά ούτε και στην ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό οφείλεται στο ότι παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές επιφάνειας αλλά και παρόμοιες στενές κατανομές μεγθών πόρων που εστιάζονται από 2-7nm (σχήμα 5.1.21).

Από το εσωτερικό διάγραμμα στο *σχήμα 5.1.21* φαίνεται ότι η μέση διάμετρος είναι αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας και της μετατροπής του N_2O όπως ήταν αναμενόμενο αφού στα καταλυτικά πειράματα επιθυμείτε πάντοτε μεγάλη επιφάνεια αλλά και στενή κατανομή μεγέθους πόρων και σωματιδίων.

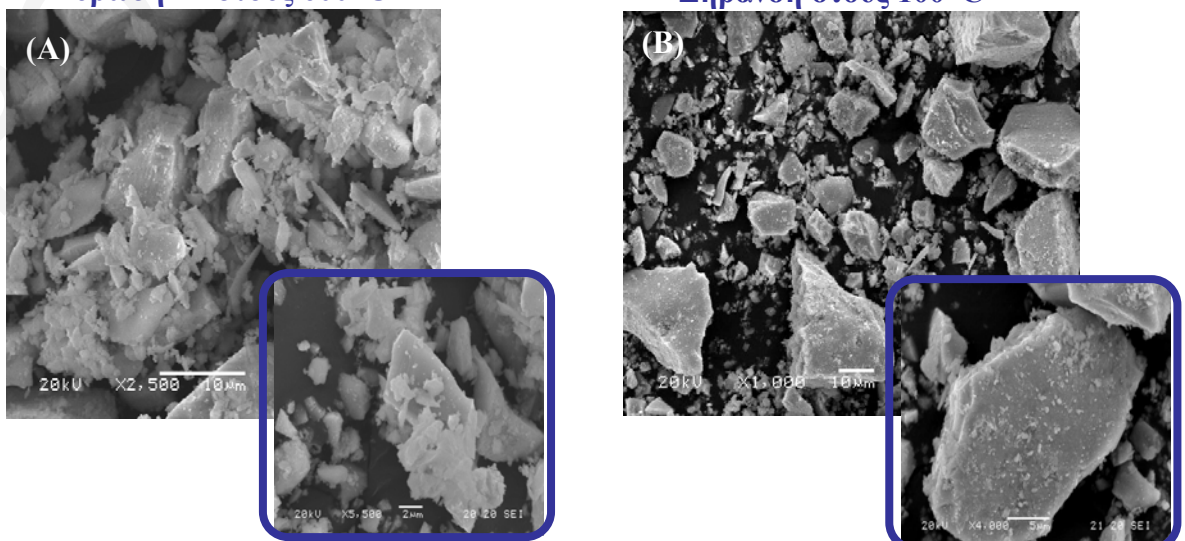


Σχήμα 5.1.21: Διαγράμματα Κατανομής Μεγέθους πόρων με DFT για τα $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ και $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$

Επίσης ως γνωστό η καταλυτική δράση των διαφόρων στερεών επηρεάζεται και από τη μορφολογία τους αφού συσχετίζεται με τις επιφανειακές ιδιότητες.

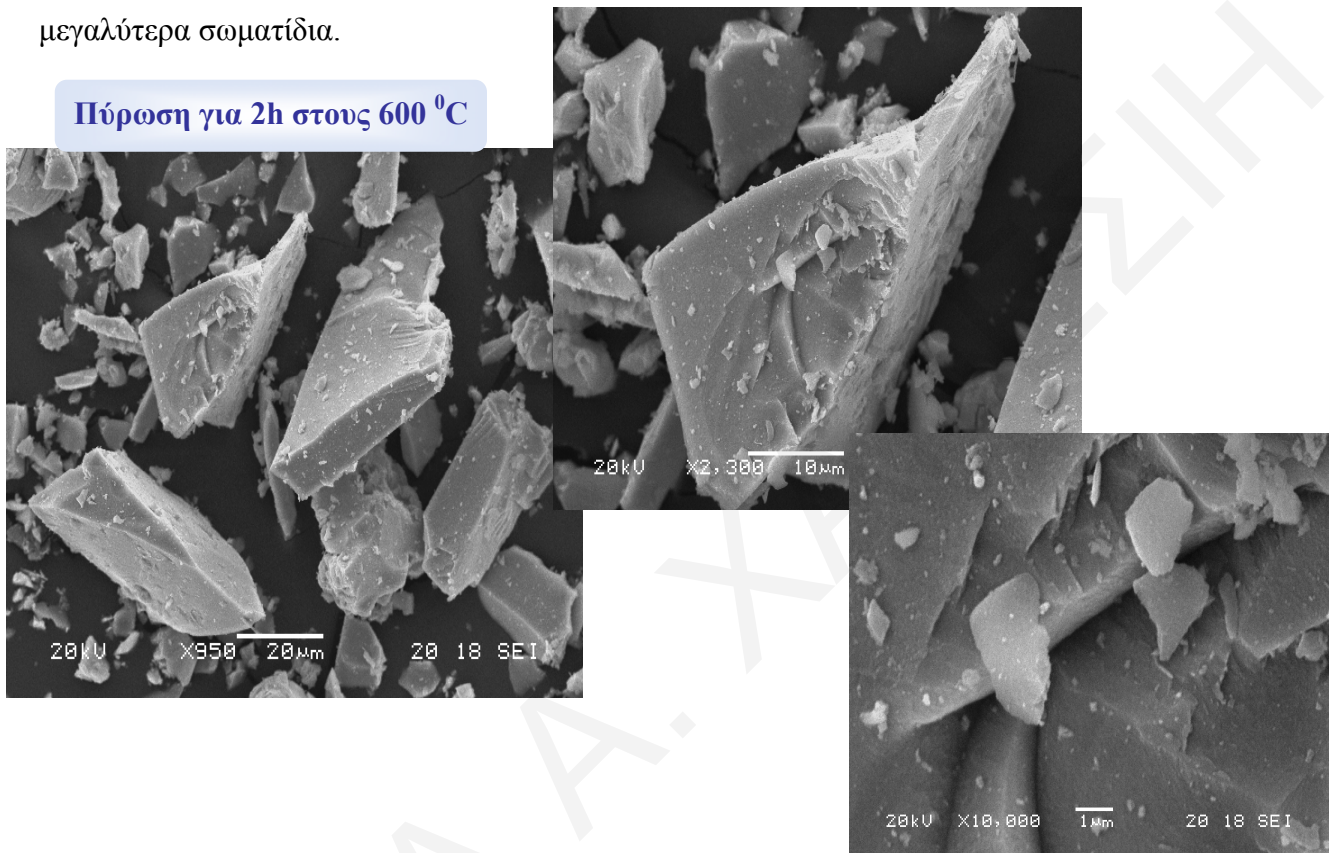
Πύρωση 2h στους 600 °C

Ξήρανση στους 100 °C



Σχήμα 5.1.22: Εικόνες SEM για το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ για (A) πύρωση στους 600 °C και (B) ξήρανση στους 100 °C

Από τις εικόνες SEM στο *σχήμα 5.1.22* παρατηρείται ότι η μορφολογία του μεικτού οξειδίου $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ με την πύρωση αλλάζει, όπως ήταν αναμενόμενο. Κατά την πύρωση σχηματίζονται μικρότεροι μη ομοιόμορφοι κρυσταλλίτες όπου συσσωματώνονται σε αντίθεση με το μη πυρωμένο στερεό όπου παρατηρούνται καλοσχηματισμένα μεγαλύτερα σωματίδια.



Σχήμα 5.1.23: Εικόνες SEM του δείγματος $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ μετά από πύρωση για 2h στους 600 °C

Σε αντίθεση η μορφολογία του μεικτού οξειδίου $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$, αλλάζει εντελώς κατά την πύρωση του στους 600 °C (βλέπε *σχήμα 5.1.5 (Γ)*). Κατά την πύρωση παρατηρείται ύπαρξη μεγάλων σχεδόν επίπεδων κρυσταλλιτών, με ευδιάκριτες αιχμές. Κατά τη μεγέθυνση είναι έντονη η παρουσία steps, υποδηλώνοντας την συνένωση grains που παρατηρούνται στο μεικτό οξείδιο χωρίς πύρωση.

5.1.4.1 Μηχανισμός Καταλυτικής Διάσπασης N_2O

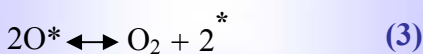
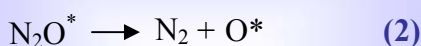
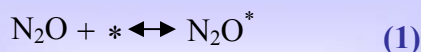
Παρά το μεγάλο αριθμό μελετών συσχέτισης της δομής των υλικών αυτών με την ενεργότητα της αποσύνθεσης του N_2O , ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης δεν είναι απόλυτα κατανοητός [26]. Σύμφωνα με τον Kartheijn και τους συνεργάτες του τα καθαρά οξείδια των στοιχείων που ανήκουν στις ομάδες II-VII όπως είναι το Mn και το Ce παρουσιάζουν μέτριες ενεργότητες για την καταλυτική διάσπαση του N_2O . Επίσης μεγάλη σημασία έχει και το σθένος των στοιχείων. Για παράδειγμα το μαγγάνιο το οποίο μπορεί

να έχει πάρα πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, η σειρά δραστηριότητας των αντίστοιχων του οξειδίων είναι: $MnO < MnO_2 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3$. Με βάση αυτή τη σειρά φαίνεται ότι η +3 είναι η βέλτιστη οξειδωτική κατάσταση [27]. Ο απλούστερος μηχανισμός που μπορεί να περιγραφεί για την αποσύνθεση του N_2O είναι η προσρόφηση του πάνω στα ενεργά κέντρα, που συνήθως είναι μη κορεσμένο επιφανειακό ιόν μεταβατικού μετάλλου ακολουθούμενη από την αποσύνθεσή του, δίνοντας άζωτο και επιφανειακό οξυγόνο [27].

Οι μελέτες των στερεών διαλυμάτων των μετάλλων μετάπτωσης μέσα στα υποστρώματα οξειδίων μπορεί να δώσει μια πιο λεπτομερή εικόνα του ενεργού κέντρου μέσα στα οξείδια. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις όπου τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να θεωρηθούν απομονώσιμα, η ενεργότητα ανά ιόν μετάλλου μετάπτωσης είναι πολύ μεγάλη και μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης. Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων μετάλλου μετάπτωσης έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ζευγών με χαμηλότερη ενεργότητα, τα οποία τελικώς αντιστοιχούν σε συμπεριφορά καθαρού οξειδίου. Έτσι η απομόνωση του ιόντος του μετάλλου μετάπτωσης μειώνει την ισχύ του δεσμού του εναποτιθέμενου οξυγόνου, ελαττώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης και ενισχύοντας το ρυθμό αντίδρασης [27].

Η ενεργότητα ενός καταλύτη εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού μέταλλου-οξυγόνου όπως υποδηλώνεται από τον μηχανισμό της αποσύνθεσης του N_2O . Η ισχύς του δεσμού μέταλλου-οξυγόνου επηρεάζεται τόσο από το σθένος όσο και από το συντονισμό του ιόντος του μετάλλου μετάπτωσης. Ασθενής δεσμός διευκολύνει την εκρόφιση του προσροφημένου οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια μετά από την αποσύνθεση του μορίου N_2O [28]. Σύμφωνα με τον Καρτεϊν και τους συνεργάτες του η εκρόφιση οξυγόνου είναι το στάδιο ελέγχου του ρυθμού της αντίδρασης κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης του N_2O [29]. Η αποσύνθεση του N_2O μελετήθηκε σε χαμηλή συγκέντρωση Mn^{3+} και Mn^{4+} , όπου έδειξε ότι τα κατιόντα Mn^{3+} είναι πιο ενεργά από τα Mn^{4+} . Με βάση διάφορες μελέτες φάνηκε ότι το πιο ενεργό οξείδιο του μαγγανίου ήταν το Mn_2O_3 σε σύγκριση με το MnO , Mn_3O_4 και MnO_2 [27].

Ο μηχανισμός που γενικά είναι αποδεκτός δίνεται πιο κάτω [27, 30-34] ως εξής:



(5.1.4)



Στο συγκεκριμένο μηχανισμό το * δηλώνει την αρχική κατάσταση της ενεργής θέσης, όπου στην περίπτωση των καταλυτών μεταβατικού μετάλλου είναι το κατιόν που βρίσκεται εκτεθειμένο στην επιφάνεια. Το πρώτο στάδιο (1) είναι η προσρόφηση του πρωτοξειδίου του αζώτου πάνω στην ενεργή θέση. Το στάδιο (2) είναι η αποσύνθεση του προσροφημένου μορίου του N_2O αποδίδοντας το αέριο μόριο του N_2 και το σχηματισμό του ενεργού επιφανειακού ατόμου οξυγόνου (O_{ads}) [27-32]. Το στάδιο (4) είναι η προσρόφηση και αποσύνθεση του δεύτερου μορίου N_2O , αντίστοιχα. Το προϊόν στο τέταρτο στάδιο είναι το προσροφημένο μόριο του οξυγόνου. Τελικά, το τρίτο στάδιο είναι η εκρόφηση του μορίου του οξυγόνου, το οποίο είναι και το τέλος του καταλυτικού κύκλου. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός περιλαμβάνει τα στάδια (1) και (2) και ανασυνδυασμό των επιφανειακών ατόμων οξυγόνου [27-32, 34]. Με βάση τη βιβλιογραφία τα στάδια (1) και (3) μπορούν να είναι μη-αντιστρεπτά, ενώ το (2) είναι αντιστρεπτό.

Πολλές φορές τα δύο πρώτα στάδια αντιδράσεων της προσρόφησης και αποσύνθεσης του N_2O σε άζωτο και στο προσροφημένο οξυγόνο, μπορεί να δοθεί ως μια συμπυκνωμένη έκφραση η οποία υποδηλώνει ότι η αποσύνθεση προχωρεί αμέσως όταν συμβαίνει η προσρόφηση του N_2O . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μικρή ικανότητα προσρόφησης του N_2O [33]. Συνήθως η συγκεκριμένη αντίδραση γίνεται παρουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία. Στην παρούσα ερευνητική εργασία τα καταλυτικά πειράματα έγιναν απουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία. Στην περίπτωση αυτή το οξυγόνο παράγεται μόνο από την αποσύνθεση του N_2O [33]. Όταν το οξυγόνο παράγεται ως προσροφημένο κατά τη διαδικασία της συγκεκριμένης καταλυτικής διάσπασης μπορεί να ελευθερωθεί σύμφωνα με το μηχανισμό Eley-Rideal ή να ανασυνδυαστεί με άλλο προσροφημένο άτομο οξυγόνου σύμφωνα με το μηχανισμό Langmuir-Hishelwood [33, 35].

Σύμφωνα με τον Karpeijn και τους συνεργάτες του στην αντίδραση του N_2O με τα ενεργά κέντρα των καταλυτών, θεωρείται ότι υπάρχει μεταφορά φορτίου από τον καταλύτη στα αντιδραστικά τροχιακά του N_2O , η οποία αποσταθεροποιεί το δεσμό N-O, και οδηγεί στη διάσπαση του [27, 34, 36, 37]. Επιφάνειες μετάλλου και οξειδία με περισσότερα από ένα σθένη μπορούν να δράσουν ως κέντρα αυτού του είδους. Ως ενεργά κέντρα έχουν επίσης προταθεί και κενές θέσεις στην επιφάνεια του οξειδίου με παγιδευμένα ηλεκτρόνια, για την ερμηνεία των ενεργοτήτων των επιφανειών των οξειδίων [36]. Συγκεκριμένα, κατά την προσρόφηση του N_2O πάνω στην επιφάνεια υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το N_2O , οπότε σχηματίζονται ιόντα N_2O^{\ominus} ($_{ads}$) τα οποία στη συνέχεια αποσυντίθενται δίνοντας αέριο άζωτο και O^{\ominus} ($_{ads}$). Τα συγκεκριμένα προσροφημένα είδη οξυγόνου αντιδρούν με το N_2O δίνοντας το ηλεκτρόνιο ξανά στον καταλύτη και ούτω καθεξής [27, 37-39].

Όπως προαναφέρθηκε σύμφωνα με τον Imamura και τους συνεργάτες του η οξειδωτική κατάσταση του Mn στα αντίστοιχα οξείδια του, επηρεάζεται από το CeO₂. Το CeO₂ τροποποιεί τη δράση του MnO_x στην οξείδωση του CO και αποσύνθεση του N₂O [40]. Όταν το οξείδιο του δημητρίου συνδυάζεται με οξείδια μεταβατικών μετάλλων, η δημήτρια παρουσιάζει προώθηση της ικανότητας αποθήκευσης και ελευθέρωσης οξυγόνου, ενίσχυση της κινητικότητας οξυγόνου, σχηματίζοντας επιφανειακά και στο εσωτερικό κενές θέσεις με συνέπεια τη βελτίωση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του οξειδίου [41]. Τα μεικτά οξείδια δημητρίου της μορφής M_xCe_{1-x}O₂ παρουσιάζουν πολύπλευρη ικανότητα αποθήκευσης και ελευθέρωσης οξυγόνου. Σε θερμοκρασιακή περιοχή 400-800 °C, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Ce^{IV} ↔ Ce^{III} διευκολύνει την αποθήκευση και ελευθέρωση οξυγόνου από το πλέγμα της δομής τύπου φθορίτη, καθιστώντας το καταλυτικά ενεργό. Επίσης, η επιφανειακή οξειδοαναγωγική χημεία της δημήτριας είναι ευαίσθητη ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες σχηματίζοντας κρυσταλλικές ατέλειες της δομής, οι οποίες δημιουργούνται με υποκατάσταση κάποιων από τα κατιόντα δημητρίου με ιόντα διαφορετικού μεγέθους και/ή φορτίων [42].

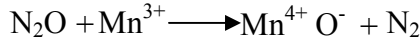
Η αλληλεπίδραση του Mn και Ce σε ένα μεικτό οξείδιο ενισχύει την κινητικότητα του οξυγόνου του πλέγματος σε χαμηλές θερμοκρασίες σε πραγματικό επίπεδο πέραν αυτού το οποίο παρατηρείται στα καθαρά οξείδια. Η δυναμική λειτουργία της δημήτριας στον καταλύτη αυτό, είναι η προώθηση του οξυγόνου στα ιόντα μαγγανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες με μεταφορά ηλεκτρονίου από το Ce στα ιόντα Mn [41], βελτιώνοντας την οξειδοαναγωγική ικανότητα του Mn [43].

Από τη συγκεκριμένη μελέτη όπως προαναφέρθηκε πιο πάνω επιτεύχθηκε ο σχηματισμός στερεού διαλύματος με αντικατάσταση του Ce⁴⁺ από το Mn³⁺. Αυτή η υποκατάσταση είχε ως συνέπεια να δημιουργηθούν κενές θέσεις οι οποίες να καταστήσουν τα μεικτά αυτά οξείδια καταλυτικά ενεργά στην καταλυτική αποσύνθεση του N₂O. Επίσης ως γνωστό κατά τη βιβλιογραφική μελέτη φάνηκε ξεκάθαρα ότι η οξειδωτική κατάσταση μαγγανίου +3 είναι και η πιο καταλυτικά ενεργή. Η καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζει το οξείδιο του δημητρίου πιθανόν να οφείλεται στην συνύπαρξη των δύο οξειδωτικών καταστάσεων +3 και +4 με συνέπεια να καθίσταται καταλυτικά ενεργό στην αποσύνθεση του N₂O. Η βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας των στερεών αυτών με προσθήκη μαγγανίου, αποδεικνύει τη συνεργιστική δράση των δύο κατιόντων δημητρίου και μαγγανίου στο στερεό διάλυμα. Σύμφωνα με το μηχανισμό που προτείνεται για τα καθαρά οξείδια φαίνεται ότι τόσο το δημήτριο όσο και το μαγγάνιο καταλύουν τη συγκεκριμένη αντίδραση. Επίσης όπως είναι γνωστό το Ce έχει την ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων στο μαγγάνιο αλλάζοντας την οξειδωτική του κατάσταση, με συνέπεια να

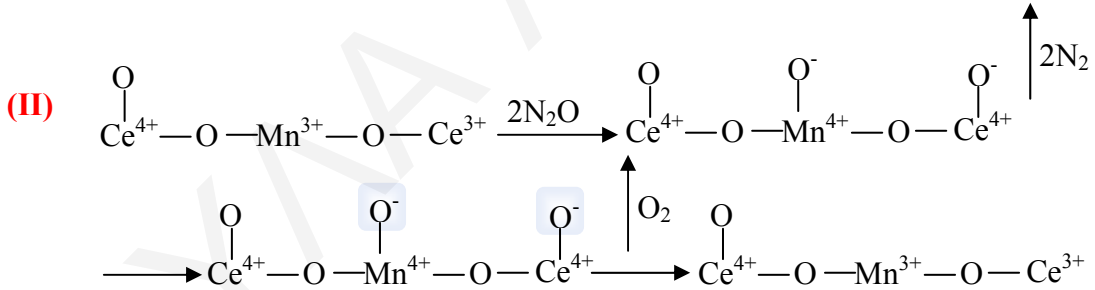
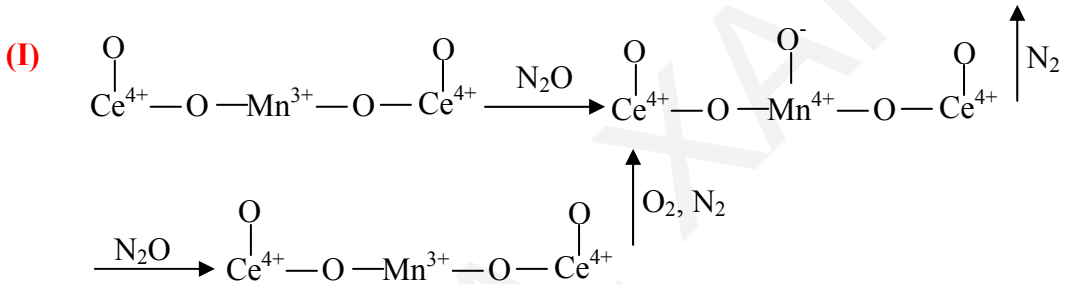
δημιουργεί συνεχώς ενεργά κέντρα μαγγανίου ικανά να καταλύουν τη διάσπαση του N_2O . Έτσι, η προσθήκη μαγγανίου δηλαδή ενός μεταβατικού μετάλλου βελτιώνει την απόδοση του καταλύτη λόγω της συνεργιστικής δράσης των δύο.

Γενικά ο προτεινόμενος μηχανισμός για την καταλυτική διάσπαση του N_2O πάνω στο μεικτό οξειδίο $Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$ μπορεί να αναπαρασταθεί ως εξής:

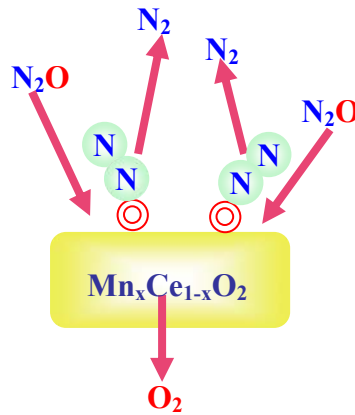
(A) Mn_2O_3



(B) $Mn_xCe_{1-x}O_2$

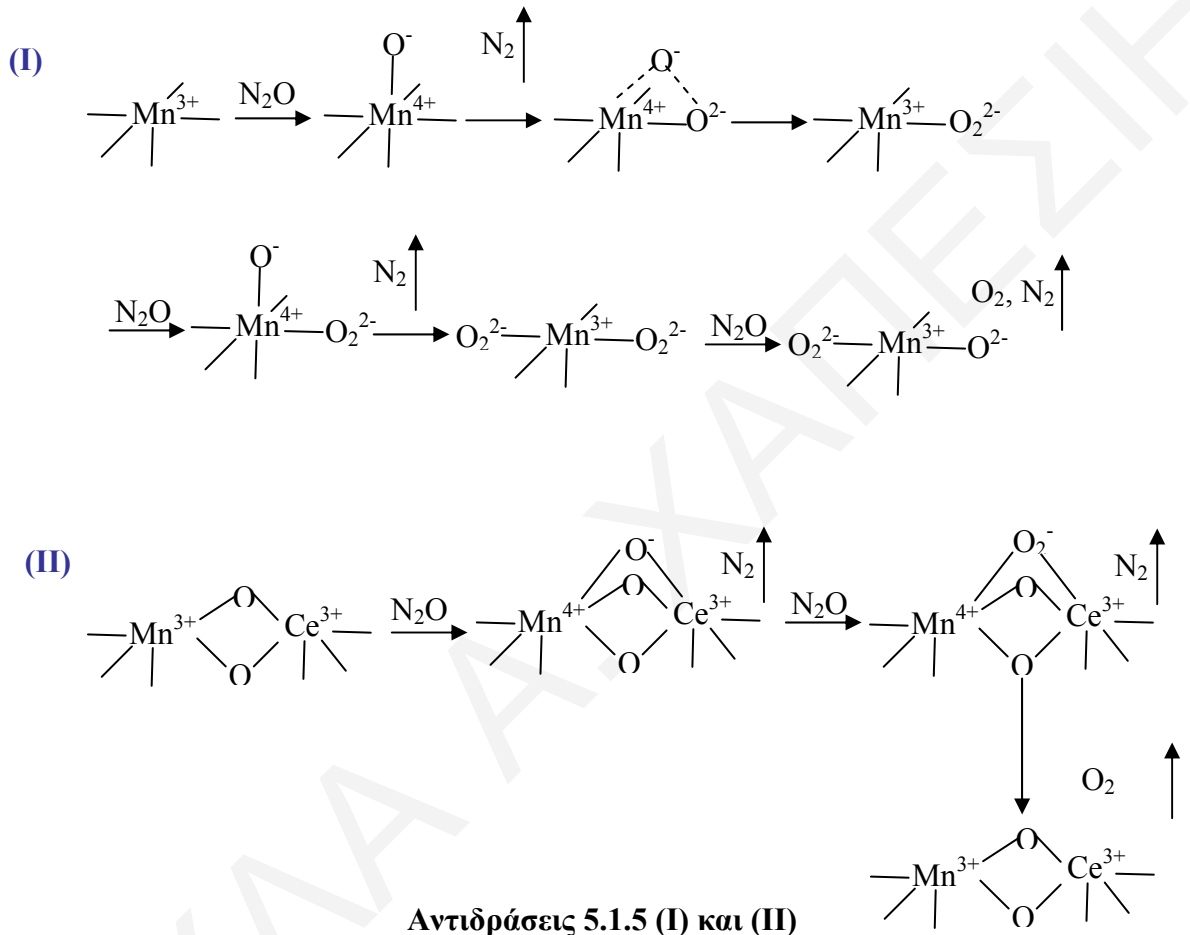


Γενικός
Μηχανισμός



Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στην περίπτωση των απομονωμένων ιόντων μεταβατικού μετάλλου, πολλές φορές εισηγείται ότι το οξυγόνο μπορεί να μεταναστεύσει μέσω του επιφανειακού υποστρώματος (διαμέσου σχηματισμού υπεροξειδίου, O_2^{2-}) μέχρι

να βρεθεί άλλο προσροφημένο άτομο οξυγόνου ή οξυγόνο του υποστρώματος ευνοϊκό για τη δημιουργία κενής ανιοντικής θέσης. Εναλλακτικά το οξυγόνο μπορεί να παραμείνει καθηλωμένο στη μορφή του υπεροξειδίου γεφυρωμένο μεταξύ του μεταβατικού μετάλλου και του κατιόντος του υποστρώματος μέχρι εναποτεθεί ένα δεύτερο οξυγόνο πάνω στο μεταβατικό μέταλλο (αντιδράσεις 5.1.5 (I, II))[27, 44].



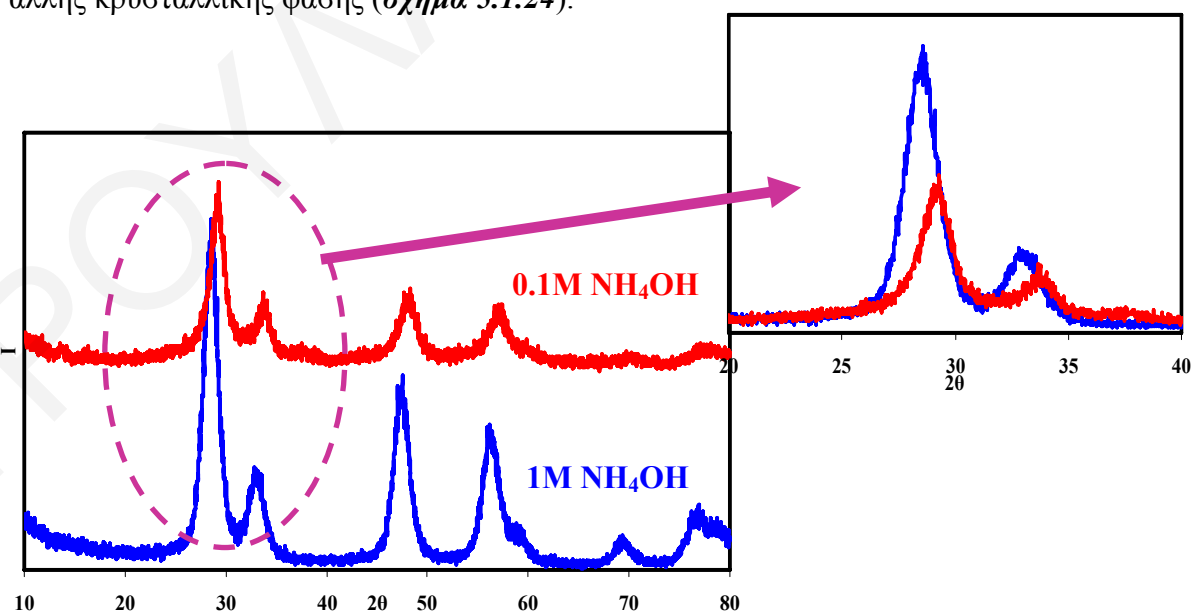
Κατά τη μελέτη αυτή, αξιοσημείωτη συνεργιστική επίδραση παρατηρήθηκε για την ενεργότητα των καταλυτών στην αποσύνθεση του N₂O σε σύγκριση με τα καθαρά οξείδια των αντίστοιχων κατιόντων. Το φαινόμενο της συνέργειας μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό μεικτού οξειδίου Mn-Ce ως στερεού διαλύματος. Επίσης η βελτίωση που παρατηρείται στην επιφάνεια με το σχηματισμό στερεού διαλύματος συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών.

5.2 Μελέτη Επίδρασης Παραμέτρων Σύνθεσης

Όπως προαναφέρθηκε για τη συστηματικότερη μελέτη των μεικτών οξειδίων Mn-Ce έγινε περαιτέρω μελέτη των παραμέτρων σύνθεσης όπως ο χρόνος γήρανσης, η συγκέντρωση του μέσου καταβύθισης και στην συγκεκριμένη περίπτωση, της βάσης (NH_4OH), της θερμοκρασίας πύρωσης και ξήρανσης, της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος των πρόδρομων ενώσεων και τέλος της επίδρασης του διαλύτη καθώς και της θερμοκρασίας αντίδρασης. Για τη συγκεκριμένη μελέτη των παραμέτρων αυτών επιλέχθηκε το μεικτό οξείδιο $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ που παρουσίασε μόνο μια κρυσταλλική φάση και τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες.

5.2.1 Επίδραση Συγκέντρωσης Μέσου Καταβύθισης (NH_4OH)

Όσον αφορά τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της NH_4OH στις επιφανειακές ιδιότητες των μεικτών οξειδίων και συγκεκριμένα του μεικτού οξειδίου με τη μεγαλύτερη επιφάνεια (30%Mn-70% Ce) παρασκευάστηκαν δείγματα με συγκέντρωση αμμωνίας 0.1 M, 0.5 M και 1M. Κατά την εργασία αυτή, παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση του pH στις ιδιότητες του μεικτού οξειδίου. Με αλλαγή της συγκέντρωσης του μέσου καταβύθισης κατά τη μέθοδο της ομογενούς συγκαταβύθισης, το pH άλλαζε δραματικά. Από τη μελέτη με XRD παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του CeO_2 σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλύματος αμμωνίας. Με βάση τη μελέτη αυτή είναι ενδεικτικός ο σχηματισμός της χαρακτηριστικής δομής του CeO_2 χωρίς να παρατηρείται σχηματισμός άλλης κρυσταλλικής φάσης (σχήμα 5.1.24).



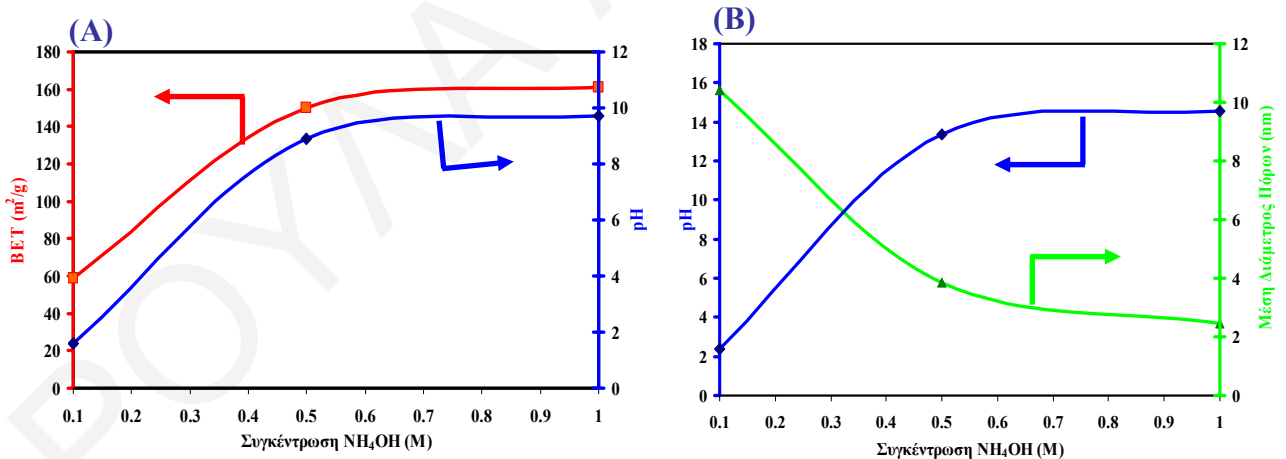
Σχήμα 5.1.24: Διάγραμμα XRD για τα $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ με συγκεντρώσεις διαλύματος NH_4OH : 1M και 0.1M

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων XRD (σχήμα 5.1.24) για τα στερεά που προέκυψαν με τη χρήση 1M και 0.1M NH₄OH, παρατηρήθηκε μετακίνηση των χαρακτηριστικών κορυφών προς μεγαλύτερη περιοχή 2θ. Με βάση την παρατήρηση αυτή υποθέσαμε ότι κατά την παρασκευή των στερεών αυτών με χαμηλότερη συγκέντρωση αμμωνίας επέρχεται παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής. Για την επιβεβαίωση της παρατήρησης αυτής υπολογίστηκαν οι ενδοατομικές αποστάσεις με τη χρήση της σχέσης Bragg όπως δίνονται από τον πίνακα 5.1.5 :

Πίνακας 5.1.5: Αποτελέσματα ενδοατομικών αποστάσεων

| Δείγματα Mn _{0.3} Ce _{0.7} O ₂ | |
|---|-------|
| Συγκέντρωση NH ₄ OH (M) | d(nm) |
| 1 | 0.608 |
| 0.5 | 0.612 |
| 0.1 | 0.616 |

Με μείωση της συγκέντρωσης της αμμωνίας παρατηρήθηκε μείωση του pH του διαλύματος από αλκαλικό σε όξινο. Από τα συγκριτικά διαγράμματα στο σχήμα 5.1.25 φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης της NH₄OH και κατ' επέκταση του pH στο εμβαδό επιφάνειας BET και στη διάμετρο των πόρων.

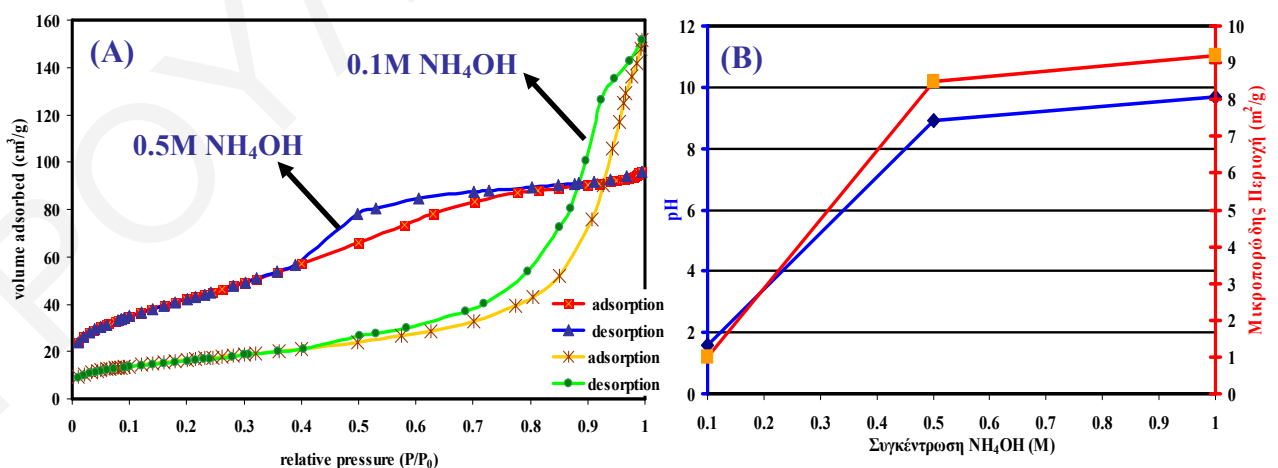


Σχήμα 5.1.25: Συγκριτικά διαγράμματα συγκέντρωσης της NH₄OH και του pH με (A) ειδική επιφάνεια BET και (B) μέση διάμετρος πόρων

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται, ότι οι συνθήκες που διέπουν τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης παίζουν σημαντικό ρόλο στην παρασκευή στερεών με καλές επιφανειακές ιδιότητες. Μεταβάλλοντας το pH καταβύθισης λαμβάνονται ιζήματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης δηλαδή της παραμονής του ιζήματος στο μητρικό υγρό για χρονικό διάστημα 24 h σε όξινο pH, λαμβάνεται στερεό με μικρότερη

επιφάνεια, μεγαλύτερη διάμετρο πόρων και μεγαλύτερο όγκο, συμπεραίνοντας ότι σε όξινο pH δημιουργούνται μεγάλα, χαλαρά συσσωματώματα με μεγάλο όγκο μεταξύ τους. Ως γνωστό στη μέθοδο της συγκαταβύθισης το pH παίζει σημαντικό ρόλο κυρίως στο στάδιο της πυρηνογένεσης αφού επηρεάζεται ο υπερκορεσμός και κατ' επέκταση ο ρυθμός σχηματισμού των πυρήνων. Από τα διαγράμματα (σχήμα 5.1.25) παρατηρείται ότι το pH και το εμβαδό επιφάνειας BET είναι ανάλογα μεγέθη. Τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν με 1M NH₄OH παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη επιφάνεια (pH=9.7), ενώ με ελάχιστα μικρότερη επιφάνεια παρουσιάζονται τα υλικά με 0.5 M NH₄OH όπου το pH είναι ελάχιστα μικρότερο (pH=8.9). Σύμφωνα με τον Dell' Agli και τους συνεργάτες του, αναφέρουν ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνει και ο βαθμός κρυστάλλωσης αυξάνει με μεγαλύτερη συγκέντρωση NH₄OH, όπου υπάρχει μόνο το ligand -OH που παράγεται από την NH₄OH σχηματίζοντας το πρόδρομο υδροξείδιο του μετάλλου [45, 46].

Είναι ενδεικτικό ότι στην περίπτωση του όξινου pH παρουσιάζονται τα στερεά με το μικρότερο εμβαδό επιφάνειας BET και τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων. Αυτή η αλλαγή των επιφανειακών ιδιοτήτων που επέρχεται με την αλλαγή της συγκέντρωσης της αμμωνίας επιβεβαιώνεται από τη μελέτη των ισόθερων προσρόφησης N₂. Τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν με 0.1 M NH₄OH παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης τύπου II με βρόχο υστέρησης τύπου H3 δηλαδή ψευδομεσοπόροι σχήματος σχισμής, ενώ σε αντίθεση τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνίας (0.5, 1M NH₃) παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 άρα πραγματικούς μεσοπόρους (σχήμα 5.1.26 (A)).

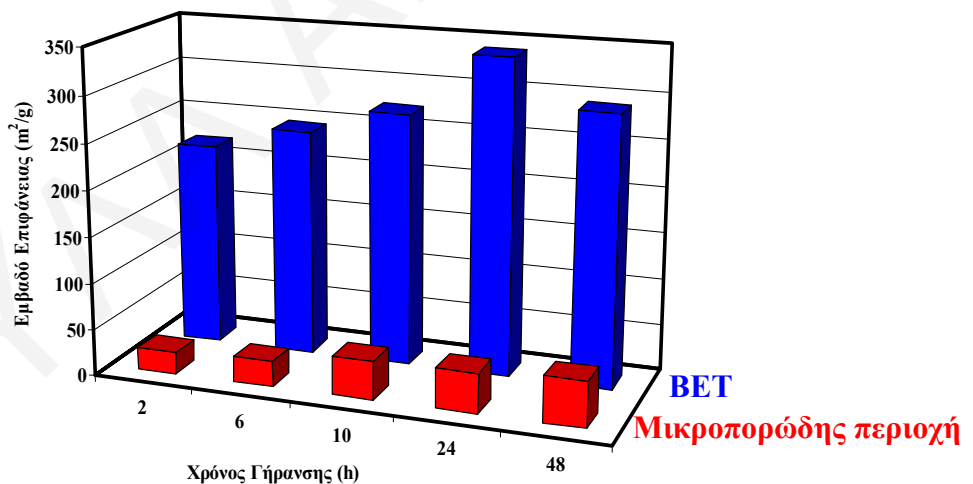


Σχήμα 5.1.26: (A) Ισόθερμες προσρόφησης N₂ για τα μεικτά οξείδια Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ που παρασκευάστηκαν για διάφορες συγκεντρώσεις NH₄OH (B) Συγκριτικό διάγραμμα του pH και της μικροπορώδης περιοχής σε σχέση με τη συγκέντρωση NH₄OH

Από το *σχήμα 5.1.26 (B)* που παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του pH και της μικροπορώδους περιοχής σε σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύματος αμμωνίας, επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα ισόθερων προσρόφησης N₂. Είναι ενδεικτικό ότι το ποσοστό μικροπόρων στα στερεά αυτά είναι πάρα πολύ χαμηλό, με το μεικτό οξείδιο που προκύπτει με τη χαμηλότερη συγκέντρωση διαλύματος αμμωνίας να παρουσιάζει και τη χαμηλότερη τιμή. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι ξεκάθαρη η επίδραση της συγκέντρωσης του μέσου καταβύθισης για τη βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των επιθυμητών στερεών.

5.2.2 Επίδραση του Χρόνου Γήρανσης κατά τη Διάρκεια της Μεθόδου Παρασκευής (Παραμονή του ιζήματος στα μητρικά υγρά)

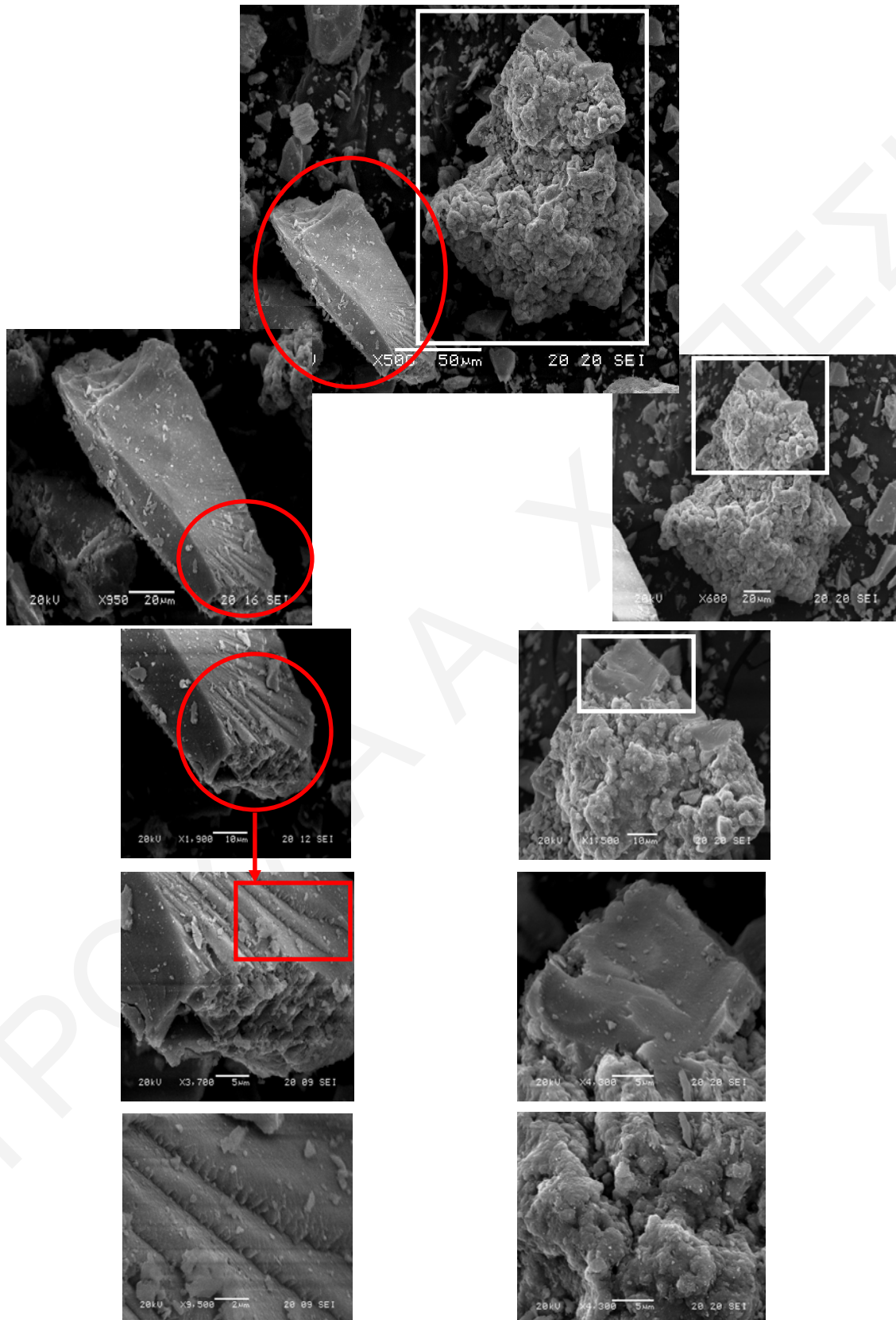
Ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο το οποίο μελετήθηκε είναι η επίδραση του χρόνου παραμονής του ιζήματος στα μητρικά υγρά. Κυρίως μελετήθηκαν οι επιδράσεις του χρόνου γήρανσης (**aging**) στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών. Για τη συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν στερεά, με χρόνο γήρανσης; 2h, 6h, 10h, 24h και 48h. Από το συγκριτικό διάγραμμα στο *σχήμα 5.1.27*, φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο χρόνος γήρανσης επηρεάζει τις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών.



Σχήμα 5.1.27: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET και μικροπορώδους περιοχής σε σχέση με το χρόνο γήρανσης

Τη μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσιάζει το μεικτό οξείδιο Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ με χρόνο γήρανσης 24 h (**341 m²/g**) ενώ τα άλλα στερεά με διάφορους χρόνους γήρανσης παρουσιάζουν μικρότερα εμβαδά επιφάνειας με το μεικτό οξείδιο που προκύπτει μετά από 2h γήρανση να παρουσιάζει το μικρότερο εμβαδό επιφάνειας (**220 m²/g**). Κατά τη μελέτη αυτή επίσης είναι αξιοσημείωτη και η παρουσία μικροπορώδους περιοχής. Τα στερεά που προκύπτουν με χρόνους γήρανσης πάνω από 10h παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό μικροπόρων σε σχέση

με τα στερεά που προκύπτουν με μικρότερους χρόνους γήρανσης. Το ποσοστό της μικροπορώδους περιοχής κυμαίνεται από 10 μέχρι 16% της συνολικής επιφάνειας.

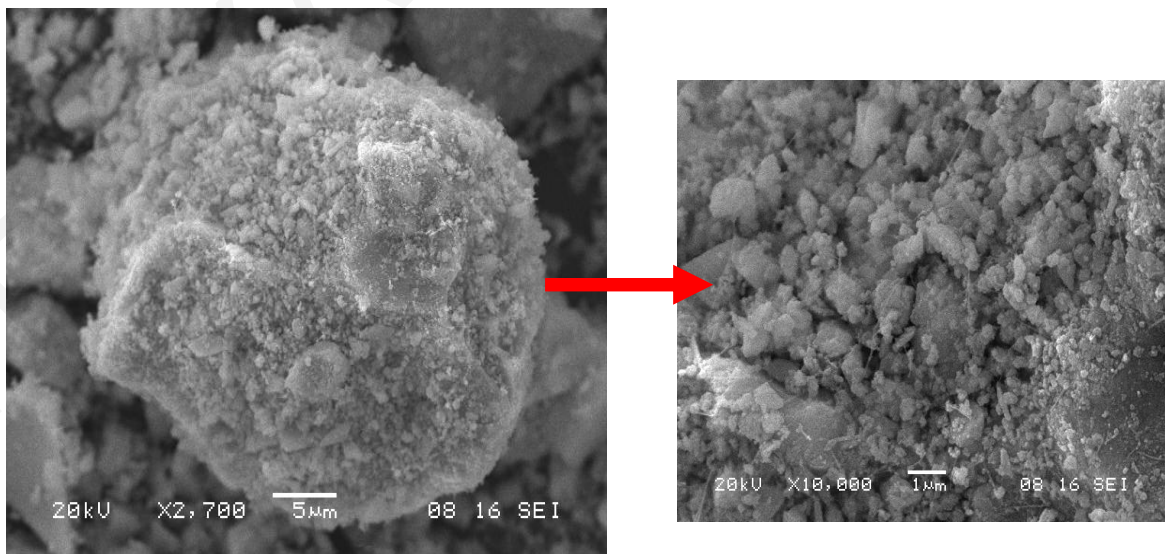


Σχήμα 5.1.28: Εικόνες SEM για το Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ που παρασκευάστηκε μετά από χρόνο γήρανσης 48h

Όπως είναι γνωστό κατά τη γήρανση δηλαδή την παραμονή του ιζήματος στο μητρικό υγρό γίνονται διάφοροι υδροθερμικοί μετασχηματισμοί όπως η μεταφορά δομικών μονάδων στο διάλυμα, η μερική διάλυση των στερεών φάσεων και η επανακαθίζηση [47]. Αυτοί οι μετασχηματισμοί μπορούν να οδηγήσουν σε κάποιες μεταβολές όπως είναι η μετατροπή ενός άμορφου ιζήματος σε μικροκρυσταλλικό, η αύξηση μεγέθους των σωματιδίων του στερεού. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης τα μικρότερα σωματίδια διαλύονται εκλεκτικά και οι δομικές μονάδες που απελευθερώνονται συμβάλλουν στην περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των μεγαλύτερων σωματιδίων μέσω του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης (φαινόμενο Ostwald). Η διαδικασία της γήρανσης είναι ένα σημαντικό στάδιο της διαδικασίας καταβύθισης-συγκαταβύθισης.

Για τη συγκεκριμένη μέθοδο παρατηρείται ένας βέλτιστος χρόνος γήρανσης όπου ολοκληρώνεται η διαδικασία σχηματισμού του ιζήματος. Αφού μελετήθηκαν οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών αυτών μελετήθηκε η μορφολογία του στερεού $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ που προέκυψε μετά από χρόνο γήρανσης 48h.

Από τις εικόνες SEM φαίνεται η επίδραση του χρόνου γήρανσης στα στερεά αυτά. Το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ που παρασκευάστηκε με χρόνο γήρανσης 48h παρουσιάζει καλοσχηματισμένα σωματίδια με τη δημιουργία steps στην επιφάνεια τους υποδηλώνοντας την συνένωση των grains. Επίσης κατά τη μελέτη αυτή παρουσιάστηκαν και σωματίδια ανομοιογενή που σχηματίστηκαν από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων. Συγκρίνοντας τη μορφολογία των στερεών που προέκυψαν μετά από γήρανση στις 24 h και 48h παρατηρείται μια εντελώς διαφορετική εικόνα (σχήματα 5.1.28+5.1.29).



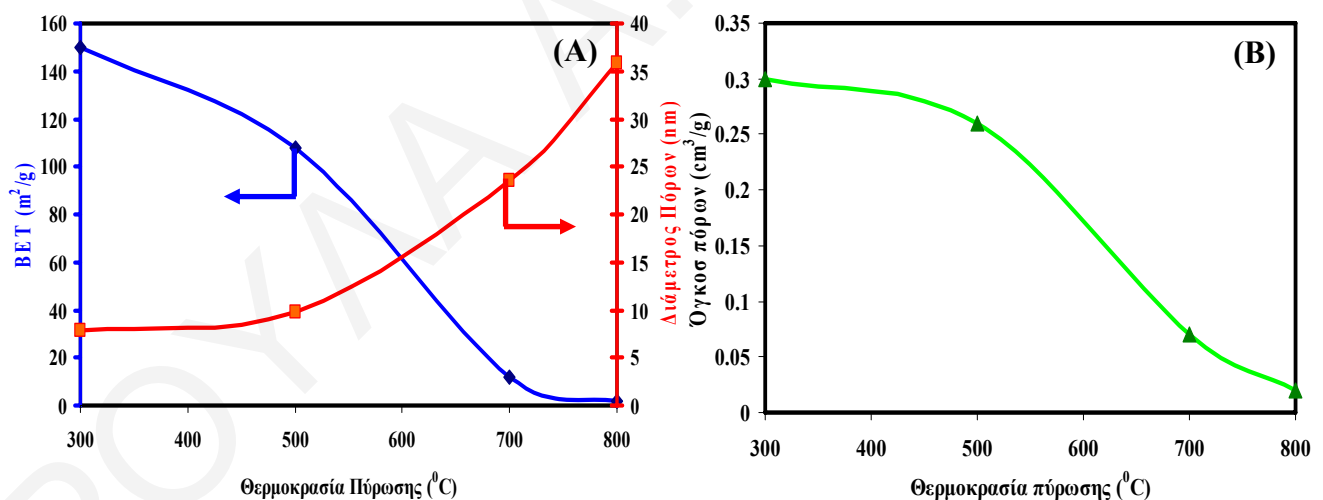
Σχήμα 5.1.29 : Εικόνες SEM του στερεού $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ που προέκυψε μετά από γήρανση για 24 h

Με μεγαλύτερο χρόνο γήρανσης διαπιστώθηκε ότι σχηματίστηκαν μεγαλύτερα σωματίδια γεγονός το οποίο υποδηλώνει και μεγαλύτερο βαθμό συσσωμάτωσης. Από τη μελέτη της μορφολογίας επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη του φαινομένου ωρίμανσης Ostwald, όπου ως γνωστό τα μικρότερα σωματίδια τείνουν να διαλυθούν εκλεκτικά και οι δομικές μονάδες που απελευθερώνονται ενισχύουν την αύξηση μεγέθους των μεγαλύτερων σωματιδίων [47, 48].

Από τη συγκεκριμένη μελέτη παρατηρείται ότι ο βέλτιστος χρόνος γήρανσης είναι οι 24h, ενώ σε χαμηλότερους χρόνους 2 και 6 h δεν ολοκληρώνεται η διαδικασία αυτή και για αυτό παρουσιάζονται με μειωμένα εμβαδά. Επίσης μετά από 24h γήρανση παρατηρείται ξανά μείωση της ειδικής επιφάνειας. Για αυτό ο λόγο για την περαιτέρω μελέτη των μεικτών οξειδίων $Mn_xCe_{1-x}O_2$ επιλέχθηκε ως χρόνος γήρανσης οι 24h.

5.2.3 Επίδραση της Θερμοκρασίας Πύρωσης

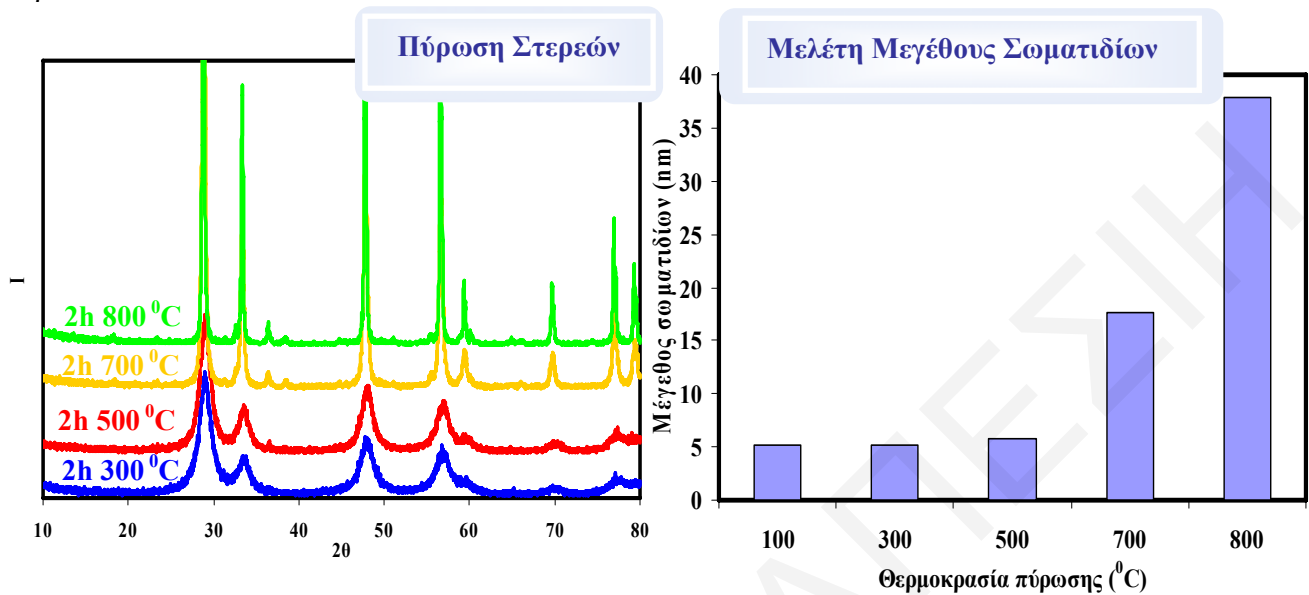
Στο *σχήμα 5.1.30* δίνεται το εμβαδό της επιφάνειας, ο όγκος των πόρων και η διάμετρος των πόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης. Κατά τη θερμική επεξεργασία των στερεών με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε συνεχής μείωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων ενώ η διάμετρος των πόρων αυξάνει.



Σχήμα 5.1.30: (A) Συγκριτικό διάγραμμα BET και διάμετρος πόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης και (B) Διάγραμμα όγκου πόρων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης

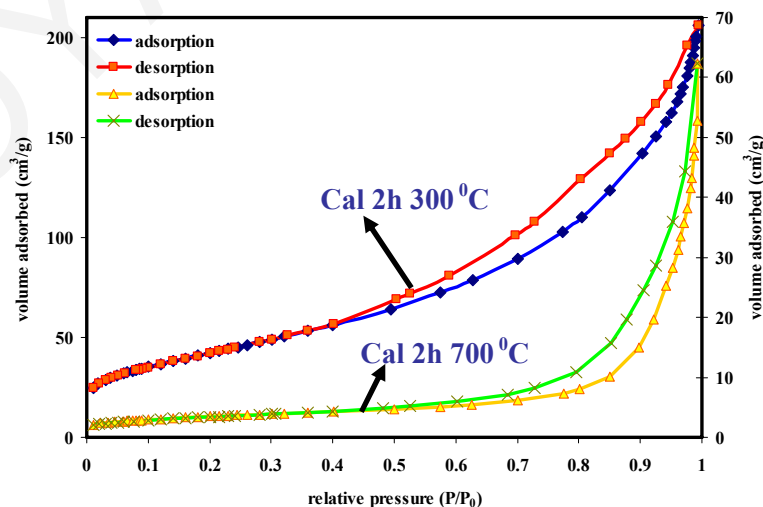
Η παραπάνω ανάλυση της επίδρασης της αύξησης της θερμοκρασίας προέκυψε ότι η θερμική επεξεργασία του στερεού οδηγεί στη συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτες, με αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου και αύξηση του μεγέθους των πόρων του στερεού [49]. Τα συμπεράσματα αυτά, επιβεβαιώθηκαν και από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X. Αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης οδήγησε σε οξύτερες κορυφές και μεγαλύτερο μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών

(σχήμα 5.1.31). Άρα η θερμική επεξεργασία των στερεών $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ τα καθιστά πιο κρυσταλλικά.



Σχήμα 5.1.31: (A) Διαγράμματα XRD του $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης και (B) διάγραμμα μεγέθους σωματιδίων σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης

Με πύρωση του στερεού στους 800 °C παρατηρήθηκε απότομη μείωση της τιμής της ειδικής επιφάνειας ($2 \text{ m}^2/\text{g}$). Η μείωση αυτή ερμηνεύθηκε ως κατάρρευση του πορώδους λόγω του ότι, αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης αυξάνεται ο ρυθμός μετακίνησης των διαφόρων δομικών μονάδων με αποτέλεσμα να προκύπτουν στερεά με μικρότερο πορώδες και μικρότερη επιφάνεια [47]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την αλλαγή της ισόθερμου προσρόφησης από IV σε ισόθερμο τύπου II με βρόχο υστέρησης H3, άρα σε ψευδομεσοπορώδη υλικά (σχήμα 5.1.32).



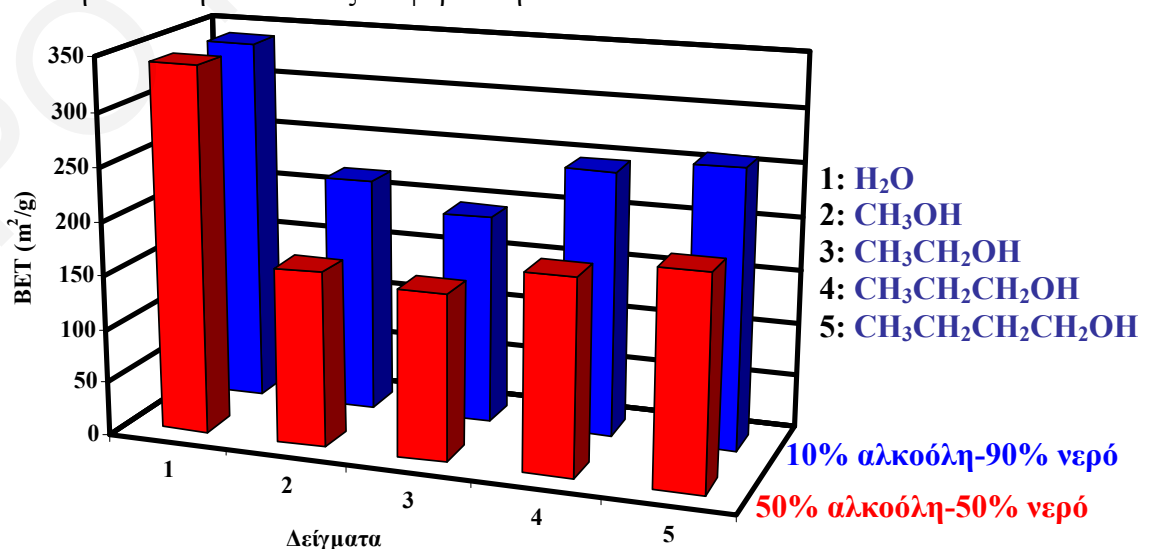
Σχήμα 5.1.32: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 του μεικτού οξειδίου $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ με πύρωση για 2h στους 300 °C και 700 °C

Όλα τα στερεά παρουσίασαν πολύ μικρό ποσοστό μικροπόρων, το οποίο μειώθηκε κατά την πύρωσή τους. Η ανυπαρξία μικροπόρων κατά την πύρωση του μεικτού οξειδίου στους 800 °C επιβεβαιώθηκε από την κατανομή μεγεθών πόρων, η οποία μετατοπίστηκε προς την μακροπορώδη περιοχή. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες όπως φάνηκε στη μελέτη αυτή παρατηρήθηκαν αυξημένες ειδικές επιφάνειες καθώς και πορώδες, λόγω του ότι οι μετατοπίσεις των δομικών μονάδων διευκολύνουν το σχηματισμό της επιθυμητής στερεάς φάσης, αλλά δεν προκαλούν καταστροφή των πόρων με αποτέλεσμα να προκύπτουν στερεά με αυξημένες ειδικές επιφάνειες.

5.2.4 Επίδραση της Χρήσης Αλκοόλης ως Διαλύτης

Όπως αναφέρθηκε στο **Κεφάλαιο 4** μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης αλκοόλης στην σύνθεση CeO_2 όπου φάνηκε ξεκάθαρα ότι η χρήση των αλκοολών βελτιώνει τις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών, λόγω του ότι συμβάλει στο μηχανισμό σχηματισμού του CeO_2 . Για αυτό το λόγο μελετήθηκε και η επίδραση της αλκοόλης στη μέθοδο συγκαταβύθισης του μεικτού οξειδίου $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$.

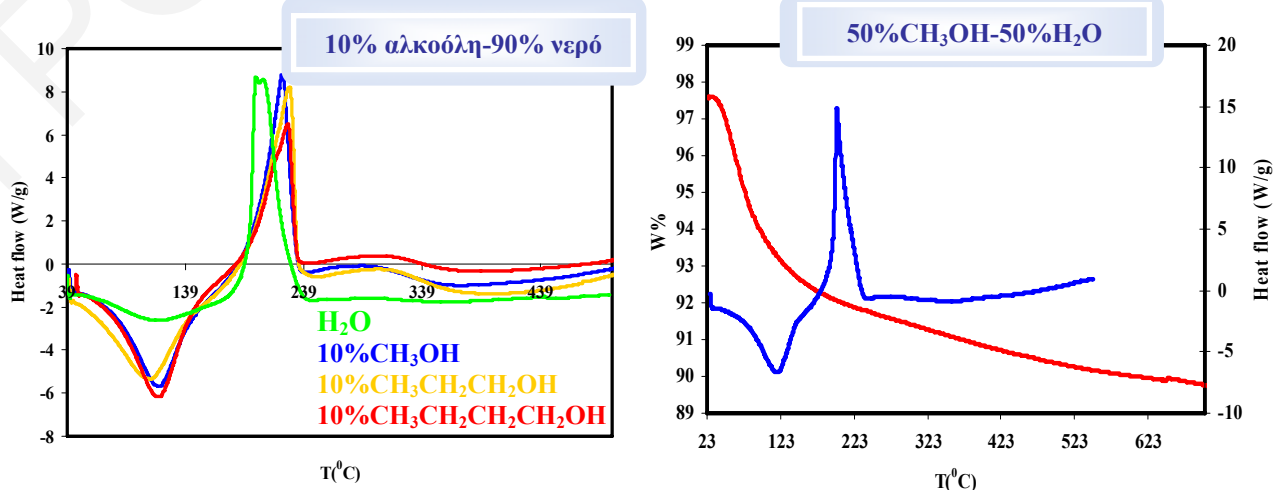
Για τη μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν μεικτά οξείδια με διαλύτες: 10% αλκοόλη-90% νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό (αλκοόλες: μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη και 1-βουτανόλη). Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της αλκοόλης στη δομή του στερεού διαλύματος, όπου δεν παρατηρήθηκε αλλοίωση της δομής με προσθήκη αλκοόλης, αλλά παρουσιάστηκε αναλλοίωτη η χαρακτηριστική δομή τύπου φθορίτη. Συγκεκριμένα, το ζητούμενο ήταν η μελέτη της επίδρασης της αλκοόλης στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών. Ενώ από τη μελέτη της επίδρασης των αλκοολών για την παρασκευή CeO_2 είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της ειδικής επιφάνειας, στην περίπτωση του μεικτού οξειδίου η εικόνα ήταν τελείως διαφορετική.



Σχήμα 5.1.33 : Συγκριτικό διάγραμμα εμβαδού επιφάνειας BET σε σχέση με τις διάφορες αλκοόλες για δύο συστάσεις 10% αλκοόλη-90%νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό

Κατά την προσθήκη αλκοόλης στη συνθετική πορεία δεν βελτιώθηκαν οι ιδιότητες των μεικτών οξειδίων όπως στην περίπτωση του καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Αυτό φαίνεται από το συγκριτικό διάγραμμα της ειδικής επιφάνειας BET συναρτήσει της συγκέντρωσης σε αλκοόλη (σχήμα 5.1.33).

Το μεικτό οξείδιο που παρασκευάστηκε χωρίς τη χρήση της αλκοόλης παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας ($BET=341 \text{ m}^2/\text{g}$). Παρόλα αυτά όμως η συμπεριφορά της επίδρασης της αλκοόλης στην παρασκευή των στερεών αυτών είναι ομοιόμορφη αφού και στις δύο περιπτώσεις η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αντιστοιχούσε στο στερεό που συντέθηκε με τη χρήση βουτανόλης. Η κατάταξη των αλκοολών ως προς την αποτελεσματικότητα τους για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των οξειδίων είναι η εξής: βουτανόλη>προπανόλη>μεθανόλη>αιθανόλη. Κατά τη μελέτη αυτή, φάνηκε επίσης ότι οι επιφανειακές ιδιότητες δεν επηρεάζονται μόνο από το είδος της αλκοόλης αλλά και από τη σύσταση σε αλκοόλη. Το μίγμα διαλυτών με τη μικρότερη συγκέντρωση σε αλκοόλη, 10%αλκοόλη-90% νερό έδωσε και τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τη χρήση 50% αλκοόλη-50% νερό. Συμπερασματικά από την εργασία αυτή φάνηκε ξεκάθαρα ότι η χρήση αλκοόλης στη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης δεν ευνοεί το σχηματισμό μεικτών οξειδίων $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ με βελτιωμένες ιδιότητες. Πιθανόν στην περίπτωση του μεικτού οξειδίου να μη σχηματίζεται σε τόσο μεγάλο βαθμό η σφαίρα ενυδάτωσης η οποία υποθέσαμε στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας ότι παρεμπόδιζε τον περαιτέρω πολυμερισμό με συνέπεια το σχηματισμό στερεών, αποτελούμενων από μικρότερα σωματίδια και μεγαλύτερη επιφάνεια. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι στα μεικτά οξείδια δημιουργήθηκαν νέα κέντρα μαγγανίου με αντικατάσταση του κατιόντος δημητρίου από κατιόντα μαγγανίου κατά τη δημιουργία στερεού διαλύματος. Τα κατιόντα Mn^{3+} είναι βάσεις κατά Lewis σε αντίθεση με τα Ce^{4+} τα οποία είναι οξέα κατά Lewis, με συνέπεια να μη μπορούν να σχηματίσουν τα ενδιάμεσα προϊόντα στο μηχανισμό που προτάθηκε κατά τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας.

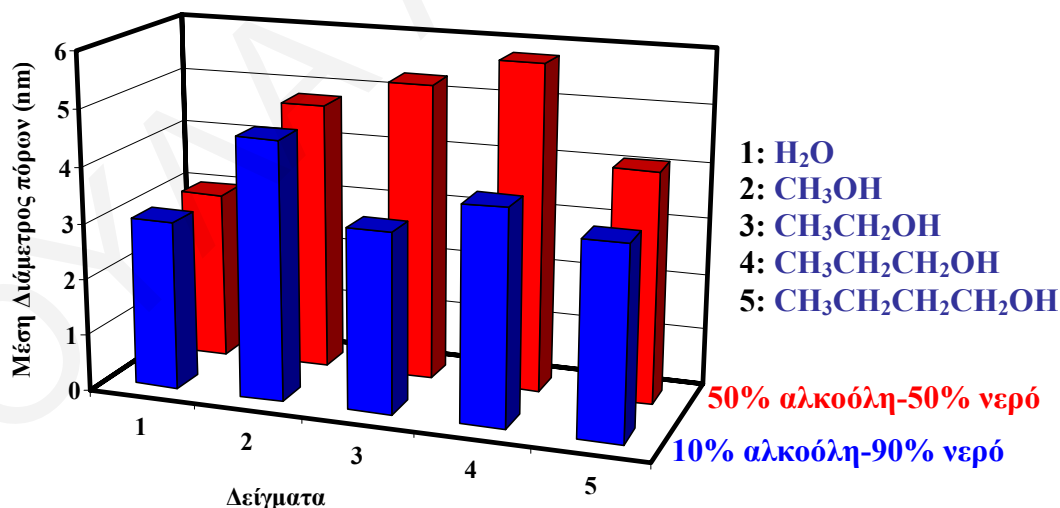


Σχήμα 5.1.34: (Α) Διαγράμματα DSC του $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ με τη χρήση διαφόρων αλκοολών και (Β) Συγκριτικό διάγραμμα TGA και DSC για το μεικτό οξείδιο που παρασκευάστηκε με τη χρήση 50% CH_3OH -50% H_2O

Η επιβεβαίωση της απουσίας του οργανικού μορίου φάνηκε κατά τη μελέτη με DSC όπου δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση της δεύτερης εξώθερμης κορυφής χαρακτηριστικής της καύσης της οργανικής ένωσης ακόμα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αλκοόλης (σχήμα 5.1.34), όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας.

Από το διάγραμμα DSC στο σχήμα 5.1.34 παρατηρείται μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την επίδραση αλκοολών, ενώ δεν φαίνεται ότι το είδος της αλκοόλης επηρέασε την μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική φάση, αφού παρουσιάζουν τη συγκεκριμένη κορυφή σε κοντινές θερμοκρασίες.

Κατά τη μελέτη της κατανομής μεγεθών πόρων για τα μεικτά οξείδια που προκύπτουν με τη χρήση διαλύτη 10% αλκοόλη-90% νερό, όπως ήταν αναμενόμενο με βάση τις ειδικές επιφάνειες BET, παρατηρήθηκε μια στενή κατανομή από 3 μέχρι 3.8 nm, με το στερεό που προέκυψε χωρίς τη χρήση αλκοόλης να παρουσιάζει τη μικρότερη μέση διάμετρο πόρων αφού παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Συγκρίνοντας τις τιμές που υπολογίστηκαν για τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τη χρήση 50% αλκοόλη-50% νερό παρατηρούνται αυξημένες τιμές διαμέτρους πόρων μεταξύ της τιμής 4 και 6 nm (σχήμα 5.1.35). Παρόλα αυτά σε όλα τα στερεά που παρασκευάστηκαν, η κατανομή μεγεθών πόρων η οποία παρατηρήθηκε είναι στενή και εστιάζεται στη μεσοπορώδη περιοχή.



Σχήμα 5.1.35 : Συγκριτικό διάγραμμα μέση διάμετρος πόρων σε σχέση με τις διάφορες αλκοόλες για δύο συστάσεις 10% αλκοόλη-90% νερό και 50% αλκοόλη-50% νερό

Από τη μελέτη αυτή φάνηκε ότι η επίδραση αλκοόλης στα μεικτά οξείδια δεν βελτίωσε τις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών όπως παρατηρήθηκε στην καθαρή δημήτρια. Επιτεύχθηκε όμως παρασκευή μεσοπορώδων μεικτών οξειδίων με στενές κατανομές μεγέθους σωματιδίων και πόρων.

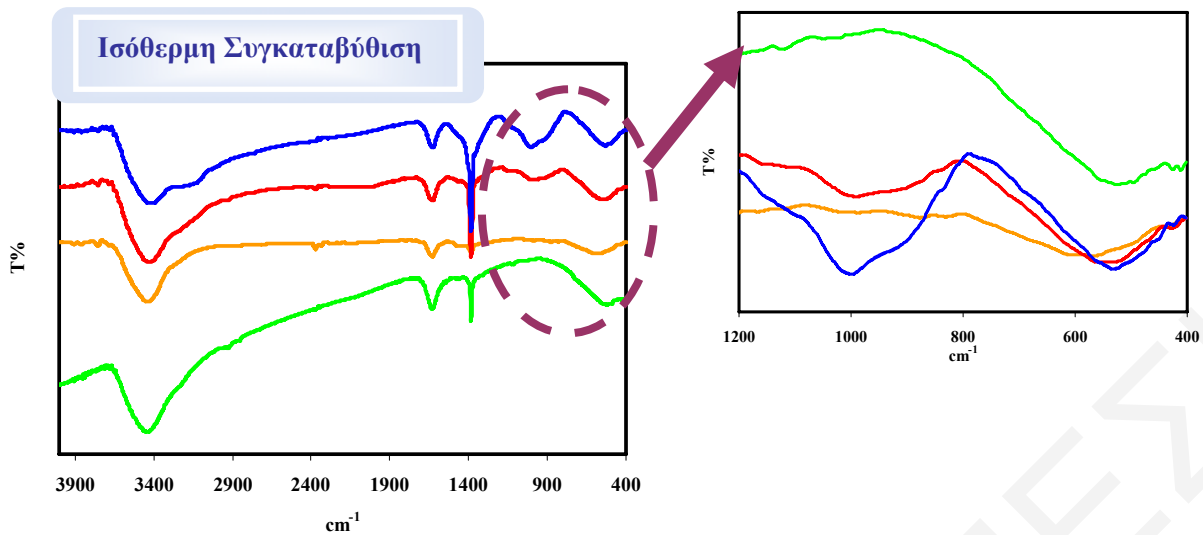
5.2.5 Επίδραση της Θερμοκρασίας Αντίδρασης και Γήρανσης

Όπως και στην περίπτωση της μελέτης της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης στα οξειδία του δημητρίου έτσι και στη σύνθεση του μεικτού οξειδίου $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ μελετήθηκε η παράμετρος αυτή για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν στερεά με καταβύθιση και γήρανση στην ίδια θερμοκρασία (*Ισόθερμη Συγκαταβύθιση*) και στερεά με καταβύθιση σε μια δεδομένη θερμοκρασία και στη συνέχεια γήρανση για 24h σε διαφορετική θερμοκρασία (*Μη-Ισόθερμη Συγκαταβύθιση*). Όπως και στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας μελετήθηκε παράλληλα με τη θερμοκρασία αντίδρασης και γήρανσης η επίδραση του διαλύτη.

5.2.5.1 Ισόθερμη-Συγκαταβύθιση

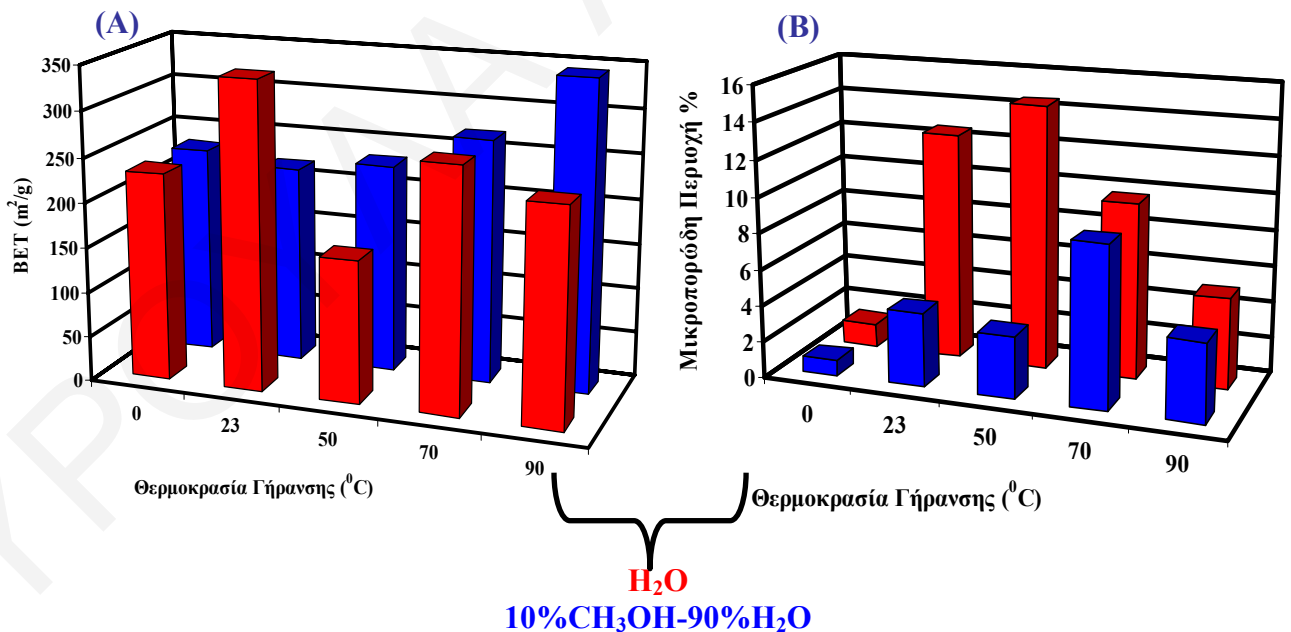
Για τη μελέτη της ισόθερμης συγκαταβύθισης των μεικτών οξειδίων $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ παρασκευάστηκαν δείγματα με σταθερή θερμοκρασία τόσο κατά τη διάρκεια της καταβύθισης όσο και της γήρανσης, δηλαδή σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης. Παρασκευάστηκαν δείγματα $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ στη θερμοκρασία δωματίου (23 °C), στους 50, 70 και 90 °C σε συνθήκες απόσταξης με επαναροή καθώς και σε 0 °C. Στην ισόθερμη συγκαταβύθιση, μελετήθηκε επίσης η επίδραση του διαλύτη στις διάφορες ιδιότητες των στερεών αυτών.

Κατά τη μελέτη με XRD και FTIR φαίνεται ότι η δομή τύπου φθορίτη του στερεού διαλύματος παρέμεινε σταθερή κατά την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης. Από τα φάσματα FTIR παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά με το καθαρό CeO_2 όπου στην περιοχή 1000-1110 cm^{-1} παρατηρήθηκε μια επιπρόσθετη ταινία απορρόφησης στα υλικά που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη συγκαταβύθιση (*σχήμα 5.1.36*). Όπως αναφέρθηκε και στο **Κεφάλαιο 4**, η ζώνη αυτή οφείλεται στην παρουσία διαλυμένου CO_2 , το οποίο σχηματίζει ανθρακικά είδη με κατιόντα μετάλλων. Γενικά η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται σε όλα τα στερεά που προέκυψαν κάτω από συνθήκες reflux. Η παρουσία CO_2 επίσης επιβεβαιώθηκε από τις ταινίες που παρατηρήθηκαν στην περιοχή μεταξύ 2340-2380 cm^{-1} . Και στα στερεά αυτά είναι ενδεικτικές οι κορυφές που αποδίδονται στις υδροξυλομάδες και στα μόρια νερού στις περιοχές 3700-3000 cm^{-1} περίπου και στους 1630 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεις και κάμψεις του δεσμού O-H και του νερού αντίστοιχα [50-54]. Οι ταινίες αυτές απορρόφησης στο FTIR αλλά και από τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμικής σταθερότητας αποτελούν ενδείξεις για την παρουσία ροφημένου νερού. Τα αποτελέσματα τα οποία παρουσιάστηκαν συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι το τελικό προϊόν μετά από ξήρανση είναι μια ένυδρη ένωση της μορφής $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2 \cdot nH_2O$



Σχήμα 5.1.36 : Φάσματα FTIR των μεικτών οξειδίων που παρασκευάστηκαν με ισόθερμη καταβύθιση

Από τα συγκριτικά διαγράμματα της επιφάνειας BET με τη χρήση H₂O και 10%CH₃OH-90%H₂O (σχήμα 5.1.37), παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές της ειδικής επιφάνειας με την προσθήκη έστω και μικρής ποσότητας μεθανόλης, ενώ στην περίπτωση της μικροπορώδους περιοχής το ποσοστό μειώθηκε, με τα στερεά που παρασκευάστηκαν με θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης 0 °C να παρουσιάζουν τη μικρότερη περιεκτικότητα σε μικροπόρους.



Σχήμα 5.1.37 : Συγκριτικά διαγράμματα (A) εμβαδό επιφάνειας BET και (B) μικροπορώδης περιοχής σε σχέση θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης

Επίσης κατά τη μελέτη της μικροπορώδους περιοχής, προσθήκη μεθανόλης είχε ως συνέπεια τη μείωση του σχετικού ποσοστού των μικροπόρων: H₂O: 1-15% μικροπόροι και 10% CH₃OH-90%H₂O: 1-8% μικροπόροι. Στις συγκεκριμένες συνθήκες ισόθερμης συγκαταβύθισης φαίνεται ότι η χρήση αλκοόλης επιδρά θετικά στις τιμές των ειδικών επιφανειών σε σχέση με τα μεικτά οξειδία που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Στα τελευταία αυτά δείγματα η χρήση της αλκοόλης δεν είχε θετική επίδραση ως προς την αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Οι τιμές για τα μεγέθη των σωματιδίων που υπολογίστηκαν από τα δεδομένα της περίθλασης ακτίνων-X με τη χρήση της εξίσωσης Sherrer βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μεγεθών πόρων. Η κατανομή μεγέθων σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 2.3 και 3.5 nm και για τις δύο σειρές στερεών, αποδεικνύοντας την πολύ μικρή διαφορά στις τιμές της ειδικής επιφάνειας των στερεών.

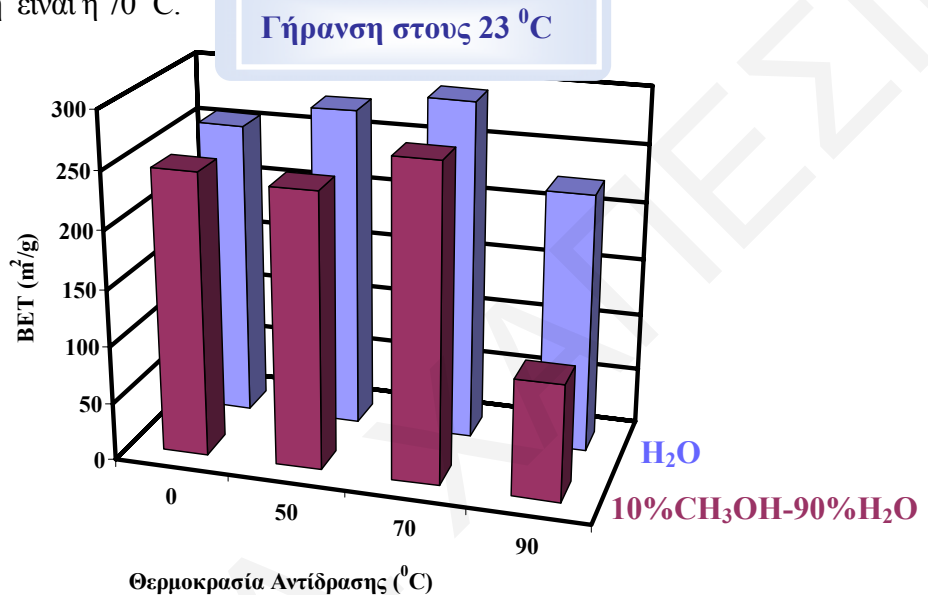
Στη συνέχεια για περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης και γήρανσης παρασκευάστηκαν μεικτά οξειδία, Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ με τη μέθοδο της μη-ισόθερμης συγκαταβύθισης δηλαδή διαφορετική θερμοκρασία αντίδρασης από ότι η θερμοκρασία γήρανσης.

5.2.5.2 Μη-Ισόθερμη Συγκαταβύθιση

Τα στερεά μεικτά οξειδία Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂, στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μη-ισόθερμης συγκαταβύθισης δύο σταδίων π.χ συγκαταβύθιση με θερμοκρασία αντίδρασης για 2h στους 50, 70 ή 90 °C και γήρανση για 24 h σε άλλη θερμοκρασία (0, 23, 50, 70 και 90 °C). Επίσης κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αντίδρασης παρασκευάστηκαν στερεά Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ με H₂O και με 10% CH₃OH-90% H₂O ως διαλύτη. Στη βιβλιογραφία δεν αναφέρονται εργασίες μελέτης της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη μέθοδο συγκαταβύθισης για τη σύνθεση μεικτών οξειδίων Mn-Ce. Η όλη ιδέα της εργασίας αυτής προήλθε από τη μελέτη των διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης του CeO₂. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση αλλά και από τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία για την επίδραση της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης στη σύνθεση της καθαρής δημήτριας, αναμέναμε ότι και στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων οι συνθήκες αυτές θα επιδρούσαν στη μορφολογία και στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών. Και στην εργασία όμως αυτή, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά οι τεχνικές TEM και HRTEM για τη μελέτη της μορφολογίας αφού παρασκευάστηκαν στερεά με νάνο-σωματίδια.

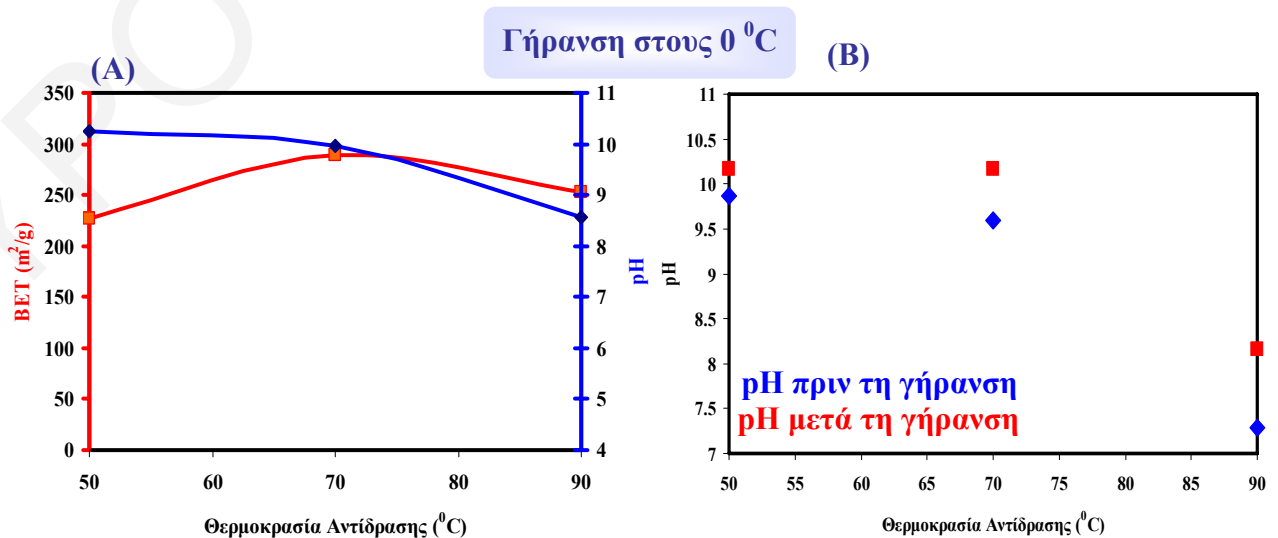
Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας καταβύθισης με σταθερή τη θερμοκρασία γήρανσης (θερμοκρασία δωματίου=23 °C) όπως και στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας παρατηρήθηκε αλλαγή στο pH του μητρικού υγρού, όπου πραγματοποιήθηκε η

διαδικασία της γήρανσης. Όπως γνωρίζουμε από όλη αυτή τη μελέτη, ο σχηματισμός των σωματιδίων εξαρτάται από τον υπερκορεσμό της διαλυμένης ουσίας, όπου μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση της θερμοκρασίας [55]. Από τη συγκεκριμένη μελέτη φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης μειώνεται το pH μέχρι τη θερμοκρασία των 90 °C όπου το διάλυμα καθίσταται όξινο, και τα στερεά τα οποία καταβυθίζονται παρουσιάζουν και τη μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας (σχήμα 5.1.38). Η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης τόσο στα στερεά με νερό όσο και με μεθανόλη είναι η 70 °C.



Σχήμα 5.1.38 : Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης με τη χρήση νερού και μίγματος μεθανόλης –νερού και θερμοκρασία γήρανσης 23 °C

Από το διάγραμμα του σχήματος 5.1.38 φαίνεται ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας αλκοόλης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Αυτό επιβεβαιώνει για μια ακόμη φορά το συμπέρασμα που εξάχθηκε στη μελέτη επίδρασης του διαλύτη ότι η προσθήκη αλκοόλης στα μεικτά οξείδια δεν βελτιώνει της ιδιότητες των στερεών που προκύπτουν.



Σχήμα 5.1.39: (A) Συγκριτικό διάγραμμα pH και ειδικής επιφάνειας BET (B) Συγκριτικό διάγραμμα pH σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδραση πριν και μετά τη γήρανση στους 0 °C

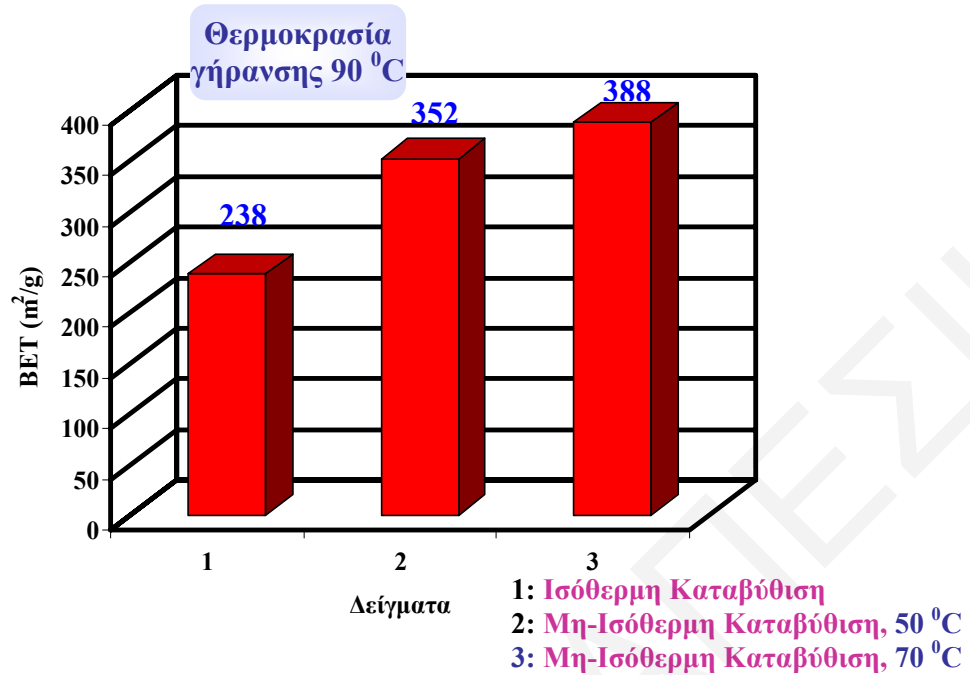
Η εικόνα αυτή διαφοροποιήθηκε όπως και στα καθαρά οξείδια δημητρίου στην περίπτωση γήρανσης στους 0 °C, όπου δεν παρατηρήθηκε η μείωση στο pH και συνεπώς ούτε απότομη μείωση στο εμβαδό της επιφάνειας. Κατά τη γήρανση στους 0 °C οι τιμές υπερκορεσμού δεν είναι χαμηλές και για αυτό δεν παρατηρείται απότομη μείωση της ειδικής επιφάνειας (*σχήμα 5.1.39*). Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στο *σχήμα 5.1.39 (A)*, παρουσιάζεται ομοιόμορφη συμπεριφορά όσον αφορά στις τιμές επιφάνειας BET σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Το αξιοσημείωτο κατά τη μελέτη αυτή είναι ότι κατά τη γήρανση στους 0 °C παρατηρήθηκε αύξηση 2-11% του pH κατά την μέτρηση του, πριν και μετά τη γήρανση (*σχήμα 5.1.39(B)*). Αυτό το φαινόμενο δεν παρουσιάζεται κατά τη γήρανση στη θερμοκρασία δωματίου.

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας παρασκευάστηκαν υλικά κρατώντας τη θερμοκρασία καταβύθισης σταθερή και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία γήρανσης.

Πίνακας 5.1.6: Αποτελέσματα επιφάνειας BET και διαμέτρου των πόρων επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης για τα στερεά CeO₂ (H₂O/NH₄OH)

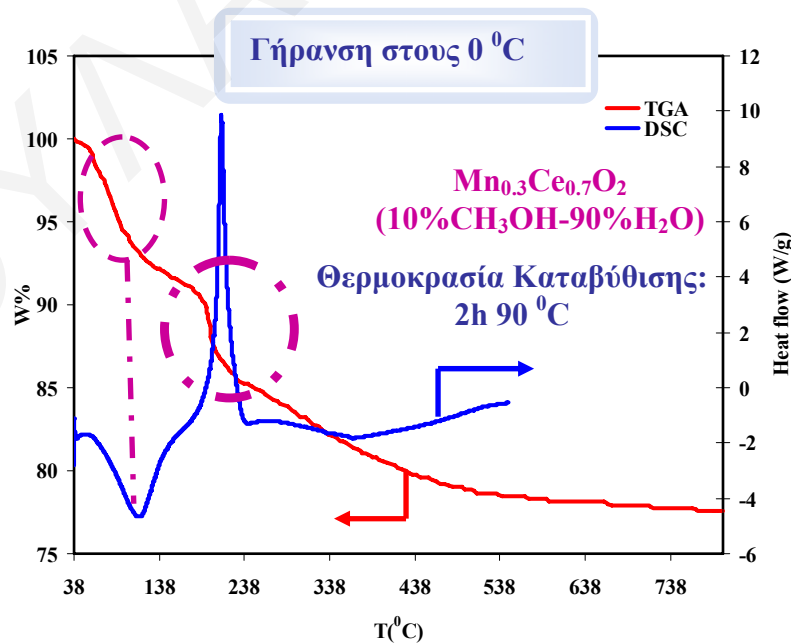
| Συνθήκες Γήρανσης | Θερμοκρασία Καταβύθισης | | | | | |
|----------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| | 2h 50 °C | | 2h 70 °C | | 2h 90 °C | |
| | BET (m ² /g) | D (nm) | BET (m ² /g) | D (nm) | BET (m ² /g) | D (nm) |
| 0 °C | 272 | 2.9 | 177 | 2.6 | 261 | 2.9 |
| 23 °C | 278 | 2.4 | 294 | 2.5 | 225 | 3.0 |
| Reflux 50 °C | 158 | 2.8 | 310 | 2.6 | 328 | 2.5 |
| Reflux 70 °C | 373 | 2.9 | 269 | 2.8 | 339 | 2.8 |
| Reflux 90 °C | 352 | 2.9 | 388 | 3.4 | 238 | 3.0 |

Η χρήση μη-ισόθερμης συγκαταβύθισης έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μεικτών οξειδίων Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ με αυξημένες τιμές επιφάνειας BET και στενή κατανομή μεγεθών πόρων (*πίνακας 5.1.6*). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση φαίνεται ότι η αλλαγή της θερμοκρασία αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία γήρανσης ευνοεί την παρασκευή στερεών με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες. Από τον *πίνακα 5.1.6* αλλά και από το συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET στο *σχήμα 5.1.40* φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες γήρανσης μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία που παρατηρείται ισόθερμη συγκαταβύθιση (τιμές κόκκινου χρώματος) παρουσιάζονται αυξημένες τιμές BET. Με βάση αυτό συμπεραίνεται ότι η διαφορετική θερμοκρασία καταβύθισης ευνοεί και βελτιώνει την παρασκευή στερεών με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες.



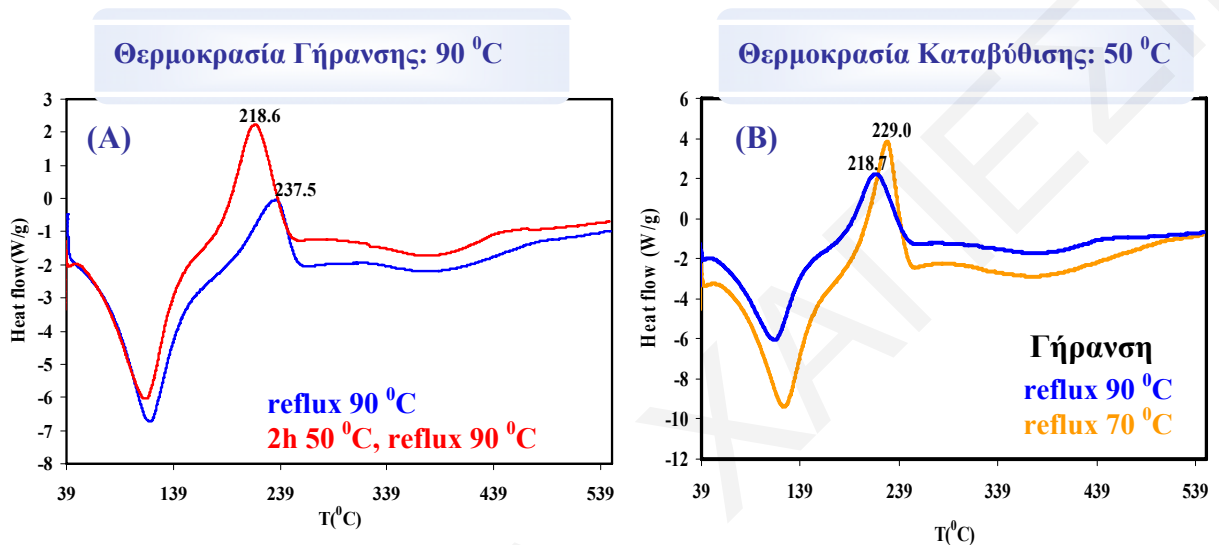
Σχήμα 5.1.40: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών ειδικής επιφάνειας BET για δείγματα που προέκυψαν με ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση

Κατά τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των στερεών αυτών παρατηρήθηκε ότι όλα τα μεικτά οξείδια παρουσιάζουν παρόμοια θερμική συμπεριφορά με τις δύο ευδιάκριτες απώλειες βάρους οι οποίες ως γνωστό αντιστοιχούν σε μια ενδόθερμη (απώλεια ροφημένου νερού) και μια εξώθερμη μεταβολή (μετατροπή σε κρυσταλλική φάση) (σχήμα 5.1.41).



Σχήμα 5.1.41 : Συγκριτικό διάγραμμα TGA και DSC για Mn_{0.3}Ce_{0.7}O₂ που παρασκευάστηκε με μη-ισόθερμη καταβύθιση παρουσία μεθανόλης

Κατά τη μελέτη με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρατηρείται διαφορά στη θερμοκρασία που παρουσιάζεται η εξώθερμη κορυφή. Τόσο με αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης όσο και με αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης παρατηρείται μετατόπιση της εξώθερμης κορυφής σε μικρότερες τιμές θερμοκρασίας (**σχήμα 5.1.42 (A)+(B)**). Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ή γήρανσης ευνοεί την μετατροπή σε κρυσταλλική φάση.



Σχήμα 5.1.42 : Συγκριτικά διαγράμματα DSC για στερεά που προκύπτουν **(A)** με σταθερή θερμοκρασία γήρανσης και **(B)** με σταθερή θερμοκρασία καταβύθισης

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της θερμικής σταθερότητας με τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν για το καθαρό CeO_2 , παρατηρούμε ότι ισχύουν τα αντίθετα. Στην καθαρή δημήτρια η αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης ή γήρανσης δεν ευνοεί το σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης.

Παρόλα αυτά θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των υλικών $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ όπως και στην περίπτωση της καθαρής δημήτριας και να αποδειχτεί πως επηρεάζεται κατά την ισόθερμη και μη-ισόθερμη καταβύθιση, δηλαδή με τη χρήση θερμοκρασίας αλλά και με την προσθήκη αλκοόλης. Από την μελέτη αυτή φάνηκε ξεκάθαρα ότι οι επιφανειακές ιδιότητες μεταβάλλονται με τη χρήση αλκοόλης χωρίς όμως να παρατηρείται βελτιστοποίησή τους. Σε αντίθεση με τη χρήση διαφόρων θερμοκρασιών καταβύθισης και γήρανσης για κάποια υλικά, παρατηρήθηκε βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων, που ως γνωστό είναι και το ζητούμενο στην εργασία αυτή. Και στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων οι διάφορες συνθήκες σύνθεσης φάνηκε ότι επηρεάζουν το ρυθμό πυρηνογένεσης έναντι του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται κατά τη μελέτη αυτή είναι ότι η χρησιμοποίηση των συγκεκριμένων συνθηκών σύνθεσης έχουν ως αποτέλεσμα την παρασκευή μεσοπορώδων στερεών μεικτών οξειδίων

Mn-Ce με σχετικά μεγάλες επιφάνειες και στενή κατανομή μεγέθων πόρων και σωματιδίων. Μελλοντικά όμως θα πρέπει να γίνει μελέτη της μορφολογίας των υλικών αυτών για την επίτευξη βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης για την ελεγχόμενη παρασκευή στερεών μεικτών οξειδίων Mn-Ce.

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

Βιβλιογραφία

- [1] A. E. C. Palmqvist, E. M. Johansson, S. G. Järås, M. Muhammed, *Cat. Lett.* 56 (1998) 69-75
- [2] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B: Envir.* 32 (2001) 195-204
- [3] E. Hapeshi, C. R. Theocharis, *Studies in Surface Science and Catalysis* 160 (2006) 645-650
- [4] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasuputely, K. Kumari, *Thermochimica Acta* 311 (1998) 97-103
- [5] C. M. Julien, M. Massot, C. Poinsignon, *Spectrochimica Acta Part A* 60(2004) 689-700
- [6] Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, G. Du, B.-L. Su, *Chem. Phys. Lett.* 389 (2004) 83-86
- [7] R. R. Ramachandran, *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* 13 (2002) 257-262
- [8] J. B. Macstre, E. F. Lopez, J. M. Gallardo-Amores, R. Ruano Casero, V. Sánchez Escribano, E. P. Bernal, *Intern. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 889-899
- [9] E. F. López, V. S. Escribano, J. M. Gallardo-Amores, C. Resini, G. Busca, *Solid State Sciences* 4 (2002) 951-961
- [10] P. Gibot, L. Laffont, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 695-701
- [11] Y. C. Zhang, T. Qiao, X. Y. Hu, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4093-4097
- [12] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, Ts. Kijima, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 900-904
- [13] M. Machida, *Catalysis Surveys from Japan* 5[2] (2002) 91-102
- [14] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, Ts. Kijima, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3158-3164
- [15] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B: Envir.* 51 (2004) 93-106
- [16] G. Qi, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15738-15747
- [17] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, *Appl. Catal. B: Envir.* 62 (2005) 265-273
- [18] Y. Q. Chang, X. Y. Xu, X. H. Luo, C. P. Chen, D. P. Yu, *J. Cryst. Growth* 264 (2004) 232-236
- [19] X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1695-1703
- [20] S. Imamura, M. Shono, A. Hamada, S. Ishida, *Appl. Catal. A: General* 142 (1996) 279-288
- [21] Huey-Ing Chen, Hung-Yi Chang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 61-69
- [22] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, J. W. Geus, *Catalysis Today* 47 (1999) 161-167
- [23] C. Conzález, J.I Gutiérrez, J. R. Conzález-Velasco, A. Cid, A. Arranz, J. F. Arranz, *J. Therm. Anal.* 52 (1998) 985-989
- [24] C. Conzález, J.I Gutiérrez, J. R. Conzález-Velasco, A. Cid, A. Arranz, J. F. Arranz, *J. Therm. Anal.* 47 (1996) 93-102

- [25] C. de Leitenburg, D. Goi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti, Appl. Catal. B: Envir. 11 (1996) L29-L35
- [26] K. Sun, H. Xia, E. Hensen, R. van Santen, C. Li, J. Catal. 238 (2006) 186-195
- [27] T. Yamashita, A. Vannice, J. Catal. 161 (1996) 254-262
- [28] L. Obalová, K. Pacultová, J. Balabánová, K. Jiráťová, Z. Bastl, M. Valášková, Z. Lacný, F. Kovanda, Catal. Today 119 (2007) 233-238
- [29] F. Kapteijn, J. R. Mirasol, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B: Envir. 9(1996) 25-69
- [30] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today 119 (2007) 228-232
- [31] L. Obalová, V. Fila, Appl. Catal. B: Envir. 70 (2007) 353-359
- [32] G. D. Pirngruber, J. Catal. 219 (2003) 456-463
- [33] K. S. Chang, H. Song, Y.-S. Park, J.-W. Woo, Appl. Catal. A: General 273 (2004) 223-231
- [34] V. Boissel, S. Tahir, C. A. Koh, Appl. Catal. B: Envir. 64 (2006) 234-242
- [35] N. Russo, D. Mescia, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Ind. Eng. Chem. Res. xx (2007) xxx-xxx
- [36] A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 244 (2006) 102-112
- [37] P. Poetrzyk, F. Zasada, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka, Catal. Today 119 (2007) 219-227
- [38] E. R. S. Winter, J. Catal. 15 (1969) 144-152
- [39] E. R. S Winter, J. Catal. 34 (1974) 431-439
- [40] S. Imamura, J.-I. Tadani, Y. Saito, Y. Okamoto, H. Jindai, C. Kaito, Appl. Catal. A: General 201 (2000) 121-127
- [41] F. Larachi, Top. Catal. 33 (2005) 109-134
- [42] F. J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J. L. G. Fierro, J. Catal. 239 (2006) 340-346
- [43] M. Abecassis-Wolfovich, M. V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, J. Catal. 247 (2007) 201-213
- [44] T. A. Egerton, F. S. Stone, J. C. Vickerman, J. Catal. 33 (1974) 307-315
- [45] J.-S. Lee, S.-C. Choi, Materials Letters 58 (2004) 390-393
- [46] G. Dell' Agli, A. Colantuono, G. Mascolo, Solid State Ion. 123 (1999) 87-94
- [47] Αλέξης Σ. Λυκουργιώτης, Χρήστος Α. Κορδούλης, Πάτρα 2003, Καταλυτικές Επιφάνειες
- [48] D. B. Dadyburjor, E. Ruckenstein, J. Crystal Growth 40 (1977) 279-290
- [49] I. Pashalidis, Ch. R. Theocharis, Stud. Surf. Sci. Catal. 128 (2000) 643-652
- [50] N.-C. Wu, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, W.-J. Li, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2462-68
- [51] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 34-42
- [52] D. Andreescu, E. Matijević, D. V. Goia, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 291(2006) 93-100
- [53] J.-S. Lee, S.-C. Choi, Mater. Lett. 58 (2004) 390-393

[54] A. Vantomme, Z.-Y. Yuan, G. Du, B.-L. Su, *Langmuir* 21 (2005) 1132-1135

[55] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 61-69

ΕΥΡΟΥΛΑ Α. ΧΑΠΕΣΙΗ

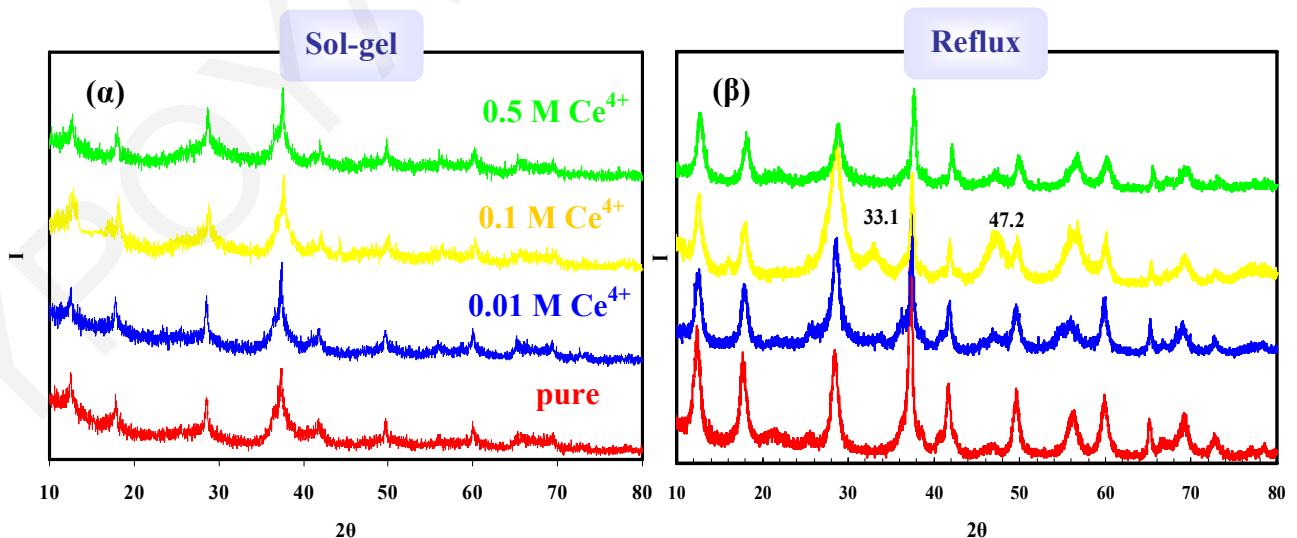
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ K-OMS-2 ΜΕ ΤΟ Ce(IV) ΩΣ DOPANT

Όπως προαναφέρθηκε ο κρυπτομέλανας είναι ένα οξείδιο μαγγανίου που ανήκει στην κατηγορία των υλικών με δομή τούνελ. Τα τελευταία χρόνια μελετάται ευρέως λόγω των πολλών εφαρμογών που βρίσκει, κυρίως στην κατάλυση. Η κύρια μελέτη στη βιβλιογραφία εστιάζεται στην ανάπτυξη καινοτόμων και εύκολων μεθόδων σύνθεσης του, για καλύτερο έλεγχο της μορφολογίας και δομής και συνεπώς χαρακτηρισμός των επιφανειακών ιδιοτήτων του. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία γίνεται μελέτη της επίδρασης των συνθηκών σύνθεσης στις επιφανειακές ιδιότητες της φάσης οξειδίου του μαγγανίου K-OMS-2 με ενσωμάτωση του τετρασθενούς κατιόντος δημητρίου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν δείγματα κρυπτομέλανα με δύο μεθόδους : (1) sol-gel και (2) Καταβύθιση οξειδοαναγωγικού τύπου κάτω από συνθήκες απόσταξης υπό επαναροή. Η ενσωμάτωση του Ce^{4+} έγινε με ιοντοανταλλαγή και με εμποτισμό για λόγους σύγκρισης.

6.1 Μελέτη της Επίδρασης της Μεθόδου Σύνθεσης και της Ενσωμάτωσης Ce^{4+} στον Κρυπτομέλανα

6.1.1 Μελέτη Δομής και Μορφολογίας

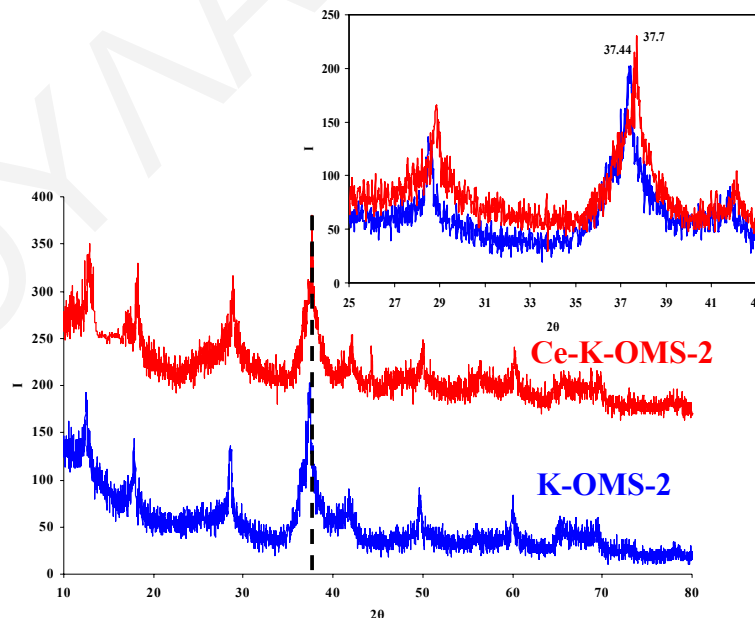
Από τα διαγράμματα XRD όπως φαίνονται στο *σχήμα 6.1.1* είναι ενδεικτική η παρουσία, μόνο των χαρακτηριστικών κορυφών του καθαρού κρυπτομέλανα [1, 2, 3].



Σχήμα 6.1.1: Διαγράμματα XRD του καθαρού κρυπτομέλανα (K-OMS-2) και των Ce-K-OMS-2 που παρασκευάστηκαν με (α) sol-gel και (β) οξειδοαναγωγικού τύπου σε συνθήκες reflux

Ο σχηματισμός του κρυπτομέλανα επιβεβαιώθηκε και από τις χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα FTIR στην περιοχή $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού Mn-O [4]. Φαίνεται ότι τόσο η μέθοδος σύνθεσης όσο και η προσθήκη κατιόντος δημητρίου με ιοντοανταλλαγή δεν επηρεάζει τη δομή του κρυπτομέλανα.

Τα περισσότερα δείγματα δεν παρουσιάζουν ελεύθερη φάση CeO_2 σε αντίθεση με κάποια υλικά όπως Ce-K-OMS-2 (0.1 M Ce^{4+}) με καθαρό κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο οξειδοναγωγικής καταβύθισης όπου παρατηρήθηκαν επιπρόσθετες κορυφές ($2\theta=33.1^\circ$, 47.2°) χαρακτηριστικές της ελεύθερης φάσης CeO_2 με μέγεθος κρυσταλλιτών 3-4 nm. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα XRD των στερεών που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους, παρατηρούνται διαφορές στις εντάσεις και στο εύρος των κορυφών τους. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel (K-OMS-2_S) παρουσιάζουν κορυφές μεγαλύτερου εύρους και μικρότερης έντασης σε σχέση με τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο reflux (K-OMS-2_R), ενδεικτικό της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης στο βαθμό κρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα υλικά που παρασκευάστηκαν με κρυπτομέλανα που προήλθε από τη μέθοδο reflux παρουσιάζονται πιο κρυσταλλικά (οξύτερες και μεγαλύτερης έντασης κορυφές) [5]. Αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται από τις τιμές του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών των δειγμάτων που υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης Scherrer επιλέγοντας τη κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση ($2\theta=37.4^\circ$). Από τον **πίνακα 6.1.2** φαίνεται ξεκάθαρα ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του K-OMS-2_S είναι πολύ μικρότερο από του K-OMS-2_R, όπου οι τιμές είναι 6.9 και 35.8 nm, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.1.2: Διαγράμματα XRD του K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 (ιοντοανταλλαγή, 0.1 M Ce^{4+})

Σύμφωνα τη βιβλιογραφία, στα δείγματα εκείνα στα οποία δεν παρατηρείται σχηματισμός CeO_2 , θεωρείται ότι επέρχεται μερική ανταλλαγή του K^+ από τα υδροξυλιωμένα

κατιόντα Ce(III) της μορφής $Ce(OH)_2^+$ [6]. Στην παρούσα εργασία, πιθανόν να γίνεται ανταλλαγή K^+ με $Ce(OH)_3^+$ στο κανάλι λόγω και της παρουσίας υδροξυλομάδων (προσροφημένου νερού) που παρουσιάζονται στο FTIR ($3400, 1640\text{ cm}^{-1}$).

Επίσης, κατά τη μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X των υλικών που προήλθαν με ενσωμάτωση Ce^{4+} , παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερες τιμές 2θ (σχήμα 6.1.2). Με βάση την παρατήρηση αυτή πιστεύεται ότι επέρχεται υποκατάσταση του Mn^{3+} ή του Mn^{4+} στο δίκτυο του κρυπτομέλανα από το Ce^{4+} . Για την επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής, έγινε υπολογισμός των ενδοατομικών αποστάσεων των στερεών αυτών. Από τον υπολογισμό των ενδοατομικών αποστάσεων βρέθηκε ότι τα στερεά τα οποία προήλθαν με ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου παρουσιάζουν αύξηση των τιμών αυτών (πίνακας 6.1.2). Η μικρή αυτή αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων οφείλεται στο γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα Ce^{4+} είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ακτίνα Mn^{3+} ή Mn^{4+} προκαλώντας διαστολή του πλέγματος. Επίσης η αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων κατά την ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου δείχνει ότι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα τοποτακτικά.

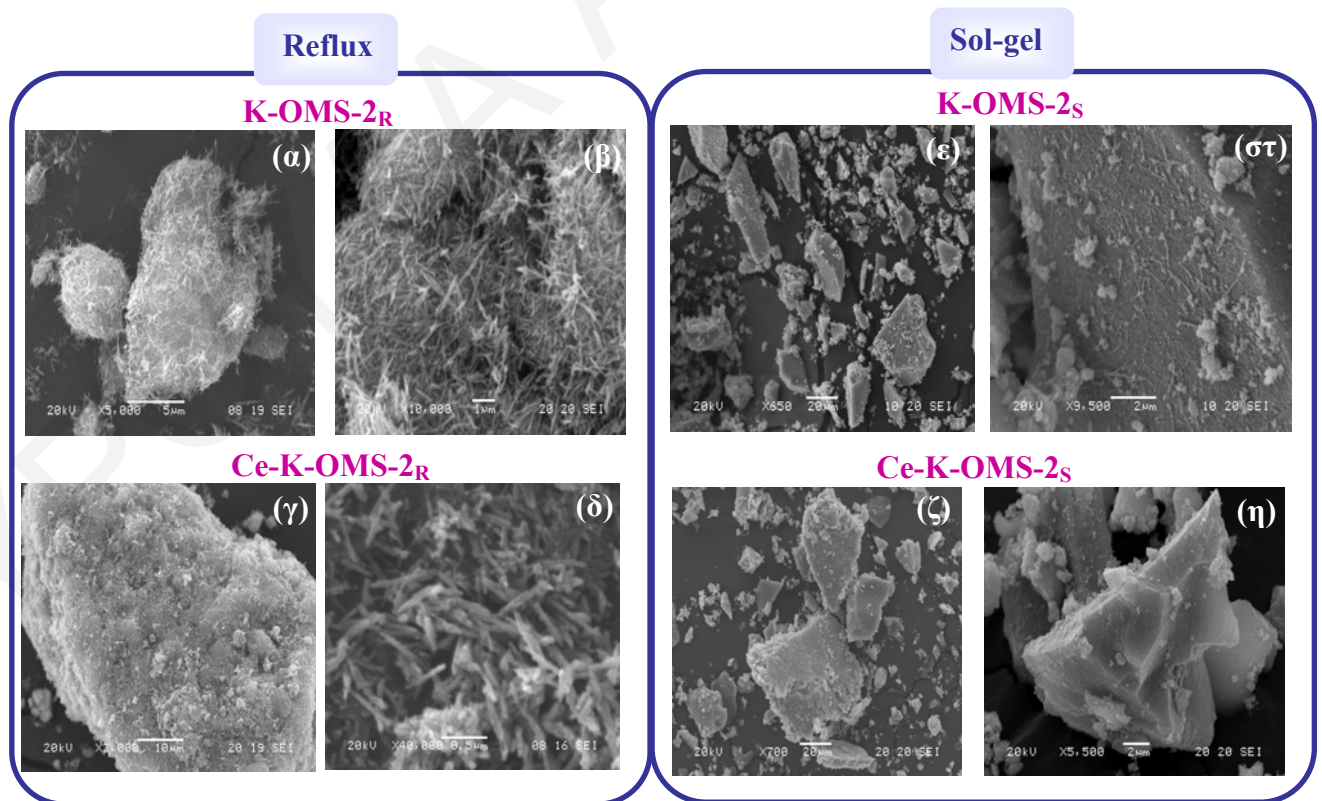
Για την επιβεβαίωση των έμμεσων παρατηρήσεων για υποκατάσταση Mn^{3+} ή Mn^{4+} από Ce^{4+} ή αντικατάστασης του καλίου από το Ce^{4+} έγιναν αναλύσεις EDS ακτίνων-X. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό ποσοστού K, Ce και Mn. Όταν το υλικό Ce-K-OMS-2 παρασκευάστηκε με τη διαδικασία οξειδοαναγωγικής καταβύθισης, η ανάλυση EDX έδειξε ότι η αύξηση της σύστασης δημητρίου σχετίζεται κυρίως με τη μείωση του ποσοστού μαγγανίου με μια μικρή ελάττωση της συγκέντρωσης του καλίου, δείχνοντας ότι το μαγγάνιο κυρίως υποκαθίσταται από το δημήτριο μέσα στο δίκτυο αντί της αντικατάστασης των ιόντων K^+ μέσα στα κανάλια [1] (πίνακας 6.1.2). Σε αντίθεση στο υλικό Ce-K-OMS-2_S μέρος του ποσοστού μαγγανίου υποκαθίσταται από το δημήτριο και το άλλο μέρος του ποσοστού δημητρίου αντικαθιστά τα ιόντα K^+ μέσα στα κανάλια. Με βάση τις αναλύσεις EDX καθώς και από τις έμμεσες παρατηρήσεις στο XRD αποδείχτηκε πράγματι ότι επέτυχε ο τελικός στόχος της εργασίας αυτής για ενσωμάτωση του κατιόντος Ce(IV) μέσα στο κανάλι ή υποκατάσταση των Mn (III, IV) στο δίκτυο του κρυπτομέλανα.

Πίνακας 6.1.1: Χημική Σύσταση του K-OMS-2 και υλικών παραγώγων του δημητρίου

| | | Αποτελέσματα EDX | | |
|----------------|-------------------------|------------------|------------|------|
| | | %Ce | %K | %Mn |
| Reflux | K-OMS-2 _R | 0 | 6.5 | 93.5 |
| | Ce-K-OMS-2 _R | 17.9 | 3.6 | 78.5 |
| Sol gel | K-OMS-2 _S | 0 | 6.6 | 93.4 |
| | Ce-K-OMS-2 _S | 6.1 | 3.2 | 90.7 |

Στη συνέχεια αφού αποδείχτηκε η ενσωμάτωση του Ce^{4+} στο δίκτυο μαγγανίου ή στο κανάλι του κρυπτομέλανα, μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης καθώς και η ενσωμάτωση του κατιόντος δημητρίου στην μορφολογία των υλικών. Η μελέτη της μορφολογίας έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων των υλικών K-OMS-2 ως γνωστό εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής. Οι μικρογραφίες SEM που φαίνονται στο **σχήμα 6.1.3** δείχνουν ότι ο κρυπτομέλανας που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο οξειδοαναγωγικού τύπου κάτω από συνθήκες reflux, K-OMS-2_R, περιλαμβάνει μεγάλα σφαιροειδή σωματίδια από συσσωρευμένους νανακρυστάλλους K-OMS-2 βελονοειδούς σχήματος ορατούς σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (**σχήμα 6.1.3 (α, β)**) [2, 3]. Παρόμοια ινώδη μορφολογία παρατηρείται και στα υλικά με ενσωμάτωση Ce, Ce-K-OMS-2_R, με μέγεθος σωματιδίου πολύ πιο μικρό γύρω στα 19.4 nm. Η μόνη διαφορά στη μορφολογία των στερεών που προκύπτουν μετά από ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου είναι το μήκος και το πλάτος των ινών. Το μήκος των ινών για το K-OMS-2_R (1μm) είναι μεγαλύτερο από αυτό του υλικού Ce-K-OMS-2_R (0.5 μm). Με βάση τις εικόνες SEM φαίνεται ξεκάθαρα ότι η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου δεν αλλάζει τη μορφολογία αλλά διαφοροποιείται το μήκος και το πλάτος των ινών από τις οποίες αποτελούνται τα υλικά.

Οι μορφολογίες του καθαρού κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο

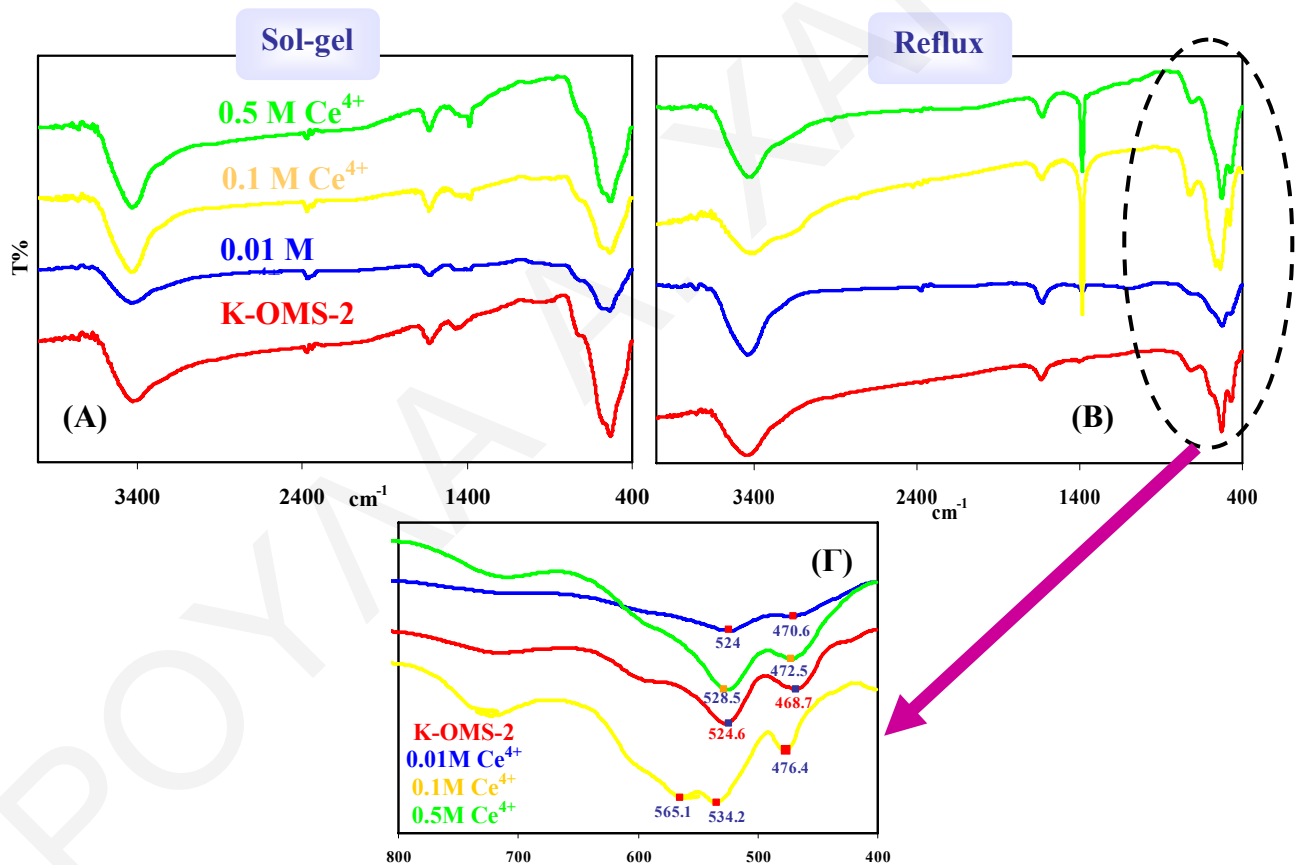


Σχήμα 6.1.3: Εικόνες SEM για τα υλικά K-OMS-2_R(α και β) και Ce-K-OMS-2_R (γ και δ), K-OMS-2_S(ε και στ) και Ce-K-OMS-2_S (ζ and η)

λύματος-πηκτώματος αλλά και των στερεών που προέκυψαν με ιοντοανταλλαγή, K-OMS-2_S και Ce-K-OMS-2_S είναι διαφορετικές από τη συμβατική ινώδη μορφολογία του K-OMS-2_R και Ce-K-OMS-2_R.

Οι εικόνες SEM του K-OMS-2_S, παρουσιάζουν καλοσχηματισμένα σωματίδια με ομαλές επιφάνειες και οι διαστάσεις εξαρτώνται από το βαθμό λειοτρίβισης [7]. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρουσιάζεται μια συνεχής ανάπτυξη βελονών πάνω στις επιφάνειες των κρυσταλλιτών [7]. Για τα υλικά Ce-K-OMS-2_S παρατηρείται η ίδια μορφολογία αλλά δεν παρατηρείται ο σχηματισμός των βελονών πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Περαιτέρω μελέτη της δομής των υλικών αυτών έγινε με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο **σχήμα 6.1.4** παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του K-OMS-2 που παρασκευάστηκε με reflux και sol gel καθώς και των παραγώγων δημητρίου.



Σχήμα 6.1.4: Φάσματα FTIR του κρυπτομέλανα και των παραγώγων δημητρίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις δ/τος δημητρίου (a) 0.01M Ce⁴⁺, (b) 0.1M Ce⁴⁺, (c) 0.5M Ce⁴⁺

Για όλα τα υλικά η ισχυρότερη απορρόφηση εμφανίζεται σε μια ευρεία περιοχή γύρω στους 3100-3700 cm⁻¹ με την κύρια θέση της κορυφής περίπου στους 3450 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στην δόνηση τάσης του OH των δεσμών υδρογόνου των μορίων του νερού. Η ταινία αυτή μπορεί να οφείλεται στο μόριο νερού το οποίο τοποθετείται στο 2x2 κανάλι και του προσροφημένου νερού [8]. Με την ενσωμάτωση του Ce⁴⁺ συγκεκριμένα

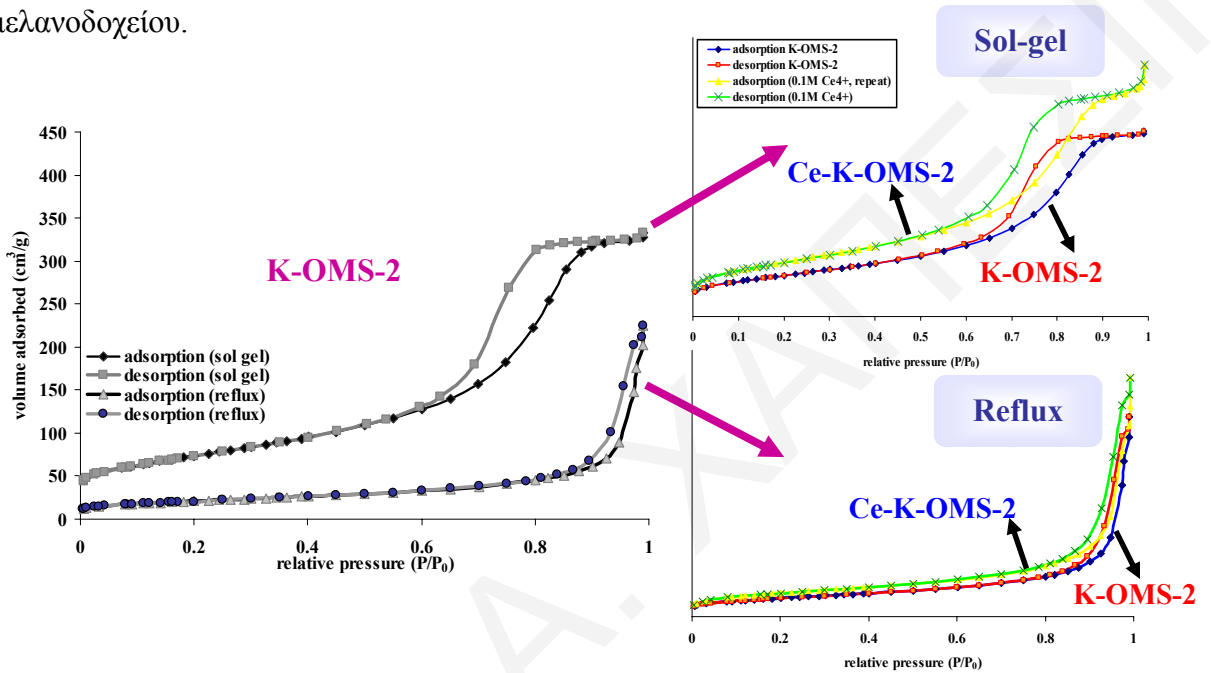
στον κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρατηρείται αύξηση της έντασης της ταινίας στους 3450 cm^{-1} , υποδηλώνοντας ότι η εισαγωγή του κατιόντος συνοδεύεται με εισαγωγή μορίων νερού μέσα στο κανάλι [8]. Οι ταινίες της δόνησης κάμψης των μορίων νερού παρουσιάζονται στην περιοχή των 1635 cm^{-1} [9]. Η παρουσία νερού στα υλικά του κρυπτομέλανα επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων με τις τεχνικές DSC και TGA. Όπως προαναφέρθηκε ο καθαρός κρυπτομέλανας επιδεικνύει τρεις κύριες ταινίες στην περιοχή $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στις δονήσεις του πλέγματος Mn-O, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές ταινίες της δομής του κρυπτομέλανα [10]. Στην περιοχή κάτω από 750 cm^{-1} , παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες του κρυπτομέλανα στους 712 , 525 και 469 cm^{-1} και 716 και 527 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσεις του δεσμού Mn-O της οκταεδρικής δομής, για τα υλικά K-OMS-2_R και K-OMS-2_S, αντίστοιχα. Επίσης οι ταινίες στην περιοχή $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται και στις δονήσεις του δεσμού Ce-O. Όταν το δημήτριο ενσωματωθεί εντός της δομής οι θέσεις των ταινιών στην περιοχή αυτή μετακινούνται σε μεγαλύτερες τιμές σταδιακά (*σχήμα 6.1.4 (Γ)*). Επειδή η δόνηση Ce-O είναι περίπου στα 550 cm^{-1} [11], η οποία βρίσκεται σε μεγαλύτερους κυματάριθμους από τη δόνηση του Mn-O (527 cm^{-1}), ισχυρή αλληλεπίδραση των δύο δονήσεων μέσα στο δίκτυο προκαλεί μετακίνηση της ταινίας δόνησης του μετάλλου-οξυγόνου [12]. Αυτή η παρατήρηση εισηγείται την πιθανή υποκατάσταση των οκταέδρων MnO₆ από τα οκτάεδρα CeO₆ μέσα στο δίκτυο του κρυπτομέλανα. Με βάση αυτό ενισχύεται το γεγονός της υποκατάστασης του Mn³⁺ ή Mn⁴⁺ στο δίκτυο από το Ce⁴⁺. Από τα φάσματα FTIR κάποια παράγωγα δημητρίου παρουσιάζουν μια οξεία κορυφή στα 1384 cm^{-1} που οφείλεται στα υπολείμματα νιτρικών κατά τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής [13]. Στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, αυτές οι ταινίες εξαφανίζονται γεγονός το οποίο αποδεικνύει την απομάκρυνση των νιτρικών.

6.1.2 Μελέτη Επιφανειακών Ιδιοτήτων

Αφού μελετήθηκε η δομή και η μορφολογία των υλικών αυτών στη συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης των επιφανειακών ιδιοτήτων. Στο *σχήμα 6.1.5* παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ του K-OMS-2. Κατά τη μελέτη αυτή φάνηκε ότι τα υλικά K-OMS-2 που παρασκευάστηκαν με τις δύο διαφορετικές μεθόδους παρουσιάζουν διαφορετικές ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂.

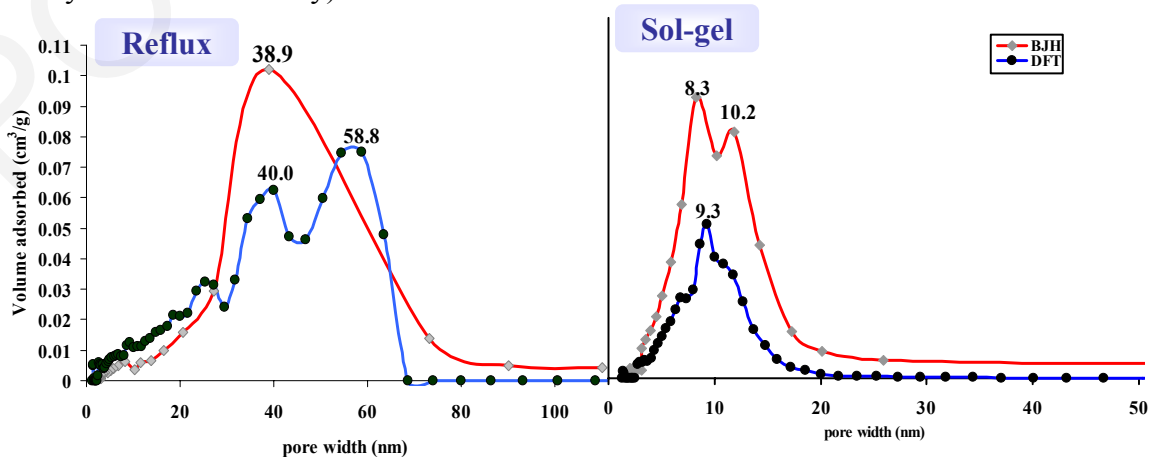
Για το υλικό K-OMS-2 το οποίο συντέθηκε με οξειδοαναγωγική αντίδραση σε συνθήκες reflux η ισόθερμος προσρόφησης N₂ ήταν τύπου II [3]. Σε χαμηλές τιμές του λόγου p/p₀ η ισόθερμος προσρόφησης ήταν τύπου I, ενδεικτικό της παρουσίας μικροπόρων στο υλικό K-OMS-2 [3, 5, 14]. Επιπρόσθετα με αυτό, σε υψηλές τιμές του λόγου p/p₀

παρατηρήθηκε βρόχος υστέρησης τύπου H3, υποδηλώνοντας την παρουσία μεσοπόρων σχήματος σχισμής με μη ομοιόμορφα σχήματα και μεγέθη [8, 5, 13]. Σε αντίθεση, το K-OMS-2 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel παρουσιάζει ισόθερμο προσρόφησης τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H2, ενδεικτική της παρουσίας μη-ομοιόμορφων μεσοπόρων. Αυτός ο τύπος του βρόχου υστέρησης συνδέεται με μια πιο πολύπλοκη πορώδη δομή και είναι χαρακτηριστικός των μεσοπορωδών υλικών με πόρους σχήματος μελανοδοχείου.



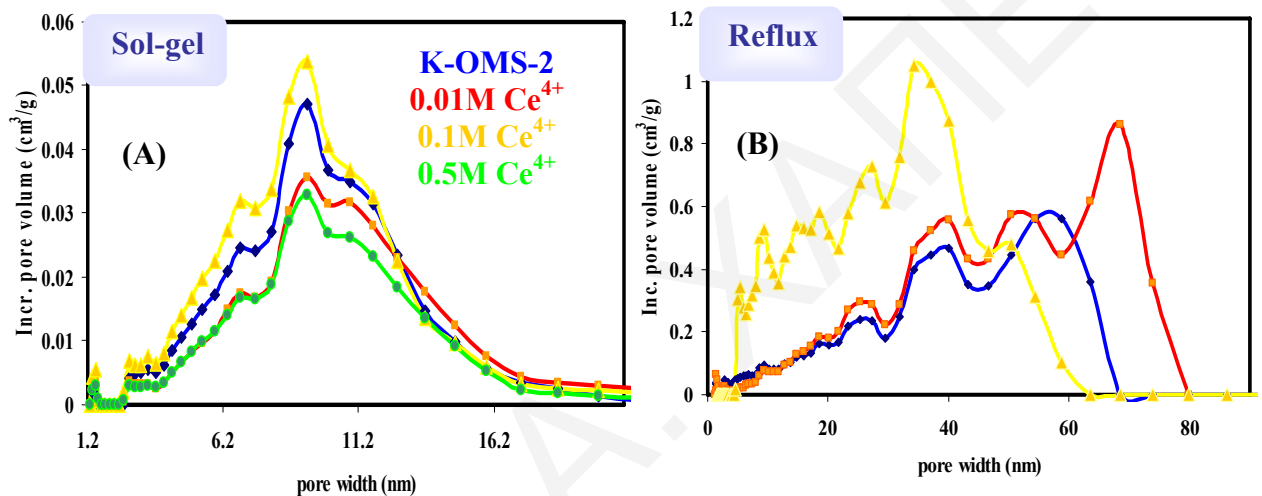
Σχήμα 6.1.5: Διάγραμμα ισόθερμης προσρόφησης/εκρόφησης N₂ των υλικών K-OMS-2_R, K-OMS-2_S

Για την εκτενή μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων, πάρθηκαν μετρήσεις κατανομής μεγέθους πόρων. Τα διαγράμματα του σχήματος 6.1.6 παρουσιάζουν την κατανομή μεγέθους πόρου που υπολογίστηκε με τη μέθοδο BJH (Barret-Joyner-Halenda) και DFT (Density Functional Theory).



Σχήμα 6.1.6: Διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων με τις μεθόδους BJH και DFT για (α) K-OMS-2_R και (β) K-OMS-2_S

Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους υπολογισμού της κατανομής μεγεθών πόρων όπως φαίνεται και από το *σχήμα 6.1.6* παρουσιάζουν ομοιόμορφη συμπεριφορά. Από το διάγραμμα DFT φαίνεται ότι το K-OMS-2_S παρουσιάζει στενή κατανομή μεγεθών πόρων με εύρος 4-18 nm, με την κύρια κορυφή της κατανομής μεγεθών να εστιάζεται στα 9.3 nm. Σε αντίθεση, το K-OMS-2_R παρουσίασε ευρύτερη κατανομή μεγεθών πόρων σε εύρος 8-68 nm, με δύο κύριες κορυφές να επικεντρώνονται στα 40 και 59 nm, αντίστοιχα. Από τη μελέτη αυτή φαίνεται ξεκάθαρα ότι η μέθοδος σύνθεσης του κρυπτομέλανα επηρεάζει το μέγεθος των πόρων.



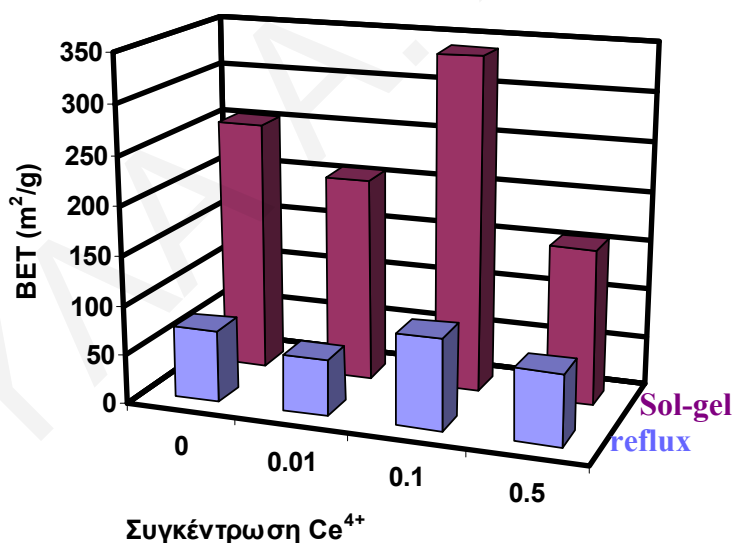
Σχήμα 6.1.7: Διαγράμματα κατανομής μεγέθους πόρων με τη μέθοδο DFT για τα Ce-K-OMS-2, (A) με reflux και (B) sol-gel

Παρόμοια αποτελέσματα, όσον αφορά στις δομικές ιδιότητες δίνουν και τα παράγωγα του δημητρίου που προέκυψαν από υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel (*σχήμα 6.1.7 (A)*). Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με οξειδοαναγωγική καταβύθιση σε συνθήκες reflux, η ενσωμάτωση Ce⁴⁺ επηρεάζει την κατανομή μεγέθους πόρων. Στη συγκέντρωση 0.1 M Ce⁴⁺ παρατηρείται στενότερη κατανομή μεγεθών πόρων μεταξύ 5-63 nm σε σχέση με τον καθαρό κρυπτομέλανα. Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας όπου στο συγκεκριμένο υλικό παρατηρείται η μεγαλύτερη επιφάνεια. Η κατανομή μεγεθών πόρων με βάση αυτή την παρατήρηση πιθανόν να συνδέεται με την ενσωμάτωση μεγάλης ποσότητας του κατιόντος Ce⁴⁺ στο δίκτυο μαγγανίου και όχι στο κανάλι και για αυτό δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην περίπτωση των υλικών με sol-gel.

Πίνακας 6.1.2: Επιφανειακές ιδιότητες του K-OMS-2 και των παραγώγων

| Υλικά | BET (m ² /g) | Μικροπορώδης Περιοχή (m ² /g) | Όγκος Πόρου (cm ³ /g) | Μέσο Μέγεθος Διαμέτρου Πόρων (nm) | Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (nm) | d(nm) |
|------------------------------|-------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------|
| K-OMS-2_R | 73 | 6 | 0.23 | 12.6 | 35.8 | 0.566 |
| Ion Extraction | | | | | | |
| 0.01M Ce⁺⁴ | 57 | 4 | 0.26 | 9 | 19.4 | 0.570 |
| 0.1M Ce⁺⁴ | 93 | 9 | 0.29 | 12.4 | 12.8 | 0.570 |
| 0.5M Ce⁺⁴ | 72 | 5 | 0.25 | 14 | 15.9 | 0.571 |
| K-OMS-2_S | 256 | 14 | 0.51 | 8.0 | 6.9 | 0.567 |
| Ion Extraction | | | | | | |
| 0.01M Ce⁺⁴ | 207 | 19 | 0.44 | 8.4 | 17.8 | 0.568 |
| 0.1M Ce⁺⁴ | 340 | 9 | 0.63 | 7.4 | 9.5 | 0.571 |
| 0.5M Ce⁺⁴ | 158 | 10 | 0.39 | 9.0 | 12.7 | 0.573 |

Οι δομικές ιδιότητες όλων των υλικών δίνονται στον **πίνακα 6.1.2**. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα υλικά K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 είναι πορώδη υλικά με ειδική επιφάνεια μεταξύ 70-340 m²/g. Η επιφάνεια BET του K-OMS-2_S είναι 256 m²/g η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από του στερεού K-OMS-2_R (73 m²/g) (**σχήμα 6.1.8**). Οι δομικές ιδιότητες είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ισόθερμων προσρόφησης N₂.



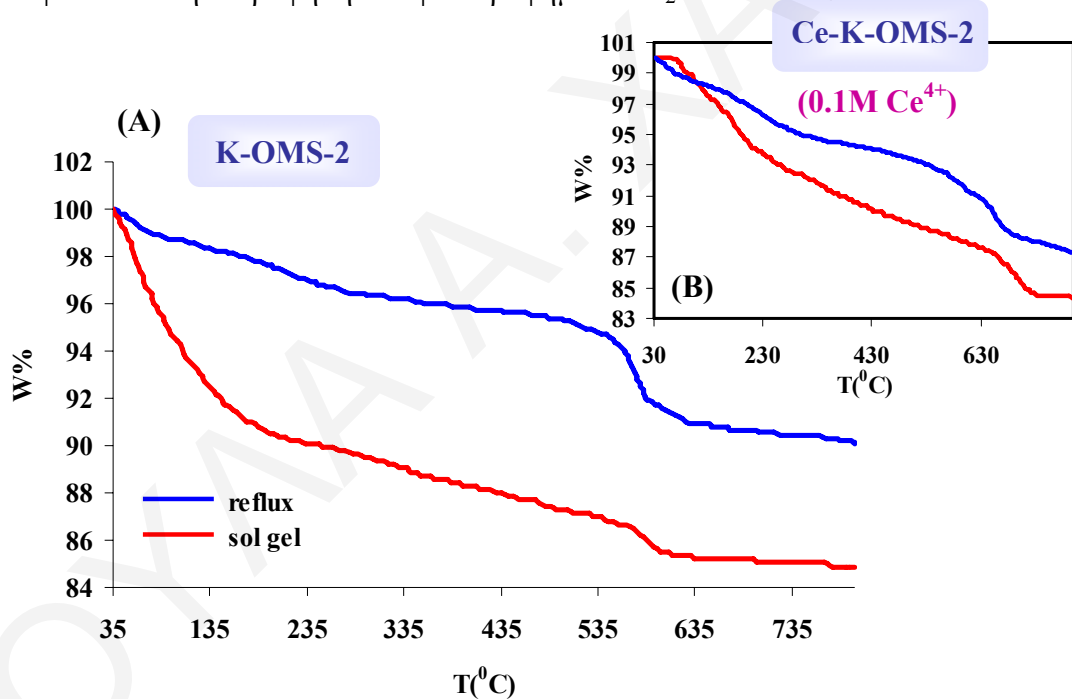
Σχήμα 6.1.8: Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET σε σχέση με τη συγκέντρωση του δ/τος Ce⁴⁺ και για τις δύο μεθόδους σύνθεσης

Από το συγκριτικό **σχήμα 6.1.8** φαίνεται ότι το υλικό Ce-K-OMS-2 το οποίο παρουσιάζει τη μέγιστη επιφάνεια καθώς και όγκο των πόρων από τα άλλα παράγωγα του δημητρίου και του καθαρού κρυστομέλανα είναι το υλικό που παρασκευάστηκε με συγκέντρωση διαλύματος 0.1M Ce⁴⁺ και με τις δύο μεθόδους. Με βάση τη μελέτη αυτή των δομικών ιδιοτήτων, τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες και με τις δύο μεθόδους παρουσιάζει η συγκέντρωση 0.1 M Ce⁴⁺.

Όπως προσδιορίστηκε με τη μέθοδο t-plot, 7-10% και 2-6% της ολικής επιφάνειας αποδίδεται στους μικροπόρους για τα υλικά που παρασκευάστηκαν με οξειδοαναγωγική καταβύθιση σε συνθήκες reflux και με τη μέθοδο sol-gel, αντίστοιχα. Η μικροπορώδης περιοχή αναμένεται, λόγω του ότι ο κρυπτομέλανας ανήκει στην κατηγορία των μικροπορώδων υλικών.

6.1.3 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας

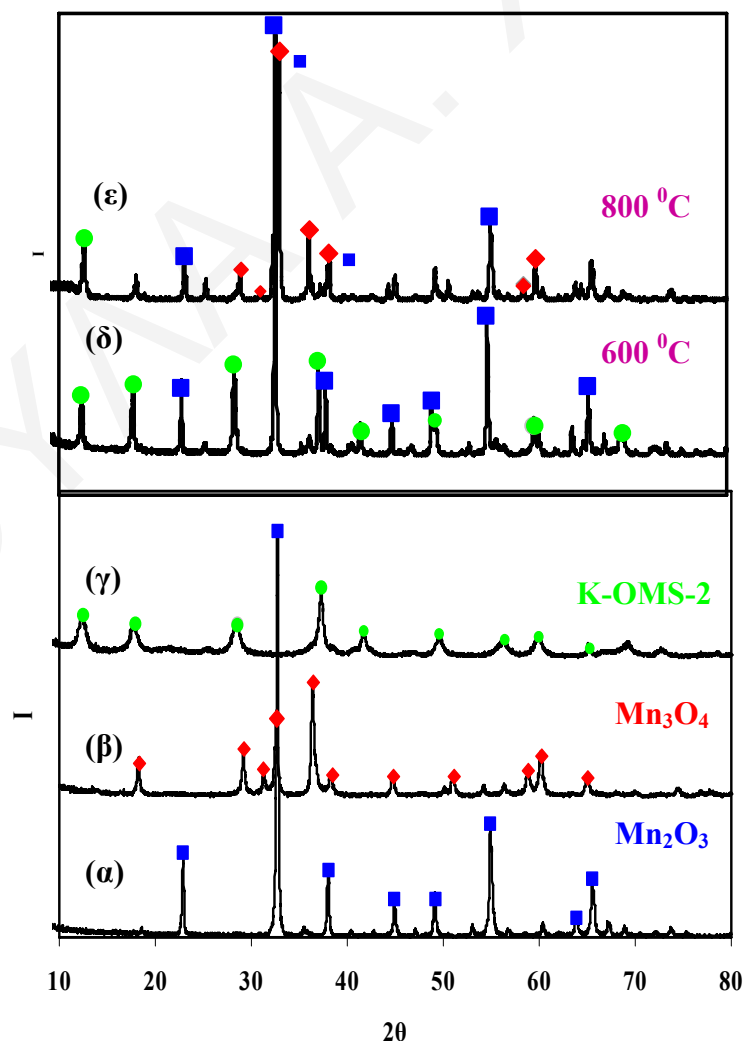
Αφού μελετήθηκε η δομή, η μορφολογία και οι επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών στη συνέχεια μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα τους. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων TGA των υλικών K-OMS-2_S και K-OMS-2_R παρουσιάζονται στο **σχήμα 6.1.9**. Στο θερμογράφημα του K-OMS-2_S παρουσιάζονται τρεις κύριες απώλειες βάρους μεταξύ 35 και 800 °C. Η αρχική απώλεια βάρους (περίπου 4%) είναι μεταξύ 35 και 200 °C και οφείλεται στην εκρόφιση του φυσιοροφημένου H₂O.



Σχήμα 6.1.9 : Διαγράμματα TGA (A) για K-OMS-2_S και K-OMS-2_R και (B) Ce-K-OMS-2 από μέθοδο ιοντοανταλλαγής

Αυτή η απώλεια βάρους αντιστοιχεί στην ενδόθερμη κορυφή στο DSC (**Σχήμα 6.1.11**). Η ελευθέρωση του χημικά προσροφημένου νερού προκαλεί απώλεια βάρους ~4% μεταξύ της θερμοκρασιακής περιοχής 200 και 540 °C. Η τρίτη ευδιάκριτη απώλεια βάρους (περίπου 2%) η οποία παρατηρείται μεταξύ 540 και 640 °C, οφείλεται στην εξέλιξη των ειδών οξυγόνων του πλέγματος [14]. Από τα διαγράμματα TGA το K-OMS-2_S παρουσιάζει παρόμοια θερμική συμπεριφορά με το K-OMS-2_R με μια διαφορά απώλειας βάρους γύρω στο 5%. Στην περίπτωση του K-OMS-2_R, παρατηρούνται μόνο δύο κύριες απώλειες βάρους κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση. Αυτές οι απώλειες βάρους για τον

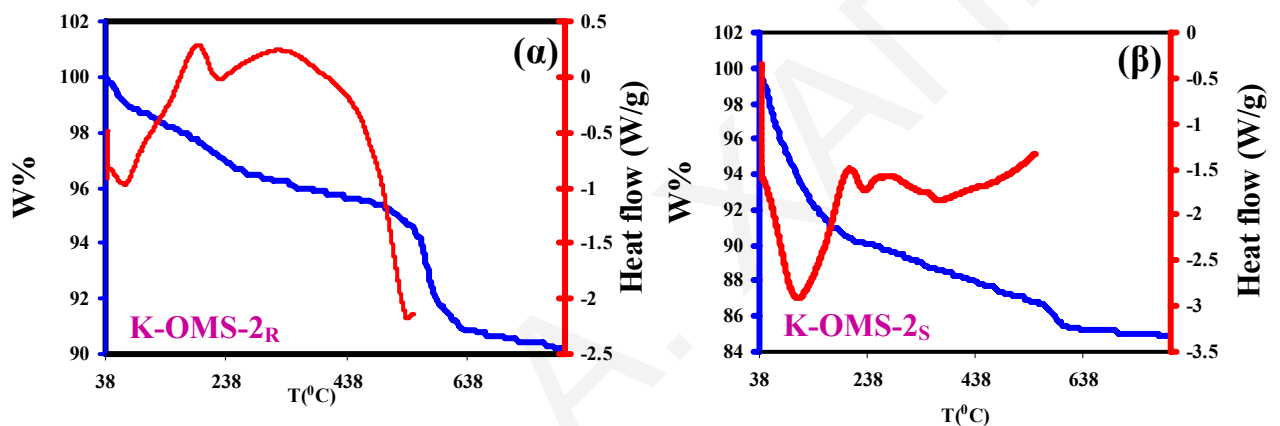
κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με την μέθοδο οξειδοαναγωγικής καταβύθισης σε συνθήκες reflux δεν είναι ευδιάκριτες σε σύγκριση με το K-OMS-2 που συντέθηκε με τη διαδικασία λύματος-πηκτώματος. Το πρώτο στάδιο μεταξύ 35 και 500 °C οφείλεται στην απώλεια του φυσικά και χημικά προσροφημένου νερού, και αντιστοιχεί στα δύο αρχικά στάδια απώλειας βάρους που παρατηρήθηκαν στο K-OMS-2_s. Το δεύτερο στάδιο παρουσιάζεται μεταξύ 500 και 630 °C και οφείλεται στην εξέλιξη του οξυγόνου του πλέγματος από το οξείδιο του μαγγανίου όπως και στην περίπτωση του υλικού K-OMS-2_s. Η εξέλιξη του οξυγόνου μέσα στο δίκτυο του κρυπτομέλανα προκαλεί αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης από Mn⁴⁺ σε Mn³⁺ οδηγώντας στο μετασχηματισμό του κρυπτομέλανα στη μορφή οξειδίου (Mn₂O₃) με απελευθέρωση οξυγόνου [2, 9, 14, 19]. Αυτό υποδεικνύει ότι η δομή τύπου τούνελ του K-OMS-2 δεν είναι σταθερή πια. Όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από τους 650 °C το προϊόν αρχίζει να χάνει οξυγόνο πλέγματος από τη δομή δικτύου και τέλος η αποσύνθεση του σε Mn₃O₄, ένα οξείδιο με χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση μαγγανίου [3, 15]. Για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων αυτών του κρυπτομέλανα έγινε περαιτέρω μελέτη με πειράματα επίδρασης της πύρωσης (σχήμα 6.1.10).



Σχήμα 6.1.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτινών-X για τα υλικά K-OMS-2 που πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για 2h (α) Mn₂O₃, (β) Mn₃O₄, (γ) K-OMS-2, (δ) πύρωση στους 600 °C, (ε) πύρωση στους 800 °C

Μέχρι τους 400 °C δεν παρατηρήθηκε αλλοίωση της δομής του κρυπτομέλανα ενώ πύρωση των υλικών αυτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως 600 °C οδηγεί στην κατάρρευση της δομής τούνελ, με σχηματισμό Mn_2O_3 . Όταν ο καθαρός κρυπτομέλανας πυρώνεται στους 800 °C οι μορφές οξειδίων Mn_2O_3 και Mn_3O_4 συνυπάρχουν. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα στάδια απώλειας βάρους που παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη της θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα TG-DSC των υλικών και με τις δύο μεθόδους, φαίνεται ότι η ενδόθερμη κορυφή στο DSC για το K-OMS-2_S είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη κορυφή του K-OMS-2_R, προτείνοντας ότι το υλικό K-OMS-2_S έχει ικανότητα να φυσιορροφά μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σύγκριση με το K-OMS-2_R (σχήμα 6.1.11).

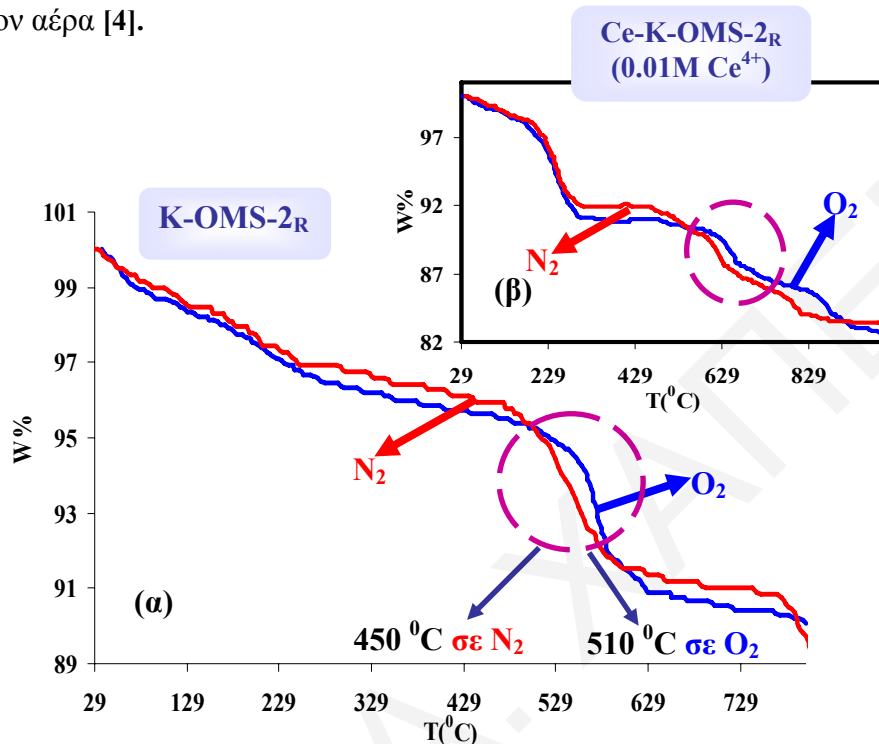


Σχήμα 6.1.11 : Διαγράμματα TG-DSC του κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με (α) με οξειδοαναγωγική καταβύθιση σε συνθήκες reflux και (β) με μέθοδο sol gel

Η θερμική σταθερότητα του κρυπτομέλανα βελτιώνεται με ενσωμάτωση δημητρίου αφού παρατηρείται μετατόπιση των απωλειών βάρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση (σχήμα 6.1.9). Τα υλικά Ce-K-OMS-2_R δείχνουν αρχική απώλεια βάρους περίπου 2% λόγω της παρουσίας μορίων νερού, μεταξύ 35 και 135 °C. Η δεύτερη εμφανής απώλεια μεταξύ 230 και 500 °C οφείλεται στην ελευθέρωση του χημικά προσροφούμενου νερού, ενώ η τελευταία και κυριότερη απώλεια βάρους ανάμεσα στους 500 και 700 °C οφείλεται στην αποσύνθεση του Ce-K-OMS-2 σε πιο σταθερή φάση οξειδίου του μαγγανίου Mn_2O_3 [16, 17]. Το Ce-K-OMS-2_S παρουσιάζει παρόμοια θερμική συμπεριφορά με το Ce-K-OMS-2_R εκτός από την τελική απώλεια βάρους, η οποία παρουσιάζεται μεταξύ 645 και 735 °C, δείχνοντας ότι το υλικό Ce-K-OMS-2_S είναι θερμικά σταθερότερο από το Ce-K-OMS-2_R. Η σειρά της θερμικής σταθερότητας των υλικών Ce-K-OMS-2 είναι Ce-K-OMS-2 (0.5M Ce^{4+}) < Ce-K-OMS-2 (0.01M Ce^{4+}) < Ce-K-OMS-2 (0.1M Ce^{4+}). Για τα παράγωγα δημητρίου, οι θερμικές σταθερότητες πιθανόν να σχετίζονται με το μέγεθος του δημητρίου, λόγω του ότι τα

μεγαλύτερα κατιόντα οδηγούν σε μεγαλύτερη δομική συμμετρία και πιο σταθερή δομή [18].

Στο *σχήμα 6.1.12* δίνονται τα διαγράμματα TG των υλικών K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 800 °C σε περιβάλλον N₂ και σε περιβάλλον αέρα [4].



Σχήμα 6.1.12 : Διαγράμματα TGA σε περιβάλλον N₂ και O₂
(α) K-OMS-2_R και (β) Ce-K-OMS-2_R (0.01M Ce⁴⁺)

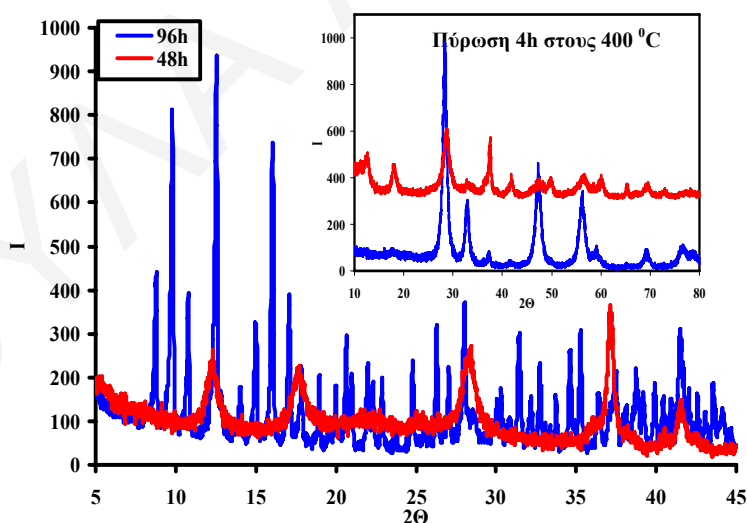
Όταν η θερμοσταθμική ανάλυση γίνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, παρουσιάζεται σταδιακή μείωση βάρους από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 510 °C, ενώ η κύρια απώλεια βάρους παρατηρείται ανάμεσα στους 510 και 630 °C, όπου οφείλεται στη μετατροπή φάσης του κρυπτομέλανα στο Mn₂O₃ όπως ανιχνεύεται στο XRD. Η φάση του Mn₂O₃ παραμένει σταθερή μέχρι τους 800 °C, περίπου, όπου παρατηρείται μετασχηματισμός σε Mn₃O₄. Από το διάγραμμα TGA που ελήφθη σε ατμόσφαιρα αζώτου, η εξέλιξη του οξυγόνου στο δίκτυο αρχίζει περίπου στους 450 °C και συνεχίζει σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται στο πείραμα TGA. Επίσης ο μετασχηματισμός από τον κρυπτομέλανα σε Mn₂O₃ παρατηρείται σε υψηλότερη θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα οξυγόνου σε σύγκριση με τη μετάβαση που παρατηρείται σε περιβάλλον αζώτου [15]. Τα αποτελέσματα από τη μελέτη με θερμοσταθμική ανάλυση δείχνουν ότι ο κρυπτομέλανας είναι θερμικά σταθερότερος σε περιβάλλον O₂ από ότι σε περιβάλλον N₂. Σε αδρανή ατμόσφαιρα το K-OMS-2_R είναι σταθερό μέχρι τους 450 °C, και το K-OMS-2_S είναι σταθερό μέχρι τους 510 °C [6]. Και σε αυτή την περίπτωση είναι ενδεικτική η θερμική σταθερότητα των στερεών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-

gel σε σύγκριση με τα στερεά που παρασκευάστηκαν με την οξειδοαναγωγική καταβύθιση. Τα παράγωγα δημητρίου παρουσιάζουν παρόμοια θερμική συμπεριφορά με τον καθαρό κρυπτομέλανα. Τα υλικά Ce-K-OMS-2 είναι πιο σταθερά σε περιβάλλον O_2 από ότι σε περιβάλλον αζώτου. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα TGA στο *σχήμα 6.1.10 και 6.1.12 (β)* με προσθήκη δημητρίου οι απώλειες βάρους μετατοπίστηκαν από τους 450 στους 470 °C και από τους 510 στους 600 °C τόσο σε περιβάλλον N_2 όσο και O_2 , αντίστοιχα.

Συμπερασματικά κατά τη μελέτη αυτή φάνηκε ξεκάθαρα ότι η διαδικασία σύνθεσης επηρεάζει τη μορφολογία, τις επιφανειακές ιδιότητες και τη θερμική σταθερότητα των υλικών κρυπτομέλανα. Συνοπτικά τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης τύπου IV με βρόχο υστέρησης H_2 , ενδεικτική της παρουσίας μη ομοιόμορφων μεσοπόρων. Αντίθετα με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία reflux, η ισόθερμος προσρόφησης ήταν τύπου II με βρόχο υστέρησης H_3 σε υψηλές τιμές p/p_0 , λόγω της παρουσίας μεσοπόρων σχήματος σχισμής. Όλα τα δείγματα είναι πορώδη υλικά και το 7-10% και 2-6% της ολικής επιφάνειας αποδίδεται σε μικροπόρους για τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους reflux και sol gel, αντίστοιχα. Ο κρυπτομέλανας που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία sol-gel παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με τον κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο reflux η οποία οδήγησε σε υλικό με μικρότερη σταθερότητα και επιφάνεια. Τα υλικά K-OMS-2_R και Ce-K-OMS-2_R αποτελούνται από κρυσταλλίτες με νανο-ινώδεις μορφολογίες με διαφορετικά μήκη ινών. Το K-OMS-2_S αποτελείται από καλοσχηματισμένα σωματίδια με μικρή ανάπτυξη βελονών πάνω στην επιφάνειά τους. Σε αυτή τη μελέτη επιτεύχθηκε σύνθεση οκταεδρικών μοριακών ηθμών οξειδίου του μαγγανίου με τετρασθενές δημήτριο ως dopant. Τα αποτελέσματα EDX για το Ce-K-OMS-2_R ενισχύουν την υπόθεση ότι το κατιόν δημητρίου, κατά κύριο λόγο αντικαθιστά κατιόντα μαγγανίου στο δίκτυο του κρυπτομέλανα, σε αντίθεση με το Ce-K-OMS-2_S που δείχνει ότι μέρος του μαγγανίου υποκαθίσταται από το δημήτριο ενώ ένα άλλο μέρος του ποσοστού του δημητρίου αντικαθιστά τα ιόντα K^+ μέσα στα κανάλια. Η μέθοδος σύνθεσης όπως προαναφέρθηκε επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα των υλικών αυτών. Τα στερεά της μορφής κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρουσιάζονται θερμικά σταθερότερα από τα υλικά που παρασκευάστηκαν με οξειδοαναγωγική καταβύθιση. Όλα τα δείγματα επίσης, είναι θερμικά σταθερότερα σε περιβάλλον O_2 από ότι σε περιβάλλον N_2 . Επίσης, η θερμική σταθερότητα του κρυπτομέλανα βελτιώνεται με ενσωμάτωση δημητρίου.

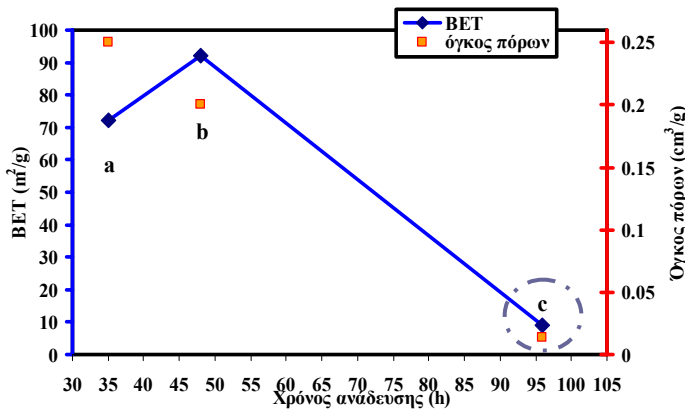
6.2 Μελέτη Χρόνου Ανάδευσης κατά την Ιοντοανταλλαγή

Μεγάλη σημασία στη σύνθεση του Ce-K-OMS-2 με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής έχει ο χρόνος ανάδευσης. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία η ιοντοανταλλαγή είναι επιτυχής όταν γίνεται ανάδευση τουλάχιστον για 48h. Για τη μελέτη εύρεσης του βέλτιστου χρόνου ανάδευσης παρασκευάστηκαν δείγματα με 0.5 M Ce^{4+} με χρόνους ανάδευσης 35h (Ce-K-OMS-2a), 48h (Ce-K-OMS-2b) και 96h (Ce-K-OMS-2c) με τη χρήση καθαρού κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο οξειδοαναγωγικής καταβύθισης σε συνθήκες reflux. Από τα αποτελέσματα της μελέτης και συγκεκριμένα από τις ιδιότητες της επιφάνειας και του πορώδους παρατηρείται ότι η καλύτερη διάρκεια ανάδευσης είναι οι 48h (**Σχήμα 6.2.2**). Κατά τη μελέτη του Ce-K-OMS-2c με XRD δεν είναι εμφανής η φάση του κρυπτομέλανα ενώ παρατηρείται η καταβύθιση άλατος δημητρίου. Η πύρωση του, στους 400 °C παρουσιάζει κυρίως την κρυσταλλική φάση του CeO_2 με κάποιες κορυφές που οφείλονται στον κρυπτομέλανα (**Σχήμα 6.2.1**). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη FTIR όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες μεταξύ 450-750 cm^{-1} που οφείλονται στη δόνηση του Mn-O και είναι χαρακτηριστικές του κρυπτομέλανα [26]. Σε αντίθεση στα δείγματα Ce-K-OMS-2a και Ce-K-OMS-2b παρατηρείται ξεκάθαρα η δομή του K-OMS-2. Με βάση τη μελέτη της ισόθερμης προσρόφησης N_2 , βρέθηκε ότι το Ce-K-OMS-2c παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας και όγκο πόρων σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα (**Σχήμα 6.2.2**).

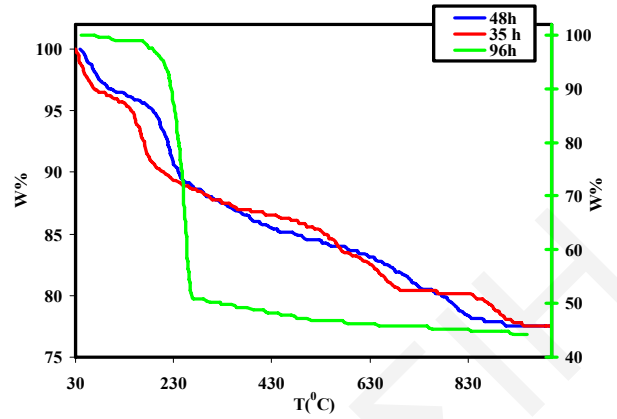


Σχήμα 6.2.1: XRD δειγμάτων Ce-K-OMS-2b (48h) και Ce-K-OMS-2c (96h)

Επίσης κατά τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων από το **σχήμα 6.2.3** φαίνεται ότι θερμικά σταθερότερο είναι το Ce-K-OMS-2b ενώ θερμικά ασταθές παρουσιάζεται το Ce-K-OMS-2c. Το Ce-K-OMS-2c ήταν αναμενόμενο να παρουσιάζεται ως το στερεό με τη μικρότερη θερμική σταθερότητα καθώς και με το μικρότερο εμβαδό επιφάνειας λόγω του ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυπτομέλανα αλλά καταβύθιση του άλατος δημητρίου.



Σχήμα 6.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα επιφάνειας BET και όγκου πόρων σε σχέση με τις ώρες ανάδευσης



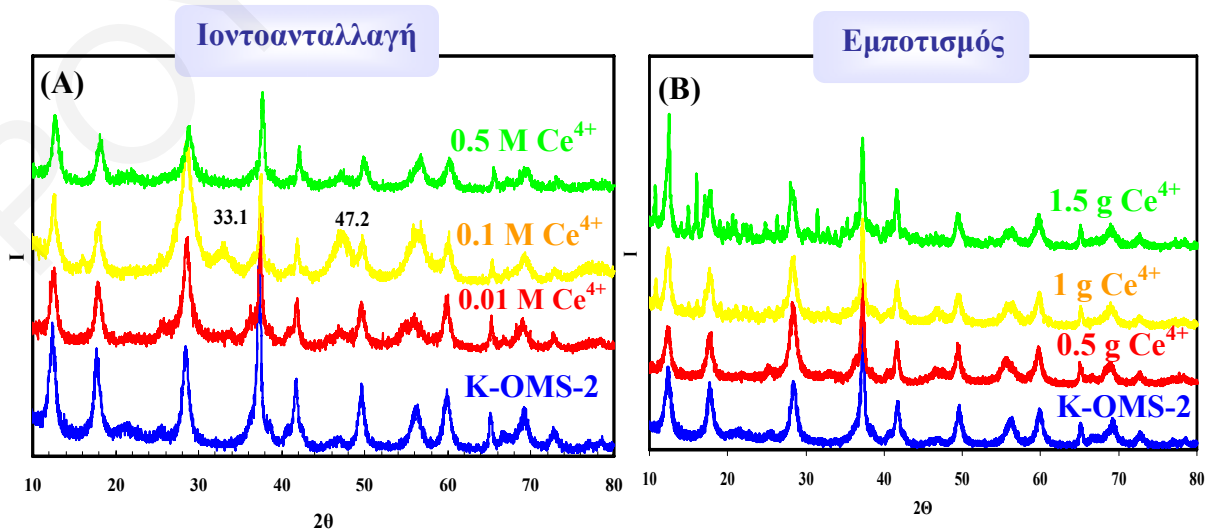
Σχήμα 6.2.3: Θερμογραφήματα TGA των δειγμάτων Ce-K-OMS-2a, Ce-K-OMS-2b, Ce-K-OMS-2c

Από τη συγκεκριμένη μελέτη μπορούσαμε να επιλέξουμε το βέλτιστο χρόνο ανάδευσης κατά την ιοντανταλλαγή αφού τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες και το βέλτιστο χρόνο θερμικής σταθερότητας βρέθηκε να παρουσιάζει ο ενδιάμεσος χρόνος των 48h.

6.3 Μελέτη της Μεθόδου Ενσωμάτωσης Κατιόντος Δημητρίου

Κατά τη μελέτη της μεθόδου ενσωμάτωσης του τετρασθενούς κατιόντος δημητρίου στον κρυπτομέλανα χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι, ο εμποτισμός και η ιοντοανταλλαγή [16]. Ο καθαρός κρυπτομέλανας που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη αυτή, παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της οξειδοαναγωγικής καταβύθισης σε συνθήκες reflux. Ο στόχος της εργασίας αυτής, ήταν η εύρεση της καλύτερης μεθόδου ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου στον κρυπτομέλανα.

Στο *σχήμα 6.3.1* φαίνονται τα διαγράμματα XRD των στερεών Ce-K-OMS-2 που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό και ιοντοανταλλαγή (PIE).



Σχήμα 6.3.1: Διαγράμματα XRD (A) Ce-K-OMS-2 με ιοντοανταλλαγή (B) Ce-K-OMS-2 με εμποτισμό

Παρατηρώντας τα διαγράμματα XRD φαίνεται ότι η προσθήκη κατιόντος δημητρίου τόσο με εμποτισμό όσο και με ιοντοανταλλαγή δεν επηρεάζει τη δομή του κρυπτομέλανα. Τα περισσότερα δείγματα δεν παρουσιάζουν ελεύθερη φάση CeO₂ (απουσία κορυφών 2θ=33, 48^ο) σε αντίθεση με κάποια δείγματα τόσο στον εμποτισμό (1.5g Ce⁴⁺) όσο και στην ιοντοανταλλαγή (0.1 M Ce⁴⁺) που παρουσιάζουν ελεύθερη φάση CeO₂ με μέγεθος κρυσταλλιτών 3-4 nm.

Κατά τη μελέτη με XRD παρατηρείται και με τις δύο μεθόδους ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου μετακίνηση των χαρακτηριστικών κορυφών του κρυπτομέλανα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη μεταβολή της παραμέτρου του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού αυτού. Αυτό αποδεικνύεται από τις αυξημένες τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων (πίνακας 6.3.2) λόγω της παραμόρφωσης της δομής του K-OMS-2 που προκαλείται από τη διαστολή του πλέγματος λόγω της υποκατάστασης του Mn³⁺ ή του Mn⁴⁺ από κατιόν μεγαλύτερου μεγέθους όπως είναι το Ce⁴⁺. Από τις αποστάσεις d φαίνεται ότι οι αντιδράσεις προχωρούν τοποτακτικά [10]. Αυτές οι υποθέσεις επιβεβαιώθηκαν από τις αναλύσεις EDS ακτινών-X. Από τον **πίνακα 6.3.1** φαίνονται τα ποσοστά Mn, Ce και K.

Πίνακας 6.3.1: Χημική Σύσταση του K-OMS-2 και των στερεών παραγώγων του δημητρίου

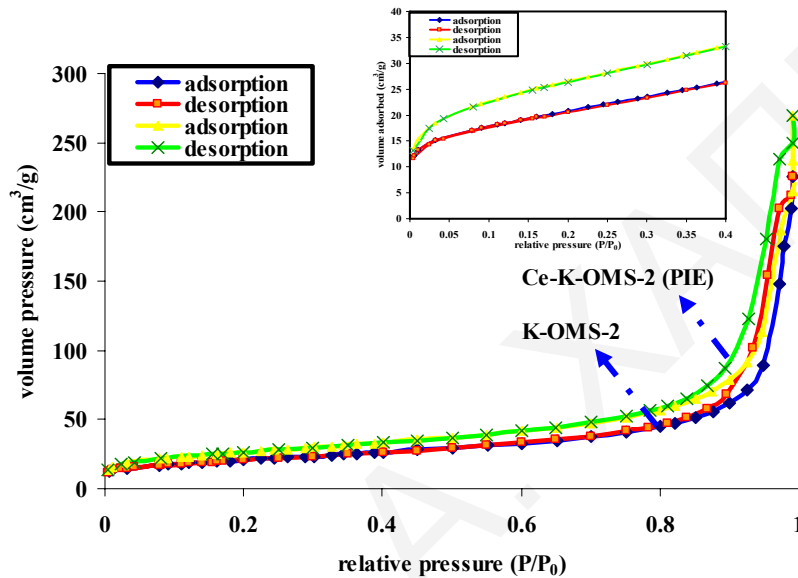
| | | Αποτελέσματα EDX | | |
|--------------------------------------|----------------------|------------------|------------|------|
| | | %Ce | %K | %Mn |
| Εμποτισμός Ιοντοανταλλαγή | K-OMS-2 _R | 0 | 6.5 | 93.5 |
| | Ce-K-OMS-2 | 5.1 | 7.0 | 87.9 |
| | Ce-K-OMS-2 | 17.9 | 3.6 | 78.5 |

Το αξιοσημείωτο όπως φαίνεται και από τον **πίνακα 6.3.1**, είναι η μεγάλη ποσότητα δημητρίου που μπόρεσε να ενσωματωθεί στον κρυπτομέλανα κατά την ιοντοανταλλαγή. Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους ενσωμάτωσης παρατηρείται ότι στην περίπτωση του εμποτισμού επέρχεται μόνο υποκατάσταση του μαγγανίου κατά την προσθήκη δημητρίου ενώ η συγκέντρωση του καλίου παραμένει σταθερή. Σε αντίθεση κατά τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής παρατηρείται τριπλάσια περίπου ποσότητα δημητρίου στο στερεό σε σύγκριση με τον εμποτισμό ενώ κατά την ιοντοανταλλαγή η μεγαλύτερη ποσότητα δημητρίου υποκαθιστά κατιόντα μαγγανίου και πολύ μικρή ποσότητα αντικαθιστά τα κατιόντα καλίου στο κανάλι. Το αξιοσημείωτο κατά τη μελέτη αυτή είναι ότι κατά τη μέθοδο εμποτισμού δεν παρατηρείται αντικατάσταση των κατιόντων καλίου μέσα στο κανάλι κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής.

Τα υλικά που παρουσιάζουν σχηματισμό δεύτερης κρυσταλλικής φάσης, CeO₂ δίνουν χαμηλές τιμές επιφάνειας BET και διαμέτρου των πόρων. Τα υλικά αυτά κατά την πύρωση τους παρουσιάζουν ελεύθερη φάση CeO₂ χωρίς όμως να χάνεται η φάση του κρυπτομέλανα και τα εμβαδά να μη μειώνονται ιδιαίτερα (~5%). Από τον **πίνακα 6.3.2**, συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους

φαίνεται ότι κατά τον εμποτισμό σχηματίζονται υλικά με μικρότερη επιφάνεια σε σχέση με την ιοντοανταλλαγή.

Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης προσρόφησης N_2 για όλα τα δείγματα παρατηρείται, *ισόθερμος τύπου II με βρόχο υστέρησης H3* δείχνοντας την παρουσία μη ομοιόμορφων ψευδομεσοπόρων σχήματος σχισμής, όπου σε χαμηλές πιέσεις P/P_0 παρατηρείται γέμισμα μικροπόρων ενώ σε υψηλές πιέσεις παρατηρείται τριχοειδής συμπίκνωση [3, 14]. Αυτό αποδεικνύει ότι τόσο το K-OMS-2 όσο και τα Ce-K-OMS-2 παρουσιάζουν τις ίδιες δομικές ιδιότητες (Σχήμα 6.3.2).



Σχήμα 6.3.2: Ισόθερμες προσρόφησης N_2 για K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 (PIE)

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.3.2 όλα τα στερεά M-OMS-2 είναι πορώδη υλικά με εμβαδά επιφάνειας από 30-100 m^2/g . Τα στερεά αυτά παρουσιάζουν μικροπορώδη περιοχή:

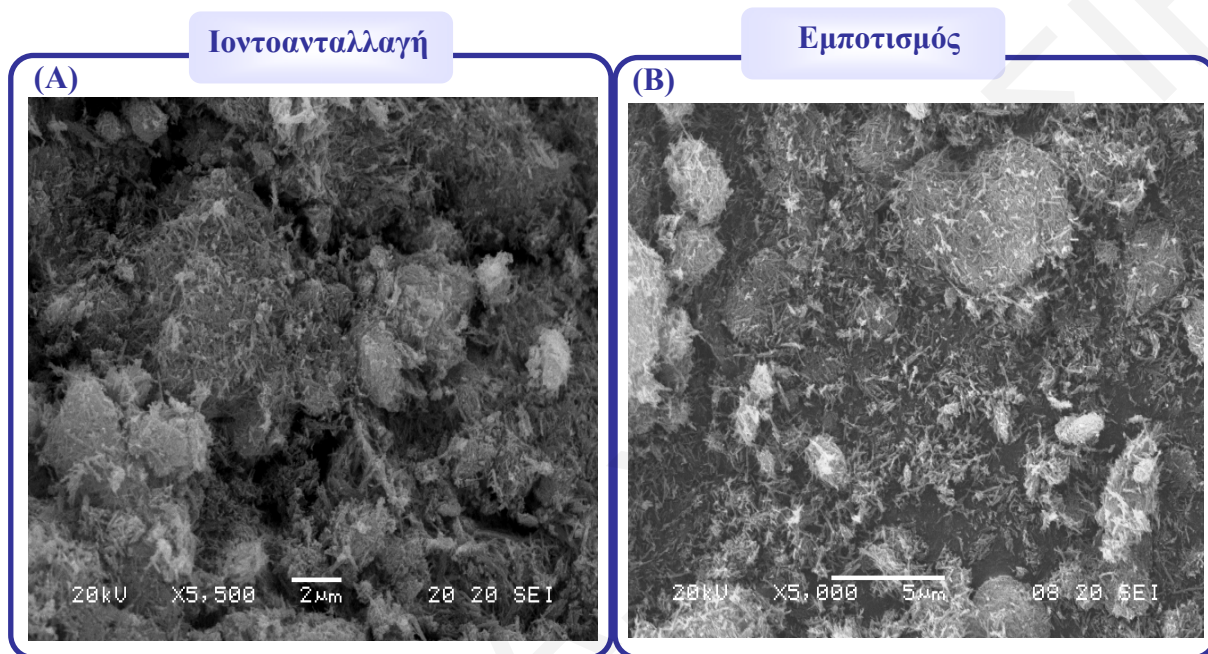
Εμποτισμός : 6-15% και **Ιοντοανταλλαγή:** 6-10%

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.3.2 το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του K-OMS-2 και Ce-K-OMS-2 εξαρτάται από τη μέθοδο παρασκευής και τη μέθοδο ενσωμάτωσης, αντίστοιχα.

Πίνακας 6.3.2: Επιφανειακές ιδιότητες των υλικών Ce-K-OMS-2

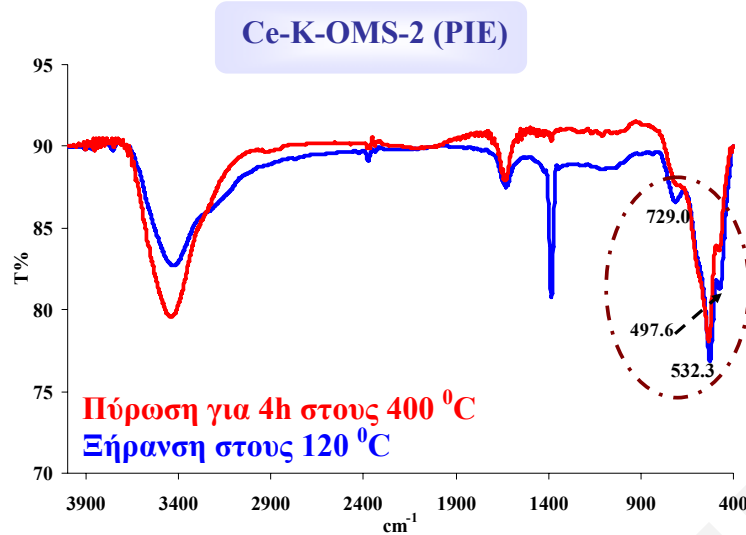
| Δείγματα | BET (m^2/g) | Μικροπορώδη περιοχή (m^2/g) | Όγκος πόρων (cm^3/g) | Μέση Διάμετρος πόρων (nm) | d (nm) |
|-----------------------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| K-OMS-2 | 73 | 6 | 0.23 | 12.6 | 0.566 |
| Εμποτισμός | | | | | |
| 0.5g Ce^{+4} | 70 | 4 | 0.26 | 14.8 | 0.570 |
| 1g Ce^{+4} | 27 | 3.9 | 0.11 | 16.8 | 0.567 |
| 1.5g Ce^{+4} | 32 | 3.9 | 0.10 | 12.4 | 0.570 |
| Ιοντοανταλλαγή | | | | | |
| 0.01M Ce^{+4} | 57 | 4 | 0.26 | 9 | 0.570 |
| 0.1M Ce^{+4} | 93 | 9 | 0.29 | 12.4 | 0.570 |
| 0.5M Ce^{+4} | 72 | 5 | 0.25 | 14 | 0.571 |

Κατά την παρασκευή των στερεών αυτών κάτω από συνθήκες reflux όπως είναι γνωστό λαμβάνονται στερεά με ινώδη μορφολογία (**Σχήμα 6.1.3**). Έτσι και στην περίπτωση της δική μας εργασίας, από τις εικόνες SEM παρατηρείται ινώδης μορφολογία με το σχηματισμό κάποιων νανοσωματιδίων. Όπως φαίνεται και από το **σχήμα 6.3.3** η μορφολογία των στερεών αυτών δεν επηρεάζεται από τη μέθοδο ενσωμάτωσης του κατιόντος δημητρίου αλλά παραμένει η ίδια.



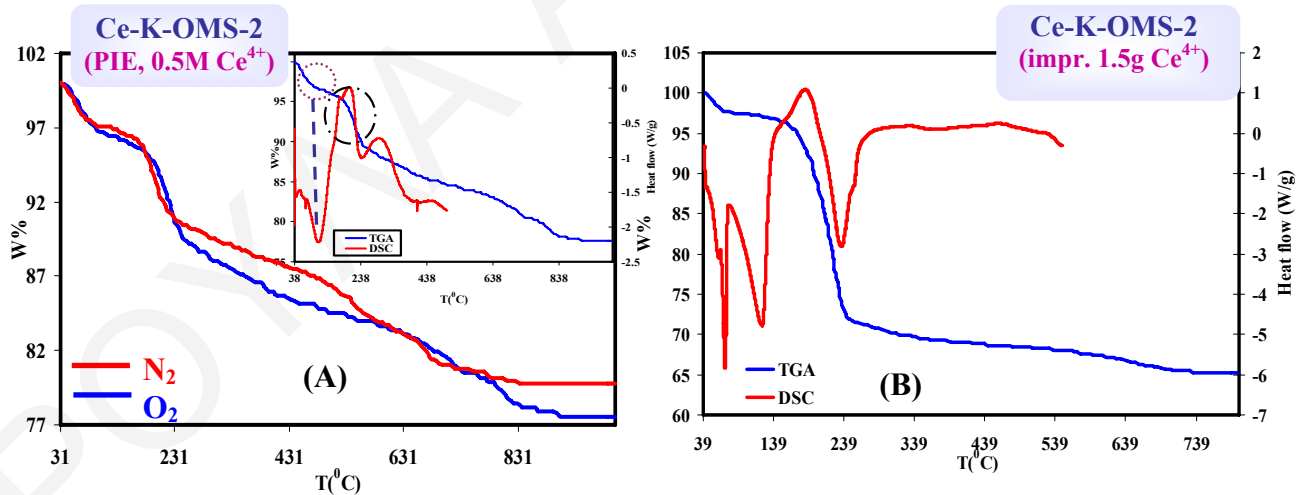
Σχήμα 6.3.3: Εικόνες SEM των Ce-K-OMS-2 (A) με ιοντοανταλλαγή και (B) με εμποτισμό

Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πύρωσης των στερεών βρέθηκε ότι το Ce-K-OMS-2 είναι σταθερό σε θερμοκρασία 400 °C ενώ από 500 °C αρχίζει η κατάρρευση του υλικού και η δημιουργία πιο σταθερής κρυσταλλικής φάσης, Mn_2O_3 . Από το φάσμα FTIR (**Σχήμα 6.3.4**) φαίνεται η μη αλλοίωση της δομής του κρυπτομέλανα στους 400 °C αφού παρατηρούνται ταινίες στην περιοχή 450-750 cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις δεσμού Mn-O χαρακτηριστικές του κρυπτομέλανα. Όπως και στα προηγούμενα κατά την πύρωση στους 800 °C, παρατηρήθηκε ο μετασχηματισμός του κρυπτομέλανα στη μορφή του αουσμάνιτη (Mn_3O_4). Αρχικά παρατηρείται μια απώλεια βάρους και για τα δύο υλικά γύρω στους 30-200 °C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά ροφημένου νερού (ενδόθερμη κορυφή). Η δεύτερη παρατηρείται από 300-400 °C και οφείλεται στην απομάκρυνση νερού του πλέγματος και μικρής ποσότητας ειδών οξυγόνου και στη συνέχεια μια τρίτη απώλεια από 400-750 °C η οποία οφείλεται στην αποσύνθεση της φάσης του κρυπτομέλανα στην πιο σταθερή φάση του Mn_2O_3 [2, 16].



Σχήμα 6.3.4: Φάσματα FTIR του Ce-K-OMS-2 (PIE)

Από τους 800 °C παρατηρείται η τελευταία μεταβολή και οφείλεται στο σχηματισμό του Mn_3O_4 . Στα διάγραμματα (A) και (B) του σχήματος 6.3.5 για Ce-K-OMS-2 που παρασκευάστηκε τόσο με ιοντοανταλλαγή όσο και με εμποτισμό παρατηρείται μια απώλεια βάρους γύρω στους 180-250 °C που αντιστοιχεί σε μια εξώθερμη κορυφή και οφείλεται στο μετασχηματισμό της άμορφης φάσης σε κρυσταλλική [9].



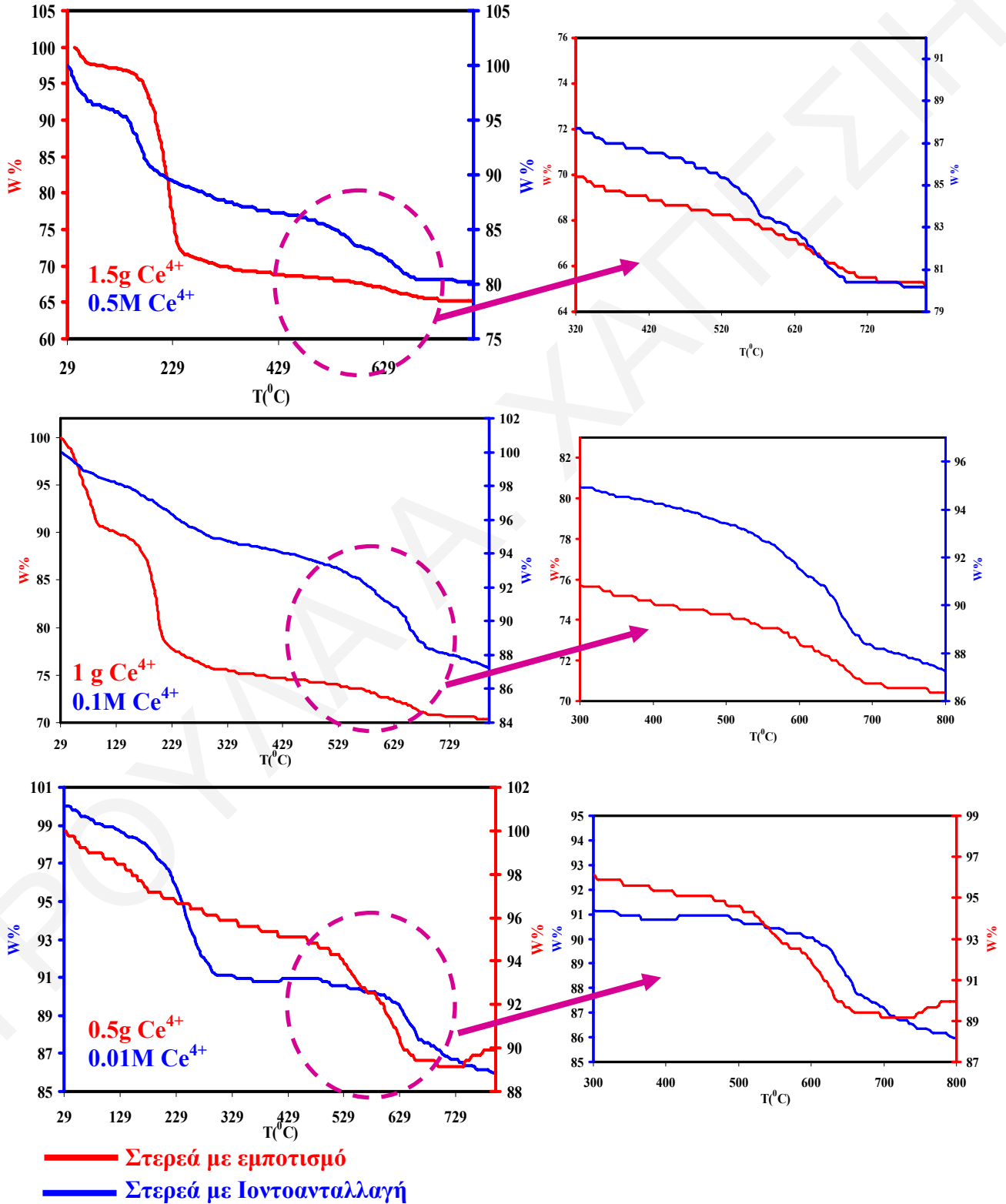
Σχήμα 6.3.5: Διάγραμματα TGA και DSC των Ce-K-OMS-2 (A) με ιοντοανταλλαγή (σε N₂ και O₂) και (B) με εμποτισμό

Κατά τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των στερεών που παρασκευάστηκαν στην ερευνητική αυτή εργασία, φάνηκε ότι τόσο ο καθαρός κρπτομέλανας, όσο και τα παράγωγα δημητρίου και με τις δύο μεθόδους ενσωμάτωσης παρουσιάζονται θερμικά σταθερότερα σε περιβάλλον οξυγόνου από ότι σε περιβάλλον αζώτου (σχήμα 6.3.5 (A)). Για παράδειγμα για στερεό Ce-K-OMS-2 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο εμποτισμού με 1g Ce⁴⁺ παρατηρήθηκε μετατόπιση της απώλειας βάρους που οφείλεται στην

κατάρρευση της δομής του κρυπτομέλανα σε Mn_2O_3 από τους $500\text{ }^{\circ}C$ σε περιβάλλον αζώτου στους $540\text{ }^{\circ}C$ σε περιβάλλον οξυγόνου.

Διαγράμματα TGA για στερεά με εμποτισμό και ιοντοανταλλαγή

Μεγέθυνση



Σχήμα 6.3.6: Συγκριτικά Θερμογραφήματα TGA παραγώγων δημητρίου με τη χρήση εμποτισμού και ιοντοανταλλαγής

Στη συνέχεια έγινε συγκριτική μελέτη της θερμικής σταθερότητας των στερεών που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό και ιοντοανταλλαγή. Πράγματι από τα διαγράμματα TGA (σχήμα 6.3.6) δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή της θερμοκρασίας για τα στερεά που παρασκευάστηκαν με μεγάλες συγκεντρώσεις δημητρίου τόσο κατά τον εμποτισμό όσο και κατά την ιοντοανταλλαγή. Με μεγέθυνση όμως των διαγραμμάτων αυτών, φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα στερεά που προήλθαν από εμποτισμό καθίστανται θερμικά σταθερότερα από τα στερεά που προέρχονται με ιοντοανταλλαγή. Για παράδειγμα στην περίπτωση του ζεύγους στερεών Ce-K-OMS-2 με 0.1 M Ce⁴⁺ και 1g Ce⁴⁺, παρατηρείται η κατάρρευση του δικτύου του κρυπτομέλανα στους 520 και 540 °C, αντίστοιχα, ενώ στα στερεά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση δημητρίου, η διαφορά θερμοκρασίας μεγαλώνει ακόμα περισσότερο (1.5 g Ce⁴⁺ (540 °C) και 0.5M Ce⁴⁺ (480 °C)). Σε αντίθεση στις μικρότερες συγκεντρώσεις δημητρίου η εικόνα αλλάζει τελείως και έτσι το στερεό που προκύπτει με ιοντοανταλλαγή (600 °C) παρουσιάζεται θερμικά σταθερότερο από το στερεό που προκύπτει από τον εμποτισμό (470 °C). Με βάση τη συγκεκριμένη μελέτη δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για το πως επηρεάζει τη θερμική σταθερότητα ο τρόπος ενσωμάτωσης. Συνεπώς το μόνο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί εκ του ασφαλούς είναι ότι η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου όπως αναφέρθηκε και στο πιο πάνω υποκεφάλαιο 6.1 καθιστά τον κρυπτομέλανα θερμικά σταθερότερο.

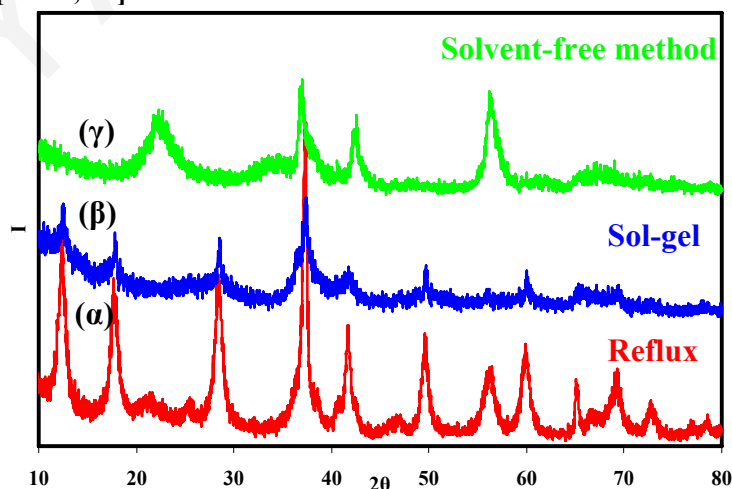
Συμπερασματικά, κατά τη μελέτη αυτή φάνηκε ότι η ενσωμάτωση του τετρασθενούς κατιόντος δημητρίου στο δίκτυο του κρυπτομέλανα μπορεί να επιτευχθεί με δύο μεθόδους, τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής και εμποτισμού. Κατά τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου ενσωμάτωσης βρέθηκε ότι κατά την ιοντοανταλλαγή, μεγαλύτερο ποσοστό δημητρίου ενσωματώνεται στο δίκτυο, και κυρίως υποκαθιστά τα κατιόντα Mn³⁺ και Mn⁴⁺ στο δίκτυο του κρυπτομέλανα, ενώ πολύ μικρή ποσότητα μπορεί να αντικαταστήσει τα κατιόντα καλίου στο κανάλι. Σε αντίθεση κατά τον εμποτισμό δεν παρατηρείται μεγάλη ποσότητα δημητρίου στο στερεό, ενώ επέρχεται μόνο υποκατάσταση των κατιόντων μαγγανίου στο δίκτυο και όχι αντικατάσταση του αντισταθμιστικού κατιόντος στο κανάλι. Κατά τη μελέτη της μορφολογίας και με τους δύο τρόπους ενσωμάτωσης παρατηρείται ίδια ινώδης μορφολογία, ενώ κατά τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων αν και δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές, τις βέλτιστες ιδιότητες με μεγαλύτερη επιφάνεια την παρουσιάζουν τα στερεά που προήλθαν με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής. Όσον αφορά τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των στερεών, αποδείχθηκε ότι και για τις δύο μεθόδους ενσωμάτωσης, η προσθήκη δημητρίου προσδίδει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τον καθαρό

κρυπτομέλανα. Από τη συγκεκριμένη εργασία μπορούμε να πούμε ότι η καλύτερη μέθοδος ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου είναι η μέθοδος ιοντοανταλλαγής αφού επιτυγχάνεται η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου στον κρυπτομέλανα καθώς επίσης παρασκευάζονται στερεά με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες σε σύγκριση με τον εμποτισμό.

6.4 Σύγκριση Φυσικοχημικών Ιδιοτήτων των Καθαρών Στερεών, Κρυπτομέλανα και γ -MnO₂ και των Παραγώγων Δημητρίου

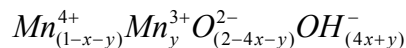
Στην προσπάθεια μελέτης της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης του κρυπτομέλανα εκτός από τις δύο μεθόδους σύνθεσης, της οξειδοαναγωγικής καταβύθισης και της μεθόδου sol-gel χρησιμοποιήθηκε και μια τρίτη, η μέθοδος χωρίς διαλύτη. Η μέθοδος αυτή κατά τη βιβλιογραφία είναι μια εύκολη μέθοδος παρασκευής οκταεδρικών μοριακών ηθμών οξειδίου του μαγγανίου αφού γίνεται σε ένα στάδιο βασιζόμενη σε μια αντίδραση χωρίς τη χρήση διαλύτη. Στη συγκεκριμένη εργασία η αντίδραση χωρίς διαλύτη γίνεται μεταξύ του στερεού υπερμαγγανικού καλίου και νιτρικού μαγγανίου (Mn(NO₃)₂·4H₂O) σε θερμοκρασία στους 80 °C για 4h. Το υλικό στη συνέχεια πλένεται πολλές φορές με απιονισμένο νερό και τελικά ξηραίνεται για 24h στους 80 °C.

Κατά τη μελέτη της δομής και μορφολογίας του προκύπτοντος στερεού, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός του κρυπτομέλανα. Από τα διαγράμματα XRD στο **σχήμα 6.4.1** φαίνεται ξεκάθαρα ότι σε αντίθεση με τις άλλες δύο μεθόδους, το στερεό που προκύπτει από τη μέθοδο χωρίς διαλύτη δεν παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην μορφή του κρυπτομέλανα. Με βάση τη βιβλιογραφία αποδεικνύεται ότι κατά τη μέθοδο αυτή παρατηρείται ο σχηματισμός άλλου οξειδίου του μαγγανίου της μορφής γ -MnO₂ [20-22, 27].



Σχήμα 6.4.1 : Διαγράμματα XRD για υλικά που παρασκευάστηκαν με (α) με μέθοδο reflux (K-OMS-2_R), (β) μέθοδο sol-gel (K-OMS-2_S) και (γ) μέθοδο solvent-free (γ -MnO₂)

Το συγκεκριμένο οξειδίο του μαγγανίου ονομάζεται nsutite και θεωρείται ένα πολύ σημαντικό καθοδικό υλικό για τη χρήση του στις μπαταρίες ξηρής κυψελίδας [25, 28-30]. Ανήκει στην κατηγορία οξειδίων του μαγγανίου οκταεδρικών μοριακών ηθμών (OMS). Ως γνωστό οι δομές αυτές του οξειδίου του μαγγανίου μπορούν να σχηματίσουν μεικτού σθένους οκταεδρικούς μοριακούς ηθμούς όπως και το $\gamma\text{-MnO}_2$ [25]. Το $\gamma\text{-MnO}_2$ προκύπτει από την εσωτερική ανάπτυξη μεταξύ του πυρολουσίτη (1x1 κανάλια) και του ramsdellite (1x2 κανάλια) [20-25, 29, 31]. Τα κανάλια του στερεού αυτού παρουσιάζονται με μέγεθος $2.3 \text{ \AA} \times 2.3 \text{ \AA}$ και $2.3 \text{ \AA} \times 4.6 \text{ \AA}$. Ο χημικός τύπος είναι [28]:



Όπου x είναι το κλάσμα του Mn^{4+} που δεν υπάρχει από το πλέγμα του MnO_2 δίνοντας κενές θέσεις Mn, y είναι το κλάσμα του Mn^{4+} που αντικαθίσταται με Mn^{3+} και υπολογίζονται από τις σχέσεις:

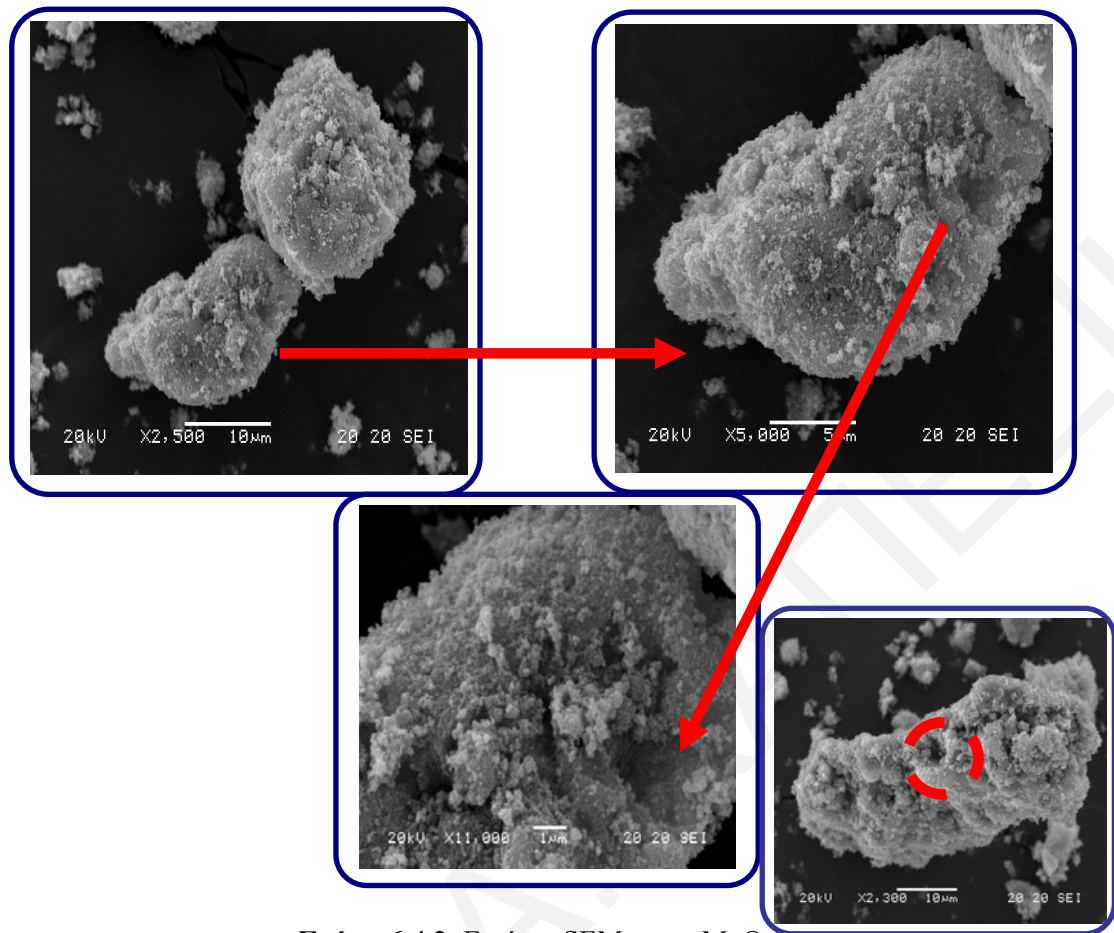
$$x = \frac{m}{2+m} \quad (1) \quad y = \frac{4(2-m)}{2+m} \quad (2)$$

Οι σχέσεις αυτές υπολογίζονται από το n και m από τη γενική φόρμουλα: $\text{MnO}_n \cdot (2-n+m)\text{H}_2\text{O}$, n είναι ο βαθμός οξειδωσης ($2n =$ μέσο σθένος Mn), $(2-n-m)$ αναπαριστούν το ολικό δομικό νερό και m αναπαραστεί το ουδέτερο νερό [28].

Η χαμηλή ποιότητα του διαγράμματος XRD για το $\gamma\text{-MnO}_2$ -χαμηλή ένταση και μεγαλύτερο εύρος των κορυφών μπορεί να οφείλεται στη δομή του οξειδίου που προκύπτει από την εσωτερική ανάπτυξη των δομικών μονάδων του πυρολουσίτη εντός του υποστρώματος του ramsdellite [21].

Συμβατικά, το οξειδίο του μαγγανίου της μορφής $\gamma\text{-MnO}_2$ επιδεικνύει ινώδη μορφολογία [21]. Όπως προαναφέρθηκε η χρήση διαφορετικής μεθόδου σύνθεσης οξειδίων του μαγγανίου έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή στερεών με διαφορετική μορφολογία. Με τη χρήση της μεθόδου χωρίς διαλύτη η μορφολογία είναι τελείως διαφορετική από την αναμενόμενη.

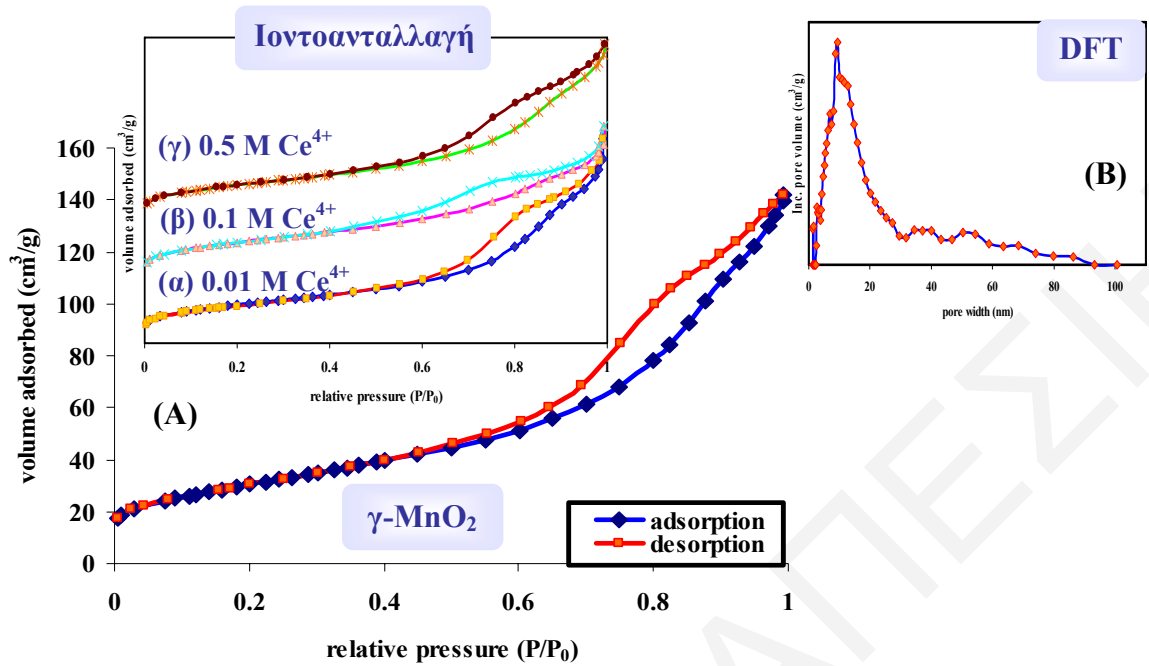
Από τις εικόνες SEM φαίνεται ότι το $\gamma\text{-MnO}_2$ αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια με τη δημιουργία κοιλοτήτων. Σύμφωνα με το Yuan και τους συνεργάτες του κατά τη μελέτη σύνθεσης του οξειδίου του μαγγανίου της μορφής $\gamma\text{-MnO}_2$ παρατήρησαν νανοσφαιρίδια που παράγονται από κρυσταλλίτες εξαγωνικού σχήματος [25]. Ο μηχανισμός που συνδέεται για το σχηματισμό της δομής αυτής δεν είναι γνωστός. Μια θεωρία εισηγείται ότι όταν τα σωματίδια σχηματίζονται, η επιφανειακή τάση και οι υδροφιλικές επιφάνειες του $\gamma\text{-MnO}_2$ παίζουν σημαντικό ρόλο στο να οδηγούν τους κρυσταλλίτες εξαγωνικού σχήματος να σχηματίζουν κοίλες δομές [25].

Σχήμα 6.4.2: Εικόνες SEM του γ -MnO₂

Πίνακας 6.4.1: Επιφανειακές ιδιότητες του K-OMS-2 και των παραγώγων

| Υλικά | BET (m ² /g) | Μικροπορώδης Περιοχή (m ² /g) | Όγκος Πόρου (cm ³ /g) | Μέσο Μέγεθος Διαμέτρου Πόρων (nm) | Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (nm) | d(nm) |
|------------------------------|-------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------|
| γ -MnO ₂ | 105 | 1 | 0.2 | 7.6 | 7.8 | 0.542 |
| Ion Extraction | | | | | | |
| 0.01M Ce⁺⁴ | 90 | 5 | 0.17 | 7.8 | 7.2 | 0.543 |
| 0.1M Ce⁺⁴ | 96 | 3 | 0.13 | 5.4 | 5.8 | 0.544 |
| 0.5M Ce⁺⁴ | 91 | 4 | 0.16 | 7.2 | 8.2 | 0.551 |

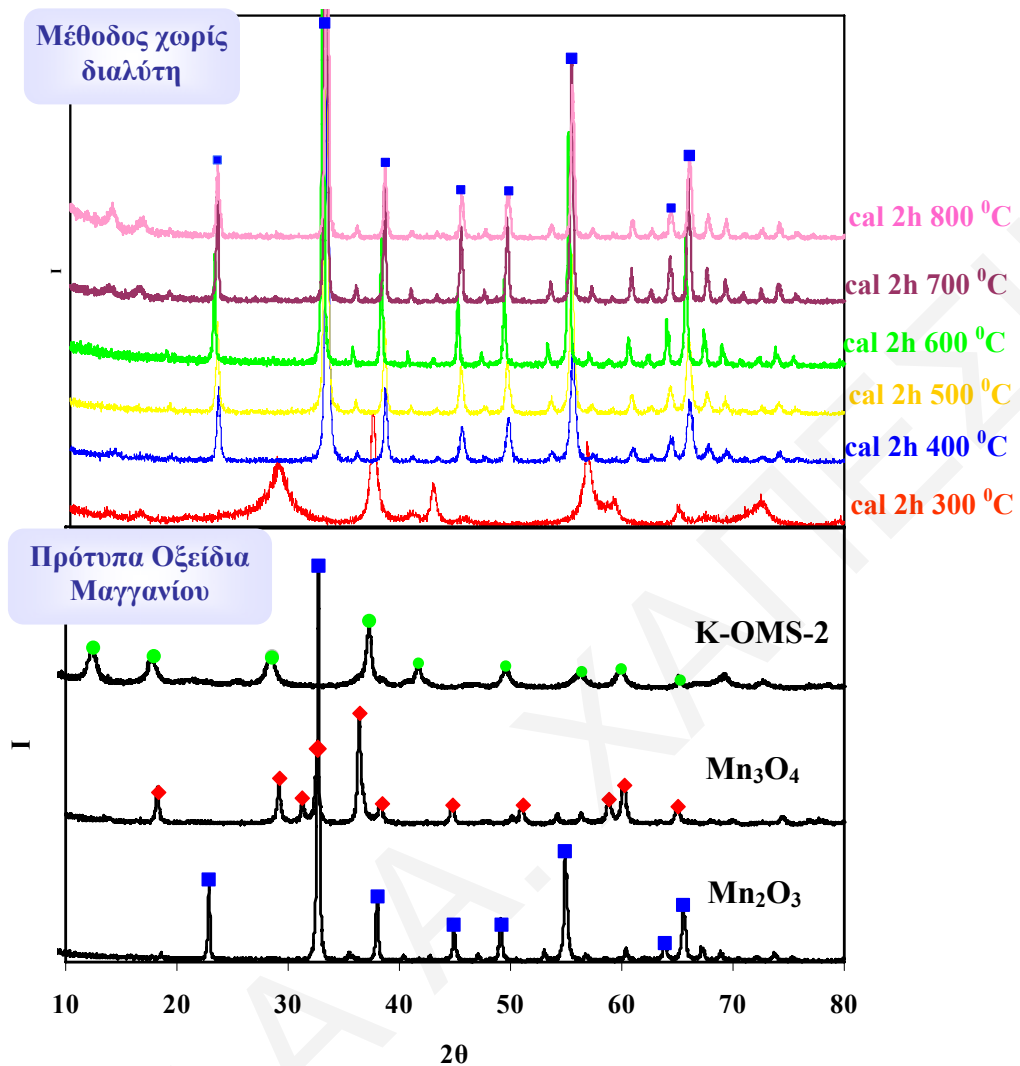
Αφού μελετήθηκε η μορφολογία και η δομή του στερεού, στη συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης των επιφανειακών ιδιοτήτων του υλικού αυτού. Το συγκεκριμένο οξείδιο του μαγγανίου παρουσιάζει μια εντελώς διαφορετική εικόνα όσον αφορά τις δομικές ιδιότητες. Κατά τη μελέτη με ισόθερμη προσρόφηση/εκρόφησης N₂ παρατηρήθηκε ισόθερμος προσρόφησης τύπου III [25], με βρόχο υστέρησης H3 χαρακτηριστικός για μεσοπόρους σχήματος σχισμής.



Σχήμα 6.4.3: (A) Διαγράμματα ισόθερων προσρόφησης N₂ για γ -MnO₂ και παραγώγων δειμητρίου και (B) Διάγραμμα Κατανομής μεγέθους πόρων του γ -MnO₂

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της κατανομής μεγέθων πόρων φανερώνουν στενή κατανομή, με την κεντρική κορυφή να εστιάζεται στα 9.3 nm, ενώ η ειδική επιφάνεια BET που παρουσιάζει το γ -MnO₂ είναι 105 m²/g (πίνακας 6.4.1). Είναι μια αρκετά μεγάλη ειδική επιφάνεια σε σύγκριση με τα στερεά γ -MnO₂ που παρασκευάστηκαν με άλλες μεθόδους όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία (80 m²/g) [25]. Επίσης συγκρίνοντας τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τις διαφορετικές μεθόδους, ο κρυπτομέλανας που συντέθηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρουσιάζει πολύ καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες σε σχέση από τα άλλα οξειδία του μαγγανίου.

Στη συνέχεια αφού μελετήθηκαν οι επιφανειακές ιδιότητες του στερεού, το ζητούμενο ήταν να μελετήσουμε τη θερμική συμπεριφορά του γ -MnO₂ σε σύγκριση με τον κρυπτομέλανα αφού ανήκουν στην ίδια κατηγορία στερεών με δομή τούνελ. Η θερμική μελέτη του συγκεκριμένου υλικού έγινε με τις τεχνικές TGA και XRD. Κατά τη μελέτη αυτή, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X στο σχήμα 6.4.4 το στερεό γ -MnO₂ παρουσιάζεται θερμικά σταθερό σε θερμοκρασία μικρότερη από 400 °C, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 400 °C παρατηρείται ο σχηματισμός Mn₂O₃. Η φάση του οξειδίου του μαγγανίου, Mn₂O₃, παρατηρείται αναλλοίωτη μέχρι τους 800 °C.



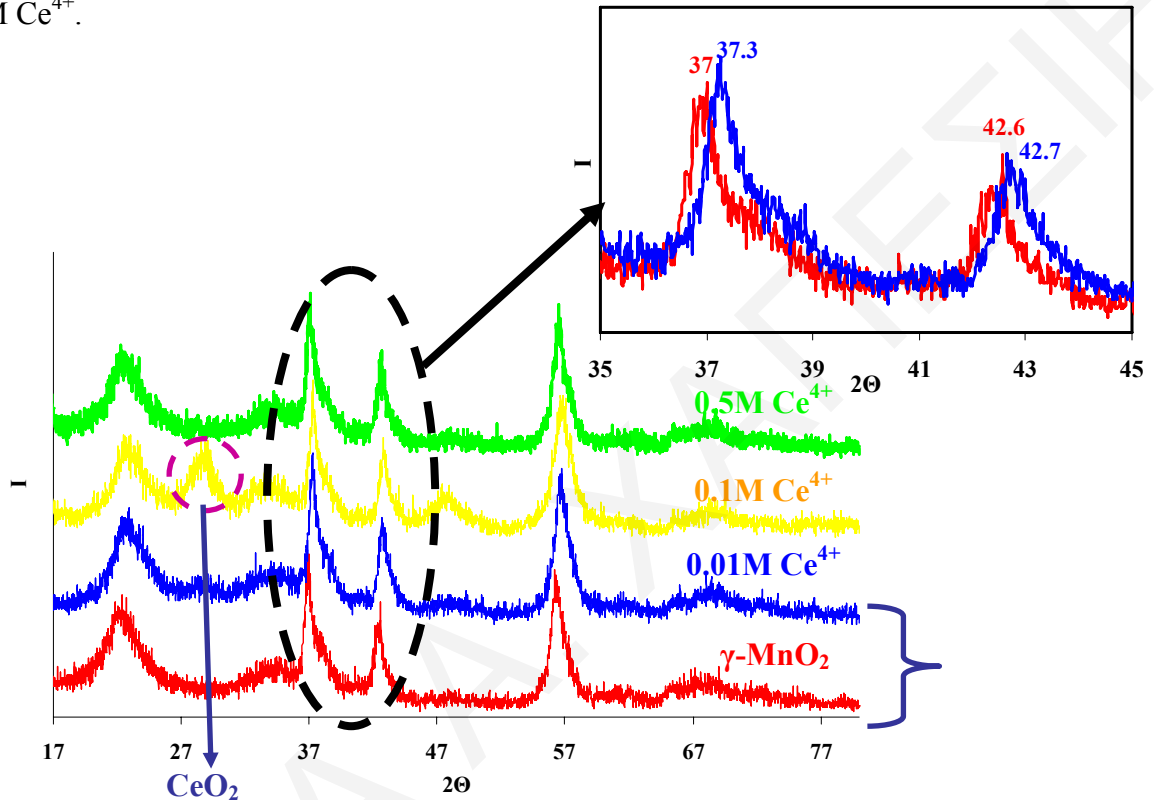
Σχήμα 6.4.4: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-X του στερεού $\gamma\text{-MnO}_2$ σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης

Αυτή η αλλαγή φάσης που παρατηρείται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης αντικατοπτρίζεται και στην ειδική επιφάνεια BET που όπως ήταν αναμενόμενο παρουσιάζεται μειωμένη. Κατά την πύρωση του στερεού στους 450 °C, παρατηρείται περίπου 25% απώλεια επιφάνειας.

Συγκρίνοντας τον καθαρό κρυπτομέλανα και το $\gamma\text{-MnO}_2$ φαίνεται ότι το K-OMS-2 παρουσιάζεται θερμικά σταθερότερο και με τις δύο μεθόδους σε σύγκριση με το συγκεκριμένο στερεό, με αποτέλεσμα να μπορεί ο κρυπτομέλανας να χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες εφαρμογές όπως είναι η κατάλυση.

Στη συνέχεια, αφού βρέθηκαν οι διαφορές στη μορφολογία, στις επιφανειακές ιδιότητες και στη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τον καθαρό κρυπτομέλανα, έγινε και σε αυτή την περίπτωση προσπάθεια ενσωμάτωσης τετρασθενούς κατιόντος δημητρίου στο δίκτυο κατιόντων μαγγανίου του στερεού $\gamma\text{-MnO}_2$ με τη μέθοδο ιοντοαναταλλαγής. Το αντισταθμιστικό ιόν στο $\gamma\text{-MnO}_2$ για τη εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου των

οκταέδρων MnO_6 είναι και σε αυτή την περίπτωση το K^+ αφού είναι το επιπρόσθετο κατιόν που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία σύνθεσης. Παρόλα αυτά κατά τη μελέτη του καθαρού $\gamma\text{-MnO}_2$ με τη τεχνική EDS ακτίνων-X δεν παρατηρείται παρουσία ποσοστού καλίου αλλά μόνο τα ποσοστά $\%\text{Mn}$ (~40%) και $\%\text{O}$ (~60%), $\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.2}$. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν για λόγους σύγκρισης ήταν 0.01M Ce^{4+} , 0.1M Ce^{4+} και 0.5M Ce^{4+} .



Σχήμα 6.4.5 : Διαγράμματα XRD του $\gamma\text{-MnO}_2$ και των παραγώγων δημητρίου

Κατά την προσπάθεια ενσωμάτωσης του Ce^{4+} μέσα στο στερεό $\gamma\text{-MnO}_2$ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το δημήτριο μπορεί να υπάρξει σε τρεις δυνατές μορφές μέσα στα προϊόντα: ως ελεύθερα κατιόντα Ce^{4+} μέσα στα κανάλια, ενσωμάτωση του μέσα στο δίκτυο του υλικού αυτού ή ως CeO_2 [21]. Από τα διαγράμματα XRD (σχήμα 6.4.5) παρατηρούνται μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην κρυσταλλική φάση του $\gamma\text{-MnO}_2$, ενώ στο στερεό που παρασκευάστηκε με 0.1M Ce^{4+} παρατηρήθηκαν δύο επιπρόσθετες κορυφές που οφείλονται στο σχηματισμό μιας δεύτερης κρυσταλλικής φάσης του CeO_2 με μέγεθος κρυσταλλίτη $\sim 5\text{nm}$. Κατά τη μεγέθυνση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X παρατηρήθηκαν μεταβολές προς μεγαλύτερες γωνίες 2θ για τα στερεά που προέκυψαν από την ιοντοανταλλαγή με διαλύματα δημητρίου. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη μεταβολή της παραμέτρου του κρυσταλλικού πλέγματος του $\gamma\text{-MnO}_2$ δηλαδή παραμόρφωση της δομής του με τη διαστολή του πλέγματος λόγω εισαγωγής μεγαλύτερου κατιόντος Ce^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του συγκεκριμένου οξειδίου του

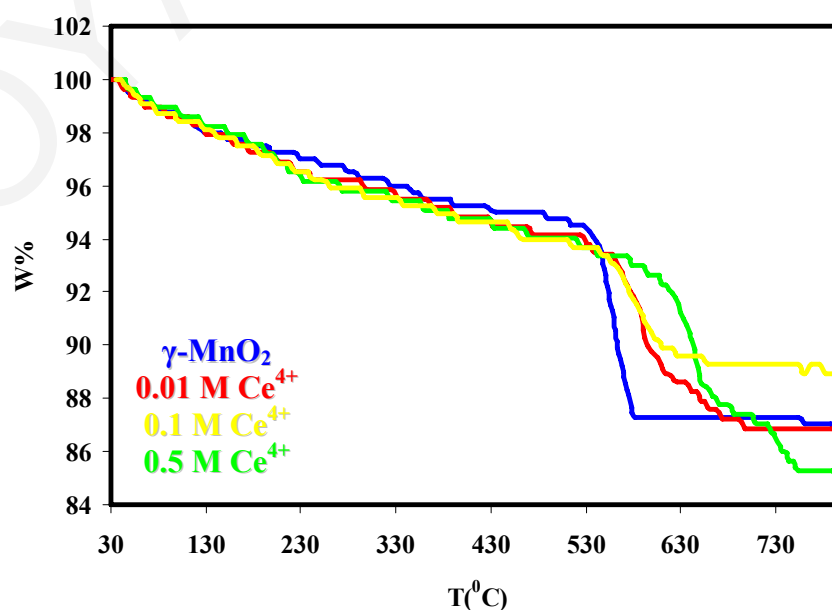
μαγγανίου. Αυτή η ενσωμάτωση του κατιόντος στο δίκτυο του οξειδίου του μαγγανίου επιβεβαιώνεται από τις τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων (πίνακας 6.4.1) όπου παρατηρείται μεταβολή σε μεγαλύτερες τιμές αυτών αλλά και από την ανάλυση EDS ακτινών-X (πίνακας 6.4.2). Με βάση όλα αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώνεται όπως και στην περίπτωση του κρυπτομέλανα, ότι κατά την ιοντοανταλλαγή επέρχεται υποκατάσταση του Mn^{3+} ή Mn^{4+} στο δίκτυο από το Ce^{4+} .

Πίνακας 6.4.2: Χημική Σύσταση του γ - MnO_2 και υλικών παραγώγων του δημητρίου

| Δείγματα | Αποτελέσματα EDX | | |
|---|------------------|------|------|
| | %Ce | %Mn | %O |
| γ - MnO_2 | 0 | 41.9 | 58.1 |
| Ce- γ - MnO_2 (0.1M Ce^{4+}) | 7.4 | 34.8 | 57.8 |

Κατά τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των παραγώγων δημητρίου για το οξείδιο του μαγγανίου της μορφής γ - MnO_2 δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες μεταβολές στην επιφάνεια και κατ' επέκταση στο μέγεθος των σωματιδίων του στερεού, στον όγκο και στη μέση διάμετρο πόρων (πίνακας 6.4.1). Η ενσωμάτωση του κατιόντος δημητρίου στο γ - MnO_2 δεν προκαλεί σε μεγάλο βαθμό μεταβολή των δομικών ιδιοτήτων του σε σύγκριση με την ενσωμάτωση του στον κρυπτομέλανα.

Επίσης στα στερεά αυτά όπως και στην περίπτωση του κρυπτομέλανα η θερμική σταθερότητα βελτιώνεται με την προσθήκη κατιόντος δημητρίου. Αυτό αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης όπως φαίνεται στο **σχήμα 6.4.6**.



Σχήμα 6.4.6: Διαγράμματα TGA για το καθαρό γ - MnO_2 και για τα στερεά που προέκυψαν μετά από ενσωμάτωση Ce^{4+}

Από τα διαγράμματα TGA, είναι ενδεικτική η μετακίνηση της απώλειας βάρους σε μεγαλύτερη θερμοκρασιακή περιοχή με την ενσωμάτωση του κατιόντος δημητρίου στο στερεό $\gamma\text{-MnO}_2$, με συνέπεια να καθίστανται τα στερεά αυτά θερμικά σταθερότερα για τη μετατροπή τους σε Mn_2O_3 . Το πρώτο στάδιο παρατηρείται από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους $200\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, όπου οφείλεται στην απομάκρυνση του φυσικά ροφημένου νερού, ενώ το δεύτερο στάδιο απώλεια βάρους που οφείλεται στην απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου νερού εστιάζεται περίπου από τους 200 μέχρι τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Παρατηρώντας τα διαγράμματα, τα δύο αυτά στάδια δεν είναι ευδιάκριτα μεταξύ τους. Το τρίτο στάδιο που παρατηρείται από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$ μέχρι τους $580\text{ }^\circ\text{C}$ οφείλεται στο σχηματισμό του Mn_2O_3 . Για το καθαρό οξείδιο του μαγγανίου η συγκεκριμένη κρυσταλλική φάση διατηρείται μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$, όπως αποδεικνύεται και κατά τη μελέτη της θερμοκρασίας πύρωσης. Σε αντίθεση με την προσθήκη κατιόντος δημητρίου και συγκεκριμένα στο δείγμα που προήλθε από ιοντοανταλλαγή με 0.5 M Ce^{4+} παρατηρείται ένα τέταρτο στάδιο απώλεια βάρους που εμφανίζεται μεταξύ 700 μέχρι $750\text{ }^\circ\text{C}$ όπου οφείλεται στο μετασχηματισμό του Mn_2O_3 σε Mn_3O_4 [28].

Συμπερασματικά, η μέθοδος σύνθεσης των στερεών που ανήκουν στην κατηγορία των μοριακών οκταεδρικών ηθμών (OMS) όπως προαναφέρθηκε παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή, στη μορφολογία, στις δομικές ιδιότητες και στη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών. Συγκρίνοντας τα δύο είδη οκταεδρικών μοριακών ηθμών οξειδίου του μαγγανίου, τον κρυπτομέλανα και το $\gamma\text{-MnO}_2$, ο κρυπτομέλανας ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης παρουσιάζει διαφορετική μορφολογία αλλά ως επίσης και διαφορετική μορφολογία σε σύγκριση με το $\gamma\text{-MnO}_2$. Το οξείδιο, $\gamma\text{-MnO}_2$, στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία δεν παρουσιάζει τη συμβατική ινώδη μορφολογία αλλά σφαιρικά σωματίδια ομοιογενή με παρουσία κοιλοτήτων. Συγκρίνοντας τη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών από τη μελέτη με TGA και XRD φάνηκε ότι ο κρυπτομέλανας παρουσιάζεται ως ένα θερμικά σταθερότερο υλικό σε σχέση με το $\gamma\text{-MnO}_2$. Οι επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών διαφέρουν όσον αφορά την ισόθερμο προσρόφησης N_2 : ο κρυπτομέλανας παρουσιάζει ισόθερμο τύπου II (reflux) και τύπου IV (sol-gel) ενώ το $\gamma\text{-MnO}_2$ παρουσιάζει ισόθερμο τύπου III. Κατά τη μελέτη της ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου και στα δύο στερεά επιτεύχθηκε η ενσωμάτωση δημητρίου στο δίκτυο του οξειδίου του μαγγανίου που ήταν και ο τελικός στόχος αυτής της ερευνητικής εργασίας. Η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα $\gamma\text{-MnO}_2$ έχει ως αποτέλεσμα όπως και στον κρυπτομέλανα να βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Polverejan, J. C. Villegas, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7774-7775
- [2] M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M. V. Landau, M. Herskowitz, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 91-98
- [3] Y.-S. Ding, X. F. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez, R. Kumar, V. M. B. Crisostomo, S. L. Suib, M. Aindow, *Chem Mater.* 17 (2005) 5382-5389
- [4] A. R. Gandhe, J. S. Rebello, J. L. Figueiredo, J. B. Fernandes, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2006) 129-135
- [5] J. C. Villegas, L. J. Garces, S. Gomez, J. P. Durand, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 17 (2007) 1910-1918
- [6] L. Li, D. L. King, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7388-7397
- [7] St. Ching, J. L. Roark, N. Duan, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 9 (1997) 750-754
- [8] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, K. Ooi, *Chem. Mater.* 7 (1997) 148-153
- [9] Q. Zhang, J. Luo, E. Vilenko, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2090-2095
- [10] Q. Feng, K. Yanagisawa, N. Yamasaki, *J. Porous Mat.* 5 (1998) 153-161
- [11] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Mat. Chem. Phys.* 83(2004) 34-42
- [12] T. Yamamoto, H. Momida, T. Hamada, T. Uda, T. Ohno, *Thin Solids Films* 486 (2005) 136-140
- [13] J. Liu, Y.-C. Son, J. Cai, X. Shen, S. L. Suib, M. Aindow, *Chem. Mater.* 16 (2004) 276-285
- [14] X. Chen, Y.-F. Shen, S. L. Suib, C. L. O' Young, *Chem. Mater.* 14 (2002) 940-948
- [15] R. N. DeGuzman, Y. - F. Shen, E. J. Neth, S. L. Suib, C.-L. O'Young, S. Levine, J. M. Newsam, *Chem. Mater.* 6 (1994) 815-821
- [16] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *Cat. Comm.* 6 (2005) 41-45
- [17] J. Luo, Q. Zhan, A. Huang, S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 209-217
- [18] J. Liu, V. Makwana, J. Cai, L. Suib, M. Aindow, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9185-9194
- [19] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 252 (2006) 49-55
- [20] J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96 (1999) 3447-3454
- [21] W.-N. Li, J. Yuan, X.-F. Shen, S. Gomez-Mower, L.-P. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow, S. L. Suib, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1247-1253
- [22] Q. Feng, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 319-333
- [23] C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal, D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 223-228
- [24] J. S. Rebello, P. V. Samant, J. L. Figueiredo, J. B. Fernandes, *J. Power Sources* 153 (2006) 36-40

- [25] J. Yuan, K. Laubernds, Q. Zhang, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4966-4967
- [26] L. Kang, M. Zhang, Z.-H. Liu, K. Ooi, *Spectrochimica Acta Part A* xxx (2006) xxx-xxx
- [27] C. Wu, Y. Xie, D. Wang, J. Yang, T. Li, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13583-13587
- [28] Kh. S. Abou-El-Sherbini, *J. Solid State Chem.* 166 (2002) 375-381
- [29] L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, H. Thomas, G. Mineli, P. Porta, *Catal. Today* 107-108 (2005) 133-138
- [30] L. Lamaita, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, H. J. Thomas, *Appl. Catal. B: Envir.* 61 (2005) 114-119
- [31] E. Macheaux, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Power Sources* 157 (2006) 443-447

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα διδακτορική διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

7.1 Μελέτη του Ρόλου Διαλύτη και της Θερμοκρασίας Καταβύθισης και Γήρανσης στις Επιφανειακές Ιδιότητες Του Νανοπορώδους CeO₂

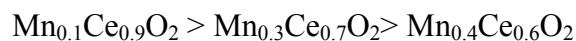
1. Τα δείγματα CeO₂ περιέχουν ροφημένο νερό και διαλύτη (αλκοόλη) στη δομή τους (FTIR, DSC) μετά από την ξήρανση, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν είναι της μορφής CeO₂.nH₂O
2. Ο διαλύτης και συγκεκριμένα η αλκοόλη συμβάλει στο μηχανισμό της καταβύθισης για την παρασκευή των στερεών CeO₂. Η αλκοόλη πιθανόν να σχηματίζει δεσμούς πάνω στην επιφάνεια του στερεού παρεμποδίζοντας τον περαιτέρω πολυμερισμό του με αποτέλεσμα να προκύπτουν στερεά με μεγαλύτερες επιφάνειες.
3. Τα στερεά που προκύπτουν με προσθήκη αλκοόλης παρουσιάζουν μικρό μέγεθος σωματιδίων και αρκετά μεγάλες επιφάνειες.
4. Με τη χρήση αλκοολών με διαφορετική γραμμική αλυσίδα υδρογονανθράκων δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη επίδραση στις επιφανειακές ιδιότητες. Με βάση αυτό συμπεραίνεται ότι δεν επηρεάζει το είδος της αλκοόλης αλλά γενικά η χρήση της αλκοόλης
5. Τα CeO₂ που παρασκευάστηκαν με μικρότερη συγκέντρωση υδατικού διαλύματος άλατος παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιφάνεια
6. Τα CeO₂ είναι μεσοπορώδη υλικά με πόρους μη ομοιόμορφου σχήματος μελανοδοχείου
7. Τα δείγματα παρουσιάζουν μικροπορώδη περιοχή κυρίως αυτά που παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 0.01M
8. Με προσθήκη αλκοόλης με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα κατά τη μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία παρατηρήθηκε αύξηση της ετερογένειας των σωματιδίων ενώ στην επιφάνεια τους παρατηρείται δημιουργία οπών
9. Στη μη-ισόθερμη καταβύθιση όταν η θερμοκρασία γήρανσης είναι 23 °C (θερμοκρασία δωματίου) με αύξηση της θερμοκρασία αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH του διαλύματος και κατ' επέκταση μείωση της επιφάνειας.

10. Η χρήση θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης για την παρασκευή των υλικών CeO_2 συμβάλλει στη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων. Τα στερεά που προκύπτουν παρουσιάζουν αυξημένο εμβαδό επιφάνειας σε σύγκριση με το CeO_2 που προκύπτει με την απλή διαδικασία καταβύθισης χωρίς τη χρήση θερμοκρασίας.
11. Τα στερεά CeO_2 που παρασκευάστηκαν με μη-ισόθερμη καταβύθιση παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ποσότητα μικροπόρων. Συγκεκριμένα τα στερεά που παρασκευάστηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία γήρανσης, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ποσότητα μικροπόρων ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζεται μειωμένη η μικροπορώδης περιοχή.
12. Με την επίδραση της αλκοόλης παρουσιάζεται πιο στενή κατανομή μεγέθους πόρων (1.2-8 nm), έναντι των στερεών που προκύπτουν από τη χρήση του νερού ως διαλύτη (1.2-10 nm). Παρόλα αυτά η διαφορά η οποία παρουσιάζεται είναι πάρα πολύ μικρή και αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μικρή διαφορά εμβαδού επιφάνειας που παρουσιάζουν τα στερεά αυτά.
13. Κατά τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη όταν είναι σταθερή η θερμοκρασία αντίδρασης παρατηρήθηκε μετακίνηση της εξώθερμης κορυφής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Άρα η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας ευνοεί τη μετατροπή της άμορφης φάσης σε κρυσταλλική σε χαμηλότερη θερμοκρασία
14. Η αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης όσο και η αύξηση της θερμοκρασίας καταβύθισης προκαλεί μετακίνηση της εξώθερμης κορυφής στο DSC σε μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνεται, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ή γήρανσης δεν ευνοεί τη μετατροπή σε κρυσταλλική φάση.
15. Η χρήση διαλύτη τις περισσότερες φορές ευνοεί τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων αφού παρατηρείται μια συνεργιστική δράση της θερμοκρασίας καταβύθισης, γήρανσης και της αλκοόλης.

Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η προσθήκη αλκοόλης ή και η χρήση θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνει την ταχύτητα της πυρηνογένεσης έναντι του ρυθμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης με αποτέλεσμα την παρασκευή υλικών που αποτελούνται από μικρά σωματίδια και κατ' επέκταση μεγάλες επιφάνειες με στενή κατανομή μεγέθους πόρων.

7.2 Σύνθεση και Μελέτη Μεικτών Φάσεων Οξειδίων Mn-Ce ($Mn_xCe_{1-x}O_{2-y}$, $x=0-1$)

1. Τα μεικτά οξείδια $Mn_xCe_{1-x}O_2$ όπου $x < 0.5$, περιλαμβάνουν μια μόνο φάση που αντιστοιχεί στη δημήτρια (κυβική δομή τύπου φθορίτη). Όσο η σύσταση του μαγγανίου αυξάνει, μια δεύτερη φάση αναπτύσσεται η οποία αντιστοιχεί στην κρυσταλλική φάση Mn_3O_4 .
2. Στα μεικτά οξείδια $Mn_xCe_{1-x}O_2$ όπου $x < 0.5$ αποδείχτηκε ο σχηματισμός στερεού διαλύματος λόγω αντικατάστασης του Ce^{4+} στο δίκτυο του CeO_2 από Mn^{3+} .
3. Η αντίδραση σχηματισμού στερεού διαλύματος θεωρείται τοποτακτική.
4. Η αύξηση του %Mn στα μεικτά οξείδια Mn-Ce έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφολογίας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Mn παρατηρούνται καλοσχηματισμένα σωματίδια με σχεδόν λείες επιφάνειες. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρείται αύξηση της ετερογένειας των σωματιδίων και εμφάνιση ραβδών.
5. Το μέγεθος των σωματιδίων για τη φάση που είναι πλουσιότερη σε μαγγάνιο είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο της κρυσταλλικής φάσης η οποία είναι πλουσιότερη σε δημήτριο. Τα σχηματιζόμενα στερεά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια καθώς και πιο στενή κατανομή μεγέθων πόρων.
6. Η αλλαγή του σχήματος στην ισόθερμη προσρόφησης αζώτου από τύπου IV σε τύπου II συσχετίζεται με τη συνύπαρξη δύο κρυσταλλικών φάσεων οξειδίου καθώς και με την αλλαγή της μορφολογίας.
7. Συγκρίνοντας την καταλυτική δραστηριότητα των μεικτών οξειδίων Mn-Ce με το καθαρό CeO_2 παρατηρήθηκε ότι με προσθήκη Mn βελτιώθηκε η ενεργότητα του καταλύτη.
8. Το CeO_2 παρουσιάζει βέλτιστη καταλυτική δραστηριότητα (74%) σε θερμοκρασία $620\text{ }^\circ\text{C}$ σε αντίθεση με τα μεικτά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ενεργότητα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και συγκεκριμένα στους $580\text{ }^\circ\text{C}$.
9. Το μεικτό οξείδιο με τη μεγαλύτερη ενεργότητα για την καταλυτική αποσύνθεση του N_2O παρουσίασε το $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ (97% μετατροπή) όπου παρουσίασε και τη μεγαλύτερη τιμή ειδικής επιφάνειας BET.
10. Η σειρά καταλυτικής ενεργότητας στη μετατροπή N_2O είναι η εξής:



11. Ο βαθμός μετατροπής και η ενέργεια ενεργοποίησης παρουσιάζονται ως αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη. Το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή ενώ το $Mn_{0.4}Ce_{0.6}O_2$, τη μεγαλύτερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης
12. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι η καταλυτική δραστηριότητα των μεικτών οξειδίων είναι ανάλογο μέγεθος με την επιφάνεια. Το μεικτό οξείδιο με το μικρότερο ποσοστό Mn παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επιφάνεια και τη μεγαλύτερη δραστηριότητα στην αποσύνθεση του N_2O .
13. Στα μεικτά οξείδια Mn-Ce η αυξημένη ενεργότητα στην καταλυτική διάσπαση του N_2O οφείλεται στη συνεργιστική επίδραση των κατιόντων μαγγανίου και δημητρίου. Το φαινόμενο της συνέργειας μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό μεικτού οξειδίου Mn-Ce ως στερεά διαλύματα. Επίσης η βελτίωση που παρατηρείται στην επιφάνεια με το σχηματισμό στερεού διαλύματος συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση.
14. Με αλλαγή της συγκέντρωσης του μέσου καταβύθισης κατά τη μέθοδο της αυτή, είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή του pH και κατά συνέπεια αλλαγή της ειδικής επιφάνειας BET και στη διάμετρο των πόρων. Σε όξινο pH, λαμβάνεται στερεό με μικρότερη επιφάνεια, μεγαλύτερη διάμετρο πόρων και μεγαλύτερο όγκο, συμπεραίνοντας ότι σε όξινο pH δημιουργούνται μεγάλα, χαλαρά συσσωματώματα με μεγάλο όγκο μεταξύ τους.
15. Τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν με 0.1 M NH_4OH παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης τύπου II με βρόχο υστέρησης H3 δηλαδή ψευδομεσοπόροι σχήματος σχισμής, ενώ σε αντίθεση τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερη συγκέντρωση αμμωνίας (0.5, 1M NH_3) παρουσιάζουν ισόθερμο τύπου IV με βρόχο υστέρησης H2 άρα πραγματικούς μεσοπόρους
16. Κατά τη μελέτη του χρόνου γήρανσης τη μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσιάζει το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ με χρόνο γήρανσης 24 h (**341 m²/g**) ενώ τα άλλα στερεά με διάφορους χρόνους γήρανσης παρουσιάζουν μικρότερα εμβαδά επιφάνειας
17. Στα στερεά που προκύπτουν από διάφορους χρόνους γήρανσης παρουσιάζεται μικροπορώδης περιοχή. Το ποσοστό της μικροπορώδους περιοχής κυμαίνεται από 10 μέχρι 16% της συνολικής επιφάνειας.
18. Το μεικτό οξείδιο $Mn_{0.3}Ce_{0.7}O_2$ που παρασκευάστηκε με χρόνο γήρανσης 48h παρουσίασε ανομοιογενή μορφολογία. Παρατηρήθηκαν καλοσχηματισμένα σωματίδια με τη δημιουργία βημάτων στην επιφάνεια τους υποδηλώνοντας την συνένωση των κόκκων. Επίσης παρουσιάστηκαν και σωματίδια ανομοιογενή που

σχηματίστηκαν από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων. Συγκρίνοντας τη μορφολογία των στερεών που προέκυψαν μετά από γήρανση στις 24 h και 48h παρατηρείται μια εντελώς διαφορετική εικόνα

19. Ο βέλτιστος χρόνος γήρανσης είναι οι 24h, ενώ σε χαμηλότερους χρόνους 2 και 6 h δεν ολοκληρώνεται η διαδικασία αυτή και για αυτό παρουσιάζονται μειωμένα εμβαδά.
20. Κατά τη μελέτη της θερμοκρασίας πύρωσης, η θερμική επεξεργασία των στερεών έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων ενώ η διάμετρος των πόρων αυξάνει.
21. Με πύρωση του στερεού στους 800 °C παρατηρήθηκε απότομη μείωση της επιφάνειας (2 m²/g) η οποία υποδηλώνει την κατάρρευση του πορώδους
22. Κατά τη προσθήκη αλκοόλης στη συνθετική πορεία δεν βελτιώθηκαν οι ιδιότητες των μεικτών οξειδίων όπως στην περίπτωση του καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Το μεικτό οξείδιο που παρασκευάστηκε χωρίς τη χρήση της αλκοόλης παρουσιάζει τις καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες (BET=341 m²/g)
23. Η κατάταξη ειδών αλκοόλης κατά αύξηση της επιφάνειας είναι η εξής: βουτανόλη>προπανόλη>μεθανόλη>αιθανόλη.
24. Το μίγμα διαλυτών με τη μικρότερη συγκέντρωση σε αλκοόλη, 10%αλκοόλη-90% νερό παρουσιάζει και τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τη χρήση 50% αλκοόλη-50% νερό.
25. Κατά τη μελέτη της θερμοκρασία καταβύθισης και γήρανσης με την προσθήκη έστω και μικρής ποσότητας μεθανόλης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των εμβαδών επιφάνειας, ενώ στην περίπτωση της μικροπορώδους περιοχής το ποσοστό μειώνεται: H₂O: 1-15% μικροπόροι και 10% CH₃OH-90%H₂O: 1-8% μικροπόροι.
26. Κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας καταβύθισης και γήρανσης (ισόθερμη καταβύθιση) η χρήση αλκοόλης επιδρά θετικά στις επιφανειακές ιδιότητες σε σχέση με τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου όπου δεν επιδρούσε θετικά η χρήση της αλκοόλης.
27. Η διαφορετική θερμοκρασία καταβύθισης ευνοεί και βελτιώνει την παρασκευή στερεών με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες

Και στην περίπτωση των μεικτών οξειδίων οι διάφορες συνθήκες σύνθεσης φάνηκε ότι επηρεάζουν το ρυθμό πυρηνογένεσης μάλλον, πάρα τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται κατά τη μελέτη αυτή είναι ότι η

χρησιμοποίηση των συγκεκριμένων συνθηκών σύνθεσης έχουν ως αποτέλεσμα την παρασκευή μεσοπορώδων στερεών μεικτών οξειδίων Mn-Ce με σχετικά μεγάλες επιφάνειες και στενή κατανομή μεγέθους πόρων και σωματιδίων.

7.3 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Μαγγανίου K-OMS-2 με το Ce(IV) ως dopant

1. Η διαδικασία σύνθεσης επηρεάζει τη μορφολογία, τις επιφανειακές ιδιότητες και τη θερμική σταθερότητα των υλικών κρυπτομέλανα.
2. Τα στερεά K-OMS-2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης τύπου IV με βρόχο υστέρησης H₂, ενδεικτική της παρουσίας μη ομοιόμορφων μεσοπόρων. Σε αντίθεση για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία reflux, παρατηρείται ισόθερμος προσρόφησης τύπου II με βρόχο υστέρησης H₃ σε υψηλές p/p₀, λόγω της παρουσίας μεσοπόρων σχήματος σχισμής.
3. Όλα τα στερεά είναι πορώδη υλικά και το 7-10% και 2-6% της ολικής επιφάνειας αποδίδεται σε μικροπόρους για τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους reflux και sol gel, αντίστοιχα.
4. Ο κρυπτομέλανας που παρασκευάστηκε με τη διαδικασία sol-gel παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια σε σύγκριση με τον κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο reflux
5. Τα υλικά K-OMS-2_R και Ce-K-OMS-2_R παρουσιάζονται με νανο-ινώδης μορφολογίες με διαφορετικά μήκη ινών. Σε αντίθεση το K-OMS-2_S αποτελείται από καλοσχηματισμένα σωματίδια με μικρή ανάπτυξη βελονών πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων.
6. Επιτυχής σύνθεση οκταεδρικών μοριακών ηθμών οξειδίου του μαγγανίου με τετρασθενές δημήτριο ως dopant. Τα αποτελέσματα EDX για το Ce-K-OMS-2_R εισηγούνται ότι το κατιόν δημητρίου κυρίως αντικαθιστά κατιόντα μαγγανίου στο δίκτυο του κρυπτομέλανα, σε αντίθεση με το Ce-K-OMS-2_S που δείχνει ότι μέρος του μαγγανίου υποκαθίσταται από το δημήτριο και άλλο μέρος του ποσοστού του δημητρίου αντικαθιστά τα ιόντα K⁺ μέσα στα κανάλια.
7. Τα στερεά της μορφής κρυπτομέλανα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρουσιάζονται θερμικά σταθερότερα από τα υλικά που παρασκευάστηκαν με οξειδοαναγωγική καταβύθιση.
8. Όλα τα δείγματα είναι θερμικά σταθερότερα σε περιβάλλον O₂ από ότι σε περιβάλλον N₂.

9. Η θερμική σταθερότητα του κρυπτομέλανα βελτιώνεται με ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου.
10. Η ενσωμάτωση του τετρασθενούς κατιόντος δημητρίου στο δίκτυο του κρυπτομέλανα μπορεί να επιτευχθεί με δύο μεθόδους, τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής και εμποτισμού.
11. Κατά τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου ενσωμάτωσης βρέθηκε ότι κατά την ιοντοανταλλαγή, μεγαλύτερο ποσοστό δημητρίου ενσωματώνεται στο δίκτυο, και κυρίως υποκαθιστά τα κατιόντα Mn^{3+} και Mn^{4+} στο δίκτυο του κρυπτομέλανα, ενώ πολύ μικρή ποσότητα μπορεί να αντικαταστήσει τα κατιόντα καλίου στο κανάλι. Σε αντίθεση κατά τον εμποτισμό δεν παρατηρείται μεγάλη ποσότητα δημητρίου στο στερεό, ενώ επέρχεται μόνο υποκατάσταση των κατιόντων μαγγανίου στο δίκτυο και όχι αντικατάσταση του αντισταθμιστικού κατιόντος στο κανάλι.
12. Και με τους δύο τρόπους ενσωμάτωσης παρατηρείται ίδια ινώδης μορφολογία, ενώ κατά τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων αν και δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές, τις βέλτιστες ιδιότητες με μεγαλύτερη επιφάνεια την παρουσιάζουν τα στερεά που προήλθαν με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής.
13. Και για τις δύο μεθόδους ενσωμάτωσης, η προσθήκη δημητρίου προσδίδει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με τον καθαρό κρυπτομέλανα.
14. Από τη μελέτη εξάγεται το συμπέρασμα ότι η καλύτερη μέθοδος ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου είναι η μέθοδος ιοντοανταλλαγής αφού επιτυγχάνεται η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου στον κρυπτομέλανα καθώς επίσης παρασκευάζονται στερεά με καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες σε σύγκριση με τον εμποτισμό.
15. Κατά τη μελέτη του χρόνου ανάδευσης στη διαδικασία της ιοντοανταλλαγής τις βέλτιστες επιφανειακές ιδιότητες και τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα παρουσίαζε το στερεό που προέκυψε μετά από ανάδευση 48h. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά θεωρήθηκε ως βέλτιστος χρόνος ανάδευσης οι 48h.
16. Το οξείδιο, $\gamma\text{-MnO}_2$, στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία δεν παρουσιάζει τη συμβατική ινώδη μορφολογία αλλά σφαιρικά σωματίδια ομοιογενή με παρουσία κοιλοτήτων.
17. Ο κρυπτομέλανας παρουσιάζεται θερμικά σταθερότερο υλικό σε σχέση με το $\gamma\text{-MnO}_2$
18. Οι επιφανειακές ιδιότητες των στερεών αυτών διαφέρουν όσον αφορά την ισόθερμο προσρόφησης N_2 : ο κρυπτομέλανας παρουσιάζει ισόθερμο τύπου II (reflux) και τύπου IV (sol-gel) ενώ το $\gamma\text{-MnO}_2$ παρουσιάζει ισόθερμο τύπου III

19. Κατά τη μελέτη της ενσωμάτωσης κατιόντος δημητρίου και στα δύο στερεά επιτεύχθηκε η ενσωμάτωση δημητρίου στο δίκτυο του οξειδίου του μαγγανίου που ήταν και ο τελικός στόχος αυτής της ερευνητικής εργασίας.
20. Η ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα $\gamma\text{-MnO}_2$ έχει ως αποτέλεσμα όπως και στον κρυπτομέλανα να βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών.

Το γενικό συμπέρασμα που εξάγεται από τη μελέτη αυτή, είναι ότι η μέθοδος σύνθεσης των στερεών που ανήκουν στην κατηγορία των μοριακών οκταεδρικών ηθμών (OMS) καθώς και η ενσωμάτωση κατιόντων και στη συγκεκριμένη περίπτωση Ce^{4+} παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δομή, στη μορφολογία, στις δομικές ιδιότητες και στη θερμική σταθερότητα των στερεών αυτών. Επίσης μετά από τη μελέτη αυτή, καταφέραμε να επιτευχθεί ο τελικός μας στόχος για ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου τόσο στα κανάλια του κρυπτομέλανα όσο και στο δίκτυο του με ιοντοανταλλαγή των κατιόντων μαγγανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για συμπλήρωση καθώς και επέκταση της ερευνητικής αυτής εργασίας θα μπορούσε να γίνουν τα εξής:

- Περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των νανοσωματιδίων CeO_2 και του $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ που προκύπτουν μετά από επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως η χρήση αλκοόλης και η θερμοκρασία αντίδρασης και γήρανσης με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας όπως TEM ή HRTEM.
- Μελέτη επίδρασης και άλλου είδους αλκοόλης για την παρασκευή $\text{Mn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$
- Παρασκευή του κρυπτομέλανα με άλλες μεθόδους, για βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων και της μορφολογίας του. Εύρεση καινοτόμων και απλών μεθόδων παρασκευής κρυπτομέλανα για έλεγχο της μορφολογίας του.
- Μελέτη παρασκευής και άλλων οξειδίων του μαγγανίου που ανήκουν στην κατηγορία των οκταεδρικών μοριακών ηθμών και σύγκριση των ιδιοτήτων τους με τον κρυπτομέλανα.
- Μελέτη εφαρμογή του κρυπτομέλανα κυρίως στην ετερογενή κατάλυση και των στερεών με ενσωμάτωση κατιόντος δημητρίου