



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

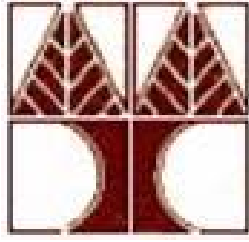
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση Μεσοπορώδους Οξειδίου του Δημητρίου με Ελεγχόμενη

Κατανομή Μεγέθους των Πόρων: Χρήση Οργανικής Μήτρας

ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΥΡΙΑΚΟΥ

ΜΑΙΟΣ 2007



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΥΡΙΑΚΟΥ

Εξεταστική Επιτροπή:

Ιωάννης Πασχαλίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Πρόεδρος)

Επαμεινώνδας Λεοντίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)

Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)

Ιωάννης Γιαπιντζάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα ΜΜΜΠ,
(Εξωτερικό Μέλος)

Πολύκαρπος Φαλάρας, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (Εξωτερικό
Μέλος)

Στους γονείς μου και στην αδελφή μου Έλενα.

Στον Χρίστο.

Δήλωση για τη Διεξαγωγή Πειραματικών Διαδικασιών

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Πορωδών Υλικών, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη.

Οι καταλυτικές μετρήσεις που διεξήχθησαν σε επιλεγμένα δείγματα και περιλαμβάνουν μετρήσεις μετατροπής NO σε μοριακό άζωτο, TPD αμμωνίας και OSC measurements έγιναν στο Εργαστήριο Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου από τον Δρ. Κώστα Κώστα υπό την επίβλεψη του Αναπλ. Καθηγητή Δρ. Άγγελου Ευσταθίου.

Οι φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν σε επιλεγμένα δείγματα έγιναν σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στην Λευκωσία από τη Δρ. Τασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X έγινε σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Η σύνθεση όλων των υλικών που αναφέρονται στην παρούσα ερευνητική εργασία έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Η μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών με μετρήσεις ισοθερμικής προσρόφησης, τα πειράματα φασματοσκοπίας υπερύθρου (με KBr και DRIFTS), οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης καθώς και οι μετρήσεις επιφανειακής οξύτητας με ογκομετρική μέθοδο έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X έγιναν στο Εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου με τη βοήθεια της μεταπτυχιακής φοιτήτριας Ευρούλας Χαπέση.

Υπογραφή

Ευχαριστίες

Με τη διεκπεραίωση των υποχρεώσεων μου όσον αφορά την παρούσα Διδακτορική Διατριβή, πρωτίστως θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες και την εκτίμηση μου στον Καθηγητή κ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη για την εμπιστοσύνη που μου έδωσε κατ'αρχήν αναθέτοντας μου την εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής και ακολούθως για την ανελλιπή υποστήριξη και επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ιωάννη Πασχαλίδη για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές που μου πρόσφερε από την αρχή της διεξαγωγής αυτής της ερευνητικής εργασίας με τις εύστοχες παρατηρήσεις του και τις γνώσεις του πάνω στο αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη για τις υποδείξεις του στη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών ιδιαίτερα στα θέματα των τασιενεργών ουσιών.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Πολύκαρπο Φαλάρα και κ. Ι. Γιαπιντζάκη για την ευγενή αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική μου επιτροπή και για την συνεισφορά τους στη βελτίωση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ την ομάδα πορωδών υλικών και ιδιαίτερα τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Ευρούλα Χαπέσιη για τη βοήθεια της στα περιθλασογράμματα ακτίνων Χ.

Ευχαριστώ την συνάδελφο, πρώην συμφοιτήριά μου στην ομάδα Πορωδών Υλικών και φίλη μου Δρ. Ρεβέκκα Κοκκινόφτα για την πολύτιμη βοήθειά της, ηθική και όχι μόνο.

Ευχαριστώ επίσης τη Δρ. Τασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου για τη βοήθεια της στα πειράματα ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στην Λευκωσία.

Ευχαριστώ τον Δρ. Κώστα Κώστα για την διεξαγωγή των καταλυτικών μετρήσεων στο Εργαστήριο Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Από βάθους καρδιάς ευχαριστώ την αδελφή μου Έλενα όπως και την υπόλοιπη οικογένεια μου για την ανελλιπή τους συμπαράσταση και υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, από βάθους καρδιάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αρραβωνιαστικό μου Χρίστο Μίτα για την υποστήριξη, συμπαράσταση και απεριόριστη υπομονή του όλα αυτά τα χρόνια που ήταν πάντοτε δίπλα μου.

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η ανάπτυξη μιας νέας συνθετικής πορείας που να οδηγεί στην σύνθεση μεσοπορώδους CeO_2 με υψηλή θερμική σταθερότητα και αυξημένες επιφανειακές ιδιότητες σε σχέση με το καθαρό CeO_2 . Η εργασία έχει επικεντρωθεί στην εξεύρεση τρόπων που να οδηγούν στην βελτιστοποίηση και σταθεροποίηση του πορώδους και στη μελέτη της χημείας της επιφάνειας του CeO_2 . Το μεγάλο ενδιαφέρον στην σύνθεση και τη μελέτη του CeO_2 οφείλεται στη σημασία του σε πολλές καταλυτικές εφαρμογές και ιδιαίτερα στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. Το μεσοπορώδες αυτών των στερεών εξαρτάται από τη συσσωμάτωση πρωτοταγών σωματιδίων και είναι επιρρεπές σε αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης, όπως το pH, η συγκέντρωση του δημητρίου και τα κατιόντα στην πρόδρομη ένωση.

Διαφέροντας από τη τυπική πορεία σύνθεσης στην παρούσα ερευνητική εργασία αναφέρεται μια συνθετική πορεία που χρησιμοποιεί οργανική μήτρα. Δύο διαφορετικές στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί, η ένταξη συγκεκριμένων ποσοτήτων προσμίξεων μεταλλοκατιόντων (Ca^{2+} , Eu^{3+}) στο πλέγμα του CeO_2 , και η χρήση οργανικών μητρών στην παρουσία ή απουσία προσμίξεων. Η χρήση οργανικών μητρών έχει μελετηθεί με σκοπό τον έλεγχο της δημιουργίας των πόρων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Η παρούσα εργασία παρουσιάζει αποτελέσματα από τη σύνθεση του CeO_2 το οποίο έχει παρασκευασθεί για πρώτη φορά παρουσία οργανικών μητρών όπως το χουμικό οξύ, η πολυαιθυλενογλυκόλη, η αιθυλενοδιαμίνη, η δεξτρίνη, η κυτταρίνη, το κατιονικό τασιενεργό CTAB και το ανιοντικό τασιενεργό SDS. Επίσης αναφέρονται τα αποτελέσματα των μικτών οξειδίων Eu(III)/CeO_2 και Ca(II)/CeO_2 , τα οποία έχουν παρασκευασθεί παρουσία οργανικής μήτρας για πρώτη φορά και ακολουθεί σύγκριση κάθε σειράς δειγμάτων με τα αντίστοιχα καθαρά CeO_2 , που έχουν παρασκευασθεί με καταβύθιση με αμμωνία.

Και οι δύο αυτές στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης, τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος και την υδροθερμική μέθοδο. Τα τελικά στερεά που προέκυψαν παρουσίασαν υψηλότερη επιφάνεια BET όπως επίσης και όγκο πόρων σε σύγκριση με το καθαρό CeO_2 , ιδιαίτερα στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε σαν οργανική μήτρα το χουμικό οξύ και το κατιοντικό τασιενεργό CTAB. Η ενσωμάτωση του κατιοντικού τασιενεργού στο πλέγμα του CeO_2 δημιούργησε ελεγχόμενη κατανομή του μεγέθους των πόρων. Συγκρίνοντας με το καθαρό CeO_2 η προσθήκη του Eu(III) και του Ca(II) αυξάνει τη θερμική σταθερότητα του στερεού. Οι κρυσταλλικές δομές των οξειδίων έδειξαν μόνο μια φάση με κυβική δομή

τύπου φθορίτη, επιβεβαιώνοντας ότι τα ιόντα Ce και Eu ή Ca έχουν κατανεμηθεί ομοιόμορφα στη δομή και έχουν σχηματίσει ένα ομοιογενές στερεό διάλυμα.

Η κρυσταλλική δομή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ένταξη των κατιόντων του τασιενεργού και την απομάκρυνση τους από τα υλικά. Η πορεία σύνθεσης παρουσία οργανικών μητρών έχει βρεθεί ότι επιτρέπει την εύκολη απομάκρυνση του τασιενεργού σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες εξαιτίας της φύσης του δεσμού υδρογόνου της αλληλεπίδρασης τασιενεργού- CeO_2 . Στην περίπτωση του μικτού οξειδίου Eu/ CeO_2 , το οποίο έχει παρασκευασθεί παρουσία CTAB, έχουν παρατηρηθεί για πρώτη φορά με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης περιοχές με σύστημα παράλληλων διαταγμένων πόρων. Η σύνθεση CeO_2 με υψηλή ειδική επιφάνεια με σταθερή ομοιόμορφη ταξινόμηση των πόρων είναι σημαντική και μπορεί να επιτρέψει την ανάπτυξη καινούργιων καταλυτικών εφαρμογών του CeO_2 .

Η καταβύθιση παρουσία HA οδήγησε σε πιο σταθερές θερμικά δομές. Τα υλικά αυτά παρουσίασαν επίσης πολύ υψηλή ενεργότητα στην αναγωγή του NO και εκλεκτικότητα ως προς N_2 . Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του HA είχαν υψηλότερη ειδική επιφάνεια από τα καθαρά CeO_2 ακόμα και μετά την πύρωση. Σε μερικές περιπτώσεις δεν υπήρξε βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών σε σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου όπως στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε σαν οργανική μήτρα το ανιοντικό τασιενεργό SDS.

Abstract

The work undertaken within the framework of the present Doctoral Thesis aims to develop a new synthesis route for obtaining nanophases of mesoporous ceria with high thermal stability and enhanced surface properties. Work has concentrated in studying ways of enhancing and stabilizing higher porosity, as well as studying the chemistry of the ceria surface. We are interested in the synthesis and study of porous ceria, because of its importance in several catalytic applications and notably in automobile exhaust catalysts. The mesoporosity of these solids is not intra-crystalline in the sense that the porosity of the zeolites is, but depends upon aggregation of primary particles. The mesoporosity of these solids is susceptible to changes in synthesis conditions such as pH, and concentration of the cerium and other cationic precursors used.

Differing from the conventional synthesis an organic matrix controlled synthetic method is reported herein. Two different strategies have been used, the insertion of control amounts of dopants (Ca^{2+} , Eu^{3+}) on the one hand, and the use of organic matrix on the other. The use of organic matrices was investigated in order to control pore production during synthesis. This work presents results from the synthesis of ceria prepared for the first time in the presence of organic matrices such as humic acid, polyethylene glycol, ethylene diamine, dextrin, cellulose, cationic surfactant (CTAB) and anionic surfactant (SDS). The results of mixed Eu(III) cerium oxide and Ca(II) cerium oxide prepared for the first time in the presence or in the absence of an organic matrix are also being reported.

Both these strategies have been used successfully in the laboratory using the precipitation method under basic conditions, the sol-gel method, and the hydrothermal method. The resulting solids had higher BET surface area as well as pore volume than the pristine ceria especially where a cationic surfactant (CTAB) or HA were used as an organic template. The incorporation of a cationic surfactant into the ceria network controlled the pore diameter distribution. Compared to pure ceria, the addition of Eu(III) to the ceria enhanced the thermal stability of the solid. The crystalline structures of the solids showed only a single phase with cubic structure, confirming that Ce and Eu or Ca ions uniformly distributed in the structure and formed a homogeneous solid solution.

The crystalline structure is largely dependent of the surfactant cation incorporation into or removal from the materials. That can be explained by an assumed mechanism responsible for phase transformation during the calcination, which may include continuous bond rupture and formation, local temperature rises, microdeformation of the surface and hydrostatic stresses. The templating route adopted was found to allow the facile low

temperature removal of the surfactant due to the hydrogen bonding nature of the surfactant-ceria interaction. In the case of mixed Eu/Cerium oxide prepared in the presence of CTAB, directionally aligned mesopore channels were observed for the first time by Transmission Electron Microscopy. The preparation of high surface ceria with a stable uniform array of pores is significant and may allow the development of novel catalytic applications of ceria.

The precipitation in the presence of HA led to more thermally stable structures which show high activity towards NO reduction and selectivity towards N₂. Samples prepared in the presence of HA retained a higher surface area than the pristine samples even after calcination. Since HA has been removed, this was not due to its presence but derives from the influence it has had on the surface chemistry of the oxide.

In some cases no enhancement of the surface properties was observed compared to the pristine ceria. In the case of using SDS as a matrix, a solid with a lower surface area than pristine ceria was obtained. This can be explained by the fact that the interaction between the surfactant and the ceria particles as well as the Ce(IV) ions in the solution was very weak. Thus no templating effect was observed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Δήλωση για τη διεξαγωγή Πειραματικών Διαδικασιών	i
Ευχαριστίες	ii
Περίληψη	iii
Abstract	v
Περιεχόμενα	vii
Κατάλογος Σχημάτων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xvi
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xviii

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Στόχος της ερευνητικής εργασίας	1
1.2 Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την σύνθεση του CeO_2	5
Βιβλιογραφία	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Γενικά για την Προσρόφηση	20
2.1.1 Μέθοδος BET	21
2.1.2 Βασική θεωρία Ισοθέρμων Προσρόφησης	27
2.1.3 Υστέρηση	30
2.2. Περιβαλλοντική Κατάλυση	32
2.2.1 Γενικά για την λειτουργία της κατάλυσης	32
2.2.2 Αέρια ατμοσφαιρική ρύπανση.	34
2.2.3 Αντιμετώπιση της ρύπανσης με την βοήθεια της κατάλυσης.	35
2.3 Διοξείδιο του δημητρίου και εφαρμογές	38
2.3.1 Ο ρόλος του CeO_2 στη λειτουργία του τριοδικού καταλύτη αυτοκινητού	39
2.3.2 Ιδιότητες του CeO_2 .	40
2.3.3 Αρχή του Φαινομένου Αποθήκευσης Οξυγόνου	41
2.4 Επιφανειακή οξύτητα και Βασικότητα.	43
2.4.1 Μέθοδοι Καθορισμού της επιφανειακής οξύτητας	47
2.4.2 Επιφανειακή Οξύτητα και Βασικότητα Στερεών Μεταλλοξειδίων	52
2.5 Τασιενεργά μόρια –Μυκήλια	54
2.5.1 Τασιενεργά Μόρια	54
2.5.2 Ιδιότητες Τασιενεργών	55
2.5.3 Διαγράμματα Φάσεων	56

2.6 Χουμικό Οξύ	57
2.7 Πειραματικές Μέθοδοι	59
2.7.1 Περίθλαση ακτίνων –X	60
2.7.2 Θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές	63
2.7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης	69
2.7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	74
2.7.5 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (DRIFTS)	75
2.7.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου	78
2.7.6.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	81
2.7.7 Θερμοσταθμική ανάλυση TGA	84
Βιβλιογραφία	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
3.1 Χημικά	88
3.2 Μέθοδοι Σύνθεσης	89
3.2.1 Αλκαλική Συγκαταβύθιση	89
3.2.2 Υδροθερμική μέθοδος	90
3.3 Περιγραφή των υπό μελέτη δειγμάτων	92
Βιβλιογραφία	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
4.1. CeO ₂ / NH ₃	108
4.2 CeO ₂ / Πολυαιθυλενογλυκόλη	118
4.3 CeO ₂ / Χουμικό οξύ (HA)	131
4.4 Ca/CeO ₂ / Χουμικό οξύ (HA)	164
4.5 Eu/CeO ₂ / Χουμικό οξύ (HA)	183
4.6 CeO ₂ / ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΑ	184
4.6.1 CeO ₂ / CTAB	184
4.6.2 Eu/CeO ₂ / CTAB	185
4.6.3 CeO ₂ / SDS	206
4.7 CeO ₂ / Αιθυλενοδιαμίνη	214
4.8 CeO ₂ / Κυτταρίνη/δεξτρίνη	221
4.9 Επιφανειακή Οξύτητα	226
Βιβλιογραφία	230
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	
	242

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
Σχήμα 2.1.1: Ταξινόμηση των BDDT ισοθέρμων προσρόφησης από την IUPAC.	23
Σχήμα 2.1.2: Γραμμική μορφή της εξίσωσης BET.	25
Σχήμα 2.1.3: Ταξινόμηση βρόχων υστέρησης κατά IUPAC.	32
Σχήμα 2.3.2.1: Κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου σε πρόσοψη, κάτοψη και πλάγια όψη.	40
Σχήμα 2.3.3.1: Φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου σε τριοδικό καταλύτη αυτοκινήτου.	43
Σχήμα 2.5.1: α) ο αμφιφιλικός χαρακτήρας μιας τασιενεργούς ουσίας και β) ο εκλεκτικός προσανατολισμός των τασιενεργών ουσιών στις διεπιφάνειες.	54
Σχήμα 2.6.1: Χουμικό οξύ.	58
Σχήμα 2.7.1.1: Σκεδαζόμενες ακτίνες X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού σύμφωνα με την αρχή του Bragg.	61
Σχήμα 2.7.1.2: Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή in-situ δυναμικών πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X.	62
Σχήμα 2.7.2.1: Απλοποιημένη πειραματική διάταξη εφαρμογής τεχνικής TPD.	64
Σχήμα 2.7.2.2: Δυναμικές αποκρίσεις H ₂ και Ar κατά την εναλλαγή του αερίου He → 1% H ₂ /1%Ar/He.	65
Σχήμα 2.7.3.1: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης δημιουργίας εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.	70
Σχήμα 2.7.5.1: Αποτελέσματα όταν μια υπέρυθρη ακτίνα χτυπήσει ένα δείγμα υπό μορφή σκόνης.	76
Σχήμα 3.1: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των οξειδίων του δημητρίου.	98
Σχήμα 4.1.1: Ισόθερμος υλικού 0.01Ce/NH ₃ το οποίο έχει παρασκευασθεί με αλκαλική καταβύθιση μετά από πύρωση στους 400 °C.	109
Σχήμα 4.1.2: Ισόθερμοι 0.01Ce/NH ₃ μετά από πύρωση σε T= 100, 200, 400 °C τα οποία έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο.	110
Σχήμα 4.1.3: Σχετική αλλαγή του όγκου, της μέσης διαμέτρου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας BET του υλικού 0.01Ce/NH ₃ το οποίο έχει παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο μετά από πύρωση σε T= 100, 200, 400 °C.	113
Σχήμα 4.1.4: Περιθλασογράμματα σε δείγματα CeO ₂ / NH ₃ διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης μετά από πύρωση στους 400 °C.	114
Σχήμα 4.1.5: Θερμοσταθμική ανάλυση υλικού 0.01Ce/NH ₃ .	115

Σχήμα 4.1.6: Φάσματα FTIR με KBr υλικού CeO ₂ / NH ₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.	116
Σχήμα 4.1.7 : Φάσματα FTIR με KBr του CeO ₂ / NH ₃ μετά από ξήρανση στους 100 °C και πύρωση στους 400 °C.	117
Σχήμα 4.1.8: Φάσματα FTIR-DRIFTS του CeO ₂ /NH ₃ μετά από ξήρανση στους 100 °C και πύρωση στους 400 °C.	118
Σχήμα 4.2.1: Ισόθερμος 0.1 Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C.	119
Σχήμα 4.2.2: Ισόθερμος 0.07Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C.	120
Σχήμα 4.2.3 Ισόθερμος 0.05 Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C.	120
Σχήμα 4.2.4: Ισόθερμος 0.01 Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C και απαέρωση στους 100°C.	121
Σχήμα 4.2.5: Ισόθερμος 0.01 Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C και απαέρωση στους 300 °C.	121
Σχήμα 4.2.6: Κατανομή των πόρων για τα δείγματα CeO ₂ με πολυαιθυλενογλυκόλη με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης.	122
Σχήμα 4.2.7: Αύξηση της επιφάνειας BET στα δείγματα CeO ₂ με πολυαιθυλενογλυκόλη σε σχέση με το χρόνο απαέρωσης και διαφοροποιώντας την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης.	125
Σχήμα 4.2.8: Φάσματα FTIR με KBr διοξειδίου του δημητρίου με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C.	126
Σχήμα 4.2.9: Φάσμα FTIR με KBr διοξειδίου του δημητρίου με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από ξήρανση στους 100 °C.	127
Σχήμα 4.2.10: Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος οξειδίου του δημητρίου με πολυαιθυλενογλυκόλη με συγκέντρωση Ce 0.01M.	128
Σχήμα 4.2.11: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.05Ce/πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C.	129
Σχήμα 4.2.12: Μετατόπιση των κορυφών περίθλασης στα δείγματα με πολυαιθυλενογλυκόλη σε σχέση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου.	130
Σχήμα 4.2.13: Περιθλασογράμματα υλικών με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C και σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.	130
Σχήμα 4.3.1: Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα CeO ₂ /HA διαφοροποιώντας την αρχική συγκέντρωση του Ce ^{IV} στο διάλυμα.	133

Σχήμα 4.3.2: Διαφοροποίηση της επιφάνειας BET σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου στο υδατικό δ/μα (mol/L) (α) παρουσία HA και (β) χωρίς HA.	135
Σχήμα 4.3.3: Ισόθερμοι μετά από προσρόφηση αζώτου του 0.01Ce /400 °C για διαφορετικές συγκεντρώσεις HA.	136
Σχήμα 4.3.4: Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα 0.01CeO ₂ /HA/NH ₃ 0.5M σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης.	139
Σχήμα 4.3.5: Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα 0.005CeO ₂ /HA/NH ₃ 1M σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης.	140
Σχήμα 4.3.6: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για το υλικό 0.01Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 °C και 800 °C.	140
Σχήμα 4.3.7: Μεταβολή της επιφάνειας BET σε σχέση με τη αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης.	141
Σχήμα 4.3.8: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα υλικά 0.1,0.07,0.01Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 °C.	142
Σχήμα 4.3.9: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα υλικά 0.07Ce/HA και 0.07Ce/NH ₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.	142
Σχήμα 4.3.10: Ισόθερμοι προσρόφησης οξειδίου του δημητρίου παρουσία και μη HA, μετά από πύρωση στους 400 °C.	143
Σχήμα 4.3.11: Ισόθερμος προσρόφησης του CeO ₂ (0.1Ce) στην παρουσία HA, μετά από πύρωση στους 400 °C το οποίο έχει παρασκευασθεί με τη υδροθερμική μέθοδο.	145
Σχήμα 4.3.12: Ισόθερμος 0.01Ce/1g/100 ml HA 50% EtOH.	145
Σχήμα 4.3.13: Σύγκριση επιφανειών BET σε σχέση με την αυξανόμενη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία HA, πολυαιθυλενογλυκόλης και αμμωνίας 1M.	146
Σχήμα 4.3.14: Φάσματα FTIR με KBr του δείγματος 0,1CeO ₂ /HA στους 100 °C και 400 °C.	149
Σχήμα 4.3.15: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA μετά από ξήρανση στους 100 °C.	149
Σχήμα 4.3.16: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA μετά από πύρωση στους 400 °C.	151
Σχήμα 4.3.17: Φάσματα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA συγκέντρωσης 1g/100ml σε αυτόκλειστο δοχείο μετά από πύρωση στους 400 °C και 100 °C.	152

Σχήμα 4.3.18: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα 0.005Ce που έχουν παρασκευασθεί με HA σε διάφορες θερμοκρασίες.	153
Σχήμα 4.3.19: Φάσμα FTIR/DRIFTS για το δείγμα CeO ₂ που έχει παρασκευασθεί παρουσία HA και CeO ₂ /NH ₃ .	154
Σχήμα 4.3.20: Φάσμα FTIR/DRIFTS για το δείγμα CeO ₂ /HA σε T=100 °C και T=400 °C.	154
Σχήμα 4.3.21: Καταλυτική συμπεριφορά του οξειδίου του δημητρίου που συντέθηκε παρουσία HA, σε σύγκριση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου.	155
Σχήμα 4.3.22: TPD αμμωνίας στο δείγμα 0.01CeO ₂ /HA μετά από πύρωση στους 400 °C.	156
Σχήμα 4.3.23: Περιθλασογράμματα ακτίνων-X του 0.1CeO ₂ /HA στους 100 °C, 400 °C και του 0.1Ce/NH ₃ μετά από πύρωση στους 400°C.	158
Σχήμα 4.3.24: Μετατόπιση των κορυφών των περιθλασογραμμάτων μετά από πύρωση στους 100 ° και, 400 °C.	158
Σχήμα 4.3.25: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του 0.01CeO ₂ /HA/MeOH μετά από πύρωση του υλικού στους 400°C.	159
Σχήμα 4.3.26: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του 0.01CeO ₂ /HA/EtOH μετά από πύρωση του υλικού στους 400 °C.	159
Σχήμα 4.3.27: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του 0.005CeO ₂ /HA μετά από πύρωση του υλικού στους 800°C.	160
Σχήμα 4.3.28: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X σωματιδίων του 0.01Ce/NH ₃ -1M/ πύρωση 400 °C (β)	161
Σχήμα 4.3.29: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X σωματιδίων του 0.01Ce/HA 1g/L/πύρωση 400 °C (β)	162
Σχήμα 4.3.30: Θερμοσταθμική Ανάλυση των δειγμάτων CeO ₂ /HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης= 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης.	163
Σχήμα 4.3.31: Θερμοσταθμική Ανάλυση των δειγμάτων CeO ₂ /HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης= 0,01, 0,1, τα οποία παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.	164
Σχήμα 4.4.1: Ισόθερμος υλικού 20% CaO/80CeO ₂ μετά από ξήρανση στους 100°C	165
Σχήμα 4.4.2: Ισόθερμος υλικού 20% CaO/80CeO ₂ μετά από πύρωση στους 400°C	166

Σχήμα 4.4.3: Ισόθερμος υλικού s20%CaO/80CeO ₂ μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C	166
Σχήμα 4.4.4: Ισόθερμος s4% CaO/96CeO ₂ μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C	167
Σχήμα 4.4.5: Ισόθερμος 4% CaO/96CeO ₂ μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C	167
Σχήμα 4.4.6: Ισόθερμος 1% CaO/99CeO ₂ μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	168
Σχήμα 4.4.7: Σύγκριση της επιφάνειας BET για συγκεκριμένη περιεκτικότητα ασβεστίου με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης.	171
Σχήμα 4.4.8: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για τα δείγματα 01Ce/HA και 20Ca80Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	173
Σχήμα 4.4.9: Σύγκριση επιφανειών BET για τα δείγματα οξειδίου δημητρίου και μικτών οξειδίων με ασβέστιο σε σχέση με την μέθοδο σύνθεσης.	175
Σχήμα 4.4.10: Θερμοσταθμική ανάλυση 1,2,20% CaO/CeO ₂	176
Σχήμα 4.4.11: Περιθλασογράμματα ακτίνων X των μικτών οξειδίων ασβεστίου-δημητρίου/HA 20%Ca-CeO ₂ /HA πριν και μετά την πύρωση και με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης.	178
Σχήμα 4.4.12: Περιθλασογράμματα ακτίνων -X για τα υλικά 4%Ca-CeO ₂ /HA στους 100 ⁰ C,400 ⁰ C και σύγκριση με 0.1 CeO ₂ /HA/400 ⁰ C.	178
Σχήμα 4.4.13: Εικόνα TEM για το δείγμα 20Ca80Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	180
Σχήμα 4.4.14: Φάσμα FTIR 1%Ca-CeO ₂ πυρωμένο στους 100 και 400 ⁰ C.	182
Σχήμα 4.4.15: Φάσμα FTIR 4%Ca-CeO ₂ πυρωμένο στους 100 ⁰ C και 400 ⁰ C.	182
Σχήμα 4.5.1: Ισόθερμος 2%Eu/CeO ₂ /HA μετά από πύρωση στους 250 ⁰ C	183
Σχήμα 4.6.1: Μεταβολή της ισορροπίας με αλλαγή του pH.	184
Σχήμα 4.6.2: Σύγκριση ισοθέμων αζώτου των δειγμάτων με CTAB και του καθαρού διοξειδίου του δημητρίου.	189
Σχήμα 4.6.3: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.05Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	189
Σχήμα 4.6.4: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	190
Σχήμα 4.6.5: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 450 ⁰ C.	190
Σχήμα 4.6.6: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01Ce/0.01CTAB μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C το οποίο έχει παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης.	191
Σχήμα 4.6.7: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα 0.01Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 ⁰ C.	191

Σχήμα 4.6.8: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα 4%Eu/0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.	192
Σχήμα 4.6.9: Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στην παρουσία CTAB και σύγκριση τους με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.	194
Σχήμα 4.6.10: Φάσματα FTIR με KBr 0.1CeO ₂ με προσθήκη CTAB χωρίς πύρωση και μετά από πύρωση στους 400 °C.	196
Σχήμα 4.6.11: Φάσματα FTIR των μικτών οξειδίων Eu/CeO ₂ /CTAB και Eu/CeO ₂ /NH ₃	197
Σχήμα 4.6.12: Φάσματα FTIR του 0.01-005/CeO ₂ /CTAB και 0.01/CeO ₂ /NH ₃ πριν την πύρωση.	197
Σχήμα 4.6.13: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.01/CeO ₂ /CTAB και 0.01/CeO ₂ /NH ₃ πριν την πύρωση.	198
Σχήμα 4.6.14: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.05/CeO ₂ /CTAB και 0.1/CeO ₂ /2%Eu/CTAB πριν την πύρωση.	198
Σχήμα 4.6.15: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-X με τασιενεργό πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C.	201
Σχήμα 4.6.16: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-X με τασιενεργό χωρίς και με Ευρώπιο στους 400 °C.	202
Σχήμα 4.6.17: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-X με τασιενεργό με Ευρώπιο 4% στους 100 και 400 °C.	202
Σχήμα 4.6.18: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-X με και χωρίς τασιενεργό στους 400 °C	203
Σχήμα 4.6.19: Εικόνα TEM για το δείγμα 2%Eu/0.1Ce/CTAB χωρίς πύρωση	204
Σχήμα 4.6.20: Μεγέθυνση εικόνας TEM για το δείγμα 2%Eu/0.1Ce/CTAB χωρίς πύρωση.	205
Σχήμα 4.6.21: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.01Ce/CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.	205
Σχήμα 4.6.22: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01 Ce/0.01SDS μετά από πύρωση στους 400 °C.	208
Σχήμα 4.6.23 : Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01 Ce/0.1SDS μετά από πύρωση στους 400 °C.	208
Σχήμα 4.6.24: Θερμοσταθμική ανάλυση του δείγματος 0.05 Ce/0.01SDS 100 °C.	210
Σχήμα 4.6.25: Περιθλασόγραμμα του δείγματος 0.01 Ce/0.1SDS /100 °C	211
Σχήμα 4.6.26: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.01Ce/0.01SDS χωρίς πύρωση	212
Σχήμα 4.6.27: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.01/CeO ₂ /0.1SDS πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C και του 0.01/CeO ₂ /0.01SDS στους 400 °C.	213

Σχήμα 4.6.28: Φάσματα FTIR-KBr του 0.05/CeO ₂ /0.1SDS πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C.	214
Σχήμα 4.7.1: t-plot για το δείγμα 001Ce/αιθυλενοδιαμίνη 400 °C.	215
Σχήμα 4.7.2: Ισόθερμος 0.1MCeO ₂ / Αιθυλενοδιαμίνη μετά από ξήρανση στους 100 °C	216
Σχήμα 4.7.3: Ισόθερμος 0.1MCeO ₂ / Αιθυλενοδιαμίνη μετά από πύρωση στους 400 °C	216
Σχήμα 4.7.4: Ισόθερμος 0.01M CeO ₂ / Αιθυλενοδιαμίνη μετά από πύρωση στους 400 °C	217
Σχήμα 4.7.5: Θερμοσταθμική ανάλυση του δείγματος 0.1Ce/αιθυλενοδιαμίνη.	218
Σχήμα 4.7.6: Φάσμα DRIFTS του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη πριν την πύρωση	219
Σχήμα 4.7.7: Φάσμα DRIFTS του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη στους 400 °C	219
Σχήμα 4.7.8: Φάσμα FTIR του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη στους 100 °C	220
Σχήμα 4.7.9: Περιθλασόγραμμα του οξειδίου του δημητρίου με αιθυλενοδιαμίνη στοις 400 °C.	221
Σχήμα 4.8.1: Κυτταρίνη	221
Σχήμα 4.8.2: Ισόθερμος του CeO ₂ με κυτταρίνη μετά από πύρωση στους 100 °C και 400°C	222
Σχήμα 4.8.3: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα CeO ₂ /κυτταρίνη μετά από πύρωση στους 400 °C.	223
Σχήμα 4.8.4: Περιθλασογράμματα του οξειδίου του δημητρίου με κυτταρίνη στους 100 °C και 400 °C.	224
Σχήμα 4.8.5: Φάσματα FTIR με KBr του CeO ₂ /Dextrin στους 100 °C και 400 °C.	225
Σχήμα 4.8.6: Φάσματα FTIR με KBr του CeO ₂ /κυτταρίνη στους 100 °C.	226

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
Πίνακας 3.1: Υπό μελέτη δείγματα	91
Πίνακας 3.2: Τιμές pH σε όλα τα στάδια της σύνθεσης του Eu/CeO ₂ /HA.	96
Πίνακας 3.3: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του μορίου N ₂	102
Πίνακας 4.1.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δημητρίου μετά από πύρωση στους 400 °C διαφοροποιώντας την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης.	109
Πίνακας 4.1.2: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης 0.02M διαφοροποιώντας την θερμοκρασία πύρωσης.	112
Πίνακας 4.1.3: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης 0.01M τα οποία έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο διαφοροποιώντας την θερμοκρασία πύρωσης.	112
Πίνακας 4.2.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα CeO ₂ με πολυαιθυλενογλυκόλη σε χρόνο απαέρωσης 24h.	123
Πίνακας 4.2.2: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα CeO ₂ με πολυαιθυλενογλυκόλη σε χρόνο απαέρωσης 48h.	124
Πίνακας 4.2.3: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με PEG και NH ₃ .	131
Πίνακας 4.3.1: Επίδραση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.	134
Πίνακας 4.3.2: Επίδραση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.	136
Πίνακας 4.3.3: Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης για τη συγκέντρωση Ce 0.01M στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.	138
Πίνακας 4.3.4.: Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης για τη συγκέντρωση Ce =0.005M στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.	139
Πίνακας 4.3.5.: Επίδραση της μεθόδου και των συνθηκών σύνθεσης	146
Πίνακας 4.3.6: Κορυφές στα φάσματα FTIR που οφείλονται στο HA	148
Πίνακας 4.3.7: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με HA και NH ₃ σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης.	160
Πίνακας 4.4.1: Αποτελέσματα προσρόφησης για τα μικτά οξείδια δημητρίου-ασβεστίου με HA και NH ₃	169

Πίνακας 4.4.2: Μέγεθος κρυσταλλίτη για τα μικτά οξείδια Ca-CeO ₂ /HA	179
Πίνακας 4.6.1: Σύγκριση δειγμάτων διοξειδίου δημητρίου με τασιενεργό, διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης.	188
Πίνακας 4.6.2: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με CTAB και Eu σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης.	203
Πίνακας 4.6.3: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης δειγμάτων οξειδίου δημητρίου με τασιενεργό SDS.	209
Πίνακας 4.7.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης των δειγμάτων CeO ₂ με αιθυλενοδιαμίνη.	215
Πίνακας 4.8.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης δειγμάτων διοξειδίου δημητρίου με κυτταρίνη και δεξτρίνη και μέγεθος κρυσταλλίτη από περίθλαση ακτίνων-X.	223
Πίνακας 4.9.1: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO ₂ /NH ₃	227
Πίνακας 4.9.2: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO ₂ /HA	227
Πίνακας 4.9.3: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO ₂ /πολυαιθυλενογλυκόλη	227
Πίνακας 4.9.4: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO ₂ /αιθυλενοδιαμίνη, κυτταρίνη, δεξτρίνη, SDS	228
Πίνακας 4.9.5: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO ₂ /CTAB	228

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

PEG	Polyethylene glycol PEG-300
HA	Humic Acid
SDS	Σουλφονικός Δωδεκυλεστέρας του Νατρίου
CTAB	Cetyltrimethyl ammonium bromide
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry
BDDT	Brunauer, Deming, Deming and Teller
BET	Brunauer, Emmett and Teller
DR	Dubinín- Radushkevich
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infra Red Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infra-Red
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemists
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
XRD	X-Ray Diffraction
C	Σταθερά Προσρόφησης BET
P	Πίεση ισορροπίας πάνω από το στερεό, του αερίου που προσροφάται.
P^0	Πίεση κεκορεσμένου Ατμού του Προσροφητικού
r	Η ακτίνα του πόρου
D_p	Η μέση διάμετρος του πόρου
T	Θερμοκρασία
t	Μέση Τιμή του πάχους της στρώσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Στόχος της ερευνητικής εργασίας

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελεί μέρος μιας μελέτης με αντικείμενο το οξείδιο του δημητρίου και τις επιφανειακές του ιδιότητες, που γίνεται από την Ομάδα Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας. Ο σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας νέας συνθετικής πορείας που να οδηγεί στην σύνθεση νανοφάσης του μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου με υψηλή θερμική σταθερότητα και αυξημένες επιφανειακές ιδιότητες με επαναλήψιμα αποτελέσματα. Η εργασία έχει επικεντρωθεί στην εξεύρεση τρόπων που να οδηγούν στην βελτιστοποίηση και σταθεροποίηση μεγαλύτερου πορώδους και στην μελέτη της χημείας της επιφάνειας του CeO_2 . Το μεγάλο ενδιαφέρον στην σύνθεση και τη μελέτη του CeO_2 οφείλεται στη σημασία του σε πολλές καταλυτικές εφαρμογές και ιδιαίτερα στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα [1-3]. Οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία αποτελούνται από μια ή περισσότερες ενεργές φάσεις εναποτιθεμένες συνήθως σε υποστρώματα μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα είναι για την επίτευξη μέγιστης διασποράς της καταλυτικά ενεργού φάσης και της σταθεροποίησής της έναντι της συσσωμάτωσης. Παρ'όλα αυτά, το υπόστρωμα δεν είναι αδρανές και η συνολική καταλυτική δράση είναι ο συνδυασμός αυτής της ενεργού φάσης και του υποστρώματος που μπορεί να αλλοιώσει τις καταλυτικές ιδιότητες της επιφάνειας. Στην παρούσα ερευνητική εργασία δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα υπόστρωμα και έγινε μελέτη του διοξειδίου του δημητρίου ως καταλύτη και όχι ως ενισχυτή υφής [4, 5].

Το μεσοπορώδες αυτών των σωματιδίων είναι επιρρεπές σε αλλαγές σε συνθήκες σύνθεσης όπως το pH και η συγκέντρωση του δημητρίου και των κατιόντων στην πρόδρομη ένωση. Συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία έχουν μελετηθεί τρόποι ελέγχου του εμβαδού της ειδικής επιφάνειας των στερεών, του όγκου και σχήματος των πόρων με αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης και πύρωσης. Στόχος η σύνθεση μη συσσωματωμένων σωματιδίων με στενή κατανομή μεγέθους των πόρων, η αύξηση-μεγιστοποίηση της επιφάνειας και ο χαρακτηρισμός των οξειδίων του δημητρίου και η σταθεροποίηση αυτών των οξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ σε σχέση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.

Διαφέροντας από τη τυπική πορεία σύνθεσης στην παρούσα ερευνητική εργασία αναφέρεται μια συνθετική πορεία χρησιμοποιώντας οργανική μήτρα. Η χρήση οργανικών

μητρών στη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών έχει πρόσφατα δημιουργήσει υλικά με ψηλές επιφάνειες για καταλυτικές εφαρμογές.

Δύο διαφορετικές στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί, η ένταξη συγκεκριμένων ποσοτήτων προσμίξεων μεταλλοκατιόντων (Ca^{2+} , Eu^{3+}) στο πλέγμα του CeO_2 από τη μια, και η χρήση οργανικών μητρών στην παρουσία προσμίξεων και όχι. Η χρήση οργανικών μητρών έχει μελετηθεί με σκοπό τον έλεγχο της παραγωγής των πόρων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Η παρούσα εργασία παρουσιάζει αποτελέσματα από τη σύνθεση του CeO_2 το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία οργανικών μητρών όπως το χουμικό οξύ, την πολυαιθυλενογλυκόλη, την αιθυλενοδιαμίνη, την δεξτρίνη, την κυτταρίνη το ανιοντικό τασιενεργό SDS τα οποία χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά σαν οργανικές μήτρες για τη σύνθεση του μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου, και το κατιονικό τασιενεργό CTAB. Επίσης αναφέρονται τα αποτελέσματα των μικτών οξειδίων Eu(III)/CeO_2 και Ca(II)/CeO_2 τα οποία έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία οργανικής μήτρας για πρώτη φορά και ακολουθεί σύγκριση κάθε σειράς δειγμάτων με τα αντίστοιχα καθαρά οξείδια του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με καταβύθιση με αμμωνία.

Και οι δύο αυτές στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης, τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος και την υδροθερμική μέθοδο.

Το HA είναι ένα υλικό το οποίο έχει προσελκύσει αρκετό πρόσφατο ενδιαφέρον και είναι εύκολα διαθέσιμο και έχουν εισαχθεί ιόντα ασβεστίου και ευρωπίου για πρώτη φορά. Έγινε ο συνδυασμός μικτών οξειδίων Ca/HA/CeO_2 ο οποίος οδηγεί σε επιφάνειες ψηλότερες από το αντίστοιχο μικτό οξείδιο που έχει παρασκευασθεί χωρίς χουμικό οξύ. Η σύνθεση των οξειδίων έγινε με διαφορετικές προσμίξεις ασβεστίου και χρησιμοποιήθηκαν και οι δυο μέθοδοι σύνθεσης για σκοπούς σύγκρισης. Το χουμικό οξύ αντιπροσωπεύει μια από τις πιο πλούσιες πηγές άνθρακα. Είναι πολυηλεκτρολύτης και δεν έχει ομοιογενή δομή. Έχει ικανότητα ανταλλαγής πρωτονίων 7.1 meq/g από την οποία 4.8 meq/g οφείλονται σε καρβοξυλικές ομάδες και 2.3 meq/g σε φαινολικές. Το χουμικό οξύ είναι ένα μίγμα από μόρια και συγκεκριμένα σ' αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα ερευνητική εργασία, το 4% των συστατικών του έχουν μήκος μεγαλύτερο ή ίσο με 7.5 nm ενώ το υπόλοιπο 96% είναι μικρότερα και έχουν μια κατανομή γύρω στα 3.5 nm. Έχει μεγάλη ικανότητα συμπλοκοποίησης μεταλλικών ιόντων και είναι γνωστό ότι αντιδρά με περισσότερα από 50 διαφορετικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και των ακτινιδίων με φορτίο μεγαλύτερο από +2.

Η συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων από το χουμικό οξύ βασίζεται στο μοντέλο εξουδετέρωσης του φορτίου σύμφωνα με το οποίο η συμπλοκοποίηση του

μετάλλου με τις χαρακτηριστικές ομάδες του χουμικού οξέος οδηγεί στην εξουδετέρωση του φορτίου του μετάλλου. Βέβαια μόνο ένα μέρος των θέσεων συμπλοκοποίησης του ΗΑ είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες.

Έχει γίνει για πρώτη φορά σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου στην παρουσία του πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλη. Η αιθυλενογλυκόλη ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) είναι μια από τις πιο γνωστές οργανικές αλκοόλες και είναι γνωστό ότι μπορεί να συμπλοκοποιήσει ένα αριθμό μεταλλικών ιόντων λόγω των υδροξυλομάδων στα δύο της άκρα [6]. Το μόριο της αιθυλενογλυκόλης μπορεί να συμπλοκοποιήσει αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα διαφορετικού ιοντικού μεγέθους και παρεμποδίζει την εκλεκτική καταβύθιση τους ώστε να διατηρηθεί η ομοιογένεια ανάμεσα στα συστατικά. Επίσης η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε αντιδράσεις καύσης αφού οξειδώνεται από νιτρικά ιόντα.

Πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί σαν ένα οργανικό μέσο για την σύνθεση νανοσωματιδίων μέσω πολυμερισμού [7]. Στην παρούσα ερευνητική εργασία η αιθυλενογλυκόλη χρησιμοποιείται σαν πολυμερές και συμπλοκοποιεί τα ιόντα του δημητρίου μέσω ενός μηχανισμού συμπλοκοποίησης και πολυμερισμού ο οποίος οδήγησε στην σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με στενή και ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους των πόρων και σε τελευταίο στάδιο έχει γίνει χρήση για πρώτη φορά της αιθυλενοδιαμίνης της κυτταρίνης και της δεξτρίνης. Η κυτταρίνη και η δεξτρίνη είναι φυσικά πολυμερή. Ιστορικά η χημική τροποποίηση των φυσικών πολυμερών ήταν ο καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη της χρήσης τους σαν υλικά. Για παράδειγμα για να γίνει διαλυτή τροποποιείται χημικά με διάφορους τρόπους. Τα παράγωγα της κυτταρίνης που προέρχονται από τους διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς από την δραστική ομάδα της αλκοόλης χρησιμοποιούνται ευρέως για παράδειγμα σαν ίνες υφάσματος, φιλμς, κ.λ.π. η κυτταρίνη είναι κρυσταλλικό στερεό το οποίο δεν τήκεται (μέχρι να αποσυντεθεί) και δεν διογκώνεται στους διάφορους διαλύτες. Για να χρησιμοποιηθεί πρέπει πρώτα να τροποποιηθεί χημικά με xanthogenation μια διαδικασία προσθήκης NaOH και CS_2 η οποία την καθιστά διαλυτή. Η πρωτοταγής αλκοόλη είναι η πιο δραστική όμως κάποιες αντιδράσεις μπορούν να συμβούν και στα δευτεροταγή υδροξύλια. Η πιθανότητα σχάσης της αλυσίδας δεν είναι πολύ πιθανή.

Για τη σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου μελετήθηκαν συστηματικά οι εξής παραμέτροι:

1. Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου που έχει χρησιμοποιηθεί –εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο- στις επιφανειακές ιδιότητες του διοξειδίου του δημητρίου.

2. Επίδραση της συγκέντρωσης της βάσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση της αμμωνίας.
3. Επίδραση του pH στην δομή των πόρων του τελικού προϊόντος.
4. Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης.
5. Επίδραση της περιεκτικότητας\συγκέντρωσης της μήτρας που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση.
6. Επίδραση της μεθόδου παρασκευής.
7. Μελέτη της επιφανειακής οξύτητας.
8. Επίδραση του μεταλλοκατιόντος που έχει ενταχθεί στο πλέγμα στην παρουσία των οργανικών μητρών και σύγκριση με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια.
9. Επίδραση του διαλύτη (αιθανόλη, μεθανόλη).

Έχει γίνει σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης την αλκαλική καταβύθιση και την υδροθερμική μέθοδο χρησιμοποιώντας σαν οργανικές μήτρες κατιοντικά και ανιοντικά τασιενεργά (CTAB, SDS) και για πρώτη φορά γίνεται χρήση πρόσμιξης ευρωπίου.

Πολλές προσεγγίσεις έχουν εισηγηθεί για την σύνθεση μεσοπορωδών οξειδίων για καταλυτικές εφαρμογές στην παρουσία τασιενεργών [8-11] σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης [12]. Όμως στις περισσότερες περιπτώσεις η δομή και η όλη διάταξη των πόρων καταρρέει μετά την υψηλή θερμοκρασία πύρωσης που απαιτείται για την αφαίρεση των οργανικών μητρών. Μόνο ελάχιστα από αυτά τα οργανικά σύνθετα διατηρούν μια κανονική κατανομή των πόρων μετά την πύρωση. Η ελάχιστη θερμοκρασία πύρωσης είναι οι 400 °C. Σ' αυτή την θερμοκρασία όλα τα οργανικά εκροφούνται από την επιφάνεια και δεν ανιχνεύονται εναπομείναντα άτομα C ή N.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση μελετήθηκε η αντίδραση κατιοντικού και ανιοντικού τασιενεργού με ένυδρα οξείδια κάτω από βασικές συνθήκες. Το σκεπτικό για την πραγμάτωση της αντίδρασης αυτής απορρέει από το ότι ένα ένυδρο οξείδιο μπορεί ν' ανταλλάξει κατιόντα ή ανιόντα ανάλογα με το pH του διαλύματος. Κάτω από βασικές συνθήκες τα κατιοντικά τασιενεργά εντάσσονται αποτελεσματικά στα ένυδρα οξείδια του δημητρίου και του μικτού οξειδίου δημητρίου –ευρωπίου που έχει χρησιμοποιηθεί. Έχει ήδη αναφερθεί ότι το CeO₂ αποτελεσματικά εντάσσει κατιοντικά τασιενεργά σε pH μεγαλύτερα του ισοηλεκτρικού του σημείου. Το ισοηλεκτρικό σημείο του δημητρίου σ' ένα υδατικό διάλυμα είναι ίσο με 6,75 [13]. Πραγματοποιώντας την σύνθεση του ένυδρου οξειδίου σε pH>8 στην παρουσία κατιοντικού τασιενεργού CTAB επιτρέπεται η διαδικασία ανταλλαγής μεταξύ H⁺ και τασιενεργού μαζί με την δημιουργία ενός

ανόργανου/οργανικού συνθέτου που μετά από πύρωση θα δημιουργήσει ένα μεσοπορώδες οξειδίο.

1.2 Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την σύνθεση του CeO_2

Γενικά στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για τη σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας αρκετές τεχνικές και μεθόδους σύνθεσης. Έχει διαπιστωθεί ότι η μέθοδος σύνθεσης των οξειδίων του δημητρίου, και των μικτών οξειδίων του δημητρίου οδηγεί σε μονοφασικά στερεά προϊόντα με υψηλή θερμική σταθερότητα και καλή οξειδοαναγωγική συμπεριφορά (αναγωγή οξειδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες [14,15]). Η ανάγκη για σύνθεση αυτών των οξειδίων τα οποία να παρουσιάζουν τις πιο πάνω ιδιότητες οδήγησε στην εκτεταμένη μελέτη των μεθόδων σύνθεσης τους και στην ανάπτυξη ενός μεγάλου αριθμού μεθόδων και τροποποιήσεων αυτών. Βιβλιογραφικά αναφέρονται οι εξής μέθοδοι σύνθεσης του CeO_2 : Η κεραμική [16,17], η υδροθερμική [18-27], η καταβύθιση κάτω από ήπιες συνθήκες [28-31], η καταβύθιση κάτω από μέτριες έως ψηλές θερμοκρασίες [32-34], η ηλεκτροχημική συγκαταβύθιση, παρουσία τασιενεργών [35-36], με την χρήση υπερήχων [37], χημική εναπόθεση ατμών [38], καταβύθιση σε μικρογαλακτώματα [39-41], μέθοδος λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel) με τη χρήση αλκοξειδίων ως πρόδρομων ενώσεων [42-45], παρουσία οξαλικού οξέος [46-47], κιτρικού οξέος [48-49], πολυαλκοολών [50-51] και ουρίας [52]. Διαφορετικές συμπεριφορές συσσωμάτωσης του οξειδίου έχουν παρατηρηθεί ακολουθώντας διαφορετική μέθοδο σύνθεσης [53-59].

Γενικά έχει αποδειχθεί ότι με τον κατάλληλο σχεδιασμό των συνθηκών και της μεθοδολογίας σύνθεσης μπορούν να ληφθούν ομοιογενή στερεά διαλύματα και μεσοπορώδη οξειδία CeO_2 με μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των μερικών νανομέτρων. Οι Yashima *et al* [60] μελετώντας την κρυσταλλική δομή του CeO_2 σε θερμοκρασία από $40\text{ }^\circ\text{C}$ - $1497\text{ }^\circ\text{C}$ κατέληξαν ότι το οξειδίο του δημητρίου διατηρεί τη δομή του φθορίτη με μια μετατόπιση σε χαμηλότερες τιμές 2θ λόγω της θερμικής διαστολής του πλέγματος. Σε πρόσφατο στάδιο οι Zhao *et al* [61] χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο έχουν συνθέσει νανοσωματίδια οξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας νανοκυλίνδρους άνθρακα (MWNTs). Παρ'όλα αυτά για την εφαρμογή των οξειδίων αυτών στους τριοδικούς καταλύτες αυτοκινήτων απαιτείται να παρουσιάζουν και υψηλή θερμική σταθερότητα εκτός από την μεγάλη ενεργό επιφάνεια [62-64].

Η μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων που εκλύονται από μηχανές εσωτερικής καύσης επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό με την χρήση καταλυτών ευγενών μετάλλων. Τα

ευγενή μέταλλα διασπείρονται πάνω σε στρώμα μεγαλοπορώδους αλουμίνας της οποίας η επιφάνεια είναι εμπλουτισμένη με CeO_2 και $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$. Συνθέσεις πλούσιες σε δημήτριο προτιμούνται για σκοπούς κατάλυσης [65-67] και πολύ καλά αποτελέσματα έχουν παρθεί μετά από χρήση $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ με το x να μεταβάλλεται από 0.6 - 0.8. Η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου ενισχύει τις οξειδοαναγωγικές ικανότητες και την αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου του καταλύτη. Φυσικά οι ιδιότητες υφής των στερεών παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη αυτών των υλικών ειδικά όταν αυτά χρησιμοποιούνται για την διασπορά των ευγενών μετάλλων. Η χρήση του μικτού οξειδίου $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ έδειξε μεγάλη θερμική σταθερότητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου κάτι που είναι πολύ σημαντικό για την αναγωγή του NO [68-73]. Πρόσφατα θεωρείται σαν πιθανό υλικό που θα χρησιμοποιηθεί σαν κύριο συστατικό στην τρίτη γενιά των TWCs [74-75]. Οι επιφάνειες των μικτών οξειδίων δημητρίου-ζιρκονίου που έχουν παρασκευασθεί με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης και τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος κυμαίνονται γύρω στα 60-90 m^2/g μετά από πύρωση στους 400 $^\circ\text{C}$.

Ο συνδυασμός των οξειδίων αυτών αυξάνει την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά και την αποθηκευτική ικανότητα του οξυγόνου [76]. Έχει παρατηρηθεί ότι με την προσθήκη CeO_2 επιτυγχάνεται επιβράδυνση της μείωσης της επιφάνειας και βελτίωση της θερμικής σταθερότητας της γ - αλουμίνας, παρεμπόδιση της γήρανσης του υποστρώματος, αύξηση της ενεργότητας και σταθεροποίηση της διασποράς των κρυσταλλικών κέντρων των ευγενών μετάλλων στην καταλυτική επιφάνεια. Πέραν των ενεργοποιητικών ιδιοτήτων του το CeO_2 δρα το ίδιο καταλυτικά (κάτω από τις επικρατούσες συνθήκες) λόγω των κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό του πλέγμα (αποθήκη και δότης οξυγόνου) και της ιδιόμορφης οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς του γι' αυτό και χρησιμοποιείται σαν συστατικό στον καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτου. Στην καταλυτική του δράση συμπεριλαμβάνονται τόσο η αναγωγή των NO_x σε N_2 , όσο και η οξείδωση των CO και HC , σε CO_2 .

Στις πρώτες μελέτες που έγιναν, η προσθήκη ZrO_2 στο CeO_2 γινόταν κυρίως με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού χωρίς να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στα ποσοστά προσθήκης και στο χαρακτηρισμό των φάσεων που προέκυπταν. Αργότερα πραγματοποιήθηκαν πιο διεξοδικές μελέτες λόγω των βελτιωμένων οξειδοαναγωγικών και καταλυτικών ιδιοτήτων που παρατηρήθηκαν αλλά και λόγω της ανάπτυξης νέων και βελτιωμένων τεχνικών χαρακτηρισμού.

Πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει προσεγγίσεις για την σύνθεση οξειδίων χρησιμοποιώντας ανόργανα άλατα σαν πρόδρομες ενώσεις [77-80]. Σ' αυτές τις περιπτώσεις τα αντισταθμιστικά ανιόντα των αρχικών αλάτων δημητρίου μπορεί να

παραμείνουν στο τελικό τελικό προϊόν. Για να αποφευχθεί αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί αλκοξειδία δημητρίου σαν πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση οξειδίου του δημητρίου. Οι Bussarin *et al* [81] χρησιμοποίησαν την μέθοδο sol-gel για τη σύνθεση μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση cerium glycolate complex μετά από ανάμιξη $\text{Ce}(\text{OH})_4$ και αιθυλενογλυκόλη. Η επιλογή και η χημική φύση της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιείται έχει αποδειχθεί ότι παίζει μεγάλο ρόλο στην τελική δομή του οξειδίου [82]. Έχει μελετηθεί και η χρήση νιτρικών αλάτων δημητρίου όπως το $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ [83] και έχει αποδειχθεί ότι το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο [84] σαν πρόδρομη ένωση οδηγεί σε ψηλότερο εμβαδόν επιφάνειας .

Οξειδία του δημητρίου με μεγάλη ειδική επιφάνεια έχουν παρασκευασθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές πορείες σύνθεσης όπως η μέθοδος μέθοδος λύματος-πηκτώματος [85]. Οι Thammachart *et al.* [86] έχουν δείξει ότι η μέθοδος sol-gel οδηγεί στη σύνθεση υλικών με ειδικές επιφάνειες και ομοιογένεια των Ce και Zr σε ατομικό επίπεδο. Από τα αποτελέσματα τους προκύπτει ότι η προσθήκη Zr αυξάνει τη σταθερότητα της επιφάνειας των μικτών οξειδίων αφού μετά από πύρωση η επί τοις εκατό απώλεια σε ειδική επιφάνεια στην περίπτωση των μικτών οξειδίων ήταν σημαντικά μικρότερη σε σχέση με το καθαρό CeO_2 . Η εξήγηση που δόθηκε γι'αυτό ήταν με την εισαγωγή των ιόντων ζirkονίου στο πλέγμα του CeO_2 η διεργασία ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του επιβραδύνεται δεν ευνοείται, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της σταθερότητας των οξειδίων αυτών. Οι Pijolat *et al.* [87] έδειξαν επίσης ότι τα μικτά οξειδία δημητρίου που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel παρουσίασαν ψηλότερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης.

Η χρήση της μεθόδου sol-gel (λύματος-πηκτώματος) προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: ανάμιξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο, καλύτερο έλεγχο της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, μεγαλύτερες επιφάνειες στα στερεά που σχηματίζονται και δημιουργία κρυσταλλικών στερεών με κυβικό πλέγμα που να αποτελούνται από μια φάση στην περίπτωση των μικτών οξειδίων [88]. Η τεχνική αυτή συνιστά την παρασκευή ενός λύματος το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα. Βασική αρχή της μεθόδου είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό [89]. Ο μηχανισμός συνοψίζεται σε δύο βασικά βήματα, την υδρόλυση και την συμπύκνωση. Αρχικά ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω της συμπύκνωσης μερικών υδρολύομενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στην κατασκευή ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου [90].

Η διαφορά των δύο μεθόδων έγκειται στην παραγωγή τελικών προϊόντων με διαφορετικό βαθμό ομοιογένειας με τα μικτά οξειδία που παρασκευάζονται με τη μέθοδο sol-gel να παρουσιάζουν αυξημένη ομοιογένεια. Κάποιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν και σύμπλοκες οργανικές ενώσεις για την παραγωγή του λύματος υπό τη μορφή ρητίνης όπου μπορεί να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά των μεταλλοκατιόντων. Συνήθως χρησιμοποιείται οξαλικό ή κιτρικό οξύ ως συμπλοκοποιητής, παρουσία ή απουσία πολυβυνλικής αλκοόλης. Όπως έχει αποδειχθεί, η γρήγορη θέρμανση των προϊόντων που παράγονται με τη μέθοδο αυτή οδηγεί σε στερεά με ψηλές επιφάνειες. Ο γρήγορος μετασχηματισμός της πρόδρομης ένωσης στο τελικό μικτό οξείδιο δεν ευνοεί το διαχωρισμό φάσεων των πρόδρομων ενώσεων του οξειδίου γεγονός που κάνει τη μέθοδο ελκυστική για τη σύνθεση στερεών διαλυμάτων. Ο σχηματισμός του πηκτώματος όμως επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες ακόμα και από την υγρασία στην ατμόσφαιρα, γι' αυτό ενδείκνυται ο σχεδιασμός μιας μεθόδου σύνθεσης για την παρασκευή ομοιογενών στερεών διαλυμάτων. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή με τη χρήση της υδροθερμικής μεθόδου και τη σύνθεση του μεσοπορώδους οξειδίου στην παρουσία οργανικών μητρών αυτό κατέστη δυνατό.

Υπάρχουν πολλές αναφορές για τον έλεγχο της δομής, της υφής και γενικά του πορώδους του οξειδίου του δημητρίου με αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης και ασβέστωσης και με τη χρήση προσμίξεων με ιόντα αλκαλίων, αλκαλικών γαιών ή λανθανιδών. Οι προσμίξεις αλλοιώνουν τη κρυσταλλική δομή του στερεού και τη συσσωμάτωση και σε πολλές περιπτώσεις εισάγουν νέες φάσεις ή μικροφάσεις όπως στην περίπτωση του μικτού οξειδίου ScO_3 - CeO_2 [91]. Η μη στοιχειομετρική σύνθεση του στερεού έχει σημαντικές επιπτώσεις πάνω στην επιφανειακή χημεία του, δηλαδή την φύση των επιφανειακών ομάδων και τη δραστηρότητα τους. Η ενσωμάτωση των μετάλλων στο πλέγμα του CeO_2 βελτιώνει τη δραστηρότητα των καταλυτών αυτών [92] αλλά στις πλείστες περιπτώσεις η ειδική επιφάνεια των στερεών που προκύπτουν είναι μειωμένη σε σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν μελέτες που δείχνουν ότι το εμπλουτισμένο CeO_2 με λανθανίδια όπως Pr ή Sm παρουσιάζει καταλυτικές ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές των καταλυτών ευγενών μετάλλων [93]. Αναφέρθηκε επίσης στη βιβλιογραφία η μελέτη του μικτού οξειδίου με La με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης [94].

Οι Zheng *et al* [95] έχουν συνθέσει μικτά οξειδία CuO-CeO_2 με την υδροθερμική μέθοδο χρησιμοποιώντας σαν διαλύτη τη μεθανόλη και πρόδρομη ένωση το $\text{Ce}(\text{NO})_3$ σε συνδυασμό με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Το μικτό οξείδιο παρουσίασε μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με αυτό του καθαρού οξειδίου του

δημητρίου και του οξειδίου του χαλκού [96-97]. Οι Kamruddin *et al* [98] έχουν συνθέσει οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιώντας αιθανόλη σαν διαλύτη και διεθυλαμίνη. Τα νανοσωματίδια που συνθέτονται από υδρολυτικές διεργασίες έχουν υδροξύλια στην επιφάνεια τους τα οποία τείνουν να δημιουργούν συσσωματώματα λόγω των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των σωματιδίων. Επομένως αντικατέστησαν τις υδροξυλομάδες με άλλες δραστικές ομάδες χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες προσπαθώντας να μειώσουν τα συσσωματώματα που δημιουργούνται από την παρουσία του νερού.

Στόχος γενικά όλων των συνθέσεων του CeO_2 που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι γενικά η σύνθεση στερεών με μη συσσωματωμένα σωματίδια, με στενή και ελεγχόμενη κατανομή του μεγέθους των πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Με την ένταξη του τρισθενούς ιόντος του Pr δημιουργούνται ομοιόμορφα μη συσσωματωμένα σωματίδια (12 nm) με μεγάλη ειδική επιφάνεια ($100 \text{ m}^2/\text{g}$). Η σύνθεση των μικτών οξειδίων με Pr έγινε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης χρησιμοποιώντας εξαμεθυλαμίνη για την ομοιογενή καταβύθιση. Η αλκαλική συγκαταβύθιση με εξαμεθυλαμίνη (HMTA) σε προηγούμενες έρευνες έδειξε τη δημιουργία νανοσωματιδίων του δημητρίου που ήταν σε μεγάλο βαθμό συσσωματωμένα [13]. Με την ένταξη όμως του τρισθενούς ιόντος του Pr παρατηρήθηκε στενή κατανομή του μεγέθους των πόρων με συγκεκριμένο σχήμα σωματιδίων και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η μέγιστη περιεκτικότητα Pr που μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα αντιστοιχεί σε αναλογία Pr/Ce ίση με 0.2. Η οξειδωτική κατάσταση των ιόντων του Pr καθότι τρισθενής προκαλεί διαστολή της μοναδιαίας κυψελίδας [99].

Έχει μελετηθεί επίσης η ένταξη του ιόντος του Pr στο οξείδιο του δημητρίου μετά από αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία. Διαφοροποιήθηκε η συγκέντρωση του Pr ώστε να μελετηθεί η επίδραση στην σύνθεση και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του Pr στα δείγματα μέχρι 12% η επιφάνεια μειώνεται σταδιακά και στη συνέχεια αυξάνεται για μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Αυτό οφείλεται στο ότι δημιουργούνται μικροφάσεις οξειδίου Pr μέσα στους μεσοπόρους του οξειδίου του δημητρίου. Είναι προφανές ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του Pr στα δείγματα έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή διαμόρφωση των επιφανειακών ιδιοτήτων του CeO_2 . Επιφανειακές αλλαγές λόγω παρουσίας ξένων ιόντων σε κρυσταλλικό πλέγμα CeO_2 έχουν προβλεφθεί θεωρητικά από τους Catlow, Parker *et al* [100].

Ανάλογο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στο σύστημα Ca- CeO_2 όπου το Ca ενσωματώνεται στο πλέγμα του CeO_2 μέχρι 20% σε ατομική αναλογία και πέρα από αυτό το όριο σχηματίζει ξεχωριστές φάσεις CaO [101-102]. Τα μικτά οξείδια δημητρίου με ασβέστιο έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης με αραιό

διάλυμα αμμωνίας. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί μετά από τη μελέτη των συστημάτων αυτών τα υλικά είναι μεσοπορώδη. Το μεσοπορώδες των στερεών αυτών δεν είναι ενδοκρυσταλλικό όπως το πορώδες των ζεολίθων, αλλά εξαρτάται από τον τρόπο που γίνεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων. Αυτό εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες της σύνθεσης όπως το pH, τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου και τη θερμοκρασία ασβέστωσης. Η ειδική επιφάνεια των μικτών οξειδίων με ασβέστιο είναι πιο χαμηλή από του καθαρού οξειδίου του δημητρίου παρόλο που στη δομή δεν γίνεται παραμόρφωση [103].

Σύνθεση μικτών οξειδίων δημητρίου με ασβέστιο αναφέρεται στην βιβλιογραφία [104-106] ότι έχει γίνει με αλκαλική συγκαταβύθιση με υδροξείδιο του αμμωνίου σαν βάση και χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ ώστε το τελικό προϊόν να περιέχει 2 moles οξέος ανά mol κατιόντος. Η μελέτη της δομής, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ όπου $x=0-0.35$ έδειξε ότι τα φάσματα περίθλασης XRD είναι ταυτόσημα με αυτά του καθαρού οξειδίου του δημητρίου και έχουν την δομή του φθορίτη. Η ενσωμάτωση του CaO στο πλέγμα αποδεικνύεται από την αύξηση του όγκου της κυψελίδας όταν $x < 2$ ενώ για μεγαλύτερες τιμές παραμένει σταθερή. Η σταθερή τιμή των παραμέτρων του πλέγματος για $0.2 < x < 0.35$ αποδεικνύει ότι η διαλυτότητα του ασβεστίου βρίσκεται μεταξύ των τιμών αυτών. Επίσης τα φάσματα περίθλασης σε αυξανόμενες θερμοκρασίες δεν έδειξαν αλλαγή φάσης μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ [107].

Η πρωτοτυπία στην παρούσα ερευνητική εργασία έγκειται στο ότι τα μικτά οξείδια του δημητρίου με το ιόν του ασβεστίου έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία οργανικής μήτρας και συγκεκριμένα του χουμικού οξέος με δύο μεθόδους σύνθεσης, την αλκαλική συγκαταβύθιση και την υδροθερμική.

Με τη χρήση μαγνησίου τα φαινόμενα που παρατηρούνται δεν είναι ίδια. Η συσσωμάτωση του Mg στο οξείδιο του δημητρίου δεν είναι εφικτή και ακόμα από την περιεκτικότητα 3% παρατηρούνται κορυφές στα φάσματα που υποδηλώνουν την ύπαρξη του. Αυτό υποδεικνύει ότι το μαγνήσιο δεν συσσωματώνεται στη δομή αλλά μάλλον κατακάθεται στην επιφάνεια του γι' αυτό και παρουσιάζονται αυξημένες επιφάνειες BET [108].

Με την προσθήκη ιόντων από την ομάδα των αλκαλίων τα πρώτα εμφανή αποτελέσματα σχετικά με την επιφάνεια των οξειδίων αυτών είναι ότι η προσθήκη των μονοσθενών ιόντων (Cs^+ , Na^+ , Li^+) στο οξείδιο του δημητρίου επιφέρει μια σημαντική μείωση στην επιφάνεια όπως επίσης και στον όγκο των πόρων αυξάνοντας την περιεκτικότητα του μονοσθενούς ιόντος. Στην περίπτωση του Na^+ από την μικρότερη

ατομική αναλογία γίνεται πλήρης καταστροφή του πορώδους. Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μερική πρόσληψη των πρόσθετων ιόντων μέσα στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου καταλήγοντας έτσι σε φάση με αρνητικό φορτίο. Το φορτίο αυτό εξισώνεται από αριθμό κατιόντων τα οποία είναι ελεύθερα. Το φορτίο του πλέγματος και ο αριθμός των ελεύθερων ιόντων αλλάζει με το ποσοστό αλκαλίου, επηρεάζοντας τη συσσωμάτωση και άρα το εμβαδόν της επιφάνειας [109].

Οξείδια του δημητρίου με υψηλή ειδική επιφάνεια έχουν παρασκευασθεί χρησιμοποιώντας μέταλλα μετάπτωσης και λανθανίδες με σκοπό τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων του αυξάνοντας τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του και την υφή του, όπως επίσης και την αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου [110]. Σε πολλές περιπτώσεις αυτή η αποτελεσματικότητα του οξειδίου του δημητρίου σαν καταλύτης ελαττώνεται σε αυξημένες θερμοκρασίες εξαιτίας της συσσωμάτωσης και της μείωσης του εμβαδού της επιφάνειας. Στην παρούσα ερευνητική εργασία αναφέρεται για πρώτη φορά η μελέτη της σύνθεσης του μικτού οξειδίου του δημητρίου με ευρώπιο στην παρουσία του χουμικού οξέος το οποίο διαδραματίζει το ρόλο της οργανικής μήτρας.

Το χουμικό οξύ, το οποίο είναι ένα υλικό το οποίο έχει προσελκύσει αρκετό πρόσφατο ενδιαφέρον και είναι εύκολα διαθέσιμο έχει χρησιμοποιηθεί για πρώτη φορά σαν οργανική μήτρα για τη σύνθεση του μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου. Η σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου στην παρουσία του HA έχει οδηγήσει σε υψηλότερες επιφάνειες BET και όγκο των πόρων από τις υψηλότερες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία όπως επίσης και σε αυξημένη οξύτητα.

Η σύνθεση της μεσοπορώδους σίλικας το 1991 από επιστήμονες της Mobil Oil ήταν το έναυσμα για την σύνθεση υλικών με υψηλή ειδική επιφάνεια [111]. Η χρήση των τασιενεργών σαν οργανικές μήτρες ώστε να δημιουργήσουν μια κανονική τρισδιάστατη διάταξη μικυλίων αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με τάξη στη δομή. Αυτά έγιναν γνωστά σαν MCM's (Mobil Composition of Matter) ή MMS's (Mesoporous Molecular Sieves). Χρησιμοποιώντας παρόμοια συνθετική πορεία ένας μεγάλος αριθμός οξειδίων με μεσοπορώδη δομή έχουν παρασκευασθεί επιτυχώς. Ανάμεσα σ'αυτά περιλαμβάνονται το οξείδιο του τιτανίου, ζirkονίου, δημητρίου, αλουμινίου, μαγγανίου και κασσιτέρου [112-121].

Οι συνθέσεις αυτές επεκτάθηκαν σε ένα μεγάλο αριθμό των μετάλλων μετάπτωσης και οξειδίων χρησιμοποιώντας διάφορα τασιενεργά και ανόργανες πρόδρομες ενώσεις με διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης [122-124]. Διαφέροντας από τις παραδοσιακές συνθέσεις το οξείδιο του δημητρίου που παρασκευάζεται στην παρουσία τασιενεργού παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια και μεσοπορώδη δομή [125-126]. Το μεσοπορώδες

υπόστρωμα του οξειδίου του δημητρίου δημιουργεί καλή διασπορά των σωματιδίων των μετάλλων στην επιφάνεια του με αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Οι Terribile *et al.* χρησιμοποίησαν τασιενεργές ενώσεις με στόχο την παρασκευή μεσοπορώδων υλικών $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$. Συγκεκριμένα μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών σύνθεσης των μικτών οξειδίων $\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ στη σταθερότητα της επιφάνειας με τη σύγκριση δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της συγκαταβύθισης παρουσία τασιενεργών. Παρόλο που παρουσία τασιενεργών επιτεύχθηκαν υλικά με ψηλές ειδικές επιφάνειες παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της επιφάνειας μετά από πύρωση σε ψηλές θερμοκρασίες. Η μετατροπή του CO πάνω σε Pd/CeO₂ που έχει παρασκευασθεί με τασιενεργό σαν οργανική μήτρα είναι πάντοτε μεγαλύτερη από το Pd/ CeO₂ που έχει παρασκευασθεί με μέθοδο καταβύθισης. Αυτό προκύπτει από την μεγαλύτερη επιφάνεια και την καλύτερη διασπορά μετάλλων [125]. Η καταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του NO και την οξείδωση του CO είναι πολύ ψηλή [127]. Έχει αναφερθεί επίσης στη βιβλιογραφία η σύνθεση του μεσοπορώδους Pd/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O₂ με σφάλματα στη δομή χρησιμοποιώντας C₁₇H₃₈NBr σαν τασιενεργό. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων εξαρτάται από την ένταξη του τασιενεργού στο στερεό δίκτυο και τη θερμοκρασία πύρωσης [128]. Η σύνθεση μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου χωρίς τάξη στη δομή, δηλαδή χωρίς να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους και της κατεύθυνσης των πόρων έχει ήδη αναφερθεί. Το οργανικό σύνθετο πριν την πύρωση παρουσίασε μια άτακτη δομή όπως και μετά την πύρωση με την απομάκρυνση του τασιενεργού [129]. Η απομάκρυνση του τασιενεργού με ελεγχόμενο τρόπο δημιουργεί υλικά με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων.

Όταν χρησιμοποιήθηκε η hexadecylamine σαν οργανική μήτρα με πρόδρομη ένωση το οξικό δημήτριο αναφέρθηκε στην βιβλιογραφία ότι το οξείδιο του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί δεν παρουσίασε μόνο ψηλή επιφάνεια αλλά και τάξη στη δομή με παράλληλη κατεύθυνση των πόρων μετά την απομάκρυνση του τασιενεργού [130]. Άλλα τασιενεργά που χρησιμοποιήθηκαν σαν οργανικές μήτρες και αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι το Pluronic 123 το οποίο είναι ουδέτερο τασιενεργό [60] και το CTACl το οποίο είναι κατιοντικό τασιενεργό [127]. Οι J. S. Lee *et al* [131] σύνθεσαν σωματίδια οξειδίου του δημητρίου με σφαιρική μορφολογία χρησιμοποιώντας νιτρικό δημήτριο σαν πρόδρομη ένωση, NaOH σαν βάση και το Span 80 σαν τασιενεργό.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία χρησιμοποιήθηκε το κατιοντικό τασιενεργό CTAB και για πρώτη φορά παρασκευάζεται το μικτό οξείδιο δημητρίου με το ιόν του Eu(III) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Έχει επίσης παρασκευασθεί και το μικτό οξείδιο ευρωπαϊού-δημητρίου χωρίς την παρουσία οργανικής μήτρας για σκοπούς σύγκρισης.

Το παρόν διδακτορικό χωρίζεται σε 5 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια μικρή εισαγωγή για τα σκοπό της ερευνητικής αυτής εργασίας και για τα ερωτήματα που επιχειρεί ν' απαντήσει. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσεται το θεωρητικό τμήμα της εργασίας. Καλύπτεται μια βασική άποψη της θεωρίας της προσρόφησης και γενικά όλων των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης γίνεται αναφορά στο οξείδιο του δημητρίου και στις ιδιότητες του όπως και γενικά περί κατάλυσης. Λόγω του ότι χρησιμοποιήθηκαν τασιενεργά μόρια σαν μήτρες σ' αυτή την ερευνητική εργασία αναπτύσσονται κάποια στοιχεία για τα διαγράμματα φάσεων τους. Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται οι μέθοδοι σύνθεσης και η περιγραφή των υπό μελέτη δειγμάτων όπως και οι συνθήκες παρασκευής τους. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα και η συζήτηση τους και στο πέμπτο τα γενικά συμπεράσματα.

Βιβλιογραφία

1. D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg and G. Dolcetti, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2676.
2. T. Bunluesin, R. J. Gorte and G.W. Graham, *Applied Catal. B- Environmetal*, 15 (1998) 107.
3. V. P. Zhdanov and B. Kasemo, *Applied Surface Science*, 135 (1998) 297.
4. G.J.K. Acres, in “Perspectives in Catalysis”, (Eds J.M. Thomas and K.I. Zamaraev) Blackwell Scientific Publications, London, (1992).
5. J.G. Nunan, H.J. Robota, M.J. Cohn and S.A. Bradley, *J.Catal.*, 133 (1992) 309.
6. W. Chen, F. Li, J. Yu, *Materials Letters* 60 (2006) 57-62.
7. G. Zhang, M. Liu, *J. Mater., Sci.* 34 (13) (1999) 3213.
8. D. Terribile, A. Trovarelli, C.de Leitenburg, and G. Dolcetti, *Chem. Mater.* 9, 2676-2678 (1997).
9. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
10. D. M. Lyons, K.M. Ryan and M. A. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12, 1207-1212 (2001).
11. S. Somiya, T. Akiba, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
12. M. P. Kapoor et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 565-572.
13. G. A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 1977.
14. J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today*, 50 (1999).
15. J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419.
16. F. Zamar, A. Trovarelli, C. Leitenburg, G. Dolcetti, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1283.
17. K. Eguchi, N.Akasaka, H.Mitsuyasu, Y.Nonaka, *Solid State Ionics* 135 (2000) 589.
18. A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. M Ferrari, T. Manfredini *Mat. Research Bulletin* 41 (2006) 38-44.
19. S. Somiya, T. Akiba, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
20. S. Somiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishinuma, T. Kumaki in J. A. Pask, A. Evans (Eds), *Microstructure*, Plenum Press, New York, (1986).
21. T. Tsukada, S. Venigalla, A.A. Morrone, J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (5) (1999) 1169.
22. S. Komarneni, R. Roy, Q.H. Li, *Mater. Res. Bull.* 27 (12) (1992) 1393.

23. S. Komarneni, in: J. Singh, S.M. Copley (Eds.) *Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials*, The Minerals, Metals and Mat. Society, Warrendale, PA, (1995) 103-107.
24. S. Komarneni, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(11) (1998) 3041.
25. F. Bondioli, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, S. Komarneni, in: M. Willert-Porada (Ed), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer-Verlag, Berlin in the press.
26. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, *J.Am.Ceram. Soc.* 84 (11) (2001) 2728.
27. F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, A.M. Ferrari, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.M. Rodriguez, *J.Am.Ceram. Soc.* 88 (3) (2005) 633-638.
28. M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Comp.* 193 (1993) 73.
29. M.Y. Sinev, G. W. Graham, L.P. Haack, M. Shelef, *J. Mater. Res.* 11(1996) 1960.
30. C. E. Hori, A. Brenner, K. Y. S. Ng, K.M. Rahmoeller, D. Belton, *Catal. Today* 50 (1999) 299.
31. C. Bozo, F. Gaillard, N. Guilhaume, *Appl. Catal. A: Gen.* 220 (2001) 69.
32. A. Gavanas, J.A. Darr, E. Lester, M. Poliakov, *Chem. Commun.* (2000) 901.
33. M. Hirano, T. Miwa, M. Inagaki, *J. Solid State Chem.* 158 (2001) 112.
34. A. P. Oliviera, M. L. Torem, *Powder Technol.* 119 (2001) 181.
35. D. Terribile, A. Trovarelli, L. Lorca, C. Leitenburg, G. Dolceti, *Catal. Today* 43 (1998) 79.
36. M. P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsamura, *Microporous Mesop Mat.* 44(2001) 565.
37. L.X. Yin, Y. Q. Wang, G. S. Pang, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 78.
38. D. Barreca, G.A. Battiston, U. Casellato, R. Gerbasi, E. Roncari, E. Tondello, P. Zanella, *J. Phys. IV* 11 (2001) 453.
39. T. Masui, K. Fujiwara, Y. M. Peng, T. Sakata, K. Mashida, H. Mori, G. Adachi, *J. Alloys, Comp.* 269 (1998).
40. K. Takatori, T. Tani, N. Watanabe, N. Kamiya, *J. Nanopart. Res.* 1 (1999) 197.
41. L.F. Chen, G. Gonzalez, J.A.Wang, L.E. Norena, A. Toledo, S. Castillo, M. Moran-Pineda *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005) 319.
42. C. K. Narula, L. Haack, W. Chun, H.W.Jen, G.W. Graham, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3634.
43. S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Today* 50 (1999) 261.

44. T. B. Nguyen, J.P. Deloume, V. Perrichon, *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 273.
45. K.S. Kumar, T. Mathews, *J. Alloys, Comp.* 391 (2005) 117.
46. T. Mashui, Y.M. Peng, K. Mashida, G. Adachi, *Chem. Mater.* 10 (1998) 4005.
47. K. Otsuka, Y. Wang, M. Nakamura, *Appl. Catal. A : Gen.* 183 (1999) 317.
48. P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kaspar, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 171 (1997) 160.
49. A. L. Quinelato, E. Longo, L.A. Perazoli, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1077.
50. A. L. Quinelato, E. Longo, E.R. Leite, M.I.B. Bernardi, J.A. Varela, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3825.
51. M. Inoue, K. Sato, T. Nakamura, T. Inui, *Catal. Lett.* 65 (2000) 79.
52. H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today*, 63 (2000) 237.
53. Y.C. Zhou, M.N. Rahman, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1680-1683.
54. P. Lein, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583.
55. Y. Zhou, R. J. Philips, J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (4) (1995) 981-985.
56. M.M.A. Sekar, S.S. Manoharan, K.C. Patil, *J. Mater. Sci., Lett.* 9 (1990) 1205-1206.
57. R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 2711.
58. J. Guang Li, T. Igegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (9) (2002) 2376-2378.
59. S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (12) (1997) 3221.
60. M. Yashima, S. Kobayashi, T. Yashui, *Solid State Ionics* 117 (2006) 211-215.
61. D. Zhao, E. Han, X. Wu, H. Guan *Mater. Letter* (2006) in the press.
62. H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today*, 63 (2000) 237.
63. S. Matsumoto, *Catal. Today*, 90 (2004) 183.
64. K.R. Muske, J.C.P. Jones, *J. C. Process Control* 16 (2006).
65. A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci., Eng.* 38 (1996) 439.
66. Ch. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Marie, R. Roche, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 153.
67. K. R. Krause, P. Schabes-Retchkiman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* 134 (1992) 204.
68. G. W. Graham, H. W. Jen, R.W. McCabe, *J. Catal.* 182 (1999) 228
69. M. Thammachat, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2000) 53.

70. Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1099.
71. G. W. Graham, H.W. Jen, R. W. McCabe, A.M. Straccia, L.P. Hack, *Catal. Lett.* 67 (2000) 99.
72. H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.
73. P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, *Appl. Catal.: Environ.* 22 (1999) L11-L14.
74. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl.Catal.B: Environ.* 31 (2001) 39.
75. J.A. Wang, M. A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda, *J.Sol-gel Sci. Techol.* 26 (2003) 879.
76. P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V.Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
77. J.S. Lee, T. Matsubara, T. Sei, T. Tsuchiya, *Mater. Sci.* 32 (1997) 5249-5256
78. R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K.Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2711-2721.
79. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C.D. Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* 178 (1998) 299-308.
80. K.Konstantinov, I. Stambolova, P. Peshev, B. Darriet, S. Vassilev, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 277-280.
81. B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Mater. Chem. and Phys.* (2005) in the Press.
82. J.A. Wang, M. A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda, *J.Sol-gel Sci. Techol.* 26 (2003) 879.
83. J.S. Lee, J. S. Lee, S. C. Choi, *Mat. Let.* 59 395-398 (2005).
84. K. M.S. Khalil, L. A. Elkabee, B. Murphy, *J. of Colloid and Inter. Sci.* 287 (2005) 534-541.
85. A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, V. Ballesteros, L.N.Salamanca, J.C. Contesa, C.Otero and J. Soria, *Langmuir*, 15, 4796, (1999).
86. M. Thammachat, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2000) 53.
87. M. Pijolat, C.Janvier, F. Valdivieso, M. Soustelle, C. Zing, *J. Eur. Ceram. Soc.*18(1998) 1331.
88. A.Hartridge, A.K.Bhattacharya / *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 441-448.
89. C. Agrafiotis et al. / *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 15-25.

90. J. A. Montoya et al. /Catalysis Today 63 (2000) 71-85.
91. Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, Mater. Lett. 59 (2005) 2579-2582.
92. M.Y. Sinev, G.W. Graham, L.P, Haack, M. Shelef, J. Mater Res. 11: 1960, (1996).
93. P. G. Harrison, W. Azelee, A.T. Mubarak, C. Bailey, W. Daniel, Studies in Surface Science and Catalysis, 116, 496, (1998).
94. E. Suda, B. Pacaud, M. Mori, J. Of Alloys and Comp, 408-412 (2006) 1161-1164.
95. X. Zheng, S. Wang, X. Wang, S. Wu, Mater. Let. 59 (2005) 2769-2773.
96. X. Zheng, S. Wu, S. P.Wang, S. R.Wang, S.M. Zhang, W.P. Huang, Appl. Catal., A. Gen.283 (2005) 217.
97. D. Zhao, E. Han, X. Wu, H. Guan Mater. Letter (2006) in the press.
98. M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, R. Nithya, G. Mangamma, A.K. Tyagi, B. Raj, Powder Technology 161(2006) 145-149.
99. T.C. Rojas, M. Ocana / Scripta Materialia 46 (2002) 655-660.
100. T.X.T. Sayle, S.C. Parker. And C.R.A Catlow, J.Phys. Chem., 98, 13625, (1994).
101. H. Arai, T. Kunasaki, Y. Shimizu and T. Seiyama, Solid State Ionics, 20, 241, (1986).
102. R.N. Blumenthal, F.S. Bruguer, and J.E. Garnier, J. Electrochem. Soc., 120, 1230, (1973).
103. Ηλιώτου Κ., Χαρακτηρισμός Επιφανειακών Ιδιοτήτων των μικτών οξειδίων CaO/CeO₂, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, (1998).
104. A.M. El-Toni, S. Yin, S. Yabe, T. Sato, Mater. Res Bulletin 40 (2005) 1059-1064.
105. C. Peng, Y. N. Liu, Y.X. Zheng, Mat. Chem. and Physics 82 (2003) 509-514.
106. B. Zhu, X. Liu, M. Sun, S. Ji, J. Sun, Solid State Sciences 5 (2003) 1127-1134.
107. C. Peng, Y.N. Liu, Y.X. Zheng Material Chem. and Physics 82, 509-514, (2003).
108. Πιττάκη Μ., Παρασκευή και Μελέτη Επιφανειακών Ιδιοτήτων μικτών οξειδίων Mg/CeO₂, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, (1998).
109. Κυριάκου Γ., Παρασκευή και Μελέτη Επιφανειακών Ιδιοτήτων Μικτών Οξειδίων Cs, Li, Na/ CeO₂, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Παν.Κύπρου, (1999).
110. F. Fally, V. Perrichon, H. Vidal, J. Kaspar, G. Blanco, J. M. Pintado, S. Bernal, G. Colon, M. Daturi and J. C. Lavalley, Catal. Today, 59, 373, (2000).
111. C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature, 395, 710, (1992).

- 112.S. Komarneni, in: J. Singh, S.M. Copley (Eds.) *Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials*, The Minerals, Metals and Mat. Society, Warrendale, PA, (1995) 103-107.
113. S. Komarneni, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(11) (1998) 3041.
114. F. Bondioli, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, S. Komarneni, in: M. Willert-Porada (Ed), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer-Verlag, Berlin in the press.
115. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, *J.Am.Ceram. Soc.* 84 (11) (2001) 2728.
116. F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, A.M. Ferrari, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.M. Rodriguez, *J.Am.Ceram. Soc.* 88 (3) (2005) 633-638.
117. M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, R. Nithya, G. Mangamma, A.K. Tyagi, B. Raj, *Powder Technology* 161(2006) 145-149.
118. J.S. Lee, J. S. Lee, S. C. Choi, *Mat. Let.* 59 395-398 (2005).
119. K. M.S. Khalil, L.A. Elkabee, B. Murphy, *J. Of Colloid and Inter. Sci.* 287 (2005) 534-541.
120. M. Yashima, S. Kobayashi, T. Yashui, *Solid State Ionics* 117 (2006) 211-215.
121. W. Chen, F. Li, J. Yu, *Materials Letters* 60 (2006) 57-62.
- 122.A. Sayari, *Microprorus Mater.*, 12, 149, (1997).
- 123.D. Yang, D.Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Nature*, 396, 152, (1998).
- 124.J. Y. Zheng, J. B. Pang, K. Y. Qiu and Y. Wei, *Microporous Mesoporous Mater.*, 49, 189, (2001).
- 125.J. A. Wang, J. M. Dominguez, J.A. Montoya, S. Castillo, M. Moran-Pieda, X. Bohkimi, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4676.
- 126.S. Velu, M.P. Kapoor, S. Ingaki, K. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 317.
- 127.J. H. Zhang, Y.Q. Yang, J. M. Shen, J.A. Wang, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 237 (2005) 182-190.
- 128.A.Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci., Eng.* 38 (1996) 439.
- 129.D. Terrible, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 43 79-88 (1998).
- 130.D. M. Lyons, K.M. Ryan and M. A. Morris, *J. Mater. Chem.*, (2002), 12 (4),1207-1212.
- 131.J.S. Lee, J. S. Lee, S. C. Choi, *Mat. Let.* 59 395-398 (2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Γενικά για την Προσρόφηση

Οι καθαρές στερεές επιφάνειες έχουν την ικανότητα σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό να συγκρατούν ή να προσροφούν (adsorb) ξένα σώματα και να συμπεριφέρονται ως προσροφητικά μέσα. Τα ξένα σώματα ή οι προσροφούμενες ουσίες μπορεί να είναι είτε αέρια ή διαλυμένα μόρια ή ιόντα σε μίγματα υγρών. Τα ξένα σώματα μπορεί να συγκρατούνται ομοιόμορφα όχι μόνο από την επιφάνεια, αλλά και από όλο τον όγκο του στερεού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ρόφηση, (sorption). Η μελέτη της προσρόφησης (adsorption) των αερίων από τα στερεά είναι ένας από τους παλαιότερους κλάδους της Φυσικής και της Χημείας. Βασικές αρχές της προσρόφησης ήταν ήδη γνωστές από τις αρχές του περασμένου αιώνα. Σαν φαινόμενο η προσρόφηση είναι κεφαλαιώδους σημασίας σε διαδικασίες όπως η σταθεροποίηση μικροετερογενών συστημάτων, η θρόμβωση και η πέψη κολλοειδών, η ετερογενής κατάλυση, η χρωματογραφία και ο χαρακτηρισμός των πορωδών υλικών [1].

Σε μια στερεά επιφάνεια οι περιοχές των επιφανειακών ανωμαλιών είναι τα βασικά κέντρα εμφάνισης ακόρεστων δυνάμεων δηλαδή τα ενεργά κέντρα. Το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά την προσρόφηση αερίων και ατμών από στερεά μπορεί να είναι δυνάμεις Van der Waals ή ισχυρότερες ειδικές δυνάμεις ανάλογες των δυνάμεων που δρουν κατά το σχηματισμό χημικών δεσμών. Οι πρώτες δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τη φυσική προσρόφηση ενώ οι δεύτερες για τη χημική προσρόφηση.

Στη φυσική προσρόφηση το προσροφητικό μέσο μπορεί να είναι οποιοδήποτε στερεό και προσροφούμενες ουσίες μπορούν να είναι όλα τα αέρια κάτω από το κρίσιμο σημείο. Απαιτεί γενικά μικρές θερμοκρασίες, ενώ η θερμότητα προσρόφησης είναι μικρή περίπου ίση με $\Delta H_{υγρ}$ πάντα εξώθερμη. Η ταχύτητα προσρόφησης είναι μεγάλη και η ενέργεια ενεργοποίησης μικρή. Μπορεί να γίνει πολυστρωματική προσρόφηση και είναι πάντα αντιστρεπτή. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθος της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια που πρόκειται να προσροφηθούν να υγροποιηθούν και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών. Στην χημική προσρόφηση μόνο μερικά στερεά μπορούν να είναι προσροφητικά και σαν προσροφούμενα μόνο μερικά χημικώς δραστικά αέρια. Γενικά απαιτούνται μεγάλες θερμοκρασίες και η θερμότητα προσροφήσεως είναι μεγάλη και περίπου ίση με την ενθαλπία της αντίδρασης. Μπορεί να είναι ενεργοποιημένη διεργασία ή μη. Όσον αφορά

την κάλυψη της επιφάνειας μπορεί να είναι μονοστρωματική ή και λιγότερο και συχνά είναι μη αντιστρεπτή.

Η σπουδαιότητα της φυσικής προσρόφησης έγκειται στο ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για προσδιορισμό της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων. Η χημική προσρόφηση χρησιμεύει στον προσδιορισμό της επιφανειακής συγκέντρωσης, της ταχύτητας προσρόφησης και εκρόφησης, στον υπολογισμό των ενεργών κέντρων και την επεξεργασία κινητικών επιφανειακών αντιδράσεων.

Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου σ' ένα στερεό εξαρτάται αφενός από τη φύση, την παρασκευή και την κατεργασία του προσροφητή, και αφετέρου από τη φύση, τη θερμοκρασία και την πίεση του αερίου. Η προσρόφηση ενός αερίου σε ένα στερεό αυξάνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι συνέπεια της αρχής του Le Chatelier αφού η προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διεργασία. Το τελευταίο διαπιστώνεται πειραματικά και ερμηνεύεται θεωρητικά από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική γιατί στη μετάβαση της ουσίας από την αέρια στην προσροφημένη κατάσταση μειώνονται οι βαθμοί ελευθερίας της. Επειδή ο όρος $-T\Delta S$ είναι θετικός χρειάζεται αρνητική τιμή του ΔH για να καταστήσει αρνητικό το ΔG και να γίνει αυθόρμητα η προσρόφηση. Επίσης η προσρόφηση σε μια θερμοκρασία και πίεση αυξάνεται με την αύξηση του σημείου ζέσεως ή της κρίσιμης θερμοκρασίας του αερίου.

2.1.1 Μέθοδος BET

Η βασική μέθοδος για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων ενός στερεού είναι η μέθοδος BET που πήρε το όνομα της από τους Brunauer, Emmett και Teller οι οποίοι ανέπτυξαν τη μέθοδο αυτή. Η μέθοδος είναι βασισμένη στη φυσική προσρόφηση ενός αερίου (συνήθως του αζώτου) στην επιφάνεια του στερεού. Εάν προσδιοριστούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έχει προσροφηθεί μια μονομοριακή στοιβάδα και η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο είναι γνωστή, τότε η ποσότητα του προσροφημένου αερίου δίνει την ειδική ολική επιφάνεια του στερεού σε m^2/g .

Σε μελέτες ογκομετρικής προσρόφησης το ποσό του αερίου που προσροφάται σε μια ορισμένη θερμοκρασία μετρείται ως συνάρτηση της πίεσης του αερίου σε ισορροπία με το στερεό. Λαμβάνονται διαδοχικά σημεία προσρόφησης με σταδιακή αύξηση της

πίεσης και η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου του αερίου συναρτήσει της σχετικής πίεσης P/P_0 δίνει τη γνωστή ισόθερμο BET.

Η ικανότητα των πορώδων υλικών να προσροφούν μεγάλες ποσότητες αερίων, ατόμων, μορίων, και ιόντων στις επιφάνειες τους ονομάζεται γενικά προσρόφηση. Η προσροφούσα φάση λέγεται προσροφητικό μέσο, ενώ η φάση η οποία προσροφάται λέγεται προσροφούμενη ουσία. Όταν τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων, των ιόντων, ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα απορρόφηση για να γίνεται διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης. Τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους [2]:

- α) μικροπόροι με εύρος μικρότερο από 2.0 nm.
- β) μεσοπόροι με άνοιγμα μεταξύ 2.0 και 50 nm.
- γ) μακροπόροι με άνοιγμα μεγαλύτερο από 50 nm.

Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ενός στερεού μπορεί να εκφρασθεί σαν:

$$\mathbf{n = f(p, T, gas, solid)} \quad (2.2)$$

Εάν το πείραμα γίνεται κάτω από ισοθερμικές συνθήκες τότε:

$$\mathbf{n = f(p)_{T, gas, solid}} \quad (2.3)$$

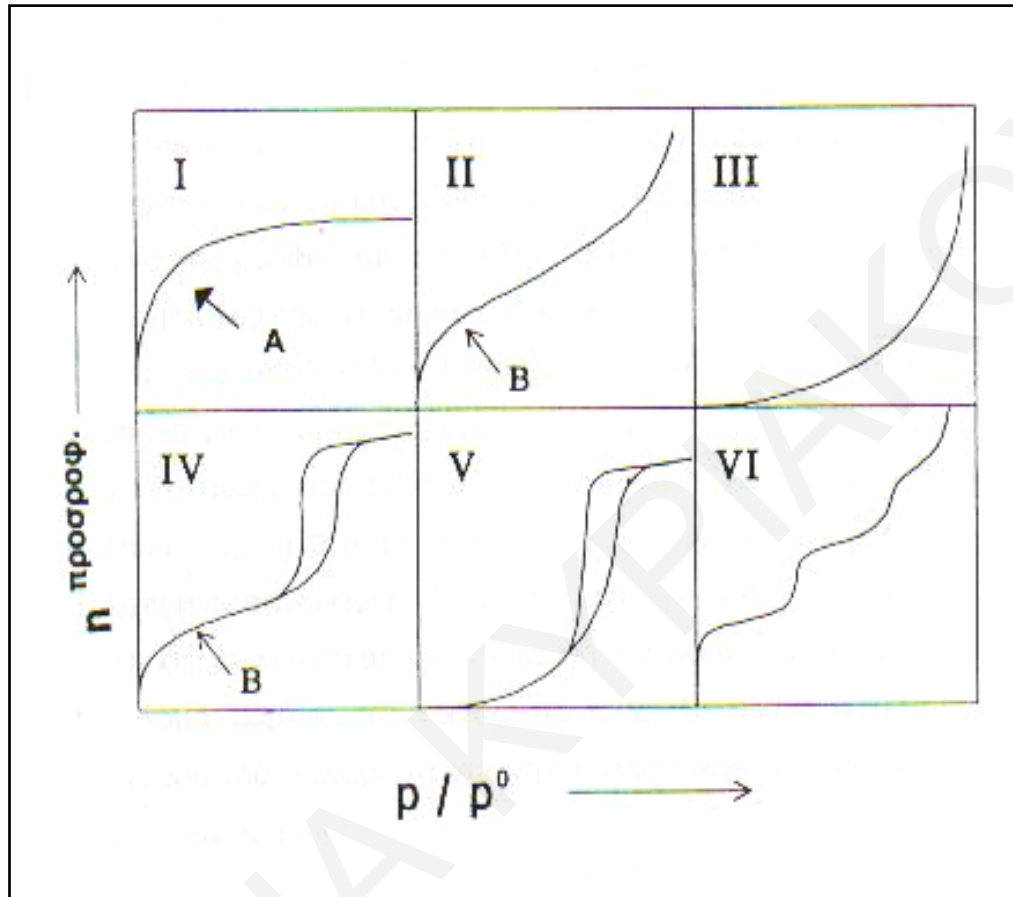
Αν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας ενός δεδομένου αερίου προσροφημένου σε κάποιο στερεό, ο εναλλακτικός και πιο χρήσιμος τύπος της πιο πάνω σχέσης είναι:

$$\mathbf{n = f(p/p^0)_{T, gas, solid}} \quad (2.4)$$

Όπου p είναι η πίεση και p^0 η πίεση κεκορεσμένου ατμού του προσροφητικού. Η εξίσωση αυτή δίνει την ισόθερμο προσρόφησης, δηλαδή την σχέση μεταξύ της ποσότητας του προσροφημένου αερίου/ουσίας και της πίεσης ή της σχετικής πίεσης [3].

Η μελέτη των στερεών με προσρόφηση είχε αναπτυχθεί θεωρητικά πρώτα από τον Langmuir [4], ο οποίος χρησιμοποίησε ένα απλό μοντέλο στερεάς επιφάνειας για να εξαγάγει θεωρητικώς μια εξίσωση για την ισόθερμο προσρόφησης, η οποία στηρίζεται στο πρότυπο ενός μονομοριακού στρώματος προσροφημένων μορίων. Οι Brunauer, Emmett, και Teller [5] αργότερα έδωσαν μια επέκταση της θεωρίας αυτής υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει απλώς μονομοριακό στρώμα προσρόφησης αλλά και πολυμοριακό όπου στην δεύτερη περίπτωση το αρχικό μονομοριακό στρώμα γίνεται υπόστρωμα για περαιτέρω προσροφήσεις. Η επέκταση της θεωρίας BET η οποία είναι γνωστή ως θεωρία BDDT [6]

είχε σαν αποτέλεσμα την ταξινόμηση των ισοθέμων προσρόφησης σε έξι είδη τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1.1. Μερικές ισόθερμοι έχουν βρόχους υστέρησης, το σχήμα των οποίων δίνει πληροφορίες για την πορώδη δομή του στερεού.



Σχήμα 2.1.1.: Ταξινόμηση των BDDT ισοθέμων προσρόφησης από την IUPAC.

Η πιο κοινώς αποδεκτή σχέση για το δυναμικό αλληλεπίδρασης $\Phi(z)$ ενός μορίου σε απόσταση z από την επιφάνεια του στερεού εκφράζεται ως ακολούθως [7]:

$$\Phi(Z) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} + \Phi_H \quad (2.5)$$

Όπου Φ_D = η ενέργεια αλληλεπίδρασης των ελκτικών δυνάμεων διασποράς

Φ_R = η ενέργεια των δυνάμεων απόθησης.

Φ_P = η ενέργεια αλληλεπίδρασης λόγω πολικότητας.

$\Phi_{F\mu}$ = η ενέργεια λόγω διπολικής ροπής.

Φ_{FQ} = η ενέργεια λόγω τετραπολικής ροπής.

Φ_H = η συνεισφορά ενέργειας από δεσμούς υδρογόνου.

Το μέγεθος της ενέργειας αλληλεπίδρασης προσδιορίζει το πόσο ισχυρή γίνεται η δέσμευση του προσροφημένου μορίου. Η βασικότερη και πιο εύχρηστη θεωρητική εξίσωση που μπορεί να περιγράψει τις διάφορες μορφές ισοθέρμων που έχουν παρατηρηθεί, όπως έχει αναφερθεί και πριν, είναι η BET. Οι Brunauer, Emmett, και Teller αφού ανέπτυξαν τη θεωρία φυσικής προσρόφησης πολλαπλών στιβάδων κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών. Η τελική εξίσωση που διαμορφώθηκε σε γραμμική μορφή για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας των στερεών είναι η εξής [8]:

$$p/(p^0-p)V = (1/V_m C) + (C-1)p/V_m C p^0 \quad (2.6)$$

Όπου V = ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P .

V_m = όγκος ροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστιβάδας

P^0 = τάση ατμών του αερίου στην θερμοκρασία του πειράματος.

C = σταθερά προσρόφησης συναρτήσει της θερμοκρασίας ρόφησης και λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης αερίου.

$$C = \exp(Q_p - Q_L)/RT \quad (2.7)$$

Q_p = θερμότητα ρόφησης της πρώτης στιβάδας (Kcal.mol^{-1})

Q_L = λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου (ισούται με τη θερμότητα προσρόφησης για όλες τις επόμενες στιβάδες (Kcal.mol^{-1}))

Εάν η εξίσωση BET ακολουθείται, τότε η γραφική παράσταση του $p/V(p^0-p)$ συναρτήσει της σχετικής πίεσης δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $S = (C-1)/V_m C$ και αποτέμνουσα $I = 1/CV_m$ βλ. Σχήμα 2.1.2. Από την κλίση και την αποτέμνουσα ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος δίνεται ως εξής:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (2.8)$$

Η ολική επιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

Ολική επιφάνεια (S_g) = Αριθμός των ροφημένων μορίων του μονοστρώματος x εμβαδόν του μορίου.

$$S_g = \left[\frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot a \quad (2.9)$$

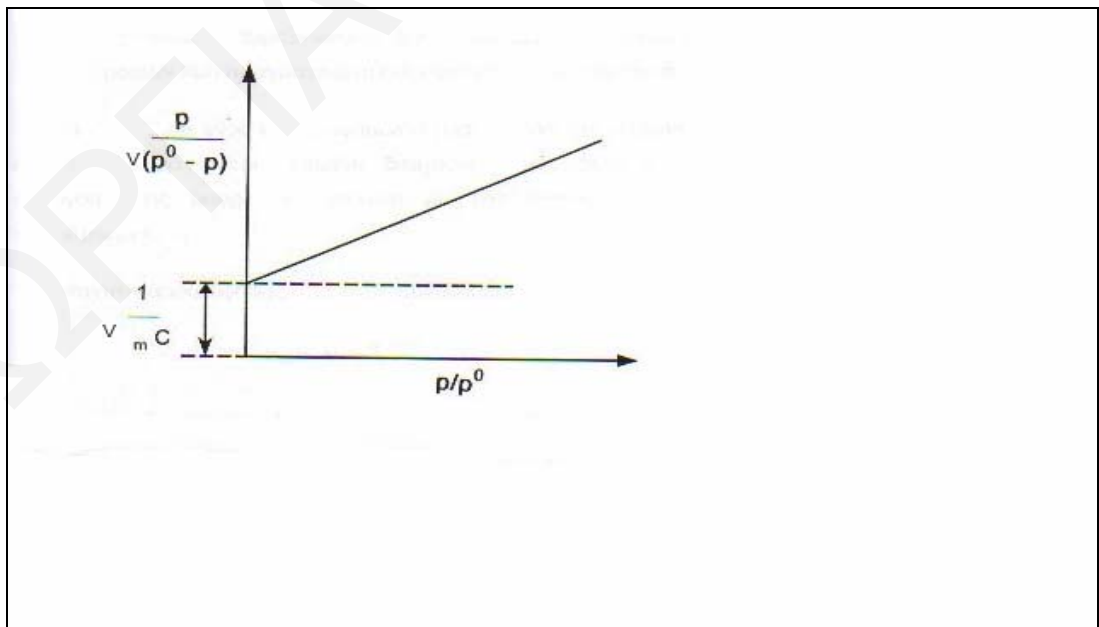
Όπου N_{AV} ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια /mol, V ο γραμμομοριακός όγκος αερίου STP , $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ και α η επιφάνεια προβολής του μορίου του αερίου $\text{cm}^2/\text{μόριο}$.

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{AV} \rho} \right] \quad (2.10)$$

όπου M το μοριακό βάρος του αερίου (g/gmol) και ρ η πυκνότητα του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος (g/cm^3). Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται άζωτο ο τύπος που δίνει την ολική ειδική επιφάνεια του στερεού δίνεται από τη σχέση:

$$S_g = 4.35 \times V_m \quad (2.11)$$

Η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου του αερίου συναρτήσει της σχετικής πίεσης δίνει την γνωστή ισόθερμο BET. Παρόλο που στην τεχνική μελετάται η προσρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0 έως 1 έχει βρεθεί ότι η εξίσωση ακολουθείται ικανοποιητικά μόνο στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0.05 μέχρι 0.3 [8,9]. Σε ψηλότερες σχετικές πιέσεις η εξίσωση BET υπερεκτιμά τον ειδικό όγκο του υπό μελέτη στερεού, ενώ σε χαμηλότερες σχετικές πιέσεις τον υποτιμά. Γι'αυτό το λόγο για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τιμές που αφορούν σχετικές πιέσεις στην περιοχή 0.05-0.3.



Σχήμα 2.1.2: Γραμμική μορφή της εξίσωσης BET.

Σε μελέτες ογκομετρικής προσρόφησης, το ποσό του αερίου που προσροφάται σε μια ορισμένη θερμοκρασία μετρείται ως συνάρτηση της πίεσης του αερίου σε ισορροπία με το στερεό. Διαδοχικά σημεία προσρόφησης λαμβάνονται με σταδιακή αύξηση της πίεσης. Η εκρόφηση μελετάται με την αντίθετη διαδικασία. Συνήθως το προσροφημένο ποσό εκφράζεται ως όγκος αερίου προσροφημένος ανά γραμμάριο προσροφητικού.

Η ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση χωρίζεται σε δύο είδη: στην στατική και την συνεχή μέθοδο εισαγωγής του προσροφούμενου στο σύστημα [10]. Κατά την στατική μέθοδο, προκαθορισμένες τιμές πίεσης ή όγκου σταματούν την ροή του προσροφούμενου σε τακτά διαστήματα επιτρέποντας την ισορροπία του συστήματος πριν την μέτρηση του σημείου προσρόφησης. Στην συνεχή μέθοδο, η ροή του αερίου είναι σταθερή και ρυθμίζεται από βαλβίδα. Αυτό είναι και η μόνη βασική διαφορά στην δομή του οργάνου της μεθόδου αυτής σε σχέση με την στατική μέθοδο. Η πίεση μεταβάλλεται και το προσροφημένο ποσό καταγράφεται συνεχώς [10, 11]. Η τεχνική της στατικής προσρόφησης βρίσκει πιο ευρεία χρήση.

Οι μετρήσεις των ισοθέμων προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων γίνονται στην θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K). Γνωρίζοντας το βάρος του εξεταζόμενου στερεού, τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια αυτή μπορεί να υπολογισθεί από την γραμμική μορφή της εξίσωσης BET, που έχει αναφερθεί προηγουμένως. Η σταθερά C και η τιμή V_m δηλαδή ο αριθμός των μορίων του αερίου για την κάλυψη του μονομοριακού στρώματος μπορούν να εξαχθούν από την κλίση και την αποτέμνουσα της γραμμικής μορφής με την βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος που είναι ενσωματωμένο στο όργανο της προσρόφησης [12]. Από την τιμή αυτή μπορεί να υπολογισθεί το εμβαδόν της επιφάνειας BET, θεωρώντας ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση πάνω στην επιφάνεια και ότι το καθένα καλύπτει επιφάνεια ίση με 0.162 nm.

Η εμπειρική μέθοδος διαγράμματος $-t$, η οποία χρησιμοποιείται για μέτρηση της μικροπορότητας, δεν βασίζεται σε οποιεσδήποτε υποθέσεις για τον μηχανισμό της προσρόφησης. Είναι ένα μέσο σύγκρισης μιας πειραματικής ισοθέμου με μια πρότυπη ισοθέμου που μετρήθηκε για κάποιο μη πορώδες υλικό αναφοράς, το οποίο έχει παρόμοια υφή με το εξεταζόμενο δείγμα. Η σχετική προσροφούμενη ποσότητα V/V_m θεωρείται ότι ισούται με τον αριθμό των μοριακών στρωμάτων και συνεπώς όταν πολλαπλασιάζεται με το πάχος σ ενός μονομοριακού στρώματος δίνει τη μέση τιμή του πάχους της στρώσης [13-15].

Με την βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος του προσροφητικού οργάνου οι τιμές t υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης η οποία περιγράφει την καθολική ισόθερμο του

πρότυπου στερεού, ενός μη πορώδους υλικού αναφοράς, το οποίο έχει παρόμοια χημική υφή με το εξεταζόμενο δείγμα.

$$t = 13.99 / [\log (p/p^0) + 0.034] \quad (2.12)$$

Στα μη πορώδη υλικά, η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου συναρτήσει του t είναι μια ευθεία γραμμή. Η παρουσία μικροπορότητας οδηγεί στην απόκλιση από την γραμμικότητα. Όταν προσδιοριστεί η γραμμική περιοχή του διαγράμματος t (μετά από την απόκλιση σε χαμηλότερες τιμές t -τιμές), μια ευθεία γραμμή μπορεί να χαραχθεί, της οποίας η κλίση αντιπροσωπεύει την εξωτερική επιφάνεια και η αποτέμνουσα δίνει τον όγκο των μικροπόρων.

2.1.2 Βασική θεωρία ισοθέρμων προσρόφησης

Οι ισόθερμοι προσρόφησης ταξινομούνται σε έξι είδη, σαν αποτέλεσμα της προέκτασης της θεωρίας της BET η οποία είναι γνωστή ως BDDT. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μορφές των ισοθέρμων και των βρόχων υστέρησης δεν ανήκουν πάντα σε μια από τις αναφερόμενες κατηγορίες αλλά κάποιος συνδυασμός ενός ή περισσοτέρων τύπων μπορεί να εξηγήσει τα πειραματικά αποτελέσματα. Υπάρχουν τρία βασικά φαινόμενα τα οποία μπορεί να επηρεάσουν το σχήμα της ισοθέρμου προσρόφησης:

- 1) Η μονομοριακή προσρόφηση.
- 2) Η πολυμοριακή (πολυστρωματική προσρόφηση).
- 3) Η συμπύκνωση στους τριχοειδείς πόρους.

Ισόθερμος τύπου I

Η ισόθερμος τύπου I αναφέρεται σε μονοστρωματική προσρόφηση ή στο φαινόμενο πλήρωσης των μικροπόρων. Για την ερμηνεία της χρησιμοποιείται το μοντέλο Langmuir που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση. Κατά την προσρόφηση του τύπου αυτού, το προσροφούμενο ποσό αυξάνει ταχύτατα με την αύξηση της πίεσης μέχρι μία ορισμένη οριακή τιμή. Θεωρείται ότι ο τύπος I αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονομοριακού μονοστρώματος στη στερεά επιφάνεια και ονομάζεται ισόθερμος τύπου Langmuir. Οι ισόθερμες χημικής προσρόφησης προσεγγίζουν αυτή τη συμπεριφορά. Στη φυσική προσρόφηση η συμπεριφορά αυτή απαντάται όταν τα στερεά εμφανίζουν μια πολύ λεπτή πορώδη δομή [1]. Αν το εμβαδόν αυτής της ισοθέρμου δεν περιλαμβάνεται στα όρια που έχει υπολογιστεί από το S_{BET} , σημαίνει ότι γίνεται προσρόφηση και στην εξωτερική επιφάνεια. Η ισόθερμος τύπου I τότε, παίρνει κλίση και γίνεται μη τετράγωνη.

Ο μηχανισμός πλήρωσης των μικροπόρων δεν είναι όπως αυτός για τους μεσοπόρους. Σε χαμηλές πιέσεις, παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση στο ποσό του προσροφημένου αερίου μέχρι που να φτάσει η προσρόφηση σε μια οριακή τιμή. Σχετικά με τον μηχανισμό πλήρωσης των μικροπόρων, η συμπίκνωση γίνεται παράλληλα με την προσρόφηση ή αντί της προσρόφησης. Οι μικροπόροι δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη πολλών στρωμάτων, λόγω του ότι τα τοιχώματα τους είναι πάρα πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Οι πόροι είναι τόσο στενοί, που δεν μπορούν να περιλάβουν περισσότερο από ένα στρώμα μορίων στο εσωτερικό τους. Τα δυναμικά των δύο τοιχωμάτων βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο, έτσι γίνεται ενίσχυση της ενθαλπίας προσρόφησης.

Οι μικροπόροι δημιουργούνται από τα συσσωματώματα των κρυσταλλιτών οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με δυνάμεις συνοχής. Έχουν φορτία θετικά ή αρνητικά και έτσι οι επιφάνειες έλκονται ή απωθούνται με αποτέλεσμα να δημιουργούν μεταξύ τους χώρους. Οι χώροι αυτοί αν έχουν άνοιγμα μικρότερο από 2 nm είναι μικροπόροι. Επειδή οι πόροι αυτοί έχουν μέγεθος παρόμοιο με αυτό των προσροφημένων ατόμων, αυτό που γίνεται είναι ένα απλό γέμισμα των πόρων. Η φυσιορρόφηση των μορίων του αερίου, γίνεται σε σχετικά χαμηλές πιέσεις και διαφέρει από την τριχοειδή συμπίκνωση που δημιουργείται στην περίπτωση των πιο πλατιών πόρων. Στους μικροπόρους δεν υπάρχει δημιουργία μηνίσκου, και ακόμα δεν μπορεί να γίνει καλή εκτίμηση της επιφάνειας (υπερεκτίμηση, υποεκτίμηση). Αν υπάρχει εξωτερική επιφάνεια η προσρόφηση συνεχίζεται [16, 17].

Μια τέτοια ισόθερμος είναι αντιστρεπτή, δηλαδή το σύστημα έχει την ίδια συμπεριφορά στην προσρόφηση και στην εκρόφηση, είτε η P αυξάνεται είτε μειώνεται. Η μοναδική περίπτωση στην οποία μπορεί να παρουσιαστεί υστέρηση στην ισόθερμο τύπου I, είναι όταν οι μικροπόροι δημιουργήσουν ψευδομεσοπόρους με τον τρόπο που είναι ενωμένοι.

Ισόθερμος τύπου II

Αυτή η ισόθερμος χαρακτηρίζει τα μακροπορώδη ή τα μη πορώδη στερεά. Παρουσιάζεται ένα σημείο καμπής B, όπου αλλάζει η κλίση, το οποίο είναι αντίστοιχο με την συμπλήρωση του μονομοριακού στρώματος και την αρχή της πολυστρωματικής προσρόφησης. Υπάρχει και σ' αυτή την ισόθερμο μια αύξηση της πίεσης όπως και στην ισόθερμο τύπου I, αλλά στις πιο μεγάλες πιέσεις δεν υπάρχει οριακή τιμή στον όγκο της προσρόφησης. Στην πίεση κορεσμού το αέριο γίνεται υγρό, οπότε γίνεται εναπόθεση υγρού στην επιφάνεια.

Στο σημείο B, που γίνεται συμπλήρωση του μονομοριακού στρώματος, αλλάζει η ενθαλπία προσρόφησης, έτσι όταν αρχίζει η δημιουργία πολυστρώματος η κλίση αλλάζει. Για την ερμηνεία αυτής της ισόθερμου χρησιμοποιείται το μοντέλο BET. Και αυτή η ισόθερμος είναι αντιστρεπτή. Οι ισόθερμες τύπου II είναι γνωστές και ως σιγμοειδείς ισόθερμες [1].

Ισόθερμος τύπου III

Χαρακτηρίζεται από έλλειψη του σημείου B, πράγμα που δείχνει ότι είναι αδύνατος ο υπολογισμός της επιφάνειας. Αρχικά σε μικρές τιμές σχετικής πίεσης, η προσρόφηση είναι πολύ αδύνατη. Οι ισόθερμες τύπου III δεν παρουσιάζουν την απότομη αρχική αύξηση του ποσού του προσροφημένου αερίου και εμφανίζονται όταν οι δυνάμεις προσρόφησης στο πρώτο μονομοριακό στρώμα είναι σχετικά ασθενείς. Δεν υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητή και προσροφημένου αερίου, αλλά όσο πλησιάζει στην πίεση κορεσμού αυξάνεται η προσρόφηση και τελικά γίνεται συμπύκνωση αερίου. Σε ακραίες περιπτώσεις δεν γίνεται καθόλου προσρόφηση και γίνεται απευθείας συμπύκνωση.

Ισόθερμος τύπου IV

Χαρακτηρίζει μεσοπορώδη υλικά. Παρουσιάζει βρόχο υστέρησης λόγω του ότι η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική οδό από την προσρόφηση. Είναι αντιστρεπτή μόνο για σχετικές πιέσεις μικρότερες του 0.45 για το άζωτο. Στα αρχικά στάδια μοιάζει με την ισόθερμο τύπου II, οπότε σε χαμηλές πιέσεις αυξάνεται η ποσότητα του προσροφημένου αερίου και στο σημείο B, δημιουργείται το μονόστρωμα. Μετά από το σημείο B αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση. Η κλίση της καμπύλης αλλάζει και γίνεται απότομη αύξηση στην ποσότητα του προσροφημένου υλικού μέχρι ένα οριακό σημείο όπου εμφανίζεται ένα πλατώ κοντά στην πίεση κορεσμού. Μετά την τοποθέτηση κάποιων στρωμάτων μορίων αερίου στους μεσοπόρους μπορεί να γίνει συμπύκνωση του υγρού μέσα στους πόρους και οι πόροι να δημιουργήσουν μηνίσκο με μια σταθερή ακτίνα r η οποία είναι ίση με την ακτίνα του πόρου.

Αυτό που συμβαίνει στην ισόθερμο τύπου IV μετά την πολυστρωματική προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται τριχοειδής συμπύκνωση, επειδή το υγρό συμπεριφέρεται σαν να είναι σε τριχοειδή σωλήνα. Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη μεσοπόρων. Στην συνέχεια καθώς αυξάνεται η πίεση ο μηνίσκος παραμένει σταθερός για κάποιο χρονικό διάστημα και ακολούθως γίνεται η εξάτμιση του υγρού μέσα

στο μηνίσκο και αρχίζει η διαδικασία της εκρόφησης με μείωση της πίεσης. Η ισόθερμος αυτή γίνεται και πάλι αντιστρεπτή μετά από την μερική πίεση 0,45 για το άζωτο.

Η ισόθερμος αυτή παρουσιάζει υστέρηση επειδή η ακτίνα του μηνίσκου κατά την προσρόφηση δεν είναι ίδια με του μηνίσκου κατά την εκρόφηση. Αυτό οφείλεται στους διάφορους τύπους μεσοπόρων όπως π.χ. τύπου μελανοδοχείου όπου κατά την προσρόφηση ο μηνίσκος έχει μεγαλύτερη ακτίνα απ'ότι στην προσρόφηση. Στον μηχανισμό πλήρωσης των μεσοπόρων πρώτα γεμίζουν οι μικροί πόροι σε χαμηλές πιέσεις και ύστερα γεμίζουν αυτοί που έχουν μεγαλύτερη ακτίνα.

Οι κυλινδρικοί μεσοπόροι που είναι κλειστοί στο ένα άκρο δεν προκαλούν υστέρηση επειδή πάντα υπάρχει σταθερή ακτίνα ενώ στους κυλινδρικούς μεσοπόρους που είναι ανοικτοί και στα δύο άκρα εμφανίζεται υστέρηση λόγω του ότι το μονόστρωμα και η πολυστρωματική προσρόφηση γίνεται στα τοιχώματα γύρω. Επίσης το δυναμικό Φ στα δύο τοιχώματα απέχει και έτσι η προσρόφηση στα δύο τοιχώματα είναι ανεξάρτητη.

Ισόθερμος τύπου V

Η ισόθερμος αυτή σε χαμηλές σχετικά πιέσεις σχετίζεται με το τύπο III, αφού δεν υπάρχει σημείο B και οι επιδράσεις προσροφητικού προσροφούμενου είναι αδύνατες. Όμως στις περιπτώσεις μεσοπορώδων δειγμάτων σε ψηλότερες σχετικές πιέσεις οι μεσοπορώδεις περιοχές μπορούν να γεμίσουν μέσω του μηχανισμού της τριχοειδούς συμπίκνωσης από δυνάμεις αλληλεπιδράσεων των προσροφούμενων μορίων. Επίσης μπορεί να υπάρχει υστέρηση λόγω της παρουσίας μεσοπόρων. Το C παίρνει πολύ χαμηλές τιμές.

Ισόθερμος τύπου VI

Είναι σπάνιο είδος ισοθέρμου και αντιστοιχεί σε πολυμοριακή προσρόφηση πάνω σε ενεργειακά ομοιόμορφη μη πορώδη επιφάνεια. Οι βαθμίδες που αναγράφονται είναι αποτέλεσμα σημαντικών διαφορών στο δυναμικό επιδράσεων μεταξύ διαφορετικών στρωμάτων. Συνεπώς κάθε βαθμίδα αντιπροσωπεύει τη συμπλήρωση του αντίστοιχου μονοστρώματος.

2.1.3 Υστέρηση

Σε μερικές από τις ισοθέρμους των πορώδων στερεών, παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης. Η υστέρηση ρόφησης είναι η απόκλιση των ισοθέρμων προσρόφησης από τις ισόθερμες εκρόφησης ενός αερίου από ένα πορώδες προσροφητικό. Τα διάφορα είδη των βρόχων υστέρησης που παρατηρούνται και διαφέρουν μεταξύ τους σε μέγεθος και σχήμα,

ταξινομούνται σε τέσσερα είδη. Η τελική ταξινόμηση που ομαδοποιεί τους βρόχους σε τέσσερα είδη έγινε από την IUPAC και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.3.

Σε ορισμένη περιοχή σχετικής πίεσης, η ισόθερμος εκροφήσεως βρίσκεται πάνω από την ισόθερμο προσροφήσεως. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι πόροι γεμίζουν σε ψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.

Τα φαινόμενα υστέρησης, σχετίζονται με τα φαινόμενα συμπύκνωσης-εξάτμισης στους τριχοειδείς πόρους. Για δεδομένη πίεση η προσρόφηση και η εκρόφηση συμβαίνουν με διαφορετικές ταχύτητες, επειδή η ακτίνα των πόρων δεν είναι ίδια και στις δύο περιπτώσεις, π.χ πόροι σχήματος μελανοδοχείου, πόροι που έχουν ανώμαλα τοιχώματα, και κυλινδρικοί ανοικτοί και στα δύο άκρα.

Για να λάβει χώρα η τριχοειδής συμπύκνωση, πρέπει η ακτίνα του μηνίσκου να υπακούει στην εξίσωση Kelvin.

$$\ln(p/p^0) = -2\gamma V_m / RTr_m \quad (2.13)$$

V_m = γραμμομοριακός όγκος υγρού

r_m = ακτίνα υγρού

γ = επιφανειακή τάση του υγρού

R = σταθερά των αερίων

Η ακτίνα του μηνίσκου εξαρτάται από την ακτίνα του πόρου. Ισχύει η σχέση

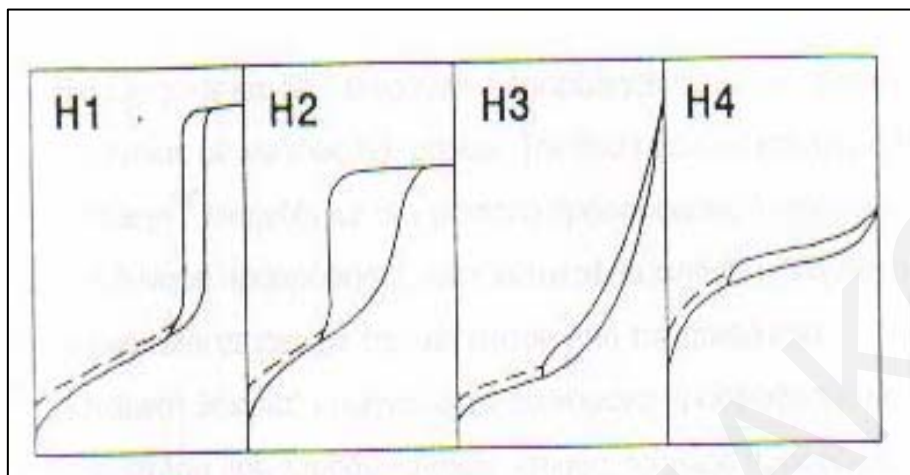
$$R_k = r_m \cos\theta \quad (2.14)$$

R_k = ακτίνα πόρου

θ = γωνία επαφής

Ο τύπος υστέρησης H_1 υποδηλώνει κυλινδρικούς πόρους με ανοικτά άκρα. Κυλινδρικοί πόροι που έχουν μόνο το ένα άκρο τους ανοικτό δεν παρουσιάζουν υστέρηση. Ο τύπος H_2 υποδηλώνει πόρους τύπου μελανοδοχείου, ενώ οι τύποι H_3 και H_4 αναφέρονται σε πόρους τύπου σχισμής. Ακόμα μπορεί η υστέρηση να οφείλεται σε συσσωμάτωση. Τα σωματίδια φέρουν στην επιφάνεια τους φορτία, θετικά και αρνητικά και έτσι έλκονται με δυνάμεις συνοχής. Αν αυτές οι δυνάμεις δεν είναι αρκετά μεγάλες μπορεί το άζωτο κατά την διείδυση του να προκαλέσει διόγκωση και αύξηση του υλικού που εκροφάται. Υστέρηση παρατηρείται και σε πιο χαμηλές σχετικές πιέσεις. Αυτό το είδος υστέρησης σχετίζεται με την αδυναμία του δείγματος για εκρόφηση στη δεδομένη πειραματική θερμοκρασία λόγω έντονης φυσιορόφησης ή χημειορόφησης. Ένας άλλος λόγος για την υστέρηση αποδίδεται στη διείδυση του προσροφουμένου σε μικρά στενώματα μέσα στο στερεό σε ψηλές

σχετικές πιέσεις όπου δημιουργείται μια μη αντιστρεπτή παραμόρφωση στη δομή του πόρου.



Σχήμα 2.1.3.: Ταξινόμηση βρόχων υστέρησης κατά IUPAC.

2.2 Περιβαλλοντική Κατάλυση

2.2.1 Γενικά για την λειτουργία της κατάλυσης.

Υπάρχουν δύο τύποι κατάλυσης, η ομογενής και η ετερογενής. Και οι δύο είναι κυκλικές διεργασίες. Στις ομογενείς διεργασίες, ο καταλύτης και τα συστατικά που αντιδρούν αποτελούν μια φάση. Στις ετερογενείς διεργασίες αποτελούν διαφορετικές φάσεις, και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη. Μια σειρά διεργασιών που ακολουθούνται στην ετερογενή κατάλυση είναι:

- 1) Μεταφορά μάζας (διάχυση), του αντιδρώντος από το κυρίως αέριο στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου του καταλύτη.
- 2) Διάχυση του αντιδρώντος από το στόμιο του πόρου του καταλυτικού κόκκου στην άμεση γειτονική εσωτερική επιφάνεια.
- 3) Προσρόφηση του αντιδρώντος στην καταλυτική επιφάνεια.
- 4) Αντίδραση στην καταλυτική επιφάνεια.
- 5) Εκρόφηση του προϊόντος από την καταλυτική επιφάνεια.
- 6) Διάχυση του προϊόντος από το εσωτερικό του κόκκου στο στόμιο του πόρου στην εξωτερική επιφάνεια.
- 7) Μεταφορά μάζας του προϊόντος από την εξωτερική επιφάνεια του κόκκου, στην κύρια μάζα του αερίου.

Στην ετερογενή κατάλυση το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εστιάζεται αφού το 90% των βιομηχανικών αντιδράσεων είναι αυτού του είδους. Η χρήση στερεού καταλύτη είναι η πιο σημαντική παράμετρος ελέγχου του ρυθμού των χημικών διεργασιών, επειδή ένα από τα βασικά προβλήματα που αντιμετωπίζει η σύγχρονη βιομηχανία είναι η ρύθμιση της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων.

Ο καταλύτης είναι μια χημική ουσία η οποία επιταχύνει τον ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας χωρίς να καταναλώνεται στην διεργασία αυτή δηλαδή δεν υπόκειται σε μόνιμη μεταβολή της χημικής του σύστασης [18]. Παρόλο που υπονοείται ότι ο καταλύτης δεν μεταβάλλεται από την συμμετοχή του στην καταλυτική διεργασία, σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στην δομή και στην σύνθεση του [19]. Τέτοιες μεταβολές μπορεί να συμβούν στην κρυσταλλική του δομή ή στον λόγο των επιφανειακών ατόμων μετάλλου προς τα άτομα οξυγόνου (μεταλλικά οξειδία).

Είναι σημαντικό το ότι, ο καταλύτης δεν επηρεάζει την θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης, απλά επιταχύνει τον ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Δηλαδή, η ενέργεια ενεργοποίησης του καταλυτικού βήματος είναι πιο μικρή από αυτή της ομογενούς αντίδρασης. Η προσρόφηση στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη παρέχει ένα αποτελεσματικά ενεργειακό δρόμο μέσω του οποίου τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα με σημαντικά ψηλότερους ρυθμούς.

Η βέλτιστη διεξαγωγή των διεργασιών της κατάλυσης στηρίζεται στις ικανότητες του καταλύτη. Η πιο βασική έννοια στην κατάλυση είναι η δραστικότητα, ενεργότητα του καταλύτη. Αναφέρεται στον ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Μετρείται συνήθως με τον ρυθμό της αντίδρασης. Όμως αυτή η δραστικότητα του καταλύτη μπορεί να μειωθεί, εξαιτίας των μεταβολών που υφίσταται η καταλυτική επιφάνεια στην διάρκεια της καταλυτικής διεργασίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται καταλυτική απενεργοποίηση.

Έννοιες και όροι που σχετίζονται με την υφή και την δομή των στερεών καταλυτών είναι κατ'αρχήν η ειδική επιφάνεια. Ορίζεται ως η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια του καταλύτη. Συνήθως εκφράζεται ως τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο (m^2/g). Η σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια που επιδεικνύουν οι στερεοί καταλύτες οφείλεται στο γεγονός ότι είναι πορώδη στερεά. Μια άλλη σημαντική έννοια που αφορά τους πορώδεις καταλύτες είναι ο ειδικός όγκος των πόρων. Εκφράζεται συνήθως ως cm^3/g . Καθώς οι πόροι έχουν διάφορα μεγέθη, ιδιαίτερη σημασία έχει η κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Η ειδική επιφάνεια καθώς και η κατανομή του μεγέθους των πόρων, συνιστούν κυρίως αυτό που ονομάζεται υφή των καταλυτών. Σημαντικό ρόλο όμως παίζει και η δομή των καταλυτών. Εκείνα που συνιστούν κυρίως την δομή των καταλυτών είναι: το είδος του μετάλλου, του οξειδίου, ο αριθμός οξειδωσης αν πρόκειται για ιόν και η συμμετρία του ενεργού συστατικού. Στην περίπτωση μικτών οξειδίων, σουλφιδίων και γενικότερα ανόργανων ενώσεων ή κραμάτων, θα μπορούσαν να προστεθούν στα δομικά χαρακτηριστικά η χημική σύσταση και ιδιαίτερα η επιφανειακή σύσταση των καταλυτών.

Σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης όλες οι στερεές επιφάνειες παρουσιάζουν ετερογένεια. Ακόμα και σε ένα καθαρό μέταλλο τα επιφανειακά άτομα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως κρυσταλλογραφικές ατέλειες ή κρυσταλλογραφικές έδρες έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Οι θέσεις πάνω στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα μια αντίδραση στην επιφάνεια ενός καταλύτη ονομάζονται ενεργά κέντρα. Το ενεργό κέντρο μπορεί να είναι μια ομάδα γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια του καταλύτη ή ένα άτομο της επιφάνειας με διαφορετικό αριθμό ένταξης. Η μεταβολή της μορφολογίας της επιφάνειας όπως και της δομής της επηρεάζει τη φύση των ενεργών κέντρων μιας επιφάνειας είτε λόγω μεταβολής του αριθμού ένταξης των επιφανειακών ατόμων, είτε λόγω δημιουργίας νέων θέσεων προσρόφησης ή επιφανειακής αντίδρασης.

2.2.2 Αέρια ατμοσφαιρική ρύπανση

Μια κύρια αιτία των περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι η ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από μηχανές εσωτερικής καύσης, ιδιαίτερα από εκείνες που χρησιμοποιούνται στ' αυτοκίνητα. Οι κυριότεροι τύποι των τοξικών αερίων που αναδύονται από την καύση της βενζίνης είναι CO , CO_2 , NO_x , C_xH_y . Καθένα από αυτά έχει την δική του επίδραση στο περιβάλλον αφού είναι τοξικά, συνεπώς η συγκέντρωσή τους πρέπει να ελέγχεται. Κυριότερος αυτών των ρυπαντών είναι το μονοξείδιο του αζώτου. Το 95% της παραγωγής των οξειδίων του αζώτου που παράγονται από τις διεργασίες της καύσης είναι το NO [20]. Το NO σχηματίζεται κυρίως από την αντίδραση του N_2 και O_2 του αέρα ο οποίος χρησιμοποιείται σαν πηγή οξυγόνου στην διεργασία της καύσης και από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων οι οποίες περιέχουν στο μόριο τους ετεροάτομο N . Η εκπομπή των οξειδίων του αζώτου προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα τροχοφόρα οχήματα που φέρουν μηχανές εσωτερικής καύσης [21].

Το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασης του σε N_2 και O_2 είναι πολύ μεγαλύτερη από το μηδέν ($\Delta G = -86 \text{ KJ/mol}$). Ως αποτέλεσμα θα αναμενόταν να διασπάται αυθόρμητα κατά το σχηματισμό του. Αυτή όμως η διάσπαση δεν

λαμβάνει χώρα επειδή υπάρχει πολύ ψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{\text{ενεργ}} = 364 \text{ KJ/mol}$). Σημαντική μείωση αυτού του ενεργειακού φράγματος επιτυγχάνεται μόνο με τη χρήση στερεών καταλυτών (καταλυτική αντίδραση διάσπασης του NO σε N_2 και O_2). Παρουσία αναγωγικού σώματος το NO επίσης θα μπορούσε να αναχθεί προς N_2 και H_2O τα οποία είναι αβλαβή προϊόντα για το περιβάλλον και την υγεία του ανθρώπου.

Το NO αποτελεί ένα από τους πιο επιβλαβείς ρύπους της ατμόσφαιρας που προέρχεται από τα αυτοκίνητα. Παρουσία αέρα πολύ εύκολα και γρήγορα οξειδώνεται σε NO_2 , το οποίο είναι τοξικό για το αναπνευστικό σύστημα, και προκαλεί μόλυνση των πνευμόνων όπως και διάφορες αναπνευστικές αλλεργίες. Μετατρέπεται εύκολα σε NO_2 , HO_2NO_2 , HNO_2 , και συμμετέχει στο φαινόμενο της όξινης βροχής το οποίο έχει τεράστιες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον π.χ καταστροφή των δασών. Ακόμα, τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν στην φωτοχημική ρύπανση της ατμόσφαιρας με το να παράγουν τον σχηματισμό όζοντος.

Το CO καθώς και μίγματα διαφόρων υδρογονανθράκων είναι επίσης πολύ επιβλαβή αέρια που προέρχονται από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων. Οι υδρογονάνθρακες που παράγονται μετατρέπονται μέσω φωτοχημικών ενώσεων σε πολύπλοκες οργανικές ενώσεις. Η βιομηχανική δραστηριότητα επίσης μπορεί να συνεισφέρει στην ρύπανση της ατμόσφαιρας εξαιτίας των καυσίμων και των διεργασιών καύσης τα οποία χρησιμοποιούνται στην παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας για τις ανάγκες της βιομηχανίας. Σαν τέτοια καύσιμα είναι κυρίως ο άνθρακας και το πετρέλαιο.

2.2.3 Αντιμετώπιση της ρύπανσης με την βοήθεια της κατάλυσης

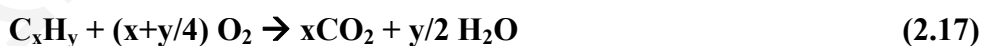
Η εφαρμογή της ετερογενούς κατάλυσης στην περιβαλλοντική κατάλυση είναι πολύ σημαντική αφού έχει προσφέρει λύσεις σε προβλήματα που αφορούν την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [22]. Η έρευνα που διεξάγεται αφορά την εξεύρεση κατάλληλων στερεών καταλυτών ούτως ώστε να επιτευχθεί μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του NO ή της αντίδρασης αναγωγής του. Οι καταλύτες οι οποίοι έχουν μελετηθεί και αναφέρονται ως οι πιο ενεργοί για τη διάσπαση και αναγωγή του NO ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: α) μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), β) μεταλλοξείδια αλκαλιών και σπάνιων γαιών (CaO , CeO_2), και γ) ζεόλιθοι [21].

Μια σημαντική τεχνολογική εφαρμογή που προέκυψε από έρευνες στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης είναι η χρήση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (three-way

catalytic converter), μια συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής καυσαερίων των αυτοκινήτων για την αντιμετώπιση των ρύπων από μηχανοκίνητα τροχοφόρα οχήματα χωρίς να απαιτείται χρήση κάποιου εξωτερικού/αναγωγικού σώματος. Δρώντας ως χημικό αντιδραστήριο έχει την δυνατότητα να μετατρέπει τα επιβλαβή προς την ατμόσφαιρα εκπεμπόμενα αέρια σε αβλαβή. Η χρήση καταλυτικών μετατροπέων κατά την διάρκεια των τελευταίων 20 χρόνων, με σκοπό τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από μηχανές εσωτερικής καύσης έχει πλέον αποδείξει την αναγκαία ύπαρξη τους και την αποδοτικότητα του σκοπού για τον οποίο χρησιμοποιούνται [23].

Ο καταλυτικός μετατροπέας βρίσκεται τοποθετημένος στον χώρο κάτω από το κάθισμα του συνοδηγού, επειδή η απόσταση αυτή από την μηχανή θεωρείται η καλύτερη για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της μηχανής και για μείωση της έκθεσης του καταλύτη σε ψηλές θερμοκρασίες. Έτσι απαιτείται να υπάρχει καταλυτική δράση στις χαμηλότερες δυνατές θερμοκρασίες ώστε να μειώνεται η εκπομπή καυσαερίων αμέσως μόλις ξεκινήσει η μηχανή του αυτοκινήτου.

Κατά τον σχεδιασμό και την λειτουργία ενός καταλυτικού μετατροπέα, πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διάφορες παραμέτροι. Η χημική τους σύσταση είναι αποτέλεσμα των αυστηρών προδιαγραφών όσον αφορά τα επιτρεπτά όρια εκπομπών των αέριων ρύπων, και των συνθηκών λειτουργίας του οχήματος. Ο καταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός σε ψηλές θερμοκρασίες και δραστικός, αρκετά μετά από το ξεκίνημα της μηχανής. Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται τριοδικοί επειδή έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τους τρεις κύριους ρύπους NO, CO, και C_xH_y σε αβλαβή προϊόντα. Οι επιθυμητές αντιδράσεις τις οποίες πρέπει ν' αντιμετωπίσει ένας καταλύτης με ψηλές μετατροπές είναι:



Η χρήση τριοδικών καταλυτών έχει επικρατήσει ως η καλύτερη λύση για την μείωση εκπομπής καυσαερίων από αυτοκίνητα. Σήμερα μια πληθώρα ερευνών και μελετών διεξάγονται σε διάφορα ερευνητικά κέντρα με σκοπό την βελτιστοποίηση της λειτουργίας και απόδοσης ενός καταλυτικού μετατροπέα και την χρήση φθηνότερων υλικών κατασκευής. Η χρήση των πολύτιμων μετάλλων Rh, Pt, Pd ως ενεργών συστατικών του τριοδικού καταλύτη έχει επικρατήσει λόγω της υψηλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας που προσδίδουν, όπως επίσης και της υψηλής ανθεκτικότητας τους σε μακροχρόνια λειτουργία της μηχανής. Τα μέταλλα Pt και Pd καταλύουν την οξείδωση του

μονοξειδίου του άνθρακα και των υδρογονανθράκων, ενώ το Rh που είναι αναγωγικό, καταλύει την αναγωγή του NO.

Η χρήση όμως αυτών των πολύτιμων μετάλλων σαν στοιχεία της ενεργού καταλυτικής φάσης στους μετατροπείς, κάνει επιτακτική την συνεχή βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας τους. Αυτή η βελτιστοποίηση επιβάλλεται τόσο από οικονομικούς λόγους, επειδή η αυξανόμενη αυτή ζήτηση θα οδηγήσει στην σημαντική αύξηση της τιμής, όσο και στον κίνδυνο εξάντλησης τους. Το κύριο πρόβλημα βρίσκεται στην χρήση Rh, το οποίο δεν είναι μόνο πολύ ακριβό αλλά βρίσκεται και σε πολύ μικρές ποσότητες. Έτσι τα τελευταία χρόνια επιχειρείται η μείωση ή αντικατάσταση του Rh στη σύσταση των τριοδικών καταλυτών με παράλληλη διατήρηση της αποδοτικότητας τους. Γι'αυτό το λόγο γίνεται η διασπορά τους πάνω σε υποστρώματα με μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως η αλούμινα η σίλικα και ο ενεργός άνθρακας. Ένα επιθυμητό καταλυτικό σύστημα μεταλλοξειδίου πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια (m^2/g), άρα και μεγάλο αριθμό καταλυτικών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (moles of sites/g) ώστε να χημειοροφούνται στη στερεή επιφάνεια μεγαλύτερες ποσότητες αντιδρώντων και να αυξάνεται ο ρυθμός μετατροπής ανά μονάδα βάρους του καταλύτη.

Στις βιομηχανίες αυτοκινήτων χρησιμοποιούνται μονολιθικοί κεραμικοί μετατροπείς. Πιο παλιά οι καταλυτικοί μετατροπείς έφεραν τον καταλύτη υπό την μορφή σωματιδίων από γ -αλουμίνα πάνω στην οποία ήταν προσροφημένα τα μέταλλα. Οι μονολιθικοί κεραμικοί καταλυτικοί μετατροπείς αποτελούνται από το κυψελικό κεραμικό φορέα που είναι συνήθως τεχνητός κορδιερίτης $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ [24]. Ο κεραμικός φορέας είναι πορώδης και επικαλύπτεται μ'ένα στρώμα γ -αλουμίνας όπου είναι εναποτίθενται τα πολύτιμα μέταλλα υπό την μορφή κρυσταλλιτών.

Με την διασπορά των πολύτιμων μετάλλων στον φορέα επιτυγχάνεται αύξηση της επιφάνειας της ενεργού φάσης. Αυτό μειώνει την δεδομένη ποσότητα των μετάλλων που χρησιμοποιείται και έτσι μειώνεται το κόστος της όλης διαδικασίας. Επίσης, αυξάνει τον χρόνο ζωής επειδή διευκολύνεται η ανταλλαγή θερμότητας και εμποδίζεται η τοπική υπερθέρμανση και η συσσωμάτωση. Αυξάνει την αντίσταση του καταλύτη στα δηλητήρια και την μηχανική του αντοχή. Ακόμα με την διασπορά επιτυγχάνεται το καλύτερο μέγεθος των σωματιδίων, της μορφής και της κατανομής των πόρων.

Γενικά ο κεραμικός φορέας παρουσιάζει μεγάλη γεωμετρική επιφάνεια, μικρή πτώση πίεσης και μικρή θερμοχωρητικότητα. Ο κορδιερίτης έχει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής, γεγονός που προσδίδει την απαραίτητη αντοχή στις απότομες μεταβολές που υφίστανται οι καταλυτικοί μετατροπείς. Τα αναφερόμενα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από το πάχος των τοιχωμάτων και την πυκνότητα των κυψελίδων του

μονόλιθου [23]. Το στρώμα της γ-αλουμίνας μπορεί να περιέχει ενισχυτές ή σταθεροποιητές της καταλυτικής δράσης των συστατικών του. Οι καταλυτικοί ενισχυτές είναι διάφορα πρόσθετα συστατικά, που μπορεί να είναι αδρανή για την συγκεκριμένη διεργασία και να προσδίδουν μόνο σταθερότητα στην καταλυτική δομή ή να παρουσιάζουν κάποια μικρή ενεργότητα. Προστίθενται σε μικρές ποσότητες (10% κ.β) κατά την διάρκεια της παρασκευής. Μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης και αυξάνουν την ένταση και έκταση της προσρόφησης δηλαδή την κάλυψη.

Σταθεροποιητές ή ενισχυτές της καταλυτικής δράσης των καταλυτικών μετατροπέων είναι [25]:

- Το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) το οποίο προστίθεται σε ποσοστό 20-30% κ.β. και χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής της δομής της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ της διασποράς του Pt, καθώς και ενισχυτής της καταλυτικής του δράσης.
- Το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) το οποίο δρα σαν σταθεροποιητής του Rh και ενισχυτής της καταλυτικής του δράσης. Επιπλέον το ZrO_2 σταθεροποιεί τη δομή του CeO_2 και ενισχύει τη δράση του σε ότι αφορά την αποθηκευτική του ικανότητα σε οξυγόνο [26,27].
- Το οξείδιο του βαρίου (BaO) που δρα ως σταθεροποιητής της γ-αλουμίνας και προσδίδει υψηλότερη αντίσταση σε δηλητήρια καταλυτών όπως το SO_2 .
- Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), που δρα ως σταθεροποιητής της γ-αλουμίνας.

2.3 Διοξείδιο του δημητρίου και εφαρμογές

Το οξείδιο του δημητρίου είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος προωθητής ο οποίος έχει την ικανότητα να διευρύνει το παράθυρο εκλεκτικότητας ενός τριοδικού καταλύτη και επομένως επιτρέπει την ταυτόχρονη υψηλή μετατροπή και των τριών ρυπαντών υπό αναγωγικές ή οξειδωτικές συνθήκες. Στόχος της έρευνας που διεξάγεται σε συστήματα τριοδικών καταλυτών αυτοκινήτων είναι η διεύρυνση του παραθύρου εκλεκτικότητας με ταυτόχρονη διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας [28-30]. Ήδη μεγάλη πρόοδος έχει γίνει με την προσθήκη του CeO_2 στον τριοδικό καταλύτη. Η προσθήκη του σταθεροποιεί το φορέα της γ-αλουμίνας κατά της απώλειας ειδικής επιφάνειας λόγω θέρμανσης και αυξάνει τη διασπορά των ευγενών μετάλλων. Επίσης βοηθά στη μείωση των διακυμάνσεων του λόγου A/F (αέρα/καύσιμο) γύρω από τη στοιχειομετρική τιμή 14.7. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με την χρήση στερεών διαλυμάτων $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ αντί του καθαρού CeO_2 [31, 32].

2.3.1 Ο ρόλος του CeO₂ στη λειτουργία του τριοδικού καταλύτη αυτοκινητού.

Το διοξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται πολύ τα τελευταία χρόνια και θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους προωθητές ετερογενών αντιδράσεων. Γι' αυτό το λόγο ο ρόλος του στους τριοδικούς καταλύτες αυτοκινητών έχει μελετηθεί σε μεγάλο βάθος. Μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες για την εξεύρεση τρόπων αντιμετώπισης του φαινομένου της θερμικής απενεργοποίησης του καταλυτικού μετατροπέα (TWC) σε ψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ($T > 800$ °C) που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής και της δραστηριότητας του έχουν γίνει τα τελευταία 25 χρόνια. Ο σημαντικότερος λόγος εμφάνισης του φαινομένου της θερμικής απενεργοποίησης του τριοδικού καταλύτη αποδείχθηκε ότι είναι η μείωση της ειδικής επιφάνειας της γ-αλουμίνας που συνεπάγεται τη ταυτόχρονη μείωση της ενεργούς μεταλλικής επιφάνειας. Έχει βρεθεί ότι η σταθεροποίηση της γ-αλουμίνας σε ψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη οξειδίου του δημητρίου στο washcoat. Η προσθήκη αυτή σταθεροποιεί τη δομή του φορέα γ-Al₂O₃ κατά της απώλειας ειδικής επιφάνειας λόγω θέρμανσης και κλείσιμο πόρων. Επίσης, βρέθηκε να σταθεροποιεί τη διασπορά των ευγενών μετάλλων σε μια ικανοποιητική τιμή. Η δράση του οξειδίου του δημητρίου στη θερμική απενεργοποίηση της γ-αλουμίνας οφείλεται στο σχηματισμό της σταθερής δομής CeAlO₃ μετά την παρεμβολή μικρών κρυσταλλιτών CeO₂ μεταξύ των κρυσταλλιτών Al₂O₃ οι οποίοι δημιουργούν το μακροπορώδες της δομής της.

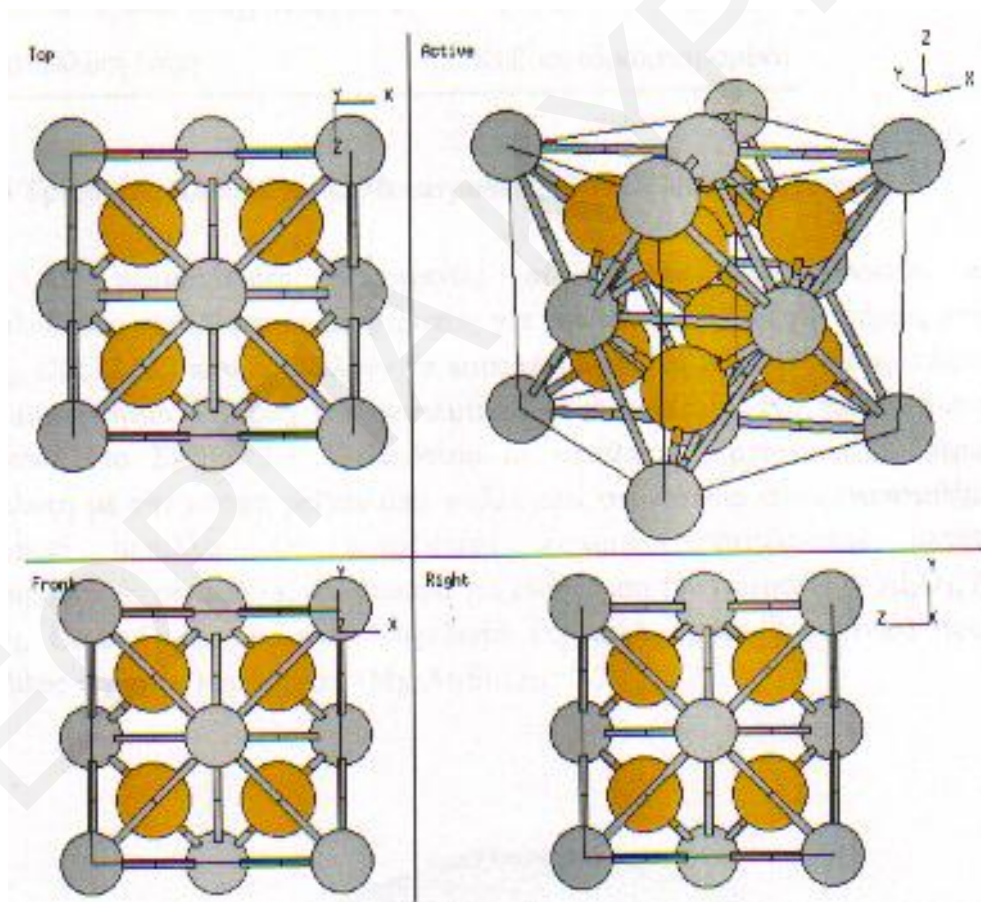
Το διοξείδιο του δημητρίου έχει κενές θέσεις οξυγόνου στη δομή του. Γι' αυτό το λόγο έχει την ικανότητα να αποθηκεύει οξυγόνο σε συνθήκες πλούσιες σε αέρα στο καυσαέριο και να προμηθεύει οξυγόνο στο μέταλλο σε συνθήκες φτωχές σε αέρα στο καυσαέριο, διατηρώντας έτσι τις μετατροπές των HC και CO σε ψηλές τιμές. Έτσι, στους τριοδικούς καταλύτες αυτοκινητών η αλληλεπίδραση του ευγενούς μετάλλου με το CeO₂ αυξάνει το ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου από το μέταλλο. Το οξείδιο του δημητρίου έχει επομένως την ικανότητα να διευρύνει το παράθυρο εκλεκτικότητας του τριοδικού καταλύτη και να επιτρέπει την ταυτόχρονη ψηλή μετατροπή και των τριών ρύπων τόσο σε αναγωγικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες.

Επίσης έχει βρεθεί ότι το οξείδιο του δημητρίου αυξάνει την ικανότητα απομάκρυνσης του CO σε αναγωγική ατμόσφαιρα για καταλύτες Pt, Pd και Rh γιατί προωθεί την αντίδραση water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Επίσης, η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου μειώνει τη θερμοκρασία έναυσης των καταλυτικών αντιδράσεων κυρίως για τη μετατροπή του CO και σε μικρότερο βαθμό για τα NO_x και τους HC. Ωστόσο, η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οξειδίου του δημητρίου σε τριοδικούς

καταλύτες συμβάλλει στην εκπομπή H_2S . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα του οξειδίου του δημητρίου να αποθηκεύει μεγάλα ποσά SO_3 σε οξειδωτικές συνθήκες, όπου στη συνέχεια τα απελευθερώνει υπό τη μορφή H_2S σε αναγωγικές συνθήκες. Το πρόβλημα μπορεί ν'αντιμετωπισθεί με προσεκτική χρήση της κατάλληλης μορφολογίας σωματιδίων του διοξειδίου του δημητρίου, για παράδειγμα αυξάνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών του CeO_2 .

2.3.2 Ιδιότητες του CeO_2 .

Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου είναι αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 2.3.2.1. Η δομή αυτή είναι κυβική εδροκεντρωμένη (face centered cubic, fcc) και ανήκει στις δομές τύπου CaF_2 . Κάθε ανιόν O^{2-} περιβάλλεται από ένα τετράεδρο κατιόντων Ce^{4+} που είναι τοποθετημένο στο κέντρο μιας κυβικής διαμόρφωσης ισοδύναμων ατόμων O^{2-} .



Σχήμα 2.3.2.1: Κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου σε πρόσοψη, κάτοψη και πλάγια όψη [52].

Το οξειδίο του δημητρίου παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στη δομή του. Η ιδιαιτερότητα αυτή οφείλεται στο ότι έχει κενές θέσεις στη δομή του (επιφάνεια/κυρίως κρυσταλλική δομή), δηλαδή μπορεί να παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μη στοιχειομετρικών σταθερών φάσεων CeO_{2-x} , μεταξύ του CeO_2 (Ce^{IV}) και Ce_2O_3 (Ce^{III}). Έτσι μπορεί εύκολα ν' αποθηκεύσει οξυγόνο όχι μόνο στην επιφάνεια του αλλά και στο εσωτερικό της κρυσταλλικής του δομής. Η δημιουργία κενής θέσης στη κρυσταλλική δομή του διοξειδίου του δημητρίου προκαλεί σημαντική αύξηση της εντροπίας (ΔS°) του.

Για παράδειγμα, 1 mol ανιόντων οξυγόνου στη κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου δημιουργεί 10^{23} πιθανές θέσεις για δημιουργία κενής θέσης οξυγόνου. Η ενθαλπία (ΔH°) που απαιτείται για να διαμορφωθεί η ατέλεια αυτή αντισταθμίζεται περισσότερο από το κέρδος στην εντροπία της κρυσταλλικής δομής με αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια να μειώνεται. Ο τύπος της ατέλειας που υπερισχύει σε μια κρυσταλλική δομή είναι αυτός που δημιουργείται πιο εύκολα δηλαδή αυτός με τη μικρότερη ενθαλπία. Στην περίπτωση του οξειδίου του δημητρίου, η ατέλεια που υπερισχύει είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες σταθεροποιούν τη συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή.

Το CeO_2 είναι συνήθως κρυσταλλικό στερεό χρώματος λευκού ή υποκίτρινου. Το Ce_2O_3 είναι επίσης κρυσταλλικό και έχει χρώμα κίτρινο προς πράσινο. Τα δύο αυτά στερεά έχουν πολύ ψηλό σημείο τήξεως που φθάνει τους 2300°C . Παρόλα αυτά τα δύο στερεά έχουν διαφορετικές πυκνότητες. Το CeO_2 έχει πυκνότητα 7.35 g/cm^3 , ενώ το Ce_2O_3 6.2 g/cm^3 . Τα κυριότερα φυσικά χαρακτηριστικά του διοξειδίου του δημητρίου είναι ότι έχει μοριακή μάζα 172.11 g/mol και ειδικό βάρος 7.28. Το σημείο τήξης του είναι στους 2500°C . Η σκληρότητα (Mohs) στους 20°C είναι 6. Το χρώμα του είναι υποκίτρινο ως κίτρινο και η κρυσταλλική του δομή είναι αυτή του φθορίτη.

2.3.3 Αρχή του Φαινομένου Αποθήκευσης Οξυγόνου

Το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) περιλαμβάνει τις διαδικασίες προσρόφησης και spillover οξυγόνου από το μέταλλο στο υπόστρωμα, ενώ η μέτρηση του αποθηκευμένου οξυγόνου με εκλεκτική αντίδραση με το CO ή το H_2 περιλαμβάνει το φαινόμενο της επιφανειακής διάχυσης του οξυγόνου από το CeO_2 στο μέταλλο (oxygen back-spillover). Ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου παρουσιάζουν οξειδία σπάνιων γαιών τα κυριότερα από τα οποία είναι το οξειδίο του δημητρίου CeO_2 και το οξειδίο του ζirkονίου ZrO_2 λόγω της ύπαρξης μεγάλης συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου στην κρυσταλλική τους δομή. Το φαινόμενο

αποθήκευσης οξυγόνου βρέθηκε να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε πολλές ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι αντιδράσεις οξειδωσης, οξειδωτικής σύζευξης (oxidative coupling) και αναμόρφωσης (reforming) [33, 34].

Το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου έχει ορισθεί ως η ικανότητα ορισμένων στερεών υλικών να αποθηκεύουν οξυγόνο όταν εκτίθενται σε αέριο ρεύμα όπου υπάρχει πλεόνασμα οξυγόνου (oxygen rich conditions) και να ελευθερώνουν το αποθηκευμένο οξυγόνο μέσω μηχανισμού διάχυσης προς μια δεύτερη στερεή φάση η οποία μπορεί να χημειοροφήσει οξυγόνο. Το φαινόμενο OSC έχει συνδεθεί άμεσα με την καταλυτική τεχνολογία του μετατροπέα καυσαερίων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων.

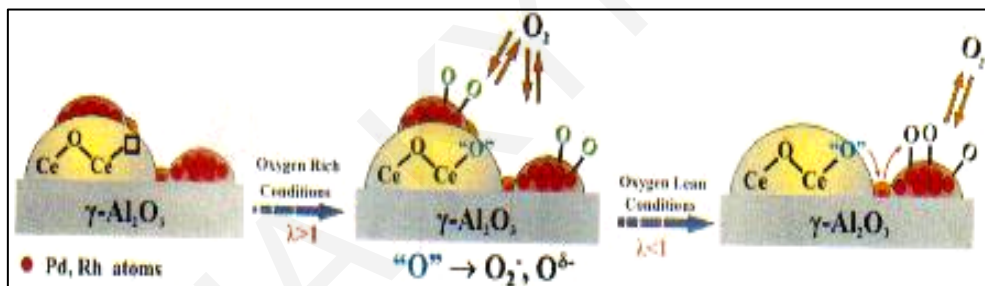
Η περιγραφή του φαινομένου OSC φαίνεται στο Σχήμα 2.3.3.1. Οι κρυσταλλίτες του οξειδίου του δημητρίου (oxygen storage medium) είναι εναποτιθέμενοι σε γ - Al_2O_3 (υπόστρωμα στην τεχνολογία του καταλυτικού μετατροπέα). Οι κρυσταλλίτες της ενεργού φάσης (ευγενή μέταλλα Pd και Pt) είναι εναποτιθέμενοι είτε στην επιφάνεια του Al_2O_3 είτε στην επιφάνεια του CeO_2 . Σε οξειδωτικές συνθήκες καυσαερίου $\lambda > 1$, οξυγόνο από την αέρια φάση μπορεί να χημειοροφηθεί τόσο στα μέταλλα όσο και στις κενές θέσεις οξυγόνου του οξειδίου του δημητρίου.

Ακολούθως, σε συνθήκες όπου υπάρχει έλλειμμα οξυγόνου, $\lambda < 1$ το οξυγόνο που έχει χημειοροφηθεί στις κενές θέσεις του CeO_2 διαχέεται στην επιφάνεια των μετάλλων μέσω ενός μηχανισμού back-spillover, όπου και αλληλεπιδρά με την αέρια φάση ή συμμετέχει σε επιφανειακές αντιδράσεις στο μέταλλο.

Το CeO_2 σταθεροποιεί την διασπορά των πολύτιμων μετάλλων έναντι της θερμικής γήρανσης. Με την προσθήκη του επιτυγχάνεται μείωση του φαινομένου της συσσωμάτωσης, το οποίο προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας αφού οι κρυσταλλίτες του μετάλλου συσσωματώνονται. Γίνεται καλύτερη διασπορά των κρυσταλλιτών του μετάλλου στην καταλυτική επιφάνεια και έτσι αυξάνονται τα ενεργά κέντρα και συνεπώς η ενεργότητα-δραστικότητα του καταλύτη. Λόγω της ιδιότητας του να δρα σαν αποθήκη οξυγόνου προάγει οξειδωτικές αντιδράσεις. Καταλύει την οξείδωση του CO, δηλαδή μεταβάλλει ευνοϊκά την κινητική της αντίδρασης οξειδώσεως του CO. Οι καταλυτικοί μετατροπέες πρέπει να βελτιστοποιούνται συνεχώς επειδή παρουσιάζουν προβλήματα. Μπορούν να απενεργοποιηθούν χημικά από την προσρόφιση κάποιων στοιχείων. Τα στοιχεία αυτά είναι κυρίως ο φώσφορος (P), το θείο (S), ο μόλυβδος (Pb), και ο άνθρακας (C). Προσροφούνται εύκολα στην ενεργό μεταλλική επιφάνεια του καταλύτη, μειώνεται ο αριθμός των ενεργών κέντρων της καταλυτικής επιφάνειας, και σε τελική ανάλυση μειώνεται η δραστηριότητα του καταλυτικού μετατροπέα. Ακόμα οι μετατροπέες, παρουσιάζουν προβλήματα θερμικής απενεργοποίησης τα οποία προκαλούν ελάττωση του

χρόνου ζωής των καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ($T > 800 \text{ C}^{\circ}$). Ο σημαντικότερος λόγος που εμφανίζεται αυτό το φαινόμενο είναι η μείωση της ειδικής της γ -αλουμίνας όπου στους πόρους της εναποτίθεται η ενεργός φάση του καταλύτη. Αφού μειώνεται η ειδική επιφάνεια της γ -αλουμίνας, μειώνεται και η ενεργός μεταλλική επιφάνεια και ελαττώνεται ο ειδικός της όγκος. Σαν συνέπεια ελαττώνεται η προσρόφηση ανάμεσα στο υπόστρωμα της γ -αλουμίνας και στο κεραμικό φορέα.

Μετά από μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες, έχει βρεθεί ότι το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να σταθεροποιήσει την δομή της γ -αλουμίνας σε υψηλές θερμοκρασίες και να αυξήσει την δραστηριότητα του καταλύτη με οξειδωτικές αντιδράσεις λόγω της αποθήκευσης οξυγόνου στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Από διάφορα πειράματα βρέθηκε ότι το CeO_2 σε συγκεντρώσεις 0.5-2 mol% βελτιώνει σημαντικά την θερμική σταθερότητα της αλουμίνας και παρεμποδίζει την μετατροπή της σε α -αλουμίνα. Η χρήση όμως οξειδίου του δημητρίου σε υψηλές συγκεντρώσεις μειώνει την ενεργό επιφάνεια της γ -αλουμίνας με τον σχηματισμό των κρυστάλλων CeO_2 .



Σχήμα 2.3.3.1: Φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου σε τριτοδικό καταλύτη αυτοκινήτου [52].

2.4 Επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα

Πολλοί καταλύτες έχουν όξινες επιφάνειες που χαρακτηρίζουν την καταλυτική τους συμπεριφορά. Η οξύτητα τοποθετείται σε συγκεκριμένα όξινα κέντρα, έτσι είναι πιθανόν να παρθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και την ποσότητα των κέντρων αυτών. Υπάρχει συμφωνία ότι η ισχύς των κέντρων αυτών είναι ανομοιομορφη ενώ πολλές μέθοδοι καθορισμού οξύτητας δεν μπορούν να διακρίνουν αν τα ενεργά κέντρα είναι τύπου Lewis ή Bronsted.

Οι κυριότερες θεωρίες που αναφέρονται στο θέμα της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας ενός στερεού υλικού είναι δύο: η θεωρία κατά Bronsted και η θεωρία κατά Lewis [35]. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία σε μια οξεοβασική αντίδραση εμφανίζεται μεταφορά πρωτονίου από το οξύ HA στη βάση B σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



Το μέτρο της οξύτητας μπορεί να καθορισθεί ποιοτικά ως η τάση του οξέος να δώσει το πρωτόνιο του. Σε αντίθετη περίπτωση το μέτρο της βασικότητας είναι η τάση που εμφανίζει η βάση να δέχεται το πρωτόνιο. Η σχετική ισχύς των δύο οξέων HA και HB μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με τη μέτρηση του σημείου ισορροπίας (pKa) σε διάλυμα νερού ή στην αέρια φάση. Στις περισσότερες περιπτώσεις η pKa διαφόρων οξέων αναφέρεται σε σχέση με το νερό. Στην αέρια φάση όπου δεν εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη η σειρά οξύτητας είναι διαφορετική σε σχέση με την υγρή φάση [36].

Διαφορετικές αντιλήψεις για την επιφανειακή οξύτητα εκτός απ' αυτές των Lewis και Bronsted έχουν επίσης εκφρασθεί. Τα καρβοκατιόντα (C^+), θεωρούνται σαν ενδιάμεσα σε αντιδράσεις υδρογονανθράκων όπως για παράδειγμα ο ισομερισμός και ο πολυμερισμός. Δημιουργούνται από αντιδράσεις μεταξύ υδρογονανθράκων και οξέων. Αν το οξύ είναι τύπου Bronsted, τα καρβοκατιόντα δημιουργούνται με προσφορά πρωτονίου, (H^+) σε κάποιο μη κορεσμένο μόριο υδρογονάνθρακα. Αυτός είναι ο ορισμός Bronsted-Lowry ο οποίος ορίζει τα οξέα ως δότες πρωτονίων και τις βάσεις ως αποδέκτες πρωτονίων.

Ο Lewis πρότεινε ένα ορισμό της συμπεριφοράς οξέων-βάσεων σε σχέση με την προσφορά και αποδοχή του ηλεκτρονιακού ζεύγους. Όρισε τις βάσεις ως δότες ηλεκτρονιακού ζεύγους και τα οξέα ως αποδέκτες. Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες δεν σχηματίζονται ιόντα και δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ιόντων υδρογόνου. Σύμφωνα με την θεωρία Lewis οξύ θεωρείται οποιαδήποτε ένωση διαθέτει κενά τροχιακά [37]. Όλοι οι ορισμοί των οξέων και βάσεων ορίζουν το οξύ σε σχέση με την προσφορά ενός θετικού είδους, (ιόν H^+) ή με την αποδοχή ενός αρνητικού είδους (ζεύγος ηλεκτρονίων), και την βάση ως δότη αρνητικού είδους και αποδέκτη θετικού είδους. Σε μια οξεοβασική αντίδραση δημιουργείται δεσμός μεταξύ του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων της βάσης B με το κενό τροχιακό του οξέος A με βάση την ακόλουθη αντίδραση:



Η θεωρία περί οξύτητας και βασικότητας σύμφωνα με την θεωρία κατά Lewis είναι πιο γενική από την θεωρία Bronsted αφού μπορεί να εξηγήσει τη συμπεριφορά περισσότερων διεργασιών. Παρ'όλα αυτά πολύ λίγες ποσοτικές μετρήσεις μπορούν να γίνουν όσο αφορά την ισχύ της οξύτητας αφού η οξύτητα τύπου Lewis εξαρτάται από την φύση της βάσης.

Μελέτες πολλών χημικών στην αρχή του 20ού αιώνα έχει δείξει ότι το πεδίο τιμών της οξύτητας που συναντάται σε συνηθισμένα χημικά συστήματα είναι πολύ πιο ευρύτερο από την οξύτητα των αραιωμένων υδατικών διαλυμάτων, για τα οποία η κλίμακα του pH έχει ήδη καθοριστεί. Ο Hammett όρισε ένα παράγοντα οξύτητας H_0 , για να περιγράψει αυτή την εκτεταμένη κλίμακα οξύτητας. Το H_0 ορίζεται σαν η ικανότητα του οξέως να δίνει ένα πρωτόνιο στον βασικό δείκτη (οξύτητα Bronsted).

Έτσι ορίζεται:

$$H_0 = -\log [a_{H^+} (f_B/f_{BH^+})] \quad (2.20)$$

για την αντίδραση



Όπου B είναι ο ουδέτερος βασικός δείκτης, BH^+ το συζυγές οξύ, και f_B και f_{BH^+} οι αντίστοιχοι συντελεστές ενεργότητας τους.

Ο Hammett επέλεξε μια σειρά αρωματικών αμινών σαν δείκτες για την μέτρηση του H_0 . Τα pK_b γι' αυτούς τους δείκτες ποικίλουν από +6.2 μέχρι -8.2. Η οξύτητα ενός διαλύματος ή μιας επιφάνειας μπορεί να καθοριστεί παρατηρώντας το χρώμα των προστιθέμενων δεικτών. Αν το H_0 για το δείγμα είναι χαμηλότερο από το pK_b του δείκτη, τότε θα δοθεί το όξινο χρώμα και αντίθετα. Έτσι η οξύτητα H_0 για ένα δείγμα δίνεται σαν μια σειρά από τιμές pK_b .

Αφού ο λόγος f_B/f_{BH^+} για την σειρά των δεικτών είναι σταθερός και η αντίστοιχη βασικότητα ανεξάρτητη από τον διαλύτη, το H_0 είναι μια απευθείας μέτρηση της ενεργότητας του πρωτονίου, η οποία είναι ισοδύναμη με το pH για ένα αραιωμένο υδατικό διάλυμα.

Ο Walling το 1950 πρότεινε την χρήση του H_0 για τις μετρήσεις της οξύτητας της επιφάνειας. Όρισε την οξύτητα πρωτονίου ενός δείγματος σαν την ικανότητα να μετατρέπεται μια προσροφημένη ουδέτερη βάση στο συζυγές της οξύ. Παρατηρήθηκε τότε ότι το χρώμα των δεικτών Hammett άλλαζε τόσο στην παρουσία των οξέων Bronsted όσο και στην παρουσία των οξέων Lewis. Συνεπώς, ο ορισμός του παράγοντα H_0 επεκτάθηκε ώστε να καλύπτει και την οξύτητα τύπου Lewis στην οποία το οξύ είναι αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Έτσι για την αντίδραση:



Ισχύει η εξής σχέση:

$$H_0 = -\log [a_A (f_B/f_{AB})] \quad (2.23)$$

Ο λόγος f_B/f_{AB} είναι σταθερός για μια σειρά δεικτών, και ισούται με τον λόγο των συντελεστών ενεργότητας τους.

Μια σειρά από δείκτες όπως οι αρωματικές αλκοόλες είναι πιο χρήσιμοι από τους δείκτες Hammett. Ο Hirschel εισηγήθηκε υποκατάστατα τα οποία σχηματίζουν σταθερά καρβοκατιόντα και καθιέρωσε την χρήση αυτών των δεικτών όπως φαίνεται στην πιο κάτω αντίδραση:



Ακόμα εισάχθηκε ένας νέος παράγοντας οξύτητας H_R που ορίζεται σαν:

$$H_R = pK_R + \log (C_{ROH}/C_{R^+}) \quad (2.25)$$

Αφού το H_0 ορίζεται και σαν:

$$H_0 = pK_b + \log (C_B/C_{BH^+}) \quad (2.26)$$

με αναλογία:

$$H_R = -\log [a_{H^+} (f_{ROH^+}/f_{R^+})] \quad (2.27)$$

Ο λόγος f_{ROH^+}/f_{R^+} είναι σταθερός για μια σειρά δεικτών.

Η ισχύς των δεσμών χαρακτηρίζεται με διάφορες ενεργειακές παραμέτρους. Μετρείται η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν τα όξινα κέντρα αντιδρούν με βάσεις π.χ. αμίνες. Οι τιμές της ενέργειας είναι γύρω στα 40-400 KJ/mol. Οι χαμηλότερες τιμές είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις θερμότητες εξάτμισης και εξάχνωσης και πιθανόν να συνδέονται με φυσική προσρόφηση των αμινών.

Σε χαμηλές καλύψεις της επιφάνειας, δηλαδή λιγότερα από 10^{13} ενεργά κέντρα / cm^2 οι ενέργειες αυξάνονται πολύ γρήγορα. Όσο πιο λίγα ενεργά κέντρα υπάρχουν στην επιφάνεια τόσο πιο ψηλή είναι η ενέργεια, δηλαδή τόσο πιο ισχυροί είναι αυτοί οι δεσμοί.

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πριν, ο ορισμός του pH έχει εφαρμογή μόνο στα αραιά υδατικά διαλύματα, ενώ η οξύτητα Hammett είναι ένας πιο γενικός ορισμός. Η οξύτητα εξαρτάται από τα επιφανειακά υδροξύλια. Όλα τα οξείδια έχουν υδροξυλιωμένες επιφάνειες, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι κάθε υδροξυλιωμένη επιφάνεια είναι όξινη. Τα υδροξύλια μπορεί να είναι όξινα, βασικά, ή ουδέτερα. Στις σιλανόλες για παράδειγμα, τα υδροξύλια είναι ουδέτερα και δεν συμμετέχουν στην κατάλυση. Ο προσδιορισμός των όξινων ομάδων στηρίζεται σε δύο μεταβλητές: 1) στον αριθμό των όξινων ομάδων και 2) στην δύναμη τους. Η δύναμη των όξινων κέντρων δεν εξαρτάται από τον αριθμό τους, αλλά από την ικανότητα τους να διασπώνται και να αφαιρούν H^+ . Η ενθαλπία διάσπασης δύο διαφορετικών υδροξυλίων μπορεί να είναι πολύ διαφορετική. Ένα υδροξύλιο που δύσκολα ελευθερώνει πρωτόνιο είναι λιγότερο όξινο. Το pH της επιφάνειας καθορίζεται από την ικανότητα της πιο ισχυρής ομάδας να ελευθερώνει το πρωτόνιο.

Οι πιο σημαντικές από τις μεθόδους καθορισμού της επιφανειακής οξύτητας είναι οι εξής:

- ογκομετρικές μέθοδοι (υδατικές και μη υδατικές)
- προσρόφηση και εκρόφηση βάσεων όπως αμμωνίας και πυριδίνης
- υπέρυθρη φασματοσκοπία
- φασματοσκοπία NMR
- θερμοδομετρικές μέθοδοι

2.4.1 Μέθοδοι καθορισμού της επιφανειακής οξύτητας

Ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων ασχολούνται με την μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας, χρησιμοποιώντας ένα αριθμό από διαφορετικές τεχνικές. Μερικές απ' αυτές περιγράφονται πιο κάτω:

Υπέρυθρη Φασματοσκοπία:

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την μέτρηση της επέκτασης της πρωτονίωσης μιας χημειοροφημένης βάσης στο δείγμα, συνεπώς η οξύτητα Lewis μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από την οξύτητα Bronsted. Το φάσμα IR της χημειορόφησης της αμμωνίας πάνω σε καταλύτες περιείχε κορυφές που οφείλονταν στην δημιουργία του ιόντος αμμωνίου (NH_4^+) και στην αμμωνία (ύπαρξη ενεργών κέντρων Lewis). Αυτή ήταν η

πρώτη απευθείας απόδειξη για την συνύπαρξη των όξινων κέντρων Bronsted και Lewis στις αργιλοπυριτικές επιφάνειες.

Οι εντάσεις των κορυφών στα φάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μετρήσεις της συγκέντρωσης των προσροφημένων μορίων, αφού θεωρηθεί ότι οι συντελεστές απορρόφησης παραμένουν σταθεροί. Αυτό είναι κάπως επικίνδυνο επιχείρημα, αφού σε μερικές περιπτώσεις, οι συντελεστές διαφοροποιούνται ανάλογα με τις καλύψεις της επιφάνειας.

Αν στην προσρόφηση της αμμωνίας θέλουμε να βρούμε την ποσότητα των όξινων κέντρων Lewis, μπορούμε καταρχήν να βρούμε την συνολική ποσότητα της αμμωνίας που έχει προσροφηθεί. Ακολούθως αφαιρούμε απ' αυτή την ποσότητα την συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου (όξινες ομάδες Bronsted).

Άλλη βάση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η πυριδίνη. Αφού είναι πιο αδύνατη βάση από την αμμωνία, είναι περισσότερο εκλεκτική για τις πιο ισχυρές όξινες ομάδες και ως εκ τούτου έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς από αρκετούς ερευνητές για τον χαρακτηρισμό των όξινων περιοχών.

Η πυριδίνη μπορεί ν' αντιδράσει εξίσου με τις όξινες ομάδες Lewis και Bronsted. Η αντίδραση με το κέντρο οξύτητας Bronsted έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του ιόντος πυριδινίου, ενώ το μόριο της πυριδίνης σχηματίζει δεσμούς συντονισμού με τις όξινες ομάδες Lewis μέσω του ζεύγους ηλεκτρονίων.

Η προσρόφηση της πυριδίνης στις όξινες περιοχές Bronsted δηλαδή η κορυφή που οφείλεται στο ιόν πυριδινίου, παρουσιάζει δονήσεις στα 1545 cm^{-1} , ενώ η ζώνη στην περιοχή $1440\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται με την προσρόφηση πάνω στις όξινες περιοχές Lewis λόγω της δημιουργίας της συντονισμένης πυριδίνης. Η κορυφή γύρω στα 1490 cm^{-1} είναι κοινή και για τα δύο είδη ομάδων, άρα δεν είναι χρήσιμη σε θέματα διαχωρισμού.

Συνεπώς είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο ειδών των όξινων περιοχών ενώ η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιοριστεί. Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει μόνο ότι υπάρχουν όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα που μπορούν να αντιδρούν με το ανιχνευτικό βασικό μόριο της πυριδίνης.

Η προσρόφηση της πυριδίνης, έχει εφαρμοσθεί και σε πειράματα καθορισμού της φύσης των υποστηριζόμενων καταλυτών του οξειδίου του μολυβδαινίου σε γ-αλουμίνα ή σε πυρίτια, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις οξειδίων του μολυβδαινίου κάθε φορά. Τα φάσματα περιείχαν διαφορετικό αριθμό κορυφών σε κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα, σε 0.5% συγκέντρωση του οξειδίου του μολυβδαινίου σε πυρίτια, το φάσμα είναι ακριβώς ίδιο με του καθαρού SiO_2 , δηλαδή υπάρχουν κορυφές που οφείλονται μόνο σε όξινα κέντρα Bronsted. Σε πιο ψηλές συγκεντρώσεις, υπάρχουν ταυτόχρονα και όξινα

κέντρα Lewis. Αυτό συμβαίνει επειδή οι χαμηλές συγκεντρώσεις δεν μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες της επιφάνειας, ενώ σε πιο ψηλές συγκεντρώσεις του οξειδίου περιοχές της επιφάνειας περιέχουν όξινα κέντρα Lewis που οφείλονται στο οξείδιο του μολυβδαινίου και όξινα κέντρα Bronsted που οφείλονται στην πυρίτια.

Ένας εναλλακτικός τρόπος για την εκτίμηση της επιφανειακής οξύτητας με την υπέρυθη φασματοσκοπία, είναι η παρατήρηση της μείωσης της δόνησης έκτασης του υδροξυλίου γύρω στα 3650 cm^{-1} και 3550 cm^{-1} . Η κορυφή που εξαφανίζεται πρώτη, ανταποκρίνεται στο πιο ισχυρό ή στο πιο προσιτό όξινο κέντρο.

Υδατικές τιτλοδοτήσεις:

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν κυρίως την οξύτητα Bronsted. Η τεχνική αυτή στηρίζεται βασικά σε ιοντικές ανταλλαγές, όπου τα πρωτόνια της επιφάνειας αντικαθίστανται από άλλα ένυδρα κατιόντα. Η μέθοδος περιλαμβάνει την ισορροπία του στερεού δείγματος (όξινες ομάδες), μ'ένα βασικό διάλυμα γνωστής ποσότητας και την επακόλουθη τιτλοδότηση της περισσειας με οξύ.

Ακόμα, για την απευθείας μέτρηση των όξινων ομάδων μπορεί να προστεθεί στο στερεό μια γνωστή ποσότητας βάση (NaOH) υπό συνεχή ανάδευση για μερικές ώρες. Το στερεό αιωρείται στην βάση μέχρι να επέλθει ισορροπία. Ακολούθως, μετά την διήθηση, προστίθεται HCl στο διήθημα και γίνεται ογκομέτρηση με την βάση. Το τέλος της τιτλοδότησης καθορίζεται είτε από δείκτη είτε από ποτενσιόμετρο.

Το γεγονός ότι αυτή η μέθοδος προσδιορισμού της οξύτητας είναι εύκολη και γρήγορη αποτελεί πλεονέκτημα. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι αυτός ο τύπος πειράματος δεν μετρά απαραίτητα την οξύτητα του στερεού. Η προσθήκη νερού στο σύστημα μπορεί να δημιουργήσει νέα όξινα κέντρα, δηλαδή το ουδέτερο οξύ στην ισορροπία ξαναμετατρέπεται σε οξύ, και χρειάζεται επιπλέον βάση για το τέλος της τιτλοδότησης. Ακόμα, η μέθοδος δεν μπορεί να διαχωρίσει όξινες περιοχές διαφορετικής ισχύος.

Θερμιδομετρική Μέθοδος:

Είναι μια μέθοδος που έχει περιγραφεί για καταλυτικά δείγματα με n-βουτυλαμίνη σαν βάση. Η μέθοδος περιλαμβάνει την ξαφνική βύθιση του στερεού στην υγρή βάση και την ακριβή μέτρηση της θερμότητας που ελευθερώνεται, επειδή οι αντιδράσεις οξέως-βάσεως είναι εξώθερμες. Η θερμότητα που ελευθερώνεται πρέπει να διορθωθεί από εξωτερικές επιδράσεις για κάθε θερμιδόμετρο. Εάν τα δείγματα ισορροπηθούν με διαφορετικές ποσότητες n-βουτυλαμίνης πριν την βύθιση, μπορούν να μετρηθούν οι ολοκληρωτικές θερμότητες σαν συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας.

Μη υδατικές τιτλοδοτήσεις:

Ιστορικά είναι η πρώτη μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των όξινων κέντρων της επιφάνειας (Surface Acid Sites Concentration), από τον Johnson. Το δείγμα αιωρείται σε ξηρό βενζόλιο και τιτλοδοτείται προσθέτοντας αραιό διάλυμα n-βουτυλαμίνης σε βενζόλιο μέχρι που ο δείκτης που είναι προσροφημένος στην επιφάνεια μετατραπεί στην βασική του μορφή. Το αργό βήμα του πειράματος συμβαίνει κατά την περίοδο ισορροπίας όταν προστίθεται η αρχική βάση και αυτό μπορεί να πάρει μερικές ώρες ή ακόμα και μέρες.

Ο δείκτης προστίθεται στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας. Προσροφάται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια και την χρωματίζει είτε με το όξινο ή το βασικό χρώμα για τον συγκεκριμένο δείκτη. Ένας δείκτης θα μετατραπεί στο συζυγές του οξύ μόνο από κέντρα που έχουν όξινη ισχύ ίση ή περισσότερη από την pK_b του δείκτη. Χρησιμοποιώντας μια σειρά από δείκτες με διαφορετικά pK_b μπορούμε να πάρουμε μια κατανομή της συγκέντρωσης των όξινων κέντρων ανάλογα με την ισχύ τους. Χρησιμοποιώντας δείκτες με αυξανόμενο pK_b μπορούμε να προσδιορίσουμε την χαμηλότερη τιμή pK_b στην οποία ο δείκτης μετατρέπεται στο συζυγές του οξύ. Ακόμα μπορεί να προσδιοριστεί και η οριακή ισχύς για τα ισχυρά όξινα κέντρα.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι η ισορροπία μεταξύ του στερεού και της βάσης επιτυγχάνεται πολύ αργά και η μέθοδος μπορεί να είναι ανακριβής και χρονοβόρα. Επίσης οι δείκτες μπορεί να αλλάζουν χρώμα από φυσιολόγηση παρά από προσρόφηση σε όξινα κέντρα, ή ακόμα η βάση να προσροφάται σε μη όξινα κέντρα. Το τέλος της τιτλοδότησης παρατηρείται οπτικά, γι' αυτό και σε χρωματισμένα στερεά είναι κάπως δύσκολο.

Όπως και στις υδατικές τιτλοδοτήσεις έτσι και εδώ η παρουσία του νερού, οδηγεί αναμφίβολα σε λάθος συμπεράσματα σχετικά με την ποσότητα των όξινων κέντρων, ειδικά στους ζεόλιθους. Το νερό όταν είναι παρόν ανταγωνίζεται με τα μόρια της βάσης και του δείκτη, για τα όξινα κέντρα. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα πολλά στερεά ξηραίνονται κάτω από θέρμανση.

Κινητικές μετρήσεις:

Οι ρυθμοί των κινητικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε καταλυτικές επιφάνειες, δεν εξαρτώνται μόνο από τις συνηθισμένες κινητικές παραμέτρους όπως την θερμοκρασία, την πίεση, και την συγκέντρωση στο αέριο ρεύμα, αλλά και από την

συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια. Έτσι τα κινητικά πειράματα είναι μια πολύ σημαντική μέθοδος μελέτης των όξινων κέντρων.

Η ισχύς των όξινων κέντρων και η κατανομή τους, μπορεί να μην έχει επίδραση μόνο στον ρυθμό της χημικής αντίδρασης, αλλά και στην κατανομή των προϊόντων που παράγονται από την συγκεκριμένη αντίδραση. Για παράδειγμα, οι ολεφίνες μπορεί να πολυμερίζονται σε διμερή και τριμερή σε όξινα κέντρα μέτριας ισχύος, αλλά σε ασθενέστερα κέντρα να μην αντιδρούν καθόλου.

Η χρήση ενός αντιδρώντος όπως το 3,3-διμεθυλοβουτένιο που μπορεί να σχηματίσει διαφορετικά προϊόντα που εξαρτώνται από την ισχύ των όξινων κέντρων, είναι πλεονεκτική επειδή παρέχει πολλές πληροφορίες σε ένα μόνο πείραμα. Το μειονέκτημα είναι ότι η ανάλυση των προϊόντων μπορεί να είναι περίπλοκη.

Προσρόφηση αέριων βάσεων – Μέθοδος TPD

Υπάρχουν πλεονεκτήματα στις μεθόδους προσρόφησης αερίων για τον καθορισμό της επιφανειακής οξύτητας. Ένα απ'αυτά είναι ότι η όλη διεργασία μπορεί να λάβει χώρα στην θερμοκρασία λειτουργίας των καταλυτών. Η μέθοδος καθορίζει την συγκέντρωση των όξινων κέντρων της επιφάνειας, αλλά δεν διαχωρίζονται κέντρα διαφορετικής ισχύος. Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι: αμμωνία, πυριδίνη, κινολίνη.

Πριν γίνει οποιοδήποτε είδους προσρόφηση, είναι απαραίτητο να γίνει εκρόφηση όλων των τυχόν προσροφημένων ουσιών από την επιφάνεια του καταλύτη. Ακολούθως η επιφάνεια εκτίθεται σε αμίνη κάτω από ροή αζώτου μέχρι τον κορεσμό. Το ποσό της αμμωνίας που κατακρατείται μετά από ροή αζώτου, είναι μέτρο της επιφανειακής οξύτητας. Ένα ακόμα μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος είναι ότι η αμμωνία μπορεί να προσκολληθεί σε μη ενεργά κέντρα.

Για την μέτρηση της ισχύος των όξινων κέντρων χρησιμοποιείται η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης, (Temperature-Programmed Desorption, TPD). Η τεχνική αυτή της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας του στερεού χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μελέτη και χαρακτηρισμό των καταλυτικών επιφανειών. Οι πληροφορίες που λαμβάνει κανείς αναφέρονται στην ισχύ του χημικού δεσμού (Kcal/mol) μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, και στην ετερογένεια της επιφάνειας (αριθμός και είδος επιφανειακών ενεργών κέντρων).

Η εφαρμογή της μεθόδου TPD περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Ενεργοποίηση του καταλύτη. Απομακρύνονται όλες οι προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια του καταλύτη.

- Διαβίβαση αδρανούς αερίου (He) και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του εκροφούμενου αερίου. Σε κάποια κατάλληλη θερμοκρασία, ο χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου αερίου και της στερεής επιφάνειας εξασθενίζει και το αέριο ελευθερώνεται (εκροφάται) από την επιφάνεια και μεταφέρεται από το αδρανές αέριο στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσότερων κορυφών (peaks) οι οποίες αντανακλούν την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ αερίου και στερεής επιφάνειας όπως επίσης και την ετερογένεια της επιφάνειας.

Η αμμωνία έχει χαρακτηριστεί ως αξιόπιστο μόριο για την μελέτη της οξύτητας των ζεολίθων με την μέθοδο TPD, από πολλούς ερευνητές. Η συνολική ποσότητα της προσροφούμενης αμμωνίας στα όξινα κέντρα μας δίνει τον συνολικό αριθμό των όξινων κέντρων επειδή προσροφάται με στοιχειομετρία 1:1 πάνω σ'αυτά. Επίσης όπως αναφέρθηκε και πιο πριν παίρνουμε και πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας.

Από το στάδιο της εκρόφησης του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη με προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του, λαμβάνουμε το φάσμα εκρόφησης του αερίου συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης. Η εμφάνιση περισσότερων από μιας κορυφών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών ειδών κέντρων προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης τόσο πιο ισχυρά είναι τα όξινα κέντρα.

Η τεχνική της TPD είναι αρκετά απλή, αλλά στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας τα οποία επηρεάζουν τον ρυθμό της αντίδρασης.

2.4.2 Επιφανειακή Οξύτητα και βασικότητα Στερεών Μεταλλοξειδίων

Στην πλειοψηφία των μεταλλοξειδίων ο δεσμός μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου είναι κατά κύριο λόγο ιοντικός [38, 39]. Η ιδανική επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου δημιουργείται από την επέκταση της μοναδιαίας κυψελίδας του στερεού στις τρεις διευθύνσεις στο χώρο. Η ένταξη των ιόντων σε μια ιδανική επιφάνεια είναι ασυμπλήρωτη δηλαδή υπάρχει βαθμός ακορεστότητας. Τα κατιόντα M^{n+} και τα ανιόντα O^{2-} που βρίσκονται στην επιφάνεια μπορούν να αντιδρούν με το περιβάλλον αέριο. Τα κατιόντα και τα ανιόντα δρουν ως και οξέα και βάσεις αντίστοιχα σύμφωνα πάντα με τη θεωρία τύπου Lewis. Έτσι όξινες (ακόρεστα κατιόντα ως προς την ένταξη τους) και βασικές (ακόρεστα ανιόντα ως προς την ένταξη τους) θέσεις εμφανίζονται στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων.

Τα ακόρεστα ως προς την ένταξη τους κατιόντα μπορούν ν'αλληλεπιδρούν με βασικά μόρια σχηματίζοντας καινούργιας ένταξης δεσμούς. Όσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη πόλωσης (φορτίο προς ακτίνα ιόντος) ή το σθένος κατά Pauling του όξινου (τύπου Lewis) κατιόντος και η βασικότητα του προσροφούμενου είδους τόσο πιο ισχυρή θα είναι και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Έτσι θα εμφανίζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τα βασικά είδη που προσροφούνται προς την καταλυτική επιφάνεια [40]. Από την άλλη, τα ακόρεστα ως προς την ένταξη τους ανιόντα οδηγούν στην αύξηση της βασικότητας τύπου Lewis της επιφάνειας. Το γεγονός αυτό οδηγεί όξινα μοριακά είδη να αλληλεπιδρούν με αυτά τα κέντρα και να σχηματίζουν δεσμούς καινούργιας ένταξης. Κατ'αυτόν τον τρόπο παρουσιάζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από την καταλυτική επιφάνεια προς τα όξινα προσροφούμενα είδη.

Το διοξείδιο του άνθρακα ως ασθενές οξύ κατά Lewis, αλληλεπιδρά με βασικά κέντρα στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου και χρησιμεύει στην μέτρηση της βασικότητας της καταλυτικής επιφάνειας [41]. Σε αντίθεση με το CO₂ η NH₃ ως βάση κατά Lewis προσροφάται σε όξινα κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας και χρησιμεύει στην μέτρηση της οξύτητας της.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα των πιο πάνω αποτελεί η χημική προσρόφηση νερού σε επιφάνειες στερεών μεταλλοξειδίων. Η διασπαστική χημική προσρόφηση του νερού σε επιφάνεια οξειδίου του μαγνησίου γίνεται ως εξής: Το νερό διασπάται σε υδροξύλια (OH⁻) και πρωτόνια (H⁺). Τα υδροξύλια λόγω του ότι είναι βασικά είδη σχηματίζουν δεσμό με τα όξινα κέντρα της επιφάνειας του MgO, δηλαδή τα κατιόντα μαγνησίου Mg²⁺. Από την άλλη, τα πρωτόνια λόγω της οξύτητας τους σχηματίζουν χημικό δεσμό με τα βασικά κέντρα της επιφάνειας του MgO που είναι τα οξυγόνα της δομής. Η ισχύς των χημικών δεσμών που σχηματίζονται είναι ανάλογη του πραγματικού φορτίου των όξινων και βασικών κέντρων αντίστοιχα. Το τελευταίο υπολογίζεται σύμφωνα με την πιο κάτω εξίσωση:

$$e^+ = Q^+ + \sum_i \nu_i \quad (2.28)$$

όπου $\nu_i = \frac{Q}{C}$, Q είναι το θεωρητικό φορτίο του ιόντος, και C είναι ο αριθμός ένταξης του ιόντος.

Εφαρμόζοντας την εξίσωση για τα κατιόντα Mg²⁺ και για τα οξυγόνα 1 και 2 όπως φαίνονται στο σχήμα θα έχουμε:

$$e(\text{Mg}) = 2 - \frac{5}{3} = + \frac{1}{3}$$

$$e(O_2) = -2 + 1 + \frac{5}{3} = + \frac{2}{3}$$

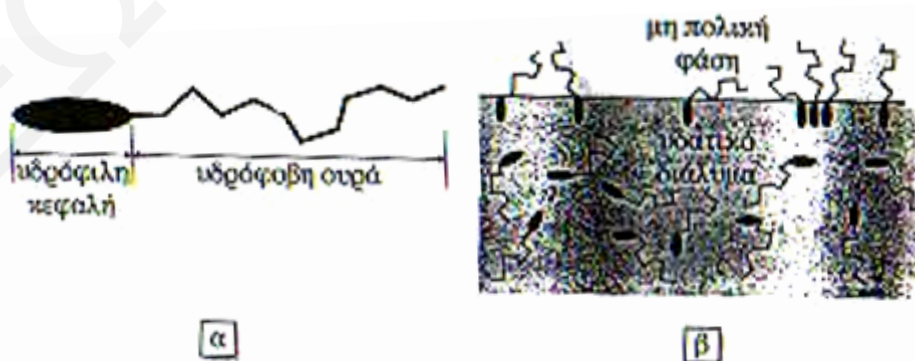
$$e(O_1) = -2 + 1 + \frac{1}{3} = - \frac{2}{3}$$

Όπως φαίνεται από τα πιο πάνω το πραγματικό φορτίο των επιφανειακών ιόντων σε μια στερεή επιφάνεια δεν είναι σταθερό και διαφέρει ανάλογα με το χημικό τους περιβάλλον. Κατά συνέπεια, η οξύτητα ή η βασικότητα ενός κέντρου όπως και η ισχύς των δεσμών που σχηματίζει με διάφορα προσροφημένα είδη επηρεάζεται άμεσα από το γειτονικό τους περιβάλλον.

2.5 Τασιενεργά Μόρια- Μικύλια

2.5.1 Τασιενεργά μόρια

Οι τασιενεργές ουσίες είναι αμφίφιλα μόρια δηλαδή περιέχουν στο μόριο τους πολικά (υδρόφιλα) και μη πολικά (υδρόφοβα) τμήματα [1, 42]. Το πολικό τμήμα συνήθως είναι ιοντική ομάδα ενώ το μη πολικό τμήμα είναι μεγάλες υδρογονανθρακικές αλυσίδες. Όταν τα μόρια αυτά τοποθετούνται στη διεπιφάνεια αέρα-νερού ή νερού ελαίου, είναι ικανά να προσανατολιστούν τοποθετώντας την υδρόφιλη ομάδα-κεφαλή στην υδατική φάση και τη λιπόφιλη υδρογονανθρακική αλυσίδα στην ελαιώδη ή στην αέρια φάση. Αυτό συμβαίνει επειδή το υδρόφιλο τμήμα έχει την ικανότητα να συμπαρασύρει τις μεγάλες υδρογονανθρακικές αλυσίδες μέσα στο υδατικό διάλυμα λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών έλξεων με τα δίπολα του νερού. Με αυτό τον τρόπο το σύστημα μειώνει σημαντικά την ενέργεια του. Στο Σχήμα 2.5.1 φαίνεται ο αμφιφιλικός χαρακτήρας μιας τασιενεργού ουσίας και ο εκλεκτικός προσανατολισμός των τασιενεργών ουσιών στις διεπιφάνειες.



Σχήμα 2.5.1: α) ο αμφιφιλικός χαρακτήρας μιας τασιενεργού ουσίας και β) ο εκλεκτικός προσανατολισμός των τασιενεργών ουσιών στις διεπιφάνειες.

Οι τασιενεργές ουσίες διακρίνονται σε ιοντικές και μη ιοντικές. Με βάση το φορτίο που φέρει το υδρόφιλο τμήμα του μορίου οι ιοντικές διακρίνονται σε κατιοντικές, ανιοντικές και αμφολυτικές.

Οι τασιενεργές ουσίες σε διάλυμα παρουσιάζουν: α) απωστικές και ελκτικές αλληλεπιδράσεις της υδρογονανθρακικής αλυσίδας τους με το νερό, β) ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρογονανθρακικών αλυσίδων των διαφόρων μορίων του τασιενεργού, γ) αλληλεπίδραση του υδρόφιλου τμήματος τους με το νερό, δ) απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιδιαλυτωμένων υδρόφιλων ομάδων και μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων και ιόντων του ίδιου φορτίου.

2.5.2 Ιδιότητες τασιενεργών

Τα διαλύματα των τασιενεργών παρουσιάζουν ασυνήθιστες φυσικοχημικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι καθώς το υδρόφιλο τμήμα προσπαθεί να κρατήσει το τασιενεργό μόριο στο διάλυμα, το υδρόφοβο τμήμα τείνει να το απομακρύνει. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις η τασιενεργός ουσία συμπεριφέρεται σαν διαλυμένη ουσία και πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως ο συντελεστής διάχυσης, οι ενεργότητες, και η επιφανειακή τάση δείχνουν ότι δεν υπάρχει συσσωμάτωση του τασιενεργού. Όμως μετά από κάποια συγκέντρωση παρατηρούνται απότομες αλλαγές σε πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η επιφανειακή τάση, η οσμωτική πίεση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θολερότητα [43, 44].

Ο McBain πρότεινε ότι η ανώμαλη αυτή συμπεριφορά οφείλεται στη δημιουργία οργανωμένων συσσωματωμάτων, μικυλίων, των τασιενεργών. Η συγκέντρωση πάνω από την οποία γίνεται σημαντικός σε έκταση σχηματισμός αυτών των μικυλίων ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης cmc. Η μικυλιοποίηση είναι ένας μηχανισμός μείωσης της ελεύθερης ενέργειας του διαλύματος της τασιενεργούς ουσίας. Λόγω της παρουσίας των υδρόφιλων και υδρόφοβων ομάδων, τα τασιενεργά μόρια έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες και με τον τρόπο αυτό να ελαχιστοποιούν την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Όταν όμως όλες οι διαθέσιμες επιφάνειες έχουν κορεσθεί το σύστημα συνεχίζει να ελαχιστοποιεί την ενέργεια του δημιουργώντας συσσωματώματα τασιενεργών στο εσωτερικό του διαλύματος.

Με εξαίρεση τους κρυστάλλους των τασιενεργών οι οποίοι διαχωρίζονται σαν ξεχωριστή φάση, οι άλλες μορφές συσσωμάτωσης παραμένουν στο διάλυμα ως θερμοδυναμικά σταθερές διασπαρμένες οντότητες με ξεχωριστές ιδιότητες. Το διάλυμα συνεχίζει να παραμένει διαυγές και πάνω από τη cmc.

Με το σχηματισμό μικυλίων μέσα σε υδατικό διάλυμα υπάρχει ενεργειακό όφελος λόγω του ότι τα αλειφατικά τμήματα των τασιενεργών μεταφέρονται σε ένα πιο φιλικό προς αυτά περιβάλλον. Επίσης η μικυλιοποίηση απελευθερώνει αριθμό ισχυρών αλληλεπιδράσεων νερού-νερού (δεσμούς υδρογόνου), οι οποίες θα παρεμποδίζονταν αν τα τασιενεργά μόρια ήταν στο διάλυμα σαν ανεξάρτητα μόρια, ανάμεσα στα μόρια του νερού. Στο σχηματισμό μικυλίων αντιτίθεται η θερμική κίνηση των μορίων. Στην περίπτωση των ιοντικών τασιενεργών αντιτίθενται επιπλέον και οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ιοντικών ομάδων στην επιφάνεια του μικυλίου. Για να γίνει αυθόρμητα η μικυλιοποίηση πρέπει η ελεύθερη ενέργεια μικυλιοποίησης να είναι μικρότερη του μηδενός: $\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{ουρ}} + \Delta G^0_{\text{κεφ}}$. Εδώ $\Delta G^0_{\text{ουρ}}$ είναι η ενεργειακή συνεισφορά από τις υδρογονανθρακικές αλυσίδες η οποία είναι αρνητική και οδηγεί σε μικυλιοποίηση. $\Delta G^0_{\text{κεφ}}$ είναι η ενεργειακή συνεισφορά από τις πολικές κεφαλές η οποία είναι θετική και δεν ευνοεί τη μικυλιοποίηση.

Η cmc προσδιορίζεται πειραματικώς με γραφική παράσταση κάποιας ιδιότητας σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση αν η ιδιότητα αυτή επιδεικνύει μετρήσιμη ασυνέχεια στη cmc [45]. Οι πιο σημαντικές τεχνικές είναι αυτές που σχετίζονται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την επιφανειακή τάση, και τη διαλυτοποίηση ουσιών που έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό.

Οι τασιενεργές ουσίες που σχηματίζουν μικύλια κυρίως οι ιοντικές εμφανίζουν μια απότομη αύξηση της διαλυτότητας τους πάνω από μια θερμοκρασία γνωστή ως σημείο Krafft [2,42,46]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η διαλυτότητα των ανεξάρτητων τασιενεργών είναι συχνά περιορισμένη, ενώ η διαλυτότητα μικυλίων είναι πολύ μεγάλη. Παρατηρείται ότι κάτω από το σημείο Krafft η διαλυτότητα των τασιενεργών δεν είναι αρκετή για να δώσει μικύλια. Όμως καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται αυξάνεται και η διαλυτότητα μέχρι να πλησιάσει την cmc στο σημείο Krafft. Πέρα της θερμοκρασίας αυτής παρατηρείται μεγάλη αύξηση στη διαλυτότητα λόγω της ικανότητας μεγάλων ποσοτήτων τασιενεργού να διασπείρονται στο διάλυμα με τη μορφή μικυλίων.

2.5.3 Διαγράμματα φάσεων

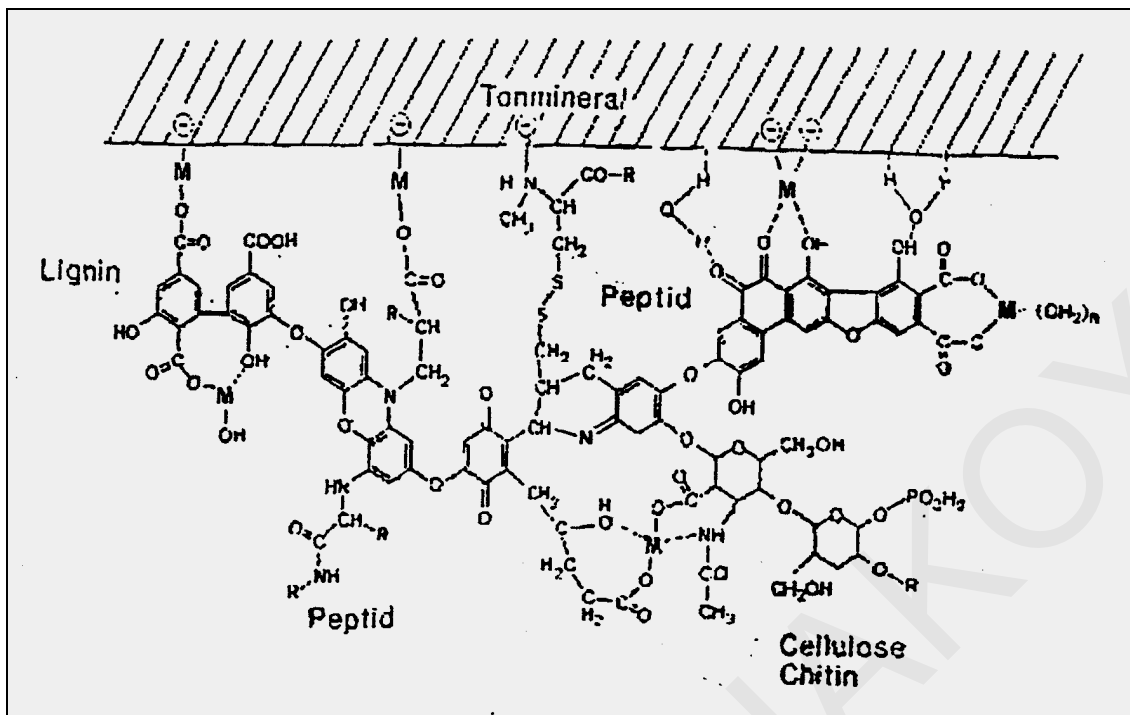
Βασικό στοιχείο για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός αμφίφιλου μορίου στο νερό είναι η κατανόηση του διαγράμματος φάσεων του. Τα διαγράμματα αυτά για συστήματα δύο συστατικών (τασιενεργό-νερό) κατασκευάζονται με τη συγκέντρωση των αμφίφιλων μορίων στον οριζόντιο άξονα και τη θερμοκρασία στον κάθετο άξονα.

Ένα τυπικό διάγραμμα φάσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις τασιενεργού δείχνει την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης και το σημείο Krafft [47,48]. Πάνω από το σημείο Krafft εμφανίζονται οι λυοτροπικές υγροκρυσταλλικές φάσεις. Σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις τασιενεργού και σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες υπάρχει η κανονική εξαγωνική φάση (H_1 – normal hexagonal phase). Σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις τασιενεργού εμφανίζονται οι φυλλώδεις φάσεις (L_a – Lamellar phase). Οι φάσεις αυτές υπάρχουν και σε ψηλότερες θερμοκρασίες από ότι οι εξαγωνικές. Τελικά όμως, σε ακόμη ψηλότερες θερμοκρασίες διαλύονται οι κρύσταλλοι και σχηματίζεται μικυλιακό διάλυμα. (micellar solution). Σ' εξαιρετικά μεγάλες συγκεντρώσεις αμφίφιλων μορίων και ανάλογα με τη γεωμετρία των τασιενεργών μορίων παράγονται οι ανάστροφες λυοτροπικές υγροκρυσταλλικές φάσεις (H_2 – inverted hexagonal phase), οι οποίες με ψύξη δίνουν κρυσταλλικές φάσεις (crystalline phases).

Το δωδεκυλο-θειικό νάτριο είναι ανιοντικό τασιενεργό με cmc ίση με 8.0 mmol/l στους 298 K. Σχηματίζει εξαγωνική φάση.

2.6 Χουμικό Οξύ (HA)

Το χουμικό οξύ είναι ένα φυσικό προϊόν το οποίο βρίσκεται στο έδαφος και στα γεωλογικά υποστρώματα. Αποτελεί προϊόν αποσύνθεσης της οργανικής ύλης σε βαθμό που δεν ταυτοποιείται η δομή του και είναι χρώματος μαύρου ή σκούρου καφέ. Ο χημικός τύπος και οι ιδιότητες των χουμικών διαφέρουν από χουμική ένωση σε ένωση ανάλογα με τις συνθήκες σχηματισμού της. Τα χουμικά οξέα είναι το μέρος των χουμικών συστατικών που δεν είναι διαλυτά στο νερό κάτω από όξινες συνθήκες ($pH < 2$) αλλά είναι διαλυτά σε ψηλότερες τιμές pH. Τα φουλβικά οξέα αποτελούν το μέρος των χουμικών συστατικών που είναι διαλυτά στο νερό κάτω από όλες τις συνθήκες pH. Παραμένουν στο διάλυμα μετά την απομάκρυνση του χουμικού οξέος μετά από οξίνιση. Τα φουλβικά οξέα είναι χρώματος κιτρινοκαφέ. Η χουμίνη είναι το τρίτο συστατικό το οποίο δεν είναι διαλυτό στο νερό σε καμία τιμή pH ούτε σε αλκαλικές συνθήκες. Είναι χρώματος μαύρου. Όλα τα συστατικά αυτά θεωρούνται ψηλού μοριακού βάρους πολυμερή όχι ακριβώς τα ίδια, με διαφορές που μπορούν να εξηγηθούν με αλλαγές στο μοριακό βάρος, στον αριθμό των δραστικών ομάδων, (καρβοξύλια, φαινολικά υδροξύλια) και τον βαθμό του πολυμερισμού.



Σχήμα 2.6.1: Χουμικό οξύ

Η περιεκτικότητα τους σε άνθρακα και οξυγόνο, η οξύτητα και ο βαθμός πολυμερισμού διαφοροποιούνται αυξάνοντας το μοριακό βάρος. Τα χαμηλού μοριακού βάρους φουλβικά οξέα έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο από τα ψηλού μοριακού βάρους χουμικά οξέα. Τα φουλβικά οξέα περιέχουν περισσότερες όξινες δραστικές ομάδες κυρίως COOH. Η ολική οξύτητα των φουλβικών είναι ψηλότερη από αυτή των χουμικών.

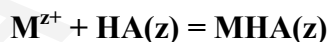
Υπάρχει μεγάλη εξάρτηση από τον τύπο του εδάφους, τη βιολογία του εδάφους, τη χλωρίδα και πανίδα κ.α. Π.χ. σε δασώδη εδάφη σύμφωνα με το ^{13}C -NMR η κύρια δομική μονάδα είναι οι πολυσακχαρίτες ενώ η περιεκτικότητα των αρωματικών μονάδων είναι < 25%. Η οργανική ύλη θεωρείται ότι είναι διαλυτή όταν διαπερνά ιθμό μεμβράνης 0,45 μm. Το χουμικό οξύ αντιπροσωπεύει μια από τις πιο πλούσιες πηγές άνθρακα [49-50]. Είναι πολυηλεκτρολύτης και δεν έχει ομοιογενή δομή [51]. Έχει ικανότητα ανταλλαγής πρωτονίων 7.1 meq/g από την οποία 4.8 meq/g οφείλονται σε καρβοξυλικές ομάδες και 2.3 meq/g σε φαινολικές. Το χουμικό οξύ είναι ένα μίγμα από μόρια και συγκεκριμένα σ' αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα ερευνητική εργασία, το 4% των συστατικών του έχουν μήκος μεγαλύτερο ή ίσο με 7.5 nm ενώ το υπόλοιπο 96% είναι μικρότερα και έχουν μια κατανομή γύρω στα 3.5 nm. Έχει μεγάλη ικανότητα συμπλοκοποίησης μεταλλικών ιόντων και είναι γνωστό ότι αντιδρά με περισσότερα από 50 διαφορετικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και των ακτινιδίων με φορτίο μεγαλύτερο από +2 [53].

Η συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων από το χουμικό οξύ βασίζεται στο μοντέλο εξουδετέρωσης του φορτίου σύμφωνα με το οποίο η συμπλοκοποίηση του μετάλλου με τις χαρακτηριστικές ομάδες του χουμικού οξέος οδηγεί στην εξουδετέρωση του φορτίου του μετάλλου. Βέβαια μόνο ένα μέρος των θέσεων συμπλοκοποίησης του HA είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες. Έτσι η ενεργός συγκέντρωση των θέσεων συμπλοκοποίησης του HA ($[HA(z)]_{\text{eff}}$) υπολογίζεται από την ιον ανταλλακτική ικανότητα των πρωτονίων του HA (PEC), το φορτίο του μεταλλοκατιόντος (z) και τη χωρητικότητα φόρτισης (LC) του HA που είναι συνάρτηση του pH, της ιοντικής ισχύος και του φορτίου του μετάλλου. Έτσι η ενεργός συγκέντρωση των θέσεων συμπλοκοποίησης του HA ορίζεται ως:

$$([HA(z)]_{\text{eff}}) = \frac{(HA) \cdot (PEC) \cdot (LC)}{z} = [HA(z)]_t \cdot (LC)$$

όπου (HA) είναι η συγκέντρωση του HA σε g/L, PEC η ιον ανταλλακτική ικανότητα πρωτονίων του HA σε eq/g και $[HA(z)]_t$ η συγκέντρωση του HA σε mol/L. Το PEC για το HA της Aldrich ισούται με 5.43 ± 0.20 meq/g.

Το LC για ένα συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να προσδιοριστεί ως ακολούθως:



$$[HA(z)] = [HA(z)]_t \cdot LC - [MHA(z)]$$

$$K = \frac{[MHA(z)]}{[Mz^+]_f \cdot ([HA(z)]_t \cdot LC - [MHA(z)])}$$

$$[M^{z+}]_f = LC \cdot \left[[Mz^+]_f \cdot ([HA(z)]_t) / [MHA(z)] \right] - \frac{1}{K}$$

Από την γραφική παράσταση $[M^{z+}]_f$ vs $\left[[Mz^+]_f \cdot ([HA(z)]_t) / [MHA(z)] \right]$ μπορεί να υπολογισθούν το K και το LC.

2.7 Πειραματικές Μέθοδοι

2.7.1 Περίθλαση ακτίνων- X

Οι ακτίνες X έχουν μήκος κύματος στην τάξη των \AA γι'αυτό μπορούν ν'αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο, ενδοατομικές αποστάσεις στο πλέγμα χημική σύσταση της στερεάς φάσης κ.λ.π. η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυστάλλωσης και τον υπολογισμό του μεγέθους των στερεών κρυστάλλων [54].

Η περίθλαση ακτίνων X ορίζεται ως η ανελαστική σκέδαση φωτονίων από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες X που βρίσκονται σε φάση αλληλεπιδρούν προσθετικά. Η περίθλαση ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin \theta, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.29)$$

όπου,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X

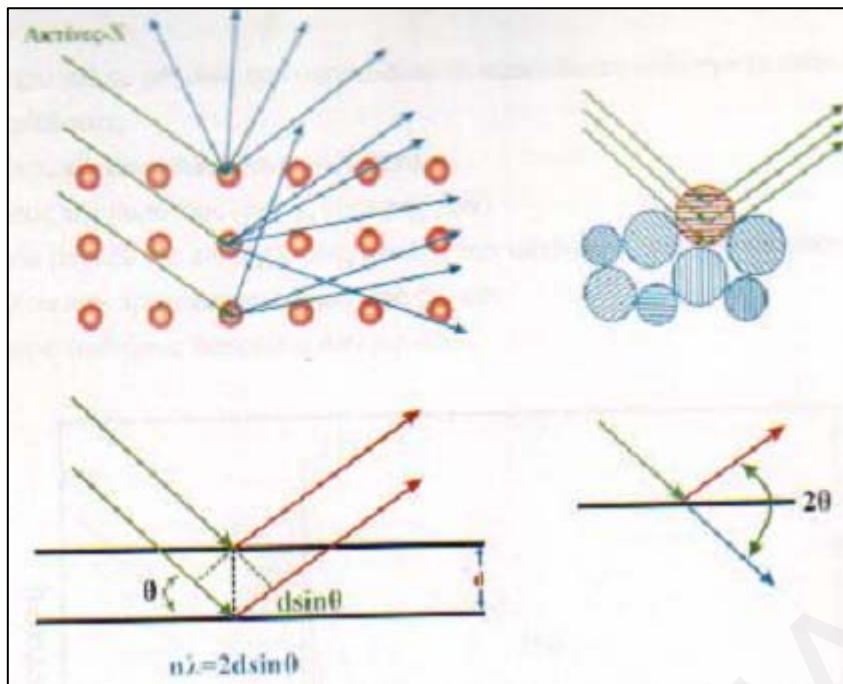
d : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό, nm.

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση.

n : ακέραιος αριθμός που καλείται τάξη της ανάκλασης.

Με τη μέτρηση των γωνιών 2θ κάτω από τις οποίες εξέρχονται από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που αλληλεπιδρούν προσθετικά μπορούν να υπολογισθούν μέσω της εξίσωσης οι αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις d , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε στερεό.

Το φάσμα XRD ενός στερεού υπό μορφή σκόνης λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων, συνήθως $\text{CuK}\alpha$ και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης η λήψη του φάσματος είναι δυνατή γιατί ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης είναι προσανατολισμένο με τέτοιο τρόπο ώστε τα ατομικά του επίπεδα να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 2.7.1.1: Σκεδαζόμενες ακτίνες X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού σύμφωνα με την αρχή του Bragg.

Για τον χαρακτηρισμό των στερεών και ειδικότερα των καταλυτών τα περιθλασογράμματα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων από τις οποίες αποτελείται ένα στερεό.

Ένα σημαντικό όμως μειονέκτημα που παρουσιάζει η περίθλαση ακτίνων-X είναι ότι σαφής διαχωρισμός των κορυφών γίνεται μόνο στις περιπτώσεις που τα δείγματα παρουσιάζουν ικανοποιητική κρυσταλλική τάξη. Το εύρος ή το σχήμα των κορυφών XRD μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυστάλλων που δίνουν το φάσμα. Οι κορυφές περίθλασης των τέλειων κρυστάλλων είναι πολύ στενές, ενώ στους μικρότερους κρυστάλλους παρατηρείται μια διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω ατελούς αλληλοαναίρεσης των ανακλώμενων ακτίνων-X που δεν είναι σε φάση.

Η εξίσωση Scherrer δίνει τη σχέση μεταξύ κρυσταλλικού μεγέθους και εύρους κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-X [55]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.30)$$

Όπου D: μέτρο για το μέγεθος του σωματιδίου σε κατεύθυνση κάθετη με το επίπεδο περίθλασης.

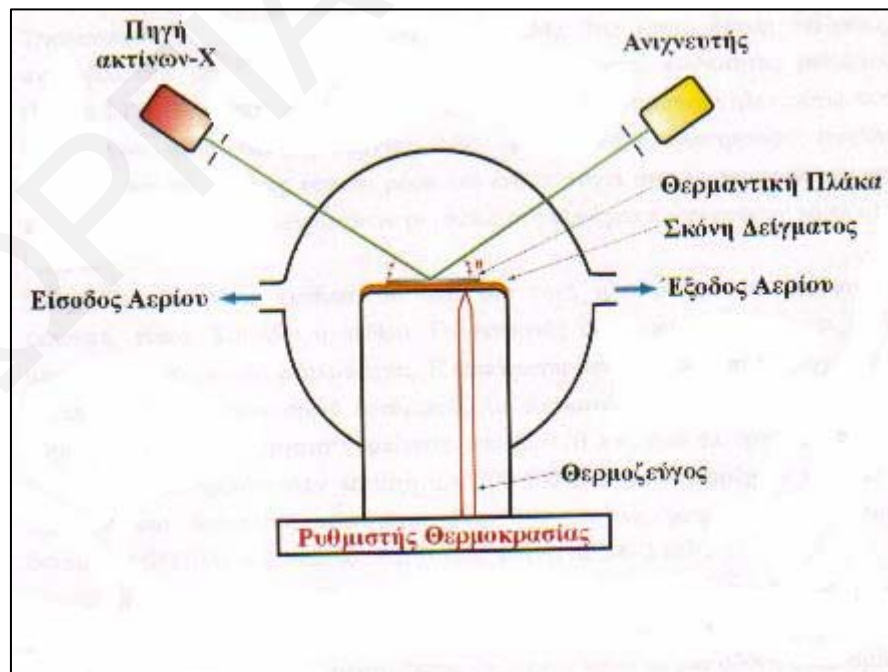
λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X

β : το πλάτος της κορυφής στο μέσο του μεγίστου ύψους της.

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση.

Με την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στα φάσματα περίθλασης μπορεί να προσδιοριστεί η μέση διάμετρος των σωματιδίων. Η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί ένα γρήγορο αλλά όχι πάντα αξιόπιστο μέτρο για τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλικών σωματιδίων [56]. Το υπολογιζόμενο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα φάσματα XRD συσχετίζεται με τον όγκο του σωματιδίου παρά με την επιφάνεια του.

Οι καλύτερες και πιο αξιόπιστες μέθοδοι για τον υπολογισμό του μεγέθους σωματιδίων από φάσματα XRD βασίζονται στην ανάλυση κορυφών με χρήση μετασχηματισμών Fourier. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την πρώτη παράγωγο του παράγοντα του συνημιτόνου, ενώ η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών υπολογίζεται από την δεύτερη παράγωγο. Γενικά η φασματοσκοπία XRD πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες τεχνικές όπως για παράδειγμα την ηλεκτρονική μικροσκοπία γιατί λαμβάνει υπόψη ένα μεγαλύτερο δείγμα από την καταλυτική επιφάνεια. Ακόμα ένα πλεονέκτημα των ακτίνων-X είναι η μεγάλη ικανότητα διείσδυσης, πράγμα που κάνει την φασματοσκοπία XRD ικανή για να χρησιμοποιηθεί *in situ*.



Σχήμα 2.7.1.2: Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή *in-situ* δυναμικών πειραμάτων περίθλασης ακτίνων X

2.7.2 Θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές- Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση αερίου από Στερεή επιφάνεια. (Temperature – Programmed Desorption).

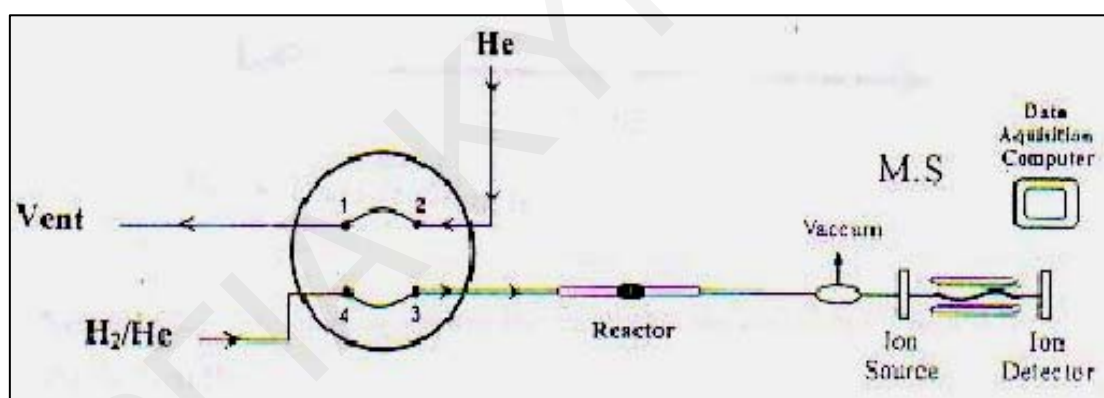
Η τεχνική της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας του στερεού (Temperature – Programmed Desorption), χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη και τον χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών. Οι πληροφορίες που λαμβάνει κανείς αναφέρονται α) στην ισχύ του χημικού δεσμού (Kcal/mol) μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, και β) στην ετερογένεια της επιφάνειας, δηλαδή τον αριθμό και είδος των επιφανειακών ενεργών κέντρων. Η θερμοκρασία στην οποία εκροφούνται ή αντιδρούν τα διάφορα προσροφημένα είδη από μια επιφάνεια ενός θερμαινόμενου στερεού αντικατοπτρίζει την ισχύ του δεσμού ροφημένου είδους- επιφάνειας. Στην περίπτωση της εκρόφησης ενός προσροφημένου μοριακού είδους από μια στερεή καταλυτική επιφάνεια, όσο ψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός. Γι' αυτό το λόγο οι θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων των καταλυτών και άλλων προσροφητικών υλικών.

Εφαρμογή της μεθόδου TPD περιλαμβάνει τα ακόλουθα πειραματικά στάδια:

- 1) ενεργοποίηση του καταλύτη (pretreatment). Σ' αυτό το στάδιο απομακρύνονται όλες οι τυχόν προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια του καταλύτη, για παράδειγμα υδροξύλια.
- 2) Διαβίβαση αερίου πάνω από μια στερεή επιφάνεια σε χαμηλή θερμοκρασία, όπου το αέριο μπορεί να σχηματίσει χημικό δεσμό με τα άτομα της στερεής επιφάνειας. Αυτή είναι η διεργασία της χημικής προσρόφησης. Η στερεή επιφάνεια (καταλύτης), βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα χημικό αντιδραστήρα.
- 3) Διαβίβαση αδρανούς αερίου (He) και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του εκροφούμενου αερίου. Σε κάποια κατάλληλη θερμοκρασία, ο χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου αερίου και της στερεής επιφάνειας εξασθενίζει και το αέριο ελευθερώνεται (εκροφάται) από την επιφάνεια και μεταφέρεται από το αδρανές αέριο δηλαδή το ήλιο, στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσότερων κορυφών (peaks) οι οποίες αντανακλούν την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ αερίου και στερεής επιφάνειας όπως επίσης και την ετερογένεια της επιφάνειας.

Ένα απλουστευμένο διάγραμμα το οποίο απεικονίζει την λειτουργία της συσκευής TPD φαίνεται στο πιο κάτω Σχήμα, το οποίο αποτελείται από ένα σύστημα επιλογής ροής αερίου, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και η ροή τους ρυθμίζεται από ρυθμιστές ροής μάζας που προσφέρουν ακριβή και σταθερή ροή. Στην έξοδο των ρυθμιστών και πριν την μίξη των αερίων υπάρχουν βαλβίδες ελέγχου οι οποίες εμποδίζουν την αναστροφή της ροής.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8.2.1, με περιστροφή της χρωματογραφικής βαλβίδας V_1 ενώνονται οι δίοδοι $1 \rightarrow 2$ και οι δίοδοι $3 \rightarrow 4$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μίγμα του αερίου να περνά μέσα από τον αντιδραστήρα ενώ το αδρανές αέριο να περνά στην ατμόσφαιρα. Αν στην συνέχεια περιστραφεί ξανά η βαλβίδα, θα ενωθούν οι δίοδοι $1 \rightarrow 4$ και οι δίοδοι $2 \rightarrow 3$ και τότε το μίγμα του αερίου θα πηγαίνει στην ατμόσφαιρα ενώ το αδρανές αέριο στον αντιδραστήρα. Το αέριο αφού περάσει από τον αντιδραστήρα καταλήγει στο σύστημα ανάλυσης, δηλαδή τον φασματογράφο μάζας.

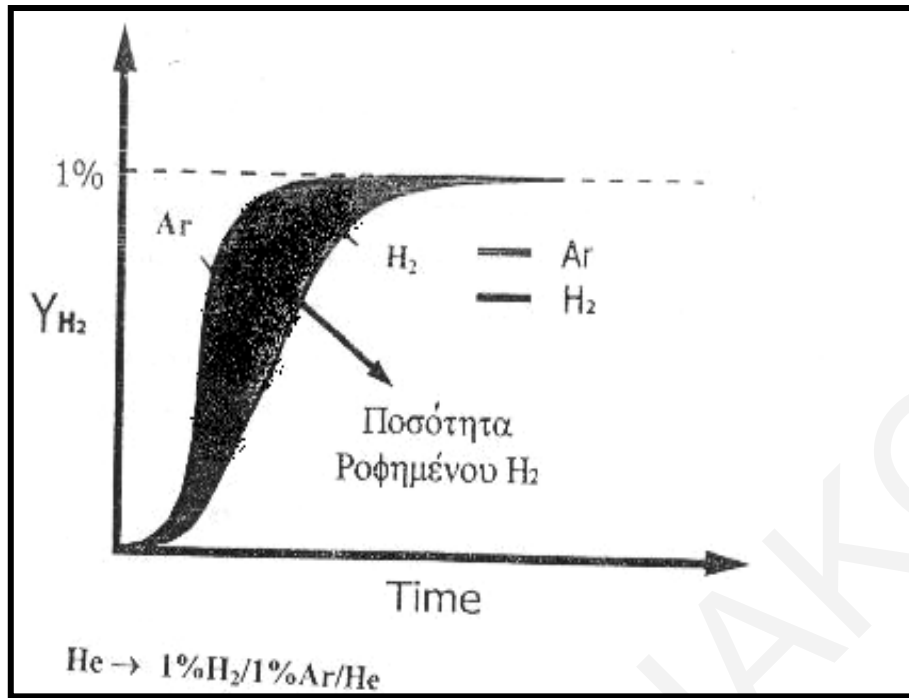


Σχήμα 2.7.2.1: Απλοποιημένη πειραματική διάταξη εφαρμογής τεχνικής TPD

ΠΟΣΟΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ TPD:

♦ Ποσότητα του προσροφημένου H_2

Στο Σχήμα 2.7.2.2 δίνεται η απόκριση στη συγκέντρωση υδρογόνου με την χρήση του φασματογράφου μάζας με τον χρόνο προσρόφησης μετά από ροή $1 \text{ mol}\% H_2 / 1 \text{ mol}\% Ar / 98 \text{ mol}\% He$ στην είσοδο του αντιδραστήρα.



Σχήμα 2.7.2.2: Δυναμικές αποκρίσεις H_2 και Ar κατά την εναλλαγή του αερίου $He \rightarrow 1\% H_2/1\% Ar/He$.

Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη του Ar αντιπροσωπεύει την ποσότητα αερίου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος από την βαλβίδα V_1 μέχρι και την είσοδο στο φασματογράφο μάζας συμπεριλαμβανομένου και του αντιδραστήρα. Η καμπύλη του H_2 αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις, ο αντιδραστήρας καθώς και το ποσό του υδρογόνου που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, η διαφορά των εμβαδών των δύο καμπυλών, δηλαδή το γραμμοσκιασμένο μέρος του γραφήματος, μας δίνει την ποσότητα του υδρογόνου που προσροφήθηκε στον καταλύτη.

Ισχύουν οι εξής σχέσεις:

$$A = \int F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα υδρογόνου που μπήκε στον αντιδραστήρα} \quad (2.31)$$

$$B = \int F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα υδρογόνου που βγήκε από τον αντιδραστήρα} \quad (2.32)$$

$$A - B = \int F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad (2.33)$$

Με την αφαίρεση αυτών των δύο ποσοτήτων μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσό του υδρογόνου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια (moles H_2).

F_T : η μοριακή παροχή του He , mol/min (φέρον αέριο)

y_i : το μοριακό κλάσμα του αντίστοιχου αερίου.

♦ **Εύρεση του ρυθμού προσρόφησης**

Ο ρυθμός (R_a) με τον οποίο γίνεται η προσρόφηση του αερίου είναι η μεταβολή της κάλυψης θ του υδρογόνου σε σχέση με τον χρόνο, δηλαδή:

$$R_a = WH_s d\theta/dt \quad (\text{moles/s}) \quad (2.34)$$

H_s : moles ενεργών κέντρων ανά g καταλύτη.

$$\Theta = \int F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt / \int F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad (2.35)$$

Αφού κάνουμε το γράφημα θ vs. t όπως προβλέπεται από την εξίσωση 2.35, μπορούμε να υπολογίσουμε το $d\theta/dt$ σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή t και από την εξίσωση 2.34 μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό συναρτήσεως του χρόνου προσρόφησης.

♦ **Μελέτη της ετερογένειας της καταλυτικής επιφάνειας**

Πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας (δηλαδή τον αριθμό των ειδών των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια), μπορούμε να έχουμε από το στάδιο της εκρόφησης του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη με προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του. Τυπικό αποτέλεσμα είναι η λήψη φάσματος εκρόφησης αερίου συναρτήσεως της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης.

Στο φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Rh/Al_2O_3 όπου αρχικά το υδρογόνο προσροφήθηκε στους $25^\circ C$ το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας κορυφής μη συμμετρικής γύρω από το μέγιστο. Αυτό είναι δυνατό να φανερώνει την ύπαρξη ενός δεύτερου είδους κέντρου προσρόφησης με μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού $Rh-H$. Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από το γεγονός ότι η εκρόφηση του υδρογόνου γίνεται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, σε σχέση με το πρώτο είδος (κορυφή στη θέση $T_M = 95^\circ C$). Το σχήμα και η θέση της κορυφής εκρόφησης εξαρτάται άμεσα από την κινητική της εκρόφησης αερίου από την στερεή επιφάνεια. Κινητική πρώτης ή δεύτερης τάξης δίνουν διαφορετικά φάσματα εκρόφησης. Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια. Το ποσό του υδρογόνου που εκροφάται δίνεται από την σχέση:

$$F_T \int y_{H_2} dt = \text{το ποσό του υδρογόνου που εκροφάται} \quad (2.36)$$

Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία εκρόφησης), επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$\ln((T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_dWH_s/2RA_d) \quad (2.37)$$

όπου: β = ρυθμός θέρμανσης ($^{\circ}C/min$)

A_d = προεκθετικός παράγοντας της ειδικής ταχύτητας για εκρόφηση, k_d

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων. f

T_M = θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής

Κάνοντας το γράφημα $2\ln T_M - \ln \beta = f(1/T_M)$, υπολογίζουμε από την κλίση την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και από την κλίση υπολογίζουμε τον προεκθετικό παράγοντα A_d .

Υπολογίζοντας την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση και τον προεκθετικό παράγοντα, μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε και την κινητική σταθερά k_d της εκρόφησης σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (2.38)$$

Επομένως, η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου από μια στερεή επιφάνεια είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική αφού εκτός από πληροφορίες που χαρακτηρίζουν την επιφάνεια προκύπτουν και σημαντικές κινητικές παραμέτροι. Ακόμα θεωρείται μια από τις καταλληλότερες μεθόδους για την μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας πολλών πορωδών καταλυτικών στερεών

Η αμμωνία έχει χαρακτηριστεί ως αξιόπιστο μόριο για την μελέτη της οξύτητας με την μέθοδο TPD, από πολλούς ερευνητές. Η συνολική ποσότητα της προσροφούμενης αμμωνίας στα όξινα κέντρα μας δίνει τον συνολικό αριθμό των όξινων κέντρων επειδή προσροφάται 1:1 πάνω σ'αυτά. Και τα Bronsted αλλά και τα όξινα κέντρα Lewis προσροφούν αμμωνία. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και πιο πριν παίρνουμε και πληροφορίες σχετικά με την ετερογένεια της επιφάνειας. Η θερμοκρασία εκρόφησης είναι ένα μέτρο της ισχύς του όξινου κέντρου, ενώ η συνολική ποσότητα της εκροφημένης αμμωνίας μετά από τον κορεσμό της κάλυψης, μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τον αριθμό των όξινων κέντρων της επιφάνειας.

Το φάσμα της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης που λαμβάνεται από πορώδεις υποστηριζόμενους καταλύτες, μπορεί να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το φαινόμενο της επαναπροσρόφησης του αερίου, από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπως και από την κινητική της εκρόφησης. Σαν συνέπεια, η ερμηνεία τέτοιου φάσματος με σκοπό τον προσδιορισμό παραμέτρων όπως για παράδειγμα η τάξη και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ πιο δύσκολη σε σχέση με την εκρόφηση από μη πορώδη δείγματα π.χ. μονοκρυσταλλοί.

Η επαναπροσρόφηση του αερίου και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μπορεί να επηρεάσουν το σχήμα και την θέση των κορυφών εκρόφησης στο φάσμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη, το βάθος της καταλυτικής κλίνης, ο ρυθμός του φέροντος αερίου όπως και η συγκέντρωση του, είναι και αυτοί παράγοντες που επηρεάζουν το φάσμα.

Στην μελέτη της εκρόφησης του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου, έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι για τα μικρά σωματίδια του καταλύτη δεν υπάρχει σημαντική αλλοίωση στην θέση και στο σχήμα του φάσματος εκρόφησης. Όσο μεγαλώνει η διάμετρος των σωματιδίων του καταλύτη, μειώνεται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας, και μ' αυτό τον τρόπο αυξάνονται οι αντιστάσεις στην μεταφορά της μάζας [20].

Η πιθανότητα της επαναπροσρόφησης στην τεχνική TPD, όπως έχει αναφερθεί και πριν, πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψιν, ιδίως όταν η αντίδραση γίνεται ταυτόχρονα με την εκρόφηση, αφού μπορεί να αυξήσει τις θερμοκρασίες εκρόφησης στο φάσμα κατά μερικές εκατοντάδες βαθμούς, ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται πολύ μεγάλοι ρυθμοί ροής [24, 25].

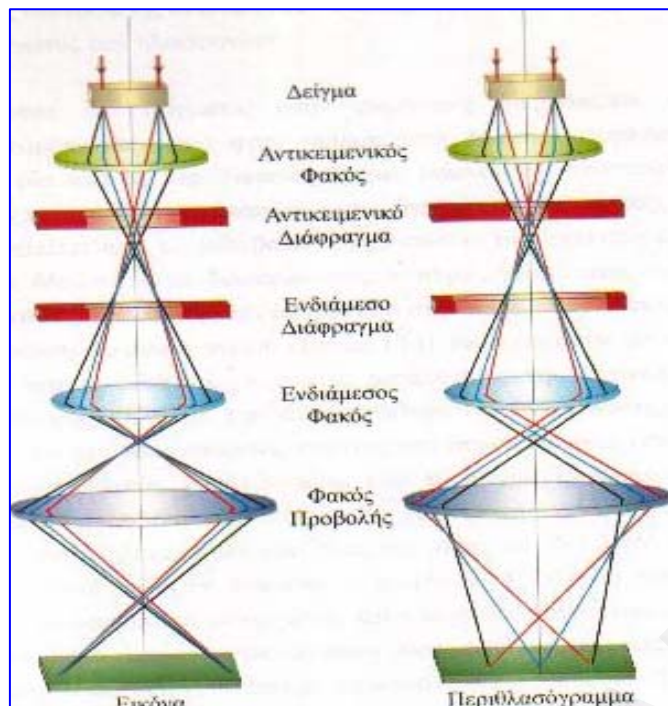
Για την μελέτη των αντιδράσεων της αιθανόλης στο διοξείδιο του δημητρίου, CeO_2 , στο ανηγμένο διοξείδιο του δημητρίου, στο 1wt% Pd/ CeO_2 , και στο αντίστοιχο ανηγμένο έχει εφαρμοσθεί η μέθοδος TPD. Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας σταθερής κλίνης και φασματογράφος μάζας με ικανότητα ελέγχου 500 μαζών σε κυκλικό ρυθμό ενός λεπτού. Στο συγκεκριμένο πείραμα πριν την αντίδραση, ο καταλύτης θερμάνθηκε στους 773 K για δύο ώρες κάτω από ροή αέρος, εκτός από την περίπτωση των ανηγμένων καταλυτών οι οποίοι είχαν αναχθεί κάτω από ροή υδρογόνου. [27]

Άλλο ένα παράδειγμα χρησιμοποίησης της τεχνικής TPD, είναι η μελέτη της χημορόφησης και αντίδρασης του NO και N_2O σε επιφάνειες του διοξειδίου του δημητρίου, διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης. Η αντίδραση του μονοξειδίου του αζώτου με το διοξείδιο του δημητρίου εξαρτάται περισσότερο από την οξειδωτική κατάσταση και την θερμοκρασία και σε λιγότερο βαθμό από την κρυσταλλογραφική τοποθέτηση του οξειδίου.

Οι οξειδωμένες επιφάνειες δεν προσροφούν το NO πέρα των 150 K αλλά στους 90 K το NO προσροφείται και αντιδρά σχηματίζοντας N₂O. Οι ανηγμένες επιφάνειες που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση των κατιόντων Ce³⁺, είναι πιο ενεργές από τις πλήρως οξειδωμένες. Στις ανηγμένες επιφάνειες γίνεται διάσπαση του NO, μεταφορά φορτίου στο NO και σχηματισμός του NO⁻ σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως επίσης και σχηματισμός N₂O [28].

2.7.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy TEM).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής βασίζεται στην περίθλαση ηλεκτρονίων από δείγματα που αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα ηλεκτρόνια. Μια αρχική δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και πυκνότητας περνά μέσα από ένα σύστημα συγκλίνοντων φακών για την παραγωγή παράλληλων ακτίνων οι οποίες στη συνέχεια προσκρούουν πάνω στο δείγμα. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την πηγή ηλεκτρονίων με θερμιονική εκπομπή. Οι εκπομπές αυτές χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται πηγή υψηλής φωτεινότητας. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης TEM, μια μικρή ποσότητα του μελετώμενου υλικού εναποτίθεται σε ένα διαφανές ηλεκτρονικά πλαστικό υπόστρωμα ή φιλμ άνθρακα πάχους 10-20 nm, το οποίο είναι τοποθετημένο σε υπέρλεπτο δίκτυο χαλκού. Το δείγμα σκεδάζει ηλεκτρόνια εκτός πεδίου παρατήρησης και η τελική εικόνα του TEM που είναι σαν σκιά του δείγματος γίνεται ορατή σε φθορίζουσα οθόνη και παρέχει δισδιάστατη πληροφορία. Το ποσό σκέδασης των ηλεκτρονίων εξαρτάται από το πάχος και τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος (αριθμός ηλεκτρονίων). Για το λόγο αυτό τα οργανικά μόρια είναι σχετικά διαφανή ηλεκτρονικά και εμφανίζουν ελάχιστο contrast με το υπόστρωμα ενώ υλικά με άτομα βαρέων μετάλλων είναι ιδεώδη δείγματα για παρατήρηση με TEM.



Σχήμα 2.7.3.1: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης δημιουργίας εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης

Για να ενισχυθεί το contrast χρησιμοποιείται συχνά η τεχνική της σκίασης (shadow-casting). Κατά την τεχνική αυτή το προς μελέτη δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο, στον οποίο εφαρμόζεται υψηλό κενό. Στη συνέχεια ένα βαρύ μέταλλο όπως ο χρυσός, εξαχνώνεται υπό κενό στον ίδιο θάλαμο. Ο ατμός του μετάλλου συμπυκνώνεται σε όλες τις ψυχρότερες επιφάνειες του θαλάμου περιλαμβανομένης και της επιφάνειας του δείγματος. Αν το εξαχνούμενο μέταλλο πέφτει στο δείγμα υπό κλίση η συμπύκνωση γίνεται ανομοιόμορφα αφήνοντας μια σκιά στο δείγμα και ένα πλευρικό φωτισμό. Γνωρίζοντας τη γωνία σκίασης και μετρώντας το μήκος της σκιάς μπορεί να εκτιμηθεί με απλή τριγωνομετρία το πάχος του δείγματος. Αν το δείγμα σκιασθεί ελαφρά υπό δύο διαφορετικές γωνίες μπορεί να δημιουργηθεί μια ακόμη ακριβέστερη τρισδιάστατη εικόνα του.

Ένα σύστημα συγκλινόντων φακών, δύο ή τριών σταδίων, επιτρέπει τη μεταβολή της περιοχής φωτισμού του δείγματος. Η κατανομή της ηλεκτρονιακής έντασης πίσω από το δείγμα μετατρέπεται σε εικόνα πάνω σε μια οθόνη φθορισμού με τη βοήθεια ενός συστήματος φακών τριών ή τεσσάρων σταδίων. Η εικόνα μπορεί να καταγραφεί με άμεση έκθεση ενός φωτογραφικού γαλακτώματος ή μιας φωτογραφικής πλάκας σε κενό, η ψηφιακά μέσω μιας οθόνης φθορισμού σε συνδυασμό με μια πλάκα οπτικών ινών σε μια CCD camera.

Ο μηχανισμός σχηματισμού της εικόνας περιλαμβάνει τόσο ελαστική όσο και ανελαστική σκέδαση, δηλαδή τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα άτομα με

ελαστική ή ανελαστική σκέδαση. Γι' αυτό το λόγο το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό της τάξης των 5-100 nm για ηλεκτρόνια των 100 KeV, ανάλογα με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύσταση του αντικειμένου, καθώς επίσης και την επιθυμητή διακριτική ικανότητα. Έτσι γίνεται απαραίτητη η εφαρμογή ειδικών τεχνικών προετοιμασίας του δείγματος ανάλογα με την εφαρμογή [54].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η αντίθεση λαμπρότητας της εικόνας προέρχεται από την αντίθεση της έντασης (δηλαδή οι φάσεις των εκπεμπόμενων και των περιθλώμενων δέσμων δεν επανασυνδυάζονται) και την αντίθεση φάσης (δηλαδή οι εκπεμπόμενες και περιθλώμενες δέσμες επανασυνδυάζονται διατηρώντας τις εντάσεις και τις φάσεις τους). Για κρυσταλλικά δείγματα υπάρχει ένα επιπρόσθετο είδος αντίθεσης που προέρχεται από μια ισχυρή σκέδαση Bragg σε προκαθορισμένες κατευθύνσεις. Το είδος αυτό ονομάζεται αντίθεση περίθλασης και αποτελεί ειδική περίπτωση της αντίθεσης έντασης.

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το πόσο καλά αντιπροσωπεύει η πειραματική εικόνα την ακριβή δομή του υπό μελέτη δείγματος είναι οι εξής:

- 1) το πάχος του δείγματος,
- 2) το εύρος γωνιών των περιθλώμενων ακτίνων που περνούν μέσα από την αντικειμενική οπή και,
- 3) η απόκλιση από την εστίαση- εφαρμόζεται για την επίτευξη κατάλληλης αντίθεσης.

Η ελάχιστη απόσταση για ικανοποιητική ευκρίνεια δίνεται από την εξίσωση:

$$d = 0.6S^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (2.39)$$

Όπου d: η ελάχιστη απόσταση για ικανοποιητική ευκρίνεια

S: ο σφαιρικός συντελεστής εκτροπής των αντικειμενικών φακών και

λ : το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων.

Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{[2m_0eV(1 + \frac{eV}{2m_0c^2})]}} \quad (2.40)$$

όπου h είναι η σταθερά Planck, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, m_0 είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου, c η ταχύτητα του φωτός και V η τάση. Το μήκος κύματος στα

100 kV είναι ίσο με 0.00370 nm. Η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου δίνεται από τον τύπο: $\delta = 0.61\lambda / \mu \sin\alpha \approx 0.61 \lambda / \alpha < 60\lambda$, όπου μ είναι ο δείκτης διάθλασης του μέσου και α είναι η γωνία που σχηματίζεται από το δείγμα και το φακό του συστήματος. Χρησιμοποιώντας την τιμή του λ (0.00370 nm) στα 100 kV η διακριτική ικανότητα του TEM είναι της τάξης των 0.2 nm. Για μεγαλύτερα μαγνητικά πεδία (300 ή 400 kV), που χρησιμοποιούνται στην HRTEM η διακριτική ικανότητα είναι της τάξης των 0.15-0.20 nm.

Η εικόνα του δείγματος στη συμβατική μικροσκοπία σχηματίζεται επιλεκτικά επιτρέποντας μόνο στη εκπεμπόμενη δέσμη (απεικόνιση φωτεινού πεδίου) ή σε μια από τις περιθλώμενες δέσμες (απεικόνιση σκοτεινού πεδίου) να φτάσουν στη στήλη του μικροσκοπίου μέσω της αντικειμενικής οπής. Η αντίθεση εικόνας προκαλείται από τις μεταβολές στις εντάσεις των εκπεμπομένων και των περιθλώμενων δέσμων, λόγω διαφορών στις συνθήκες περίθλασης ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής που απαντούνται στη πορεία των ηλεκτρονίων.

Η αντίθεση φωτεινού πεδίου παράγεται είτε με ανακοπή των ηλεκτρονίων που ανακλώνται με γωνίες μεγαλύτερες της αντικειμενικής οπής (αντίθεση σκέδασης), είτε με την αλληλεπίδραση (αντίθεση φάσης) μεταξύ του ανακλώμενου και του προσπίπτοντος κύματος στο σημείο εικόνας. Η φάση των ηλεκτρονιακών κυμάτων πίσω από το δείγμα τροποποιείται από την ικανότητα εκτροπής του ηλεκτρονιακού φακού. Η εκτροπή αυτή και η εξάπλωση της ενέργειας της πηγής ηλεκτρονίων, περιορίζει τη μεταφορά αντίθεσης ψηλών χωρικών συχνοτήτων. Επειδή οι αποκλίσεις που προκαλούν οι αντικειμενικοί φακοί είναι πολύ μεγάλες, καθίσταται απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύ μικρών αντικειμενικών διαφραγμάτων, ώστε να επιτυγχάνεται διακριτική ικανότητα της τάξης των 0.1-0.3 nm.

Η αντίθεση σκοτεινού πεδίου επιτυγχάνεται με μείωση της γωνίας με την οποία η αρχική δέσμη προσπίπτει στο δείγμα ή με φωτισμό κοίλου κώνου έτσι ώστε η αρχική δέσμη να πέφτει πάνω στο αντικειμενικό διάφραγμα. Σε κρυσταλλικά δείγματα η χρησιμοποίηση της αρχικής δέσμης (φωτεινού πεδίου) ή μιας διαθλώμενης κατά Bragg δέσμης (σκοτεινού πεδίου) αυξάνει την αντίθεση περίθλασης η οποία είναι σημαντική για την απεικόνιση κρυσταλλικών ατελειών. Όταν οι περιθλώμενες κατά Bragg δέσμες περνούν επίσης μέσα από την οπή, η απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής αποκαλύπτει προβολές ατομικών επιπέδων. Για την ερμηνεία των εικόνων αυτών είναι απαραίτητη η προσομοίωση της ψηφιακής εικόνας με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής θεωρίας της περίθλασης ηλεκτρονίων [54-55].

2.7.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM (scanning electron microscopy).

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων μέσης ενέργειας από λεπτό σύρμα βολφραμίου εστιάζεται με ένα σύστημα μαγνητικών φακών σε μια επιφάνεια διαμέτρου 5-15 nm σε ένα κενό θάλαμο. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το προς παρατήρηση δείγμα σε μία σειρά μέχρι και 1000 διαδοχικών παράλληλων σαρώσεων. Οι ηλεκτρονιακές αυτές σαρώσεις αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγουν διάφορα σήματα όπως δευτεροταγή εκπομπή ηλεκτρονίων SEE (secondary electron emission), οπίσθια σκέδαση ηλεκτρονίων, BSE (back scattered electrons), ακτίνες-X. Το καθένα από τα σήματα αυτά μπορεί ν'ανιχνευθεί, να εμφανισθεί σε μια οθόνη σωλήνα καθοδικών ακτίνων CRT (cathode ray tube) και να φωτογραφηθεί. Με την τεχνική SEE τα σωματίδια φαίνονται διάχυτα φωτισμένα οπότε μπορεί να μετρηθεί το μέγεθος τους και να μελετηθεί η συσσωμάτωσή τους, αλλά υπάρχει περιορισμένη ένδειξη του ύψους ή του βάθους. Αντίθετα με την τεχνική BSE τα σωματίδια φαίνονται να φωτίζονται από μια σημειακή πηγή και η προσπίπτουσα σκιά οδηγεί σε μια καλή αίσθηση του βάθους.

Η κύρια διαφορά της τεχνικής SEM από την τεχνική TEM έγκειται στο γεγονός ότι η τεχνική SEM είναι ιδεώδης για την μελέτη της τοπογραφίας των επιφανειών διότι λαμβάνονται πληροφορίες από την αντίθεση λόγω της τοπολογίας και της σύστασης μιας επιφάνειας, ενώ η τεχνική TEM δεν μπορεί να δώσει πληροφορίες για το ανάγλυφο των επιφανειών. Η δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να δώσει όλες τις πληροφορίες όσον αφορά τη μάζα του στερεού δείγματος προβάλλοντας μια δυσδιάστατη εικόνα με διακριτικά ικανότητα της τάξης των νανομέτρων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διέλευσης συνδυάζει δύο τρόπους λειτουργίας. Τα πηνία σάρωσης χρησιμοποιούνται για να φωτίζουν μια μικρή περιοχή του δείγματος από την οποία προκύπτουν εικόνες είτε φωτεινού είτε σκοτεινού πεδίου. Αν η αρχική δέσμη δημιουργείται από μια πηγή εκπεμπόμενου πεδίου, η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, με το πλεονέκτημα ότι οι επιλεγμένες περιοχές του δείγματος μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά.

Η διακριτική ικανότητα στη τεχνική SEM είναι περίπου 5 nm και η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι γενικά μικρότερη από τη μεγέθυνση της τεχνικής TEM. Το μεγάλο όμως πλεονέκτημα της SEM είναι το μεγάλο βάθος εστίασης που επιτυγχάνεται λόγω του μικρού αριθμητικού ανοίγματος. Σε μεγεθύνσεις της τάξης των οπτικών μικροσκοπίων το SEM μπορεί να επιτύχει ένα βάθος εστίασης εκατοντάδες φορές μεγαλύτερο από το

αντίστοιχο βάθος των οπτικών μικροσκοπίων. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη μελέτη των επιφανειών [16].

2.7.5 FTIR DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)

Ο τρόπος με τον οποίο ένα μόριο χημοροφείται (το είδος του χημικού δεσμού με την στερεή επιφάνεια), εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από τις ηλεκτρονιακές και γεωμετρικές ιδιότητες της στερεής επιφάνειας, αλλά και από την ηλεκτρονιακή δομή του μορίου στην αέρια φάση (μακριά από την επιφάνεια). Η τελευταία ιδιότητα χρησιμοποιείται για την μελέτη προσροφημένων μορίων σε στερεές επιφάνειες με την τεχνική FTIR (φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας) [1].

Το φάσμα απορρόφησης ακτινοβολίας το οποίο καταγράφεται είναι διαφορετικό για το μόριο στην αέρια κατάσταση σε σχέση με την προσροφημένη κατάσταση. Επομένως, η ακριβής γνώση της ηλεκτρονιακής δομής ενός μορίου (στην αέρια φάση) είναι πρωταρχικής σημασίας για την σωστή κατανόηση της χημικής δομής του προσροφημένου μορίου στην στερεή επιφάνεια.

Η μέθοδος FTIR-DRIFTS χρησιμοποιείται ευρύτατα στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, επειδή είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη μελέτη υλικών σε στερεή κατάσταση υπό μορφή σκόνης, όπως είναι οι καταλύτες και γενικά τα μεταλλοξείδια. Φαίνεται να είναι μια γρηγορότερη και πιο εύκολη μέθοδος από άλλες μεθόδους απορρόφησης επειδή δεν είναι απαραίτητη οποιαδήποτε προηγούμενη προετοιμασία του δείγματος [17].

Στην τεχνική αυτή η ένωση δεν συμπιέζεται υπό μορφή δισκίου, διαδικασία που μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση της ένωσης, και ούτε χρειάζεται μεγάλη ποσότητα δείγματος. Εκτός δηλαδή από το γεγονός ότι γίνεται κάποια εξοικονόμηση χρόνου, η τεχνική επιτρέπει την λήψη υπέρυθρων φασματοσκοπικών δεδομένων από δείγματα που δεν έχουν μεταβληθεί σε μεγάλο βαθμό από την αρχική τους κατάσταση.

Η μεγάλη και διαδεδομένη χρήση της διάχυτης αντανάκλαστικότητας έπρεπε να περιμένει την γενική διαθεσιμότητα του μετασχηματισμού Fourier στην δεκαετία του εβδομήντα, επειδή η ένταση της ακτινοβολίας που ανακλάται από δείγματα υπό μορφή σκόνης είναι πολύ χαμηλή για να μπορεί να μετρηθεί από ένα μέσο ανάλυσης.

Τα φάσματα DRIFTS είναι πιο χρήσιμα για σκοπούς μελέτης επιφανειακής υφής και δομής μεταλλοξειδίων και γενικά άλλων ενώσεων σε σχέση με τα φάσματα FTIR λόγω του ότι η πρώτη μέθοδος είναι πιο ευαίσθητη στην επιφάνεια. Ακόμα, η μέθοδος DRIFTS έχει την δυνατότητα να θερμαίνει το δείγμα και έτσι με αυτό τον τρόπο να γίνεται μελέτη

για την επίδραση της θερμοκρασίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την σύνδεση του Collector DRIFTS με τον θάλαμο ελεγχόμενων συνθηκών, που επιτρέπει την απευθείας εκτέλεση μετρήσεων των δειγμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τέτοιες μετρήσεις HTEC –DRIFTS (High Temperature Environmental Chamber) είναι προτιμότερες από τα απλά φάσματα DRIFTS δειγμάτων μετά από ανάλυση προσρόφησης στις ίδιες θερμοκρασίες, αν ο σκοπός τους είναι η εξέταση της επιφάνειας τους σε σχέση με την επίδραση της θερμοκρασίας [13]. Προφανώς, η πιθανότητα μόλυνσης των δειγμάτων από διάφορες ξένες ουσίες (π.χ. οργανικά από την αντλία κενού) ή υγρασίας κατά την μεταφορά εξαλείφεται με αυτό τον τρόπο. Χρησιμοποιώντας την μέθοδο FTIR- DRIFTS μπορεί να γίνει μελέτη του μηχανισμού καταλυτικών αντιδράσεων όπως για παράδειγμα η αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου από μεθάνιο με καταλύτη το La_2O_3 [22].

Ένα άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα της εφαρμογής αυτής της μεθόδου είναι η μελέτη των αλλαγών οι οποίες γίνονται στην κυρίως κρυσταλλική ή επιφανειακή δομή του καταλύτη CaO σε διαφορετικές θερμοκρασίες στην ατμόσφαιρα. Η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ικανότητα που έχει το οξείδιο του ασβεστίου να προσροφά νερό και διοξείδιο του άνθρακα στην επιφάνεια του.

Η διάχυτη αντανάκλαστικότητα είναι μια μέθοδος που γίνεται όταν μια δέσμη ακτίνας χτυπήσει την επιφάνεια ενός δείγματος υπό μορφή σκόνης. Μ'αυτό τον τρόπο η αντανάκλαση μπορεί να συμβαίνει σε κάθε επίπεδο επιφάνειας. Αφού υπάρχουν πολλά επίπεδα τοποθετημένα τυχαίως, η ακτινοβολία ανακλάται σε όλες τις κατευθύνσεις. Ακόμα η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας είναι ανεξάρτητη από την οπτική γωνία. Η δέσμη ακτίνων ανακλάται μεταξύ δύο επιπέδων καθρέφτων και ακολούθως συγκεντρώνεται σ'ένα μικρό δοχείο S που περιέχει την μικρή ποσότητα του δείγματος. Η αντανάκλαση της ακτινοβολίας από το δείγμα συλλέγεται από ένα ελλειψοειδή καθρέφτη (E) και ακολούθως οδηγείται στον ανιχνευτή. Εάν συγκρίνουμε τα φάσματα FTIR με KBr με τα φάσματα DRIFTS παρατηρούμε ότι οι κορυφές είναι περίπου ίδιες, αλλά το σχετικό ύψος τους διαφέρει.

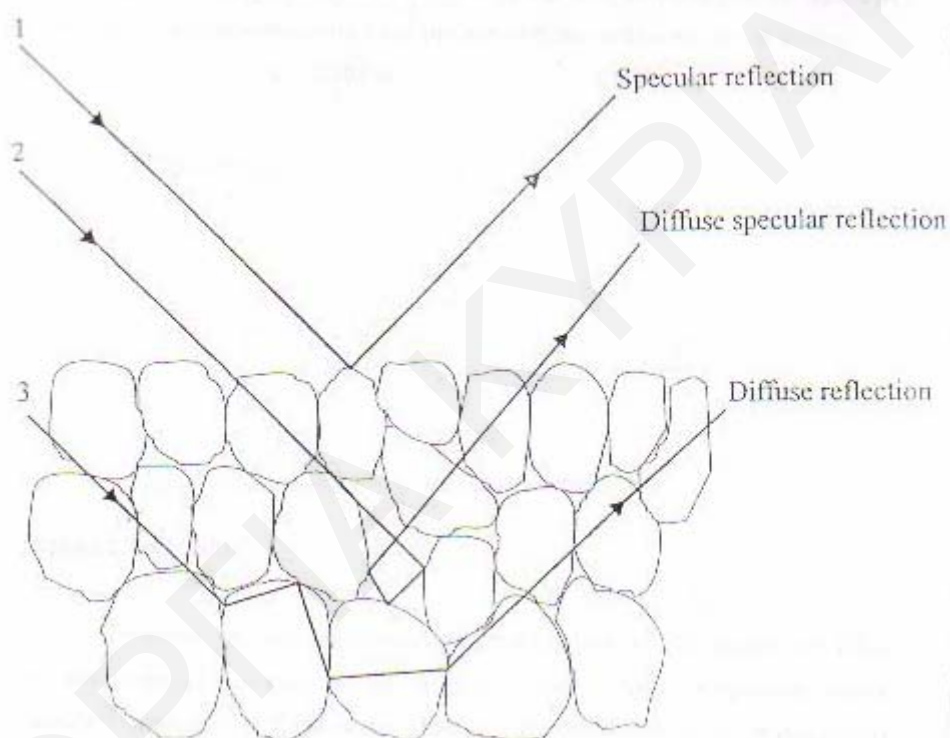
Στο Σχήμα 2.7.5.1 φαίνονται οι τρεις διαφορετικοί τρόποι ανάκλασης μιας υπέρυθρης ακτίνας, η οποία προσκρούει πάνω σε ένα λεπτόκοκκο δείγμα, οι οποίοι είναι:

-Ανάκλαση της ακτίνας από το δείγμα και η γωνία ανάκλασης ισούται με την γωνία πρόσπτωσης (specular reflectance). Η ακτινοβολία δεν απορροφάται από το δείγμα και γι'αυτό τον λόγο δεν δίνει πληροφορίες για την δομή του δείγματος αλλά μόνο για τις οπτικές ιδιότητες του.

-Ανάκλαση της ακτίνας από το δείγμα, χωρίς η ακτινοβολία να έχει απορροφηθεί από το δείγμα, αλλά έχοντας υποστεί πολλές ανακλάσεις από διάφορα σωματίδια της επιφάνειας του δείγματος (specular diffuse reflectance).

-Ανάκλαση της ακτινοβολίας από το δείγμα (diffuse reflectance). Η μορφή αυτή περιέχει πληροφορίες για την ικανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας από το δείγμα, συνεπώς πληροφορίες για την δομή και σύσταση του δείγματος.

Στις συσκευές DRIFTS, γίνεται προσπάθεια εξάλειψης της ακτινοβολίας ανάκλασης (specular reflectance) η οποία βασίζεται σε διαφορετικούς νόμους ανάκλασης από την ακτινοβολία διαχεόμενη ανάκλασης, (Diffuse reflection) και άρα μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των αποτελεσμάτων ενός φάσματος DRIFTS.



Σχήμα 2.7.5.1: Αποτελέσματα όταν μια υπέρυθη ακτίνα χτυπήσει ένα δείγμα υπό μορφή σκόνης.

Ένας αριθμός μοντέλων έχει αναπτυχθεί για να περιγράψει σε ποσοτικούς όρους την ένταση της διάχυτης αντανάκλαστικότητας. Το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο μοντέλο έχει αναπτυχθεί από τους Kubelka και Munk. Οι Fuller και Griffiths στην δική τους ερμηνεία του μοντέλου δείχνουν ότι η σχετική ένταση της αντανάκλαστικότητας σ' ένα δείγμα υπό μορφή σκόνης $f(R_\infty)$ δίνεται από την σχέση:

$$f(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = k/s \quad (2.41)$$

Όπου R_∞ , είναι ο λόγος της διάχυτης αντανάκλαστικότητας του δείγματος σε μέγιστο βάθος. Δηλαδή πέραν αυτού του βάθους το σήμα δεν αλλάζει, σε σχέση με μια άλλη ένωση που δεν έχει απορρόφηση, όπως για παράδειγμα το χλωριούχο κάλιο. Η ποσότητα k είναι ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης και το s είναι η σταθερά σκέδασης. Για ένα αραιό δείγμα ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης σχετίζεται με την μοριακή απορροφητικότητα ϵ και την μοριακή συγκέντρωση c με την σχέση:

$$k = 2.303 \epsilon c \quad (2.42)$$

Το φάσμα της αντανάκλαστικότητας περιλαμβάνει ένα διάγραμμα του $f(R_\infty)$ σε συνάρτηση με τον κυματάρημο. Αυτή η εξίσωση δείχνει την γραμμική σχέση μεταξύ του παράγοντα Kubelka και Munk και της συγκέντρωσης σε συγκεκριμένο κυματάρημο [17, 23].

Τα φάσματα DRIFTS όπως έχει αναφερθεί, χρησιμοποιούνται κυρίως για δείγματα υπό μορφή σκόνης για τα οποία δεν χρειάζεται μεγάλη προετοιμασία. Γι'αυτά το σχήμα των κορυφών στο υπέρυθρο φάσμα όπως επίσης και η ένταση των κορυφών επηρεάζονται από ένα αριθμό χαρακτηριστικών που καθορίζουν την αναλογία της ανάκλασης στην επιφάνεια και τα φαινόμενα απορρόφησης.

Οι παράμετροι αυτές είναι ο δείκτης διάθλασης του δείγματος, το μέγεθος των σωματιδίων, η πυκνότητα του πακεταρίσματος, όπως επίσης η ομογένεια και η συγκέντρωση του υλικού. Οτιδήποτε από αυτά μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να βελτιωθεί η εμφάνιση του φάσματος.

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης, αλλά ικανότητα ισχυρής σκέδασης της ακτινοβολίας υπέρυθρου λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας ανακλάσεως με σκέδαση αντί της φασματοσκοπίας FTIR με διαπερατότητα. Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με ελλειψοειδές κάτοπτρο στο δείγμα υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την πορώδη ή κοκκώδη επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται επίσης από ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται.

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης, ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία σε ασθενή σήματα (δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μερικών ppm). Αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση της τεχνικής DRIFTS σε ένα μεγαλύτερο φάσμα δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική transmission FTIR. Επιπλέον, το γεγονός ότι η τεχνική DRIFTS δεν απαιτεί την χρήση δισκίων, επιτρέπει τη χρήση της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης δηλαδή σε

συνθήκες όπου το δείγμα έχει μορφή σκόνης όπως σε καταλυτικές μετρήσεις σε χημικό αντιδραστήρα. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS έναντι της FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος και η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος που λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με την FTIR.

2.7.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας εξαρτάται από την αύξηση της ενέργειας δόνησης ή περιστροφής που συνδέεται με ένα ομοιοπολικό δεσμό, καθώς η αύξηση αυτή οδηγεί σε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου. Αυτό σημαίνει πως όλα σχεδόν τα μόρια που περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς θα εμφανίσουν σε κάποιο βαθμό εκλεκτική απορρόφηση στο IR. Επειδή κάθε ένωση έχει χαρακτηριστικό φάσμα υπέρυθρου (δακτυλικό αποτύπωμα), η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μπορεί να εφαρμοσθεί ως συνδυασμένη τεχνική ανίχνευσης. Το φάσμα υπέρυθρου είναι η γραφική παράσταση της εκατοστιαίας διαπερατότητας ως προς τον κυματαριθμό.

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές και ηλεκτρονιακές συνεισφορές και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{ολ} = E_{πυρ} + E_{ηλεκτρ} \quad (2.43)$$

Η $E_{πυρ}$ απαρτίζεται από επιμέρους ενέργειες όπου και ισχύει η σχέση:

$$E_{πυρ} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \quad (2.44)$$

Όπου E_{trans} είναι η ενέργεια παράλληλης μετακίνησης του μορίου, E_{rot} είναι η ενέργεια περιστροφής, και E_{vib} η ενέργεια ταλάντωσης, δόνησης μοριακών δεσμών στο μόριο.

Όταν ένα μόριο βρεθεί σε ηλεκτρονιακό πεδίο όπου διεγείρεται με ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας, τότε γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο και ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr, $\Delta E = h\nu$, όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και ν , η συχνότητα της ακτινοβολίας. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί τη διέγερση του ατόμου σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η κανονική δόνηση έχει την ίδια συχνότητα με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η διαδικασία απορρόφησης συμβαίνει μόνο αν υπάρχει μεταβολή στο μέγεθος και στη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε

στάθμες ταλαντώσεων οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλάντωσης ν , ενώ κάθε στάθμη ταλάντωσης υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J .

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής του μορίου βρίσκονται η μια κοντά στην άλλη έτσι μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες και μεγάλα μήκη κύματος. Τέτοιες μεταπτώσεις αντιπροσωπεύουν τα φάσματα περιστροφής rotational spectra τα οποία μετρούνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του άπω υπερύθρου δηλαδή 1 cm^{-1} έως 10^2 cm^{-1} . Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες και μικρότερα μήκη κύματος από τις μεταπτώσεις λόγω περιστροφής του μορίου. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra), μετρούνται συνήθως στην περιοχή 10^2 cm^{-1} έως 10^4 cm^{-1} (περιοχή υπερύθρου). Η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονικά φάσματα (electronic spectra) να μετρούνται στην περιοχή 10^4 cm^{-1} έως 10^5 cm^{-1} περιοχή ορατού και υπεριώδους.

Αφού κάθε είδος χημικού δεσμού σ'ένα μόριο έχει διαφορετικές τιμές σταθεράς δύναμης και ανηγμένης μάζας, η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε μια περιοχή συχνοτήτων. Έτσι, αν περάσουν από το δείγμα διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Αυτοί μπορούν να υποδιαιρεθούν στις ακόλουθες τάξεις:

1. Οι δονήσεις τάσεις (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Είτε είναι μεμονωμένες δονήσεις είτε είναι συζευγμένες. Οι συζευγμένες δονήσεις είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης και σημειώνονται με το σύμβολο ν ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα σε παρένθεση.
2. Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ των δύο δεσμών. Οι κάμψεις που λαμβάνουν χώρα στο επίπεδο π.χ. του πυρήμα μιας αρωματικής ένωσης σημειώνονται με το σύμβολο δ , ενώ αυτές που συμβαίνουν εκτός του επιπέδου σημειώνονται με το σύμβολο γ .
3. Οι δονήσεις σείσης (wagging vibrations) παράγονται όταν μια μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς. Τέτοιες δονήσεις σημειώνονται με το σύμβολο ω .

4. Οι δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας και συμβολίζονται με ρ .
5. Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου. Τέτοιες δονήσεις αναφέρονται με το σύμβολο τ .
6. Οι δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση. Οι δονήσεις αυτές συμβολίζονται με s .

Εκτός από τους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης μπορούν να συμβούν αρμονικές και συνδυασμένες δονήσεις. Οι αρμονικές δονήσεις έχουν συχνότητες με ακέραιο πολλαπλάσιο της θεμελιώδους για παράδειγμα 2ν ή 2δ . Οι συχνότητες των συνδυασμένων δονήσεων είναι το άθροισμα ($\nu+\delta$) ή η διαφορά ($\nu-\delta$) μεταξύ δύο ή περισσότερων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων.

Είναι προφανές ότι το υπέρυθρο φάσμα δίνει σημαντικές πληροφορίες για τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, κυρίως για τη φύση των ατόμων, τη διάταξη τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν. Για το λόγο αυτό το υπέρυθρο φάσμα αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου.

Τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι αρκετά μεγάλα και δίνουν πολύπλοκα φάσματα δόνησης. Για την εισαγωγή των βασικών εννοιών που διέπουν τα φάσματα δόνησης, υποθέτουμε ένα απλό διατομικό δεσμό σαν ένα ελατήριο με τις ατομικές μάζες στα άκρα του. Η ακαμψία του ελατηρίου περιγράφεται από τη σταθερά δύναμης k . Αν ένα τέτοιο απλό σύστημα τεθεί σε παλμική κίνηση, οι δημιουργούμενες δονήσεις των μαζών περιγράφονται κατάλληλα από το νόμο της απλής αρμονικής κίνησης Hooke. Η συχνότητα της κίνησης είναι:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.45)$$

όπου μ η ανηγμένη μάζα δηλαδή ο αρμονικός μέσος όρος των δύο μαζών και δίνεται από τη σχέση:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (2.46)$$

Σε πρώτη προσέγγιση, αυτή η υπόθεση των αρμονικών δυνάμεων είναι σε συμφωνία με τα πραγματικά μόρια σε κανονικές συνθήκες. Πάντως η μοριακή κίνηση διέπεται από την κβαντική θεωρία που περιορίζει την αποθηκευμένη ενέργεια στη δόνηση E_ν έτσι ώστε να επιτρέπονται οι ενεργειακές μεταπτώσεις που καθορίζονται από τον κβαντικό αριθμό ν ,

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad (2.47)$$

όπου $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ λ.χ. αν ένα μόριο υφίσταται μια μετάπτωση από τη χαμηλότερη στάθμη ($v=0$) στη πρώτη ($v=1$) απορροφώντας υπέρυθη ακτινοβολία, η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας δίνεται από την αρχή του Bohr, $h\nu = E_1 - E_0$. Σύμφωνα με το νόμο κατανομής του Boltzmann, όλα σχεδόν τα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη δόνησης ($v = 0$) στη θερμοκρασία δωματίου. Άρα οι μεταπτώσεις δόνησης σ' ένα μόριο περιορίζονται σ' αυτές που προέρχονται από τη χαμηλότερη στάθμη.

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεώρηση των κανόνων επιλογής μόνο μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών δονητικών καταστάσεων είναι επιτρεπτές δηλαδή $\Delta v = \pm 1$. Αυτός ο κανόνας επιλογής περιορίζει τις παρατηρούμενες μεταπτώσεις στις θεμελιώδεις συχνότητες ν δηλαδή τα φάσματα δόνησης θα έχουν μόνο χαρακτηριστικές συχνότητες που αντιστοιχούν στους διαφόρους δεσμούς μέσα στο μόριο. Σ' αυτό τον κανόνα επιλογής υπακούουν μόνο οι τέλει αρμονικές δονήσεις. Στην πράξη όμως οι μοριακές δονήσεις δεν είναι αυστηρά αρμονικές και είναι λογικό να ατονεί ο κανόνας επιλογής με την εμφάνιση ασθενών αρμονικών δονήσεων. Στην περίπτωση μη αρμονικού ταλαντωτή γίνεται δυνατή η μετάπτωση και μεταξύ μη γειτονικών δονητικών καταστάσεων, γεγονός που οδηγεί στην εμφάνιση υπέρτονων ταινιών με συχνότητα $n\nu_0$ όπου $n = 1, 2, 3$ και ταινιών εκ συνδυασμού με συχνότητα $n\nu_1 \pm \nu_2$.

Ένα μόριο που αποτελείται από N άτομα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας, εκ των οποίων τρεις περιγράφουν τη μετατόπιση του κέντρου βάρους του και άλλοι τρεις την περιστροφή του γύρω από τρεις καρτεσιανούς άξονες. $3N-6$ βαθμοί ελευθερίας περιγράφουν τις δονήσεις του μορίου. Στην περίπτωση γραμμικών μορίων αρκούν δύο βαθμοί ελευθερίας για την περιγραφή της περιστροφής και επομένως οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας γίνονται $3N - 5$. Οι βασικοί αυτοί τρόποι δόνησης του μορίου ονομάζονται κανονικοί τρόποι δόνησης δεδομένου ότι οποιαδήποτε δόνηση του μορίου μπορεί να περιγραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των κανονικών τρόπων δόνησης.

2.7.6.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Όπως για τη μέτρηση ολόκληρου φάσματος με μία σάρωση στην περιοχή του ορατού υπεριώδους μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παράταξη φωτοδιόδων, στην περιοχή του υπέρυθρου χρησιμοποιείται αντίστοιχα η φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier. Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία στην οποία κάθε καμπύλη αναπαριστάται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η

καρδιά ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier είναι το συμβολόμετρο το οποίο σχεδιάστηκε από τον Albert Michelson το 1891. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτωρα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου.

Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης που παρεμβάλλεται μεταξύ τους σε γωνία 45° . Στη διάταξη του συμβολομέτρου η φωτεινή δέσμη προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης ο οποίος μεταδίδει ένα μέρος του φωτός και ένα άλλο μέρος το ανακλά. Όταν η φωτεινή δέσμη προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης ένα μέρος ανακλάται σε ένα σταθερό κάτοπτρο σε μια συγκεκριμένη απόσταση, και ένα μέρος μεταδίδεται σε κινητό κάτοπτρο σε κάποια άλλη απόσταση. Οι ακτίνες που ανακλώνται από τα κάτοπτρα επανέρχονται στο διαχωριστή, όπου το μισό κάθε ακτίνας μεταδίδεται και το μισό ανακλάται. Μια επανενωμένη δέσμη διέρχεται στη διεύθυνση του ανιχνευτή και μια άλλη επανέρχεται πίσω στην πηγή. Επειδή οι διαδρομές δεν είναι ίσες, τα δύο κύματα που φθάνουν στον ανιχνευτή δεν βρίσκονται στην ίδια φάση. Αν τα κύματα είναι στην ίδια φάση αλληλοεπιδρούν αθροιστικά θετικά δίνοντας ένα κύμα με διπλάσια ένταση.

Όταν τα κύματα έχουν διαφορά φάσης 180° αλληλοεπιδρούν αρνητικά και εξουδετώνονται, ενώ για ενδιάμεση διαφορά φάσης λαμβάνει χώρα μερική εξουδετέρωση. Η διαφορά στο μήκος διαδρομής που ακολουθείται από τα δύο κύματα στο ιντερφερόμετρο καλείται καθυστέρηση δ , (retardation). Θετική αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα όταν η δ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ του φωτός, ενώ η ελάχιστη όταν η δ είναι ημιπολλαπλάσιο του λ . Η γραφική παράσταση της έντασης φωτός εξόδου ως προς την υστέρηση δ καλείται συμβολογράφημα. Εάν η δέσμη είναι μονοχρωματική το συμβολογράφημα είναι ένα απλό συνημιτονοειδές κύμα:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) = B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \quad (2.48)$$

Όπου, $I(\delta)$ είναι η ένταση του φωτός που φθάνει στον ανιχνευτή και είναι συνάρτηση της υστέρησης, ν ο κυματαριθμός ($1/\lambda$) του φωτός $B(\nu)$ είναι σταθερά που έχει σχέση με την ένταση της πηγής φωτός, την αποτελεσματικότητα του διαχωριστή δέσμης και την απόκριση του ανιχνευτή. Όλες οι παράμετροι αυτές εξαρτώνται από το ν .

Η ανάλυση Fourier χωρίζει μια καμπύλη στα μήκη κύματος που την αποτελούν. Το φάσμα είναι ο μετασχηματισμός Fourier του συμβολογραφήματος. Σ' ένα φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στην

έξοδο του συμβολομέτρου και τον ανιχνευτή. Εφόσον το δείγμα απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, το συμβολογράφημα περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Πρώτα καταγράφεται το συμβολογράφημα του δείγματος αναφοράς και μετασχηματίζεται σε φάσμα. Στη συνέχεια καταγράφεται και μετασχηματίζεται σε φάσμα το συμβολογράφημα του δείγματος. Το πηλίκο του δεύτερου φάσματος μετά από διαίρεση με το πρώτο είναι το φάσμα υπερύθρου του δείγματος. Το συμβολογράφημα καταγράφεται όχι συνεχώς αλλά κατά διαστήματα. Η διακριτική ικανότητα δίνεται από τη σχέση $1/\Delta \text{ cm}^{-1}$ όπου Δ η μέγιστη υστέρηση. Το εύρος των μηκών κύματος του φάσματος καθορίζεται από τον τρόπο λήψης του ιντερφερογραφήματος. Όσο πιο μικρές οι αποστάσεις τόσο μεγαλύτερο το εύρος μηκών κύματος του φάσματος.

Το φασματοφωτόμετρο FTIR έχει τα εξής πλεονεκτήματα: της ταχύτητας, δηλαδή αρκούν λίγα δευτερόλεπτα για τη λήψη του φάσματος, δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων και υπολογισμού της μέσης τιμής τους, της βελτιωμένης αναλογίας σήματος/θορύβου, της δυνατότητας ενσωμάτωσης δεδομένων, της επεξεργασίας και αποθήκευσης δεδομένων. Η ποιότητα του φάσματος βελτιώνεται με τη δυνατότητα συλλογής πολλών συμβολογραφήματων και εξαγωγή μέσου όρου πριν τον μετασχηματισμό. Αυτό οδηγεί στη μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι επίσης δυνατή η αφαίρεση φασμάτων, και επομένως η ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier έχει μεγαλύτερη ευαισθησία από την IR και εκμεταλλεύεται όλες τις συχνότητες της πηγής ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά όπως η τεχνική της φασματοσκοπίας IR. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστή δέσμης, τον σχεδιασμό της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών. Η ύπαρξη βιβλιοθήκης φασμάτων υπερύθρων παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μίγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μίγματος.

Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων, όπως για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές, μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φασματοφωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει τότε έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο νερό και το διοξείδιο του άνθρακα του χώρου του φασματοφωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλά ρυθμισμένα, τα φασματοφωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση.

2.7.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση

Στην θερμοσταθμική ανάλυση το δείγμα θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό και η απώλεια βάρους καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην παρούσα έρευνα θερμοσταθμικές μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του θερμοσταθμικού αναλυτή TGA-50. Αυτή η αναλυτική τεχνική δίνει πληροφορίες για την ύπαρξη προσροφημένων μορίων όπως επίσης και μορίων κρυσταλλικού ύδατος.

Ισοδύναμα με το δείγμα βάρη τοποθετούνται στο δίσκο βάρους για να ισοβαρήσουν τη δοκό σύνδεσης. Όταν λάβει χώρα αλλαγή βάρους με την αύξηση της θερμοκρασίας η δοκός παρουσιάζει μια κλίση η οποία ανιχνεύεται από τα φωτοηλεκτρικά θερμοστοιχεία του οργάνου και ενισχύεται. Το ρεύμα το οποίο παράγεται δίνει ένα ενιαίο μαγνητικό πεδίο για ισορροπία της περιστροφικής ροπής που προκύπτει από την αλλαγή βάρους του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο η θέση της συνθετικής δοκού παραμένει σταθερή. Λόγω της ευθύγραμμης σχέσης που έχει η στρεπτική ροπή με το ρεύμα οι μετρήσεις της αλλαγής βάρους του δείγματος λαμβάνουν χώρα με εξακολουθητικό ρυθμό και με ακρίβεια καθώς το ρεύμα συλλέγεται και καταγράφεται.

Η θερμοκρασία ανάλυσης κυμαίνεται μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου μέχρι 1000 °C και καθορίζεται από το θερμοζεύγος κράματος χρωμίου/αργιλίου που βρίσκεται συνδεδεμένο με την κυψελίδα πλατίνας η οποία περιέχει το δείγμα. Το βάρος του δείγματος δεν πρέπει να ξεπερνά τα 20 mg. Αφού τοποτετηθεί η στερεά ουσία στην κυψελίδα, μεταφέρεται πάνω στο δίσκο δείγματος ο οποίος είναι κρεμασμένος στο σωλήνα αντίδρασης όπου παρέχεται η δυνατότητα ελέγχου δονήσεων από τη γύρω περιοχή.

Βιβλιογραφία

1. Παναγιώτου, Κ. Επιφανειακά Φαινόμενα και κολλοειδή συστήματα, Εκδ. Ζήτη, Θεσ/νίκη, (1995).
2. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, second edition, Butterworth & Co Publ. London, (1980).
3. C. R. Theocharis, The measurement of mesoporosity, (1993).
4. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221, (1916).
5. S. Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938).
6. S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, 1723, (1940).
7. R. M. Barrer, J. Col. And Interf. Sci., 21, 415, (1966).
8. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., “Adsorption, Surface Area and Porosity” Academic Press, London (1967).
9. Smith, J. M., “Chemical Engineering Kinetics”, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, (1981).
10. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure and Applied Chem., 57, 603-19, (1985).
11. J. Rouquerol, F. Rouquerol, Y. Grillet and R. J. Ward, in Characterization of Porous Solids, “Studies in Surface Science and Catalysis”, Eds. K. K. Unger et al., 39, 67, (Elsevier, Amsterdam, 1988).
12. Accelerated Surface Area and Porosimetry System, Operator’s manual, ASAP 2010, Micromeritics, (2000).
13. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., “Adsorption, Surface Area and Porosity” Academic Press, New York (1982).
14. B. C. Lippens and J. H. De Boer, J. Cat., 4, 319, (1965).
15. J. H. De Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. Van den Heuvel and Th. J. Osinga, J. Colloid Interface Sci., 21, 405, (1966).
16. K. S. W. Sing, in Surface Area Determination, Eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill, Butterworths, 25, London, (1970).
17. Θεοχάρης Χ.Ρ., Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 461, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (1999).
18. Balandin, A.A., Adv. Catal. 19, 1 (1969).
19. Burwell, R.L., Jr., Adv. Catal. 16, 351 (1977).
20. Parvulescu, V.I., P., Delmon, B., Catal. Today 46, 233 (1998).

21. Fritz, A., and Pitchon, V., *Appl.Catal.B: Envir.* 13, 1 (1997).
22. Ponc. V., *J. Mol. Catal. A: Chemical* 133, 221 (1998).
23. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 462, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (1999).
24. Furey, R.L. and Summers, J.C., *SAE Technical Papers*, No 780004 (1978).
25. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 671, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).
26. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Mouaddib-Moral, N., *J. Catal.* 189, 401 (2000).
27. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Mouaddib-Moral, N., *Catal. Aut. Poll. Contr.* V, Brussels, O5 (2000).
28. Holmgren, A., Andersson, B. and Duprez, D., *Appl. Catal. B* 22, 215 (1999).
29. Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A. and Graziani, M., *J. Catal.* 151, 168 (1995).
30. Hammerle, R.H. and Graves, Y.B., *SAE Technical Papers*, No. 830270 (1983).
31. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., Ferrero, A. and Grazianni, M., *J. Catal.* 164, 173 (1996).
32. Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Di Monte, R. and Graziani, M., *Catal. Lett.* 24, 107 (1994).
33. Craciun, R., Daniel, W. and Knozinger, H., *Appl. Catal. A* 5952, 1 (2002).
34. Imamura, S., Shono, M., Okamoto, N., Hamada, A. and Ishida, S., *Appl.Catal. A* 142, 279 (1996).
35. Huheey, J. E. Μετάφραση στα Ελληνικά, εκδόσεις Ιών, (1993).
36. Szuleiko, J. E and McMahon, T.B., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7839 (1993).
37. March, J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 218 (1985).
38. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Spoto, G., and Geobablo, F., *Catal. Today* 27, 403 (1996).
39. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol.2, Ertl, G., Knozinger, H. and Weitkamp, J., Eds., VCH, Weinheim (D), 838 (1997).
40. Buska, G., *Catal. Today* 41, 191 (1998).
41. Zecchina, A., Lamberti, C. and Bordiga S., *Catal. Today* 41, 169 (1998).
42. Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg K.; Kronberg, B. *Surfactants and Polymers Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, England (1998).

43. Hunter, R. J. Foundation of Colloid Science 2001, 2nd Edition, Oxford University Press Inc. New York.
44. Hiemenz, P.C. Rajagopalan R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, (1997).
45. Lindman B, Wennestrom, H. Micelles-Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution 1980, Topics in current Chemistry 87, Springer, Berlin.
46. Evans, D. F., Wennestrom, H. The Colloidal Domain 2nd Edition, Wiley-VCH Publ. New York, (1999).
47. Hunter, R. J. Foundation of Colloid Science 2001, 2nd Edition, Oxford University Press Inc. New York.
48. Hiemenz, P.C. Rajagopalan R., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Edition, Marcel Dekker Inc., New York, (1997).
49. G. Davies, J. chem.. Soc. Dalton Trans (1997), 4047.
50. L. Rao and G. R. Choppin, Radiochimica Acta, 69, (1995), 87.
51. N. D. Bryan and M. N. Jones, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 94, (1998), 95.
52. Κώστας Ν. Κώστα, Διδακτορική Διατριβή Εκλεκτική Αναγωγή NO με χρήση H₂ Παρουσία Περίσσειας Οξυγόνου σε Στηριζόμενους Καταλύτες Pt Παν Κύπρου (2003).
53. J. I. Kim G. Buckau, G. H. Li, H. Duscher and N. Psarros, Fresenius J. Anal. Chem 338, (1990), 245-252.
54. Kittel, C., "Elementary Solid State Physics: A short Course" Wiley, New York (1962).
55. Fagherazzi, G. Benedetti, A., Martorana, A., Giuliano, D. and Deganello, G. Catal. Lett. 6, 263 (1990).
56. Cohen, J. B., Ultramicroscopy 34, 41 (1990).
57. Rao, C.N.R. and Gopalakrishnan, J. New directions in solid State Chemistry, Cambridge Solid State Science Series, New York, 75 (1986).
58. Bradon D., and Kaplan, W.D. Microstructural Characterization of materials, John Wiley & Sons Editions, England 189 (1999).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χημικά:

Humic Acid Sodium Salt (Aldrich)

Υδατικό διάλυμα αμμωνίας 25% και 32% (MB: 17,03 g/mol, $\rho=0,91\text{g/cm}^3$) 13,32M, 17,1M Merck

Ethylene diamine 99%, $\rho=0,896\text{g/cm}^3$

Τασιενεργά:

Δωδεκυλοθειικό Νάτριο (SDS) (Fluka Chemicals, καθαρότητας 99+%)

Βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμώνιο Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) (MB: 364,46 g/mol)

Πολυμερή:

Πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol PEG-300) Aldrich

Κυτταρίνη

Δεξτρίνη

Προπομοί του δημητρίου

Εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Ammonium Cerium Nitrate) (ACS reagent 98,5% Aldrich) (MB: 548,2 g/mol)

Ηλεκτρολύτες

Νιτρικό ασβέστιο, (Calcium Nitrate tetrahydrate) (99% Aldrich) (MB: 236,15 g/mol)

Νιτρικό Ευρώπιο (Europium III- nitrate pentahydrate 99,9%) (MB: 428,05 g/mol)

Διαλύτες

Αιθανόλη for Spectroscopy Merck (MB: 46,07 g/mol)

Μεθανόλη for Spectroscopy Merck (MB: 32,07 g/mol)

3.2 Μέθοδοι Σύνθεσης των δειγμάτων

3.2.1 Αλκαλική Καταβύθιση

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης [13], προζυγισμένες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης του εναμμώνιου νιτρικού αμμωνίου υπολογισμένες ώστε το τελικό προϊόν του οξειδίου του δημητρίου να είναι γύρω στα 2 g, εμβάπτιστηκαν σε υδατικό διάλυμα κατάλληλου όγκου αναλόγως με την επιθυμητή συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης στο διάλυμα. Κάτω από συνεχή ανάδευση μετρήθηκε το pH του διαλύματος το οποίο ήταν ίσο με 1,84. Στην συνέχεια προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1M σε ποσότητα ίση με αυτή του υδατικού διαλύματος ώστε να γίνει ανάμιξη ίσων όγκων για την αλκαλική καταβύθιση. Το κιτρινωπό ίζημα που δημιουργήθηκε καταβυθίστηκε αμέσως. Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκε πρόσθετο μέταλλο ή μήτρα η διαδικασία διαφοροποιήθηκε ως εξής: Προζυγισμένες ποσότητες του υπό εξέταση μετάλλου ανάλογα με την επιθυμητή συγκέντρωση στο τελικό οξύ προστέθηκαν στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης πριν την προσθήκη της αμμωνίας. Στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε οργανική μήτρα διαλύθηκε η ποσότητα της μήτρας (αναλόγως της συγκέντρωσης που πρόκειται να παρασκευασθεί) στο υδατικό διάλυμα της αμμωνίας. Στην περίπτωση που η οργανική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το χουμικό οξύ το ίζημα που καταβυθίστηκε είχε χρώμα σκούρο μαύρο.

Ακολούθησε γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και στη συνέχεια μετά την τελική καταβύθιση του στερεού προϊόντος το δείγμα φυγοκεντρήθηκε για 15 λεπτά στις 4000 στροφές. Ακολούθως έγινε ξήρανση των δειγμάτων για 24 ώρες στους 373K και στη συνέχεια πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες στον φούρνο πύρωσης για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Είναι σημαντικό τα δείγματα της ίδιας σειράς να παρασκευάζονται κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ώστε τα αποτελέσματα να είναι επαναλήψιμα.

3.2.2 Υδροθερμική Μέθοδος

Σύμφωνα με αυτή την μέθοδο σύνθεσης [1-10] ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Προζυγισμένες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης ένυδρου νιτρικού αμμωνίου διαλύθηκαν σε απεσταγμένο νερό για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων πρόδρομης ένωσης διαφόρων συγκεντρώσεων τα οποία αφήνονται κάτω από συνεχή ανάδευση. Ταυτόχρονα παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα της οργανικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε σε

κάθε περίπτωση τα οποία αφέθηκαν κάτω από ανάδευση για χρονικό διάστημα μιας ώρας. Τα τελικά δείγματα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας το υδατικό διάλυμα της οργανικής μήτρας στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Συνεχίστηκε η ανάδευση για 15 λεπτά και ακολούθως προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας (25 ή 32%) με αργό ρυθμό ταυτόχρονα με ανάδευση και έλεγχο του pH.

Με την προσθήκη της αμμωνίας η οποία συνεχίστηκε μέχρι την τελική τιμή pH 11.5, άρχισε η δημιουργία ενός κιτρινο-καφέ πηκτώματος το οποίο καταβυθίστηκε. Το μίγμα έμεινε κάτω από ανάδευση για ακόμη μια ώρα και ακολούθησε γήρανση για χρονικό διάστημα 2 ημερών σε αυτόκλειστο δοχείο κάτω από σταθερή πίεση, το οποίο τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενο φούρνο ρυθμισμένο στους 100 °C χωρίς ανάδευση.

Ακολούθως το στερεό προϊόν φυγοκεντρήθηκε και το πηκτώμα που καταβυθίστηκε ξεπλύθηκε με νερό και ακετόνη ώστε να γίνει απομάκρυνση της οργανικής μήτρας. Το τελικό προϊόν το οποίο είχε χρώμα ανοικτού κίτρινου λήφθηκε μετά από ξήρανση στους 373K για 24 ώρες. Ακολούθησε η πύρωση των δειγμάτων στον φούρνο πύρωσης για δύο ώρες σε διάφορες θερμοκρασίες και η σύγκριση τους με τα αντίστοιχα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με άλλες οργανικές μήτρες.

Το αυτόκλειστο δοχείο που χρησιμοποιήθηκε είναι Acid Digestion Bomb της Parr (4748 Large Capacity Bomb). Η χωρητικότητα του δοχείου είναι 125 ml και είναι κατασκευασμένο από τεφλόν. Είναι ενσωματωμένο μέσα σε δοχείο το οποίο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο ατσάλι το οποίο κλείνει αεροστεγώς με τις έξι βίδες που υπάρχουν στο πάμα του και παρέχει συνθήκες σταθερής πίεσης κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Μπορεί να γίνεται ταυτόχρονα ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του αυτόκλειστου δοχείου όπως αυτά δηλώνονται από την κατασκευάστρια εταιρεία η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση είναι 250 °C και η μέγιστη πίεση 1900 psig γι' αυτό για λόγους ασφάλειας όλες οι συνθέσεις που χρησιμοποιείται το αυτόκλειστο δοχείο πραγματοποιούνται στους 100 °C.

Επίσης πολύ σημαντικός είναι ο ελεύθερος χώρος που πρέπει ν' αφήνεται στο εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου. Για παράδειγμα για ανόργανα δείγματα τα οποία δεν απελευθερώνουν αέρια το 33% του χώρου πρέπει να μένει κενό ενώ στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται οργανική ουσία μόνο το 50% πρέπει να χρησιμοποιείται. Η μέγιστη ποσότητα οργανικής και ανόργανης ουσίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια αντίδραση είναι 0,5 και 5,0g αντίστοιχα. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη σύνθεση, για την παρασκευή κατάλληλων συγκεντρώσεων της πρόδρομης ένωσης και της οργανικής μήτρας που θα χρησιμοποιηθεί.

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που αφορούν τη κάθε σειρά δειγμάτων μελετήθηκαν οι επιδράσεις διαφόρων παραγόντων εκτός από τη μέθοδο σύνθεσης. Σε συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων μελετήθηκε η σύνθεση του δείγματος που παρουσίασε τις καλύτερες προσροφητικές ιδιότητες με δεδομένες παραμέτρους σύνθεσης, μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους σύνθεσης όπως το pH της αντίδρασης, τη συγκέντρωση της βάσης και το χρόνο παραμονής του δείγματος στο αυτόκλειστο δοχείο.

3.3 Περιγραφή των υπό μελέτη δειγμάτων

Έχουν παρασκευαστεί δείγματα με την μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης όπου υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης σε συγκεντρώσεις 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1M καταβυθίζεται με βάση (διαφόρων συγκεντρώσεων) και οργανικές μήτρες διαφόρων συγκεντρώσεων σε θερμοκρασία δωματίου και με την υδροθερμική μέθοδο.

Για σκοπούς σύγκρισης η πρώτη σειρά δειγμάτων που έχει παρασκευασθεί είναι αυτή του καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων ήταν το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Πίνακας 3.1: Υπό μελέτη δείγματα

Παράμετροι Σύνθεσης									
Θερμοκρασία Πύρωσης °C	100		200		400		600		800
Συγκέντρωση Ce (mol/l)	1	0.5	0.1	0,07	0.05	0.02	0.01	0.005	
Πρόσθετη μήτρα	PEG	HA	SDS	CTAB	Αιθυλ.διαμίνη	Δεξτρίνη	κυτταρίνη		
pH σύνθεσης	10			11.5					
Συγκ. Βάσης	1M			17 M					
Βάση	NH ₃			NaOH					
Πρόσθετο μέταλλο	Eu	Ca	Ca/HA	Eu/HA	Ca/CTAB	Eu/CTAB			
Διαλύτης	CH ₃ OH			CH ₃ CH ₂ OH					

3.3.1 CeO₂/ NH₃

●Σύνθεση

Σε πρώτο στάδιο στάδιο πραγματοποιήθηκε σύνθεση των καθαρών οξειδίων του δημητρίου με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης διαφορετικών συγκεντρώσεων

του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του Ce^{IV} , $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [11-12] με αμμωνία 1M και ασβέστωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης μέχρι τους 1073 K σαν ένα μέτρο σύγκρισης με τα οξείδια του δημητρίου που συνθέτονται στην παρουσία οργανικών μητρών. Οι αναλογίες της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.1, 0.07, 0.05, 0.02, 0.01 και 0.005M.

Όπως είναι γνωστό η μέθοδος σύνθεσης [14-19] ενός στερεού παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των χημικών και φυσικοχημικών του ιδιοτήτων γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες σύνθεσης για σκοπούς σύγκρισης. Προζυγισμένες ποσότητες εναμμώνιου νιτρικού αμμωνίου εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα. Κάτω από συνεχή ανάδευση προστέθηκε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1M. Ακολούθησε γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και στη συνέχεια μετά την καταβύθιση του στερεού προϊόντος το δείγμα φυγοκεντρήθηκε. Ακολούθως έγινε ξήρανση των δειγμάτων για 24 ώρες στους 373K και στη συνέχεια πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες στον φούρνο πύρωσης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

3.3.2 CeO_2 / Πολυαιθυλενογλυκόλη

• Σύνθεση

Χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή διαφόρων συγκεντρώσεων τα οποία έχουν συγκαταβυθιστεί με διάφορες συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου κάτω από αλκαλικές συνθήκες. Η σύνθεση των υλικών που μελετήθηκαν σε αυτή την διατριβή έγινε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης. Το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση του δημητρίου και το πολυμερές πολυαιθυλενογλυκόλη χρησιμοποιήθηκε σαν οργανική μήτρα [32]. Για την σύνθεση τους έγινε ανάμιξη υδατικού διαλύματος διαφορετικών συγκεντρώσεων της πρόδρομης ένωσης μαζί με σταθερή συγκέντρωση του πολυμερούς 1g/l με υδατικό διάλυμα αμμωνίας συγκέντρωσης 1M σε κατάλληλες αναλογίες. Αφού έγινε γήρανση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν. Ακολούθως ξηράθηκαν στους 373K για 24 ώρες και πυρώθηκαν στους 673K για 2 ώρες προκειμένου να επιτευχθεί διάσπαση των νιτρικών αλάτων και απομάκρυνση του πολυμερούς. Το οξείδιο του δημητρίου που παρασκευάστηκε τελικά ήταν μια κίτρινη στερεή κρυσταλλική ένωση.

3.3.3 CeO_2 / Χουμικό οξύ (HA)

Κατ' αρχήν παρασκευάστηκαν οξείδια του δημητρίου χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης όπως τα καθαρά οξείδια του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με

αλκαλική συγκαταβύθιση με υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1M. Διαφοροποιήθηκε σε πρώτο στάδιο η συγκέντρωση του δημητρίου στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκε. Σαν πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο για σκοπούς σύγκρισης. Η συγκέντρωση του χουμικού οξέος γι' αυτή τη σειρά δειγμάτων παρέμεινε σταθερή και ίση με 1g σε ένα λίτρο υδατικού διαλύματος αμμωνίας 1M. Προζυγισμένες ποσότητες $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε συγκεκριμένους όγκους απεσταγμένου ύδατος ώστε να παρασκευασθούν συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης από $0,005\text{M} < \text{Ce}^{4+} < 1\text{M}$. Στην συνέχεια αφέθηκαν για ανάδευση και ακολούθησε η πρόσθεση στο υδατικό διάλυμα ίσης ποσότητας διαλύματος χουμικού οξέος με αμμωνία. Η ανάδευση συνεχίστηκε και καταβυθίστηκε αμέσως ίζημα οξειδίου του δημητρίου χρώματος σκούρου καφέ προς μαύρο. Στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης ήταν 0.5 και 1M δεν έγινε καταβύθιση ιζήματος οξειδίου του δημητρίου. Τα δείγματα αφέθηκαν για χρονικό διάστημα 24 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως φυγοκέντηθηκαν. Ακολούθησε η ξήρανση τους σε φούρνο στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και στη συνέχεια τα δείγματα πυρώθηκαν στο φούρνο πύρωσης στους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Το pH του τελικού διαλύματος της σύνθεσης ήταν ίσο με 10.

Για την σύνθεση των δειγμάτων της δεύτερης σειράς επιλέχθηκε η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης 0.01M να παραμείνει σταθερή όπως και η συγκέντρωση της αμμωνίας και παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετική συγκέντρωση χουμικού οξέος από 0,1 μέχρι 1 g/l. Επιλέχθηκε η συγκέντρωση 0.01M Ce^{4+} σαν η ιδανικότερη παράλο που για πιο χαμηλή συγκέντρωση τη πρόδρομης ένωσης τα δείγματα είχαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια διότι για συγκέντρωση 0.005M απαιτούνται πολύ μεγαλύτεροι όγκοι για την αλκαλική συγκαταβύθιση. Η θερμοκρασία πύρωσης παρέμεινε σταθερή και σ' αυτή τη σειρά δειγμάτων και ίση με $400\text{ }^\circ\text{C}$. Για τη σύνθεση των δειγμάτων ακολουθήθηκαν οι ίδιες συνθήκες όπως αυτές της μεθόδου της αλκαλικής συγκαταβύθισης.

Για την σύνθεση της τρίτης σειράς δειγμάτων επιλέχθηκε και πάλι η συγκέντρωση του Ce^{4+} στο αρχικό διάλυμα να είναι ίση με 0.01M αλλά η συγκέντρωση του χουμικού οξέος παρέμεινε σταθερή και ίση με 1 g/l. Αυτό που διαφοροποιήθηκε στην σειρά των δειγμάτων ήταν η συγκέντρωση της αμμωνίας. Επίσης για 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης τα δείγματα πυρώθηκαν μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ ώστε να μελετηθούν η υφή, το εμβαδόν και η χημεία των στερεών μετά από αλλαγές στις συνθήκες πύρωσης.

Εκτός από την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης τα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου με χουμικό οξύ έχουν παρασκευασθεί και με την υδροθερμική μέθοδο. Έχουν γίνει συνθέσεις για συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης 0.1M και 0.01M. Η πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε στην υδροθερμική μέθοδο ήταν η εξής: 6,37 g

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 116 ml νερού για την συγκέντρωση 0.1M και 3,84 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 700 ml νερού για τη συγκέντρωση 0.01M. Στην συνέχεια ετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα χουμικού οξέος συγκέντρωσης 1g/100ml το οποίο προστίθεται στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου κάτω από συνεχή ανάδευση. Το pH του υδατικού διαλύματος του HA ήταν ίσο με 10,5. Ακολούθως με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH προστέθηκε στο μίγμα υδατικό διάλυμα αμμωνίας 32% μέχρι την τελική τιμή pH 11.5. Με την αργή προσθήκη αμμωνίας σχηματίζεται ένα πήκτωμα καφεκόκκινου χρώματος το οποίο αρχίζει να καταβυθίζεται με αργό ρυθμό. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο δοχείο, το οποίο παρέμεινε για χρονική περίοδο τεσσάρων ημερών σε φούρνο σε θερμοκρασία 100 °C. Στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε και το στερεό προϊόν ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές. Ακολούθησε ξήρανση στους 100 °C και πύρωση στους 400 °C.

Εκτός από την αμμωνία μελετήθηκε και η επίδραση της μεθανόλης και της αιθανόλης στα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί με χουμικό οξύ. Η συγκέντρωση του χουμικού οξέος ήταν 1g/100ml, η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης ίση με 0.01M και οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης και της μεθανόλης 10, 20, και 50% αντίστοιχα. Στις συνθέσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο και έγινε ρύθμιση του pH μέχρι την τελική τιμή 11,5 με πυκνή αμμωνία 32%. Η υπόλοιπη διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια όπως για όλα τα δείγματα.

3.3.4 Ca/CeO₂/ Χουμικό οξύ (HA)

Σύνθεση

Με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων CeO₂ που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του χουμικού οξέος, σαν επόμενο βήμα έχει μελετηθεί η επίδραση της ένταξης του μεταλλοκατιόντος ασβεστίου στο πλέγμα στην παρουσία της οργανικής μήτρας και έχει συγκριθεί με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια Ca/CeO₂/NH₃ [33-34]. Συγκεκριμένα για την παρασκευή των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μέθοδοι σύνθεσης που αναφέρονται στην παρούσα ερευνητική εργασία, δηλαδή η αλκαλική συγκαταβύθιση [36] και η υδροθερμική μέθοδος για σκοπούς σύγκρισης. Στην υδροθερμική μέθοδο χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο, δηλαδή η αντίδραση διεξήχθη κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας.

Χρησιμοποιήθηκε εναμμόνιο νιτρικό δημήτριο ως πρόδρομη ένωση του διοξειδίου του δημητρίου $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ και νιτρικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ως πρόδρομο άλας του ασβεστίου. Προζυγισμένες ποσότητες (ανάλογα με την επιθυμητή αναλογία του ασβεστίου στο τελικό δείγμα) των πρόδρομων αυτών ενώσεων διαλύθηκαν σε νερό και αναμίχθηκαν

κάτω υπό συνεχή ανάδευση. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης είναι τα εξής: $x\text{CaO}(100-x)\text{CeO}_2$ όπου $x = 1, 2, 4$ και 20 .

Συγκεκριμένα για την αναλογία $x=4\%$ $0,118 \text{ g Ca(NO}_3)_2$ και $6,37 \text{ g (NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 125 ml νερού. Ακολούθως κάτω από συνεχή ανάδευση προστέθηκαν στο διάλυμα 125 ml χουμικού οξέος συγκέντρωσης 1g σε ένα 1 υδατικού διαλύματος αμμωνίας 1M . Με την προσθήκη του δ/τος του HA στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου και του ασβεστίου καταβυθίστηκε αμέσως κίτρινο ίζημα το οποίο αφέθηκε για γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Στην συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε. Το ίζημα αφού πλύθηκε αρκετές φορές με απεσταγμένο νερό τοποθετήθηκε στο φούρνο ξήρανσης στους 100°C και ακολούθως στον φούρνο πύρωσης όπου πυρώθηκε για χρονικό διάστημα δύο ωρών στους 400°C .

Η πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε στην υδροθερμική μέθοδο ήταν η εξής: για τα δείγματα με ποσοστό ασβεστίου 4% $0,118 \text{ g Ca(NO}_3)_2$ και $6,37 \text{ g (NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 125 ml νερού όπως και προηγουμένως. Η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης για τα δείγματα παρέμεινε σταθερή και ίση με 0.1M . Στην συνέχεια ετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα χουμικού οξέος συγκέντρωσης $1\text{g}/100\text{ml}$ το οποίο προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου και του ασβεστίου κάτω από συνεχή ανάδευση. Ακολούθως με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH προστέθηκε στο μίγμα υδατικό διάλυμα αμμωνίας 32% μέχρι την τελική τιμή pH 11.5 . Με την αργή προσθήκη αμμωνίας σχηματίζεται ένα πήκτωμα καφεκόκκινου χρώματος το οποίο αρχίζει να καταβυθίζεται με αργό ρυθμό. Το διάλυμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο δοχείο το οποίο παρέμεινε για χρονική περίοδο τεσσάρων ημερών σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C . Στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε και το στερεό προϊόν ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό αρκετές φορές. Ακολούθησε ξήρανση στους 100°C και πύρωση στους 400°C .

3.3.5 Eu/CeO₂/ Χουμικό οξύ (HA)

●Σύνθεση

Παρασκευάστηκε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης μικτό οξειδίο του δημητρίου με ιόν ευρώπιο. Χρησιμοποιήθηκε το εναμμόνιο νιτρικό δημήτριο σαν η πρόδρομη ένωση για το δημήτριο και το νιτρικό ευρώπιο σαν η πρόδρομη ένωση του άλατος του ευρωπαίου. Ζυγίστηκαν 0.1g νιτρικού ευρωπαίου ώστε η τελική αναλογία στο οξειδίο να περιέχει ευρώπιο 2% και διαλύθηκαν σε $122,4 \text{ ml}$ απεσταγμένου νερού μαζί με $6,37 \text{ g}$ της πρόδρομης ένωσης ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 0.1M . Το διάλυμα αφέθηκε για ανάδευση. Ακολούθως παρασκευάστηκε χουμικό οξύ συγκέντρωσης 1 g/l το

οποίο αραιώθηκε σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1M. Στην συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης ίσος όγκος χουμικού οξέος μαζί με αμμωνία και καταβυθίστηκε αμέσως ίζημα χρώματος καφέ. Το pH ήταν ελεγχόμενο σε όλα τα στάδια της σύνθεσης όπως φαίνεται στον πιο κάτω πίνακα και το τελικό pH ρυθμίστηκε στην τιμή 10 χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα αμμωνίας συγκέντρωσης 1M.

Πίνακας 3.2: Τιμές pH σε όλα τα στάδια της σύνθεσης του Eu/CeO₂/HA

Διάλυμα	pH
Υδατικό διάλυμα HA	10,5
Υδατικό διάλυμα HA+ αμμωνία 1M	12,1
Υδατικό διάλυμα (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ + Eu(NO ₃) ₃	0,6
Υδατικό διάλυμα (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ + Eu(NO ₃) ₃ - Υδατικό διάλυμα HA+ αμμωνία 1M	10

3.3.6• CeO₂/ CTAB

•Σύνθεση

Η σύνθεση των δειγμάτων με CTAB [20-23,31] έγινε και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης. Συγκεκριμένα, η πορεία σύνθεσης στην περίπτωση που ακολουθήθηκε η υδροθερμική μέθοδος ήταν η εξής: προζυγισμένες ποσότητες της πρόδρομης ένωσης ένυδρου εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ διαλύθηκαν σε νερό για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων συγκέντρωσης 0.1, 0.05 και 0.01M τα οποία αφέθηκαν κάτω από συνεχή ανάδευση. Ταυτόχρονα παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα του τασιενεργού (CH₃-(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br συγκεντρώσεων 0.1 και 0.01M τα οποία αφέθηκαν κάτω από ανάδευση για χρονικό διάστημα μιας ώρας. Τα τελικά δείγματα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας το υδατικό διάλυμα του κατιοντικού τασιενεργού στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης με αργό ρυθμό. Συνεχίστηκε η ανάδευση για 15 λεπτά και ακολούθως υδατικό διάλυμα αμμωνίας (25 ή 32%) προστέθηκε με αργό ρυθμό ταυτόχρονα με ανάδευση και έλεγχο του pH. Το pH του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης ήταν ίσο με 0.7 ενώ του υδατικού διαλύματος του τασιενεργού ήταν ίσο με 3.4.

Με την προσθήκη της αμμωνίας η οποία συνεχίστηκε μέχρι την τελική τιμή pH 11.5, αρχίζει η δημιουργία ενός κιτρινο-καφέ πηκτώματος το οποίο καταβυθίζεται. Η τιμή του pH διατηρήθηκε περίπου στην τιμή 11.5 ώστε να ευνοείται η υδρόλυση και η πολυσυμπύκνωση της ανόργανης πρόδρομης ένωσης γύρω από τα σχηματιζόμενα μικύλια.

Το μίγμα έμεινε κάτω από ανάδευση για ακόμη μια ώρα και ακολούθησε γήρανση για χρονικό διάστημα 4 ημερών στους 373K σε αυτόκλειστο δοχείο κάτω από σταθερή πίεση. Ακολούθως το δείγμα φυγοκεντρήθηκε και το πήκτωμα που καταβυθίστηκε ξεπλύθηκε με νερό και ακετόνη ώστε να γίνει απομάκρυνση του ελεύθερου τασιενεργού. Το τελικό προϊόν το οποίο έχει χρώμα ανοικτού κίτρινου λήφθηκε μετά από ξήρανση στους 373K. Ακολούθησε η πύρωση των δειγμάτων στον φούρνο πύρωσης για δύο ώρες σε διάφορες θερμοκρασίες και η σύγκριση τους με τα αντίστοιχα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με την βοήθεια άλλων οργανικών μητρών.

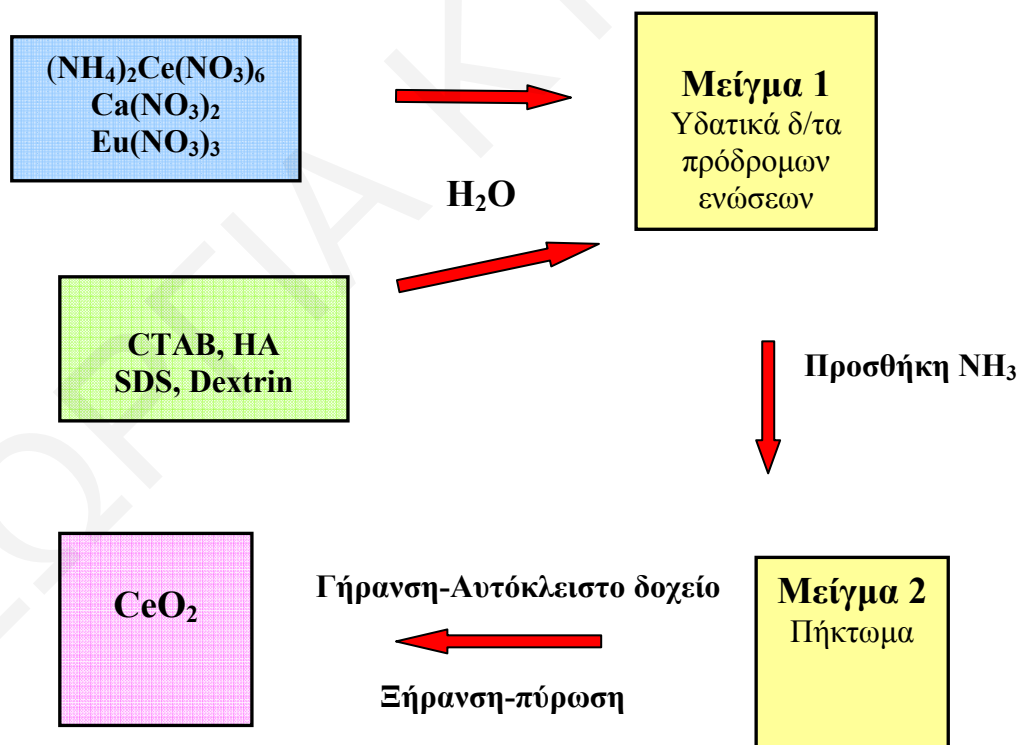
Στην περίπτωση που ακολουθήθηκε η μέθοδος της καταβύθισης προζυγισμένες ποσότητες $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε συγκεκριμένους όγκους απεσταγμένου ύδατος ώστε να παρασκευασθούν συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης από $0,01\text{M} < \text{Ce}^{4+} < 0,1\text{M}$. Στην συνέχεια αφέθηκαν για ανάδευση και ακολούθησε η πρόσθεση στο υδατικό διάλυμα ίσης ποσότητας υδατικού διαλύματος CTAB με αμμωνία 1M και πυκνή αμμωνία. Η ανάδευση συνεχίστηκε και καταβυθίστηκε αμέσως ίζημα οξειδίου του δημητρίου χρώματος κίτρινου. Τα δείγματα αφέθηκαν για χρονικό διάστημα 24 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως φυγοκέντρηθηκαν. Ακολούθησε η ξήρανση τους σε φούρνο στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και στη συνέχεια τα δείγματα πυρώθηκαν στο φούρνο πύρωσης στους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Το pH του τελικού διαλύματος της σύνθεσης ήταν ίσο με 10.

3.3.7 Eu/CeO₂/ CTAB

Με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των πιο πάνω δειγμάτων (CeO₂/CTAB) έχει μελετηθεί η επίδραση του μεταλλοκατιόντος ευρωπαϊού που έχει ενταχθεί στο πλέγμα στην παρουσία της οργανικής μήτρας και έχει συγκριθεί με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια Eu/CeO₂/ NH₃. Συγκεκριμένα για την παρασκευή των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος δηλαδή αυτόκλειστο δοχείο με σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των υλικών είναι αυτή που περιγράφεται στο Σχήμα 3.1.

Χρησιμοποιήθηκε εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο ως πρόδρομη ένωση του διοξειδίου του δημητρίου $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ και νιτρικό ευρώπιο $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ως πρόδρομο άλας του ευρωπαϊού. Προζυγισμένες ποσότητες (ανάλογα με την επιθυμητή αναλογία του ευρωπαϊού στο τελικό δείγμα) των πρόδρομων αυτών ενώσεων διαλύονται σε νερό και αναμιγνύονται υπό συνεχή ανάδευση. Συγκεκριμένα για την αναλογία $x=2\%$, 0,1 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ και 6,37 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 122,4 ml νερού. Για την αναλογία $x=4\%$, 0,2 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ και 6,37 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ διαλύθηκαν σε 122,4 ml νερού. Στο διάλυμα που προέκυψε

προστέθηκε το διάλυμα του κατιοντικού τασιενεργού CTAB συγκέντρωσης 0.1M (3,64g τασιενεργού $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ διαλύθηκαν σε 100 ml νερού) και ακολούθησε η προσθήκη της πυκνής αμμωνίας με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH στην τιμή 11.5 όπως και στα προηγούμενα δείγματα. Το μίγμα έμεινε κάτω από ανάδευση για ακόμη μια ώρα και ακολούθησε γήρανση για χρονικό διάστημα 4 ημερών στους 373K σε αυτόκλειστο δοχείο κάτω από σταθερή πίεση. Ακολούθως το δείγμα φυγοκεντρήθηκε και το πήκτωμα που καταβυθίστηκε ξεπλύθηκε με νερό και ακετόνη ώστε να γίνει απομάκρυνση του ελεύθερου τασιενεργού. Το τελικό προϊόν το οποίο έχει χρώμα ανοικτού κίτρινου λήφθηκε μετά από ξήρανση στους 373K. Ακολούθησε η πύρωση των δειγμάτων στον φούρνο πύρωσης για δύο ώρες σε διάφορες θερμοκρασίες και η σύγκριση τους με τα αντίστοιχα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με την βοήθεια άλλων οργανικών μητρών.



Σχήμα 3.1: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των οξειδίων του δημητρίου.

3.3.8•CeO₂/ Αιθυλενοδιαμίνη

•Σύνθεση

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύνθεση αυτή είναι μια τροποποιημένη μέθοδος της μεθόδου sol-gel (λύματος-πηκτώματος) [24-28, 35]. Η μέθοδος αυτή προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: ανάμιξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο, καλύτερο έλεγχο της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, μεγαλύτερες επιφάνειες στα στερεά που σχηματίζονται και δημιουργία κρυσταλλικών στερεών με κυβικό πλέγμα που να αποτελούνται από μια φάση στην περίπτωση των μικτών οξειδίων. Η τεχνική αυτή συνιστά την παρασκευή ενός λύματος το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα. Βασική αρχή της μεθόδου είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Ο μηχανισμός συνοψίζεται σε δύο βασικά βήματα, την υδρόλυση και την συμπύκνωση. Αρχικά ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω της συμπύκνωσης μερικών υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στην κατασκευή ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του δείγματος ήταν η εξής: χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο όπως και στις προηγούμενες συνθέσεις, σε συγκέντρωση 0,1M. Ζυγίστηκαν 3,18 g τα οποία διαλύθηκαν σε κατάλληλη ποσότητα απεσταγμένου νερού. Χρησιμοποιήθηκαν στην συνέχεια νιτρικό οξύ και αιθανόλη σαν διαλύτες και ρυθμιστές του επιθυμητού pH για την σύνθεση. 1 ml αιθυλενοδιαμίνης διαλύθηκε σε 15 ml αιθανόλης με ταυτόχρονη μέτρηση του pH το οποίο με μικρή προσθήκη νιτρικού οξέος ρυθμίστηκε γύρω στο 11,5 όπως και στις προηγούμενες συνθέσεις. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως μια μικρή αλλαγή στις συνθήκες σύνθεσης μπορεί να οδηγήσει εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα. Το διάλυμα αναδεύεται για χρονικό διάστημα 30 λεπτών και ακολούθως προστέθηκε κάτω από ανάδευση το διαλυμένο σε νερό εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο. Η ενσωμάτωση της αιθυλενοδιαμίνης ενισχύει την διαλυτότητα του εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου στην αιθανόλη.

Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίστηκε για μια ώρα ακόμα και στην συνέχεια προστέθηκε με αργό ρυθμό κατάλληλη ποσότητα διαλύματος συγκέντρωσης 0.1M HNO₃-EtOH σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάδευση συνεχίστηκε για τρεις ακόμα ώρες. Το αρχικό διάλυμα χρώματος καφέ με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίστηκε σε ένα πήκτωμα σκούρου κιτρινωπού χρώματος το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο δοχείο για χρονικό διάστημα 48 ωρών. Μετά την γήρανση το χρώμα του πηκτώματος μετατράπηκε σε ανοικτό κίτρινο όπως συνέβη σε όλες τις προηγούμενες

συνθέσεις. Ακολούθησε η φυγοκέντρωση και η ξήρανση στους 100 °C και ακολούθως η πύρωση του δείγματος στους 400 °C.

3.3.9 CeO₂/ Κυτταρίνη

●Σύνθεση

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρουσία της κυτταρίνης ήταν η ακόλουθη: 3,18 g εναμμόνιου νιτρικού δημητρίου (το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση) προστέθηκαν σε 58 ml απεσταγμένου νερού ώστε η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης να είναι 0.1M και αφέθηκαν για ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετρήθηκε το pH του διαλύματος το οποίο ήταν ίσο με 0,84. Παρασκευάστηκε ακολούθως το διάλυμα της κυτταρίνης το οποίο προστετέθηκε με αργό ρυθμό στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Για την σύνθεση του χρησιμοποιήθηκαν 0,5 g κυτταρίνης τα οποία διαλύθηκαν σε ίσους όγκους ύδατος και αιθανόλης 50%. Το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση και στην συνέχεια έγινε ρύθμιση του pH γύρω στο 10 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας βάσης του υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 1N.

Ακολούθως το μίγμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο δοχείο για τρεις μέρες το οποίο ήταν σε θερμαινόμενο φούρνο για χρονική περίοδο τριών ημερών για την καταβύθιση του ιζήματος. Στην συνέχεια φυγοκεντρήθηκε και ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση στους 100 °C. Ακολούθησε η πύρωση του στους 400 °C για σκοπούς σύγκρισης με τα υπόλοιπα δείγματα.

3.3.10 CeO₂/ Δεξτρίνη

●Σύνθεση

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρουσία της δεξτρίνης ήταν η ακόλουθη: 3,18 g εναμμόνιου νιτρικού δημητρίου (το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση) προστέθηκαν σε 58 ml απεσταγμένου νερού ώστε η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης να είναι 0.1M και αφέθηκαν για ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Παρασκευάστηκε ακολούθως το διάλυμα της δεξτρίνης το οποίο προστετέθηκε με αργό ρυθμό στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Για την σύνθεση του χρησιμοποιήθηκαν 0,5 g δεξτρίνης τα οποία διαλύθηκαν σε 100 ml απεσταγμένου νερού. Το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση και στην συνέχεια έγινε ρύθμιση του pH στο 11.5 με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πυκνής αμμωνίας.

Ακολούθως το μίγμα τοποθετήθηκε στο αυτόκλειστο δοχείο για τρεις μέρες το οποίο ήταν σε θερμαινόμενο φούρνο για χρονική περίοδο τριών ημερών για την

καταβύθιση του ιζήματος. Στην συνέχεια φυγοκεντρήθηκε και ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση στους 100 °C. Ακολούθησε η πύρωση του στους 400 °C για σκοπούς σύγκρισης με τα υπόλοιπα δείγματα.

3.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Στερεών Υλικών

[A] Μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών. Ο χαρακτηρισμός της υφής και του πορώδους των στερεών, δηλαδή η ειδική επιφάνεια BET, η κατανομή του μεγέθους των πόρων κατά την προσρόφηση και εκρόφηση, το σχήμα και ο όγκος των πόρων. Η μέτρηση και η μελέτη αυτών των παραμέτρων έγινε με φυσική προσρόφηση αζώτου στους 77 K με την βοήθεια του αυτόματου αναλυτή επιφάνειας ASAP 2010 της Micromeritics. Η ειδική επιφάνεια προσδιορίστηκε σύμφωνα με την μέθοδο BET [29], και ο ολικός όγκος των πόρων υπολογίστηκε από την ποσότητα του προσροφημένου αζώτου στη σχετική πίεση 0.995. Η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε από την αναλογία $4V_p/S_{BET}$ όπου V_p είναι ο ειδικός όγκος των πόρων. Οι κατανομές της διαμέτρου των πόρων υπολογίστηκαν από τις ισοθέριμους εκρόφησης με τον αλγόριθμο Barrett-Joyner-Halenda (BJH) χρησιμοποιώντας το ανάλογο λογισμικό του οργάνου [30]. Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων δίνεται σε m^2/g , και ο όγκος και το μέγεθος των πόρων σε cm^3/g και nm αντίστοιχα. Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου λήφθηκαν μετά από απαέρωση. Πριν την προσρόφηση τα δείγματα απαερώθηκαν επί 24 ώρες στους 110 °C κάτω από πίεση 0.15 Pa ώστε να αφαιρεθούν τα μόρια νερού τα οποία βρίσκονταν φυσιορροφημένα στην επιφάνεια. Σε επιλεγμένα δείγματα η απαέρωση έγινε σε διάφορες θερμοκρασίες μέχρι και τους 300 °C και σε διαφορετικούς χρόνους ώστε να μελετηθούν οι αλλαγές στις επιφανειακές τους ιδιότητες για σκοπούς σύγκρισης. Η μέγιστη απώλεια βάρους των δειγμάτων μετά από την απαέρωση είναι περίπου 2%. Το μικροπορώδες υπολογίστηκε από το t-plot[37] χρησιμοποιώντας την συσχέτιση Harkins-Jura [38] του t-plot σαν συνάρτηση της σχετικής πίεσης P/P_0 . Η εξωτερική επιφάνεια υπολογίστηκε από το t-plot σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους.

Τα μέσα που συνήθως βρίσκουν χρήση στην τεχνική της ισοθερμικής προσρόφησης για να δώσουν πληροφορίες για το μέγεθος του πορώδους του συστήματος έχουν ποικίλο μέγεθος. Μπορούν να προσροφηθούν μόνο μόρια με κινητική διάμετρο μικρότερη από αυτή του πορώδους ανοίγματος, ενώ σε οριακές περιπτώσεις απαιτείται μια ελάχιστη αύξηση της θερμοκρασίας.

Τα προσροφούμενα μόρια ταξινομούνται σε τρεις ομάδες:

(α) συμμετρικά, σφαιρικά χωρίς μόνιμη ηλεκτρική ροπή π.χ. CH_4 , Kr, Ar.

(β) γραμμικά, με μόνιμη ηλεκτρική (διπολική ή τετραπολική) ροπή, π.χ. CO, N₂, O₂.

(γ) συμμετρικά, μη-γραμμικά με μόνιμη ηλεκτρική ροπή π.χ. H₂O.

Οι μετρήσεις προσρόφησης στην παρούσα ερευνητική εργασία βασίζονται στις μοριακές διαστάσεις και ιδιότητες του αζώτου για τον προσδιορισμό της επιφανειακής υφής και του πόρου. Το άζωτο είναι το πιο συνηθισμένο μόριο στη μελέτη προσρόφησης πορωδών υλικών λόγω της τετραπολικής ροπής που διαθέτει. Το μήκος του δεσμού N-N είναι 0,1097 nm και το αέριο άζωτο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης είχε βαθμό καθαρότητας 99,999%. Μερικά από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του μορίου N₂ συνοψίζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του μορίου N₂

Χαρακτηριστικό	Άζωτο	Χαρακτηριστικό	Άζωτο
Μοριακή μάζα, M (g/mol)	28.0134	Κρίσιμη Θερμοκρασία, (K)	126.20
Διατομή επιφάνειας, σ (nm ²)	0.162	Κρίσιμη Πίεση, (10 ⁵ Pa)	50.43
Πολωσιμότητα, α (10 ⁻³ nm ³)	1.76	Πυκνότητα υγρού, (g/cm ³)	0.809
Διπολική Ροπή, μ (10 ⁻³⁰ Cm)	0.0	Πυκνότητα στερεού, (g/cm ³)	0.945
Τετραπολική Ροπή, Q (10 ⁻⁴⁰ Cm ²)	-5.0	Ενθαλπία Υγροποίησης, -ΔH _{υγρ} (KJ/mol)	5.57
Σημείο Ζέσεως, (K)	77.35		

Το όργανο ASAP 2010 αποτελείται από τον αναλυτή, τον συντελεστή ελέγχου και τον διαμετωπικό ρυθμιστή, ο οποίος ρυθμίζει τις διάφορες αναλύσεις. Το σύστημα είναι ακόμα ενισχυμένο με μοριακή αντλία τυρβώδους ροής, η οποία επιτρέπει την επίτευξη κενού μέχρι και 1x 10⁻⁵ mmHg για ανάλυση μικροπορωδών υλικών. Όταν η αντλία αυτή δεν βρίσκεται σε λειτουργία, το κενό φθάνει μέχρι 5 x 10⁻⁵ mmHg.

Τα διάφορα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται ο αναλυτής και οι λειτουργίες τους συνοψίζονται πιο κάτω.

❖ Πίνακας ρύθμισης / ελέγχου: θέτει παραμέτρους χειρισμού για την προετοιμασία του δείγματος και το κενό για την ανάλυση.

- ❖ **Περίκλειστο αντλιών κενού:** εσωκλείει δύο ανεξάρτητες αντλίες- για ανάλυση και για απαέρωση.
- ❖ **Χώροι προετοιμασίας:** δύο ανεξάρτητοι χώροι για απαέρωση.
- ❖ **Χώρος ανάλυσης:** περιέχει σωληνίσκο κορεσμένης πίεσης για ακριβείς αναλύσεις.
- ❖ **Κρύα παγίδα:** εξαλείφει την οπισθοροή ανεπιθύμητων αερίων.
- ❖ **Ισοθερμικό περίβλημα:** εξαλείφει σφάλματα νεκρού χώρου.
- ❖ **Δοχείο Dewar υγρού N₂:** συνδυασμένο με το ισοθερμικό περίβλημα δίνει μέχρι 60 ώρες ανεπίβλεπτη ανάλυση.
- ❖ **Ανυψωτής δοχείου Dewar:** ανεβοκατεβάζει το λουτρό υγρού αζώτου.
- ❖ **Πλαστικό κάλυμμα:** περικλείει το χώρο χειρισμού με ασφάλεια.
- ❖ **Διακλαδωμένη σωλήνωση (εσωτερικά):** αποτελείται από μαγνητικά συρόμενες βαλβίδες και μεταφορέα θερμοκρασίας, συνεπώς εμποδίζει θερμικές διακυμάνσεις διατηρώντας την ακρίβεια των μετρήσεων.
- ❖ **Βαλβίδες εισόδου N₂, He ή άλλων προσροφούντων:** επιτρέπουν την είσοδο διαφόρων αερίων.

Πριν από κάθε ανάλυση για μέτρηση της ισοθέμου, η απαέρωση του δείγματος θεωρείται απαραίτητη για αφαίρεση φυσιοροφημένων και χημειοροφημένων ουσιών όπως μορίων νερού. Συνεπώς, η απαέρωση του δείγματος συντελεί στην ενεργοποίηση της επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με την έκθεση του δείγματος σε υψηλές πιέσεις (500 mmHg) και θερμοκρασίες οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 100 °C μέχρι 500 °C, για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Το δείγμα ακολούθως μεταφέρεται στον χώρο ανάλυσης ο οποίος βρίσκεται υπό κενό και έπειτα γεμίζει με το προσροφούμενο αέριο (για παράδειγμα άζωτο), με την βοήθεια των κατάλληλων βαλβίδων στην διακλαδωμένη σωλήνωση.

Ο προσδιορισμός του νεκρού όγκου του συστήματος μέτρησης επιτυγχάνεται με το γέμισμα του συστήματος με ήλιο σε 925 mmHg, μετά από την δημιουργία κενού στην σωλήνωση. Μετά την αφαίρεση του ηλίου λαμβάνουν χώρα η εισαγωγή του προσροφούμενου αερίου στην διακλαδωμένη σωλήνωση και η προσρόφηση του στην επιφάνεια του δείγματος. Προκαθορισμένες τιμές πίεσης ελέγχονται σε τακτά διαστήματα επιτρέποντας έτσι την ισοροπία του συστήματος πριν την μέτρηση του σημείου προσρόφησης. Με την μέτρηση του προσροφημένου ποσού στην ατμοσφαιρική πίεση ξεκινά η εκκένωση του συστήματος. Συνεπώς είναι δυνατή η κατασκευή της καμπύλης εκρόφησης, από τα αποτελέσματα της οποίας υπολογίζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων στο δείγμα.

[B] Θερμοσταθμική Ανάλυση-TGA

Τα δείγματα έχουν αναλυθεί αμέσως μετά την ξήρανση τους ώστε να προσδιοριστούν οι απώλειες βάρους κατά την αύξηση της θερμοκρασίας και να επιβεβαιωθεί η ένταξη των οργανικών μητρών στα στερεά υλικά. Κατά την ανάλυση θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 1073 K και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην παρούσα έρευνα θερμοσταθμικές μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του **θερμοσταθμικού αναλυτή TGA-50 Shimadzu**. Τα αέρια που παράγονται κατά την διάρκεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται με φασματοσκοπία υπερύθρου.

[Γ] Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier FTIR-8900 SHIMADZU Spectrophotometer.

Έχει γίνει συστηματική μελέτη των φασμάτων των δειγμάτων και πριν και μετά την πύρωση τους σε διάφορες θερμοκρασίες ώστε να επιβεβαιωθεί η παρουσία ή η απουσία των δομικών υδροξυλίων στην επιφάνεια, η ενσωμάτωση και η απομάκρυνση των οργανικών μητρών από τα οξείδια με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει γίνει χρήση της φασματοσκοπίας με δισκία KBr, αλλά και χρήση της φασματοσκοπίας ανακλάσεως με σκέδαση γνωστή ως **DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)** η οποία δεν απαιτεί χρήση δισκίων και είναι πιο ευαίσθητη.

[Δ] Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης- Μικροανάλυση ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων, σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X. (Πανεπιστήμιο Πατρών)

[E] Περίθλαση ακτίνων-X

Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων των στερεών. Για την καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο Shimadzu με πηγή ακτινοβολίας Cu Ka ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) στην περιοχή $5 < 2\theta < 70$ με ταχύτητα σάρωσης $2^{\circ}/\text{min}$.

[Στ] Μετρήσεις επιφανειακής οξύτητας με τιτλομετρική μέθοδο.

Η συγκέντρωση των όξινων κέντρων της επιφάνειας υπολογίζεται με τιτλοδότηση Hammett χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη σαν δείκτη και υδροξείδιο του νατρίου συγκέντρωσης 0.1M σαν βάση. Μετά από αιώρηση σε υδροξείδιο του νατρίου, γίνεται προσθήκη στο διήθημα υδροχλωρικού οξέος και μετά επανατιτλοδότηση με NaOH. Το είδος των όξινων κέντρων στα δείγματα (Bronsted-Lewis) μπορεί να χαρακτηριστεί μετά από την λήψη των υπέρυθρων φασμάτων τους αφού προηγουμένως αφεθούν να προσροφήσουν πυριδίνη.

[Ζ] Καταλυτικές μετρήσεις

Σε επιλεγμένα δείγματα έχουν γίνει μετρήσεις μετατροπής NO σε μοριακό άζωτο, TPD αμμωνίας και OSC measurements. (Εργαστήριο Ετερογενούς κατάλυσης).

[Η] Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy)

Λήφθηκαν εικόνες TEM σε επιλεγμένα δείγματα σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στην Λευκωσία.

Βιβλιογραφία

1. A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. M Ferrari, T. Manfredini *Mat. Research Bulletin* 41 (2006) 38-44.
2. S. Somiya, T. Akiba, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
3. S. Somiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishinuma, T. Kumaki in J. A. Pask, A. Evans (Eds), *Microstructure*, Plenum Press, New York, (1986).
4. T. Tsukada, S. Venigalla, A.A. Morrone, J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (5) (1999) 1169.
5. S. Komarneni, R. Roy, Q.H. Li, *Mater. Res. Bull.* 27 (12) (1992) 1393.
6. S. Komarneni, in: J. Singh, S.M. Copley (Eds.) *Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials*, The Minerals, Metals and Mat. Society, Warrendale, PA, (1995) 103-107.
7. S. Komarneni, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(11) (1998) 3041.
8. F. Bondioli, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, S. Komarneni, in: M. Willert-Porada (Ed), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer-Verlag, Berlin in the press.
9. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, *J.Am.Ceram. Soc.* 84 (11) (2001) 2728.
10. F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, A.M. Ferrari, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.M. Rodriguez, *J.Am.Ceram. Soc.* 88 (3) (2005) 633-638.
11. S.V. Chavan, A.K. Tyagi, *Ceramics International*, 31 (2005) 731-735.
12. T.Ungar, I. Dragomir-Cernatescu, D. Louer, N. Auderbrand, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1935-1941.
13. Y.C. Zhou, M.N. Rahman, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1680-1683.
14. P.Lein, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583.
15. Y. Zhou, R. J. Philips, J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (4) (1995) 981-985.
16. M.M.A. Sekar, S.S. Manoharan, K.C. Patil, *J. Mater. Sci., Lett.* 9 (1990) 1205-1206.
17. R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mater. Res.Bull.*, 36 (2001) 2711.
18. J. Guang Li, T. Igegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (9) (2002) 2376-2378.
19. S. Nakane. T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (12) (1997) 3221.

20. J. H. Zhang, Y.Q. Yang, J. M. Shen, J.A. Wang, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 237 (2005) 182-190.
21. L. F. Chen, G. Gonzalez, J. A. Wang *Applied Surf. Sci.* 243 (2005) 319-318.
22. D. M. Lyons, K.M. Ryan and M. A. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12, 1207-1212 (2002).
23. D. Terribile, A. Trovarelli, C.de Leitenburg, and G. Dolcetti, *Chem. Mater.* 9, 2676-2678 (1997).
24. K. M. S. Khalil, L. A. Elkabee, B.Murphy, *Microporous and Mesoporous Materials* 78 (2005), 83-89.
25. J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-gel Mater. Chem. And Applications*, Taylor and Francis Books Ltd., London (2001).
26. C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1989).
27. K. M. S. Khalil, *J. Catal.* 178 (1998) 198.
28. K. M. S. Khalil, M. I. Zaki, *Powder Technol.* 120 (2001) 256.
29. S. Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
30. W. D.Harkins, G.J. Jura, *J. Chem. Phys.* 11, 431, (1943).
31. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.
32. W. Chen, F. Li, J. Yu, *Materials Letters* 60 (2006) 57-62.
33. C. Peng, Y. N. Liu, Y.X. Zheng, *Mat. Chem. and Physics* 82 (2003) 509-514.
34. B. Zhu, X. Liu, M.Sun, S. Ji, J. Sun, *Solid State Sciences* 5 (2003) 1127-1134.
35. N. Rane, H. Zou, G. Buelna, J. Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* 256, (2005) 89-97.
36. T.C. Rojas, M. Ocana / *Scripta Materialia* 46 (2002) 655-660.
37. P. A. Webb, C. Orr., *Analytical Method in Fine Particle Technology*, Micromeritics, Norcross, USA, (1997).
38. W. D.Harkins, G.J. Jura, *J. Chem. Phys.* 11, 431, (1943).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 CeO₂/NH₃

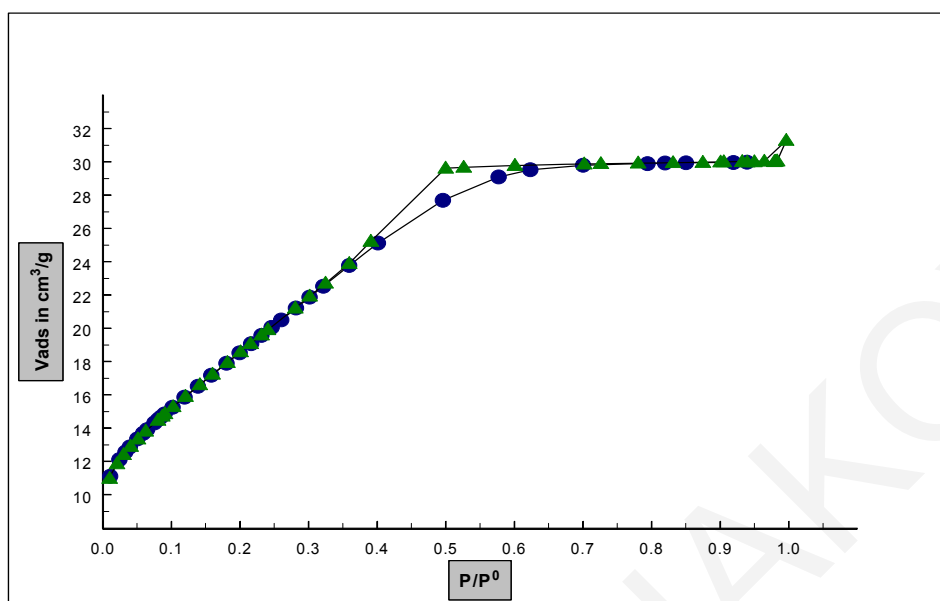
Σε πρώτο στάδιο στάδιο έχει πραγματοποιηθεί σύνθεση των καθαρών οξειδίων του δημητρίου με την μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης διαφορετικών συγκεντρώσεων του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του Ce^{IV}, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ με αμμωνία 1M και πύρωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης μέχρι τους 800 °C σαν ένα μέτρο σύγκρισης με τα οξείδια του δημητρίου που συνθέτονται στην παρουσία οργανικών μητρών, και σε δεύτερο στάδιο με τα δείγματα που έχουν συντεθεί με την υδροθερμική μέθοδο. Έχει μελετηθεί και η χρήση άλλων νιτρικών αλάτων δημητρίου όπως το Ce(NO₃)₄ [58,87,93] και έχει αποδειχθεί ότι η συγκεκριμένη ένωση οδηγεί σε ψηλότερο εμβαδόν επιφάνειας [7], διότι η δομή του οξειδίου εξαρτάται από την χημική φύση της πρόδρομης ένωσης [59]. Οι συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.1, 0.07, 0.05, 0.02, 0.01 και 0.005M.

Όπως είναι γνωστό η μέθοδος σύνθεσης [60-66,83] ενός στερεού παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των χημικών και φυσικοχημικών του ιδιοτήτων [90,91] γι'αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες σύνθεσης για σκοπούς σύγκρισης.

•Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.1. Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [4] οι ισόθερμοι για τα καθαρά δείγματα που έχουν πυρωθεί στους 400 °C είναι τύπου IV χαρακτηριστικές των μεσοπορώδων υλικών με βρόχο υστέρησης τύπου H₂ που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Υπάρχει κλίση των ισοθέρων στην πολυστρωματική περιοχή που υποδηλώνει ότι γίνεται τριχοειδής συμπύκνωση στους πόρους. Η απουσία θετικής αποτέμνουσας όπως εξάγεται από το t-plot όπως επίσης και η χαμηλή τιμή της σταθεράς c, αποδεικνύουν την απουσία του μικροπορώδους. Αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί είναι μεσοπορώδη διότι η μέση διάμετρος των πόρων είναι μεταξύ 2 και 50 nm σύμφωνα με την κατάταξη της IUPAC. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1.

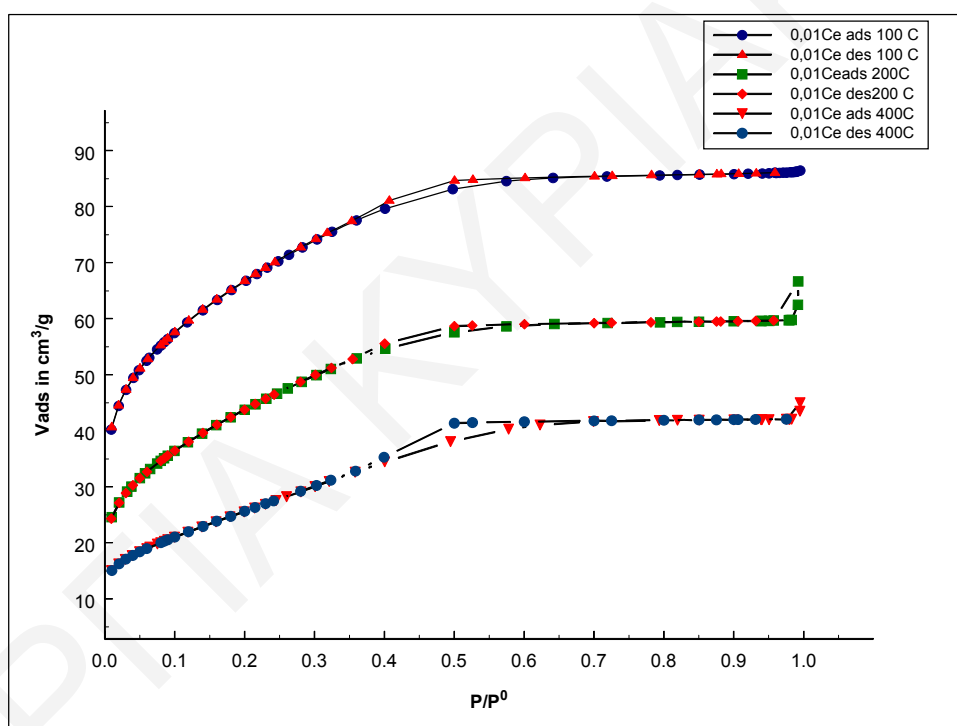


Σχήμα 4.1.1: Ισόθερμος υλικού 0.01Ce/NH₃ το οποίο έχει παρασκευασθεί με αλκαλική καταβύθιση μετά από πύρωση στους 400 °C.

Πίνακας 4.1.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δημητρίου μετά από πύρωση στους 400 °C διαφοροποιώντας την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης.

Δείγμα	BET (m²/g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία Πύρωσης (°C)
0.1 Ce/NH₃ 1M	13±1	2.9±0.2	0.0095±0.002	400
0.07 Ce/NH₃ 1M	14±1	2.5±0.2	0.0085±0.002	400
0.05 Ce/NH₃ 1M	31±2	3.0±0.2	0.023±0.002	400
0.02 Ce/NH₃ 1M	38±2	2.5±0.2	0.024±0.002	400
0.01 Ce/NH₃ 1M	66±2	2.9±0.2	0.048±0.002	400

Συγκρίνοντας με τις ισοθέρμους των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.2 αυτό που παρατηρείται είναι ότι το σχήμα της ισοθέρμου τροποποιείται. Η ισοθέρμος είναι ένας συνδυασμός τύπου I και IV κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη μικροπόρων όπως εξάγεται και από το t-plot. Ο βρόχος υστέρησης είναι πολύ πιο στενός από αυτόν των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την μέθοδο της καταβύθισης αλλά είναι τύπου H₂ που αντιστοιχεί και πάλι σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Συγκρίνοντας την ειδική επιφάνεια δύο δειγμάτων με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης ίση με 0.01 που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης αυτό που παρατηρείται είναι ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (91 m²/g σε σχέση με 66 m²/g) το δείγμα που έχει παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο.



Σχήμα 4.1.2: Ισοθέρμοι υλικών 0.01Ce/NH₃ τα οποία έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο μετά από πύρωση σε T= 100, 200, 400 °C.

Είναι γνωστό ότι κατά τη διάρκεια της καταβύθισης τα μόρια του νερού γεμίζουν τους πόρους ώστε να δημιουργηθούν τα ένυδρα οξείδια των μετάλλων [5]. Στο στάδιο της ξήρανσης η τριχοειδής πίεση στη διεπιφάνεια υγρού-ατμού παράγει τάση στο οξείδιο του μετάλλου εμποδίζοντας έτσι την κατάρρευση του δικτύου των πόρων αλλά σαν συνέπεια μειώνεται η επιφάνεια. Με την υδροθερμική μέθοδο και συνεπώς με τη χρήση του αυτόκλειστου δοχείου [49-57, 85] αυτό που συμβαίνει είναι ότι μειώνεται ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων. Αφού όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι επιφάνειες προσροφούν

μόρια νερού, κατά συνέπεια δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ κοντινών μορίων όπου οδηγούν στη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και της πύρωσης. Η υδροθερμική μέθοδος στη θερμοκρασία βρασμού είναι αποτελεσματική επειδή αφυδατώνει την επιφάνεια από το προσροφημένα μόρια νερού και κατά συνέπεια μειώνει τους δεσμούς υδρογόνου αφήνοντας λιγότερα συσσωματώματα στο οξείδιο του δημητρίου.

Η πορεία της σύνθεσης επαναλήφθηκε και για τις δύο μεθόδους σύνθεσης χρησιμοποιώντας ανάλογους όγκους υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης αλλά η θερμοκρασία που πυρώθηκαν τα δείγματα ήταν διαφορετική. Στην περίπτωση που τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της καταβύθισης αυτό που παρατηρείται είναι ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία πύρωσης μέχρι τους 600 °C όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης στον Πίνακα 4.1.2, η ειδική επιφάνεια BET μειώνεται αισθητά σε σημείο που για την περίπτωση με αρχική συγκέντρωση δημητρίου 0.02M είναι μηδενική, δηλαδή γίνεται πλήρης καταστροφή του πορώδους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ειδική επιφάνεια BET μειώνεται όπως αυτό αναμένεται ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η κρυσταλλικότητα των στερεών.

Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 4.1.3. Μέχρι τους 400 °C τα δείγματα παρουσίασαν σχετικά παρόμοια χαρακτηριστικά υφής με τη μέση διάμετρο των πόρων να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας με σχετικά μικρούς ρυθμούς και τον όγκο να μειώνεται όπως και η ειδική επιφάνεια BET ενώ μετά τους 400 °C παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη διεύρυνση του μέσου μεγέθους των πόρων και μείωση του όγκου των πόρων και της επιφάνειας. Η ειδική επιφάνεια συνήθως διαφοροποιείται αναλόγως του σχήματος των πόρων, της διαμέτρου και του όγκου των πόρων. Η σχέση της επιφάνειας (S) και της ακτίνας του πόρου (r_p) με τον όγκο των πόρων (V_p) εκφράζεται ως ακολούθως [6]:

$$S = f\left(\frac{V_p}{r_p}\right) \quad [4.1]$$

Όπου το f εξαρτάται από την γεωμετρία του πόρου. Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 4.1.2 και 4.1.3 η ειδική επιφάνεια στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της καταβύθισης δεν διαφοροποιείται πολύ με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης μέχρι τους 400 °C καθώς μέχρι αυτή τη θερμοκρασία η μέση διάμετρος και ο όγκος των πόρων δεν έχουν μεγάλες διαφοροποιήσεις. Όταν η θερμοκρασία πύρωσης όμως αυξηθεί στους 600 °C η ειδική επιφάνεια μειώνεται κατακόρυφα λόγω της μεγάλης αύξησης της διαμέτρου των πόρων. Στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί η

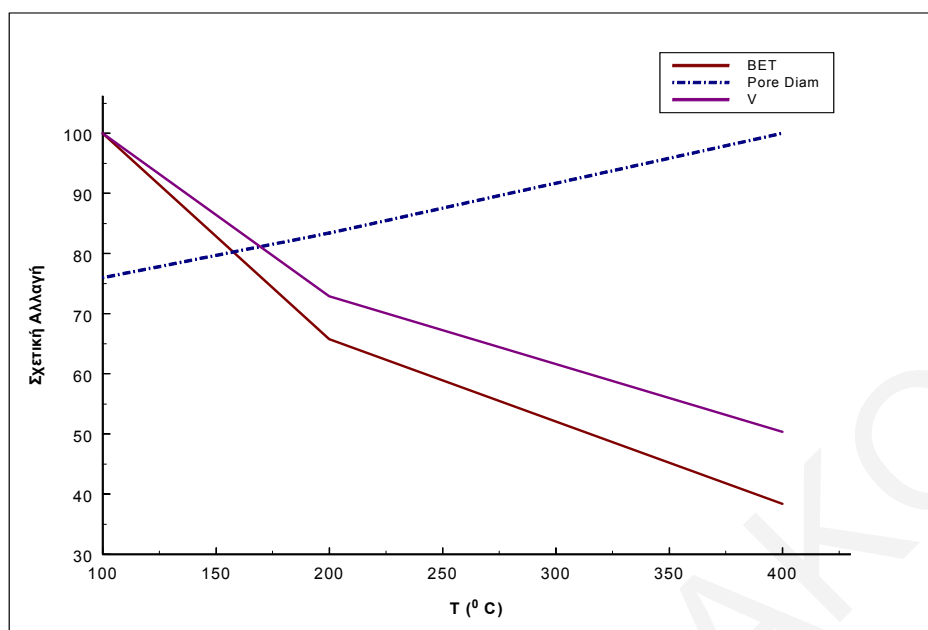
υδροθερμική μέθοδος η αλλαγή στην επιφάνεια είναι εμφανής και από την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 100 μέχρι 400 °C. Στους 200 °C η ειδική επιφάνεια είναι σχεδόν η μισή από την επιφάνεια στους 100 °C με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις στη μέση διάμετρο των πόρων και τον όγκο. Η σχετική αλλαγή του κάθε μεγέθους φαίνεται στο Σχήμα 4.1.3.

Πίνακας 4.1.2: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δολομίτη με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης 0.02M διαφοροποιώντας την θερμοκρασία πύρωσης.

Δείγμα	BET (m²/g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία Πύρωσης (°C)
0.02Ce/NH₃ 1M	38±2	2.3±0.2	0.020±0.002	200
0.02 Ce/NH₃ 1M	34±2	2.5±0.2	0.024±0.002	400
0.02 Ce/NH₃ 1M	0.0013	600

Πίνακας 4.1.3: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα του καθαρού οξειδίου του δολομίτη με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης 0.01M τα οποία έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο διαφοροποιώντας την θερμοκρασία πύρωσης.

Δείγμα	BET (m²/g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία Πύρωσης (°C)
0.01Ce/NH₃	237±2	2,2±0.2	0,133±0.002	100
0.01 Ce/NH₃	156±2	2,5±0.2	0,097±0.002	200
0.01 Ce/NH₃	91±2	3.0±0.2	0,067±0.002	400



Σχήμα 4.1.3: Σχετική αλλαγή του όγκου, της μέσης διαμέτρου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας BET του υλικού $0.01\text{Ce}/\text{NH}_3$ το οποίο έχει παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο μετά από πύρωση σε $T=100, 200, 400\text{ }^\circ\text{C}$.

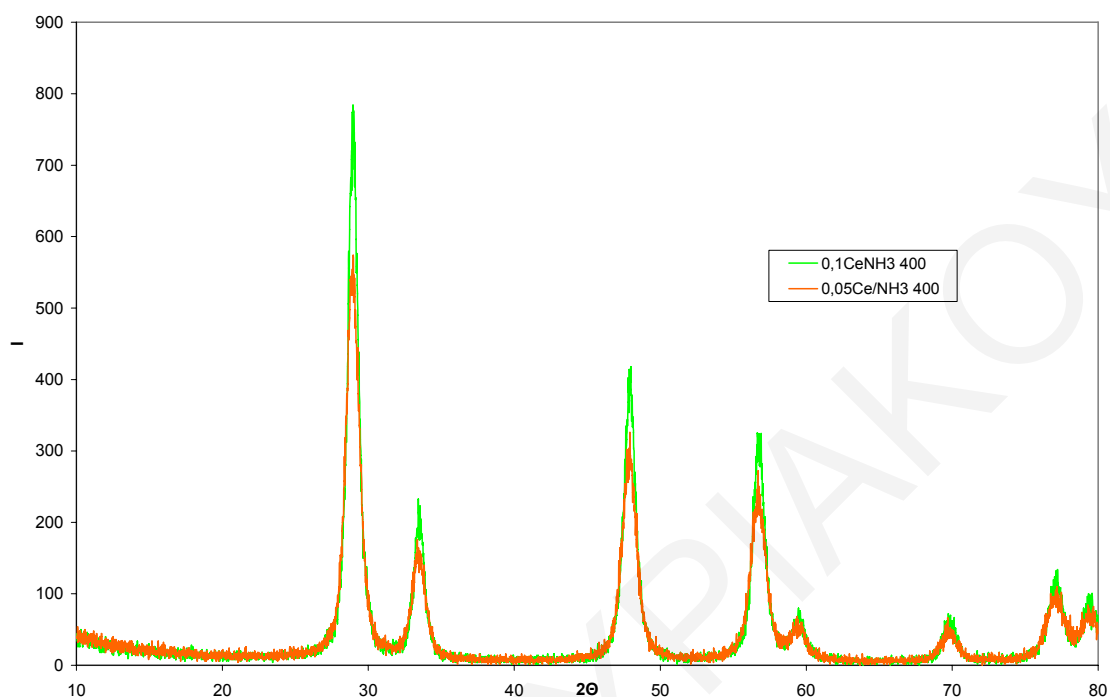
-Περίθλαση Ακτίνων-X

Η μελέτη της δομής των δειγμάτων για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που τα αποτελούν έγινε με περίθλαση ακτίνων X στην περιοχή $20 < 2\theta < 80$ και το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Scherrer [68].

Η περίθλαση ακτίνων-X στα πυρωμένα δείγματα με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης δημητρίου έδειξε ότι τα περιθλασογράμματα εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν σε φθορίτη και ότι είναι κρυσταλλικά. Τα δείγματα ακόμα και μετά την ξήρανση τους πριν την πύρωση δείχνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό οξείδιο του δημητρίου το οποίο έχει κυβική δομή τύπου φθορίτη Fm3m [67]. Τα πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν πιο έντονες κορυφές υποδηλώνοντας αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [82] τα φάσματα περίθλασης του οξειδίου του δημητρίου σε θερμοκρασίες από $40\text{ }^\circ\text{C}$ - $1497\text{ }^\circ\text{C}$ έχουν δείξει μια μόνο φάση με τη δομή του φθορίτη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές στο φάσμα μετατοπίζονται σε χαμηλότερες 2θ τιμές εξαιτίας της θερμικής διαστολής του πλέγματος.

Στο Σχήμα 4.1.4 παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα των καθαρών οξειδίων του δημητρίου με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης. Αυτό που παρατηρείται

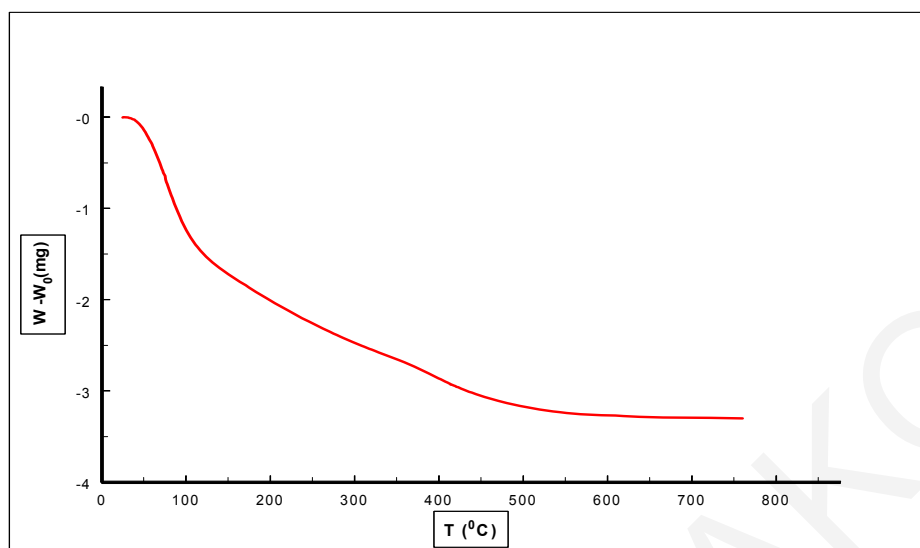
είναι ότι το οξείδιο του δημητρίου έχει την κυβική δομή του φθορίτη με γωνίες $2\theta = 28.39^\circ, 32,92^\circ, 47,33^\circ,$ και $56,19^\circ$ που αντιστοιχούν στις κρυσταλλικές έδρες (111), (200), (220), και (311).



Σχήμα 4.1.4: Περιθλασογράμματα σε δείγματα CeO_2/ NH_3 διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης μετά από πύρωση στους $400^\circ C$.

-Θερμοσταθμική ανάλυση

Η θερμοσταθμική μέτρηση όλων των δειγμάτων οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί χωρίς οργανική μήτρα αλλά μόνο με καταβύθιση με αμμωνία, δείχνει ότι τα δείγματα δεν υφίστανται σημαντικές αλλαγές με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον η απώλεια βάρους των δειγμάτων που καταγράφηκε σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν ήταν σημαντική και δικαιολογείται με την εκρόφιση του φυσιορροφημένου στην επιφάνεια ύδατος και των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση [69]. Κατά την διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό $10^\circ C/min$ και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το εύρος της θερμοκρασίας ρυθμίστηκε από τους $25^\circ C$ μέχρι τους $800^\circ C$. Βάση των αποτελεσμάτων της θερμοσταθμικής ανάλυσης το δείγμα χάνει σταδιακά βάρος μέχρι και 13% του αρχικού βάρους του μέχρι τους $400^\circ C$.



Σχήμα 4.1.5: Θερμοσταθμική ανάλυση υλικού 0.01Ce/NH₃.

Στο Σχήμα 4.1.5 παρουσιάζεται το θερμοσταθμικό διάγραμμα του δείγματος με αρχική συγκέντρωση [Ce] 0.01M. Οι απώλειες βάρους ($T < 150$ °C) οφείλονται στην εκρόφιση του προσροφημένου νερού από την επιφάνεια όπως επίσης και των οργανικών διαλυτών και της αμμωνίας. Η θερμοσταθμική ανάλυση TGA όλων των δειγμάτων αντίθετα με την ειδική επιφάνεια BET έδειξε ελάχιστη εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση [Ce].

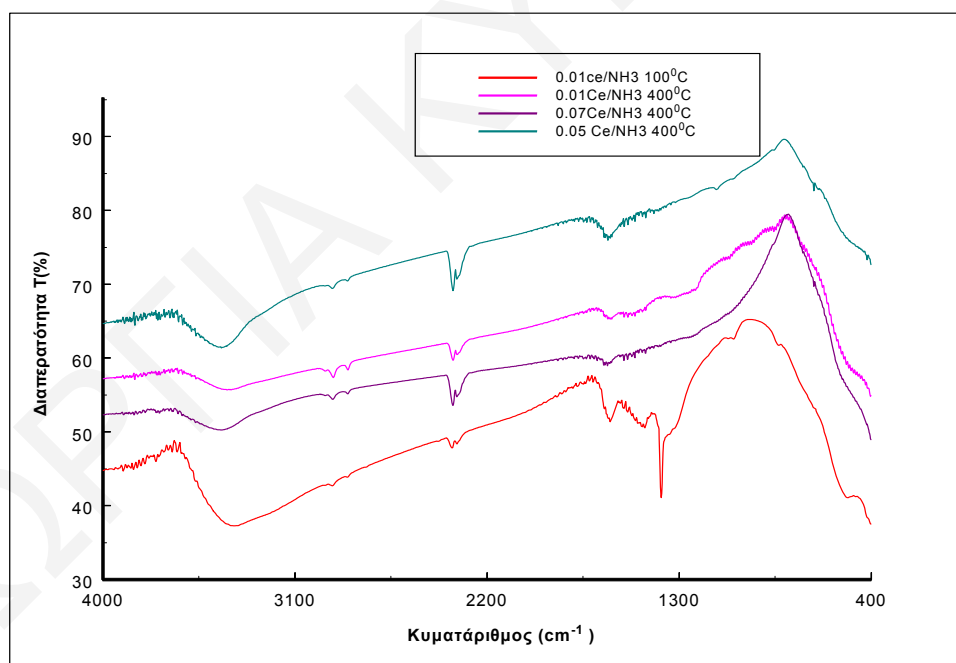
-Αποτελέσματα Φασματοφωτομετρικών Αναλύσεων

Τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία παρασκευάστηκαν με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου απεικονίζονται στα Σχήματα 4.1.6 και 4.1.7. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000 - 400$ cm⁻¹. Τα Σχήματα 4.1.6 - 4.1.7 παρουσιάζουν τα φάσματα των πυρωμένων οξειδίων του δημητρίου πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C τα οποία έχουν παρασκευασθεί με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης.

Μελετώντας τα φάσματα των δειγμάτων και συγκρίνοντας τα με το πυρωμένο δείγμα του οξειδίου του δημητρίου (αρχίζοντας από το ψηλότερο κυματάριθμο) παρατηρείται μια ευδιάκριτη πλατιά κορυφή γύρω στους 3400 cm⁻¹ που οφείλεται στην παρουσία υδροξυλίων και της οποίας η ένταση μειώνεται αισθητά μετά την πύρωση στους

400 °C. Οι κορυφές που διακρίνονται στα φάσματα του οξειδίου του δημητρίου είναι στην περιοχή 1200- 1700 cm^{-1} και 3000-3800 cm^{-1} . Οι κορυφές στην περιοχή 3000-3800 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια. Η δόνηση ψαλιδιού του H-O-H δίνει μια κορυφή στην περιοχή συχνότητας 1630 cm^{-1} [12]. Οι κορυφές στην περιοχή συχνοτήτων 1200-1700 cm^{-1} αποδίδονται σε νιτρικά τα οποία βρίσκονται στην πρόδρομη ένωση [16] και σε ανθρακικά τα οποία σχηματίζονται από μόρια CO_2 στην ακόρεστη επιφάνεια CeO_2 [17].

Οι μικρές κορυφές που ακολουθούν γύρω στους 2300 cm^{-1} οφείλονται στην παρουσία ανθρακικών επειδή τα δείγματα είναι εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα. Οι Binet et al σε προηγούμενη εργασία αναφέρθηκαν στην παρουσία προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου λόγω της προσρόφησης του CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου, συμπεριλαμβάνοντας όξινα ανθρακικά και ανθρακικά [18]. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένας αναπόφευκτος προσροφητής στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου και είναι ταυτόχρονα ενδεικτικό της βασικότητας των επιφανειακών ιόντων O^{2-} [19].

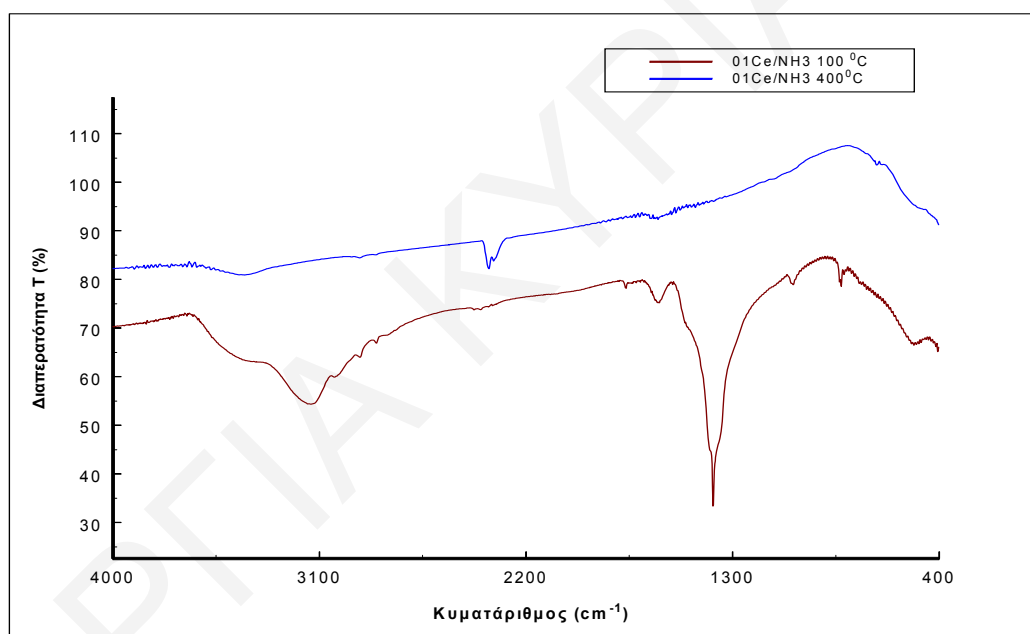


Σχήμα 4.1.6: Φάσματα FTIR με KBr υλικού CeO_2/NH_3 μετά από πύρωση στους 400 °C.

Όπως έχει αναφερθεί από τον Lyons et al. [15] μετά την πύρωση υπάρχει μια δραματική μείωση στην ένταση των τυπικών κορυφών των υπέρυθρων φασμάτων. Τα φάσματα μετά την πύρωση έδειξαν μειωμένη ένταση στις κορυφές μεταξύ 1300-1600 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται σε παραμένοντα νιτρικά [14]. Αυτό υποδεικνύει ότι όλα τα νιτρικά

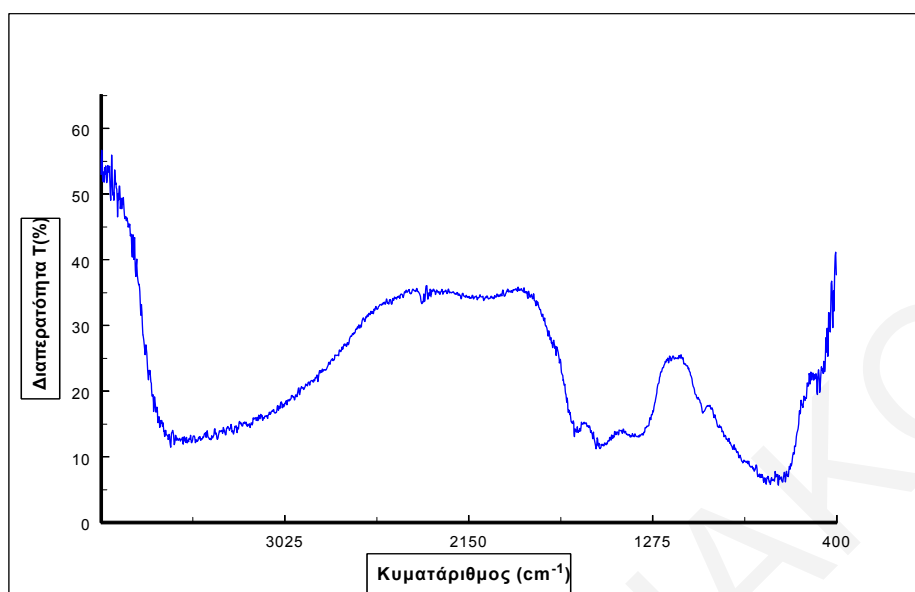
στα δείγματα οξειδίου του δημητρίου απομακρύνονται μετά την πύρωση. Η κορυφή γύρω στους 1030 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα οφείλεται σε φυσιορροφημένο νερό από το περιβάλλον το οποίο απομακρύνεται μετά την ασβέστωση. Η κορυφή γύρω στους 1380 cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις Ce-OH [7].

Τα φάσματα FTIR δεν φαίνονται να επηρεάζονται από την συγκέντρωση του δημητρίου στην πρόδρομη ένωση διότι η ένταση των κορυφών είναι περίπου ίδια σε όλα τα φάσματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.6. Η απουσία χαρακτηριστικών στενών κορυφών στα φάσματα των δειγμάτων στην περιοχή μεταξύ 3710 και 3650 cm^{-1} επιβεβαιώνει την απουσία δομικών υδροξυλίων. Μετά την πύρωση στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι κορυφές στην περιοχή 1200 - 1700 cm^{-1} μειώνονται αισθητά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.7 και η κορυφή στους 1380 cm^{-1} εξαφανίζεται εντελώς.



Σχήμα 4.1.7: Φάσματα FTIR με KBr του CeO_2/NH_3 μετά από ξήρανση στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πύρωση στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Στο Σχήμα 4.1.8 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR-DRIFTS του δείγματος CeO_2 με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M . Η τεχνική DRIFTS είναι επιφανειακή τεχνική η οποία είναι πιο ευαίσθητη. Οι κορυφές που διακρίνονται στο φάσμα είναι στην περιοχή 1200 - 1700 cm^{-1} και 3000 - 3800 cm^{-1} , όπως και στα φάσματα με KBr.



Σχήμα 4.1.8: Φάσματα FTIR-DRIFTS του CeO_2/NH_3 μετά από ξήρανση στους $100\ ^\circ C$ και πύρωση στους $400\ ^\circ C$.

4.2. CeO_2 / Πολυαιθυλενογλυκόλη

Η αιθυλενογλυκόλη ($HOCH_2CH_2OH$) είναι μια από τις πιο γνωστές οργανικές αλκοόλες και είναι γνωστό ότι μπορεί να συμπλοκοποιήσει ένα αριθμό μεταλλικών ιόντων λόγω των υδροξυλομάδων στα δύο της άκρα [12]. Το μόριο της αιθυλενογλυκόλης μπορεί να συμπλοκοποιήσει αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα διαφορετικού ιοντικού μεγέθους και παρεμποδίζει την εκλεκτική καταβύθιση τους ώστε να διατηρηθεί η ομοιογένεια ανάμεσα στα συστατικά. Επίσης η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε αντιδράσεις καύσης αφού οξειδώνεται από νιτρικά ιόντα.

Πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί σαν ένα οργανικό μέσο για την σύνθεση νανοσωματιδίων μέσω πολυμερισμού [13]. Στην παρούσα ερευνητική εργασία η αιθυλενογλυκόλη χρησιμοποιείται σαν πολυμερές και συμπλοκοποιεί τα ιόντα του δημητρίου μέσω ενός μηχανισμού συμπλοκοποίησης και πολυμερισμού.

•Χαρακτηρισμός

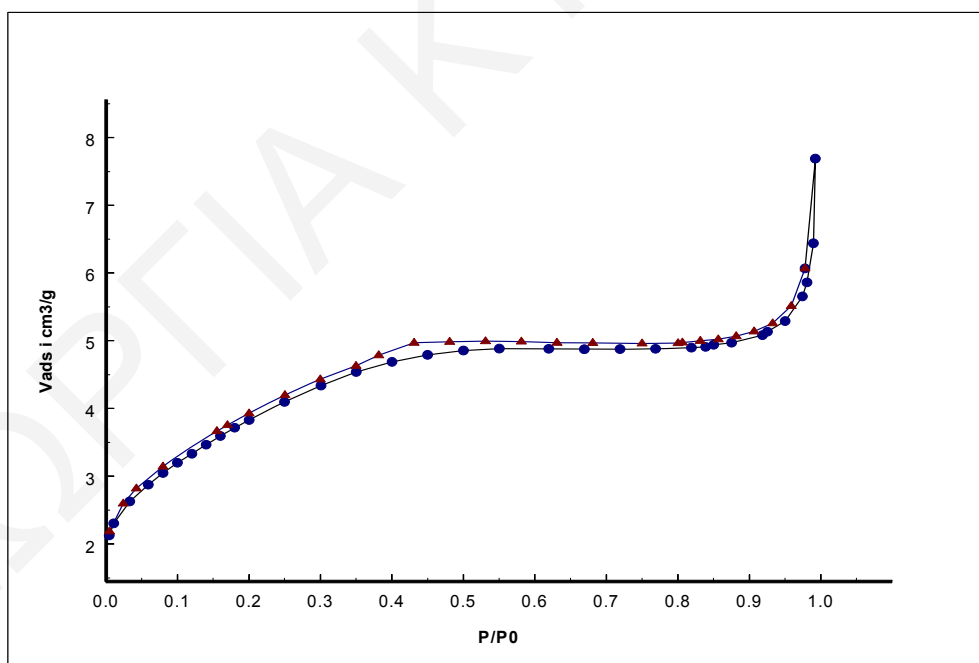
- Ειδική επιφάνεια BET

Ο χαρακτηρισμός της ειδικής επιφάνειας BET, του μεγέθους των πόρων κατά την προσρόφηση και εκρόφηση, της επιφάνειας και του όγκου των δειγμάτων οξειδίου του

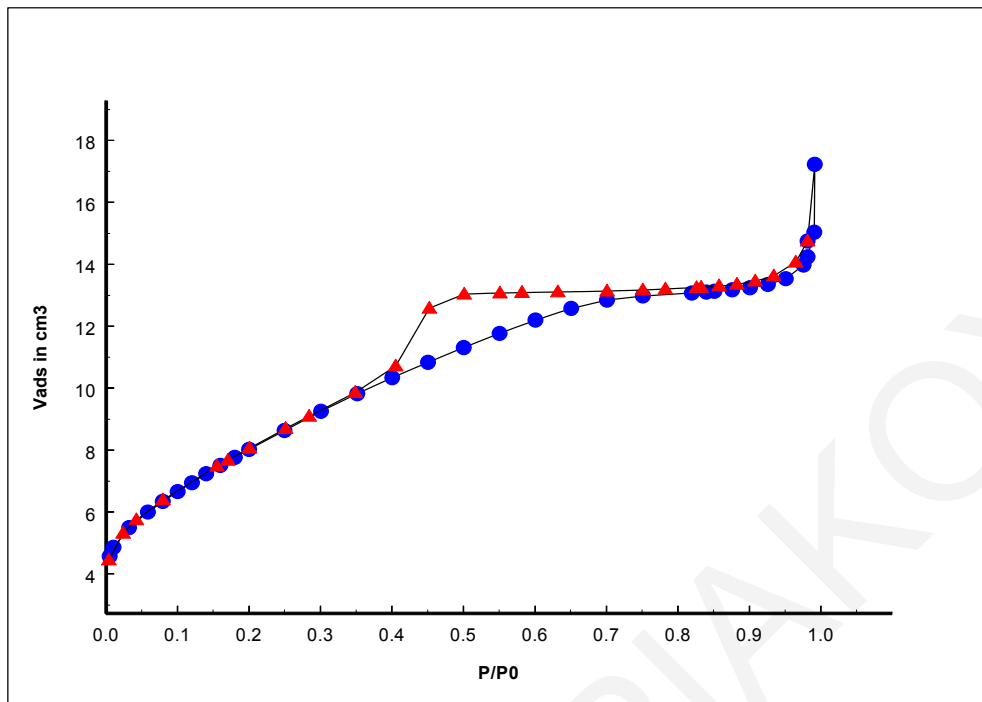
δημητρίου που παρασκευάστηκαν στην παρουσία του πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλη έγιναν με τη βοήθεια του αυτόματου αναλυτή επιφάνειας ASAP 2010 της Micromeritics. Η μέτρηση και η μελέτη αυτών των παραμέτρων έγινε με φυσική προσρόφηση αζώτου στους 77 K (Μέθοδος BET). Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων δίνεται σε m^2/g και ο όγκος και το μέγεθος των πόρων σε cm^3/g και nm αντίστοιχα. Οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου λήφθηκαν μετά από απαέρωση των δειγμάτων για 24 ώρες στους 110°C κάτω από πίεση 0.15 Pa και μετά από απαέρωση για 48 ώρες. Η μέγιστη απώλεια βάρους των δειγμάτων μετά από την απαέρωση είναι περίπου 12%.

Τα Σχήματα 4.2.1-4.2.4 δείχνουν τις ισόθερμους που λήφθηκαν μετά από την πύρωση των δειγμάτων στους 400°C και την απαέρωση τους στους 110°C για χρονική περίοδο 24 ωρών. Το Σχήμα 4.2.5 παρουσιάζει την ισόθερμο η οποία λήφθηκε μετά από απαέρωση στους 300°C για 24 ώρες. Οι μετρήσεις αυτές ήταν επαναλήψιμες.

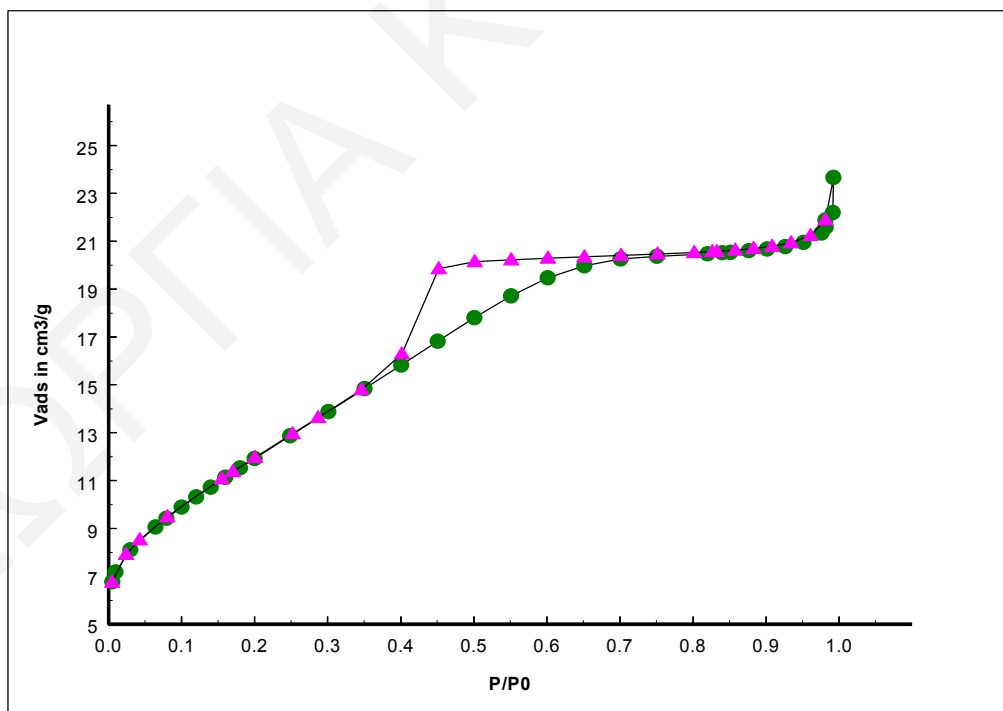
Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.2.1-4.2.5 η προσρόφηση αζώτου στα οξείδια του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με πολυαιθυλενογλυκόλη είναι τύπου IV, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC [4, 23] η οποία υποδηλεί ότι λαμβάνει χώρα τριχοειδής συμύκνωση. Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη μεσοπόρων.



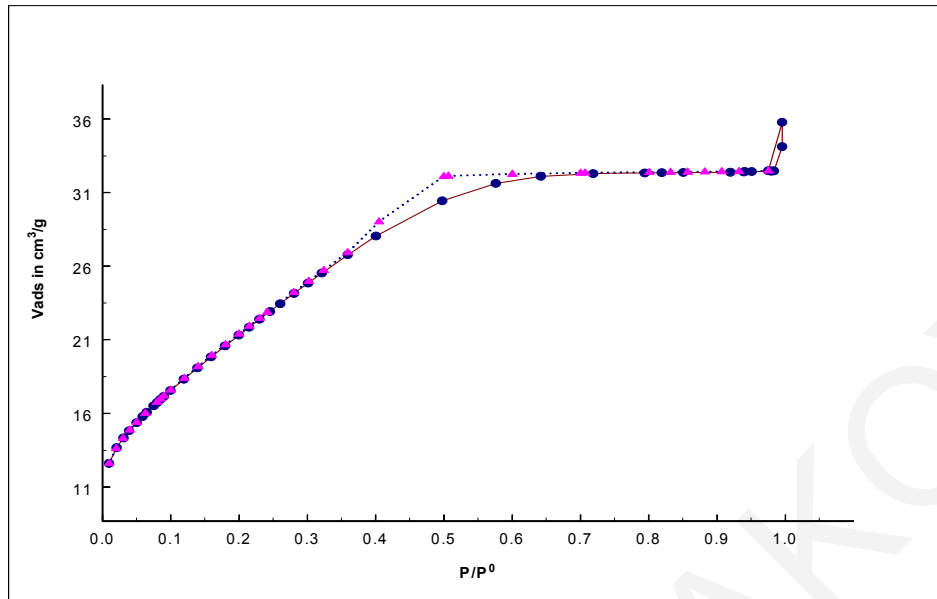
Σχήμα 4.2.1: Ισόθερμος 0.1 Ce /πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C



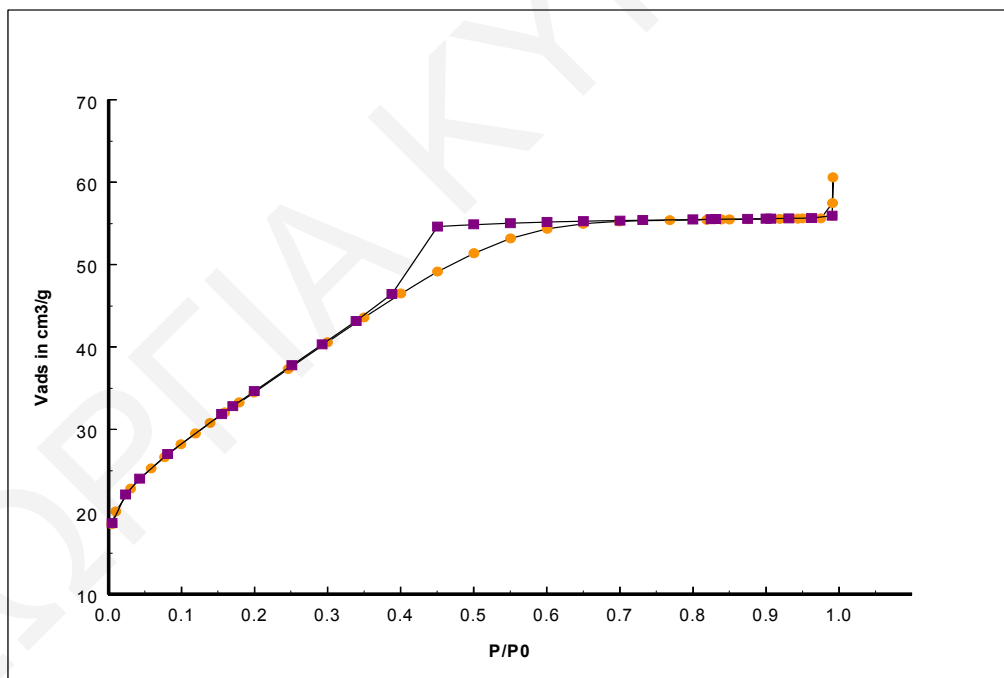
Σχήμα 4.2.2: Ισόθερμος 0.07Ce / πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400⁰C



Σχήμα 4.2.3: Ισόθερμος 0.05 Ce / πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400⁰C



Σχήμα 4.2.4: Ισόθερμος 0.01 Ce / πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C και απαέρωση στους 100°C.

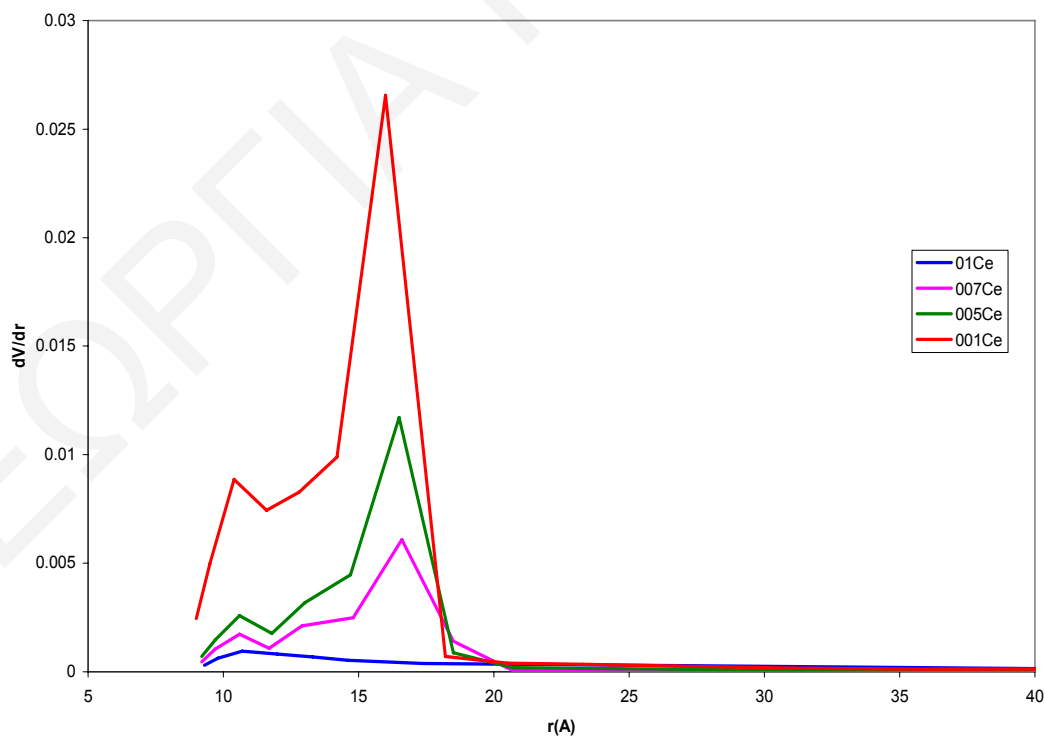


Σχήμα 4.2.5: Ισόθερμος 0.01 Ce / πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C και απαέρωση στους 300°C.

Όλες οι ισόθερμοι παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης χαρακτηριστικό της ισόθερμου τύπου IV του οποίου το σχήμα διαφοροποιείται ανάλογα με την ποσότητα του προσροφημένου αερίου. Για την ισόθερμο στο Σχήμα 4.2.1 στο οποίο η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης είναι 0.1M η υστέρηση είναι τύπου H₃ που οφείλεται σε πόρους τύπου

σχισμής και η ισόθερμος έχει μια σιγμοειδή μορφή που οφείλεται στον τρόπο συσσωμάτωσης των μορίων μέσα στους πόρους. Για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις η υστέρηση είναι τύπου H_2 που οφείλεται σε πόρους τύπου μελανοδοχείου.

Όλες οι ισόθερμοι παρουσιάζουν ένα βρόχο υστέρησης κάτι που υποδηλώνει ομοιόμορφη κατανομή του μεγέθους των πόρων [22] όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2.6 στο οποίο παρουσιάζονται οι κατανομές του μεγέθους των πόρων όπως έχουν υπολογισθεί από το τμήμα της εκρόφησης των ισοθέμων για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με πολυαιθυλενογλυκόλη διαφοροποιώντας την συγκέντρωση του δημητρίου στην πρόδρομη ένωση. Η κατανομή του μεγέθους των πόρων για όλα τα δείγματα είναι στενή και υποδηλώνει ότι τα δείγματα είναι μεσοπορώδη παρόλο που δεν αποδεικνύει ότι οι πόροι είναι παράλληλα διαταγμένοι. Ο μηχανισμός δημιουργίας των μεσοπορωδών αυτών υλικών διαφέρει από αυτόν που έχει παρατηρηθεί στα MCM και σε άλλα παρόμοια υλικά [21]. Ένα μέγιστο στην κατανομή του μεγέθους των πόρων φαίνεται να υπάρχει γύρω στα 16 \AA δηλαδή η μέση διάμετρος των πόρων είναι γύρω στο $3,2 \text{ nm}$. Η τιμή αυτή δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την συγκέντρωση του δημητρίου στο υδατικό διάλυμα της πρόδρομης σε αντίθεση με την επιφάνεια BET. Από την ποσότητα του προσροφημένου αζώτου φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου στην επιφάνεια BET.



Σχήμα 4.2.6: Κατανομή των πόρων για τα δείγματα CeO_2 με πολυαιθυλενογλυκόλη με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης.

Η επιφάνεια, ο όγκος, όπως και η μέση διάμετρος των πόρων και γενικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων των ισοθερμών για τα δείγματα αναγράφονται στους Πίνακες 4.2.1 και 4.2.2. Η μέση διάμετρος των πόρων που έχει μετρηθεί κυμαίνεται για όλη την σειρά δειγμάτων στα ίδια επίπεδα και δεν διαφέρει σημαντικά αλλάζοντας την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου. Η μέση διάμετρος των πόρων κυμαίνεται γύρω στα 3 nm, σχετικά μικρό μέγεθος που υποδηλώνει ότι τα δείγματα έχουν ελεύθερη επιφάνεια. Η μελέτη αυτή έχει δείξει ότι είναι δυνατός ο έλεγχος της ειδικής επιφάνειας του CeO₂ διαφοροποιώντας την αρχική συγκέντρωση του Ce^{IV} στην καταβύθιση με αμμωνία. Όσο πιο μικρή η συγκέντρωση του εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου τόσο η επιφάνεια BET αυξάνεται.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ειδική επιφάνεια συνήθως διαφοροποιείται αναλόγως του σχήματος των πόρων, της διαμέτρου και του όγκου των πόρων. Σύμφωνα με τη σχέση μεταξύ της επιφάνειας (S) και της ακτίνας του πόρου (r_p) με τον όγκο των πόρων (V_p) αφού για όλα τα δείγματα η μέση διάμετρος των πόρων είναι περίπου ίδια αυτός που διαφοροποιείται είναι ο όγκος των πόρων. Αραιώνοντας την συγκέντρωση του δημητρίου στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης δημιουργούνται μικρότερα σωματίδια διαφορετικής πυκνότητας φορτίου λόγω διαφορών στο pH. Ο όγκος των πόρων είναι μεγαλύτερος και αυτό οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας. Συγκρίνοντας με τα αντίστοιχα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία έχουν παρασκευασθεί με αμμωνία ο όγκος των πόρων είναι μεγαλύτερος. Η απουσία θετικής αποτέμνουσας όπως εξάγεται από το t-plot όπως επίσης και η χαμηλή τιμή της σταθεράς c αποδεικνύει την απουσία του μικροπορώδους.

Πίνακας 4.2.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα CeO₂ με πολυαιθυλενογλυκόλη σε χρόνο απαέρωσης 24h.

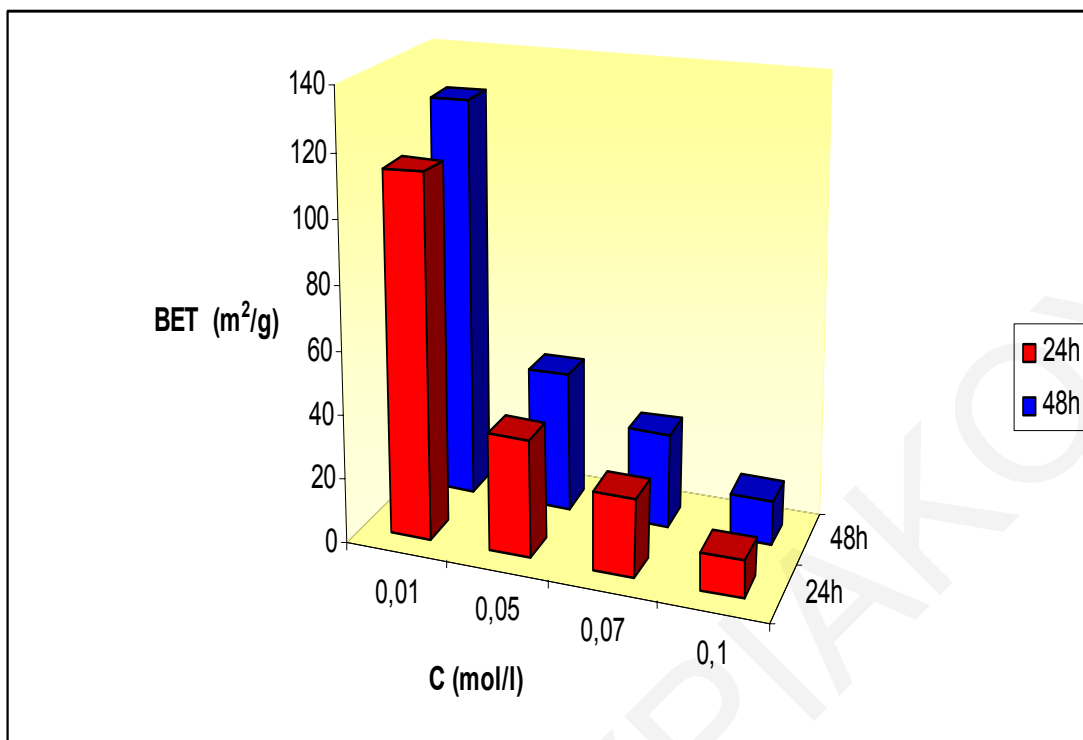
Δείγμα	BET (m²/g)	Μέγεθος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία/χρόνος Απαέρωσης °C
0.1Ce/PEG	12±1	3.3±0.2	0.0097±0.002	110/24 h
0.07Ce/ PEG	24±1	3.0±0.2	0.018±0.002	110/24 h
0.05Ce/ PEG	37±2	3.0±0.2	0.028±0.002	110/ 24 h
0.01Ce/PEG	76±2	2.8±0.2	0.053±0.002	110/ 24 h
0.01Ce/ PEG	114±2	2.9±0.2	0.082±0.002	300/ 24 h

Πίνακας 4.2.2: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης για τα δείγματα CeO_2 με πολυαιθλενογλυκόλη σε χρόνο απαέρωσης 48h.

Δείγμα	BET (m²/g)	Μέγεθος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία/χρόνος Απαέρωσης °C
0.1Ce/PEG	14±1	2.5±0.2	0.0087±0.002	110/48 h
0.07Ce/ PEG	29±1	2.9±0.2	0.021±0.002	110/48 h
0.05Ce/ PEG	44±2	3.0±0.2	0.033±0.002	110/48 h
0.01Ce/ PEG	127±2	2.7±0.2	0.086±0.002	300/ 48 h

Με την αύξηση της θερμοκρασίας απαέρωσης ή του χρόνου απαέρωσης παρατηρείται μια τάση των οδών της προσρόφησης και της εκρόφησης να πλησιάζουν ολοένα και περισσότερο μεταξύ τους. Ένας από τους στόχους της έρευνας αυτής είναι η μελέτη και η διερεύνηση των αποτελεσμάτων που σχετίζονται με την επιφανειακή υφή των δειγμάτων. Στον Πίνακα 4.2.1 είναι προφανές ότι η θερμοκρασία απαέρωσης επηρεάζει αισθητά το εμβαδόν της επιφάνειας όπως και τον ολικό όγκο του προσροφητού, αντίθετα με τη μέση διάμετρο των πόρων η οποία κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Απαερώνοντας το δείγμα σε ψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μια μικρή αύξηση στο εμβαδόν των πόρων. Αυτό οφείλεται στο ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται αφαίρεση μοριακού ύδατος το οποίο είναι φυσιορροφημένο στους πόρους του στερεού, αφήνοντας έτσι περισσότερο χώρο διαθέσιμο για προσρόφηση. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση που αυξάνεται ο χρόνος απαέρωσης. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της προσρόφησης στον Πίνακα 4.2.2 αυξάνοντας τον χρόνο απαέρωσης το εμβαδόν της επιφάνειας BET αυξάνεται. Η μικρή αύξηση των τιμών του εμβαδού της επιφάνειας BET και της επιφάνειας και του όγκου των πόρων με την αύξηση του χρόνου απαέρωσης, όπως επίσης και της ποσοστιαίας μείωσης του βάρους παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.7. Αυτό υποδεικνύει ότι ίχνη φυσιορροφημένου νερού βρίσκονται ακόμα δεσμευμένα στους πόρους του δείγματος.

Συμπερασματικά, διαφαίνεται η ανάγκη επεξεργασίας όλων των δειγμάτων με τον ίδιο τρόπο, ακολουθώντας την ίδια πορεία σύνθεσης και συνθηκών για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις μετρήσεις μιας ορισμένης σειράς πειραμάτων ώστε να εξάγονται τα σωστά αποτελέσματα. Επιβεβαιώνεται ότι οποιεσδήποτε αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης διαφοροποιούν τις προσροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων και καθιστούν αδύνατη τη σύγκριση διαφορετικών σειρών πειραμάτων μεταξύ τους.



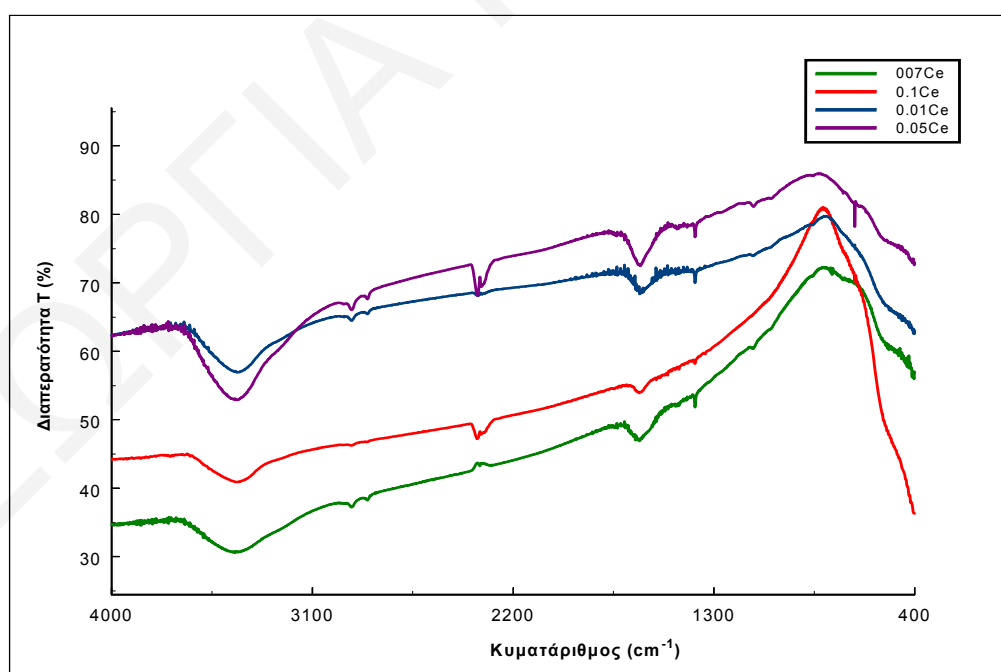
Σχήμα 4.2.7: Αύξηση της επιφάνειας BET στα δείγματα CeO_2 με πολυαιθυλενογλυκόλη σε σχέση με το χρόνο απαέρωσης και διαφοροποιώντας την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης.

Αποτελέσματα Φασματοφωτομετρικών Αναλύσεων

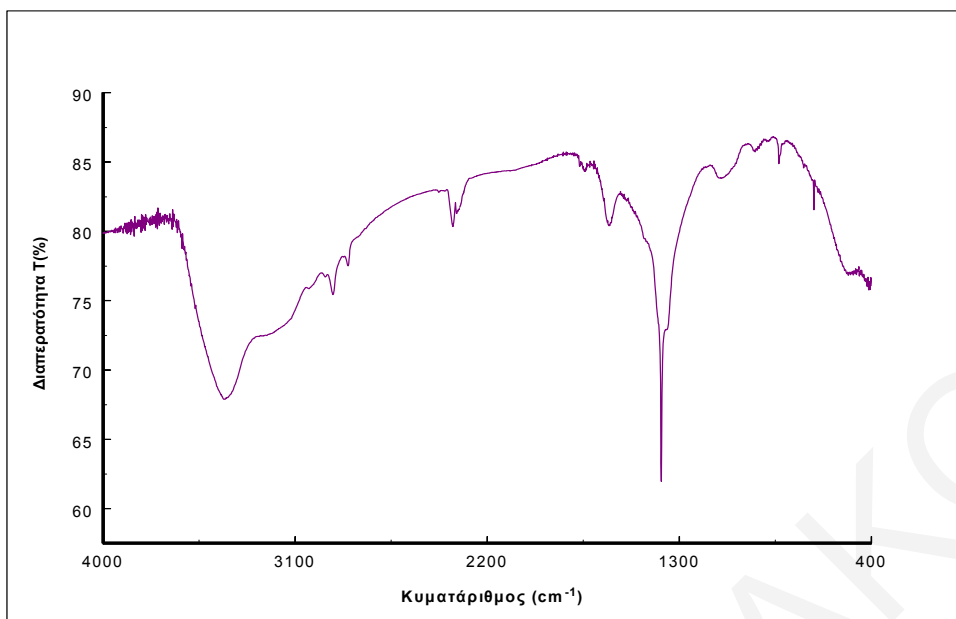
Τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία παρασκευάστηκαν με πολυαιθυλενογλυκόλη με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου απεικονίζονται στα Σχήματα 4.2.8 και 4.2.9. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης. Οι μετρήσεις αυτές συγκρίθηκαν και με δείγμα καθαρού οξειδίου του δημητρίου.

Μελετώντας τα φάσματα των δειγμάτων μετά από ξήρανση στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ και συγκρίνοντας τα με το πυρωμένο δείγμα του οξειδίου του δημητρίου στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ παρατηρούνται κορυφές στις περιοχές μεταξύ $1200-1700 \text{ cm}^{-1}$ και $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές στην περιοχή $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια [12]. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από το ψηλότερο κυματάριθμο) εμφανίζεται σαν μια πλατιά κορυφή στους 3500 cm^{-1} που οφείλεται στην παρουσία υδροξυλίων. Οι κορυφές στην περιοχή συχνοτήτων $1200-1700 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε νιτρικά τα οποία βρίσκονται στην πρόδρομη

ένωση [16] και σε ανθρακικά τα οποία σχηματίζονται από μόρια CO₂ στην ακόρεστη επιφάνεια CeO₂ [17]. Η κορυφή γύρω στους 1400 cm⁻¹ στο μη πυρωμένο δείγμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.9 οφείλεται σε εναπομείναντα νιτρικά και φυσιοροφημένο CO₂ [17] και μετά την πύρωση στους 400 °C εξαφανίζεται. Η έντονη κορυφή στους 1380 cm⁻¹ στο μη πυρωμένο δείγμα που εμφανίζεται σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί οφείλεται σε δόνηση Ce-OH. Η δόνηση ψαλιδιού του H-O-H δίνει μια κορυφή στην περιοχή συχνότητας 1630 cm⁻¹ [12]. Οι δύο πιο μικρές ευδιάκριτες κορυφές γύρω στους 2300 cm⁻¹ και στους 1000 cm⁻¹ οφείλονται στην παρουσία ανθρακικών. Οι μικρές κορυφές στους 2950 cm⁻¹ και 2875 cm⁻¹ στο μη πυρωμένο δείγμα είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων τάσης του δεσμού C-H των υδρογονανθράκων του πολυμερούς αφού στους 100 °C το πολυμερές δεν απομακρύνεται από τους πόρους του οξειδίου [20]. Οι κορυφές που οφείλονται στο πολυμερές όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.9 απομακρύνονται μετά την πύρωση στους 400 °C όπως και οι υπόλοιπες κορυφές στην περιοχή 1200-1700 cm⁻¹. Τα φάσματα FTIR δεν φαίνονται να επηρεάζονται από την συγκέντρωση του δημητρίου στην πρόδρομη ένωση διότι η ένταση των κορυφών είναι περίπου ίδια σε όλα τα φάσματα.



Σχήμα 4.2.8: Φάσματα FTIR με KBr διοξειδίου του δημητρίου με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C.



Σχήμα 4.2.9: Φάσμα FTIR με KBr διοξειδίου του δημητρίου με πολυαιθλενογλυκόλη μετά από ξήρανση στους 100°C .

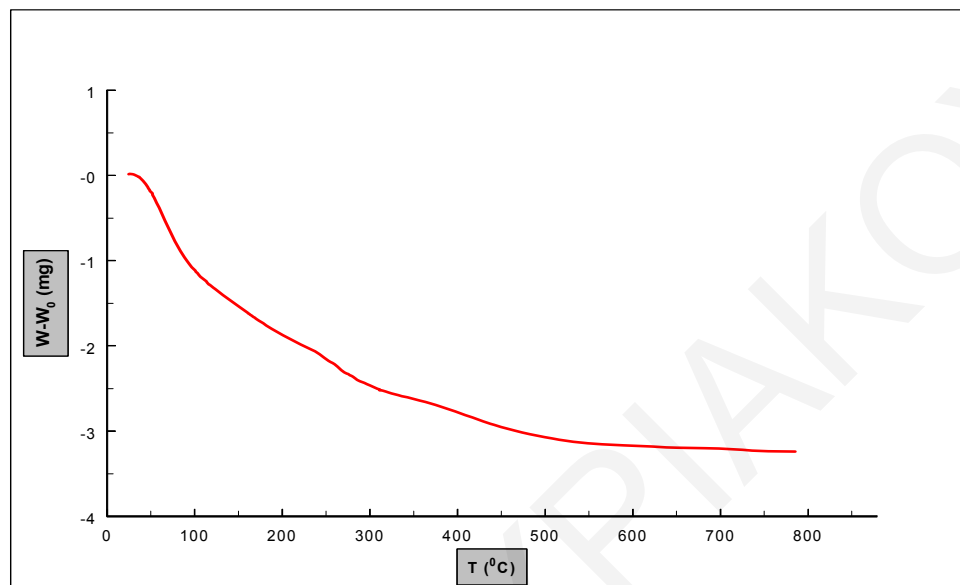
Αποτελέσματα Θερμοσταθμικής ανάλυσης:

Κατά την διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το εύρος της θερμοκρασίας ρυθμίστηκε από τους 25°C μέχρι τους 800°C . Βάση των αποτελεσμάτων της θερμοσταθμικής ανάλυσης το δείγμα χάνει σταδιακά βάρος μέχρι και 13% του αρχικού βάρους του μέχρι τους 400°C . Για θερμοκρασίες $< 150^{\circ}\text{C}$ η απώλεια βάρους οφείλεται στην εκρόφηση του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια. Στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ $150 - 400^{\circ}\text{C}$ είναι το στάδιο όπου ο ρυθμός απώλειας βάρους είναι ο μεγαλύτερος διότι γίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση του πολυμερούς. Μετά τους 400°C οι απώλειες βάρους είναι μηδαμινές όπως φαίνεται και από την ευθεία γραμμή στο Σχήμα 4.2.10. και το οξείδιο του δημητρίου αρχίζει να γίνεται κρυσταλλικό.

Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται και από τα φάσματα FTIR. Σε θερμοκρασία 100°C το φάσμα IR αποτελείται από κορυφές που οφείλονται σε επιφανειακά υδροξύλια (3900 cm^{-1} και 3500 cm^{-1}) όπως και κορυφές στην περιοχή (1700 και 1300 cm^{-1}) οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του νερού. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η αρχική απώλεια βάρους στο θερμοσταθμικό διάγραμμα οφείλεται στην εκρόφηση νερού όπως επίσης και της αμμωνίας.

Είναι επίσης πιθανή η δημιουργία κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, του ένυδρου υδροξειδίου $\text{Ce}(\text{OH})_x^{(4-x)} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Η αποσύνθεση του υδροξειδίου συνήθως γίνεται στη

θερμοκρασιακή περιοχή 200-300 °C. Έτσι οι μεγαλύτερες απώλειες βάρους στο θερμοσταθμικό διάγραμμα αφείλονται στην απομάκρυνση του πολυμερούς και στην αποσύνθεση του ένυδρου οξειδίου του δημητρίου [20].

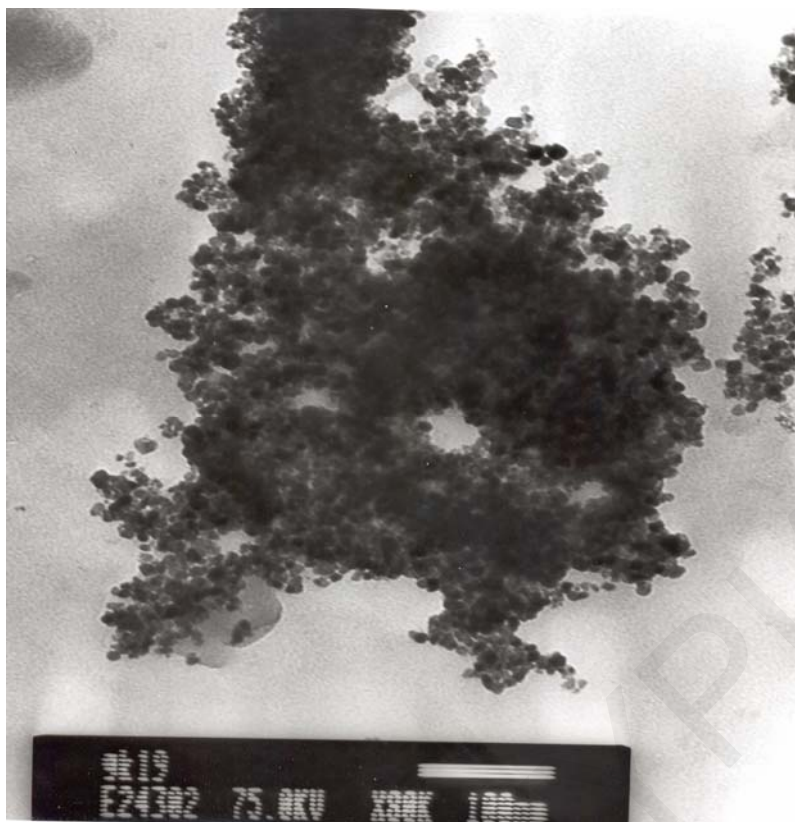


Σχήμα 4.2.10: Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος οξειδίου του δημητρίου με πολυαιθυλενογλυκόλη με συγκέντρωση Ce 0.01M.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης TEM είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών σε καταλύτες. Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν εικόνες TEM σε επιλεγμένα δείγματα στο μικροσκόπιο του Ινστιτούτου Γενετικής στη Λευκωσία. Οι εικόνες που λήφθηκαν για το δείγμα 0.05Ce/PEG μετά από πύρωση στους 400 °C παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.11. Παρόλο που οι επιφάνειες που λαμβάνονται είναι ψηλές σε σχέση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου και τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X έχουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στον τύπο φθορίτη η απομάκρυνση του πολυμερούς δεν δημιουργεί μια κανονική κατανομή των πόρων με παράλληλη κατεύθυνση. Εντούτοις όπως φαίνεται από την φωτογραφία TEM το υλικό φαίνεται άμορφο. Ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών συμφωνεί με τον υπολογισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη από τη περίθλαση ακτίνων-X. Επίσης

περιέχονται συσσωματώματα που αποτελούνται από νανοσωματίδια. Στα μη πυρωμένα δείγματα δεν φαίνεται να υπάρχει σύστημα καλά διαταγμένων πόρων.



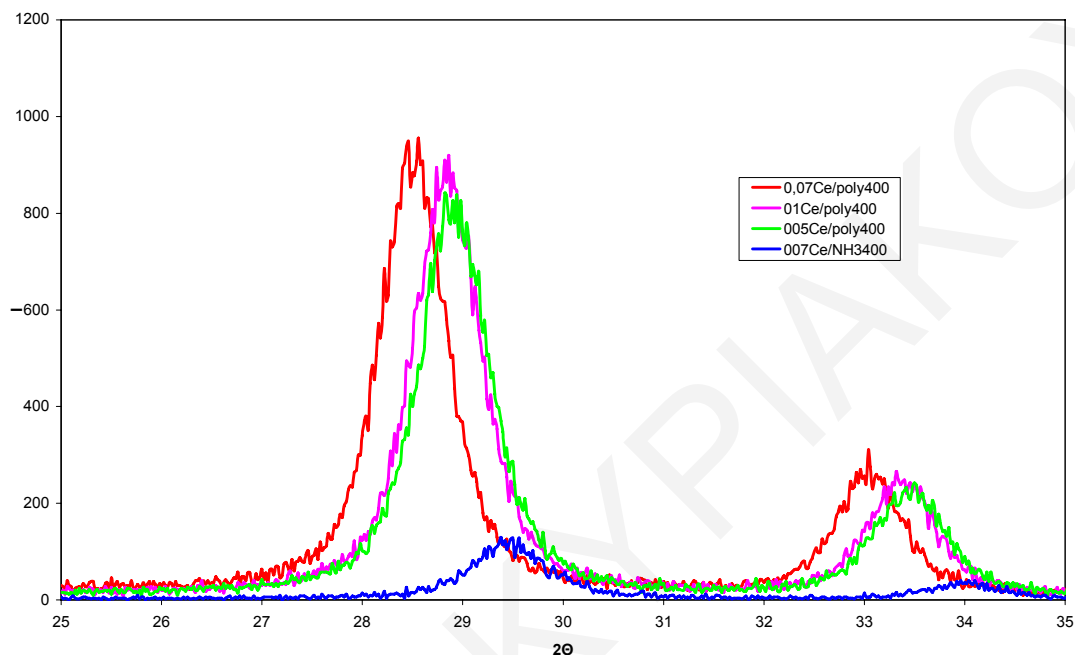
Σχήμα 4.2.11: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.05Ce/πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C.

Περίθλαση Ακτίνων-X

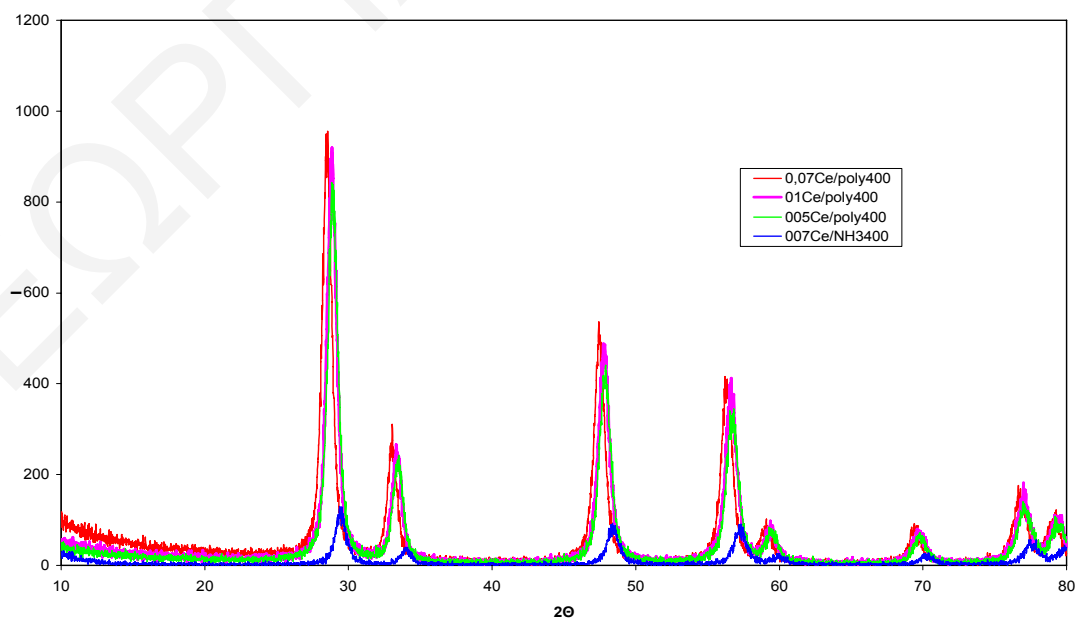
Όπως και στην περίπτωση του καθαρού οξειδίου του δημητρίου η μελέτη της δομής των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με πολυαιθυλενογλυκόλη για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που τα αποτελούν έγινε με περίθλαση ακτίνων-X στην περιοχή $20 < 2\theta < 80$ και ακολούθως έγινε σύγκριση με δείγματα διοξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά χωρίς την προσθήκη οποιασδήποτε οργανικής μήτρας. Η κρυσταλλική δομή των στερεών επιβεβαιώθηκε με σύγκριση με CeO_2 πυρωμένο επίσης στους 400 °C. Στο Σχήμα 4.2.12 που ακολουθεί φαίνεται η μετατόπιση των κορυφών μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400°C.

Η σύνθεση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης αλλά με διαφορετική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης. Η ένταση των κορυφών για τα δείγματα με πολυαιθυλενογλυκόλη κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και δεν εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του δημητρίου στο διάλυμα. Υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των κορυφών καθώς αλλάζει η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης, αλλά γενικά οι κορυφές

του περιθλασογράμματος είναι αισθητά μετατοπισμένες σε μικρότερες γωνίες 2θ σε σχέση με το καθαρό CeO_2 . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τη μεταβολή της παραμέτρου και του όγκου του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου, δηλαδή την παραμόρφωση της κυβικής του δομής. Αυτό οφείλεται στην ένταξη του πολυμερούς στη δομή του οξειδίου κατά την διάρκεια της σύνθεσης και της απομάκρυνσης του μετά την πύρωση.



Σχήμα 4.2.12: Μετατόπιση των κορυφών περίθλασης στα δείγματα με πολυαιθυλενογλυκόλη σε σχέση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου.



Σχήμα 4.2.13: Περιθλασογράμματα υλικών με πολυαιθυλενογλυκόλη μετά από πύρωση στους 400 °C και σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.

Τα περιθλασογράμματα του καθαρού διοξειδίου του δημητρίου με διαφορετική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.13. Τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και αποτελούνται μόνο από μια φάση αυτή του οξειδίου του δημητρίου. Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας οι κορυφές δεν είναι διευρυμένες αλλά στενές υποδεικνύοντας μια αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και ταυτόχρονα όμως μια βελτιστοποίηση στην κρυσταλλικότητα του CeO₂. Η διαφορετική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης δεν επηρεάζει τις θέσεις των κορυφών στο φάσμα.

Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους του κρυσταλλίτη στα δείγματα έγινε με την εξίσωση του Scherrer και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.3:

Πίνακας 4.2.3: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με PEG και NH₃

Δείγμα	Θερμοκρασία Πύρωσης °C	Μέγεθος κρυσταλλίτη nm
0,05Ce/NH ₃	400	10
0,07Ce/NH ₃	400	10
0,1Ce/NH ₃	400	10
0,07Ce/PEG	400	10
0,1Ce/PEG	400	10
0,05Ce/PEG	400	10

Όπως φαίνεται με την ένταξη του πολυμερούς στο πλέγμα το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν αλλάζει αν συγκριθεί με τα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί με αμμωνία.

4.3• CeO₂/ Χουμικό οξύ (HA)

•Γενικά

Το χουμικό οξύ είναι ένα φυσικό προϊόν το οποίο βρίσκεται στο έδαφος και στα γεωλογικά υποστρώματα. Αποτελεί προϊόν αποσύνθεσης της οργανικής ύλης σε βαθμό που δεν ταυτοποιείται η δομή του και είναι χρώματος μαύρου ή σκούρου καφέ. Το χουμικό οξύ αντιπροσωπεύει μια από τις πιο πλούσιες πηγές άνθρακα [8-9]. Είναι πολυηλεκτρολύτης και δεν έχει ομοιογενή δομή [10]. Έχει ικανότητα ανταλλαγής πρωτονίων 7.1 meq/g από την οποία 4.8 meq/g οφείλονται σε καρβοξυλικές ομάδες και 2.3 meq/g σε φαινολικές. Το χουμικό οξύ είναι ένα μίγμα από μόρια και συγκεκριμένα σ' αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα ερευνητική εργασία, το 4% των

συστατικών του έχουν μήκος μεγαλύτερο ή ίσο με 7.5 nm ενώ το υπόλοιπο 96% είναι μικρότερα και έχουν μια κατανομή γύρω στα 3.5 nm. Έχει μεγάλη ικανότητα συμπλοκοποίησης μεταλλικών ιόντων και είναι γνωστό ότι αντιδρά με περισσότερα από 50 διαφορετικά στοιχεία συμπεριλαμβανομένων και των ακτινιδίων με φορτίο μεγαλύτερο από +2 [11]. Η συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων από το χουμικό οξύ βασίζεται στο μοντέλο εξουδετέρωσης του φορτίου σύμφωνα με το οποίο η συμπλοκοποίηση του μετάλλου με τις χαρακτηριστικές ομάδες του χουμικού οξέος οδηγεί στην εξουδετέρωση του φορτίου του μετάλλου. Βέβαια μόνο ένα μέρος των θέσεων συμπλοκοποίησης του ΗΑ είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες.

•Σύνθεση

Για την μελέτη της υφής και του πορώδους του οξειδίου του δημητρίου μετά την προσθήκη του χουμικού οξέος σαν οργανική μήτρα μελετήθηκαν οι ακόλουθες αλλαγές στην σύνθεση και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα καθαρά οξείδια του δημητρίου.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι εξής παραμέτροι:

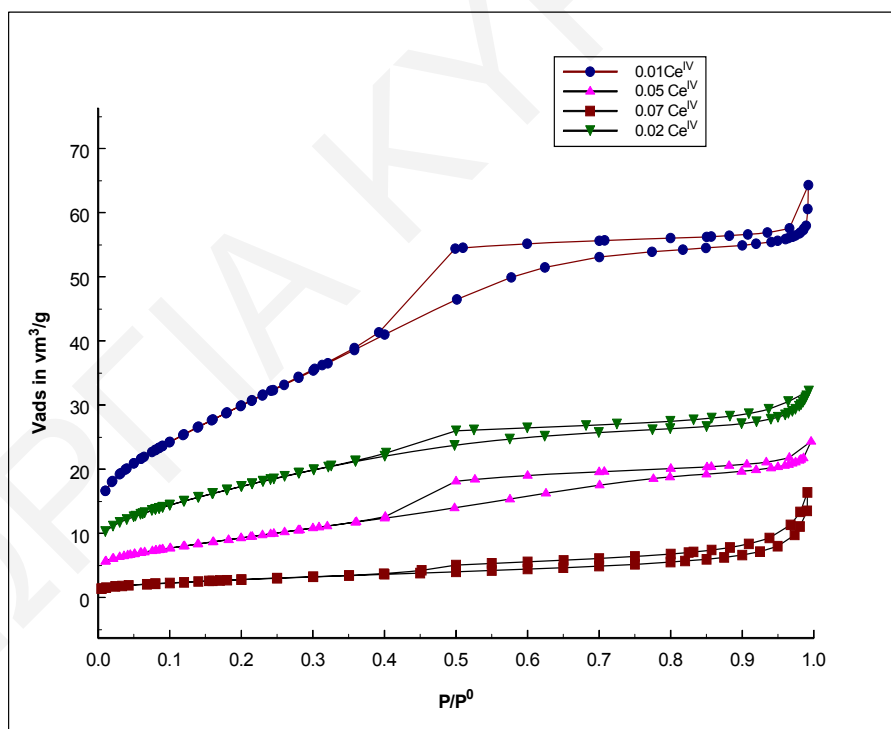
10. Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου που έχει χρησιμοποιηθεί –εναμμόνιο νιτρικό δημήτριο- στις επιφανειακές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου.
11. Επίδραση της συγκέντρωσης της βάσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση της αμμωνίας.
12. Επίδραση του διαλύτη (αιθανόλη, μεθανόλη).
13. Επίδραση του pH στην δομή των πόρων του τελικού προϊόντος.
14. Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης.
15. Επίδραση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος.
16. Επίδραση της μεθόδου σύνθεσης.
17. Μελέτη της επιφανειακής οξύτητας.
18. Επίδραση του μεταλλοκατιόντος του Ca^{2+} και του Eu^{3+} που έχει ενταχθεί στο πλέγμα του CeO_2 παρουσία του ΗΑ και σύγκριση με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια που έχουν παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία.

•Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

Η μελέτη της υφής και του πορώδους των δειγμάτων του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του χουμικού οξέος έγινε όπως και στις

προηγούμενες σειρές δειγμάτων με φυσική προσρόφηση/εκρόφηση αζώτου στους 77K με τη βοήθεια του αυτόματου αναλυτή επιφάνειας ASAP 2010 της Micromeritics. Πριν την προσρόφηση τα δείγματα απαερώθηκαν για να απομακρυνθούν τα φυσιορροφημένα μόρια νερού από την επιφάνεια. Η απαέρωση έγινε στους 110 °C κάτω από πίεση 0.15 Pa για 24 ώρες. Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίστηκε από την εξίσωση BET [1]. Η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε από την αναλογία $4V_p/S_{BET}$ όπου V_p είναι ο ειδικός όγκος των πόρων. Στην συνέχεια η κατανομή του μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε με ανάλυση BJH χρησιμοποιώντας το ανάλογο λογισμικό του οργάνου. Οι κατανομές της διαμέτρου των πόρων υπολογίστηκαν από τις ισοθέρμους εκρόφησης με τον αλγόριθμο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Το μικροπορώδες υπολογίστηκε από το t-plot[2] χρησιμοποιώντας την συσχέτιση Harkins-Jura [3] του t-plot σαν συνάρτηση της σχετικής πίεσης P/P_0 . Τα αποτελέσματα της προσρόφησης αζώτου και γενικά οι ιδιότητες των επιφανειών που προέκυψαν για τις πιο πάνω σειρές δειγμάτων φαίνονται στους πίνακες και στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχήμα 4.3.1: Ισοθέρμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα CeO_2/HA διαφοροποιώντας την αρχική συγκέντρωση του Ce^{IV} στο διάλυμα.

Σε πρώτο στάδιο έχει μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου, ενώ η συγκέντρωση της βάσης και του χουμικού οξέος ήταν σταθερή. Στον Πίνακα 4.3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία έχουν

παρασκευασθεί με την μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης στην παρουσία HA και έχουν πυρωθεί στους 400 °C και στο Σχήμα 4.3.1 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης/εκρόφησης N₂ για τη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων. Οι παράμετροι της σύνθεσης δεν διαφοροποιούνται εκτός από τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του Ce^{IV}, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Παρασκευάστηκαν δείγματα χρησιμοποιώντας αρχική συγκέντρωση [Ce] από 0.1-0.005M διατηρώντας τη συγκέντρωση του HA σταθερή και ίση με 1 g/l όπως και της αμμωνίας ίση με 1M συνεπώς το pH της αντίδρασης ήταν το ίδιο για όλη τη σειρά δειγμάτων και ήταν ίσο με 10.

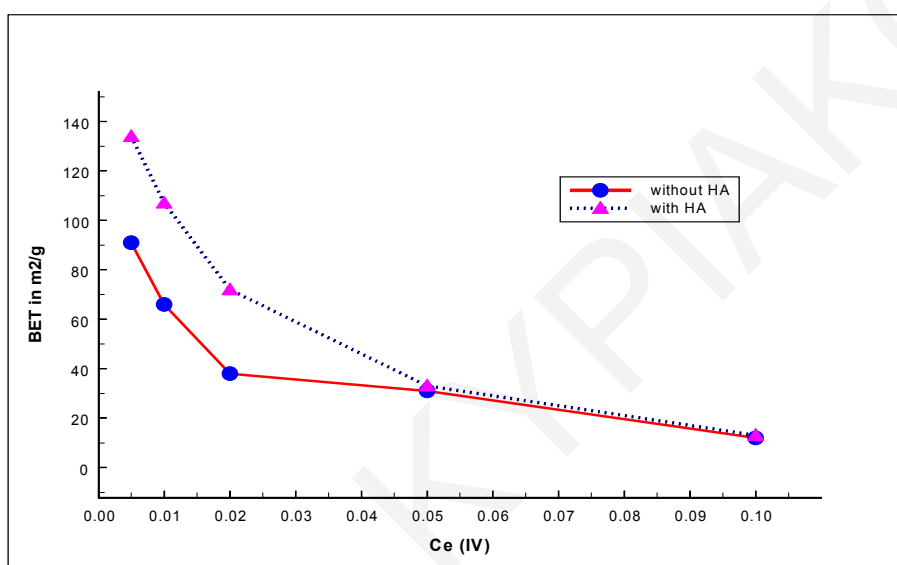
Πίνακας 4.3.1: Επίδραση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

Δείγμα	BET (m²/g)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.1 Ce/NH ₃ 1M	13±1	0.010±0.002	2.9±0.2
0.1 Ce/1g/L HA /NH ₃ /400	13±1	0.013±0.002	4.2±0.2
0.07 Ce/1g/L HA /NH ₃ /400	11±1	0.015±0.002	5.6±0.2
0.05 Ce/1g/L HA /NH ₃ /400	33±2	0.033±0.002	4.1±0.2
0.02 Ce/1g/L HA /NH ₃ /400	63±2	0.047±0.002	3.0±0.2
0.01Ce/1g/L HA 1M NH ₃	107±2	0.086±0.002	3.2±0.2
0.005Ce/1g/L HA 1M NH ₃	135±2	0,089±0.002	2,7±0.2
0.01Ce/NH ₃ 1M	66±2	0.05±0.002	2.9±0.2

Η ειδική επιφάνεια BET που λαμβάνεται από τις μετρήσεις προσρόφησης /εκρόφησης αζώτου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική συγκέντρωση του δημητρίου που χρησιμοποιείται στη σύνθεση και η σχέση είναι αντιστρόφως ανάλογη. Αραιώνοντας την αρχική συγκέντρωση η ειδική επιφάνεια BET αυξάνεται, για παράδειγμα για το δείγμα με [Ce]_{αρχ}= 0.01 M η επιφάνεια είναι ίση με 107 m²/g ενώ για συγκέντρωση 10 φορές μεγαλύτερη δηλαδή [Ce]_{αρχ}= 0.1 M η επιφάνεια είναι ίση με 13 m²/g δηλαδή περίπου 10 φορές μικρότερη.

Στο Σχήμα 4.3.2 φαίνεται η επίδραση της αραιώσης της συγκέντρωσης του δημητρίου στο αρχικό υδατικό διάλυμα στην επιφάνεια BET, στην παρουσία και απουσία του χουμικού οξέος. Σε όλες τις συνθέσεις η συγκέντρωση της αμμωνίας και του χουμικού οξέος έχουν κρατηθεί σταθερές. Η επίδραση της αραιώσης της συγκέντρωσης του

δημητρίου στο αρχικό υδατικό διάλυμα στην ειδική επιφάνεια BET είναι εμφανής και στις δύο σειρές δειγμάτων. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι γίνεται σχηματισμός μικρότερων σωματιδίων στα πιο αραιωμένα διαλύματα [7] και λόγω της διαφοράς στην τιμή του pH, η πυκνότητα του φορτίου στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι διαφορετική. Αυτό όμως που αξίζει να σημειωθεί, είναι η μεγάλη αύξηση στην επιφάνεια BET στην παρουσία του χουμικού οξέος σε σχέση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου στις πιο αραιές συγκεντρώσεις.



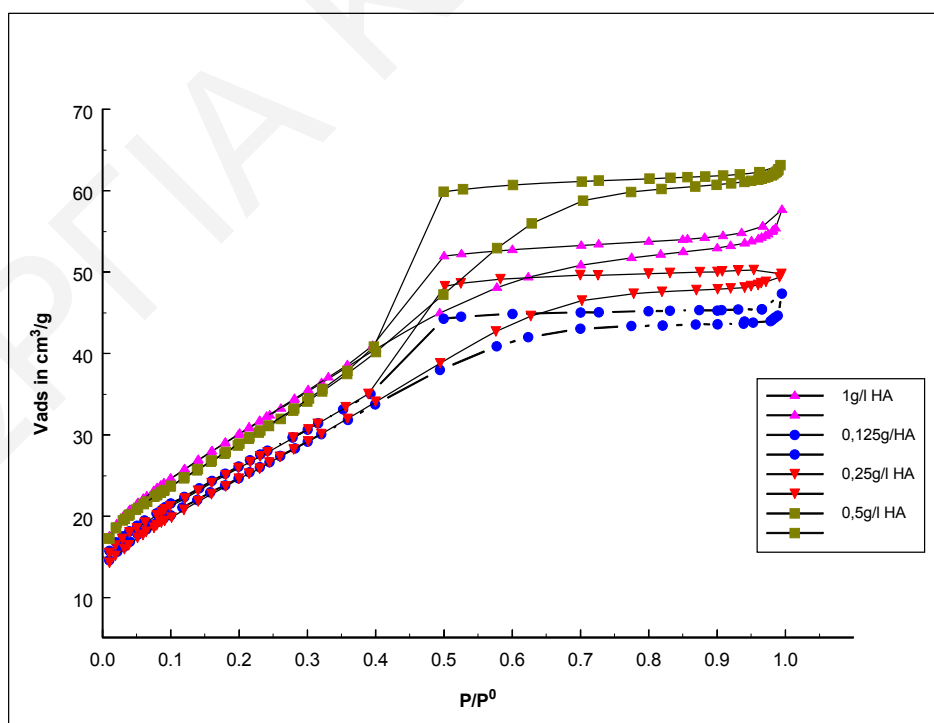
Σχήμα 4.3.2: Διαφοροποίηση της επιφάνειας BET σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου στο υδατικό δ/μα (mol/L) (α) παρουσία HA και (β) χωρίς HA.

Παρομοίως, η επίδραση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος είναι ακόμη ένας παράγοντας ο οποίος έχει μελετηθεί όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3.2. Η συγκέντρωση του δημητρίου όπως εκφράζεται στον Πίνακα 4.3.2 είναι σε mol/l και του χουμικού οξέος σε g/l. Διαφοροποιώντας τη συγκέντρωση του χουμικού οξέος από 0.1 g/l -1.0 g/l και διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα ίση με 0.01M όπως και τη συγκέντρωση της αμμωνίας (1M) οδήγησε σε υψηλότερες επιφάνειες BET. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος υπάρχει μια αύξηση στο εμβαδόν της επιφάνειας BET. Ο όγκος των πόρων όπως και η μέση διάμετρος των πόρων διατηρούνται περίπου στα ίδια επίπεδα αν και στις περιπτώσεις που υπάρχει αύξηση στην επιφάνεια ο όγκος των πόρων είναι ελαφρά αυξημένος. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι ο συνδυασμός της κατάλληλης συγκέντρωσης του

δημητρίου και του χουμικού οξέος δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Οι αλλαγές των παραμέτρων σύνθεσης δεν δείχνουν να προκαλούν κάποιες τροποποιήσεις στο σχήμα των ισοθέμων μέχρι τους 400 °C. Οι ισόθεμοι προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τη σειρά αυτή παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3.3.

Πίνακας 4.3.2: Επίδραση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

Δείγμα	BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.01Ce/0.125g/L HA 1M NH ₃	86±2	0.07±0.002	3.1±0.2
0.01Ce/0.25g/L HA 1M NH ₃	88±2	0.08±0.002	3.5±0.2
0.01Ce/0.5g/L HA 1M NH ₃	102±2	0.10±0.002	3.8±0.2
0.01Ce/1g/L HA 1M NH ₃	107±2	0.09±0.002	3.2±0.2



Σχήμα 4.3.3: Ισόθεμοι μετά από προσρόφηση αζώτου του 0.01Ce /400 °C για διαφορετικές συγκεντρώσεις HA.

Το σχήμα των ισοθέρμων είναι τύπου IV χαρακτηριστικό των μεσοπορωδών υλικών και με βρόχο υστέρησης τύπου H₂ που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Το σχήμα των πόρων δεν διαφοροποιείται με την αλλαγή στην συγκέντρωση του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα και με την αλλαγή στη συγκέντρωση του χουμικού οξέος. Το πλατό στις ισοθέρμους αποδεικνύει ότι οι πόροι των δειγμάτων είναι πραγματικοί μεσοπόροι. Οι συνθέσεις αυτές είχαν επαναλήψιμα αποτελέσματα. Με την αλλαγή των συνθηκών σύνθεσης οι αλλαγές στην επιφάνεια των πορωδών υλικών είναι εμφανείς. Η αραιωμένη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης αυξάνει το εμβαδόν της επιφάνειας όπως και τον όγκο των πόρων ενώ στην περίπτωση που μεταβάλλεται η συγκέντρωση του χουμικού οξέος κυμαίνονται περίπου στα ίδια επίπεδα.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 600 °C και 800 °C το σχήμα των ισοθέρμων τροποποιείται όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.3.4-4.3.5 από τύπου IV σε τύπου II. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την μετατόπιση του μέσου μεγέθους των πόρων των οξειδίων σε μεγαλύτερες τιμές όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.3.6 το οποίο δείχνει την κατανομή του μεγέθους των πόρων για δείγμα του οξειδίου του δημητρίου το οποίο έχει πυρωθεί στους 400 °C και στους 800°C. Η μετατόπιση της ακτίνας των πόρων σε μεγαλύτερες τιμές είναι εμφανής όπως επίσης και η διεύρυνση της κορυφής. Μέχρι τους 400 °C η μεταβολή στη διάμετρο και τον όγκο των πόρων δεν ήταν πολύ μεγάλη. Μετά την πύρωση όμως στους 600 °C η αύξηση στη διάμετρο των πόρων είναι μεγαλύτερη του διπλασίου και συνεπώς αυτό οδηγεί αυτόματα σε μείωση της ειδικής επιφάνειας αφού ισχύει το γεγονός ότι η ειδική επιφάνεια διαφοροποιείται και επηρεάζεται από τη δομή των πόρων δηλαδή του μεγέθους της διαμέτρου των πόρων όπως και του όγκου τους.

Συγκρίνοντας τις τιμές της ειδικής επιφάνειας BET όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.3.3 και 4.3.4 παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ειδική επιφάνεια BET μειώνεται ανεξάρτητα με τις συνθήκες της σύνθεσης και ανεξάρτητα με την συγκέντρωση του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί η πτώση της ειδικής επιφάνειας είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μισή. Το πορώδες των στερεών με την πύρωση αρχίζει να καταστρέφεται γι' αυτό και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνεται όπως επίσης μειώνεται και ο όγκος των πόρων. Είτε αυξάνοντας τη μέση διάμετρο των πόρων είτε μειώνοντας τον όγκο, είτε και τα δύο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.7.

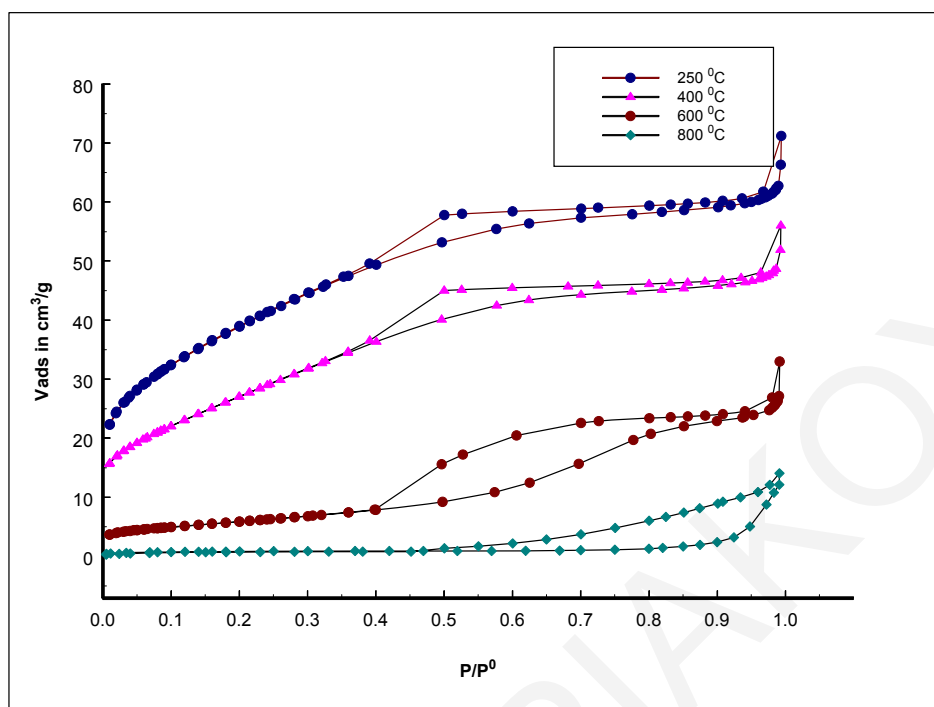
Πριν την πύρωση, τα δείγματα έχουν σχεδόν μηδενική επιφάνεια επιβεβαιώνοντας ότι το χουμικό οξύ όντως ενσωματώνεται στο σύστημα των πόρων του στερεού. Στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν απομακρύνεται και καταλαμβάνει την επιφάνεια μέσα στους πόρους του στερεού άρα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι δρα σαν μήτρα στην

σύνθεση του μεσοπορώδους οξειδίου του δημητρίου. Συνεπώς καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το χουμικό οξύ απομακρύνεται και η επιφάνεια BET φθάνει σε μια βέλτιστη τιμή. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας. Οι ισόθερμες που εξάγονται με την πύρωση και απομάκρυνση του χουμικού οξέος είναι τύπου IV χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών με βρόχο υστέρησης H₂ που αναφέρεται σε πόρους τύπους μελανοδοχείου και απουσία μικροπορώδους, όπως εξάγεται από το t-plot όπως το ίδιο ισχύει και για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες χωρίς την παρουσία HA.

Συγκρίνοντας επίσης το δείγμα με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M που έχει παρασκευασθεί με αλκαλική καταβύθιση αμμωνίας συγκέντρωσης 0.5M βλέπουμε ότι η επιφάνεια είναι ελάχιστα μειωμένη όπως και ο όγκος των πόρων ενώ η μέση διάμετρος των πόρων διατηρείται στα ίδια επίπεδα.

Πίνακας 4.3.3: Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης για τη συγκέντρωση Ce 0.01M στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

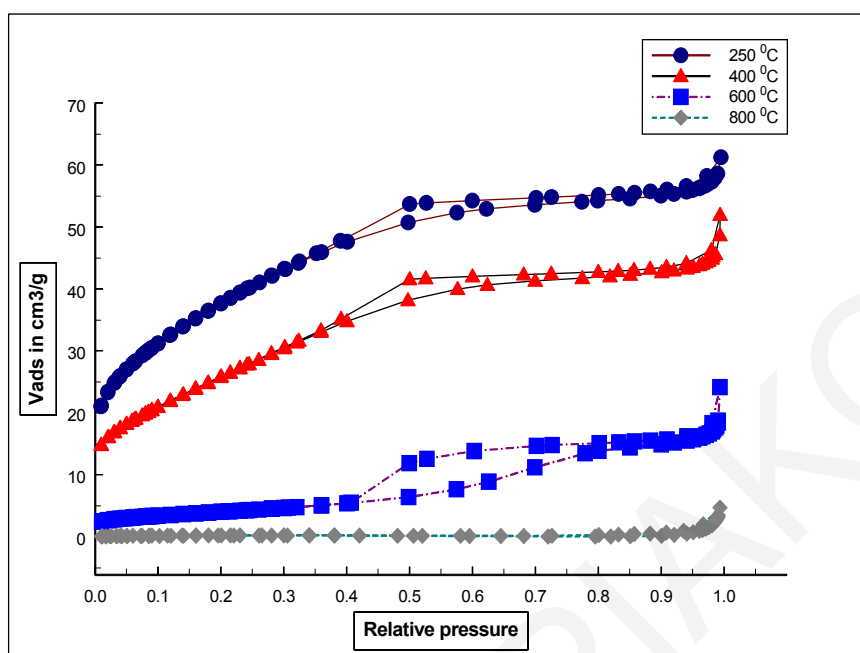
Δείγμα	BET (m²/g)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.01Ce/1g/LHA/0.5M 250 °C NH ₃	139±2	0,096±0.002	2,8±0.2
0.01Ce/1g/LHA/0.5M 400 °C NH ₃	96±2	0.080±0.002	3.1±0.2
0.01Ce/1g/LHA/0.5M 600 °C NH ₃	21±2	0,039±0.002	7,7±0.5
0.01Ce/1g/LHA/0.5M 800 °C NH ₃	3	0.013±0.002	17.8±1.2



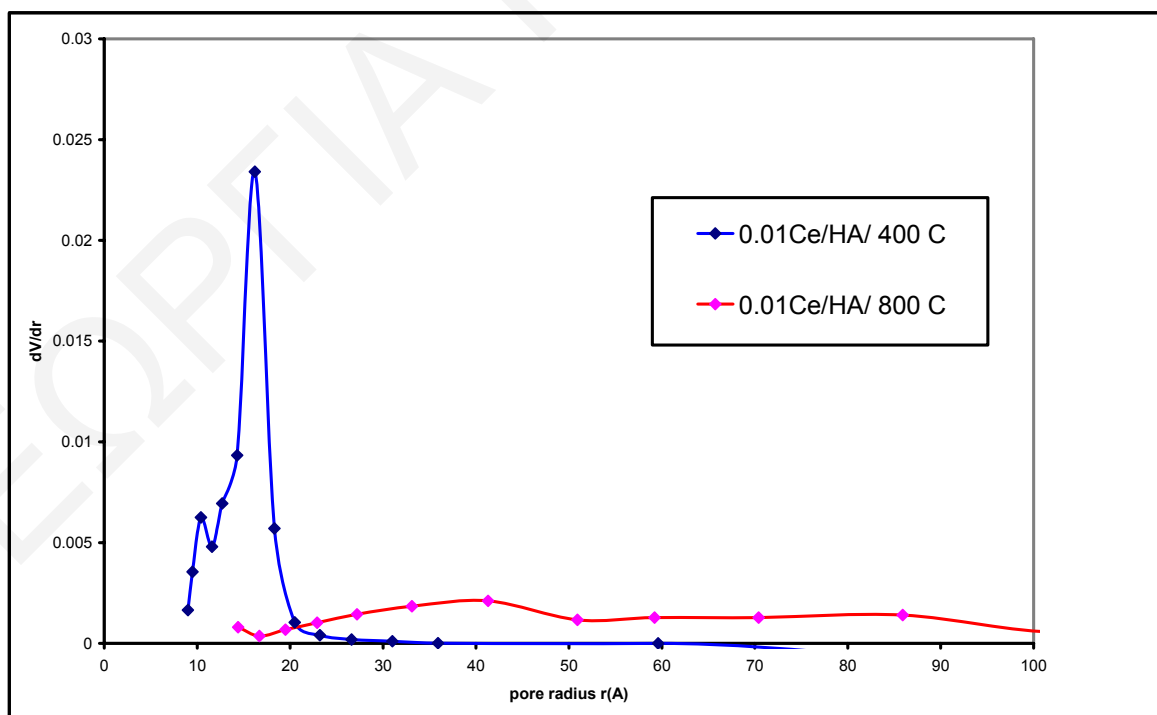
Σχήμα 4.3.4: Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα $0.01\text{CeO}_2/\text{LHA}/\text{NH}_3 0.5\text{M}$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης.

Πίνακας 4.3.4.: Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης για τη συγκέντρωση $\text{Ce} = 0.005\text{M}$ στις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών.

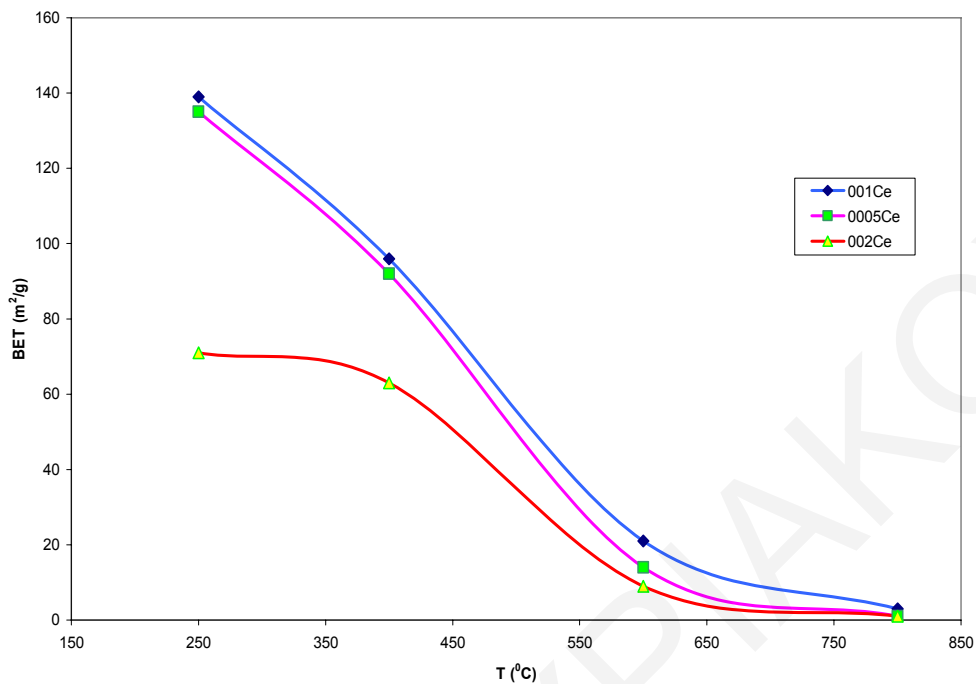
Δείγμα	BET (m^2/g)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.005Ce/1g/LHA/1M 250 °C NH ₃	135±2	0.089±0.002	2,7±0.2
0.005Ce/1g/LHA/1M 400 °C NH ₃	92±2	0.070±0.002	3.1±0.2
0.005Ce/1g/LHA/1M 600 °C NH ₃	14±1	0.027±0.002	7,6±0.5
0.005Ce/1g/LHA/1M 800 °C NH ₃	1	0.004±0.002	17.2±1.2



Σχήμα 4.3.5: Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα $0.005\text{CeO}_2/\text{HA}/\text{NH}_3\text{IM}$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης.

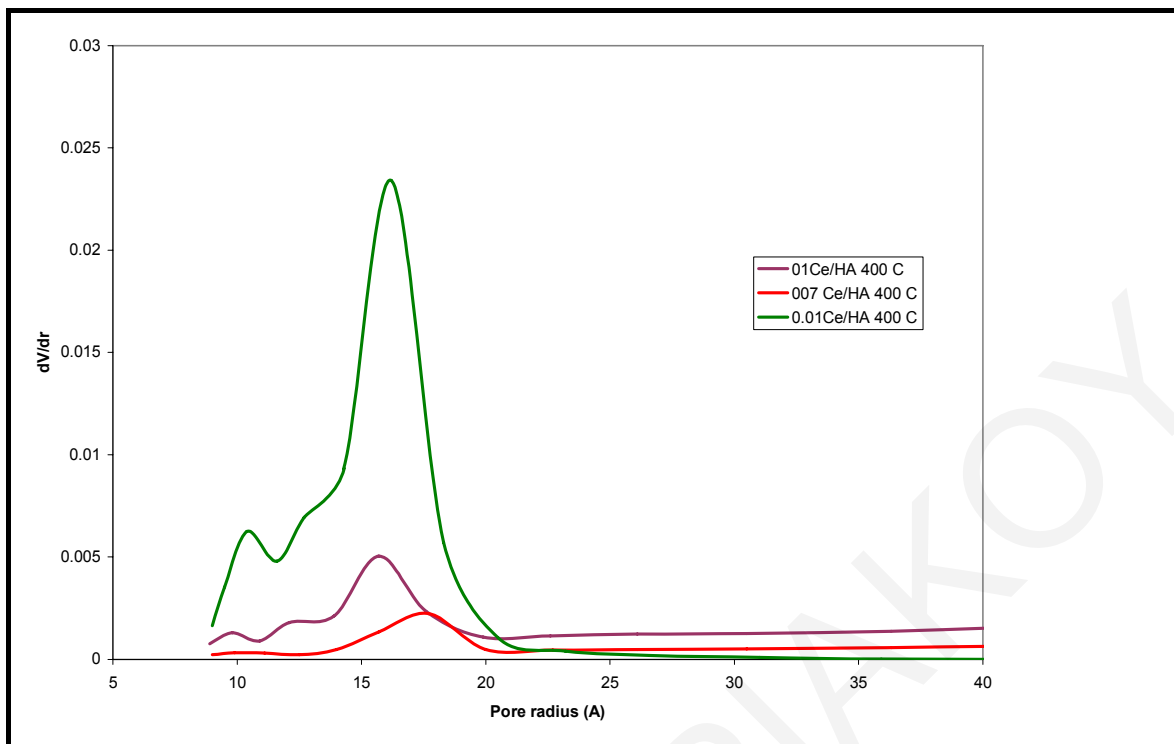


Σχήμα 4.3.6: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για το υλικό $0.01\text{Ce}/\text{HA}$ μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και $800\text{ }^\circ\text{C}$.

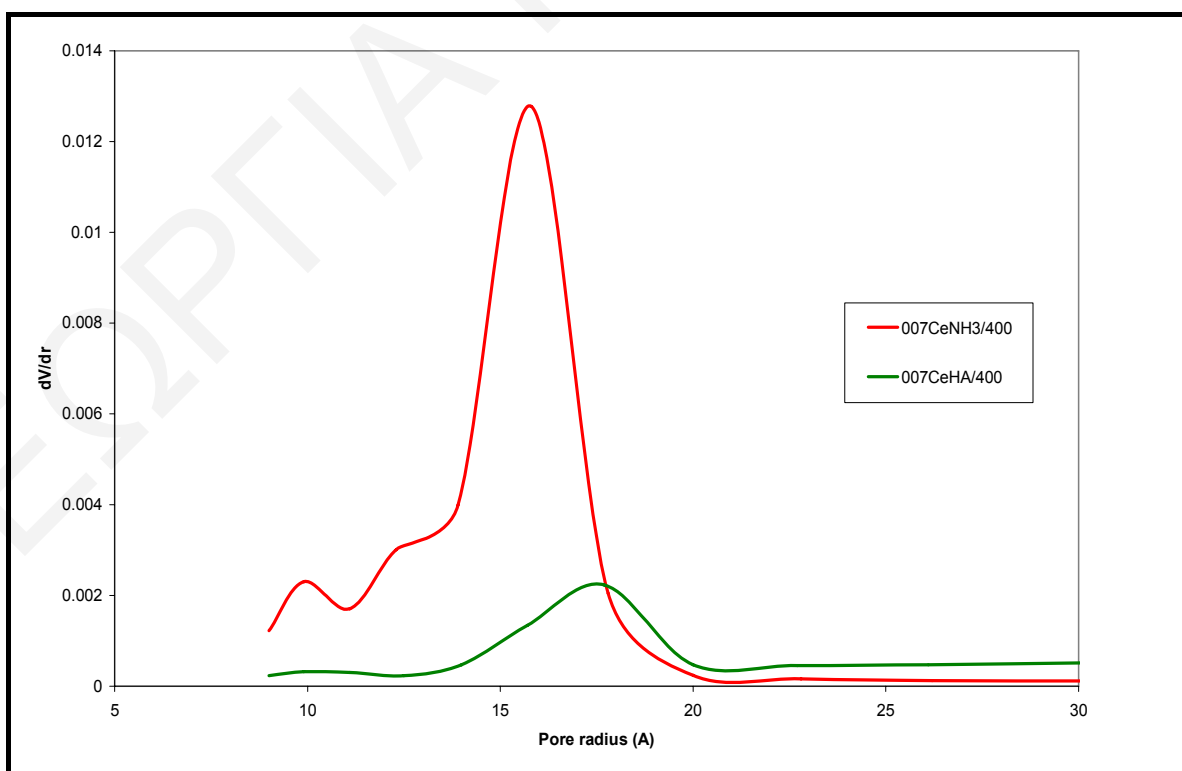


Σχήμα 4.3.7: Μεταβολή της επιφάνειας BET σε σχέση με τη αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης.

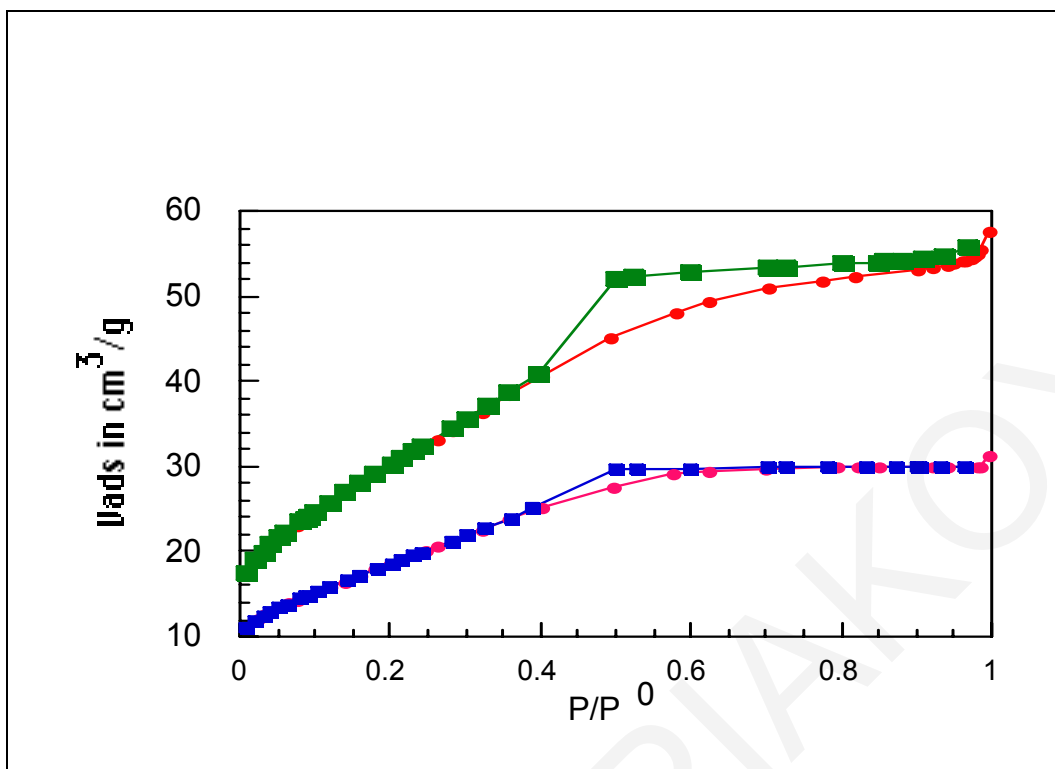
Το Σχήμα 4.3.8 παρουσιάζει τις κατανομές της ακτίνας των πόρων για δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί διαφοροποιώντας τη συγκέντρωση του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα. Όπως φαίνεται από την κατανομή του μεγέθους της διαμέτρου των πόρων τα υλικά που παρασκευάζονται με την προσθήκη χουμικού οξέος είναι μεσοπορώδη (2-50 nm). Η αύξηση της διαμέτρου των πόρων μειώνει την ειδική επιφάνεια BET σε συδυασμό όπως αναφέρθηκε προηγουμένως με την μεταβολή του όγκου των πόρων. Στο Σχήμα 4.3.9 φαίνεται η σύγκριση της κατανομής της ακτίνας των πόρων για δείγμα οξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί στην παρουσία χουμικού οξέος με δείγμα καθαρού οξειδίου του δημητρίου το οποίο έχει παρασκευασθεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης. Η μέση ακτίνα των πόρων στο δείγμα με το χουμικό οξύ φαίνεται να είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές.



Σχήμα 4.3.8: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα υλικά 0.1,0.07,0.01Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 °C



Σχήμα 4.3.9: Κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα υλικά 0.07Ce/HA και 0.07Ce/NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C



Σχήμα 4.3.10: Ισοθέρμοι προσρόφησης οξειδίου του δημητρίου παρουσία και μη HA, μετά από πύρωση στους 400 °C.

Η σύγκριση δύο αντίστοιχων ισοθερμών με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης Ce(IV) 0.01M μετά από πύρωση στους 400 °C όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.10 δείχνει τις διαφορές στις ισοθέρμους μετά την ένταξη του HA στο πλέγμα όταν τα δείγματα έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης. Η ένταξη του HA στο στερεό πλέγμα κατά την διάρκεια της καταβύθισης οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των πόρων χωρίς αλλαγή στο σχήμα τους και σε σημαντική αύξηση της επιφάνειας. Ακόμα ο βρόχος υστέρησης που δημιουργείται είναι μεγαλύτερος από το αντίστοιχο δείγμα του οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκε με αμμωνία και επεκτείνεται μέχρι την πίεση κορεσμού. Αυτό υποδεικνύει ότι τα συσσωματώματα που δημιουργούνται με την ένταξη του HA είναι πιο χαλαρά. Η μεγάλη κλίση της ισοθέρμου στην πολυστρωματική περιοχή δείχνει ότι υπάρχει πολυστρωματική προσρόφηση αερίου πριν την τριχοειδή συμπύκνωση.

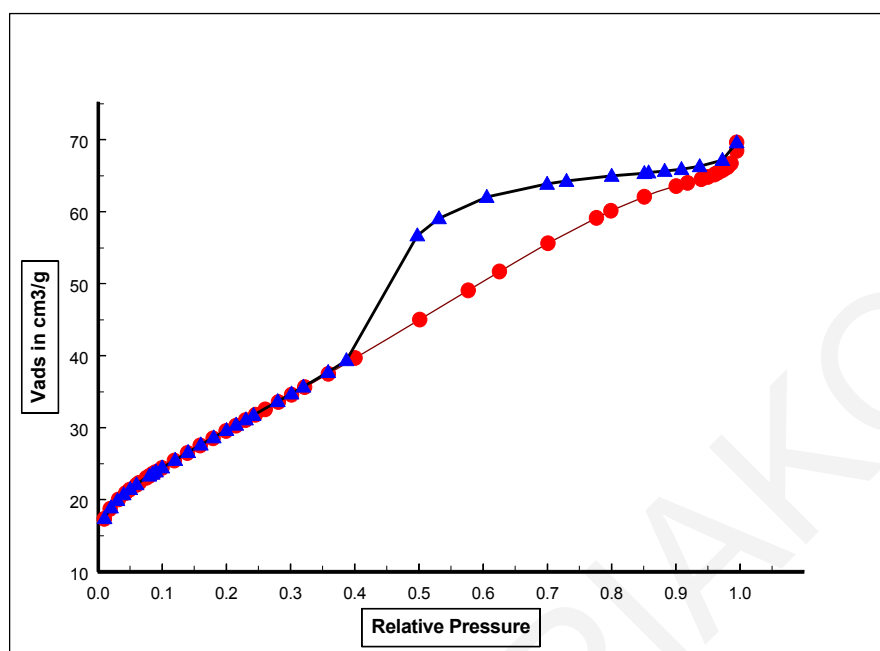
Η μέθοδος σύνθεσης είναι ακόμα ένας παράγοντας που έχει μελετηθεί. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 4.3.5 τα δείγματα έχουν παρασκευασθεί με διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης και είναι αξιοσημείωτη η δραματική αλλαγή στην επιφάνεια. Αντί της αλκαλικής καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος. Χρησιμοποιήθηκε χουμικό οξύ πολύ μεγαλύτερης συγκέντρωσης και πυκνή αμμωνία μέχρι να γίνει το pH του διαλύματος ίσο με 11.5 ενώ στις προηγούμενες συνθέσεις το pH του διαλύματος ήταν περίπου 10.0. Ακολουθώντας το διάλυμα πριν την φυγοκέντρωση

παρέμεινε για χρονικό διάστημα κάποιων μερών σε αυτόκλειστο δοχείο το οποίο βρισκόταν σε θερμαινόμενο φούρνο στους 373 K κάτω από σταθερή πίεση. Οι επιφάνειες που λαμβάνονται στην περίπτωση της υδροθερμικής μεθόδου φαίνεται ότι είναι πολύ μεγαλύτερες αλλά δεν εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης όπως στις προηγούμενες συνθέσεις που έγιναν με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης.

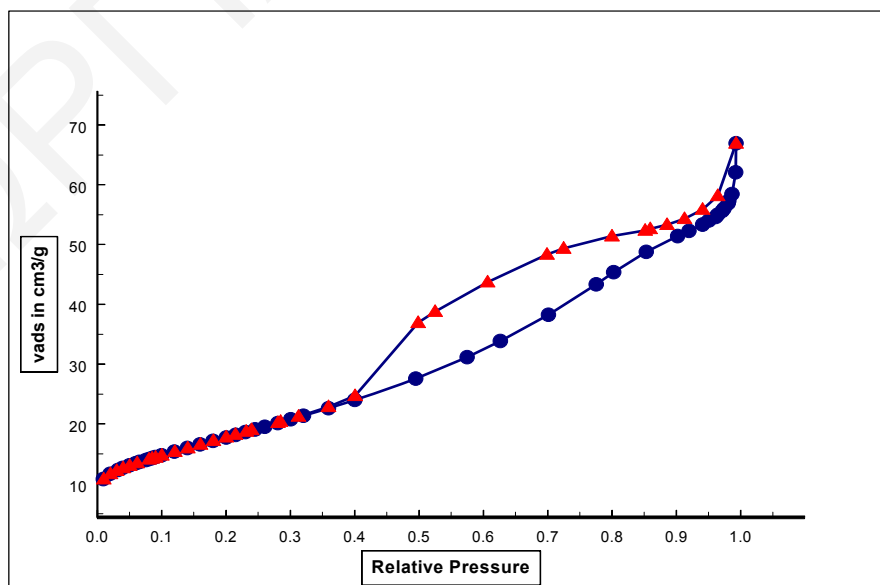
Συγκρίνοντας με τις ισοθέρμους των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.11 αυτό που παρατηρείται είναι ότι το σχήμα της ισοθέρμου τροποποιείται. Ο βρόχος υστέρησης είναι πολύ πιο μεγάλος από αυτόν των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την μέθοδο της καταβύθισης αλλά είναι τύπου H_2 που αντιστοιχεί και πάλι σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Συγκρίνοντας την ειδική επιφάνεια δύο δειγμάτων με συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης ίση με 0.1 που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης αυτό που παρατηρείται είναι ότι παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($116 \text{ m}^2/\text{g}$ σε σχέση με $14 \text{ m}^2/\text{g}$) το δείγμα που έχει παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο. Είναι γνωστό ότι κατά τη διάρκεια της καταβύθισης τα μόρια του νερού γεμίζουν τους πόρους ώστε να δημιουργηθούν τα ένυδρα οξείδια των μετάλλων [5]. Στο στάδιο της ξήρανσης η τριχοειδής πίεση στη διεπιφάνεια υγρού-ατμού παράγει τάση στο οξείδιο του μετάλλου εμποδίζοντας έτσι την κατάρρευση του δικτύου των πόρων αλλά σαν συνέπεια μειώνεται η επιφάνεια.

Με την υδροθερμική μέθοδο αυτό που συμβαίνει είναι ότι μειώνεται ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων. Αφού όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι επιφάνειες προσροφούν μόρια νερού, κατά συνέπεια δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ κοντινών μορίων όπου οδηγούν στη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια της ξήρανσης και της πύρωσης. Η υδροθερμική μέθοδος στη θερμοκρασία βρασμού είναι αποτελεσματική επειδή αφυδατώνει την επιφάνεια από το προσροφημένα μόρια νερού και κατά συνέπεια μειώνει τους δεσμούς υδρογόνου αφήνοντας λιγότερα συσσωματώματα στο οξείδιο του δημητρίου.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν διαλύτης η αιθανόλη και η μεθανόλη το σχήμα της ισοθέρμου τροποποιείται και από τύπου IV γίνεται συνδυασμός τύπου II και IV [70] όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.12. Η μέση διάμετρος των πόρων είναι κατά πολύ αυξημένη κάτι που οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας αν συγκριθεί με τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί προηγουμένως.



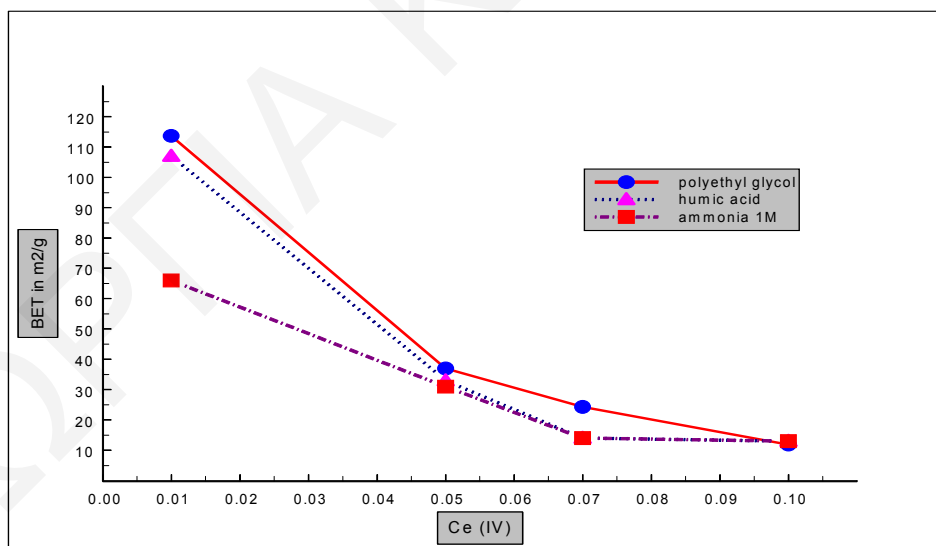
Σχήμα 4.3.11: Ισόθερμος προσρόφησης του CeO_2 (0.1Ce) στην παρουσία HA, μετά από πύρωση στους $400\ ^\circ C$ το οποίο έχει παρασκευασθεί με τη υδροθερμική μέθοδο.



Σχήμα 4.3.12: Ισόθερμος $0.01Ce/1g/100\ ml\ HA\ 50\% EtOH$

Πίνακας 4.3.5.: Επίδραση της μεθόδου και των συνθηκών σύνθεσης

Δείγμα	BET (m²/g)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
0.01Ce/1g/L HA 20% EtOH	65±2	0.18±0.02	11.4±0.8
0.01Ce/1g/L HA 20% MeOH	48±2	0.08±0.002	6.6±0.5
0.01Ce/1g/100 ml HA 50% EtOH	63±2	0,09±0.002	5,7±0.5
0.01Ce/1g/100 ml HA 50% MeOH	88±2	0,10±0.02	8,2±0.5
0.1Ce/1g/100ml HA 16M NH ₃ *	105±2	0.10±0.02	3.8±0.3
0.01Ce/1g/100ml HA 16M NH ₃ *	150±2	0.13±0.02	4.5±0.3



Σχήμα 4.3.13: Σύγκριση επιφανειών BET σε σχέση με την αυξανόμενη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία HA, πολυαιθυλενογλυκόλης και αμμωνίας 1M.

Συγκρίνοντας και τις τρεις σειρές δειγμάτων που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα παρατηρούμε όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.13 ότι τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί

στην παρουσία της πολυαιθυλενογλυκόλης έχουν σαφώς αυξημένη επιφάνεια συγκρινόμενα με τα δείγματα με αμμωνία και περίπου ίδια με αυτά που έχουν παρασκευαστεί στην παρουσία χουμικού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης και αραιής αμμωνίας. Η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για όλα τα παραπάνω δείγματα ενώ ο όγκος των πόρων για τα δείγματα με μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσιάζεται αυξημένος. Για την σύνθεση των δειγμάτων αυτών δεν έχει χρησιμοποιηθεί πυκνή αμμωνία για την ρύθμιση του pH και γήρανση στους 373 K σε αυτόκλειστο δοχείο, κάτι που ίσως θα οδηγούσε σε αύξηση της επιφάνειας όπως στο HA.

Πριν από την μέτρηση της επιφάνειας μετά από προσρόφηση αζώτου το χουμικό οξύ και τα πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί, απομακρύνονται μετά από πύρωση σε διάφορες θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.3.13 τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί στην παρουσία του χουμικού οξέος διατηρούν ψηλότερες επιφάνειες από τα καθαρά οξειδία του δημητρίου ακόμα και μετά την πύρωση σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες. Αυτό δεν οφείλεται στην παρουσία του χουμικού οξέος αφού αυτό έχει αφαιρεθεί, αλλά στην επίδραση που είχε στην χημεία της επιφάνειας του οξειδίου. Το οξείδιο του δημητρίου που παρασκευάζεται στην παρουσία του HA έχει ένα αριθμό Ce-O ομάδων στην επιφάνεια και τα τοιχώματα των πόρων. Η παρουσία τους εμποδίζει την κατάρρευση της επιφάνειας μετά την πύρωση σε ψηλές θερμοκρασίες.

Αποτελέσματα Φασματοφωτομετρικών Αναλύσεων

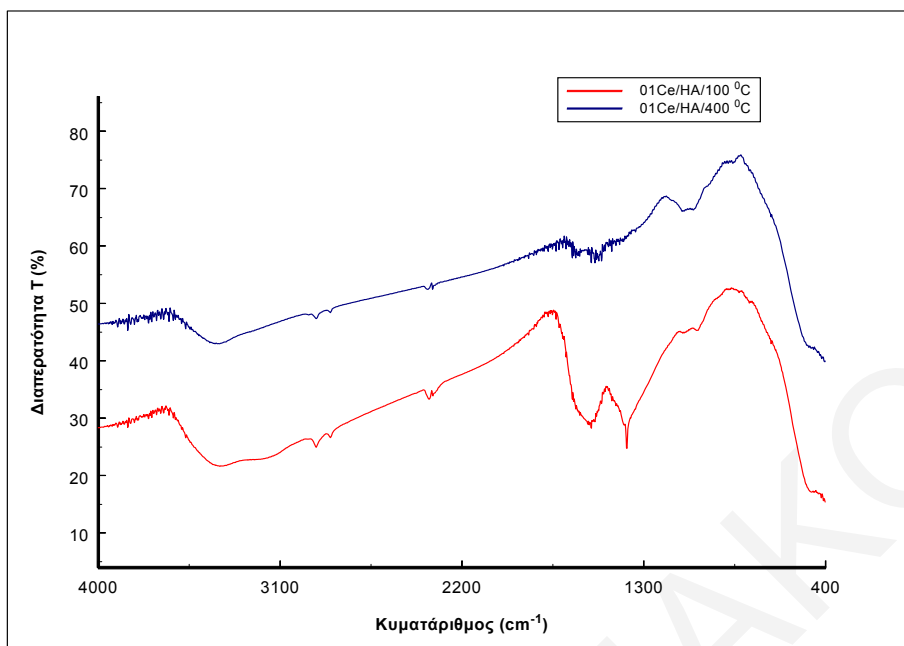
Τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία παρασκευάστηκαν με χουμικό οξύ με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου απεικονίζονται στα Σχήματα 4.3.14-4.3.18. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης. Οι μετρήσεις αυτές συγκρίθηκαν και με δείγματα καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Στον Πίνακα 4.3.6 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του χουμικού οξέος.

Ένα πλεονέκτημα που διαφαίνεται από τα υπέρυθρα φάσματα είναι ότι επιβεβαιώνουν την ολοκληρωτική απομάκρυνση της οργανικής μήτρας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης ($400 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Σύγκριση φασμάτων FTIR σε δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με και χωρίς χουμικό οξύ είναι πανομοιότυπα με εξαίρεση την στενή κορυφή στους 1380 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε ομάδες Ce-OH και ήταν έντονη στα καθαρά δείγματα του οξειδίου του δημητρίου ενώ αντίθετα στα δείγματα με χουμικό οξύ ήταν πιο ασθενής. Παρομοίως η ζώνη στους 1100 cm^{-1} η οποία σχετίζεται με δονήσεις του

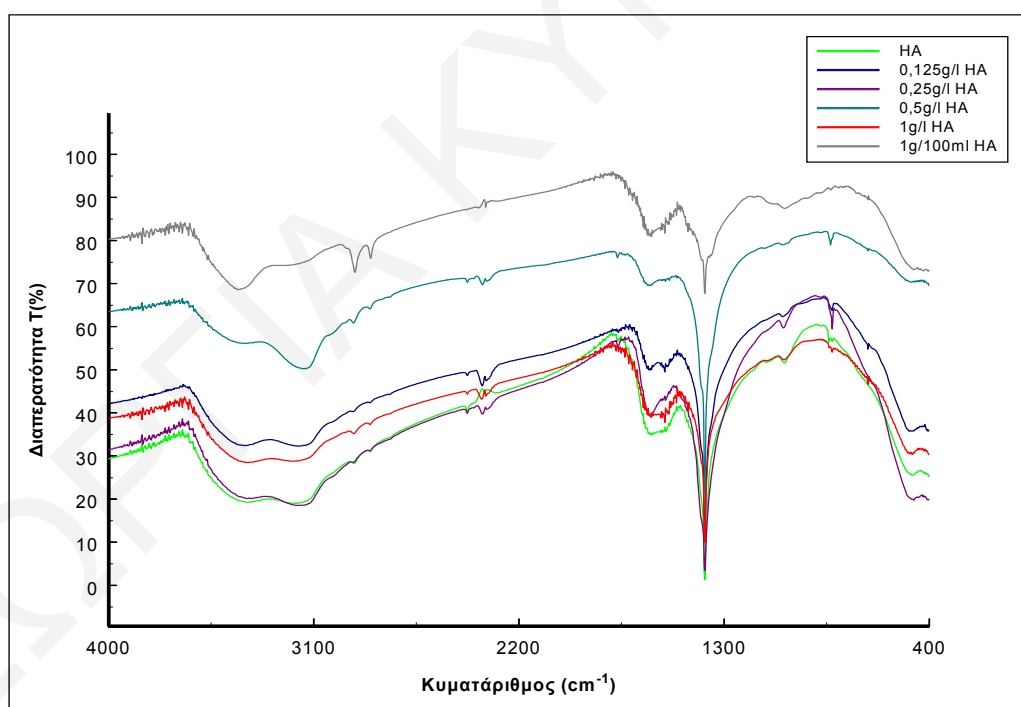
τύπου Ce-O ήταν πιο ασθενής στα δείγματα του οξειδίου δημητρίου χωρίς χουμικό οξύ. Αυτό σε συνδυασμό με την σημαντική επίδραση στην υφή της επιφάνειας που επιτυγχάνεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του χουμικού οξέος και της μείωσης της συγκέντρωσης του δημητρίου οδηγούν στο μηχανισμό δράσης του χουμικού οξέος. Τα ιόντα του δημητρίου στο διάλυμα συμπλοκοποιούνται με τα μόρια χουμικού οξέος σχηματίζοντας γέφυρες Ce-O-Ce και ακολούθως καταβυθίζεται το οξείδιο του δημητρίου. Τα μόρια του χουμικού οξέος συμπεριλαμβάνονται στους αυξανόμενους κρυσταλλίτες, αφήνοντας κενά μετά την απομάκρυνση τους, αφού τα δείγματα πυρωθούν.

Πίνακας 4.3.6: Κορυφές στα φάσματα FTIR που οφείλονται στο HA

Είδος	Κυματάρριθμος cm^{-1}
OH	3400
C-H αρωματικό	3100-3000
C-H αλειφατικό	3000-2850
C=O δόνηση τάσης αλδευδών, κετονών, οξέων	1710
Αμίδια πρωτεϊνών	1650
C-O δόνηση αιθέρων, εστέρων και φαινολών	1230
COO δόνηση τάσης	1532 και 1386
C-O δόνηση τάσης υδρογονανθράκων	1040



Σχήμα 4.3.14 : Φάσματα FTIR με KBr του δείγματος $0,1\text{CeO}_2/\text{HA}$ στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και $400\text{ }^\circ\text{C}$.



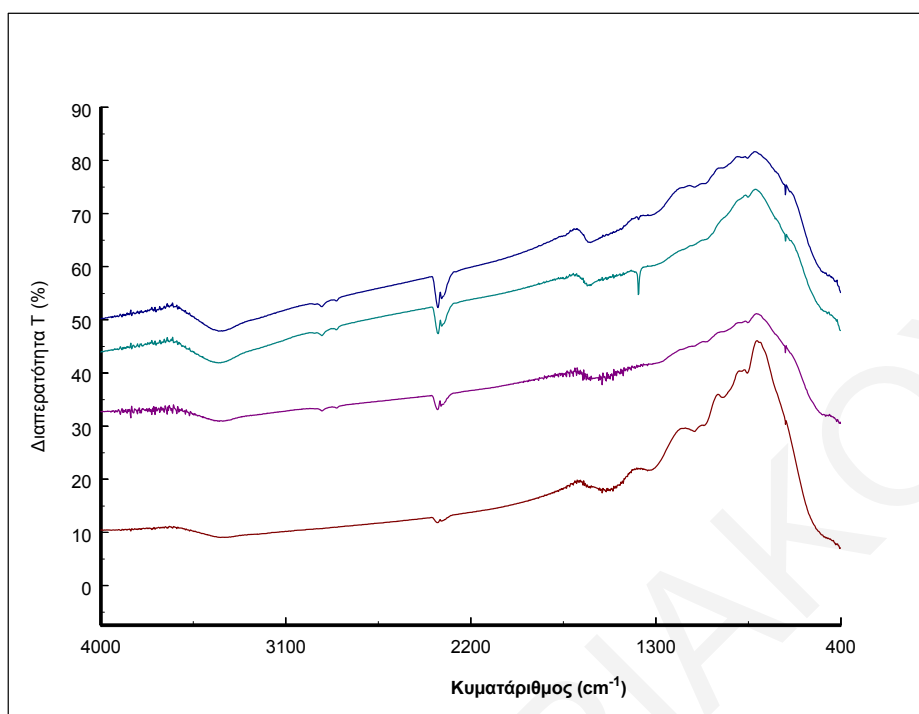
Σχήμα 4.3.15: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA μετά από ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Στο Σχήμα 4.3.14 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR με KBr του δείγματος CeO_2 το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης $0,1\text{M}$ στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και $400\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα. Στα φάσματα υπάρχει μια ζώνη μεταξύ 3000-

3700 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην προσρόφηση νερού στην επιφάνεια του οξειδίου, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 400 $^{\circ}\text{C}$. Οι κορυφές στην περιοχή 3000-3800 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια [12]. Οι μικρές κορυφές γύρω στα 2300 cm^{-1} έχουν συσχετιστεί με την παρουσία ανθρακικών. Αφού τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR, πιθανώς προσρόφησαν CO_2 στην επιφάνεια τους. Η στενή κορυφή γύρω στα 1380 cm^{-1} οφείλεται σε δόνηση Ce-OH της οποίας η ένταση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 $^{\circ}\text{C}$.

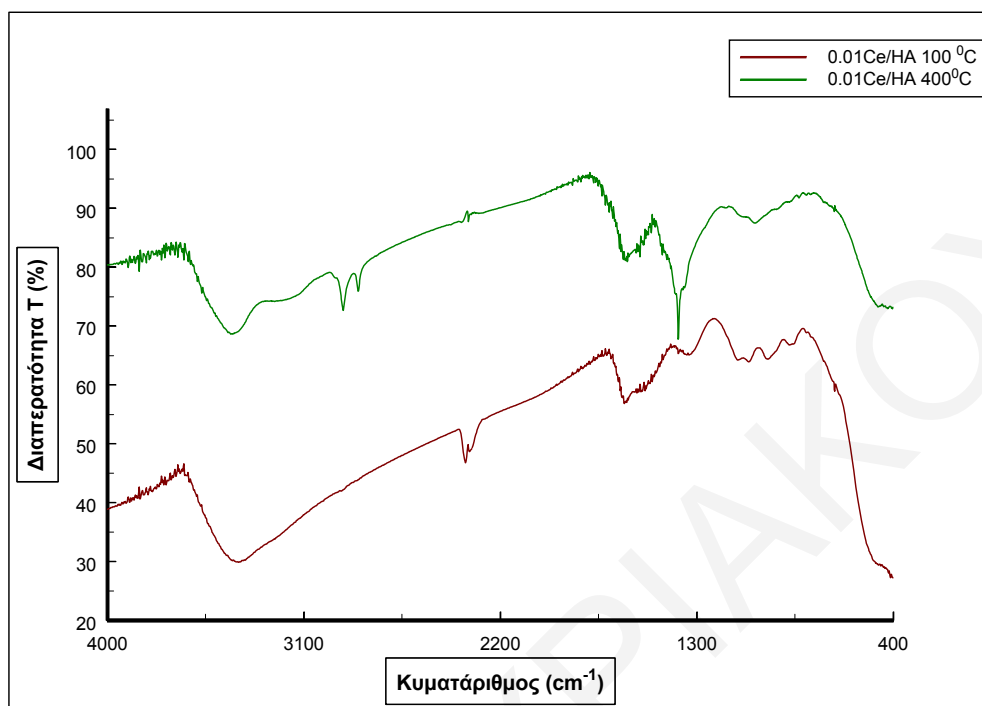
Στο Σχήμα 4.3.15 παρουσιάζονται τα φάσματα των δειγμάτων οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01 M μετά από ξήρανση στους 100 $^{\circ}\text{C}$. Αυτό που διαφοροποιείται σε κάθε δείγμα είναι η συγκέντρωση του χουμικού οξέος. Μελετώντας τα φάσματα αυτά είναι εύκολο να προσέξει κανείς ότι η δομή των στερεών δεν υφίσταται σημαντικές αλλαγές με την αύξηση της περιεκτικότητας του χουμικού οξέος στα δείγματα. Με την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του HA στην περιοχή 1000-1700 cm^{-1} και 3000-3400 cm^{-1} όπως καταγράφονται στον Πίνακα 4.3.6 αποδεικνύεται η ενσωμάτωση του χουμικού οξέος στα δείγματα. Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται η απομάκρυνση του χουμικού οξέος γύρω στους 400 $^{\circ}\text{C}$ κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα υπέρυθρα φάσματα.

Στο Σχήμα 4.3.16 παρουσιάζονται τα φάσματα των οξειδίων του δημητρίου που παρασκευάστηκαν στην παρουσία HA με διαφορετικές συγκεντρώσεις του δημητρίου στην πρόδρομη ένωση με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης. Τα δείγματα είναι όλα πυρωμένα στους 400 $^{\circ}\text{C}$. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η ένταση των κορυφών δεν διαφοροποιείται με την αλλαγή στην συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης. Η ένταση της στενής κορυφής γύρω στα 1380 cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση Ce-OH η οποία παρατηρήθηκε στα μη πυρωμένα δείγματα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 $^{\circ}\text{C}$. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι μετά από την πύρωση των δειγμάτων και σε ψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει μια δραματική μείωση στην ένταση αυτών των κορυφών με αποτέλεσμα να υπάρχουν μόνο οι κορυφές που οφείλονται στην προσρόφηση νερού (3400 cm^{-1}) και ανθρακικών (1500 και 1280 cm^{-1}).



Σχήμα 4.3.16: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA μετά από πύρωση στους 400 °C.

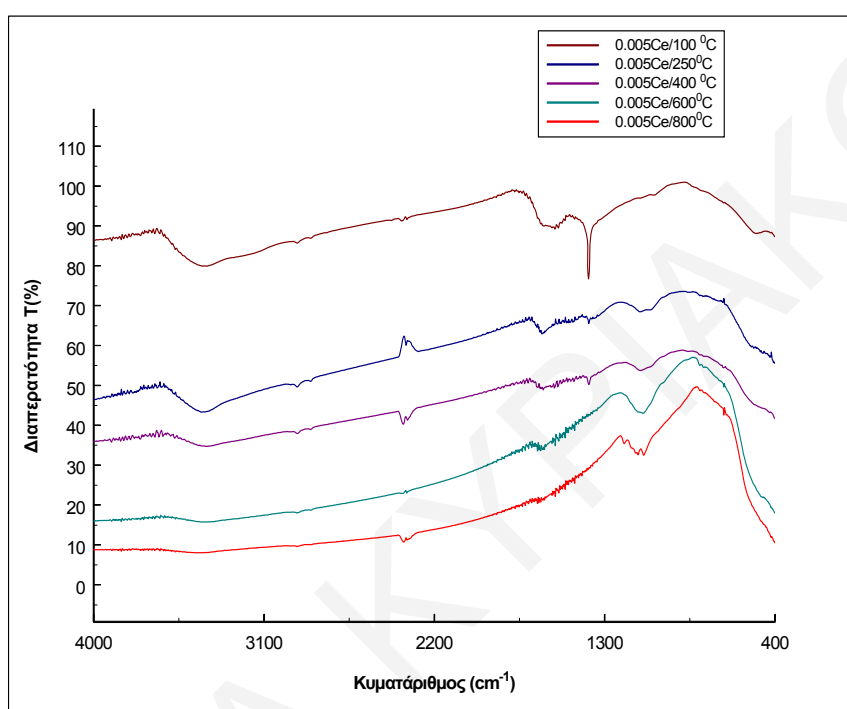
Στο Σχήμα 4.3.17 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR με KBr του δείγματος CeO₂ το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M στους 100 °C και 400 °C αντίστοιχα με την υδροθερμική μέθοδο. Στα φάσματα υπάρχει μια ζώνη μεταξύ 3000-3700 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στην προσρόφηση νερού στην επιφάνεια του οξειδίου, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 400 °C. Οι κορυφές στην περιοχή 3000-3800 cm⁻¹ αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια [12]. Οι μικρές κορυφές γύρω στα 2300 cm⁻¹ έχουν συσχετιστεί με την παρουσία ανθρακικών. Αφού τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR, πιθανώς προσρόφησαν CO₂ στην επιφάνεια τους. Επίσης στο μη πυρωμένο δείγμα οι κορυφές στην περιοχή 3000-3400 cm⁻¹ και 1000-1700 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις των διαφόρων ομάδων που αποτελούν το χουμικό οξύ. Η στενή κορυφή γύρω στα 1380 cm⁻¹ οφείλεται σε δόνηση Ce-OH της οποίας η ένταση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C.



Σχήμα 4.3.17: Φάσματα FTIR με KBr για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με HA συγκέντρωσης 1g/100ml σε αυτόκλειστο δοχείο μετά από πύρωση στους 400 °C και 100 °C.

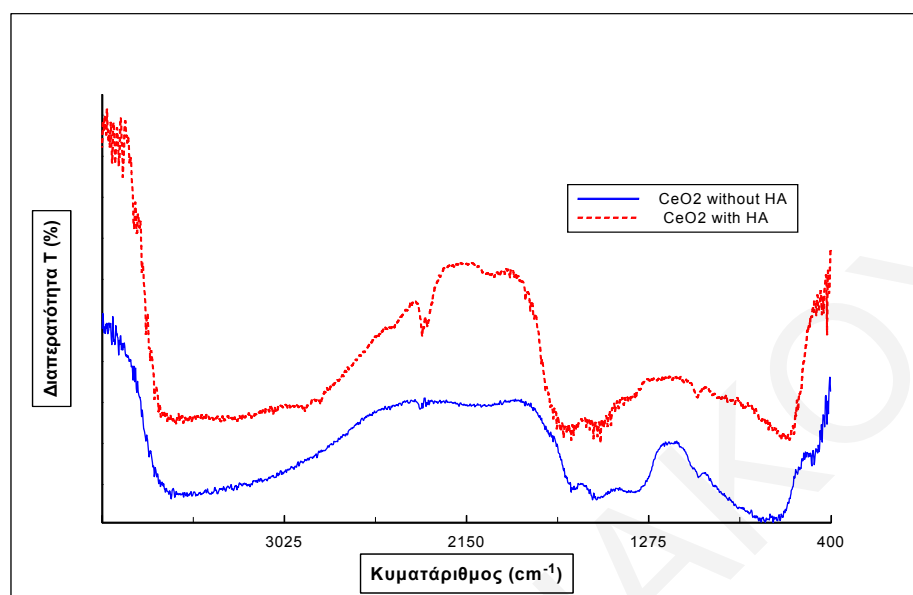
Το Σχήμα 4.3.18 παρουσιάζει τις αλλαγές στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου κατά την διάρκεια της πύρωσης σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι αλλαγές στα φάσματα του οξειδίου επιβεβαιώνουν την ένταξη του χουμικού οξέος κατά την διάρκεια της σύνθεσης και την μετέπειτα απομάκρυνση του με πύρωση σε πιο ψηλές θερμοκρασίες γεγονός που επιβεβαιώνεται από μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης. Μετά την ξήρανση στους 100 °C στο φάσμα υπάρχει μια ζώνη μεταξύ 3000-3700 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην προσρόφηση νερού στην επιφάνεια του οξειδίου η οποία μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Οι κορυφές στην περιοχή 3000-3800 cm^{-1} αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια [12]. Οι μικρές κορυφές γύρω στα 2300 cm^{-1} έχουν συσχετιστεί με την παρουσία ανθρακικών. Αφού τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR, πιθανώς προσρόφησαν CO_2 στην επιφάνεια τους. Οι δονήσεις μεταξύ 1300-1700 cm^{-1} αποδίδονται σε νιτρικά τα οποία βρίσκονται στην πρόδρομη ένωση [16] και σε ανθρακικά τα οποία σχηματίζονται από μόρια CO_2 στην ακόρεστη επιφάνεια CeO_2 [17]. Η κορυφή γύρω στους 1400 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα οφείλεται

σε υπολειμματικά νιτρικά και φυσιοροφημένο CO₂ [17] το οποίο μετά την πύρωση στους 400 °C εξαφανίζεται. Η έντονη κορυφή στους 1380 cm⁻¹ στο μη πυρωμένο δείγμα που εμφανίζεται σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί οφείλεται σε δόνηση Ce-OH. Η δόνηση ψαλιδιού του H-O-H δίνει μια κορυφή στην περιοχή συχνότητας 1630 cm⁻¹ [12]. Οι δύο πιο μικρές ευδιάκριτες κορυφές γύρω στους 2300 cm⁻¹ και στους 1000 cm⁻¹ οφείλονται στην παρουσία ανθρακικών.

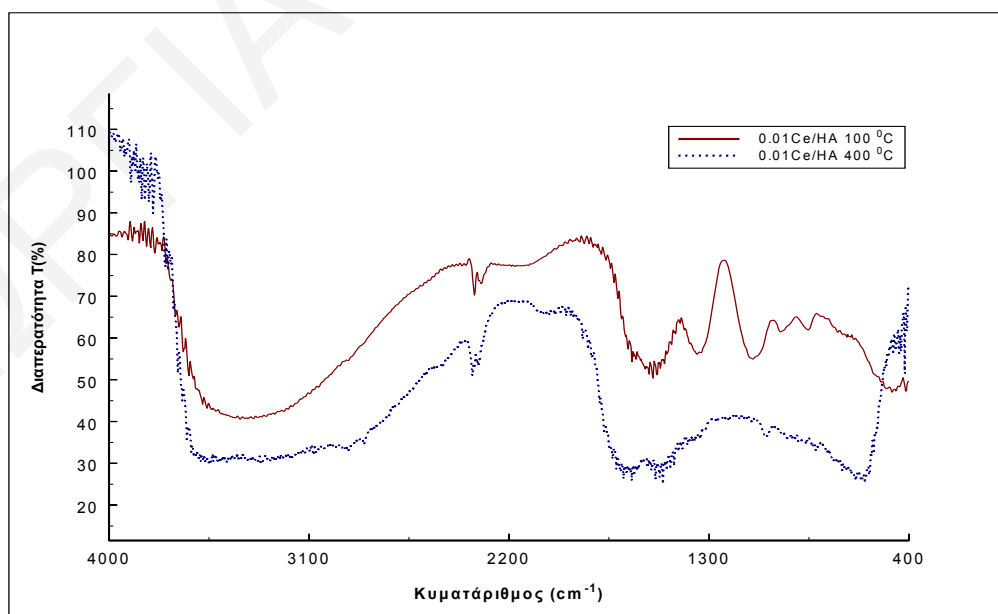


Σχήμα 4.3.18: Φάσμα FTIR με KBr για τα δείγματα 0.005Ce που έχουν παρασκευασθεί με HA σε διάφορες θερμοκρασίες .

Τα ίδια αποτελέσματα επιβεβαιώνονται από τα φάσματα FTIR-DRIFTS των δειγμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.3.19-4.3.20. Στο Σχήμα 4.3.19 συγκρίνεται το φάσμα του πυρωμένου δείγματος CeO₂ το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία HA με καθαρό δείγμα CeO₂ το οποίο έχει παρασκευασθεί με καταβύθιση με αμμωνία. Τα φάσματα είναι πανομοιότυπα εκτός από την κορυφή γύρω στους 2300 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών. Στο Σχήμα 4.3.20 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR-DRIFTS του δείγματος CeO₂/HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M σε θερμοκρασία 100 °C και 400 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται η απομάκρυνση του χουμικού οξέος, από την απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών που οφείλονται σ' αυτό.



Σχήμα 4.3.19: Φάσμα FTIR/DRIFTS για το δείγμα CeO_2 που έχει παρασκευασθεί παρουσία HA και CeO_2/NH_3 .

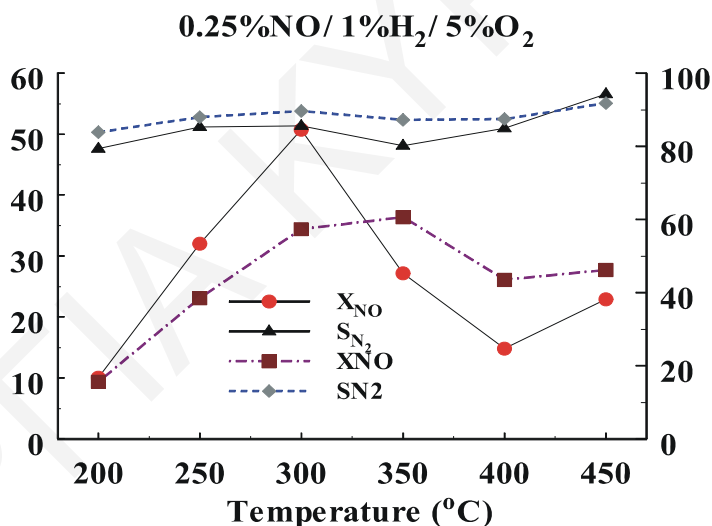


Σχήμα 4.3.20: Φάσμα FTIR/DRIFTS για το δείγμα CeO_2/HA σε $T=100\ ^\circ C$ και $T=400\ ^\circ C$.

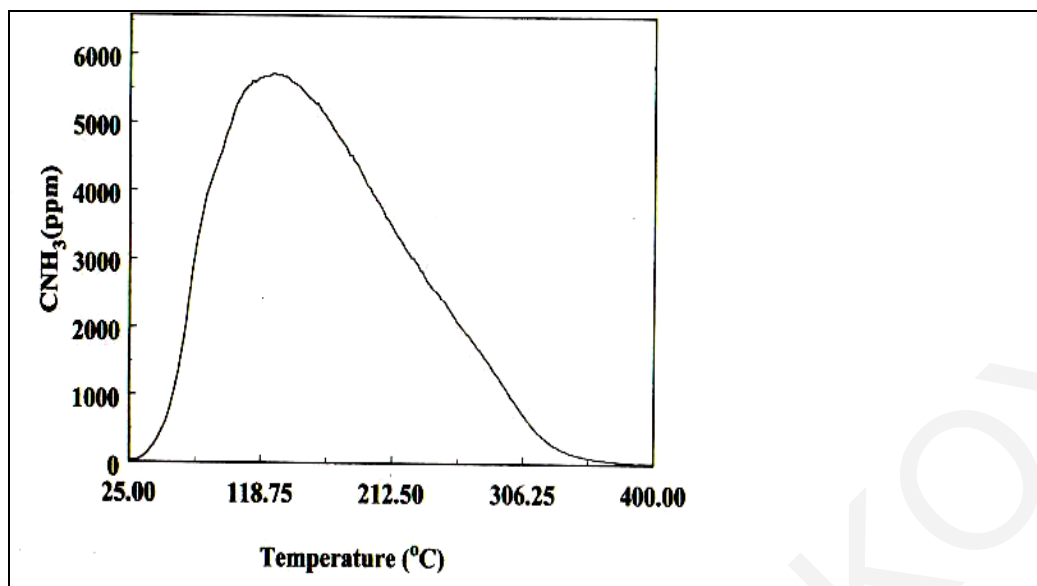
-Καταλυτικές Μετρήσεις

Το Σχήμα 4.3.21 δείχνει τα αποτελέσματα της καταλυτικής μετατροπής NO σε μοριακό άζωτο για ένα δείγμα διοξειδίου του δημητρίου παρασκευασμένο από διάλυμα που περιείχε 0.01M Ce και HA 1g/L μετά από πύρωση στους 400 °C σε σύγκριση με ένα καθαρό δείγμα οξειδίου του δημητρίου. Το καθαρό οξείδιο του δημητρίου έχει μέγιστη μετατροπή NO 35% στους 350 °C και εκλεκτικότητα ως προς άζωτο 90% ενώ το δείγμα που παρασκευάστηκε στην παρουσία του χουμικού οξέος είχε μέγιστη μετατροπή NO 50% στους 300 °C. Η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο παρέμεινε η ίδια.

Το Σχήμα 4.3.22 παρουσιάζει το φάσμα TPD αμμωνίας του δείγματος οξειδίου του δημητρίου το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία HA και έχει χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01 M. Το σύνολο των όξινων κέντρων όπως υπολογίζεται είναι 3,18 mmol/g. Από το εύρος της καμπύλης συμπεραίνεται ότι τα όξινα κέντρα είναι διαφορετικής ισχύος.



Σχήμα 4.3.21: Καταλυτική συμπεριφορά του οξειδίου του δημητρίου που συντέθηκε παρουσία HA, σε σύγκριση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου.



Σχήμα 4.3.22: TPD αμμωνίας στο δείγμα $0.01\text{CeO}_2/\text{HA}$ μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Περιθλαση Ακτίνων-X

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης με περιθλαση ακτίνων X δείχνουν ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν παρουσία του χουμικού οξέος με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης και με την υδροθερμική μέθοδο έχουν όλα την δομή του φθορίτη fcc όπως και τα δείγματα του καθαρού οξειδίου. Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη D έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Scherrer:

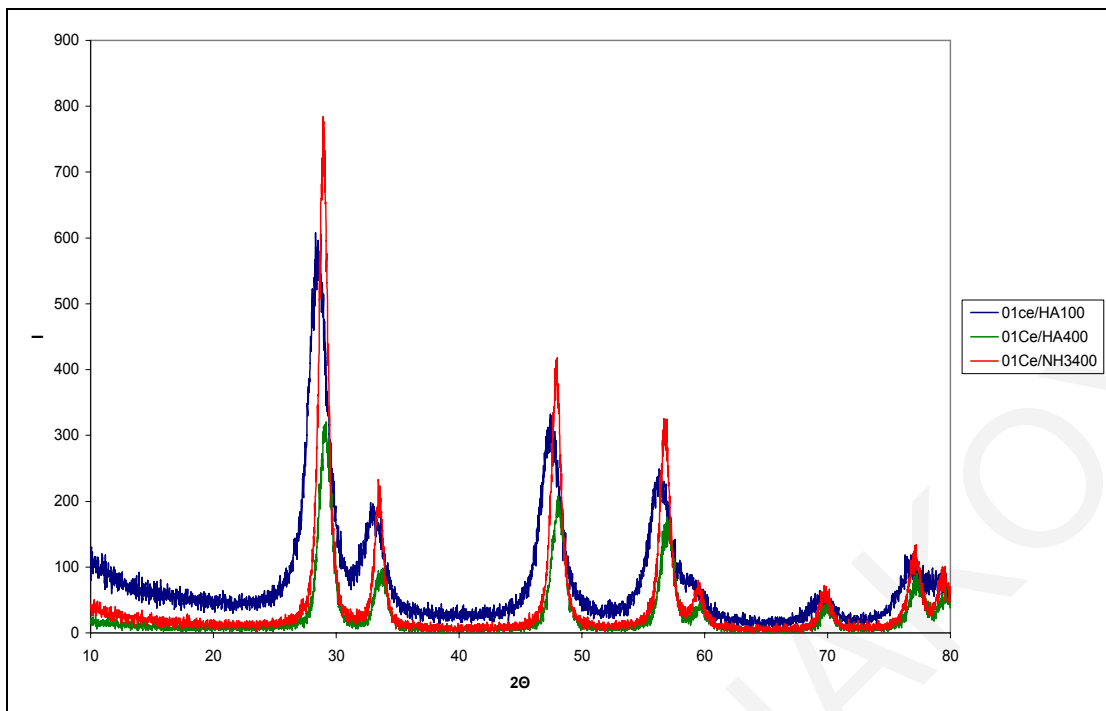
$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, β : το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής 2θ , θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση και K: σταθερά ίση με 0.9. Τα περιθλασογράμματα για τα δείγματα έχουν παρθεί πριν την πύρωση τους (δηλαδή μετά από ξήρανση στους $100\text{ }^\circ\text{C}$) και μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Όπως φαίνεται και στα πιο κάτω Σχήματα (4.3.23,4.3.24), τα περιθλασογράμματα εκτός από κάποια διαφορά στην ένταση των κορυφών είναι ταυτόσημα και δεν παρατηρείται κάποια αισθητή μετατόπιση γι'αυτά που είναι πυρωμένα [87]. Η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης δεν παίζει κάποιο ρόλο. Περιθλαση ακτίνων-X στα δείγματα με χουμικό οξύ μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$, εμφανίζουν μη διευρυμένες κορυφές, και υποδεικνύουν ότι τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και υπάρχει μόνο μια μεσοπορώδης φάση, αυτή του καθαρού διοξειδίου του δημητρίου. Το διοξείδιο του δημητρίου έχει δομή φθορίτη και με την πύρωση, η μόνη

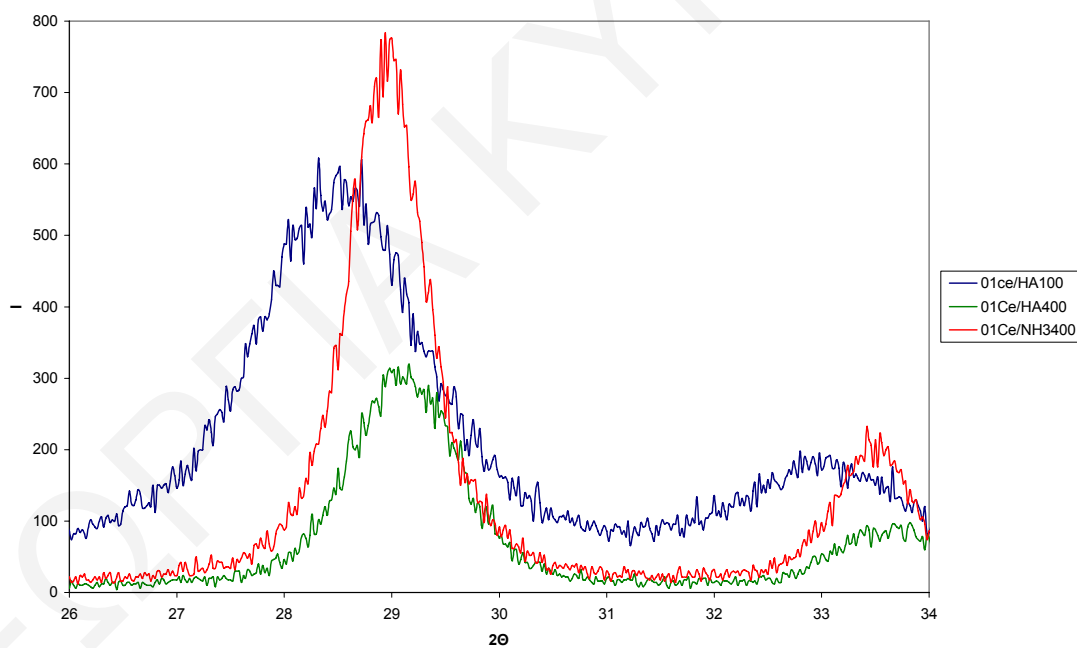
αλλαγή που παρατηρείται στην δομή του φθορίτη, συνδέεται με την αυξημένη τάξη στην δομή και το στενό εύρος των κορυφών.

Τα δείγματα πυρωμένα ή όχι παρουσιάζουν τις κορυφές που αναμένονται για το καθαρό οξείδιο του δημητρίου. Παρόλα αυτά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.23 το μη πυρωμένο δείγμα δημητρίου με χουμικό παρουσιάζει πιο διευρυμένες κορυφές και είναι μετατοπισμένο σε πιο χαμηλές τιμές 2θ σε σχέση με τα πυρωμένα δείγματα δημητρίου με αμμωνία και με χουμικό. Τα φάσματα περίθλασης για τα δείγματα με HA που έχουν παρασκευασθεί με τους διαλύτες αιθανόλη και μεθανόλη δεν διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα φάσματα περίθλασης με HA όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.3.25 και 4.3.26.

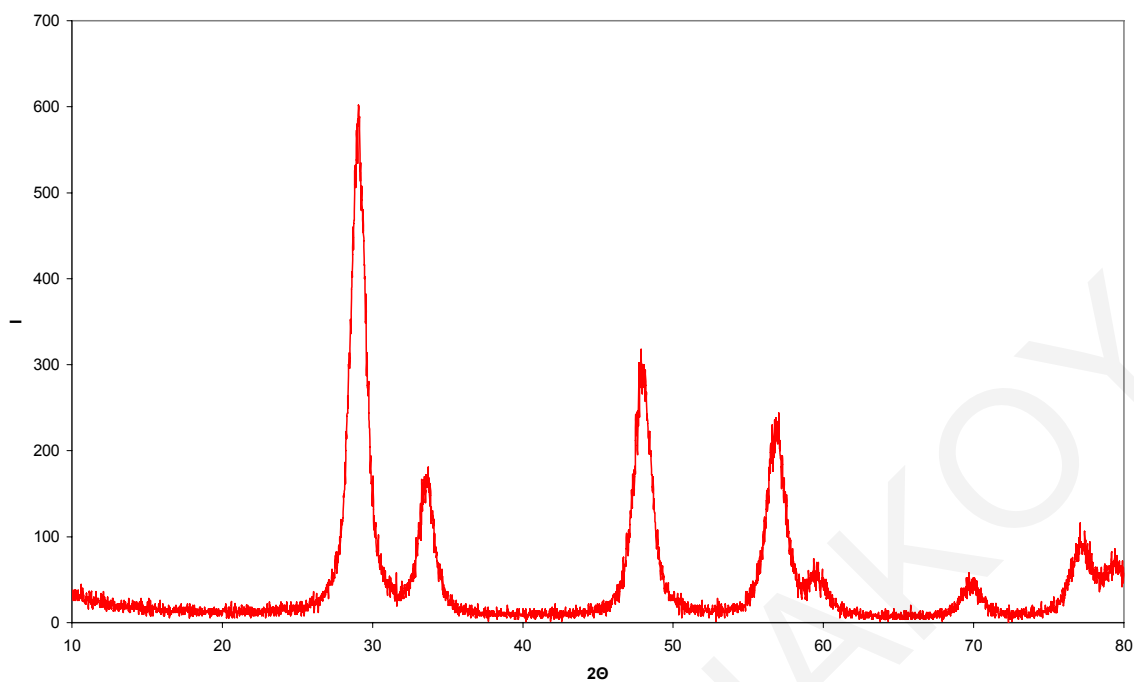
Με αύξηση της θερμοκρασίας στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ αρχίζει η κρυστάλλωση. Τα φάσματα έχουν δείξει μια μόνο φάση και όλες οι περιθλάσεις αντιστοιχούν στο κυβικό οξείδιο του δημητρίου που έχει δομή φθορίτη. Εφαρμόζοντας την εξίσωση Scherrer έχουν υπολογισθεί τα μεγέθη των κρυσταλλιτών και αναγράφονται στον Πίνακα 4.3.7 [24]. Οι υπολογισμένες τιμές του μεγέθους του κρυσταλλιτών για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ και πυρωθεί στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι μειωμένες συγκρινόμενες με τα δείγματα του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με καταβύθιση μόνο με αμμωνία. Συνεπώς, η προσθήκη του HA κατά την διάρκεια της σύνθεσης του CeO_2 παρεμποδίζει τη θερμική συσσωμάτωση και την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων, επομένως ενισχύει τη θερμική σταθερότητα των στερεών που έχουν σχηματιστεί. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ γίνεται συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών CeO_2 με αποτέλεσμα οι κορυφές περίθλασης να γίνονται πιο στενές υποδεικνύοντας την αύξηση των διαστάσεων του σωματιδίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3.27. Αυτό είναι επίσης σε συμφωνία με την μείωση της ειδικής επιφάνειας που παρατηρείται σε ψηλές θερμοκρασίες [25]. Οι στενές κορυφές και η αύξηση της έντασης των κορυφών με την θερμοκρασία υποδεικνύουν μια βελτιστοποίηση στην κρυσταλλικότητα του CeO_2 . Μετά την πύρωση στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ η οργανική ουσία καίεται και το φάσμα περίθλασης γίνεται ταυτόσημο με αυτό του καθαρού οξειδίου του δημητρίου.



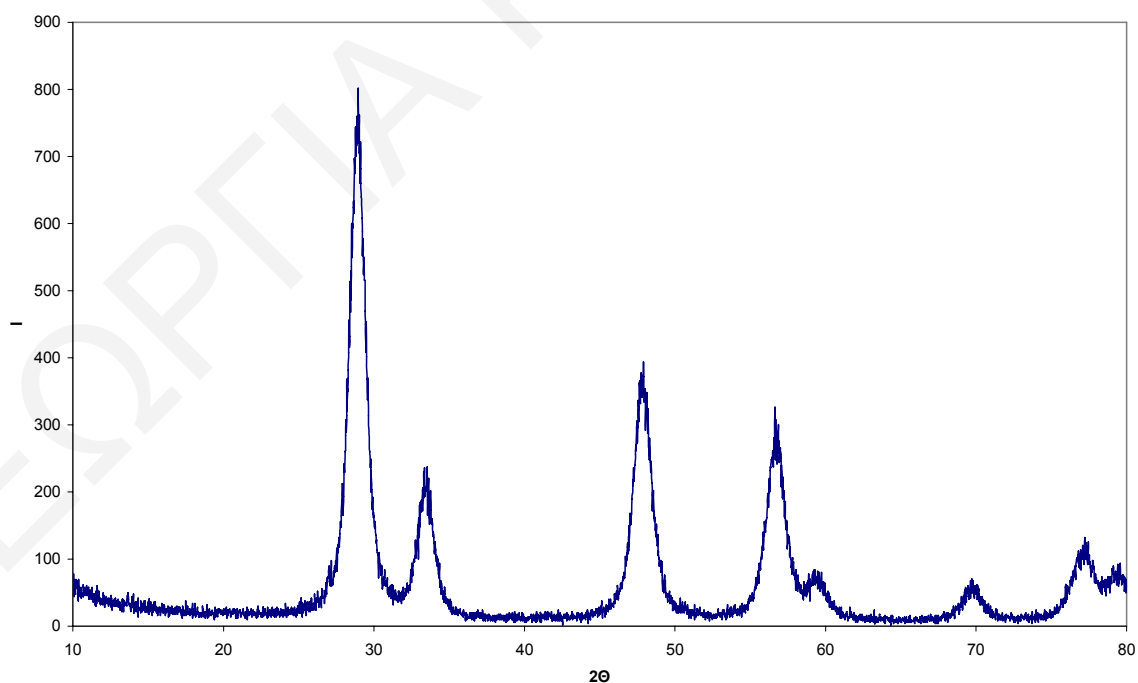
Σχήμα 4.3.23: Περιθλασογράμματα ακτίνων-Χ του $0.1\text{CeO}_2/\text{HA}$ στους 100°C , 400°C και του $0.1\text{Ce}/\text{NH}_3$ μετά από πύρωση στους 400°C .



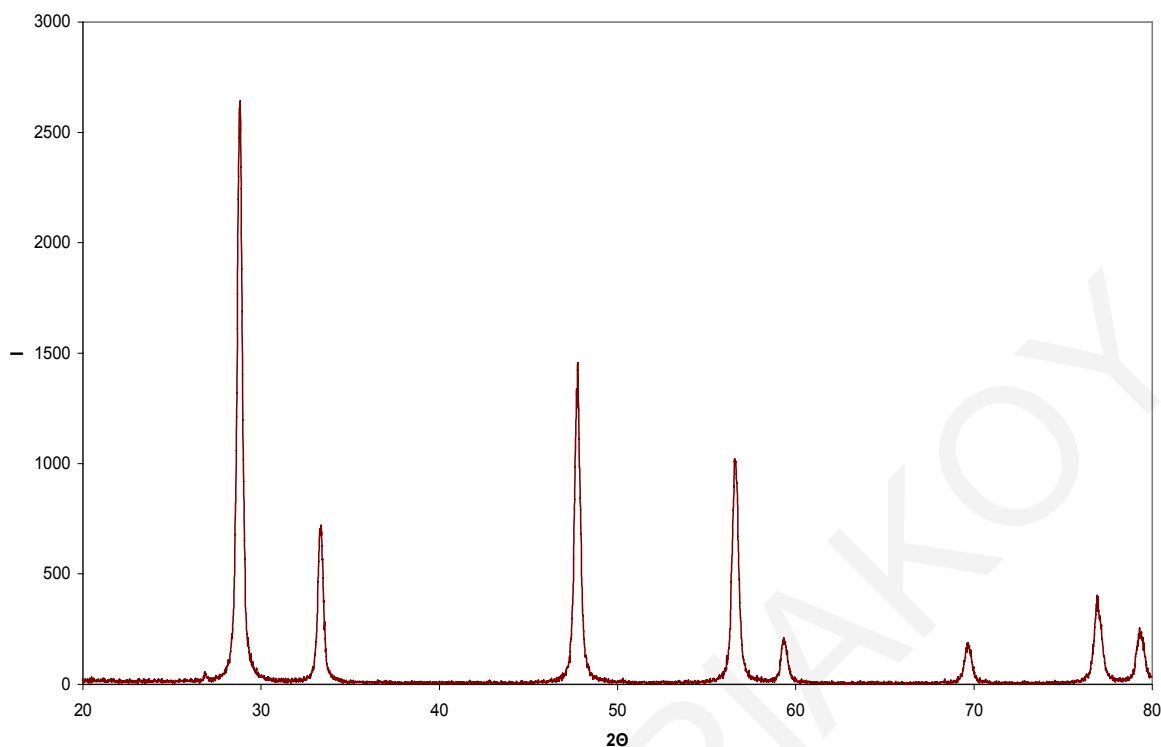
Σχήμα 4.3.24: Μετατόπιση των κορυφών των περιθλασογραμμάτων μετά από πύρωση στους 100° και 400°C .



Σχήμα 4.3.25: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του $0.01\text{CeO}_2/\text{HA}/\text{MeOH}$ μετά από πύρωση του υλικού στους 400°C



Σχήμα 4.3.26: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του $0.01\text{CeO}_2/\text{HA}/\text{EtOH}$ μετά από πύρωση του υλικού στους 400°C



Σχήμα 4.3.27: Περιθλασόγραμμα ακτίνων- X του $0.005\text{CeO}_2/\text{HA}$ μετά από πύρωση του υλικού στους 800°C

Πίνακας 4.3.7: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με HA και NH_3 σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης.

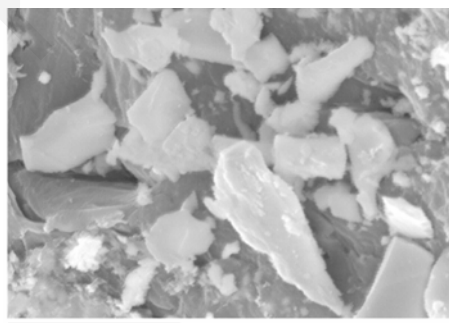
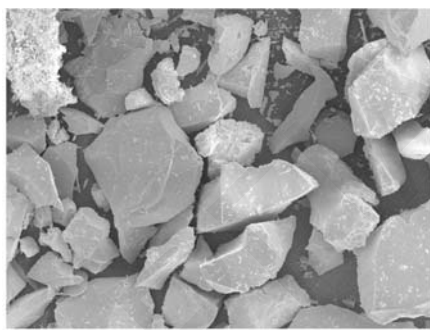
Δείγμα	Θερμοκρασία Πύρωσης $^\circ\text{C}$	Μέγεθος κρυσταλλίτη nm
01Ce/NH_3	400	10
01Ce/HA	100	5
01Ce/HA	400	7
007Ce/NH_3	400	10
0,125Ce/HA	400	6
0.01Ce/HA/MeOH	400	7
0.01Ce/HA/EtOH	400	7
0.005Ce/HA	800	24

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης –Μικροανάλυση ακτίνων-X

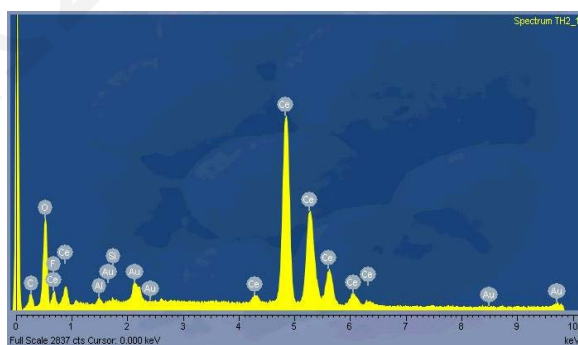
Στα Σχήματα 4.3.28-4.3.29 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγέθυνση, του οξειδίου του δημητρίου μετά από πύρωση στους 400°C το

οποίο έχει συγκαταβυθιστεί με χουμικό οξύ συγκέντρωσης 1g/1000 ml, σε σύγκριση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου. Η αναλογία του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου είναι 0.01, αυτή που παρουσιάζει την μέγιστη επιφάνεια BET. Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης είναι σημειωμένη η περιοχή όπου έγινε η μικροανάλυση ακτίνων-X, και έχει βρεθεί ότι η σύσταση των σωματιδίων των στερεών είναι είναι πρακτικά ανεξάρτητη της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση και γενικά τα στερεά που έχουν παρασκευαστεί έχουν ομοιόμορφη σύσταση. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τα Σχήματα, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος αλλά παρατηρείται μια κατανομή μεγέθους και επίσης η επιφάνεια δεν έχει ομοιογένεια. Εάν συγκριθούν με μη πυρωμένα δείγματα οξειδίου του δημητρίου φαίνεται καθαρά ότι αυτά τα δείγματα είναι πιο κρυσταλλικά.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για τα ίδια δείγματα. Τα δείγματα με χουμικό οξύ μετά από πύρωση στους 400 °C, εμφανίζουν μη διευρυμένες κορυφές, και υποδεικνύουν ότι τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και υπάρχει μόνο μια μεσοπορώδης φάση αυτή του καθαρού διοξειδίου του δημητρίου.

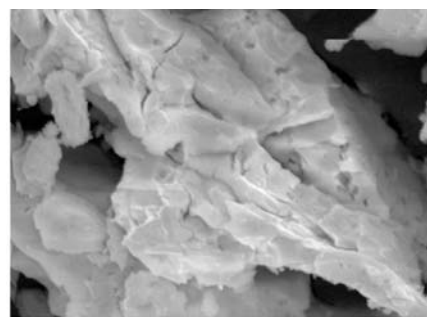
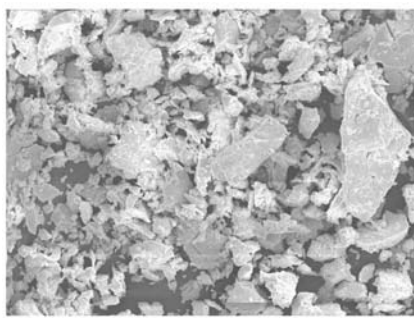


α)

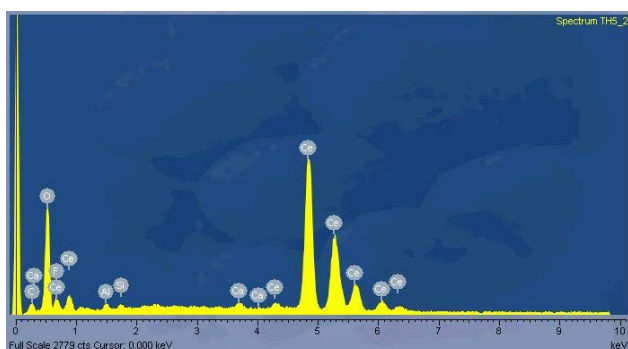


β)

Σχήμα 4.3.28: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X σωματιδίων του 0.01Ce/NH₃-1M/πύρωση 400 °C (β)



α)



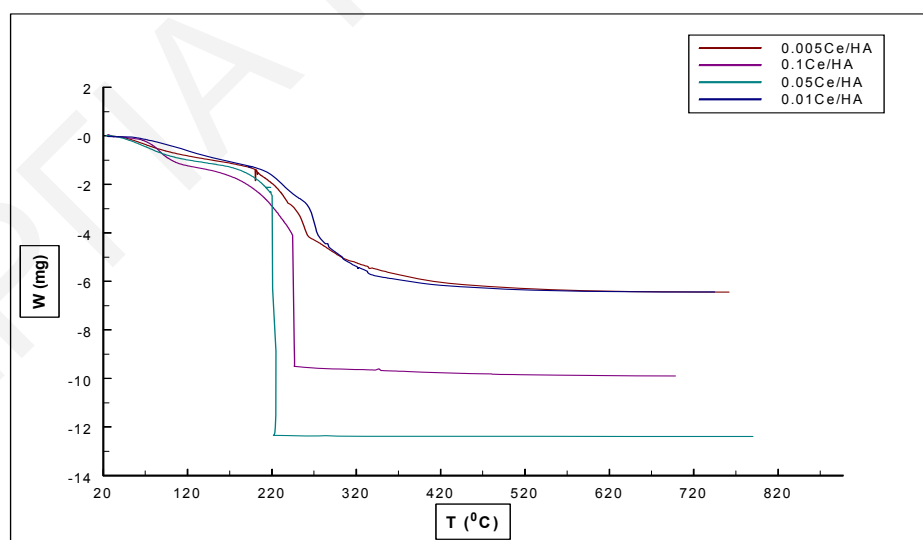
β)

Σχήμα 4.3.29: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X σωματιδίων του 0.01Ce/HA 1g/L/πύρωση 400 °C (β)

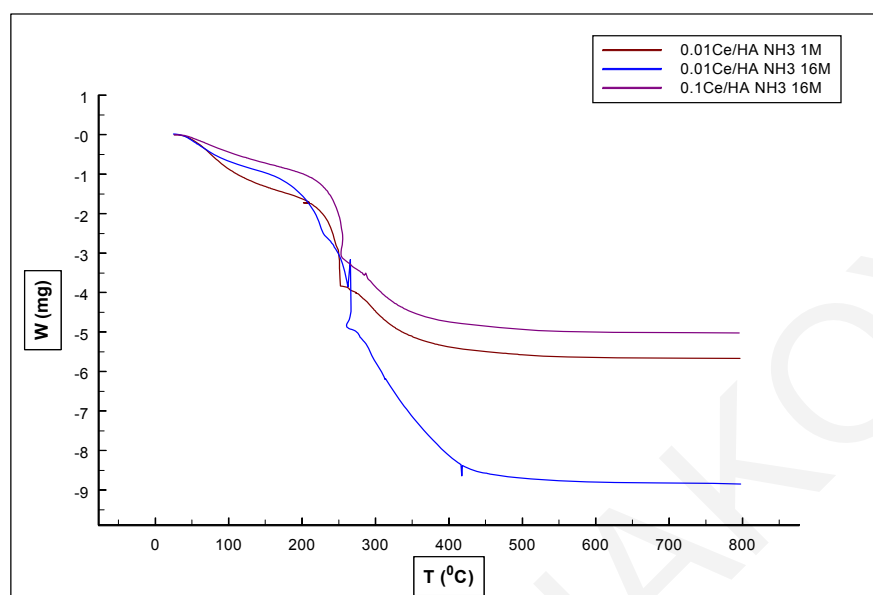
-Θερμοσταθμική Ανάλυση

Στα Σχήματα 4.3.30-4.3.31 παρουσιάζονται τα θερμοσταθμικά διαγράμματα των οξειδίων του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του χουμικού οξέος με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης και την υδροθερμική μέθοδο. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό 10 °C/min και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το εύρος της θερμοκρασίας ρυθμίστηκε από τους 25 °C μέχρι τους 800 °C. Βάση των αποτελεσμάτων της θερμοσταθμικής ανάλυσης τα δείγματα χάνουν σταδιακά βάρος μέχρι τους 400 °C. Μετά τους 400 °C οι απώλειες βάρους είναι μηδαμινές και στο θερμοσταθμικό διάγραμμα παρατηρείται ένα πλατό, γεγονός που δείχνει ότι τα οξείδια αρχίζουν να έχουν μια σταθερή κρυσταλλική δομή. Στην περίπτωση που τα δείγματα έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης το ποσοστό απώλειας βάρους κυμαίνεται από 27% - 60% του αρχικού βάρους, ενώ στην περίπτωση που τα δείγματα έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο το ποσοστό απώλειας βάρους κυμαίνεται από 15% - 40% του αρχικού.

Στα θερμοσταθμικά διαγράμματα παρατηρούνται δύο στάδια απώλειας βάρους. Στο πρώτο στάδιο ($T < 150$ °C) η απώλεια βάρους οφείλεται στην εκρόφηση του προσροφημένου νερού από την επιφάνεια όπως επίσης και των οργανικών διαλυτών και της αμμωνίας. Το δεύτερο στάδιο, το οποίο είναι στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 150 °C και 400 °C είναι το στάδιο όπου ο ρυθμός απώλειας βάρους είναι μεγαλύτερος διότι γίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση του χουμικού οξέος. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται και από τα υπέρυθρα φάσματα FTIR. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται και από τα φάσματα FTIR. Σε θερμοκρασία 100 °C το φάσμα IR αποτελείται από κορυφές που οφείλονται σε επιφανειακά υδροξύλια (3900 cm^{-1} και 3500 cm^{-1}) όπως και κορυφές στην περιοχή (1700 και 1300 cm^{-1}) οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του νερού. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η αρχική απώλεια βάρους στο θερμοσταθμικό διάγραμμα οφείλεται στην εκρόφηση νερού όπως επίσης και της αμμωνίας. Είναι επίσης πιθανή η δημιουργία κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, του ένυδρου υδροξειδίου $\text{Ce}(\text{OH})_x^{(4-x)} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Η αποσύνθεση του υδροξειδίου συνήθως γίνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-300 °C. Έτσι οι μεγαλύτερες απώλειες βάρους στο θερμοσταθμικό διάγραμμα αφεύονται στην απομάκρυνση του χουμικού οξέος και στην αποσύνθεση του ένυδρου υδροξειδίου [20].



Σχήμα 4.3.30: Θερμοσταθμική Ανάλυση των δειγμάτων CeO_2/HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης= 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης.



Σχήμα 4.3.31: Θερμοσταθμική Ανάλυση των δειγμάτων CeO_2/HA με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης= 0,01, 0,1, τα οποία παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο.

4.4 Ca/CeO₂/ Χουμικό οξύ (HA)

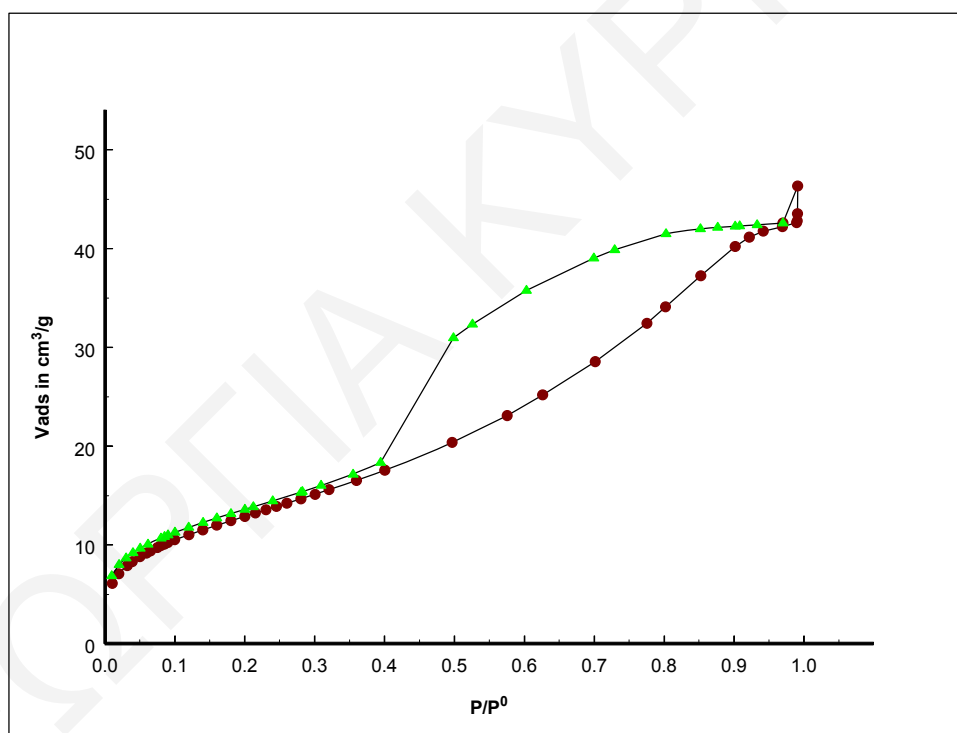
Με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δειγμάτων CeO_2 που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του χουμικού οξέος, σαν επόμενο βήμα έχει μελετηθεί η επίδραση της ένταξης του μεταλλοκατιόντος ασβεστίου [71-72,84] στο πλέγμα στην παρουσία της οργανικής μήτρας και έχει συγκριθεί με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια $Ca/CeO_2/NH_3$. Συγκεκριμένα για την παρασκευή των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μέθοδοι σύνθεσης που αναφέρονται στην παρούσα ερευνητική εργασία δηλαδή η αλκαλική συγκαταβύθιση [76] και η υδροθερμική μέθοδος για σκοπούς σύγκρισης. Στην υδροθερμική μέθοδο χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο όπως αναφέρθηκε προηγουμένως δηλαδή η αντίδραση διεξήχθη κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

•Χαρακτηρισμός

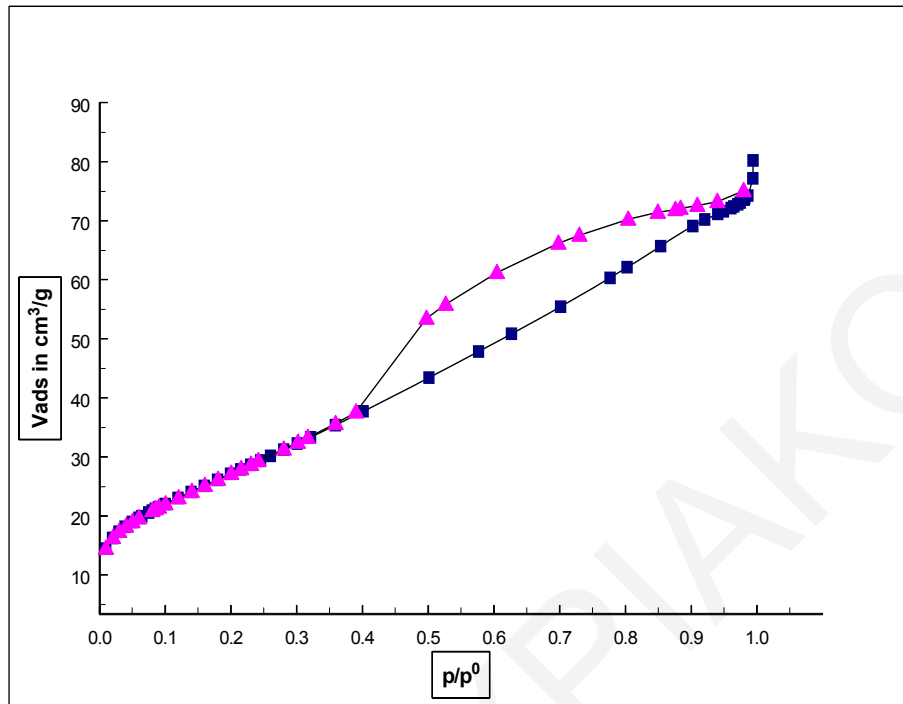
- Ειδική επιφάνεια BET

Ακολουθήθηκαν οι ίδιες συνθήκες απαέρωσης και μέτρησης όπως και στα προηγούμενα δείγματα. Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει ν'αναφερθεί ότι το δείγμα π.χ (s)20%Ca- CeO_2 και γενικά όλα τα δείγματα στα οποία θα γίνεται αναφορά και έχουν μπροστά τον δείκτη s διαφέρει από το δείγμα 20%Ca- CeO_2 όσον αφορά την μέθοδο

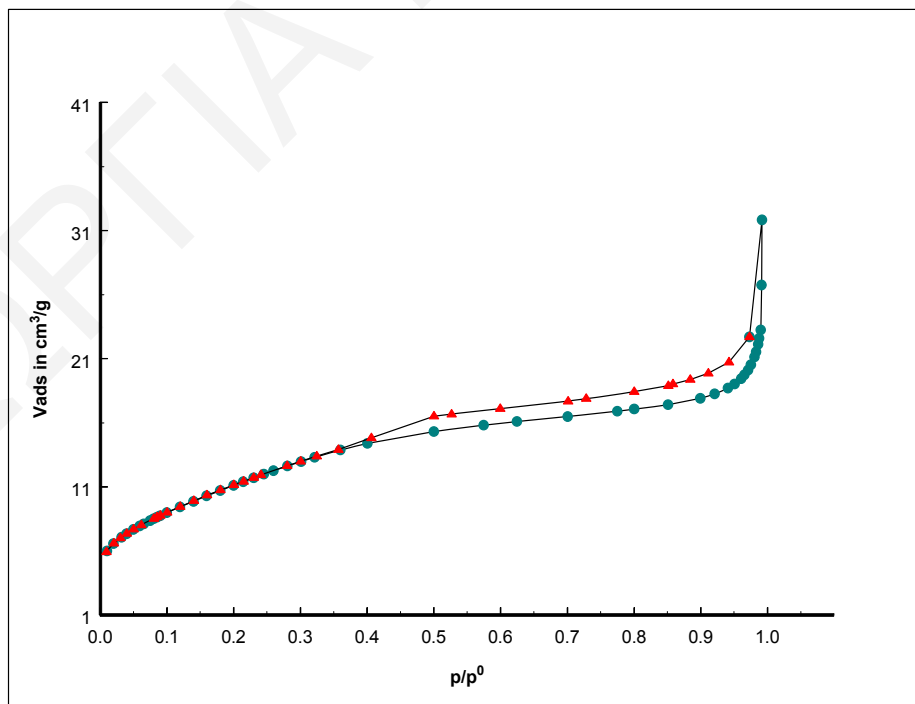
σύνθεσης. Ο δείκτης s χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ότι το δείγμα έχει παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.4.1-4.4.6. Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [4] οι ισόθερμοι για τα καθαρά δείγματα που έχουν πυρωθεί στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών με βρόχο υστέρησης. Υπάρχει κλίση των ισοθέρων στην πολυστρωματική περιοχή που υποδηλώνει ότι γίνεται τριχοειδής συμπύκνωση στους πόρους. Η απουσία θετικής αποτέμνουσας όπως εξάγεται από το t-plot αποδεικνύει την απουσία του μικροπορώδους όπως επίσης και η χαμηλή τιμή της σταθεράς c . Αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί είναι μεσοπορώδη διότι η μέση διάμετρος των πόρων είναι μεταξύ 2 και 50 nm σύμφωνα με την κατάταξη της IUPAC. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.1.



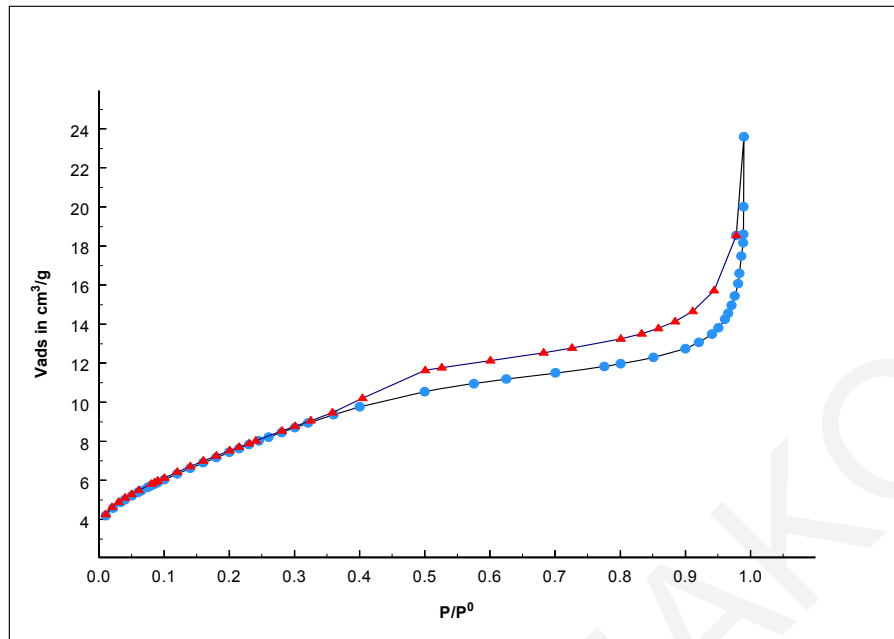
Σχήμα 4.4.1: Ισόθερμος υλικού 20% CaO/80CeO₂ μετά από ξήρανση στους 100⁰C



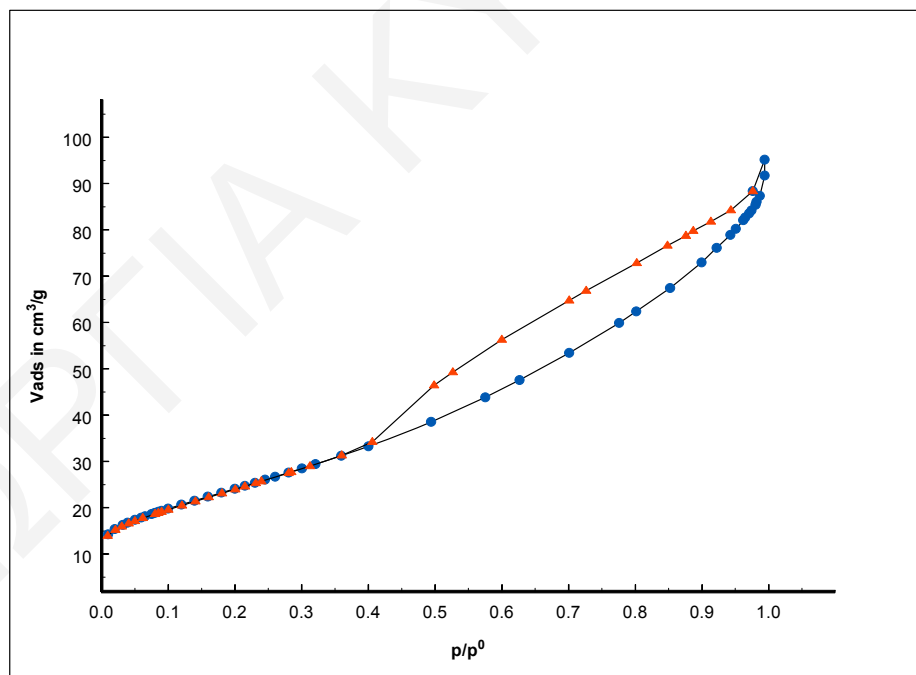
Σχήμα 4.4.2: Ισόθερμος υλικού 20% CaO/80CeO₂ μετά από πύρωση στους 400⁰C



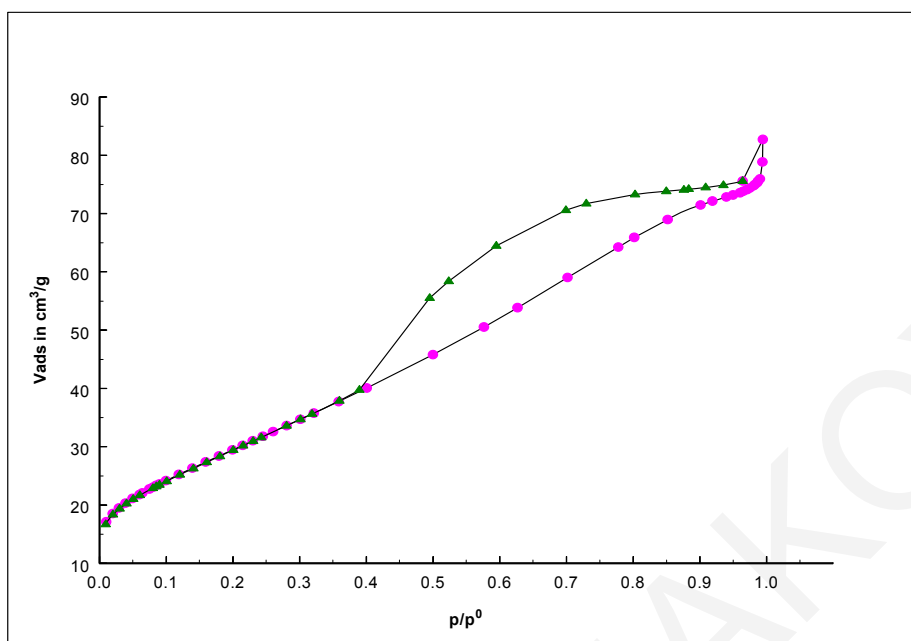
Σχήμα 4.4.3: Ισόθερμος υλικού 20% CaO/80CeO₂ μετά από πύρωση στους 400⁰C



Σχήμα 4.4.4: Ισόθερμος 4% CaO/96CeO₂ μετά από πύρωση στους 400 °C.



Σχήμα 4.4.5: Ισόθερμος 4% CaO/96CeO₂ μετά από πύρωση στους 400 °C



Σχήμα 4.4.6: Ισοθέρμος 1% CaO/99CeO₂ μετά από πύρωση στους 400 °C.

Συγκρίνοντας τις ισοθέρμους των δειγμάτων με ίδια περιεκτικότητα ασβεστίου αλλά με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης παρατηρούμε ότι εκτός από την διαφορά στο εμβαδόν της επιφάνειας το σχήμα των ισοθερμών διαφοροποιείται. Στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της αλκαλικής συγκαταβύθισης το σχήμα της ισοθέρμου είναι τύπου IV ενώ στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί η υδροθερμική μέθοδος το σχήμα της ισοθέρμου είναι συνδυασμός τύπου IV και II σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC. Το σχήμα της ισοθέρμου εντούτοις δεν διαφοροποιείται σε διαφορετικές περιεκτικότητες ασβεστίου αλλά με ίδια μέθοδο σύνθεσης. Εκτός από την αλλαγή στην αρχική ποσότητα του όγκου του προσροφημένου αερίου και συνεπώς την αλλαγή στην κλίση της κάθε ισοθέρμου ο βρόχος υστέρησης των δύο τύπων ισοθερμών είναι διαφορετικός κάτι που υποδηλώνει ότι το σχήμα των πόρων σε κάθε περίπτωση είναι διαφορετικό. Τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης έχουν πόρους μελανοδοχείου διότι η υστέρηση που παρατηρείται είναι τύπου H₂ ενώ η υστέρηση που παρατηρείται στις ισοθέρμους των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο είναι τύπου H₃ που υποδηλώνει πόρους τύπους σχισμής.

Πίνακας 4.4.1: Αποτελέσματα προσρόφησης για τα μικτά οξείδια δημητρίου-ασβεστίου με HA και NH₃

Δείγμα	BET (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων(nm)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέθοδος Σύνθεσης
1Ca99Ce/HA/400	105±2	4.4±0.5	0,116±0.02	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
2Ca98Ce/HA/400 °C	77±2	4.6±0.5	0,088±0.02	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
2Ca98Ce/HA/250 °C	107±2	4,0±0,5	0,108±0.02	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
4Ca96Ce/HA/400	86±2	3,2±0,5	0,135±0.02	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
20Ca80Ce/HA/400 °C	97±2	2,5±0,5	0,024±0.002	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
20Ca80Ce/HA/100 °C	47±2	5,6±0,5	0,0066±0.002	Αυτόκλ.δοχείο/ρύθμιση pH
4Ca96Ce/NH₃/400	24±1	7,3±0,5	0,043±0.002	Συγκαταβύθιση
20Ca80Ce/NH₃/400	5	5,4±0,5	0,0068±0.002	Συγκαταβύθιση
4Ca96Ce/HA/400	27±1	2,0±0,2	0,027±0.002	Συγκαταβύθιση
20Ca80Ce/HA/400	40±2	3,4±0,2	0,034±0.002	Συγκαταβύθιση
4Ca96Ce/NH₃/100	83±2	3,3±0,2	0,067±0.002	Συγκαταβύθιση
20Ca80Ce/NH₃/100	15±1	3,9±0.2	0,015±0.002	Συγκαταβύθιση
4Ca96Ce/NH₃/600	3	21,71±1.4	0,015±0.002	Συγκαταβύθιση
20Ca80Ce/NH₃/600	2	26,3±1.5	0,011±0.002	Συγκαταβύθιση

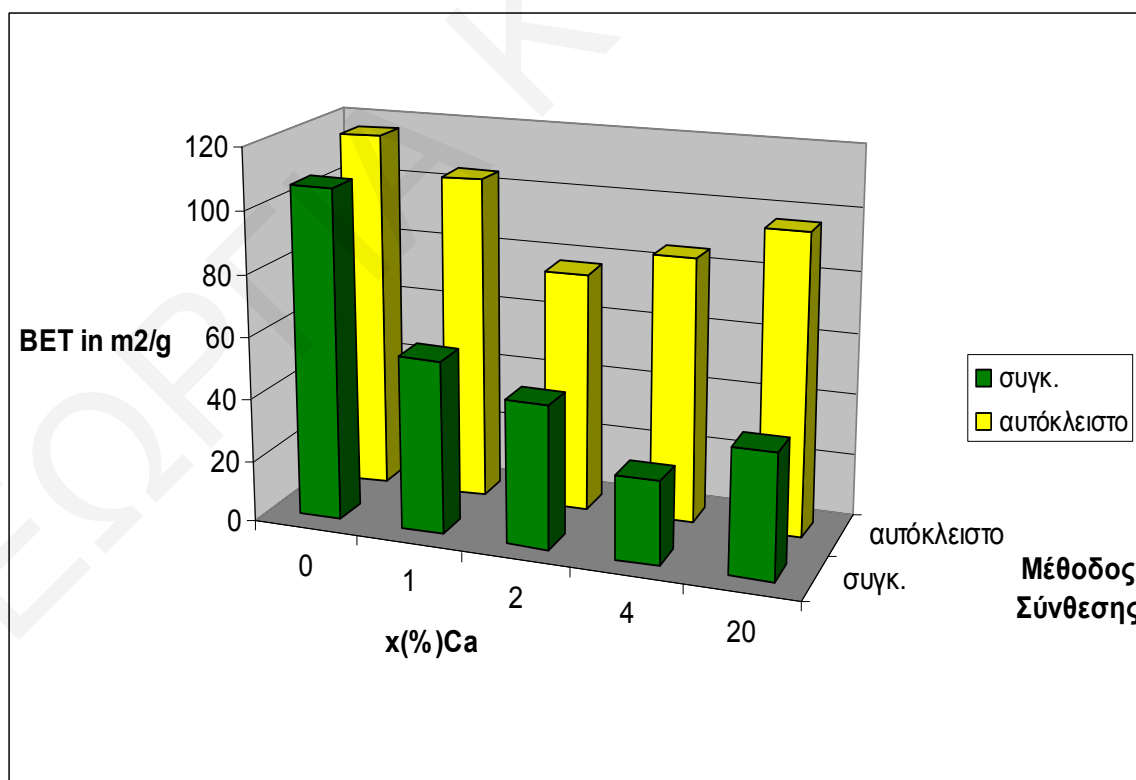
Αυτό που παρατηρείται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4.1 είναι ότι τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί παρουσία ΗΑ με την υδροθερμική μέθοδο παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες και όγκο των πόρων σε αντίστοιχο ποσοστό ασβεστίου. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί παρατηρείται πτώση της ειδικής επιφάνειας. Το γεγονός ότι η επιφάνεια στους 400 °C είναι μεγαλύτερη απ'ότι στους 200 °C μπορεί να ερμηνευθεί από το ότι το χουμικό οξύ δεν έχει απομακρυνθεί τελείως από τους πόρους του στερεού στους 200 °C, συνεπώς η επιφάνεια BET σ'αυτή την θερμοκρασία θα είναι μικρότερη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C το χουμικό οξύ απομακρύνεται τελείως με αποτέλεσμα την μεγιστοποίηση της επιφάνειας. Το πορώδες των στερεών με περαιτέρω πύρωση αρχίζει να καταστρέφεται γι'αυτό και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνεται όπως επίσης μειώνεται και ο όγκος των πόρων. Είτε αυξάνοντας τη μέση διάμετρο των πόρων είτε μειώνοντας τον όγκο, είτε και τα δύο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η επιφάνεια BET και ο ολικός όγκος των πόρων μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης λόγω της συσσωμάτωσης των μικρών κρυσταλλιτών σε μεγαλύτερα συσσωματώματα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις XRD που ακολουθούν.

Για τον χαρακτηρισμό της δομής των οξειδίων αυτών συγκρίνεται η υφή τους (εμβαδόν επιφάνειας, πορώδες) με δείγματα οξειδίου ασβεστίου-δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία συγκέντρωσης 1M. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως πειράματα καταβύθισης διαφόρων αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων έδειξαν ότι τα σωματίδια του οξειδίου του δημητρίου που καταβυθίζονται από αραιά διαλύματα είναι πιο σταθερά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Το εμβαδόν της επιφάνειας μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Ce^{4+} στο διάλυμα. Η προσθήκη μετάλλων της ομάδας των αλκαλικών γαιών στο διάλυμα Ce^{4+} πριν την αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία οδηγεί σε βαθμιαία μείωση της επιφάνειας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στο bridging effect των αλκαλικών ιόντων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου.

Έχει μελετηθεί η επίδραση στον ολικό όγκο των πόρων και την επιφάνεια των στερεών όπως και στην μέση διάμετρο των πόρων. Η αυξανόμενη προσθήκη του ασβεστίου στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου οδηγεί σε σταδιακή μείωση του εμβαδού της επιφάνειας μέχρι την κατάρρευση του πορώδους γύρω στο 20% αυξανόμενης συγκέντρωσης ασβεστίου στο οξύ. Το φαινόμενο συνδέεται με την ενσωμάτωση του ασβεστίου στο πλέγμα. Αφού το ασβέστιο έχει ιοντικό δυναμικό που

είναι το μισό του δημητρίου επηρεάζει την συσσωμάτωση των μικροκρυστάλλων του μικτού οξειδίου.

Στο Σχήμα 4.4.7 συγκρίνονται οι επιφάνειες BET των μικτών οξειδίων δημητρίου ασβεστίου που προκύπτουν αναλόγως της μεθόδου που έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση τους. Όπως φαίνεται τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο έχουν αυξημένη επιφάνεια για όλες τις συγκεντρώσεις ασβεστίου. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο είναι ότι για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία 1M αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε ασβέστιο μέχρι 20% η επιφάνεια όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως μειώνεται. Στις περιπτώσεις που έχει χρησιμοποιηθεί χουμικό οξύ η μείωση της επιφάνειας συνεχίζεται μέχρι την περιεκτικότητα σε ασβέστιο 4% ενώ σε 20% περιεκτικότητα ασβεστίου η επιφάνεια BET παρουσιάζεται αυξημένη. Η μέθοδος σύνθεσης που ακολουθείται παίζει σημαντικό ρόλο στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών που παρασκευάζονται. Όταν χρησιμοποιείται αυτόκλειστο δοχείο όπως στην περίπτωση των οξειδίων του δημητρίου που παρασκευάστηκαν χωρίς μέταλλα η επιφάνεια BET είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με την επιφάνεια BET που προκύπτει από την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης.

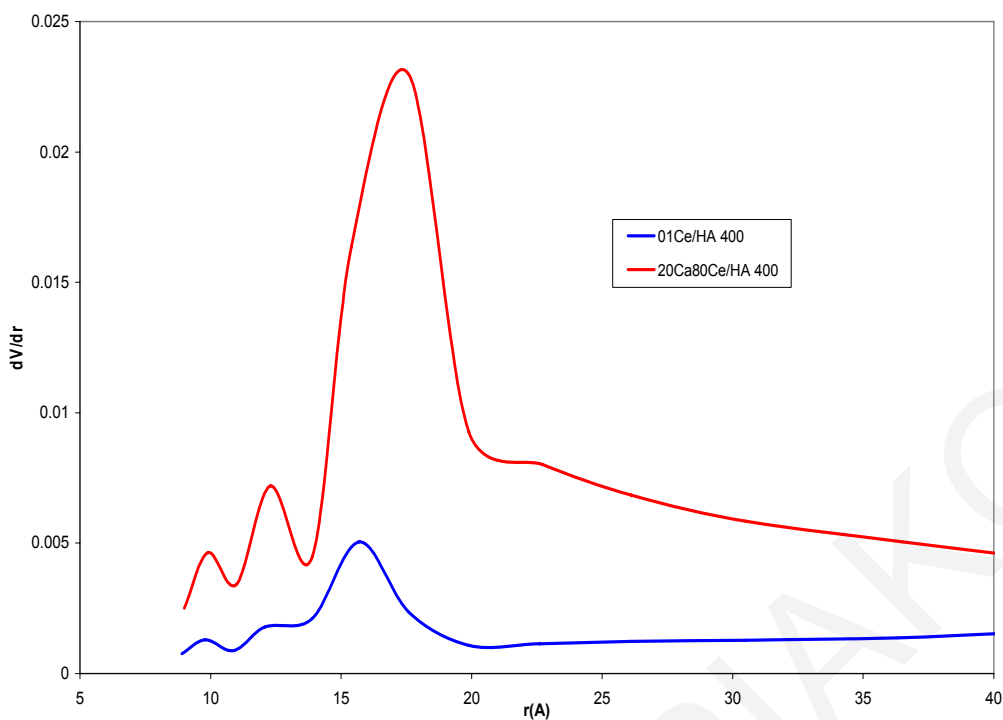


Σχήμα 4.4.7: Σύγκριση της επιφάνειας BET για συγκεκριμένη περιεκτικότητα ασβεστίου με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης.

Τα φάσματα FTIR δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του ασβεστίου πράγμα που επιβεβαιώνει ότι δεν υπάρχουν ξεχωριστές φάσεις. Οι προσμίξεις αλλοιώνουν τη κρυσταλλική δομή του στερεού και τη συσσωμάτωση και σε πολλές περιπτώσεις εισάγουν νέες φάσεις ή μικροφάσεις όπως στην περίπτωση του μικτού οξειδίου $\text{ScO}_3 - \text{CeO}_2$ [89]. Μετά την παρασκευή των δειγμάτων με HA έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση στην επιφάνεια των στερεών σε σχέση με αυτά που έχουν παρασκευασθεί με αμμωνία ακόμα και στα δείγματα με ποσοστό ασβεστίου 20%. Η αύξηση που παρατηρείται είναι πολύ μεγαλύτερη όταν αυτά έχουν παραμείνει σε αυτόκλειστο δοχείο κάτω από σταθερές συνθήκες θέρμανσης και πίεσης και έχει χρησιμοποιηθεί πυκνή αμμωνία και ελεγχόμενο pH.

Με την ένταξη του ιόντος του ασβεστίου ταυτόχρονα με το χουμικό οξύ η μέση διάμετρος των πόρων δεν διαφοροποιείται σε μεγάλο βαθμό αν συγκριθεί με τα αντίστοιχα δείγματα οξειδίου του δημητρίου με χουμικό οξύ, ενώ τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί μόνο με αμμωνία έχουν αυξημένη διάμετρο των πόρων καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα ιόντα ασβεστίου είναι ένυδρα στην σταθερή τους κατάσταση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας χάνουν μόρια νερού οπότε μεγαλώνει το άνοιγμα των πόρων. Αντίθετα στην περίπτωση της σύνθεσης του οξειδίου του δημητρίου με χουμικό οξύ αυτό που συμβαίνει είναι ότι η μέση διάμετρος των πόρων είναι μεγαλύτερη πριν την πύρωση λόγω της παρουσίας του χουμικού οξέος στο πλέγμα και μετά την πύρωση που το χουμικό οξύ απομακρύνεται και δημιουργείται το μεσοπορώδες οξείδιο του δημητρίου η διάμετρος των πόρων μειώνεται.

Συγκρίνοντας την κατανομή των πόρων όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4.8, αυτό που παρατηρούμε είναι ότι υπάρχει μια μετατόπιση σε μεγαλύτερες τιμές της μέσης ακτίνας του πόρου στο μικτό οξείδιο δημητρίου με ασβέστιο που έχει παρασκευασθεί με χουμικό οξύ σε σχέση με το οξείδιο του δημητρίου με χουμικό οξύ χωρίς ιόντα ασβεστίου. Η διάμετρος των μεσοπόρων έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο BJH από τα δεδομένα εκρόφησης της κάθε ισοθέριου.



Σχήμα 4.4.8: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για τα δείγματα 01Ce/HA και 20Ca80Ce/HA μετά από πύρωση στους 400 °C.

Η αύξηση της περιεκτικότητας του Ca στα δείγματα έχει σημαντικές επιδράσεις στις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του ασβεστίου στα δείγματα μέχρι και 20% η επιφάνεια μειώνεται σταδιακά και στην συγκέντρωση 20% για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό συνοδεύεται με μείωση του όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων καθώς και με κάποιες αλλαγές στην μορφή των ισοθέρμων. Οι αλλαγές στη μορφή του βρόχου υστέρησης υποδηλώνει ότι το σχήμα και το εύρος της διαμέτρου των πόρων διαφοροποιείται από κυλινδρικό σε μελανοδοχείου και σχισμής. Είναι προφανές ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο στα δείγματα με ταυτόχρονη προσθήκη χουμικού οξέος έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή διαμόρφωση των επιφανειακών ιδιοτήτων του οξειδίου του δημητρίου όπως γενικά ήταν αναμενόμενο να γίνουν επιφανειακές αλλαγές λόγω της παρουσίας ξένων ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 .

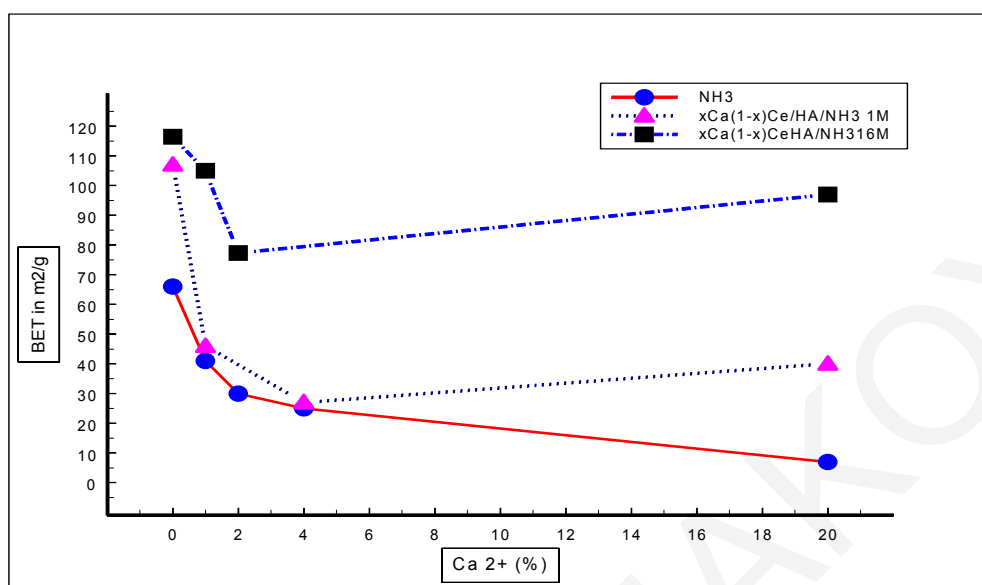
Αυτό που συμβαίνει είναι ότι όταν η περιεκτικότητα του ασβεστίου είναι χαμηλή το ασβέστιο ενσωματώνεται εξ'ολοκλήρου στο πλέγμα του CeO_2 αντικαθιστώντας το Ce^{4+} σε ορισμένες θέσεις. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση του πλέγματος λόγω της διαφοράς των ακτίνων των κατιόντων και σαν επακόλουθο την αύξηση της επιφάνειας

BET αν ληφθεί υπόψη ότι η επιφάνεια BET του καθαρού CeO_2 που έχει παρασκευασθεί με χουμικό οξύ μετά την πύρωση στους 400°C είναι ίση με $13\text{ m}^2/\text{g}$.

Στην περίπτωση της αλκαλικής συγκαταβύθισης με αμμωνία ο όγκος των πόρων παραμένει περίπου σταθερός με την αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε ασβέστιο άσχετα με τις διαφορές που παρατηρούνται στην επιφάνεια σημαίνοντας ότι η διαφορά μεταξύ των δειγμάτων έγκειται μάλλον στον τρόπο συσσωμάτωσης, κάτι που υποδηλώνει ότι τα δείγματα είναι ομοιογενή και αποτελούνται από μια φάση πράγμα που αποδεικνύεται από τα φάσματα περίθλασης XRD. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο μέχρι 20% έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του όγκου των πόρων και της μορφής του βρόχου υστέρησης των ισοθέμων. Η επιφάνεια μειώνεται στο ελάχιστο όταν η περιεκτικότητα του ασβεστίου είναι 20%. Αυτό σημαίνει ότι οι αλλαγές αυτές είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου δεν μπορούν να ενσωματωθούν τα ξένα ιόντα του ασβεστίου με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 20%. Σε περιεκτικότητες ασβεστίου πέρα από το όριο αυτό σχηματίζονται ξεχωριστές φάσεις [77-78].

Στην περίπτωση της αλκαλικής συγκαταβύθισης και της υδροθερμικής μεθόδου με χουμικό οξύ αυτό το όριο της μέγιστης περιεκτικότητας ασβεστίου που μπορεί να υπάρξει ώστε να γίνεται πλήρης ενσωμάτωση στο πλέγμα του CeO_2 διαφοροποιείται. Σε περιεκτικότητα 20% όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4.9 η επιφάνεια BET παρουσιάζει σημαντική αύξηση και είναι μεγαλύτερη από την επιφάνεια του μικτού οξειδίου με περιεκτικότητα ασβεστίου 4%. Όπως συμπεραίνεται από αυτό, περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε ασβέστιο οδηγεί σε δημιουργία μικροφάσεων οξειδίου του ασβεστίου CaO μέσα στους μεσοπόρους του CeO_2 μειώνοντας έτσι τον όγκο των πόρων και αλλάζοντας την μορφή τους. Στα περιθλασογράμματα όπως φαίνεται πιο κάτω δεν παρατηρείται κρυσταλλική φάση του οξειδίου του Ca σε κανένα από τα δείγματα. Πρέπει να υποτεθεί ότι οι κρυσταλλίτες των μικροφάσεων που δημιουργούνται είναι τόσο μικροί που είναι αδύνατο να μελετηθούν με περίθλαση ακτίνων X.

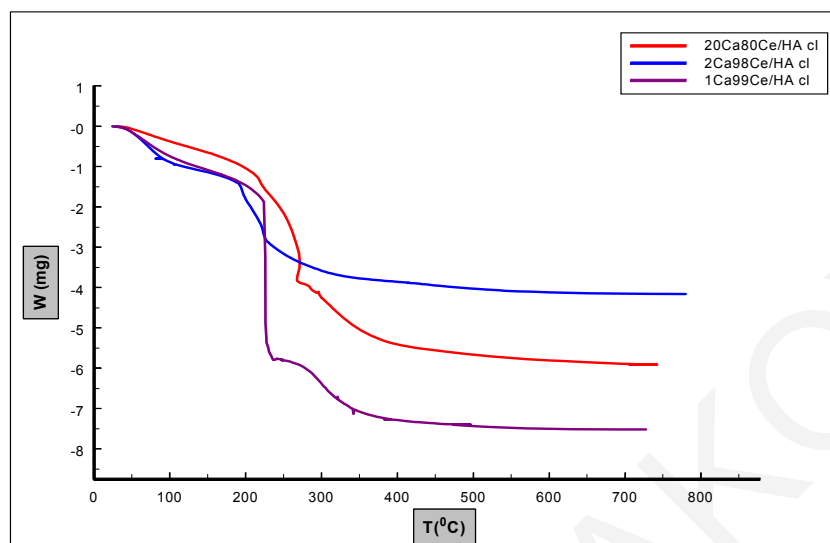
Πρέπει να σημειωθεί ότι ανάλογο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί επίσης σε μικτό οξείδιο του δημητρίου με Pr όπου μετά από περιεκτικότητα 12% Pr δημιουργούνται και πάλι ξεχωριστές φάσεις οξειδίου του Pr και αυξάνουν την επιφάνεια των δειγμάτων και μειώνουν τον ολικό όγκο των πόρων.



Σχήμα 4.4.9: Σύγκριση επιφανειών BET για τα δείγματα οξειδίου δημητρίου και μικτών οξειδίων με ασβέστιο σε σχέση με την μέθοδο σύνθεσης.

Θερμοσταθμική Ανάλυση:

Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα δείγματα μετά που έχουν ξηρανθεί στους 100 °C φαίνονται στο Σχήμα 4.4.10. Για τα δείγματα με ποσοστό ασβεστίου 1, 2, και 20% που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο φαίνεται σταδιακά η μείωση του βάρους του δείγματος μέχρι τους 800 °C. Μετά από θέρμανση των δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες αρχίζοντας από τους 100 °C αρχίζει η αφαίρεση των μορίων νερού και αμμωνίας και στη συνέχεια η απομάκρυνση του χουμικού οξέος. Η απομάκρυνση των μορίων νερού συνοδεύεται από μια απώλεια βάρους της τάξης του 10% για όλα τα δείγματα. Συνεχίζοντας την θέρμανση των δειγμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή των 200-450 °C παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια βάρους των δειγμάτων της τάξης του 20-35%. Σ' αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή γίνεται η απομάκρυνση του χουμικού οξέος. Μετά τους 400 °C τα δείγματα παρουσιάζουν ένα πλατό μέχρι τους 800 °C χωρίς να υπάρχει πλέον απώλεια βάρους γεγονός που δείχνει ότι τα δείγματα αρχίζουν να έχουν μια σταθερή κρυσταλλική δομή $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$. Η πύρωση στους 400 °C είναι ικανοποιητική για τη δημιουργία της κρυσταλλικής δομής τύπου φθορίτη.



Σχήμα 4.4.10: Θερμοσταθμική ανάλυση 1,2,20% CaO/CeO₂

Περιθλαση Ακτίνων-X

Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί παρουσία χουμικού οξέος, η μελέτη της δομής των δειγμάτων του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ και ασβέστιο για τη εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που τα αποτελούν έγινε με ακτίνες-X στην περιοχή των $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο με πηγή ακτινοβολίας CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Τα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν τα περιθλασογράμματα των δειγμάτων (ένταση σήματος vs 2θ) τα οποία λήφθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα χωρίς να προηγηθεί οποιαδήποτε κατεργασία των δειγμάτων. Είναι γνωστό ότι το CeO₂ μπορεί να εύκολα να προσροφήσει CO₂ από την ατμόσφαιρα και να σχηματίσει επιφανειακό ανθρακικό δημήτριο. Όμως επειδή η αντίδραση αυτή έχει χαμηλό ρυθμό στους 25 °C δεν προχωρεί ουσιαστικά στο εσωτερικό της δομής του στερεού και περιορίζεται στην επιφάνεια του. Έτσι στο περιθλασόγραμμα δεν παρουσιάζονται κορυφές που να οφείλονται στο Ce₂(CO₃)₃ αφού η τεχνική XRD χαρακτηρίζει την δομή και όχι την επιφάνεια ενός στερεού.

Λόγω της διαδικασίας σύνθεσης των μικτών οξειδίων CaO/CeO₂ δεν αναμενόταν να εμφανιστεί στα περιθλασογράμματα οποιαδήποτε μικτή οξειδική φάση. Συγκεκριμένα κατά την διάρκεια παρασκευής και πύρωσης των δειγμάτων όπως και κατά την διάρκεια της περαιτέρω επεξεργασίας τους οι θερμοκρασίες δεν ξεπέρασαν τους 400

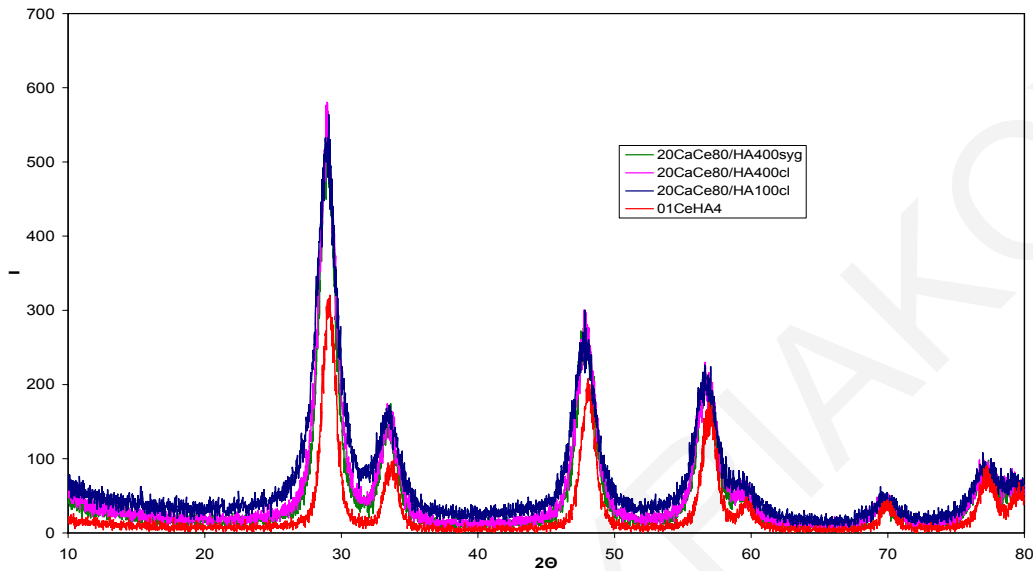
⁰C. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι για την δημιουργία μικτών οξειδικών φάσεων απαιτούνται πολύ ψηλές θερμοκρασίες, ψηλότερες από 900 ⁰C [96].

Στα περιθλασογράμματα που ακολουθούν δεν παρατηρούνται κορυφές που να οφείλονται είτε σε οξείδιο του ασβεστίου είτε σε υδροξείδιο του ασβεστίου διότι λήφθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα. Στις συνθήκες αυτές είναι γνωστό ότι το οξείδιο του ασβεστίου μπορεί να προσροφήσει νερό από την ατμόσφαιρα και να μετατραπεί σε υδροξείδιο. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυτής εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την φύση των σωματιδίων του οξειδίου. Η υφή των σωματιδίων εξαρτάται από την διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του οξειδίου. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση σχηματισμού του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ίσως να περιορίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων και να μην προχωρά στην δομή γι' αυτό και δεν παρατηρούνται κορυφές στα φάσματα περίθλασης αφού η τεχνική περίθλασης ακτίνων X είναι τεχνική που χαρακτηρίζει τη δομή. Το γεγονός της απουσίας οποιασδήποτε κορυφής που να οφείλεται στο οξείδιο του ασβεστίου υποδηλώνει ότι τα μικτά οξείδια ασβεστίου-δημητρίου αποτελούνται από μια και μόνο φάση.

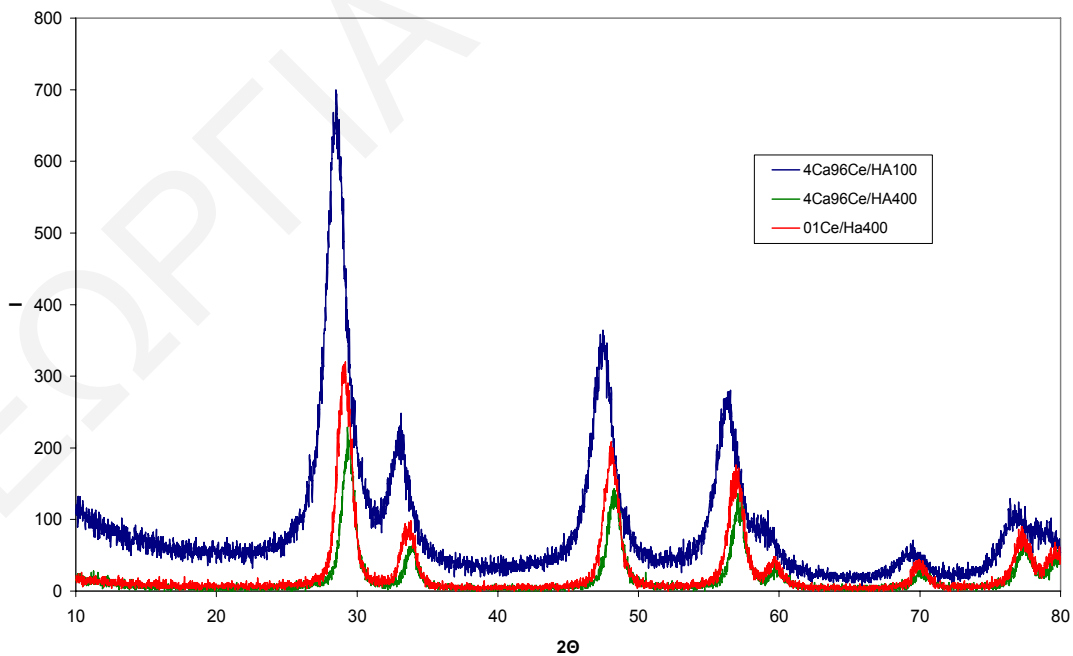
Στα Σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα των μικτών οξειδίων ασβεστίου-δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης και την υδροθερμική μέθοδο και συγκρίνονται με το δείγμα του οξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί με HA. Αυτό που φαίνεται καθαρά είναι ότι η μέθοδος σύνθεσης των μικτών οξειδίων δεν επηρεάζει καθόλου τα φάσματα περίθλασης διότι για ποσοστό 20% Ca τα φάσματα του δείγματος που έχει παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση και την υδροθερμική μέθοδο είναι ακριβώς τα ίδια. Το μόνο που διαφέρει είναι η ένταση των κορυφών. Το μη πυρωμένο δείγμα μικτού οξειδίου παρουσιάζεται μετατοπισμένο σε σχέση με τα υπόλοιπα και με πιο διευρυμένες κορυφές. Οι κορυφές των περιθλασογραμμάτων είναι ίδιες με του καθαρού οξειδίου του δημητρίου και η μικρή μετατόπιση τους σε μικρότερες 2θ οφείλεται στην ένταξη του ιόντος του ασβεστίου στο πλέγμα. Δεν υπάρχει καμμία αλλαγή φάσης από μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 400 ⁰C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές των περιθλασογραμμάτων γίνονται πιο στενές, απομακρύνεται το νερό, γίνονται νέοι δεσμοί και μεγαλώνουν οι κρυστάλλοι.

Ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους του κρυσταλλίτη για όλα τα δείγματα δίδεται αναλυτικά στον Πίνακα 4.4.2. Συγκεκριμένα το γεγονός ότι οι κορυφές XRD για το μη πυρωμένο δείγμα 20%Ca-CeO₂/HA είναι πιο διευρυμένες επιβεβαιώνει την ύπαρξη πιο μικρών κρυσταλλιτών όπως υπολογίζονται από την εξίσωση του Scherrer. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα σωματίδια των κρυσταλλιτών αυξάνονται. Από τις κορυφές της

περίθλασης ακτίνων X μπορεί να υπολογισθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών το οποίο αυξάνεται από 48 nm (100 °C) σε 55nm (400 °C) για το 20%CaO/CeO₂ που έχει παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο.



Σχήμα 4.4.11: Περιθλασογράμματα ακτίνων X των μικτών οξειδίων ασβεστίου-δημητρίου/HA 20%Ca-CeO₂/HA πριν και μετά την πύρωση και με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης.



Σχήμα 4.4.12: Περιθλασογράμματα ακτίνων X για τα υλικά 4%Ca-CeO₂/HA στους 100 °C, 400 °C και σύγκριση με 0.1 CeO₂/HA/400°C.

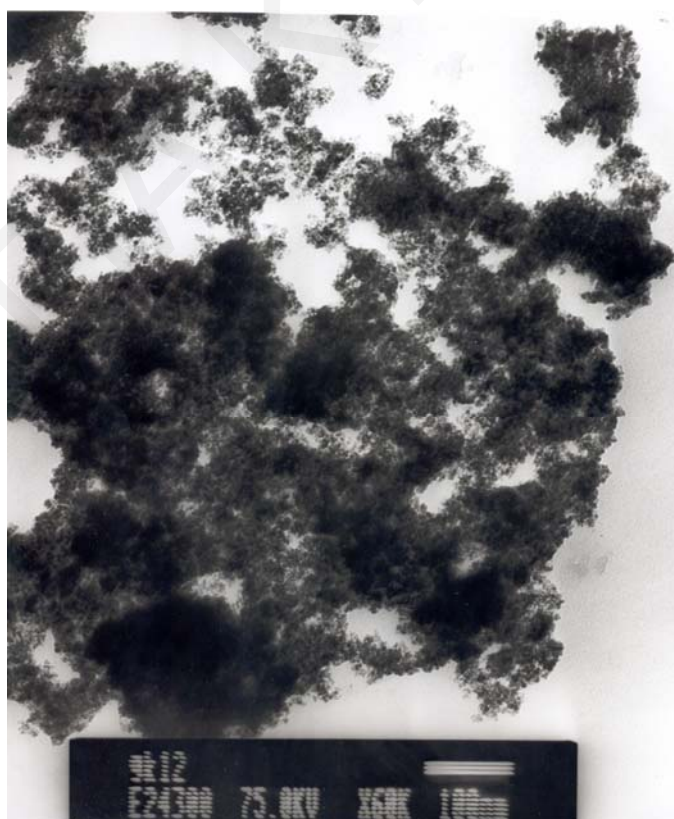
Πίνακας 4.4.2: Μέγεθος κρυσταλλίτη για τα μικτά οξείδια Ca-CeO₂/HA

Δείγμα	Μέθοδος Σύνθεσης	Θερμοκρασία Πύρωσης °C	Μέγεθος κρυσταλλίτη nm
20%Ca-CeO ₂ /HA	Αλκαλική συγκαταβύθιση	400	6,0
20%Ca-CeO ₂ /HA	Υδροθερμική	400	5,5
20%Ca-CeO ₂ /HA	Υδροθερμική	100	5,0
4%Ca-CeO ₂ /HA	Αλκαλική συγκαταβύθιση	100	5,0
4%Ca-CeO ₂ /HA	Αλκαλική συγκαταβύθιση	400	7,9
01Ce/HA	Αλκαλική συγκαταβύθιση	100	6,8
01Ce/HA	Υδροθερμική	400	4,6
1%Ca-CeO ₂ /HA	Υδροθερμική	400	5,8

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.4.2 η μέθοδος σύνθεσης δεν παίζει ρόλο στο τελικό μέγεθος του κρυσταλλίτη. Κατ' αρχήν όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ασβέστιο δεν παρατηρείται κάποια αύξηση στη διάμετρο του κρυσταλλίτη. Αν εξαιρεθεί το 4%Ca-CeO₂/HA που παρουσιάζει κάπως μεγαλύτερη διάμετρο τα υπόλοιπα μεγέθη κυμαίνονται από 5-6 nm. Για όλα τα μικτά οξείδια με ασβέστιο παρατηρείται κάποια αύξηση σε σχέση με το οξείδιο του δημητρίου που έχει παρασκευαστεί με χουμικό οξύ χωρίς ασβέστιο. Με την αύξηση της θερμοκρασίας από 100 °C στους 400 °C το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται. Οι μικροί κρυσταλλίτες συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σωματίδια [86]. Όμως το τελικό συμπέρασμα είναι ότι στα μικτά οξείδια με ασβέστιο που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ σε συμφωνία με την βιβλιογραφία που αναφέρεται στα οξείδια ασβεστίου δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με κιτρικό οξύ και υδροξείδιο του αμμωνίου δεν παρατηρείται στα φάσματα περίθλασης κορυφή που να οφείλεται σε CaO μέχρι ποσοστό 35% [3]. Τα φάσματα περίθλασης έχουν τη δομή του καθαρού οξειδίου του δημητρίου που είναι τύπου φθορίτη.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης TEM είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών σε καταλύτες. Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν φωτογραφίες TEM σε επιλεγμένα δείγματα σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για το δείγμα 20Ca80Ce/HA μετά από πύρωση στους 400⁰C παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.4.13. Παρόλο που οι επιφάνειες που λαμβάνονται είναι ψηλές σε σχέση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου και τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ έχουν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στον τύπο φθορίτη η απομάκρυνση του πολυμερούς δεν δημιουργεί μια κανονική κατανομή των πόρων με παράλληλη κατεύθυνση. Επίσης περιέχονται συσσωματώματα που αποτελούνται από νανοσωματίδια. Στα μη πυρωμένα δείγματα δεν φαίνεται να υπάρχει σύστημα καλά διαταγμένων πόρων.

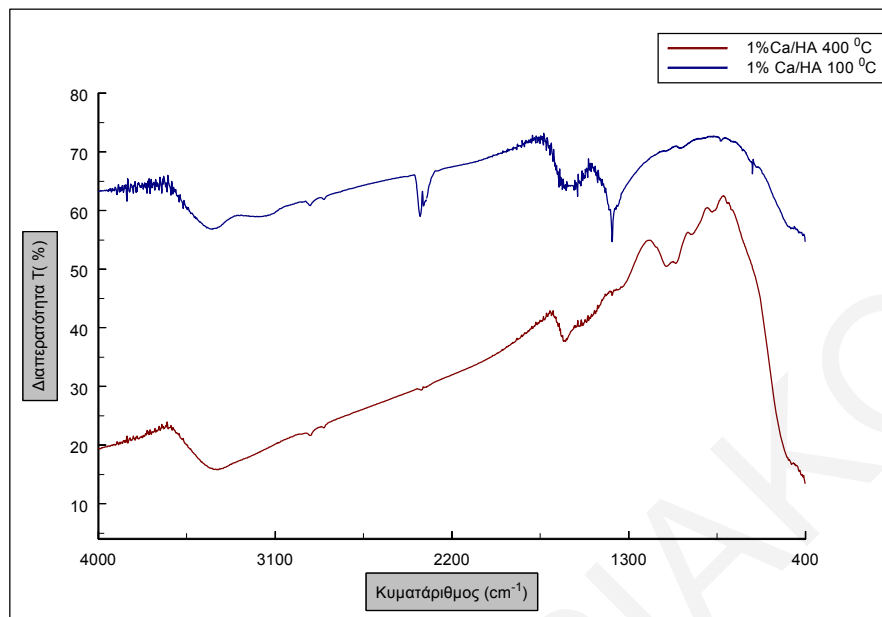


Σχήμα 4.4.13: Εικόνα TEM για το δείγμα 20Ca80Ce/HA μετά από πύρωση στους 400⁰C.

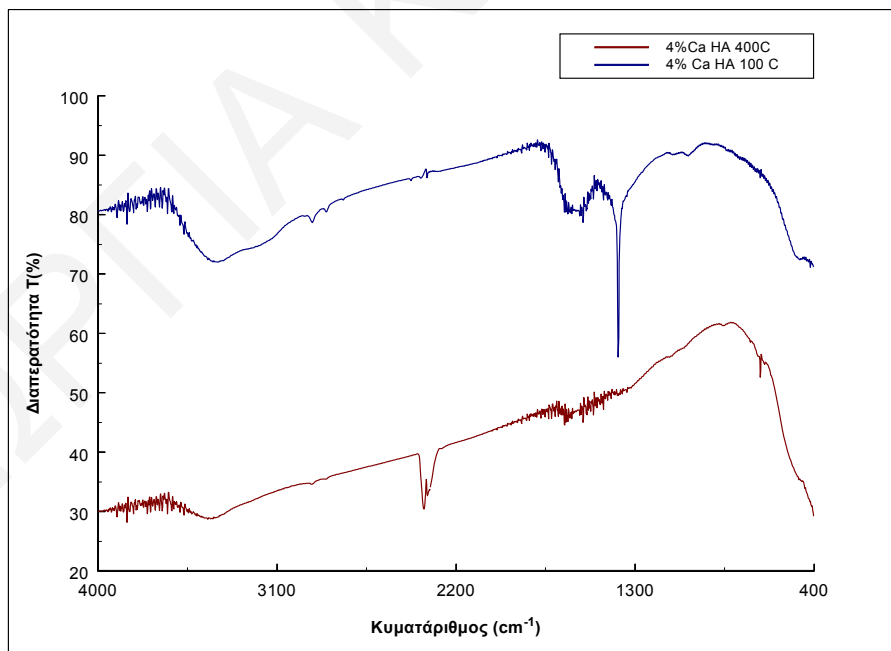
Αποτελέσματα Φασματοφωτομετρικών Αναλύσεων

Τα υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου τα οποία παρασκευάστηκαν με χουμικό οξύ με πρόσμιξη ιόντος ασβεστίου με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου απεικονίζονται στα Σχήματα 4.4.14-4.4.15. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης. Οι μετρήσεις αυτές συγκρίθηκαν και με δείγματα καθαρού οξειδίου του δημητρίου.

Τα υπέρυθρα φάσματα επιβεβαιώνουν την ολοκληρωτική απομάκρυνση της οργανικής μήτρας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης ($400 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Δεν υπάρχουν κορυφές στα φάσματα που να οφείλονται στην πρόσμιξη ασβεστίου. Σύγκριση φασμάτων FTIR σε δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με Ca 1% και χουμικό οξύ μετά από πύρωση στους 100 και $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι πανομοιότυπα με τα αντίστοιχα φάσματα χωρίς ασβέστιο. Η στενή κορυφή στους 1380 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε ομάδες Ce-OH και ήταν έντονη στα καθαρά δείγματα του οξειδίου του δημητρίου, ενώ αντίθετα στα δείγματα με χουμικό οξύ ήταν πιο ασθενής. Παρομοίως η ζώνη στους 1100 cm^{-1} η οποία σχετίζεται με δονήσεις του τύπου Ce-O ήταν πιο ασθενής στα δείγματα του οξειδίου δημητρίου χωρίς χουμικό οξύ. Μετά την ξήρανση στους $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ στο φάσμα υπάρχει μια ζώνη μεταξύ $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην προσρόφηση νερού στην επιφάνεια του οξειδίου η οποία μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Οι κορυφές στην περιοχή $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δόνηση τάσης των υδροξυλίων O-H του φυσιοροφημένου νερού ή σε υδροξύλια Ce-OH στην επιφάνεια [12]. Οι μικρές κορυφές γύρω στα 2300 cm^{-1} έχουν συσχετιστεί με την παρουσία ανθρακικών. Αφού τα δείγματα ήταν εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR, πιθανώς προσρόφησαν CO_2 στην επιφάνεια τους. Οι δονήσεις μεταξύ $1300-1700 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε νιτρικά τα οποία βρίσκονται στην πρόδρομη ένωση [16] και σε ανθρακικά τα οποία σχηματίζονται από μόρια CO_2 στην ακόρεστη επιφάνεια CeO_2 [17]. Η κορυφή γύρω στους 1400 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα οφείλεται σε εναπομείναντα νιτρικά και φυσιοροφημένο CO_2 [17] και μετά την πύρωση στους $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ εξαφανίζεται. Η έντονη κορυφή στους 1380 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα που εμφανίζεται σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί οφείλεται σε δόνηση Ce-OH. Η δόνηση ψαλιδιού του H-O-H δίνει μια κορυφή στην περιοχή συχνότητας 1630 cm^{-1} [12]. Οι δύο πιο μικρές ευδιάκριτες κορυφές γύρω στους 2300 cm^{-1} και στους 1000 cm^{-1} οφείλονται στην παρουσία ανθρακικών.



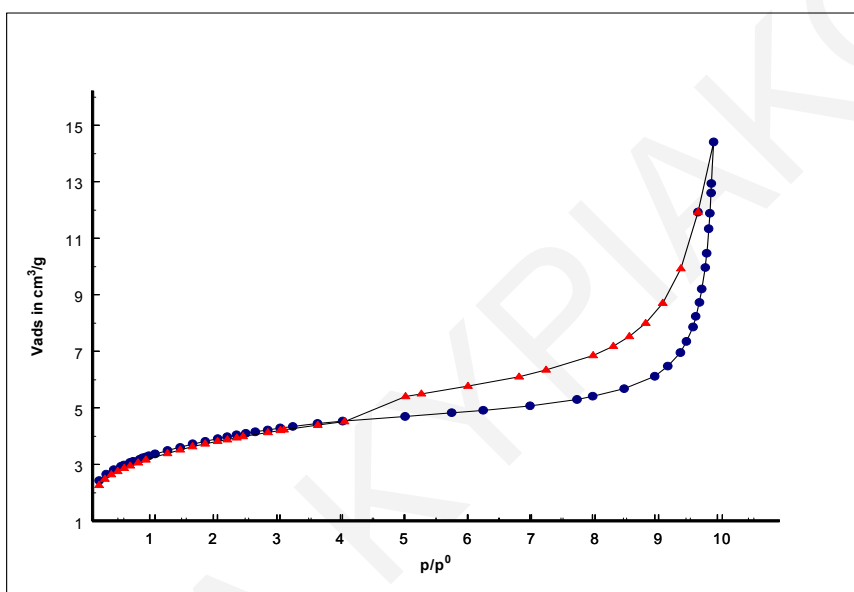
Σχήμα 4.4.14: Φάσμα FTIR 1%Ca-CeO₂ πυρωμένο στους 100 και 400 °C.



Σχήμα 4.4.15: Φάσμα FTIR 4%Ca-CeO₂ πυρωμένο στους 100 °C και 400 °C.

4.5 Eu/CeO₂/ Χουμικό οξύ (HA)

Παρασκευάστηκε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης μικτό οξείδιο του δημητρίου με ιόν ευρώπιο. Χρησιμοποιήθηκε το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο σαν η πρόδρομη ένωση για το δημήτριο και το νιτρικό ευρώπιο σαν η πρόδρομη ένωση του άλατος του ευρωπαίου. Το pH ήταν ελεγχόμενο σε όλα τα στάδια της σύνθεσης και το τελικό pH ήταν ίσο με 10.



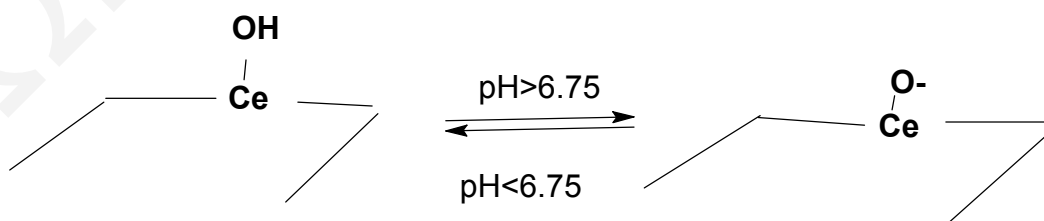
Σχήμα 4.5.1: Ισόθερμος 2%Eu/CeO₂/HA μετά από πύρωση στους 250 °C

Αντίθετα από την περίπτωση του ασβεστίου στην περίπτωση της ένταξης του ιόντος του ευρωπαίου μαζί με χουμικό οξύ για την σύνθεση μικτού οξειδίου του δημητρίου έχει παρατηρηθεί μεγάλη μείωση στην επιφάνεια ακόμα και σε ποσοστό 2% περιεκτικότητα στο οξείδιο και αύξηση στην διάμετρο των πόρων. Η ισόθερμος δεν παρουσιάζει οριακό σημείο πράγμα που σημαίνει ότι δημιουργούνται ψευδομεσοπόροι δηλαδή χαλαρά συσσωματώματα και πόροι τύπου σχισμής. Αυτό οφείλεται στην παρουσία μη-καλά προσδιορισμένων περιοχών πορότητας, όπως αυτών που δημιουργούνται από τον τρόπο συσσωμάτωσης των διαφόρων σωματιδίων στη δομή. Δημιουργούνται περιοχές που δεν είναι καλά οργανωμένες δηλαδή χαλαρά συσσωματώματα, στα οποία μπορεί να γίνει τριχοειδής συμπύκνωση. Αυτοί οι μεσοπόροι δεν είναι πραγματικοί μεσοπόροι και ονομάζονται ψευδομεσοπόροι.

4.6• CeO₂/ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΑ

Πολλές προσεγγίσεις έχουν εισηγηθεί για την σύνθεση μεσοπορώδων οξειδίων για καταλυτικές εφαρμογές στην παρουσία τασιενεργών [79-80,21,26,49] σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης [73]. Όμως στις περισσότερες περιπτώσεις η δομή και η όλη διάταξη των πόρων καταρρέει μετά την ψηλή θερμοκρασία πύρωσης που απαιτείται για την αφαίρεση των οργανικών μητρών. Μόνο ελάχιστα από αυτά τα οργανικά σύνθετα διατηρούν μια κανονική κατανομή των πόρων μετά την ασβέστωση. Η ελάχιστη θερμοκρασία πύρωσης είναι οι 400 °C. Σ' αυτή την θερμοκρασία όλα τα οργανικά εκροφούνται από την επιφάνεια και δεν ανιχνεύονται παραμένοντα άτομα C ή N.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση μελετήθηκε η αντίδραση κατιοντικού και ανιοντικού τασιενεργού με ένυδρα οξείδια κάτω από βασικές συνθήκες. Το σκεπτικό για την πραγμάτωση της αντίδρασης αυτής απορρέει από το ότι ένα ένυδρο οξείδιο μπορεί ν' ανταλλάξει κατιόντα ή ανιόντα ανάλογα με το pH του διαλύματος. Κάτω από βασικές συνθήκες τα κατιοντικά τασιενεργά εντάσσονται αποτελεσματικά στα ένυδρα οξείδια του δημητρίου και του μικτού οξειδίου δημητρίου –ευρωπίου που έχει χρησιμοποιηθεί. Έχει ήδη αναφερθεί ότι το CeO₂ αποτελεσματικά εντάσσει κατιοντικά τασιενεργά σε pH μεγαλύτερα του ισοηλεκτρικού του σημείου [80]. Το ισοηλεκτρικό σημείο του δημητρίου σ' ένα υδατικό διάλυμα είναι ίσο με 6,75 [74]. Πραγματοποιώντας την σύνθεση του ένυδρου οξειδίου σε pH>8 στην παρουσία κατιοντικού τασιενεργού CTAB επιτρέπεται η διαδικασία ανταλλαγής μεταξύ H⁺ και τασιενεργού μαζί με την δημιουργία ενός ανόργανου/οργανικού συνθέτου που μετά από ασβέστωση θα δημιουργήσει ένα μεσοπορώδες οξείδιο.



Σχήμα 4.6.1: Μεταβολή της ισορροπίας με αλλαγή του pH.

4.6.1• CeO₂/ CTAB

Το πρώτο τασιενεργό που χρησιμοποιήθηκε σαν οργανική μήτρα σε διάλυμα Ce(IV) είναι το (CH₃-(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br γνωστό ως CTAB. Με σκοπό την περαιτέρω

μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που αφορούν αυτή τη σειρά δειγμάτων μελετήθηκαν οι επιδράσεις διαφόρων παραγόντων όπως η μέθοδος σύνθεσης, το pH της αντίδρασης, η συγκέντρωση της βάσης δηλαδή της αμμωνίας στην συγκεκριμένη περίπτωση, η συγκέντρωση του τασιενεργού, η θερμοκρασία πύρωσης και ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο αυτόκλειστο δοχείο. Όπως είναι γνωστό η μέθοδος σύνθεσης ενός στερεού παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των χημικών και φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η μέθοδος της αλκαλικής καταβύθισης [88], δηλαδή ανάμιξη ίσων όγκων υδατικού διαλύματος πρόδρομης ένωσης μαζί με υδατικό διάλυμα αμμωνίας 1M και η υδροθερμική μέθοδος στην οποία χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστο δοχείο.

Έχει διερευνηθεί η επίδραση στο pH του διαλύματος επειδή απαιτείται η αποτελεσματική ένταξη των οργανικών στο οξείδιο, ώστε το τασιενεργό να τροποποιήσει τις επιφανειακές ιδιότητες του οξειδίου. Η αντίδραση που γίνεται σε pH 11.5 και γήρανση στους 373 K σε αυτόκλειστο δοχείο για 4 μέρες δίνει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Η τιμή του pH διατηρήθηκε γύρω στο 11.5 ώστε να εντείνει την υδρόλυση και την πολυσυμπύκνωση της ανόργανης πρόδρομης ένωσης γύρω από τα σχηματιζόμενα μικύλια. Σε χαμηλότερα pH ο βαθμός που εντάσσεται το τασιενεργό είναι χαμηλότερος εξαιτίας της παρουσίας λιγότερων επιφανειακών υδροξυλίων για ανταλλαγή πράγμα που οδηγεί στην μείωση της επιφάνειας BET. Οι επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.6.1 και οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6.2-4.6.6. Η θερμοκρασία πύρωσης των δειγμάτων είναι οι 400 °C και οι 450 °C.

4.6.2• Eu/CeO₂/ CTAB

Με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των πιο πάνω δειγμάτων (CeO₂/CTAB) έχει μελετηθεί η επίδραση του μεταλλοκατιόντος ευρωπαϊού που έχει ενταχθεί στο πλέγμα στην παρουσία της οργανικής μήτρας και έχει συγκριθεί με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια Eu/CeO₂/NH₃. Συγκεκριμένα για την παρασκευή των δειγμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκε η υδροθερμική μέθοδος δηλαδή αυτόκλειστο δοχείο με σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Χρησιμοποιήθηκε εναμμόνιο νιτρικό δημήτριο ως πρόδρομη ένωση του διοξειδίου του δημητρίου (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ και νιτρικό ευρώπιο Eu(NO₃)₃ ως πρόδρομο άλας του ευρωπαϊού.

•Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

Μελέτες της προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου έγιναν σε όλα τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του τασιενεργού CTAB, για το χαρακτηρισμό της ειδικής επιφάνειας BET, του μεγέθους και του όγκου των πόρων σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της πύρωσης στο πορώδες και την επιφάνεια των δειγμάτων. Ο χαρακτηρισμός της υφής των δειγμάτων έγινε με τον αναλυτή ASAP 2010 της Micromeritics στους 77K όπως και για τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίστηκε από την εξίσωση BET [1]. Η μέση διάμετρος των πόρων υπολογίστηκε από την αναλογία $4V_p/S_{BET}$ όπου V_p είναι ο ειδικός όγκος των πόρων. Στην συνέχεια η κατανομή του μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε με ανάλυση BJH χρησιμοποιώντας το ανάλογο λογισμικό του οργάνου. Οι κατανομές της διαμέτρου των πόρων υπολογίστηκαν από τις ισοθέμους εκρόφησης με τον αλγόριθμο Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Τα αποτελέσματα από την φυσιορρόφηση αζώτου συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6.1. Στον Πίνακα 4.6.1 τα δείγματα περιγράφονται με τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης στο μίγμα της αντίδρασης. Επομένως το 0.1Ce/0.1CTAB υποδηλώνει ότι χρησιμοποιήθηκε 0.1 M συγκέντρωση εναμμώνιου νιτρικού αμμωνίου και συγκέντρωση τασιενεργού 0.1M. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 4.6.1 αντίθετα με αυτό που παρατηρήθηκε σε προηγούμενες συνθέσεις στις οποίες δεν χρησιμοποιήθηκε τασιενεργό σαν οργανική μήτρα και η μέθοδος σύνθεσης ήταν η αλκαλική καταβύθιση, η ειδική επιφάνεια BET που μετρήθηκε για τα δείγματα αυτής της σειράς δεν εξαρτάται καθόλου από την αρχική συγκέντρωση [Ce] στη πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των υλικών, και δεν ακολουθείται η γραμμικότητα μεταξύ των συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης 0.005 και 0.1M.

Ο μηχανισμός καταβύθισης του CeO_2 στην παρουσία τασιενεργού είναι διαφορετικός από αυτόν στην απουσία του. Υποδεικνύεται ότι υπάρχει μια αντίδραση μεταξύ των μικυλίων και των ιόντων $Ce(IV)$ στο διάλυμα όταν λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός των Ce-O-Ce στο δίκτυο του CeO_2 . Όταν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε pH 11.5 σχηματίζεται ένα οργανικό σύνθετο και δημιουργείται ένα μεσοπορώδες στερεό μετά την ασβέστωση. Η ελάχιστη θερμοκρασία πύρωσης ήταν οι 400 °C όπου το τασιενεργό απομακρύνεται και όλα τα οργανικά εκροφούνται από την επιφάνεια.

Σύγκριση των δύο μεθόδων σύνθεσης που έχουν χρησιμοποιηθεί δείχνει ότι στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί αυτόκλειστο δοχείο για την παρασκευή των δειγμάτων η επιφάνεια των δειγμάτων είναι πολύ μεγαλύτερη όπως αποδεικνύεται από την σύνθεση δείγματος με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης Ce^{IV} 0.01M και ίδιες συνθήκες σύνθεσης εκτός από το pH που ήταν 10. Το δείγμα παρουσίασε επιφάνεια γύρω στα 60

m^2/g ίση με την μισή των υπολοίπων. Όταν η αντίδραση γίνει σε pH ίσο με 10 (παρόλο που και πάλι είναι μεγαλύτερο από το ισοηλεκτρικό σημείο του δημητρίου), επειδή μειώνεται ο αριθμός των επιφανειακών OH-ομάδων η ειδική επιφάνεια παρουσιάζεται μειωμένη.

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της καταβύθισης τα μόρια νερού γεμίζουν το εσωτερικό των πόρων και σχηματίζουν ένυδρα οξειδία μετάλλων. Όταν αυτά τα στερεά περάσουν το στάδιο της ξήρανσης, η τριχοειδής πίεση στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου στους πόρους παράγει τάση στο δίκτυο του οξειδίου του μετάλλου αποτρέποντας την κατάρρευση του δικτύου των πόρων από τη μια, αλλά μειώνοντας την επιφάνεια από την άλλη. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το τασιενεργό CTAB, τα κατιόντα του οδηγούν σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αποπρωτονιωμένων υδροξυλομάδων και των θετικά φορτισμένων κεφαλών των τασιενεργών, τα οποία μπορεί να ενσωματωθούν στην αλυσίδα Ce-O-Ce σχηματίζοντας ένα δίκτυο πολυμερούς από ένυδρα οξειδία για παράδειγμα $nCeO_x(O-surfactant)_y \cdot mH_2O$ [31]. Αφού η τριχοειδής πίεση στους πόρους είναι ανάλογη της επιφανειακής τάσης και επειδή το τασιενεργό μπορεί να μειώσει την επιφανειακή τάση στους πόρους συνεπώς μπορούν να ληφθούν μεγάλες επιφάνειες [32]. Απομάκρυνση των τασιενεργών αυτών στην κατάλληλη θερμοκρασία δημιουργεί μεσοπορώδη οξειδία αλλά ταυτόχρονα μπορεί να δημιουργήσει και σφάλματα στην κρυσταλλική δομή.

Ο βαθμός της ατέλειας της κρυσταλλικής δομής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ενσωμάτωση ή την απομάκρυνση των κατιόντων του τασιενεργού από τα υλικά. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με ένα υποτιθέμενο μηχανισμό υπεύθυνο για αλλαγή φάσης κατά τη διάρκεια της πύρωσης που μπορεί να περιλαμβάνει συνεχές σπάσιμο και δημιουργία δεσμών, αύξηση θερμοκρασίας και παραμόρφωση της επιφάνειας και υδροστατικές τάσεις [29, 30].

Τα Σχήματα 4.6.2-4.6.6 παρουσιάζουν τις ισοθέρμους προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων του οξειδίου του δημητρίου και των μικτών οξειδίων με ευρώπιο που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του τασιενεργού μεταβάλλοντας την θερμοκρασία ασβέστωσης την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης και την μέθοδο σύνθεσης. Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων όπως και ο όγκος των πόρων διαφοροποιούνται ελάχιστα με την διαφοροποίηση της αρχικής συγκέντρωσης. Ελαφρώς αυξημένη επιφάνεια παρουσιάζεται στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης είναι ίση με 0.01M.

Τα δείγματα με το κατιοντικό τασιενεργό CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C και 450 °C έχουν αυξημένη επιφάνεια BET και μέση διάμετρο πόρων σε σχέση με το

καθαρό διοξείδιο του δημητρίου και ελαφρώς μεγαλύτερη από τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ. Η επιφάνεια δεν αυξάνεται ούτε μειώνεται σε σχέση με την συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιείται.

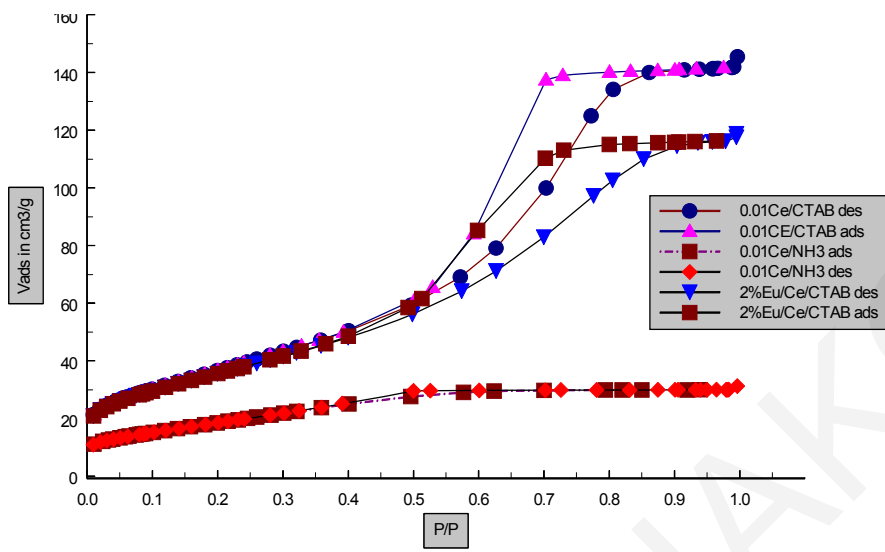
Πίνακας 4.6.1: Σύγκριση δειγμάτων οξειδίου δημητρίου με τασιενεργό, διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης.

Δείγμα	BET (m²/g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm³/g)	Θερμοκρασία Πύρωσης (°C)
0.1Ce/0.1CTAB	128 ± 2	7.4 ± 0.5	0.24 ± 0.02	400
0.1Ce/0.1CTAB	85 ± 2	6.8 ± 0.5	0.14 ± 0.02	450
0.05Ce/0.1CTAB	119 ± 2	5.4 ± 0.4	0.16 ± 0.02	400
0.01Ce/0.1CTAB	149 ± 2	6.2 ± 0.4	0.23 ± 0.02	400
(s)0.01Ce/0.01CTAB	54 ± 2	11.3 ± 0.8	0.15 ± 0.02	400
0.1Ce/0.1CTAB 2%Eu	126 ± 2	5.8 ± 0.4	0.18 ± 0.02	400
0.1Ce/0.1CTAB 4%Eu	84 ± 2	4.8 ± 0.3	0.10 ± 0.01	400
0.1Ce/ 2%Eu/NH₃	47 ± 2	3.4 ± 0.2	0.04 ± 0.004	400

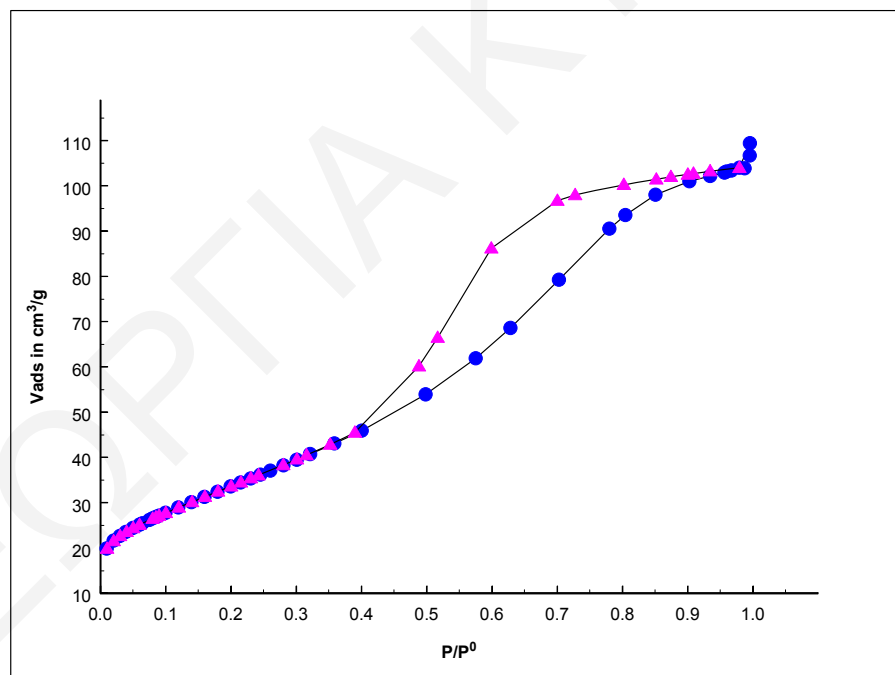
Η προσρόφηση εκρόφηση αζώτου στους 77 K έδειξε ότι τα υλικά είναι πορώδη με ισοθέρμους τύπου IV χαρακτηριστικές μεσοπορώδων υλικών, που αντιστοιχούν σε φαινόμενο πλήρωσης μεσοπόρων [25]. Η απουσία μικροπορώδους μπορεί να εξαχθεί από το t-plot. Η απουσία θετικής αποτέμνουσας υποδηλώνει ότι η επιφάνεια είναι μεσοπορώδης. Υπάρχει υστέρηση διότι κατά την εκρόφηση η ακτίνα του μηνίσκου είναι διαφορετική από την προσρόφηση. Το σχήμα του βρόχου υστέρησης δηλώνει το σχήμα των πόρων όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι H₂ και σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Το οριακό σημείο στο τέλος του βρόχου υστέρησης υποδηλώνει την ύπαρξη πραγματικών μεσοπόρων. Συγκρίνοντας το εμβαδόν της επιφάνειας με αυτό του καθαρού οξειδίου του δημητρίου πυρωμένο στην ίδια θερμοκρασία που ήταν γύρω στα 65 m²/g συμπεραίνουμε ότι είναι διπλάσιο. Η μέση διάμετρος των πόρων επίσης παρουσιάζεται αυξημένη λόγω της διαφορετικής συσσωμάτωσης που γίνεται με την ένταξη του τασιενεργού στο σύστημα. Από την κατανομή των πόρων που υπολογίζονται από την εκρόφηση φαίνεται ότι τα δείγματα είναι μεσοπορώδη και η κατανομή είναι σχετικά στενή.

Το σχήμα της ισοθέρμου διαφοροποιείται στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η μέθοδος της αλκαλικής συγκαταβύθισης. Είναι συνδυασμός τύπου II και IV με βρόχο

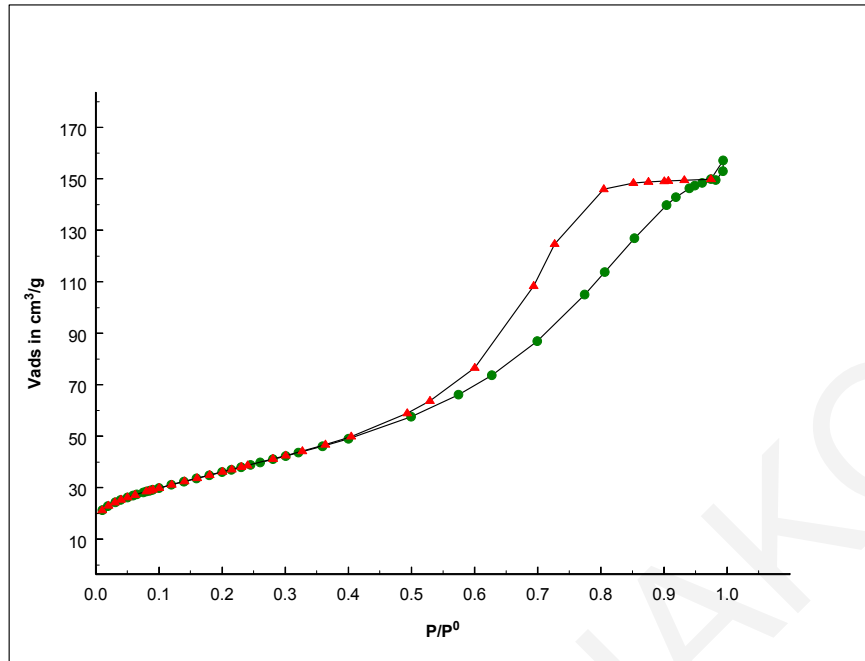
υστέρησης H_3 που υποδηλώνει πόρους τύπου σχισμής. Η μέση διάμετρος των πόρων επίσης παρουσιάζεται αυξημένη κάτι που οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας.



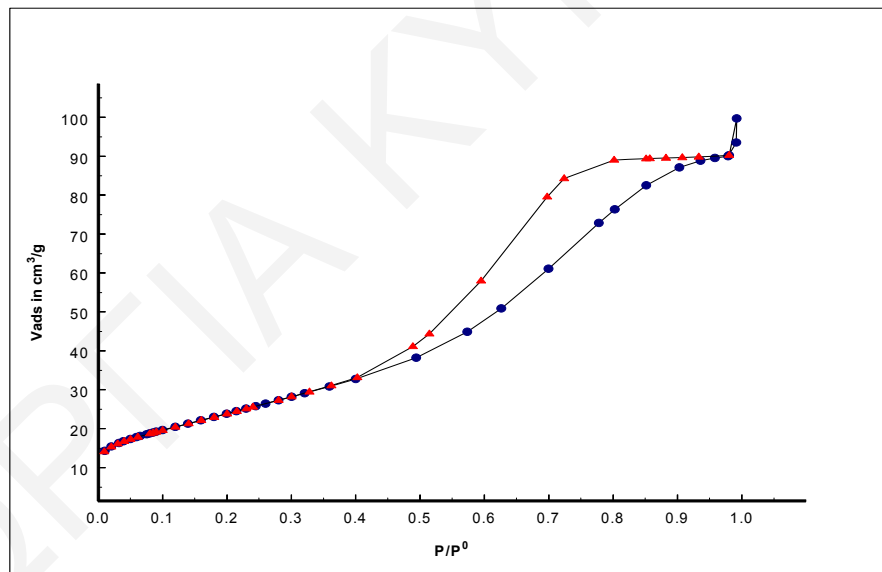
Σχήμα 4.6.2: Σύγκριση ισοθέμων αζώτου των δειγμάτων με CTAB και του καθαρού οξειδίου του δολομίτη.



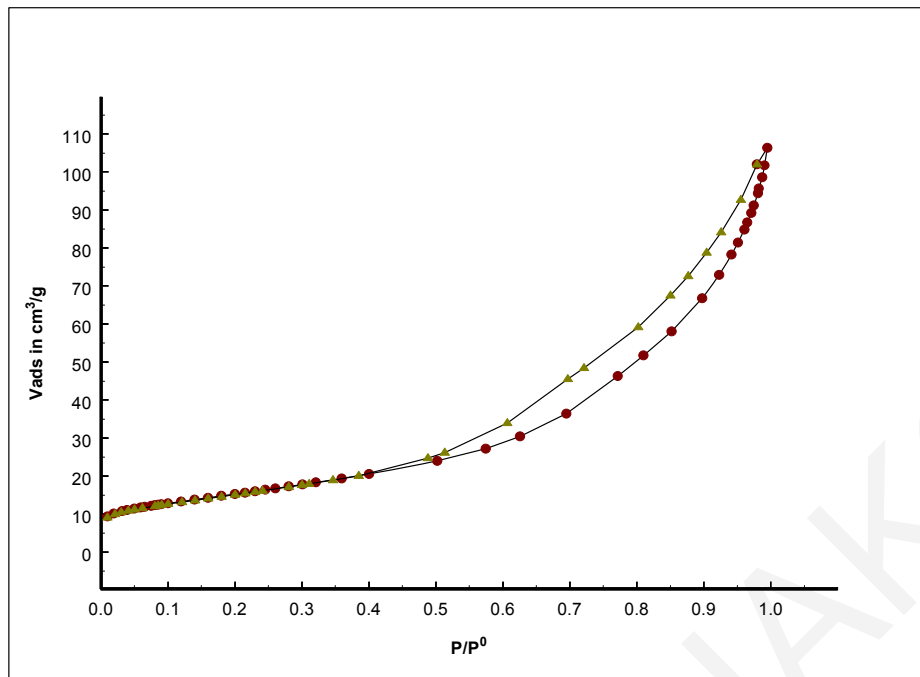
Σχήμα 4.6.3: Ισόθεμος αζώτου για το δείγμα 0.05Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.



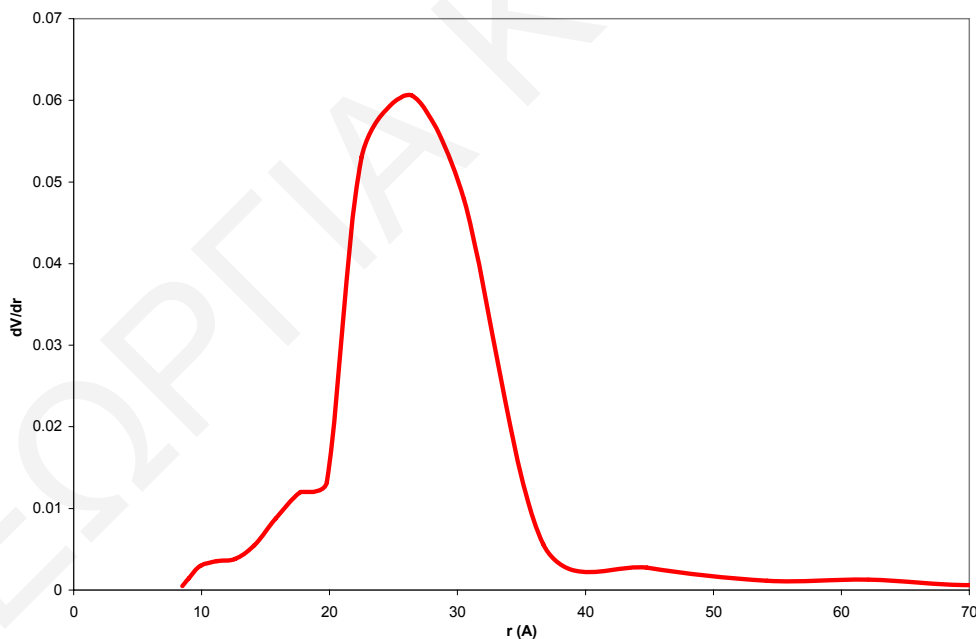
Σχήμα 4.6.4: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C .



Σχήμα 4.6.5: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 450 °C .



Σχήμα 4.6.6: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01Ce/0.01CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C το οποίο έχει παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης.

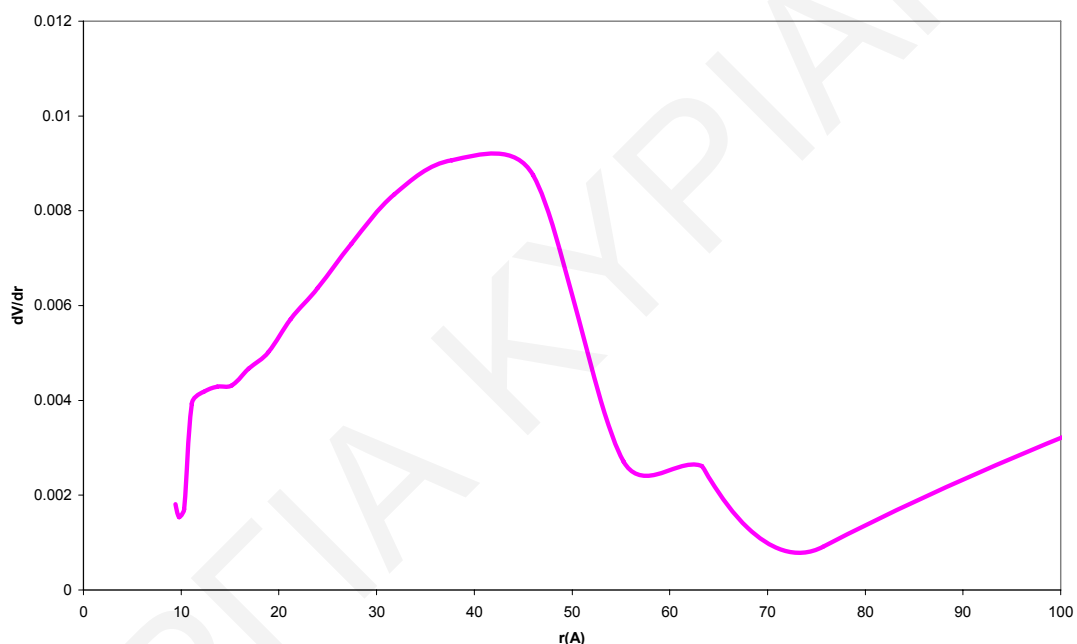


Σχήμα 4.6.7: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα 0.01Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.

Με την ένταξη του ιόντος του ευρωπίου και την δημιουργία μικτών οξειδίων δεν παρατηρείται κάποια αισθητή αλλαγή στις επιφανειακές ιδιότητες αλλά σε σχέση με το μικτό οξύ που παρασκευάζεται με συγκαταβύθιση αμμωνίας 1M τα προϊόντα

παρουσιάζουν αυξημένη επιφάνεια. Με αύξηση του ποσοστού του ευρωπίου στο οξείδιο του δημητρίου το σχήμα της ισοθέρμου παραμένει το ίδιο αλλά μειώνεται η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων. Επίσης υπάρχει μεγαλύτερο εύρος στην κατανομή των πόρων σε σχέση με το οξείδιο χωρίς ευρώπιο όπως φαίνεται στα σχήματα 4.6.7-4.6.8.

Σε μετρήσεις OSC που έχουν γίνει το υλικό παρουσία ευρωπίου παρουσιάζει μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου σε σχέση με το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου. Η αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου παίζει πολύ σημαντικό για την αναγωγή του NO [39-44] επειδή το CeO₂ θεωρείται σαν πιθανό υλικό που θα χρησιμοποιηθεί σαν κύριο συστατικό στην τρίτη γενιά των TWCs [45-46]. Η OSC είναι γνωστό ότι αυξάνεται με την προσθήκη μετάλλων στην επιφάνεια του οξειδίου [75].



Σχήμα 4.6.8: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα 4%Eu/0.1Ce/0.1CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.

-Θερμοσταθμική Ανάλυση

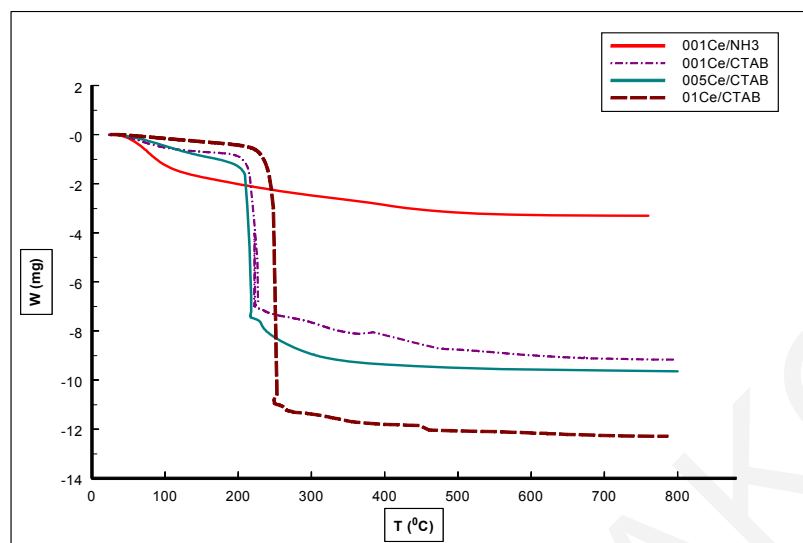
Στο Σχήμα 4.6.9 παρουσιάζονται τα θερμοσταθμικά διαγράμματα των οξειδίων του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του τασιενεργού CTAB σε σύγκριση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί με καταβύθιση με αμμωνία. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό 10 °C/min και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το εύρος της θερμοκρασίας κυμαίνεται από τους 25 °C μέχρι τους 800 °C. Βάση των αποτελεσμάτων της θερμοσταθμικής ανάλυσης τα δείγματα χάνουν σταδιακά βάρος μέχρι τους 400 °C.

Μετά τους 400 °C οι απώλειες βάρους είναι μηδαμινές και στο θερμοσταθμικό διάγραμμα παρατηρείται ένα πλατό γεγονός που δείχνει ότι τα οξειδία αρχίζουν να έχουν μια σταθερή κρυσταλλική δομή.

Δύο στάδια απώλειας βάρους έχουν παρατηρηθεί στο διάγραμμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Το πρώτο στάδιο ($T < 150^{\circ}\text{C}$) το οποίο οδηγεί σε απώλεια βάρους γύρω στο 2.5-3% του αρχικού, αποδίδεται στην εκρόφηση του προσροφημένου νερού, των οργανικών διαλυτών και της αμμωνίας [81] από το δείγμα. Η απώλεια βάρους στο δεύτερο στάδιο το οποίο κυμαίνεται στις θερμοκρασίες μεταξύ 150-400 °C έχει πολύ μεγάλο ρυθμό απώλειας βάρους ανά λεπτό και οδηγείται μέχρι απώλεια βάρους 50-70% της αρχικής ποσότητας του δείγματος. Μετά τους 400 °C η γραμμή ευθυγραμμίζεται με αποτέλεσμα η απώλεια βάρους να περιορίζεται σε λιγότερο από 1%.

Για την ταυτοποίηση των διαφόρων αέριων προϊόντων που παράγονται στα στάδια απώλειας βάρους του Σχήματος 4.6.9 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις FTIR σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο πρώτο στάδιο ($T < 150^{\circ}\text{C}$) οι κορυφές στο φάσμα FTIR είναι χαρακτηριστικές των επιφανειακών υδροξυλίων και του μοριακού νερού. Στα φάσματα FTIR παρατηρούνται επίσης κορυφές που οφείλονται στην παρουσία του CO_2 . Λαμβάνοντας υπόψη ότι το τασιενεργό είναι θερμικά σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150 °C, το CO_2 που παρατηρείται σ' αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή δεν παράγεται από την αποσύνθεση του τασιενεργού αλλά από την εκρόφηση του προσροφημένου CO_2 στην επιφάνεια του δείγματος.

Οι απώλειες βάρους που καταγράφονται στο δεύτερο στάδιο είναι πολύ μεγαλύτερες και οφείλονται στην απομάκρυνση του τασιενεργού. Τα οξειδία αυτά περιέχουν μεγάλες ποσότητες του τασιενεργού που χρησιμοποιήθηκε. Συγκρίνοντας με το θερμοσταθμικό διάγραμμα του καθαρού οξειδίου του δημητρίου φαίνεται η απότομη μεταβολή στο βάρος μετά τους 200 °C όπου αρχίζει η απομάκρυνση του τασιενεργού. Με την καύση του τασιενεργού παράγεται CO_2 και ο ρυθμός καύσης του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι επίσης πιθανή η δημιουργία κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, του ένυδρου υδροξειδίου $\text{Ce}(\text{OH})_x^{(4-x)} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Η αποσύνθεση του υδροξειδίου συνήθως γίνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-300 °C. Έτσι οι μεγαλύτερες απώλειες βάρους στο θερμοσταθμικό διάγραμμα αφείλονται στην απομάκρυνση του τασιενεργού και στην αποσύνθεση του ένυδρου υδροξειδίου [20].



Σχήμα 4.6.9: Θερμοσταθμική ανάλυση των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν στην παρουσία CTAB και σύγκρισή τους με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.

-Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

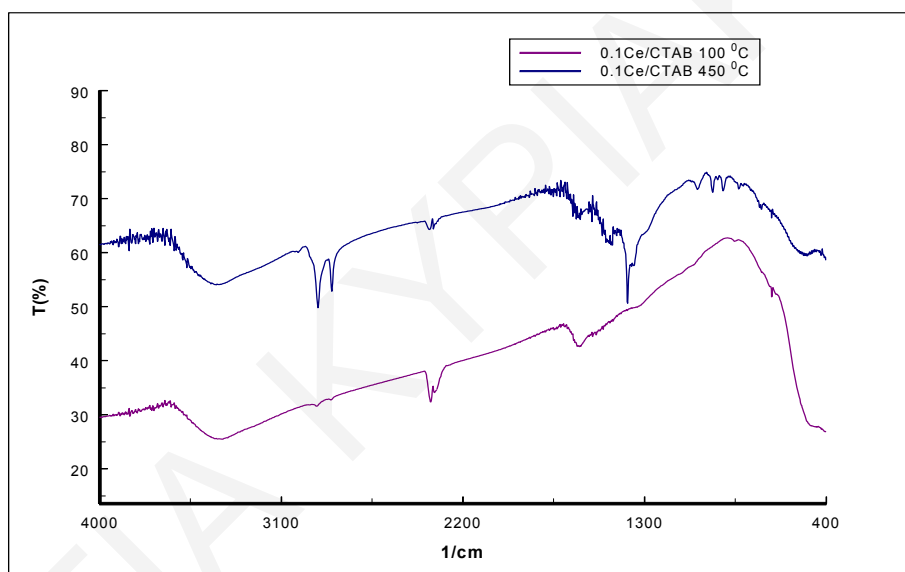
Για να αναλυθούν οι αλλαγές στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου πριν και μετά από την ασβέστωση σε διάφορες θερμοκρασίες εφαρμόστηκε η τεχνική FTIR. Λήφθηκαν φάσματα FTIR με δισκία KBr και DRIFTS σε διαφορετικές θερμοκρασίες τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6.10-4.6.14. Στο Σχήμα 4.6.10 παρουσιάζονται τα φάσματα του οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.1 M το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού CTAB στους 100 °C και στους 450 °C και στο Σχήμα 4.6.11 παρουσιάζονται τα φάσματα στους 100 °C και 400 °C του μικτού οξειδίου του δημητρίου με Ευρώπιο 2% και συγκρίνονται με το αντίστοιχο μικτό οξείδιο δημητρίου με 2% Ευρώπιο το οποίο έχει παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία. Στο Σχήμα 4.6.12 παρουσιάζονται τα φάσματα του οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.05 M και 0.01M τα οποία έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού CTAB στους 100 °C και συγκρίνονται με το αντίστοιχο καθαρό CeO₂. Στα φάσματα που έχουν παρθεί στους 100 °C παρατηρείται μια ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 3700 και 3000 cm⁻¹ που οφείλεται σε προσροφημένο νερό στην επιφάνεια. Αυτό είναι σε συμφωνία με το διάγραμμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης που φαίνεται στο Σχήμα 4.6.9. Οι διπλές κορυφές στα 2950 και 2875 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-H

των υδρογονανθράκων ($\nu\text{CH}_{3\text{as}}$ και $\nu\text{CH}_{2\text{as}} + \nu\text{CH}_{3\text{as}}$) του τασιενεργού. Στην περιοχή των δονήσεων τάσης του δεσμού C-C και των δονήσεων παραμόρφωσης του δεσμού C-H παρουσιάζονται δύο ζώνες γύρω στους 1575 cm^{-1} και 1325 cm^{-1} όπως επίσης και μια τρίτη ζώνη γύρω στους 720 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης (δονήσεις παραμόρφωσης και αιώρησης) του δεσμού $-\text{CH}_2-$ και $-\text{CH}_3-$ του τασιενεργού [94-95]. Η δόνηση γύρω στους 1080 cm^{-1} οφείλεται στην ομάδα $(\text{CH}_3)_3\text{N}-$ του τασιενεργού. Αυτές οι παρατηρήσεις σχετικά με τα φάσματα πριν την ασβέστωση επιβεβαιώνουν ότι τα κατιόντα του τασιενεργού έχουν αλληλεπιδράσει και ενσωματωθεί με το στερεό κατά την διάρκεια της σύνθεσης του οξειδίου του δημητρίου και δεν έχουν απομακρυνθεί κατά το στάδιο της φυγοκέντρωσης του πλυσίματος και της ξήρανσης [20, 47]. Οι μικρές κορυφές γύρω στους 2300 cm^{-1} σχετίζονται με το CO_2 καθότι τα δείγματα είναι εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR και μπορεί να έχουν προσροφήσει CO_2 . Παρόλο που το περισσότερο νερό έχει εκροφηθεί από την επιφάνεια το τασιενεργό δεν απομάκρυνεται από τους πόρους στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ γι' αυτό και παρουσιάζονται οι δονήσεις στην περιοχή $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης της αλυσίδας των υδρογονανθράκων του τασιενεργού. Η δόνηση γύρω στους 1460 cm^{-1} πιθανώς παράγεται από ανθρακικά από την έναρξη της καύσης του τασιενεργού. Οι δονήσεις μεταξύ $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθούν και σε υπολειμματικά νιτρικά τα οποία βρίσκονται στην πρόδρομη ένωση [16] και σε ανθρακικά τα οποία σχηματίζονται από μόρια CO_2 στην ακόρεστη επιφάνεια CeO_2 [17]. Η έντονη κορυφή στους 1380 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα που εμφανίζεται σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί οφείλεται σε δόνηση Ce-OH.

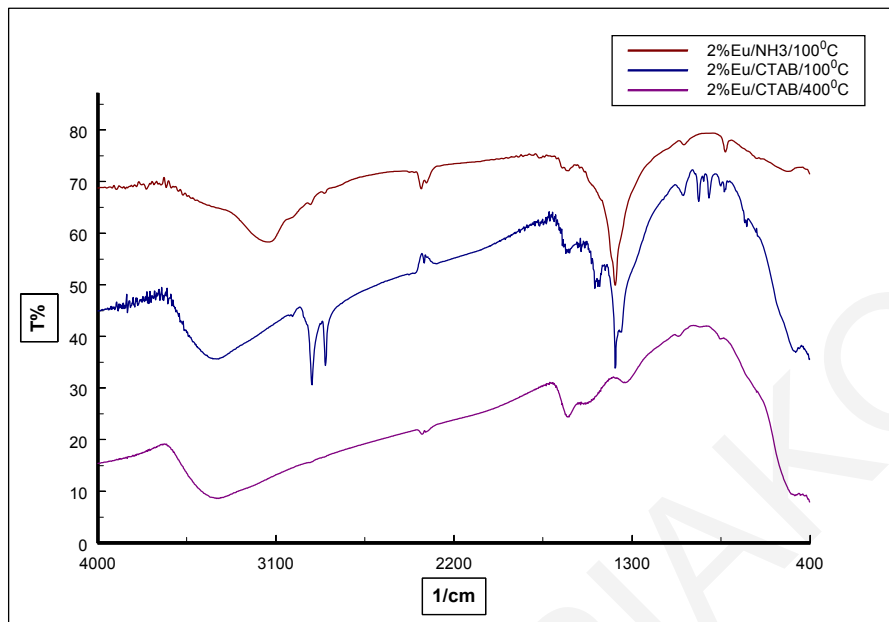
Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ και $450\text{ }^\circ\text{C}$ δεν υπάρχουν οι δονήσεις στην περιοχή $2900\text{-}2800$ και 1600 cm^{-1} που αντιστοιχούν στο τασιενεργό και μειώνονται όλες οι ζώνες που έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ και $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή γύρω στους 1400 cm^{-1} στο μη πυρωμένο δείγμα που οφείλεται σε νιτρικά μετά την πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ εξαφανίζεται. Με την πύρωση στους $450\text{ }^\circ\text{C}$ γίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση του τασιενεργού και δεν ανιχνεύονται στην επιφάνεια άτομα άνθρακα ή αζώτου. Όπως φαίνεται και από τα φάσματα FTIR για τα μικτά δείγματα οξειδίου του δημητρίου και ευρωπίου που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία CTAB που ακολουθούν, οι άλλες κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα οφείλονται σε υδροξύλια από νερό (3500 cm^{-1} , 1500 cm^{-1}) ή ακόμα και σε ανθρακικά. Μετά την πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ η ένταση της κορυφής στα 1500 cm^{-1} μειώνεται σε μεγάλο βαθμό τόσο για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του

τασιενεργού όσο και για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση αμμωνίας.

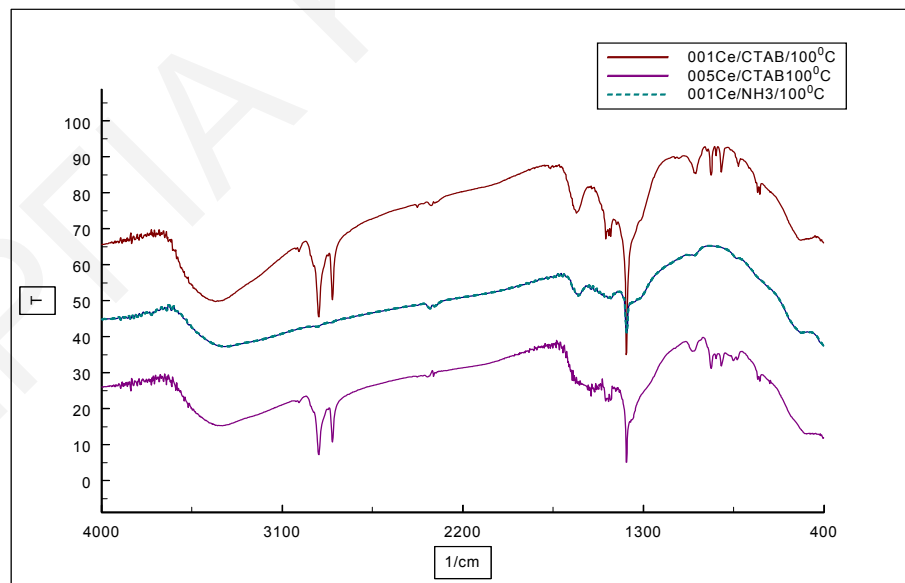
Το ίδιο συμπέρασμα εξάγονται και από τα φάσματα DRIFTS των δειγμάτων CeO_2 με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.05M και του μικτού οξειδίου με 2%Eu τα οποία έχουν παρασκευασθεί με CTAB όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.6.13 και 4.6.14. Συγκρινόμενα με φάσμα DRIFTS του καθαρού CeO_2 παρατηρούνται και πάλι οι κορυφές στα 2950 και 2875 cm^{-1} που είναι χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-H των υδρογονανθράκων του τασιενεργού και οι δονήσεις στην περιοχή 1700-1000 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις κάμψης της αλυσίδας των υδρογονανθράκων του τασιενεργού.



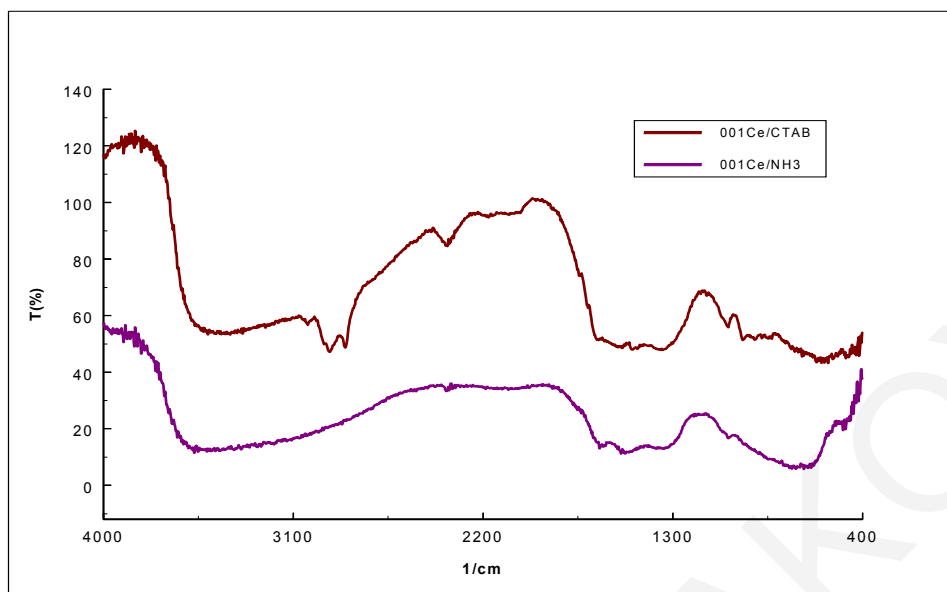
Σχήμα 4.6.10: Φάσματα FTIR με KBr 0.1CeO₂ με προσθήκη CTAB χωρίς πύρωση και μετά από πύρωση στους 400 °C.



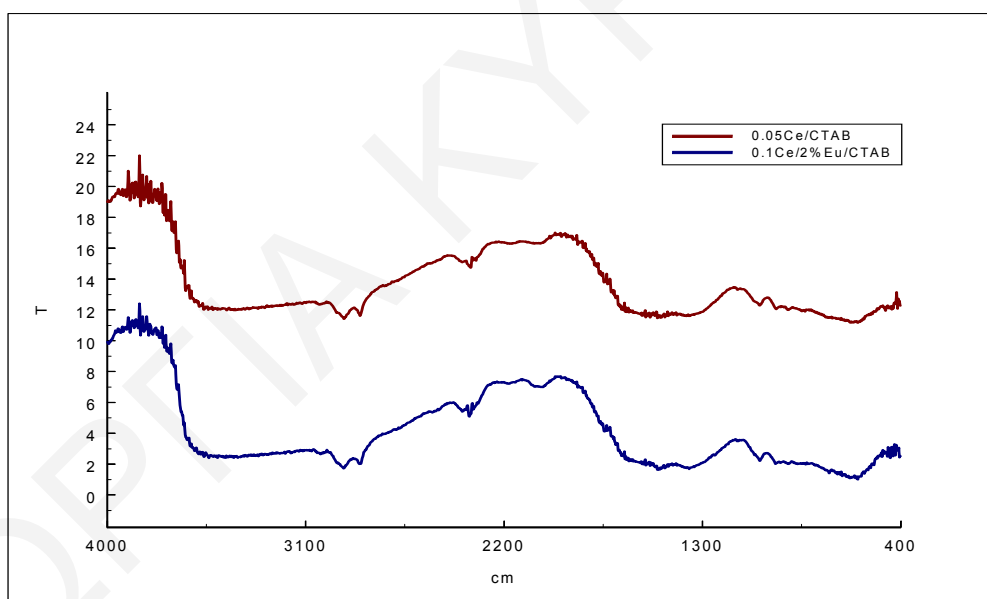
Σχήμα 4.6.11: Φάσματα FTIR των μικτών οξειδίων $\text{Eu}/\text{CeO}_2/\text{CTAB}$ και $\text{Eu}/\text{CeO}_2/\text{NH}_3$



Σχήμα 4.6.12: Φάσματα FTIR του 0.01-005/ CeO_2/CTAB και 0.01/ CeO_2/NH_3 πριν την πύρωση.



Σχήμα 4.6.13: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.01/CeO₂/CTAB και 0.01/CeO₂/NH₃ πριν την πύρωση.



Σχήμα 4.6.14: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.05/CeO₂/CTAB και 0.1/CeO₂/2%Eu/CTAB πριν την πύρωση.

-Περίθλαση ακτίνων X

Οι κρυσταλλικές δομές των οξειδίων του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με τασιενεργό CTAB έχουν μελετηθεί με περίθλαση ακτίνων X στην περιοχή $20 < 2\theta < 80$

όπως και οι προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Τα περιθλασογράμματα ακτίνων-X όπως φαίνονται στα Σχήματα 4.6.15-4.6.18 δείχνουν μόνο μια φάση και όλες οι περιθλάσεις αντιστοιχούν στο κυβικό οξειδίο του δημητρίου που έχει δομή φθορίτη όπως και στο καθαρό οξειδίο του δημητρίου. Τα Σχήματα δείχνουν ότι καλά διαχωρισμένες κορυφές περίθλασης παρατηρούνται τόσο για το πυρωμένο όπως και για το μη πυρωμένο δείγμα οξειδίου του δημητρίου με τασιενεργό και ευρώπιο. Με την πύρωση οι μόνες αλλαγές που παρατηρούνται σχετίζονται με αύξηση της τάξης, οι κορυφές γίνονται πιο στενές και το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται.

Στο Σχήμα 4.6.15 παρουσιάζονται τα περιθλασογράμματα για δείγμα οξειδίου του δημητρίου με τασιενεργό πριν και μετά από πύρωση στους 400 °C. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι οι κορυφές περίθλασης για το μη πυρωμένο δείγμα είναι πιο διευρυμένες και ελαφρά μετατοπισμένες. Μετά από πύρωση στους 400 °C για δύο ώρες, το περιθλασόγραμμα που λαμβάνεται έχει πιο στενές και έντονες κορυφές υποδεικνύοντας ότι τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και υπάρχει μόνο μια μεσοπορώδης φάση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης και γενικά με την ασβέστωση οι κορυφές γίνονται πιο στενές. Η μόνη αλλαγή που παρατηρείται στην δομή του φθορίτη, συνδέεται με την αυξημένη τάξη στην δομή και το στενό εύρος των κορυφών. Το γεγονός ότι τα πυρωμένα δείγματα έχουν πολύ πιο στενές κορυφές από τα μη πυρωμένα δείγματα υποδεικνύει ότι υπάρχουν πιο μεγάλοι σε μέγεθος κρυσταλλίτες. Σε μια σύνθεση λύματος-πηκτώματος πρωτοταγή σωματίδια μεγέθους nm σχηματίζονται στον διαλύτη και συνδέονται ώστε να σχηματίσουν συσσωματώματα κατά τη διάρκεια του πηκτώματος. Μετά την πύρωση αυτά τα πρωτοταγή σωματίδια δένονται μεταξύ τους ισχυρά ώστε να σχηματίσουν ένα στερεό δίκτυο και ένα μεγάλο ενδοσωματιδιακό κενό με ομοιόμορφους πόρους σε κλίμακα nm.

Σε σχέση με την απομάκρυνση του τασιενεργού και κατ' επέκταση της οργανικής μήτρας αυτό που έχουν εισηγηθεί οι Trovarelli *et al.* δηλαδή ανηγμένες φάσεις οξειδίου του δημητρίου σαν προϊόν της αντίδρασης δεν υφίσταται [33]. Μελέτες των φασμάτων ($T=673$ K) δεν έδειξαν σχηματισμό ανηγμένων φάσεων του οξειδίου του δημητρίου αλλά μόνο περιθλάσεις που αντιστοιχούν σε φθορίτη έχουν παρατηρηθεί. Δεν υπάρχουν στα περιθλασογράμματα μετατοπίσεις στις θέσεις των κορυφών που να οφείλονται σε δομές CeO_{2-x} [34]. Φυσικά δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα ύπαρξης μικρών μη-στοιχειομετρικών περιοχών που μπορεί να μην μπορούν να προσδιοριστούν λόγω της πολύ μικρής διαφοροποίησης στην ποσότητα του οξυγόνου. Ακόμα και πριν την απομάκρυνση του τασιενεργού το οξειδίο φαίνεται ότι διατηρεί την κρυσταλλική του δομή. Στην συνέχεια με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης γίνεται αναδιοργάνωση στο σύστημα με μικρή πιθανότητα κατάρρευσης του πορώδους λόγω της θερμικής σταθερότητας της

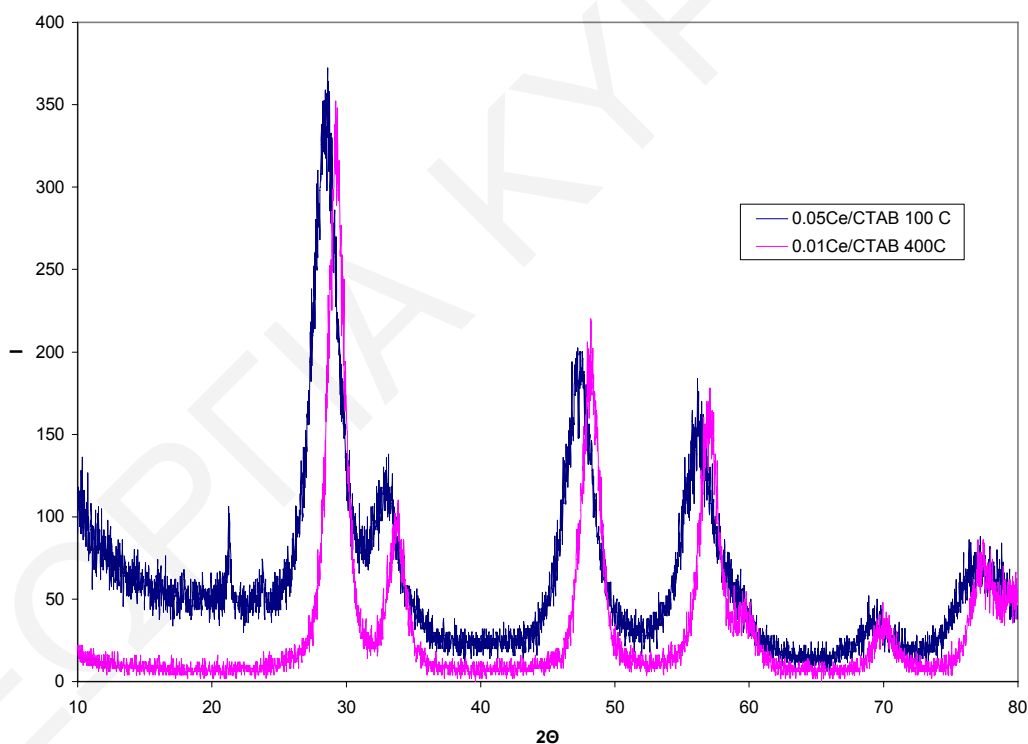
κρυσταλλικής φάσης του οξειδίου του δημητρίου. Αν η απομάκρυνση του τασιενεργού συνοδεύεται από αναγωγή του CeO_2 σε δομές CeO_{2-x} αυτό συμβαίνει στο εσωτερικό της δομής, δεν είναι επιφανειακή αντίδραση [26]. Το γεγονός ότι τα δείγματα έχουν ξηρανθεί πριν την πύρωση τους σε πιο ψηλές θερμοκρασίες και το γεγονός ότι η πύρωση έγινε σταδιακά οδήγησε στην δημιουργία καλά διαταγμένων πόρων και κρυσταλλικά στερεά. Αυτή η προσέγγιση στην πορεία της σύνθεσης είναι βασισμένη σε ένα μηχανισμό που έχουν προτείνει οι Knowles και Hudson ο οποίος βασίζεται στο ότι η ελεγχόμενη ξήρανση οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό διασταύρωσης μέσα στο ένυδρο οξείδιο κάτι που μειώνει την επιφανειακή τάση στους πόρους με την απομάκρυνση του νερού [35].

Καθώς διαφοροποιείται η σύσταση σε ένα στερεό διάλυμα η μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να υποστεί μικρή συστολή ή διαστολή αναλόγως του μεγέθους του ιόντος που θα εισαχθεί. Αυτό που συνήθως συμβαίνει είναι ότι η κυψελίδα διαστέλλεται όταν το ιόν που εντάσσεται είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος. Από τον νόμο του Bragg και την απόσταση d μεταξύ των επιπέδων, αύξηση στις παραμέτρους της κυψελίδας αυξάνει το d και οδηγεί το φάσμα περίθλασης σε μικρότερες γωνίες 2θ . Αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση ένταξης του ιόντος του ευρωπαϊού όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.16 όπου οι κορυφές περίθλασης για το δείγμα οξειδίου του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί στην παρουσία του CTAB με περιεκτικότητα σε ευρώπιο 4% και έχει πυρωθεί στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ είναι μετατοπισμένες σε μικρότερες γωνίες 2θ σε σχέση με το φάσμα του δείγματος του δείγματος που έχει παρασκευασθεί χωρίς ευρώπιο.

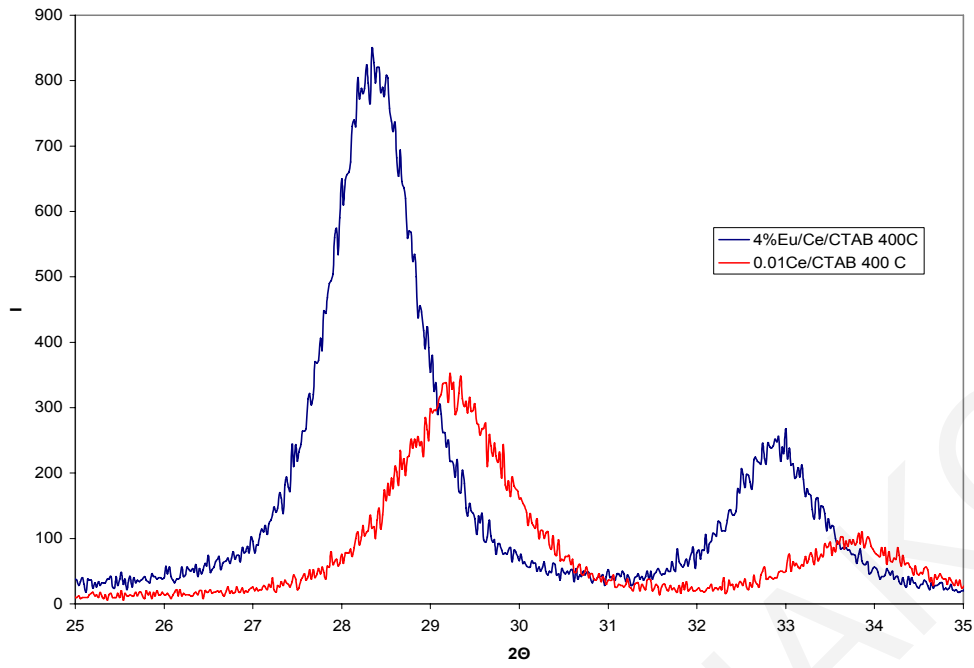
Όταν τα δείγματα πυρωθούν σε διάφορες θερμοκρασίες εμφανίζεται μια μόνο φάση με κυβική δομή επιβεβαιώνοντας ότι τα ιόντα Ce και Eu έχουν κατανομηθεί ομοιόμορφα στη δομή και έχουν σχηματίσει ένα ομοιογενές στερεό διάλυμα. Συγκρινόμενα με δείγματα καθαρού οξειδίου που έχει παρασκευασθεί χωρίς την προσθήκη οργανικής μήτρας το EuCeO_2 έχει πολύ μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη πυρωμένο στην ίδια θερμοκρασία. Συνεπώς η προσθήκη του ευρωπαϊού στο οξείδιο του δημητρίου παρεμποδίζει τη θερμική συσσωμάτωση και την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων, επομένως ενισχύει την θερμική σταθερότητα των στερεών που έχουν σχηματισθεί. Το αποτέλεσμα είναι σχετικό με την λειτουργία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Θερμική συσσωμάτωση του υποστρώματος του καταλύτη προκαλεί σοβαρή μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Ο συνδυασμός οξειδίου δημητρίου-ευρωπαϊού με υψηλή θερμική σταθερότητα μπορεί να δημιουργήσει αντίσταση στη συσσωμάτωση των καταλυτών αφού η θερμοκρασία λειτουργίας των καταλυτών είναι υψηλή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.17 στα περιθλασογράμματα για τα δείγματα με CTAB και 4%Eu οι θέσεις των κορυφών μετατοπίζονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε χαμηλότερες γωνίες 2θ

εξαιτίας της θερμικής διαστολής του πλέγματος. Η ένταση των κορυφών σε ψηλότερες 2θ μειώνεται με τη θερμοκρασία συγκρινόμενη με αυτή σε χαμηλότερες γωνίες 2θ υποδηλώνοντας ότι σε ψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχουν μεγαλύτερες διαταράξεις.

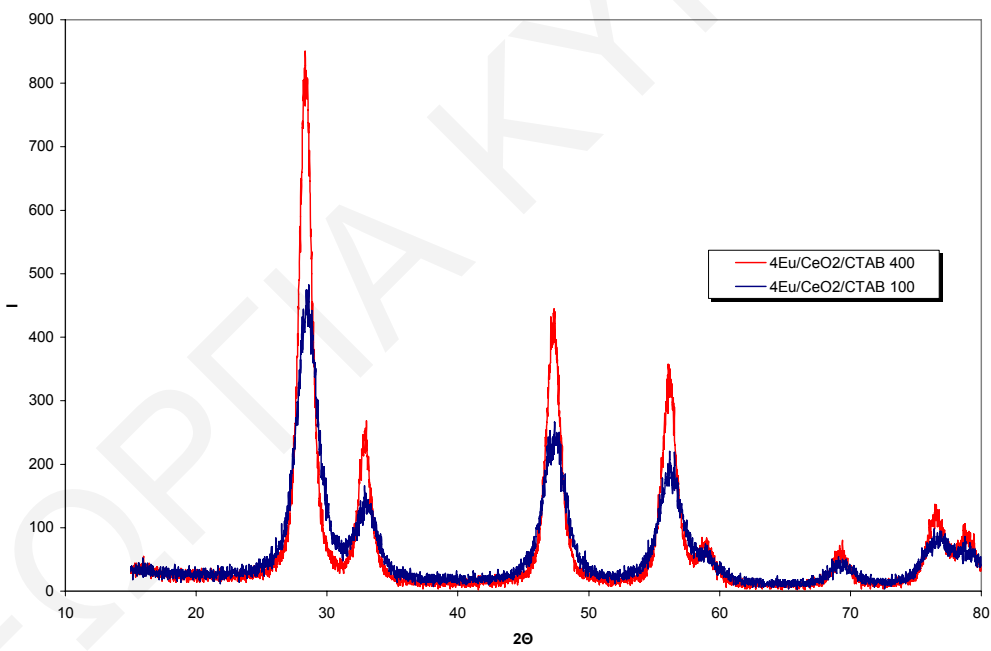
Συγκρίνοντας τα φάσματα XRD των πυρωμένων δειγμάτων με και χωρίς τασιενεργό διαπιστώνεται ότι το φάσμα περίθλασης όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.18 περιέχει όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν σε δομή φθορίτη όπως και το καθαρό οξείδιο του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση με αμμωνία. Εφαρμόζοντας την εξίσωση Scherrer έχουν υπολογισθεί τα μεγέθη των κρυσταλλιτών συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6.2. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται τασιενεργό το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι μικρότερο από αυτό που έχει παρασκευασθεί με αμμωνία κάτι που δείχνει ότι μειώνεται η συσσωμάτωση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται σε αντίθεση με την ειδική επιφάνεια BET η οποία μειώνεται.



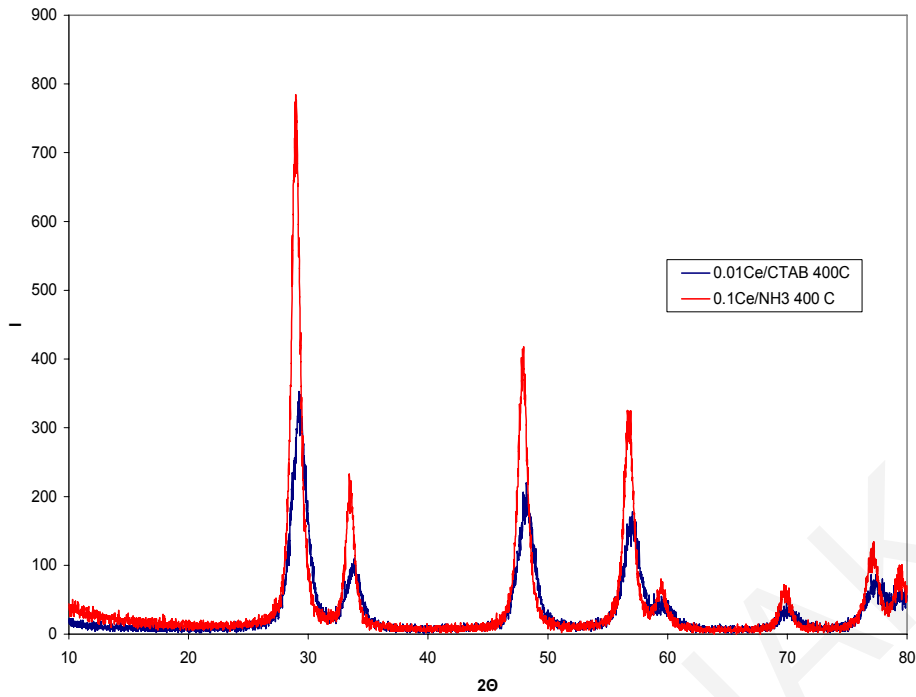
Σχήμα 4.6.15: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-Χ με τασιενεργό πριν και μετά την πύρωση στους 400°C .



Σχήμα 4.6.16: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-Χ με τασιενεργό χωρίς και με Ευρώπιο στους 400 °C



Σχήμα 4.6.17: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-Χ με τασιενεργό με Ευρώπιο 4% στους 100 και 400 °C.



Σχήμα 4.6.18: Περιθλασόγραμμα ακτίνων-Χ με και χωρίς τασιενεργό στους 400 °C

Πίνακας 4.6.2: Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με CTAB και Eu σε διάφορες θερμοκρασίες πύρωσης.

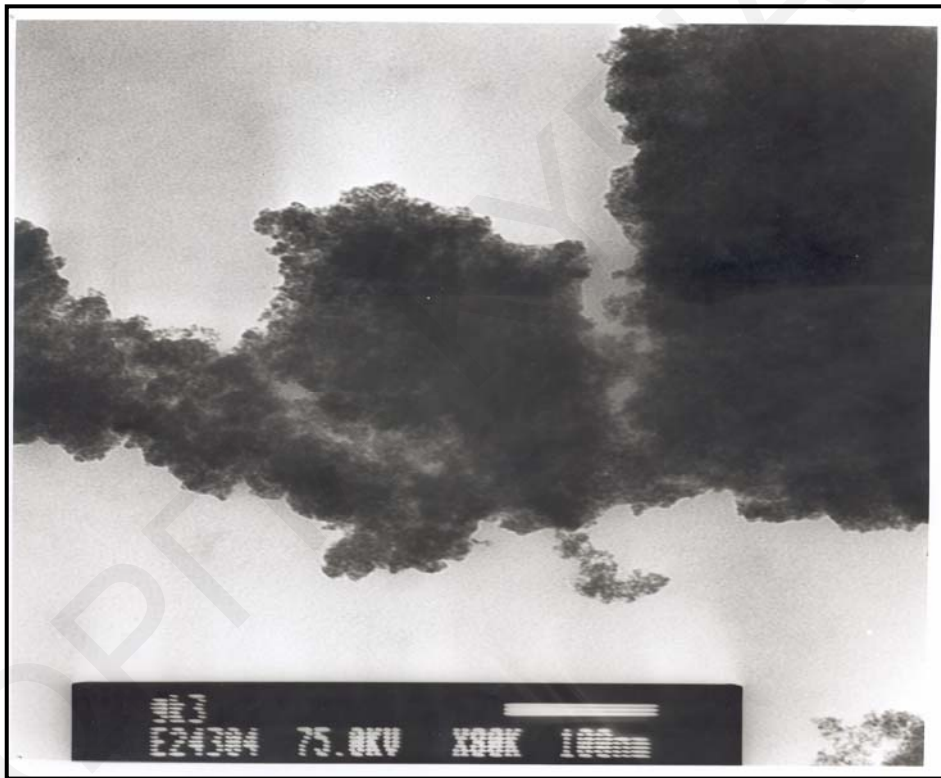
Δείγμα	Θερμοκρασία Πύρωσης °C	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)
0.05Ce/CTAB	100	4,0
0.01Ce/CTAB	400	5,8
2%Eu/0.1Ce/CTAB	100	4,1
4%Eu/0.1Ce/CTAB	100	4,4
4%Eu/0.1Ce/CTAB	400	7,1

-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Οι εικόνες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6.19-4.6.21. Στα μη πυρωμένα δείγματα δεν φαίνεται να υπάρχει σύστημα καλά διαταγμένων πόρων. Τα μεγάλα ανόμοια συσσωματώματα με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων παρουσιάζονται σαν μια μεγάλη άμορφη φάση. Μετά την πύρωση στους 400 °C και την απομάκρυνση του τασιενεργού τα μεγάλα συσσωματώματα αρχίζουν ν'απομακρύνονται αλλά το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 4.6.19 παρόλο που δεν έχει πυρωθεί το δείγμα

2%Eu/0.1Ce/CTAB φαίνεται να υπάρχουν κάποιες περιοχές με τάξη στη δομή και παράλληλα διαταγμένους πόρους. Η υδροθερμική μέθοδος σε θερμοκρασία 100 °C είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη μείωση των συσσωματωμάτων. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται η μέθοδος της αλκαλικής συγκαταβύθισης υπάρχει μεγάλη ποσότητα νερού στο προϊόν που καταβυθίζεται. Η επιφάνεια προσροφά μόρια νερού γι' αυτό και δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των σωματιδίων. Οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ κοντινών σωματιδίων και αυτό μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά την διάρκεια της ξήρανσης και της ασβέστωσης.

Η υδροθερμική μέθοδος είναι αποτελεσματική επειδή η θερμοκρασία που διεξάγεται η αντίδραση είναι οι 100 °C. Σ' αυτή τη θερμοκρασία απομακρύνονται τα μόρια νερού από την επιφάνεια και μειώνονται οι δεσμοί υδρογόνου, μειώνοντας κατ' επέκταση τα συσσωματώματα.



Σχήμα 4.6.19 : Εικόνα TEM για το δείγμα 2%Eu/0.1Ce/CTAB χωρίς πόρωση.



Σχήμα 4.6.20 : Μεγέθυνση εικόνας TEM για το δείγμα 2%Eu/0.1Ce/CTAB χωρίς πύρωση.



Σχήμα 4.6.21: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.01Ce/CTAB μετά από πύρωση στους 400 °C.

4.6.3 • CeO₂/ SDS

Σαν ανιοντικό τασιενεργό έχει χρησιμοποιηθεί το δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS). Τα δείγματα μετά από πύρωση στους 400 °C έχουν παρουσιάσει πολύ χαμηλή επιφάνεια εκτός από την περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί πολύ χαμηλή συγκέντρωση SDS και η επιφάνεια είναι γύρω στα 50 m²/g δηλαδή πιο χαμηλή από του καθαρού διοξειδίου του δημητρίου. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το τασιενεργό αυτό είναι ανιοντικό σε αντίθεση με το CTAB που είναι κατιοντικό και δεν γίνεται ανταλλαγή κατιόντων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του τασιενεργού και των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου όπως επίσης και με τα ιόντα Ce(IV) στο διάλυμα ήταν πολύ ασθενής, έτσι το SDS δεν λειτουργεί σαν μήτρα. Το SDS έχει ιόντα νατρίου στο μόριο του τα οποία σε προηγούμενα πειράματα ακόμα και σε ποσοστό 2% ένταξης τους στο πλέγμα του δημητρίου προκαλούν καταστροφή του πορώδους. Στην περίπτωση σύνθεσης μεσοπορώδους πυρίτιας παρουσία SDS γίνεται αντίδραση μεταξύ της πυρίτιας και της σουλφονικής ομάδας του τασιενεργού. [97]. Το γεγονός ότι η σουλφονική ομάδα έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από το ιόν του Br⁻ (CTAB) αυτό μπορεί να οδηγεί σε ασθενέστερη αλληλεπίδραση.

• Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

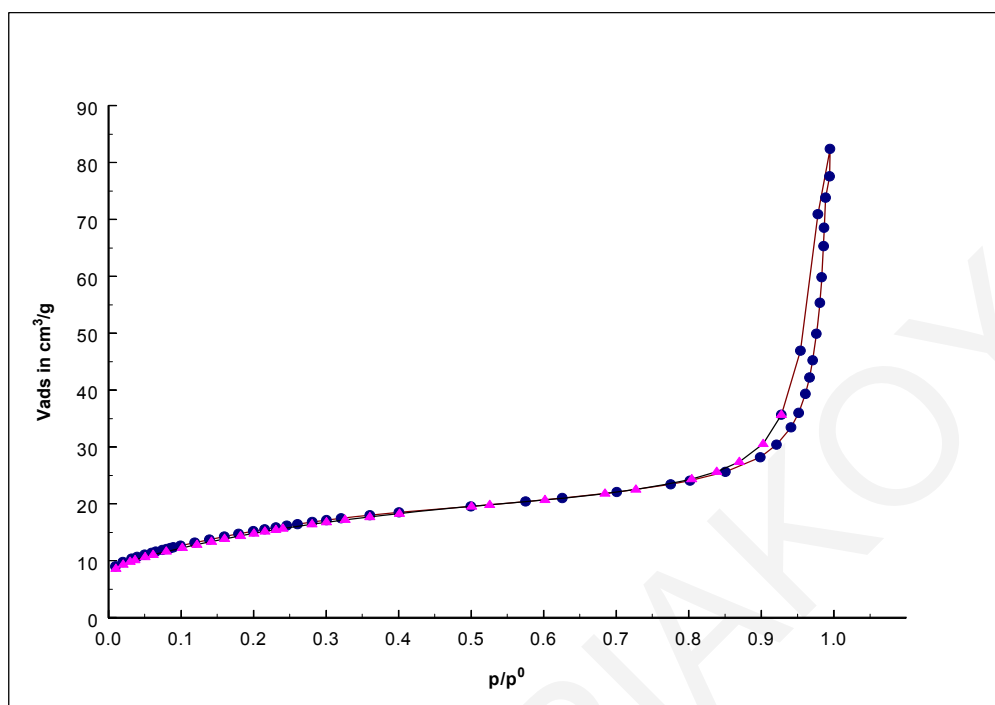
Μελέτες της προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου έγιναν σε όλα τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του τασιενεργού SDS, για το χαρακτηρισμό της ειδικής επιφάνειας BET, του μεγέθους και του όγκου των πόρων ώστε να διερευνηθεί η επίδραση του στο πορώδες και την επιφάνεια των δειγμάτων. Ο χαρακτηρισμός της υψής των δειγμάτων έγινε με τον αναλυτή ASAP 2010 της Micromeritics στους 77K όπως και για τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίστηκε από την εξίσωση BET [1]. Τα αποτελέσματα από την φυσιορρόφηση αζώτου συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6.3.

Ο Πίνακας 4.6.3 περιλαμβάνει τα δεδομένα από την ισοθερμική προσρόφηση αζώτου για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία SDS μετά από απαέρωση στους 100 και 400 °C και μετά από διαφορετικούς χρόνους πύρωσης, ώστε να διευκρινιστεί κατά πόσο αυτό έχει επίδραση στα αποτελέσματα των μετρήσεων. Όπως φαίνεται δεν παίζει σημαντικό ρόλο ο χρόνος πύρωσης των δειγμάτων καθότι οι επιφάνειες BET που λαμβάνονται είναι περίπου ίδιες μεταξύ τους όπως και η μέση διάμετρος των πόρων. Αυτό που φαίνεται να διαδραματίζει κάποιο ρόλο είναι η συγκέντρωση του τασιενεργού. Τα δείγματα έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης με συγκεντρώσεις τασιενεργού από 0.01-0.1 M οι οποίες είναι

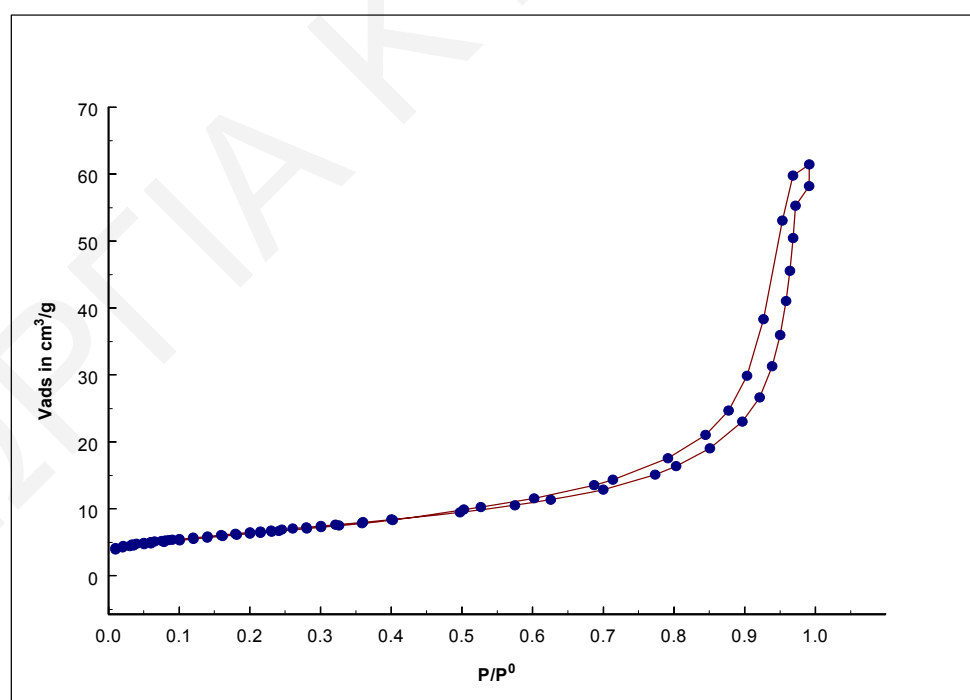
μεγαλύτερες από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης η οποία είναι ίση με 8 mmol/l. Αυτό που συμβαίνει είναι αντίθετο από την περίπτωση που σαν τασιενεργό έχει χρησιμοποιηθεί το CTAB και από την περίπτωση που σαν οργανική μήτρα έχει χρησιμοποιηθεί το χουμικό οξύ. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του SDS σε πολύ μεγαλύτερες τιμές από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης η ειδική επιφάνεια BET μειώνεται.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τις προηγούμενες σειρές δειγμάτων και με προηγούμενες συνθέσεις του καθαρού οξειδίου του δημητρίου η επιφάνεια BET παρουσιάζεται αισθητά μειωμένη και η διάμετρος των πόρων αρκετά μεγαλύτερη [27]. Πριν την πύρωση στους 400 °C η επιφάνεια είναι μηδενική πράγμα που αποδεικνύει την ενσωμάτωση του τασιενεργού στο πλέγμα του οξειδίου. Η ελάχιστη θερμοκρασία πύρωσης ήταν οι 400 °C όπου το τασιενεργό απομακρύνεται και όλα τα οργανικά εκροφούνται από την επιφάνεια. Αυτό φαίνεται και από τις μετρήσεις της θερμοσταθμικής ανάλυσης που έγιναν στα δείγματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.24.

Οι ισόθερμες που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6.22-4.6.23 είναι συνδυασμός τύπου IV και II σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, με βρόχο υστέρησης τύπου H₃ που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου σχισμής. Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου είναι πολύ χαμηλή στις χαμηλές πιέσεις και υπάρχει μια αύξηση κοντά στην πίεση κορεσμού. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει απότομη κλίση στην πολυστρωματική περιοχή υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει πολυστρωματική προσρόφηση και ότι γίνεται απευθείας συμπύκνωση αερίου. Η σύγκριση αυτών των ισοθέρμων με την ισόθερμο του καθαρού δημητρίου υποδεικνύει ότι η ένταξη του τασιενεργού SDS στο πλέγμα κατά την καταβύθιση οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου των πόρων όπως επίσης αλλαγή του σχήματος τους από τύπου μελανοδοχείου σε τύπου σχισμής.



Σχήμα 4.6.22: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01 Ce/0.01SDS μετά από πύρωση στους 400 °C.



Σχήμα 4.6.23: Ισόθερμος αζώτου για το δείγμα 0.01 Ce/0.1SDS μετά από πύρωση στους 400 °C.

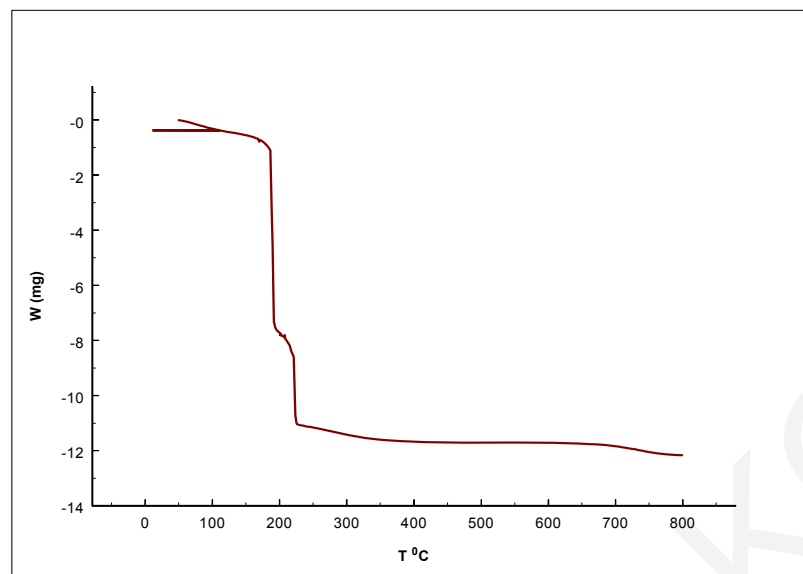
Πίνακας 4.6.3: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης δειγμάτων οξειδίου δημητρίου με τασιενεργό SDS.

Δείγμα	BET (m ² /g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Θερμοκρασία και χρόνος πύρωσης (⁰ C, h)	Θερμοκρασία απαέρωσης (⁰ C)
0.01Ce/0.01SDS	54±2	7.5±0.5	0.101±0.01	400/2	100
0.01Ce/0.01 SDS	53±2	7.8±0.5	0.103±0.01	400/8	400
0.01Ce/0.01 SDS	47±2	8.7±0.6	0.102±0.01	400/8	100
0.01Ce/0.1 SDS	23±2	15.7±1	0.09	400/8	100
0.01Ce/0.01 SDS	3	10.3±1	0.008	200/8	100
0.01Ce/0.1 SDS	1	16,0±1	0.005	200/2	100
0.05Ce/0.01 SDS	11	25,0±2	0.007	500/2	100

-Θερμοσταθμική Ανάλυση

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό 10⁰C/min και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800⁰C. Στο Σχήμα 4.6.24 παρουσιάζεται το θερμοσταθμικό διάγραμμα του δείγματος 0.05 Ce/0.01SDS.

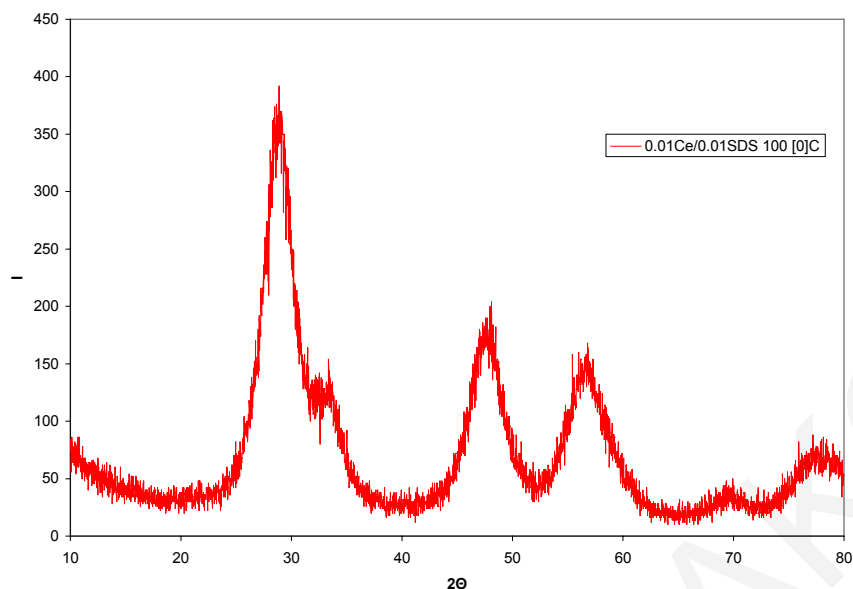
Το πρώτο στάδιο (T<150⁰C) το οποίο οδηγεί σε απώλεια βάρους γύρω στο 2.5-3% του αρχικού, αποδίδεται στην εκρόφιση του προσροφημένου νερού, των οργανικών διαλυτών και της αμμωνίας [81] από το δείγμα. Μέχρι τους 400 ⁰C το δείγμα χάνει σταδιακά βάρος. Μεταξύ των 200 ⁰C και 400 ⁰C λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του νερού και των οργανικών προσθέτων στο οξείδιο. Συγκρίνοντας το με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου φαίνεται η απότομη μεταβολή στο βάρος μετά τους 200 ⁰C όπου αρχίζει η απομάκρυνση του τασιενεργού και το δείγμα χάνει γύρω στο 55% του αρχικού βάρους του. Μετά τους 400 ⁰C οι απώλειες βάρους είναι μηδαμινές και στο θερμοσταθμικό διάγραμμα παρατηρείται ένα πλατό γεγονός που δείχνει ότι τα οξείδια αρχίζουν να έχουν μια σταθερή κρυσταλλική δομή [28].



Σχήμα 4.6.24: Θερμοσταθμική ανάλυση του δείγματος $0.05 \text{ Ce}/0.01 \text{ SDS}$ 100°C .

-Περίθλαση ακτίνων X

Περίθλαση ακτίνων-X στο μη πυρωμένο δείγμα οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση τασιενεργού SDS 0.01M έδειξε τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στο καθαρό οξείδιο του δημητρίου παρόλο που ήταν αρκετά διευρυμένες όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6.25 διότι το δείγμα δεν ήταν πυρωμένο. Το περιθλασόγραμμα έχει δείξει ότι το οξείδιο αποτελείται από μια μόνο φάση και όλες οι περιθλάσεις αντιστοιχούν στο κυβικό οξείδιο του Ce που έχει τη δομή του φθορίτη. Οι κορυφές είναι λιγότερο έντονες και διευρυμένες. Οι στενές κορυφές και η αύξηση της έντασης των κορυφών αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδεικνύοντας μια βελτιστοποίηση στην κρυσταλλικότητα του CeO_2 . Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών έχει υπολογισθεί σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer και είναι ίσο με 2.8 nm αρκετά πιο μικρό από αυτό των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με CTAB.



Σχήμα 4.6.25: Περιθλασόγραμμα του δείγματος 0.01 Ce/0.1SDS /100 °C.

-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Στο Σχήμα 4.6.26 παρουσιάζεται η φωτογραφία TEM του δείγματος 0.01Ce/0.01SDS χωρίς πύρωση που λήφθηκε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Στα μη πυρωμένα δείγματα δεν φαίνεται να υπάρχει σύστημα καλά διαταγμένων πόρων. Αυτό οφείλεται στην παρουσία του τασιενεργού το οποίο εμποδίζει την καθαρή εικόνα [92]. Τα μεγάλα ανόμοια συσσωματώματα με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων παρουσιάζονται σαν μια μεγάλη άμορφη φάση ειδικά στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί σαν οργανική μήτρα το ανιοντικό τασιενεργό SDS. Μετά την πύρωση στους 400 °C και την απομάκρυνση του τασιενεργού τα μεγάλα συσσωματώματα αρχίζουν ν'απομακρύνονται και το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



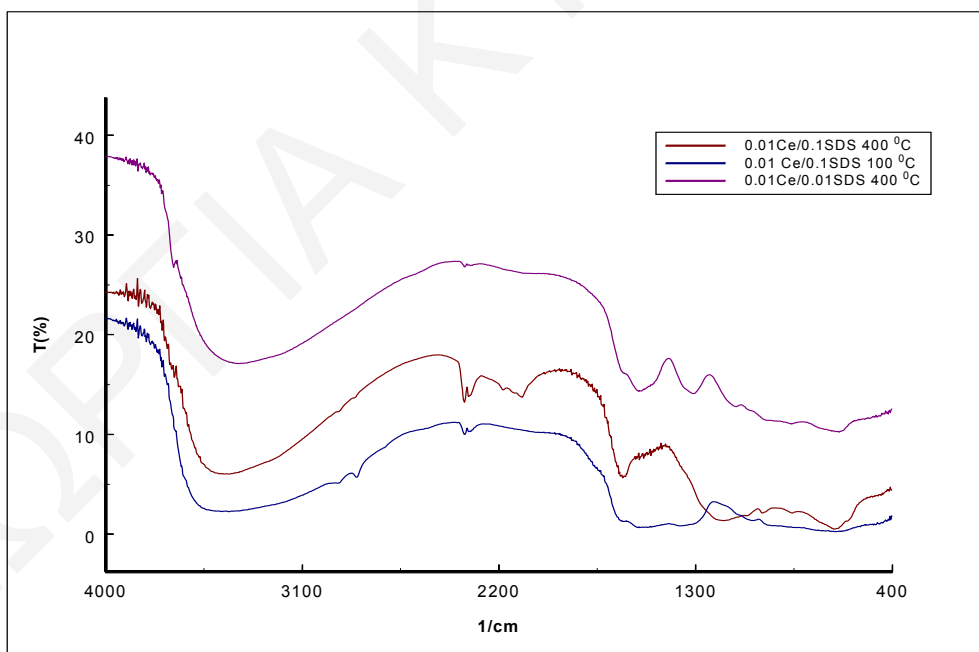
Σχήμα 4.6.26: Εικόνα TEM για το δείγμα 0.01Ce/0.01SDS χωρίς πύρωση.

-Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

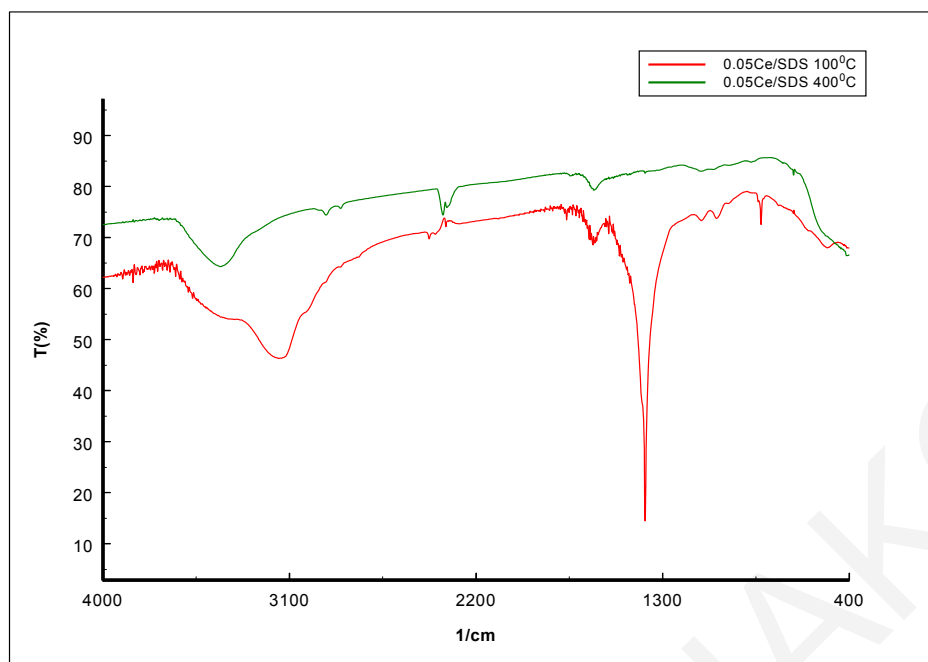
Για να αναλυθούν οι αλλαγές στην επιφάνεια του οξειδίου του δημητρίου πριν και μετά από την πύρωση σε διάφορες θερμοκρασίες εφαρμόστηκε η τεχνική FTIR. Λήφθηκαν φάσματα FTIR με δισκία KBr και DRIFTS σε διαφορετικές θερμοκρασίες τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.6.27-4.6.28. Στο Σχήμα 4.6.27 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR- DRIFTS του οξειδίου του δημητρίου με συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01 M το οποίο έχει παρασκευασθεί στην παρουσία του κατιοντικού τασιενεργού SDS συγκέντρωσης 0.1M και 0.01M στους 100 °C και στους 400 °C. Στο φάσμα στους 100 °C παρατηρείται μια ευρεία ζώνη απορρόφησης μεταξύ των 3700 και 3000 cm^{-1} που οφείλεται σε προσροφημένο νερό στην επιφάνεια. Οι δονήσεις στην περιοχή 1700-1200 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις κάμψης της αλυσίδας των υδρογονανθράκων του τασιενεργού (C-H -CH₂- -CH₃-). Αυτές οι παρατηρήσεις σχετικά με τα φάσματα πριν την πύρωση υποδηλώνουν ότι το τασιενεργό έχουν ενσωματωθεί με το στερεό κατά την διάρκεια της σύνθεσης του οξειδίου του δημητρίου και δεν έχουν απομακρυνθεί κατά το στάδιο της φυγοκέντρωσης του πλυσίματος και της ξήρανης. Οι μικρές κορυφές γύρω στους 2300 cm^{-1} σχετίζονται με το CO₂ καθότι τα δείγματα είναι εκτεθειμένα στον αέρα πριν τις μετρήσεις FTIR και μπορεί να έχουν προσροφήσει CO₂. Παρόλο που το περισσότερο νερό έχει εκροφηθεί από την επιφάνεια το τασιενεργό δεν απομακρύνεται από τους πόρους στους 100 °C.

Μετά την πύρωση στους 400 °C δεν γίνεται η ολοκληρωτική απομάκρυνση του τασιενεργού όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR. Στην περιοχή των δονήσεων τάσης του δεσμού C-C και των δονήσεων παραμόρφωσης του δεσμού C-H παρουσιάζονται δύο ζώνες γύρω στους 1575 cm⁻¹ και 1325 cm⁻¹ όπως επίσης και μια τρίτη ζώνη γύρω στους 720 cm⁻¹ που αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης (δονήσεις παραμόρφωσης και αιώρησης) του δεσμού -CH₂- και -CH₃- του τασιενεργού [94-95].

Η έντονη κορυφή στους 1380 cm⁻¹ στο μη πυρωμένο δείγμα που εμφανίζεται στο Σχήμα 4.6.28 όπου παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR με KBr του δείγματος 0.05/CeO₂/0.1SDS πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C εμφανίζεται σε όλα τα μη πυρωμένα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί και οφείλεται σε δόνηση Ce-OH. Επίσης οι δονήσεις στους 1100-1200 cm⁻¹ οφείλονται σε δονήσεις των θειικών τα οποία βρίσκονται στο τασιενεργό. Μετά την πύρωση στους 400 °C η ένταση της κορυφής μειώνεται σε μεγάλο βαθμό τόσο για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί στην παρουσία του τασιενεργού όσο και για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με αλκαλική συγκαταβύθιση αμμωνίας. Οι άλλες κορυφές που παρατηρούνται στα φάσματα οφείλονται σε υδροξύλια από νερό (3500 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹) ή ακόμα και σε ανθρακικά.



Σχήμα 4.6.27: Φάσματα FTIR-DRIFTS του 0.01/CeO₂/0.1SDS πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C και του 0.01/CeO₂/0.01SDS στους 400 °C.



Σχήμα 4.6.28: Φάσματα FTIR-KBr του 0.05/CeO₂/0.1SDS πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C.

4.7 • CeO₂/ Αιθυλενοδιαμίνη

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύνθεση αυτή είναι μια τροποποιημένη μέθοδος της μεθόδου sol-gel (λύματος-πηκτώματος). Η μέθοδος αυτή προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα: ανάμιξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο, καλύτερο έλεγχο της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, μεγαλύτερες επιφάνειες στα στερεά που σχηματίζονται και δημιουργία κρυσταλλικών στερεών με κυβικό πλέγμα που να αποτελούνται από μια φάση στην περίπτωση των μικτών οξειδίων. Η τεχνική αυτή συνιστά την παρασκευή ενός λύματος το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα. Βασική αρχή της μεθόδου είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Ο μηχανισμός συνοψίζεται σε δύο βασικά βήματα, την υδρόλυση και την συμπύκνωση. Αρχικά ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω της συμπύκνωσης μερικών υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στην κατασκευή ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου.

• Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

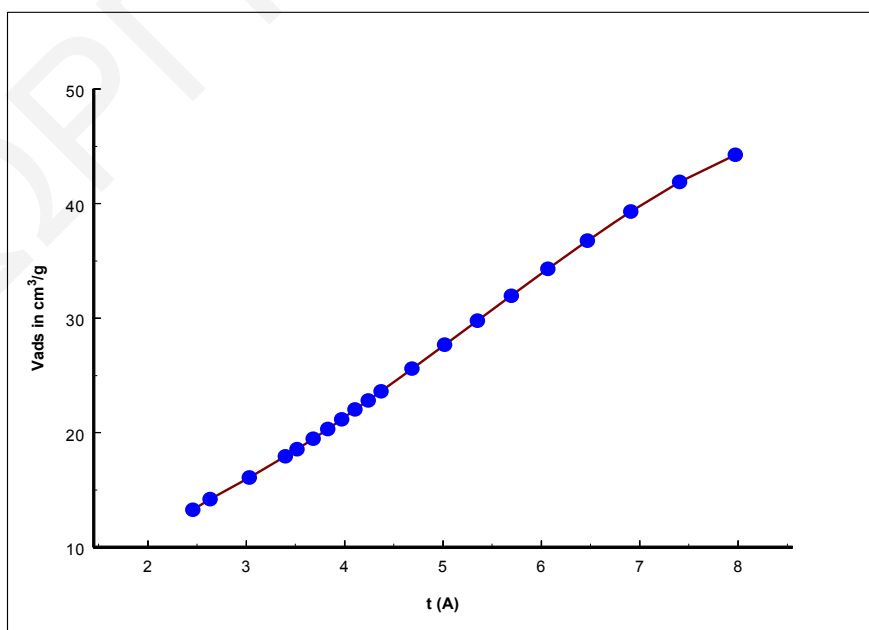
Μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια BET και όλες οι σχετικές παραμέτροι για τα ακόλουθα δείγματα. Οι ισόθερμοι των δειγμάτων είναι χαρακτηριστικές ισόθερμοι

φυσιορρόφησης αζώτου τύπου II. Επιδεικνύουν τον χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης που στις συγκεκριμένες περιπτώσεις είναι τύπου H₃ που υποδηλώνει ότι οι μεσοπόροι είναι τύπου σχισμής δηλαδή το πλάτος τους είναι πολύ μικρότερο από το μήκος τους. Η επιφάνεια BET όπως φαίνεται στο πιο κάτω πίνακα είναι αυξημένη συγκρινόμενη με αυτή του καθαρού οξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης. Το t-plot αποκλείει την παρουσία των μικροπόρων και ολοκληρώνει τον προσδιορισμό των δεδομένων υφής της επιφάνειας των δειγμάτων όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.1.

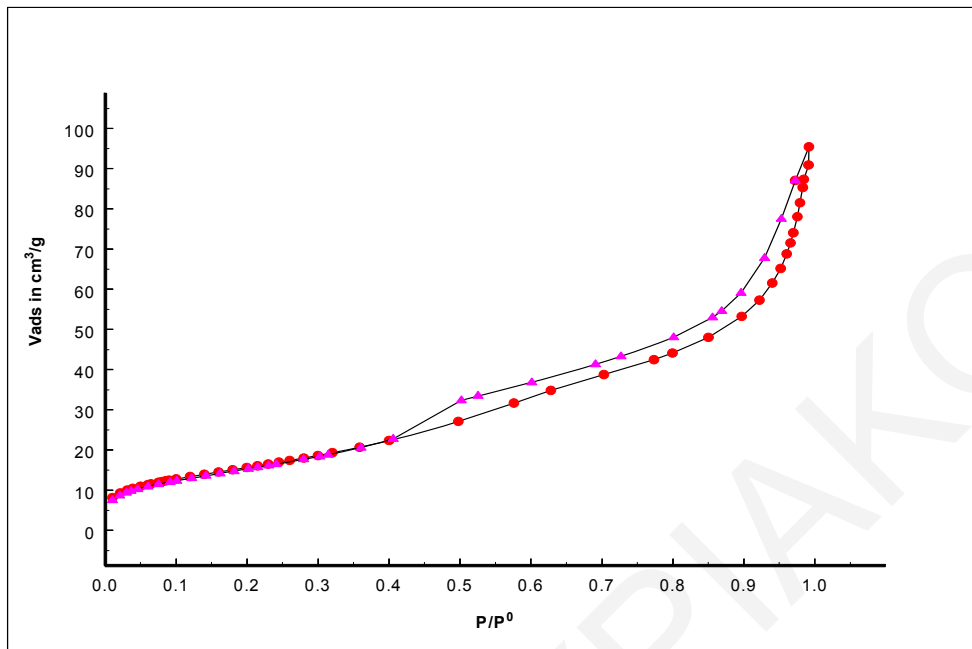
Όπως φαίνεται, η σύνθεση του διοξειδίου του δημητρίου στην παρουσία της αιθυλενοδιαμίνης αυξάνει την επιφάνεια BET όπως και την διάμετρο των πόρων. Ο ολικός όγκος των πόρων είναι επίσης κατά πολύ αυξημένος και οι τιμές είναι πολύ κοντινές με τα δείγματα του διοξειδίου του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με χουμικό οξύ με την υδροθερμική μέθοδο.

Πίνακας 4.7.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης των δειγμάτων CeO₂ με αιθυλενοδιαμίνη.

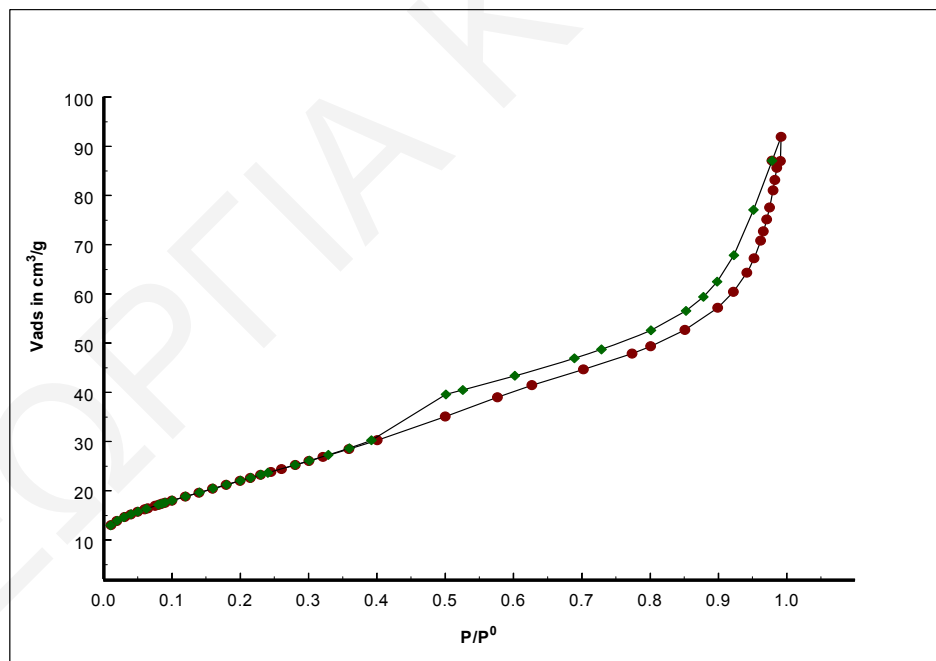
Δείγμα	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V (cm ³ /g)
0.1Ce/EDiam/100 °C	56	9,6	0,135
0.1Ce/EDiam/400 °C	78	6,8	0,130
0.01Ce/EDiam/400 °C	87	5,4	0,117



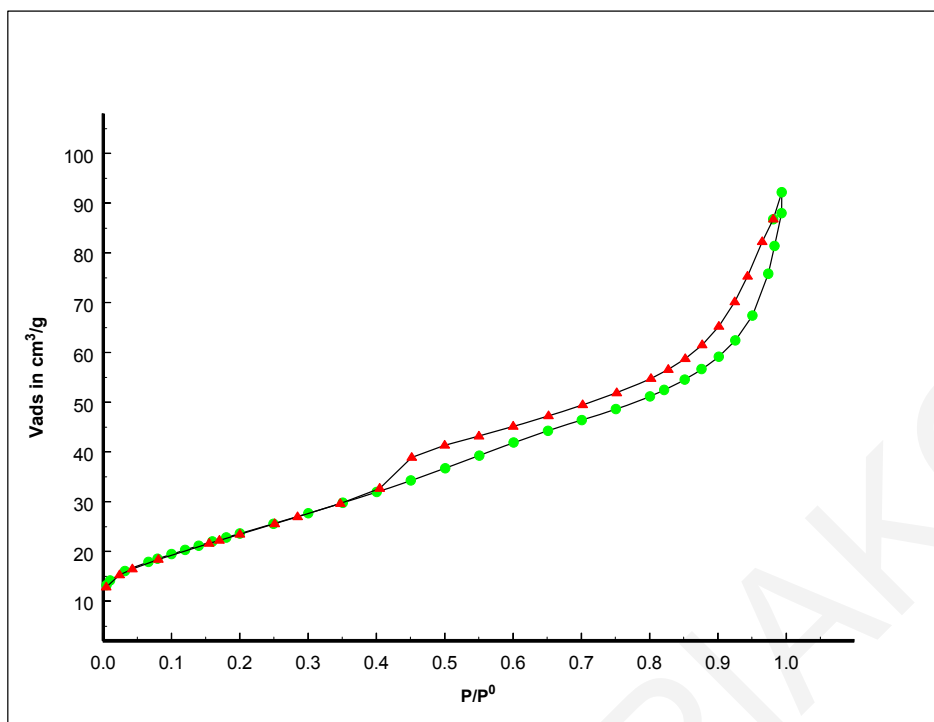
Σχήμα 4.7.1: t-plot για το δείγμα 0,01Ce/αιθυλενοδιαμίνη μετά από πύρωση στους 400 °C



Σχήμα 4.7.2 : Ισόθερμος 0.1M CeO₂/ Αιθυλενοδιαμίνη μετά από ξήρανση στους 100 °C



Σχήμα 4.7.3: Ισόθερμος 0.1M CeO₂/ Αιθυλενοδιαμίνη μετά από πύρωση στους 400 °C

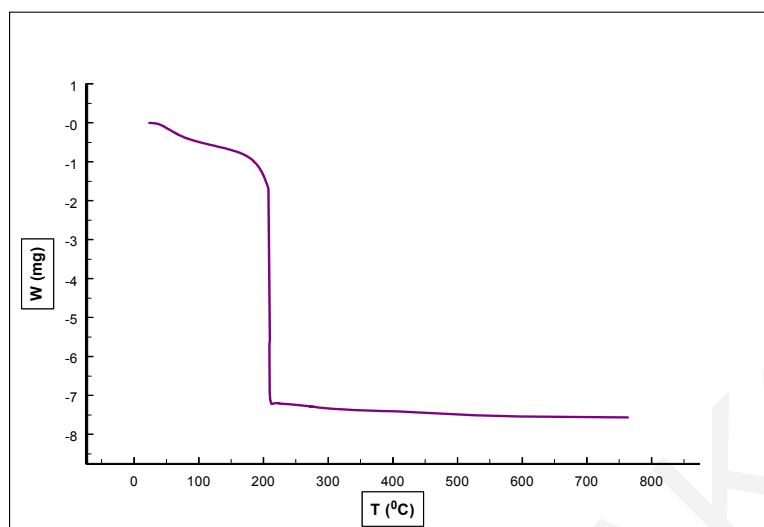


Σχήμα 4.7.4: Ισόθερμος 0.01M CeO₂/ Αιθυλενοδιαμίνη μετά από πύρωση στους 400 °C

-Θερμοσταθμική Ανάλυση:

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό 10⁰C/min και η απώλεια βάρους τους καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800⁰C. Στο Σχήμα 4.7.5 παρουσιάζεται το θερμοσταθμικό διάγραμμα του δείγματος 0.1Ce/αιθυλενοδιαμίνη.

Το πρώτο στάδιο (T<150⁰C) το οποίο οδηγεί σε απώλεια βάρους γύρω στο 2.5-3% του αρχικού, αποδίδεται στην εκρόφιση του προσροφημένου νερού, των οργανικών διαλυτών και της αμμωνίας [81] από το δείγμα. Μέχρι τους 400⁰C το δείγμα χάνει σταδιακά βάρος. Μεταξύ των 200⁰C και 400⁰C λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του νερού και των οργανικών προσθέτων στο οξείδιο. Συγκρίνοντας το με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου φαίνεται η απότομη μεταβολή στο βάρος μετά τους 200⁰C όπου αρχίζει η απομάκρυνση του τασιενεργού και το δείγμα χάνει γύρω στο 45% του αρχικού βάρους του. Μετά τους 400⁰C οι απώλειες βάρους είναι μηδαμινές και στο θερμοσταθμικό διάγραμμα παρατηρείται ένα πλατό γεγονός που δείχνει ότι το οξείδια αρχίζει να έχει μια σταθερή κρυσταλλική δομή [28].

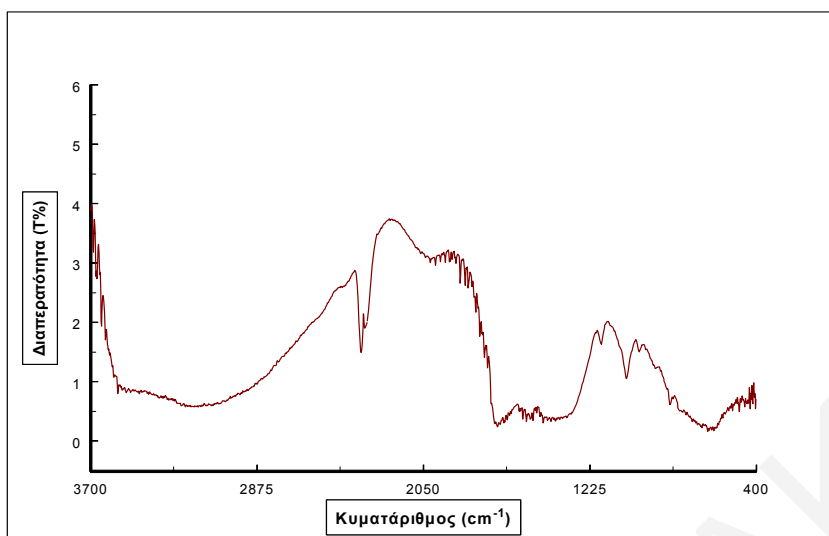


Σχήμα 4.7.5: Θερμοσταθμική ανάλυση του δείγματος 0.1Ce/αιθυλενοδιαμίνη.

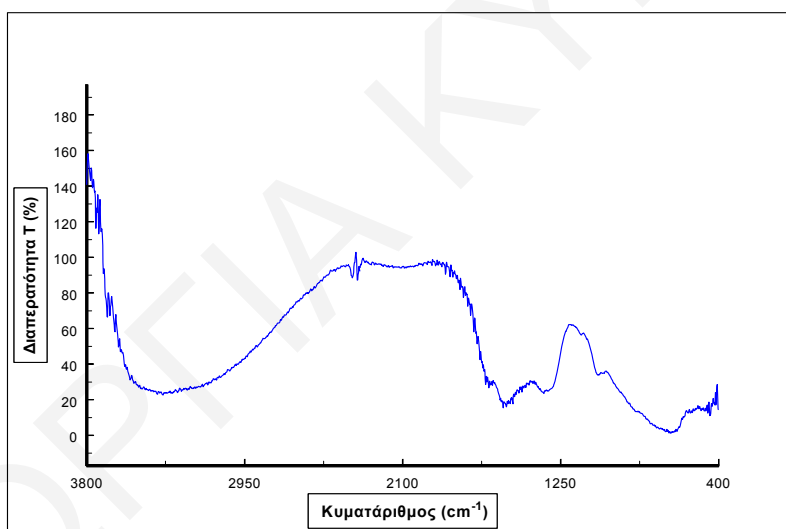
-Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

Τα υπέρυθρα φάσματα FTIR-DRIFTS του οξειδίου του δημητρίου με αιθυλενοδιαμίνη πριν και μετά την πύρωση στους 400 °C απεικονίζονται στα Σχήματα 4.7.6-4.7.8 στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} .

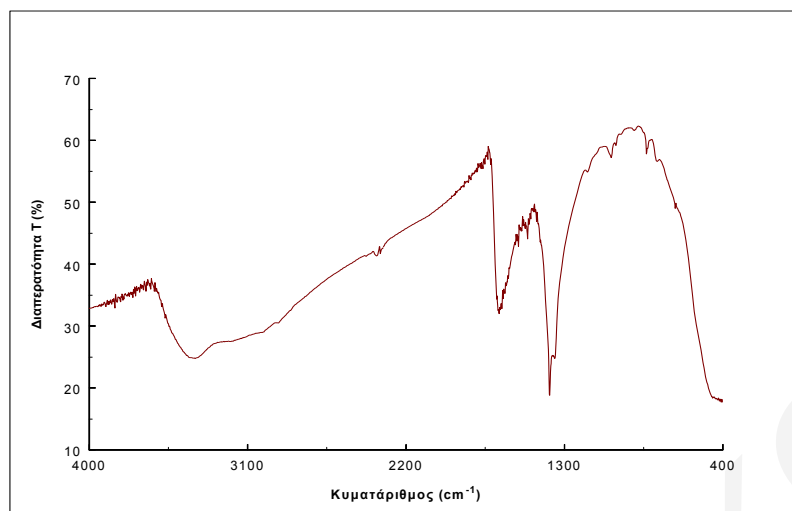
Από τα υπέρυθρα φάσματα επιβεβαιώνεται η απομάκρυνση της αιθυλενοδιαμίνης στην θερμοκρασία των 400 °C συγκρίνοντας το φάσμα του πυρωμένου δείγματος με αντίστοιχο δείγμα καθαρού CeO_2 που παρασκευάστηκε χωρίς την παρουσία οργανικής μήτρας. Μελετώντας τα φάσματα παρατηρείται μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή 3700-3000 cm^{-1} η οποία οφείλεται σε προσροφημένο νερό στην επιφάνεια και μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 400 °C. Η κορυφή στους 1380 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε ομάδες Ce-(OH) είναι εμφανής αλλά όχι πολύ έντονη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας όμως μειώνεται. Οι δονήσεις στην περιοχή 1700-1200 cm^{-1} στους 100 °C οφείλονται σε νιτρικά και δονήσεις των υδρογονανθράκων οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι τα πολυμερή έχουν ενσωματωθεί στα στερεά. Οι δονήσεις στους 1660 cm^{-1} μπορεί να οφείλονται σε δόνηση κάμψης του OH ή σε δόνηση της ομάδας N-H της αιθυλενοδιαμίνης. Με την πύρωση στους 400 °C δεν ανιχνεύονται στην επιφάνεια άτομα άνθρακα, απλά παραμένουν αισθητά μειωμένες οι κορυφές που οφείλονται σε υδροξύλια.



Σχήμα 4.7.6: Φάσμα DRIFTS του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη πριν την πύρωση



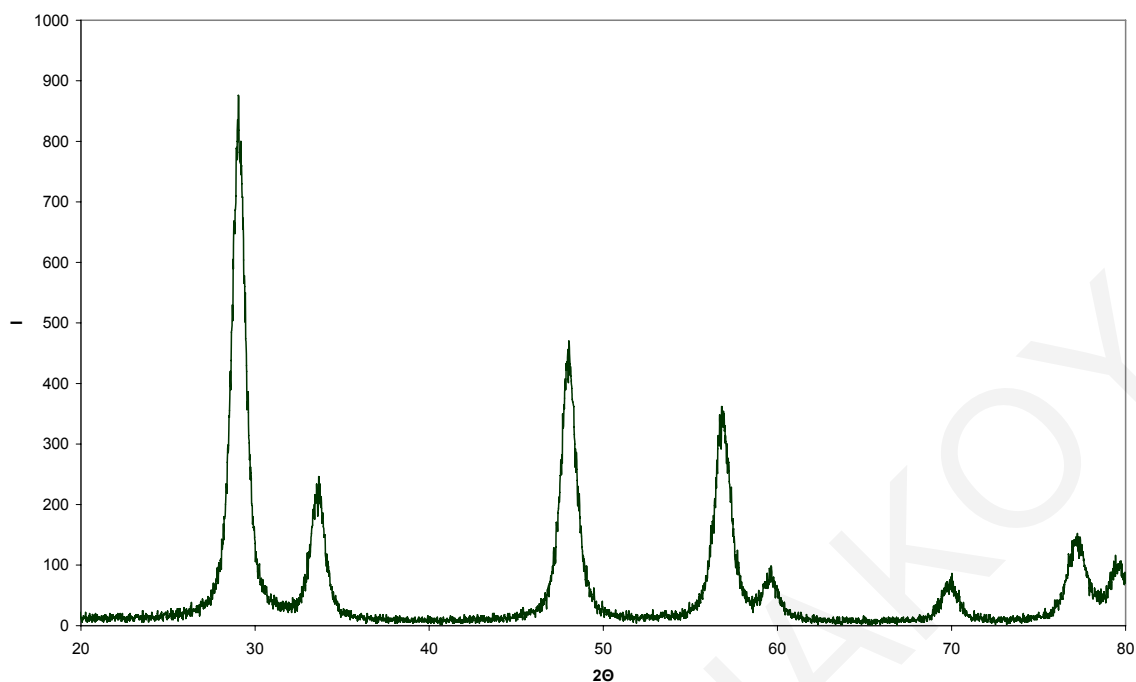
Σχήμα 4.7.7: Φάσμα DRIFTS του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη στους 400 °C.



Σχήμα 4.7.8: Φάσμα FTIR του δείγματος με αιθυλενοδιαμίνη στους 100 °C.

-Περίθλαση ακτίνων X

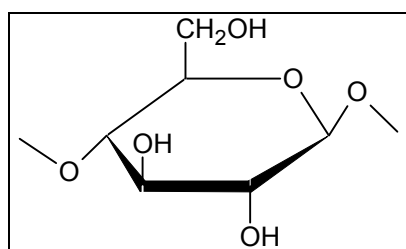
Οι κρυσταλλικές δομές των οξειδίων του δημητρίου που έχουν παρασκευασθεί με αιθυλενοδιαμίνη έχουν μελετηθεί με περίθλαση ακτίνων X στην περιοχή $20 < 2\theta < 80$ όπως και οι προηγούμενες σειρές δειγμάτων. Το περιθλασόγραμμα ακτίνων-X όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7.9 δείχνει μόνο μια φάση και όλες οι περιθλάσεις αντιστοιχούν στο κυβικό οξείδιο του δημητρίου που έχει δομή φθορίτη όπως και στο καθαρό οξείδιο του δημητρίου. Με την πύρωση οι μόνες αλλαγές που παρατηρούνται σχετίζονται με αύξηση της τάξης, οι κορυφές γίνονται πιο στενές και το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών έχει υπολογισθεί σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer και είναι ίσο με 8,6 nm το οποίο είναι μεγαλύτερο από αυτό των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί με CTAB και χουμικό οξύ.



Σχήμα 4.7.9: Περιθλασόγραμμα του οξειδίου του δημητρίου με αιθυλενοδιαμίνη στους 400 °C.

4.8•CeO₂/ Κυτταρίνη/δεξτρίνη

Έχουν χρησιμοποιηθεί σαν οργανικές μήτρες η κυτταρίνη και η δεξτρίνη τα οποία είναι φυσικά πολυμερή. Ιστορικά η χημική τροποποίηση των φυσικών πολυμερών ήταν ο καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη της χρήσης τους σαν υλικά. Για παράδειγμα για να γίνει διαλυτή η κυτταρίνη τροποποιείται χημικά με διάφορους τρόπους. Τα παράγωγα της κυτταρίνης που προέρχονται από τους διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς από την δραστική ομάδα της αλκοόλης χρησιμοποιούνται ευρέως για παράδειγμα σαν ίνες υφάσματος, φιλμς, κ.λ.π. η κυτταρίνη είναι κρυσταλλικό στερεό το οποίο δεν τήκεται (μέχρι να αποσυντεθεί) και δεν διογκώνεται στους διάφορους διαλύτες. Για να χρησιμοποιηθεί πρέπει πρώτα να τροποποιηθεί χημικά με xanthogenation μια διαδικασία προσθήκης NaOH και CS₂ η οποία την καθιστά διαλυτή. Η πρωτοταγής αλκοόλη είναι η πιο δραστική όμως κάποιες αντιδράσεις μπορούν να συμβούν και στα δευτεροταγή υδροξύλια. Η πιθανότητα σχάσης της αλυσίδας δεν είναι πολύ μεγάλη.

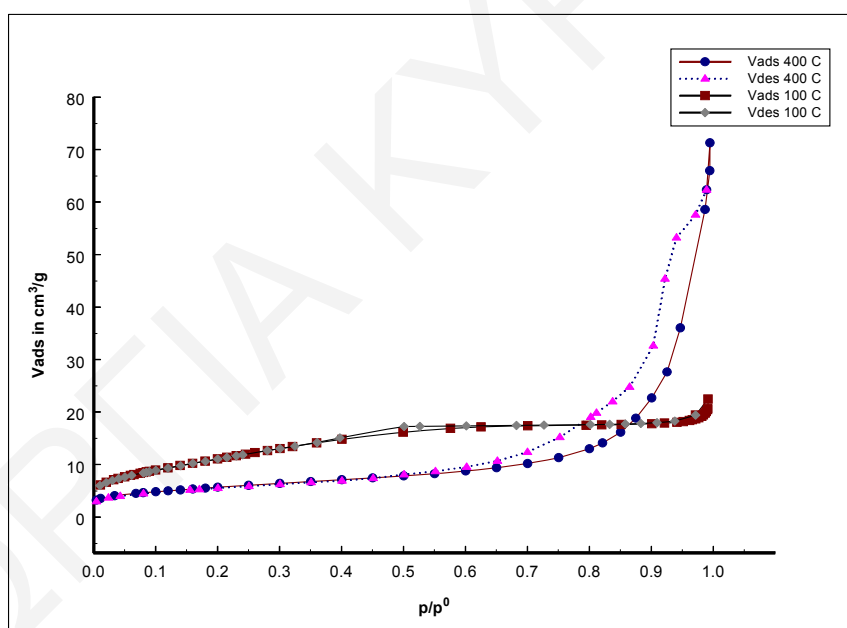


Σχήμα 4.8.1: κυτταρίνη

•Χαρακτηρισμός

- Ειδική επιφάνεια BET

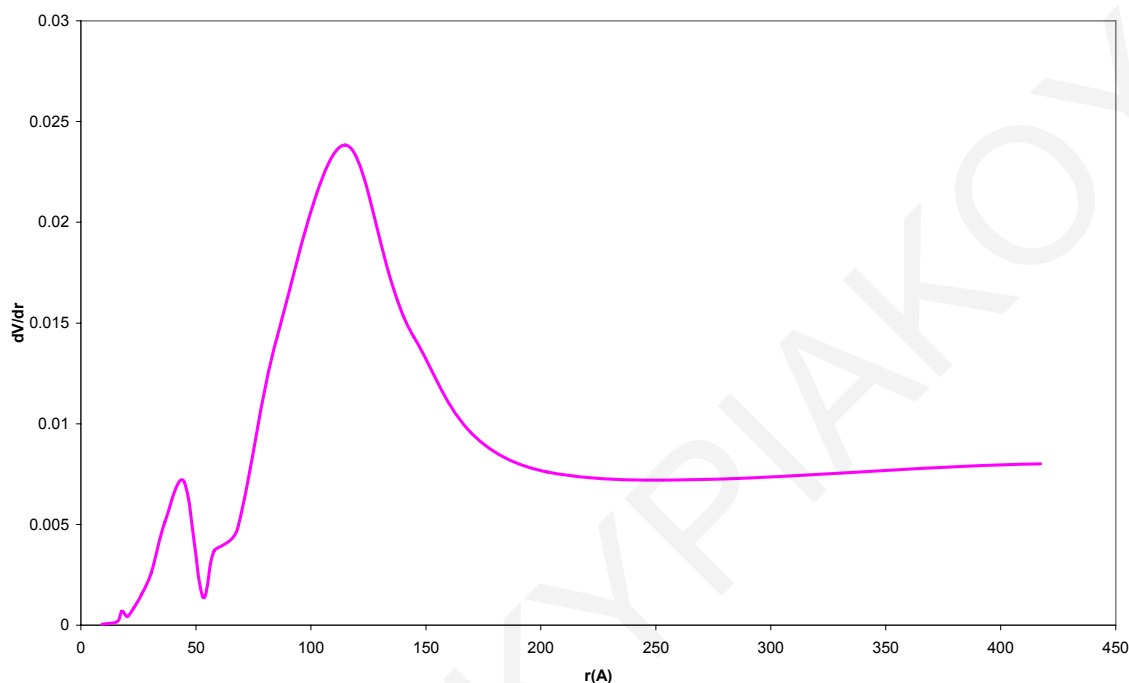
Μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια BET αφού προηγήθηκε απαέρωση στους 110 °C για το μη πυρωμένο δείγμα δηλαδή αυτό που έχει ξηρανθεί στους 100 °C και γι' αυτό που έχει πυρωθεί στους 400 °C. Όπως δείχνουν τα αποτελέσματα της ισοθερμικής προσρόφησης το σχήμα της ισοθέρμου διαφοροποιείται μετά από πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Πριν την πύρωση και την απομάκρυνση της κυτταρίνης η ισόθερμος του δείγματος είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H₂ που αντιστοιχεί σε πόρους τύπου μελανοδοχείου. Η κλίση της ισοθέρμου στην πολυστρωματική περιοχή δείχνει ότι υπάρχει πολυστρωματική προσρόφηση πριν την τριχοειδή συμπίκνωση. Το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων το οποίο είναι ίσο με 3.1 nm υποδηλώνει ότι υπάρχει ένα σημαντικό ποσό ελεύθερης επιφάνειας στο δείγμα.



Σχήμα 4.8.2: Ισόθερμος του CeO₂ με κυτταρίνη μετά από πύρωση στους 100 °C και 400°C

Μετά την πύρωση όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8.2 ο βρόχος υστέρησης και γενικά το σχήμα της ισοθέρμου αλλάζει. Με την απομάκρυνση της κυτταρίνης η επιφάνεια BET μειώνεται και αυξάνεται η διάμετρος των πόρων όπως επίσης αλλάζει το σχήμα τους από μελανοδοχείου σε σχισμής. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αφαίρεση της κυτταρίνης οι κρυσταλλίτες αρχίζουν να δημιουργούν συσσωματώματα. Αυτό φαίνεται και από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών που μετά την πύρωση στους 400 °C

αυξάνεται. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8.3 η κατανομή της διαμέτρου των πόρων για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί παρουσία κυτταρίνης δείχνει ότι δεν υπάρχει ομοιομορφία στην δημιουργία των πόρων διότι υπάρχουν δύο κατανομές του μεγέθους των πόρων .



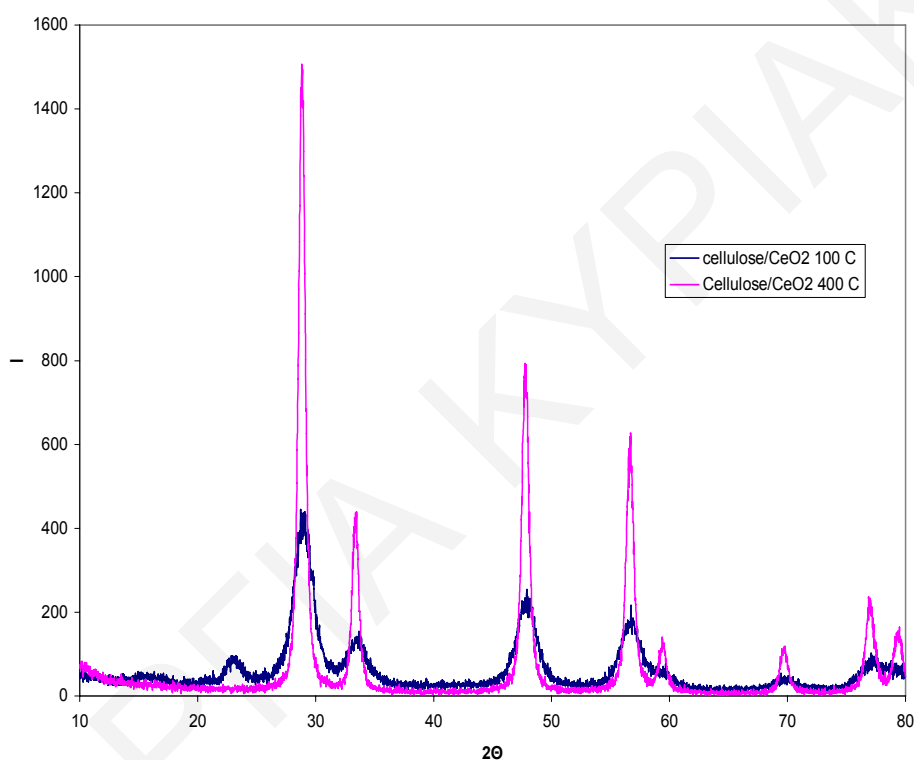
Σχήμα 4.8.3: Κατανομή της ακτίνας των πόρων BJH για το δείγμα CeO_2 /κυτταρίνη μετά από πύρωση στους $400\ ^\circ C$.

Πίνακας 4.8.1: Αποτελέσματα ισοθερμικής προσρόφησης δειγμάτων διοξειδίου δημητρίου με κυτταρίνη και δεξτρίνη και μέγεθος κρυσταλλίτη από περίθλαση ακτίνων-X.

Δείγμα	ΒΕΤ (m^2/g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm^3/g)	Θερμοκρασία πύρωσης ($^\circ C$)	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)
0.1Ce/Κυτταρίνη	40	3.1	0.03	100	4.45
0.1Ce/Κυτταρίνη	20	18.2	0.09	400	12.0
0.1 Ce/Δεξτρίνη	14	8,6	0.03	400	

Στο Σχήμα 4.8.4 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης για δείγμα οξειδίου του δημητρίου με κυτταρίνη πριν και μετά από πύρωση στους $400\ ^\circ C$. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι οι κορυφές περίθλασης για το μη πυρωμένο δείγμα είναι πιο

διευρυμένες και ελαφρά μετατοπισμένες. Μετά από πύρωση στους 400 °C για δύο ώρες, το φάσμα περίθλασης που λαμβάνεται έχει πιο στενές και έντονες κορυφές υποδεικνύοντας ότι τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και υπάρχει μόνο μια μεσοπορώδης φάση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης και γενικά με την πύρωση οι κορυφές γίνονται πιο στενές. Η μόνη αλλαγή που παρατηρείται στην δομή του φθορίτη, συνδέεται με την αυξημένη τάξη στην δομή και το στενό εύρος των κορυφών. Το γεγονός ότι τα πυρωμένα δείγματα έχουν πολύ πιο στενές κορυφές από τα μη πυρωμένα δείγματα υποδεικνύει ότι υπάρχουν πιο μεγάλοι σε μέγεθος κρυσταλλίτες. Τα αποτελέσματα από την ισοθερμική προσρόφηση και την περίθλαση ακτίνων-X συνοψίζονται στον Πίνακα 4.8.1.



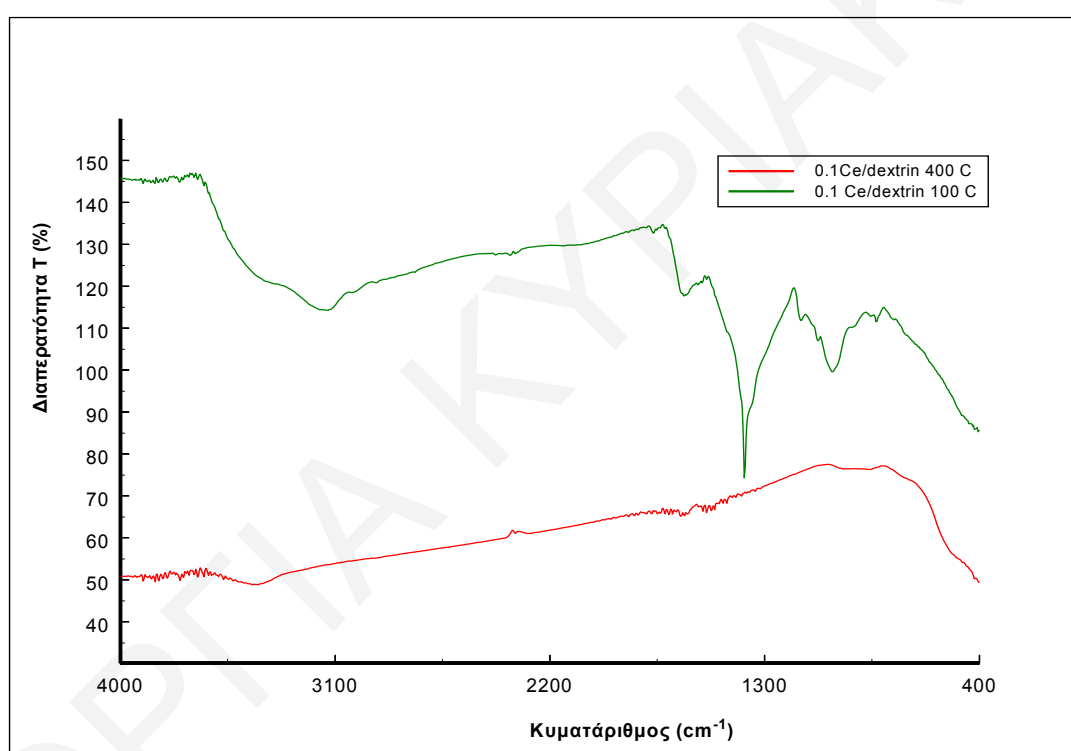
Σχήμα 4.8.4: Περιθλασογράμματα του οξειδίου του δημητρίου με κυτταρίνη στους 100 °C και 400 °C.

-Φασματοφωτομετρικές μετρήσεις

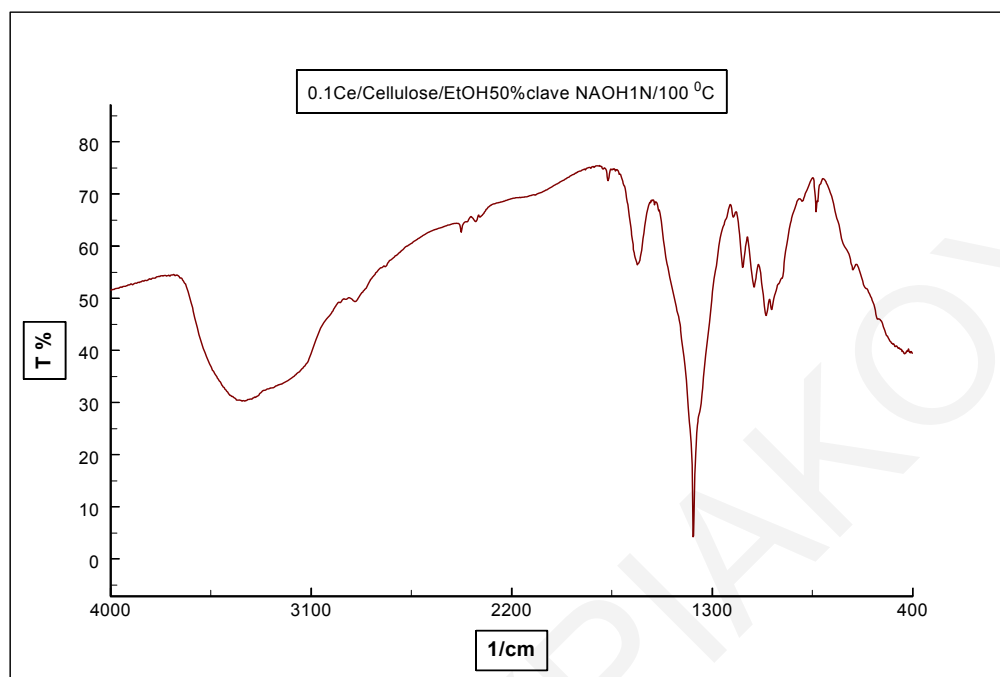
Τα υπέρυθρα φάσματα οξειδίου του δημητρίου με κυτταρίνη και δεξτρίνη λήφθηκαν εφαρμόζοντας την τεχνική FTIR όπως και στα προηγούμενα δείγματα χρησιμοποιώντας πεπιεσμένα δισκία με KBr. Στα Σχήματα 4.8.5-4.8.6 απεικονίζονται τα φάσματα υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} .

Από τα υπέρυθρα φάσματα επιβεβαιώνεται η απομάκρυνση του πολυμερούς στην θερμοκρασία των 400 °C συγκρίνοντας το φάσμα του πυρωμένου δείγματος με αντίστοιχο

δείγμα καθαρού CeO_2 που παρασκευάστηκε χωρίς την παρουσία οργανικής μήτρας. Μελετώντας τα φάσματα παρατηρείται μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στην περιοχή $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται σε προσροφημένο νερό στην επιφάνεια και μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας στους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Η κορυφή στους 1380 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται σε ομάδες $\text{Ce}(\text{OH})$ είναι εμφανής και στην περίπτωση της δεξτρίνης όπως και της κυταρίνης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας όμως μειώνεται. Οι δονήσεις στην περιοχή $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των υδρογονανθράκων των πολυμερών οι οποίες επιβεβαιώνουν ότι τα πολυμερή έχουν ενσωματωθεί στα στερεά. Με την πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ δεν ανιχνεύονται στην επιφάνεια άτομα άνθρακα, αλλά παραμένουν αισθητά μειωμένες οι κορυφές που οφείλονται σε υδροξύλια.



Σχήμα 4.8.5: Φάσματα FTIR με KBr του $\text{CeO}_2/\text{Dextrin}$ στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και $400\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 4.8.6: Φάσματα FTIR με KBr του CeO_2 /κυτταρίνη στους $100^\circ C$.

4.9 Επιφανειακή Οξύτητα

Η συγκέντρωση των όξινων κέντρων στην επιφάνεια των οξειδίων που έχουν παρασκευασθεί στην παρούσα ερευνητική εργασία έχει υπολογισθεί με ογκομετρήσεις Hammett χρησιμοποιώντας την φαινολοφθαλείνη σαν δείκτη και υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M σαν βάση. Η έκφραση του αποτελέσματος για την επιφανειακή οξύτητα δίνεται σαν mol/100g. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος οξύτητα υπονοεί κέντρα τα οποία είναι όξινα αρκετά ώστε να αντιδράσουν με NaOH. Στους Πίνακες 4.9.1-4.9.5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής οξύτητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή παρουσιάζει δύο μειονεκτήματα: Δεν μπορεί να ξεχωρίσει κανείς τις όξινες περιοχές διαφορετικής ισχύος και η προσθήκη ύδατος δημιουργεί την πιθανότητα δημιουργίας καινούργιων όξινων περιοχών στο σύστημα.

Πίνακας 4.9.1: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO_2/NH_3

Δείγμα	mL NaOH 0.1M που καταναλώθηκαν	Θερμοκρασία πύρωσης ($^{\circ}C$)	Επιφανειακή οξύτητα (mol/100g)	Μέθοδος Σύνθεσης
0.01Ce/ NH_3	35.5	100	3.5	Καταβύθιση
0.05Ce/ NH_3	33.5	400	3.3	Καταβύθιση
0.07Ce/ NH_3	30.5	400	2.9	Καταβύθιση
0.1Ce/ NH_3	30,1	100	2,9	Καταβύθιση

Πίνακας 4.9.2: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO_2/HA

Δείγμα	mL NaOH 0.1M που καταναλώθηκαν	T πύρωσης ($^{\circ}C$)	Επιφανειακή οξύτητα mol/100g	Μέθοδος Σύνθεσης
0.1Ce/1g/100HA	21.7	100	2.2	Υδροθερμική
0.01Ce/1g/100HA	52.5	100	5.2	Υδροθερμική
0.07Ce/1g/LHA	49.1	400	4.6	Συγκαταβύθιση
1%Ca/1g/100mLHA	51.0	100	5.1	Υδροθερμική
0.1Ce/1g/100HA	37.6	400	3.8	Υδροθερμική

Πίνακας 4.9.3: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO_2 /πολυαιθυλενογλυκόλη

Δείγμα	mL NaOH 0.1M που καταναλώθηκαν	T πύρωσης ($^{\circ}C$)	Επιφανειακή οξύτητα mol/100g	Μέθοδος Σύνθεσης
0.01Ce/PEG	36,5	100	3,7	καταβύθιση
0.07Ce/PEG	26,7	400	2.5	καταβύθιση
0.05Ce/PEG	32.5	100	3,2	καταβύθιση
0.1Ce/PEG	31,9	400	3,2	καταβύθιση

Πίνακας 4.9.4: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO_2 /αιθυλενοδιαμίνη, κυτταρίνη, δεξτρίνη, SDS.

Δείγμα	mL NaOH 0.1M που καταναλώθηκαν	Θερμοκρασία πύρωσης ($^{\circ}C$)	Επιφανειακή οξύτητα mol/100g	Μέθοδος Σύνθεσης
CeO_2 /ethylenediamine	36,1	100	3.6	Υδροθερμική
CeO_2 /dextrin	28,1	400	2,9	Υδροθερμική
CeO_2 /cellulose	29,5	400	2,9	Υδροθερμική
CeO_2 /SDS	30,1	400	3,0	Υδροθερμική

Πίνακας 4.9.5: Επιφανειακές οξύτητες για τα δείγματα CeO_2 /CTAB

Δείγμα	mL NaOH 0.1M που καταναλώθηκαν	Θερμοκρασία πύρωσης ($^{\circ}C$)	Επιφανειακή οξύτητα (mol/100g)	Μέθοδος Σύνθεσης
0.05Ce/0.1CTAB	39.5	100	3.8	Υδροθερμική
0.05Ce/0.1CTAB	34.5	400	3.2	Υδροθερμική
0.1Ce/0.1CTAB	39.5	400	3.9	Υδροθερμική
2%Eu/0.1Ce/0.1CTAB	45.5	100	4.5	Υδροθερμική
2%Eu/0.1Ce/0.1CTAB	40,1	400	4.0	Υδροθερμική
4%Eu/0.1Ce/0.1CTAB	39,5	400	3,9	Υδροθερμική

Από τα αποτελέσματα των τιμών των επιφανειακών οξύτητων των επιφανειών των δειγμάτων αυτό που διαπιστώνεται είναι ότι η μέθοδος σύνθεσης των υλικών παίζει μεγάλο ρόλο στην συγκέντρωση των όξινων κέντρων στην επιφάνεια. Η παρουσία οργανικής μήτρας αυξάνει την οξύτητα αν συγκρίνουμε με τις οξύτητες των δειγμάτων του καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Οι μεγαλύτερες τιμές επιφανειακής οξύτητας παρουσιάζονται στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί η υδροθερμική κάτι που αναμενόταν αφού με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης λαμβάνονται οι πιο ψηλές ειδικές επιφάνειες. Στην περίπτωση που έχει μετρηθεί η υδατική ογκομετρική μέθοδος του

προσδιορισμού της οξύτητας σε μη πυρωμένα δείγματα οι τιμές της οξύτητας εμφανίζονται μειωμένες λόγω του ότι δεν έχει γίνει ακόμα απομάκρυνση της οργανικής μήτρας από τα στερεά. Η ένταξη των μετάλλων του ασβεστίου και του ευρωπίου στο πλέγμα του οξειδίου παρουσία των οργανικών μητρών ενισχύει την οξύτητα των στερεών που προκύπτουν όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των ογκομετρήσεων που έχουν γίνει.

ΓΕΩΡΓΙΑ ΚΥΡΙΑΚΟΥ

Βιβλιογραφία

1. S. Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
2. P. A. Webb, C. Orr., *Analytical Method in Fine Particle Technology*, Micromeritics, Norcross, USA, (1997).
3. W. D.Harkins, G.J. Jura, *J. Chem. Phys.* 11, 431, (1943).
4. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, (1985).
5. L.F. Chen, G. Gonzalez, J. A. Wang, L. E. Norena, A. Toledo, S. Castillo, M. Moran-Pineda, *Appl. Surf. Science* 243, 319-328 (2005).
6. A. Lecloux, *Comptes-rendus de la Semaine Detudfe de la Catalyse*, vol. 64, Universite de Liege, Liege, p.603, (1970).
7. I. Pashalidis, and C. R. Theocharis, "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier Science Publishers, 128, 643-652, (2000).
8. G. Davies, *J. chem.. Soc. Dalton Trans* (1997), 4047.
9. L. Rao and G. R. Choppin, *Radiochimica Acta*, 69, (1995), 87.
10. N. D. Bryan and M. N. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 94, (1998), 95.
11. J. I. Kim G. Buckau, G. H. Li, H. Duscher and N. Psarros, *Fresenius J. Anal. Chem* 338, (1990), 245-252.
12. W. Chen, F. Li, J. Yu, *Materials Letters* 60 (2006) 57-62.
13. G. Zhang, M. Liu, *J. Mater., Sci.* 34 (13) (1999) 3213.
14. N. Rane, H. Zou, G. Buelna, J. Y. S. Lin, *Journal of Membrane Science* 256, (2005) 89-97.
15. D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12, (2002), 1207.
16. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley, New York, (1997).
17. V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, C. Morterra, *Thermochim. Acta* 379 (1-2). (2001) 147.
18. C.Binet, M. Daturi, J. C. Lavelly, *Catal. Today* 50 (1999), 207-225.
19. K. M. S. Khalil, L. A. Elkabee, B.Murphy, *Microporous and Mesoporous Materials* 78 (2005), 83-89.
20. J. H. Zhang, Y.Q. Yang, J. M. Shen, J.A. Wang, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 237 (2005) 182-190.
21. D. Terrible, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *Catalysis Today* 43 (1998) 79-88.

22. G. Leofantiti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998), 207-219.
23. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Mousou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985), 57.
24. J. S. Lee, S.C. Choi, *Matter Letters*, 58 (2004) 390-393.
25. B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, *Materials Chem. And Physics* (in the press).
26. D. M. Lyons, K.M. Ryan and M. A. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12, 1207-1212 (2001).
27. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg and G. Dolcetti, *J.Catal.*, 178, 178 (1998).
28. C. Peng, Y.N. Liu, Y.X. Zheng, *Mater. Chem. and Physics* 82, 509-514, (2003).
29. A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss, *J. Catal.* 169 (1997) 490.
30. R. M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, *Metall. Trans. A19 A*(1998) 2867.
31. D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Catal.* 178 (1998), 299.
32. L. F. Chen, G. Gonzalez, J. A. Wang *Applied Surf. Sci.* 243 (2005) 319-318.
33. D. Terribile. J. Llorca, M.Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, *Chem. Commun.*, (1998), 1897.
34. S.P. Ray and D. E. Cox, *J. Solid State Chem.*, (1975), 15, 333.
35. M. J. Hudson and Knowles, *J. Mater. Chem.*, (1996), 6, 89.
36. A.Trovarelli, *Catal. Rev.-Sci., Eng.* 38 (1996) 439.
37. Ch. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Marie, R.Roche, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 153.
38. K. R. Krause, P. Schabes-Retchkiman, L. D. Schmidt, *J. Catal.* 134 (1992) 204.
39. G. W. Graham, H. W. Jen, R.W. McCabe, *J. Catal.*182 (1999) 228
40. M. Thammachat, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, *Catal. Today* 68 (2000) 53.
41. Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1099.
42. G. W. Graham, H.W. Jen, R. W. McCabe, A.M. Straccia, L.P. Hack, *Catal. Lett.* 67 (2000) 99.
43. H. Muraki, G. Zhang, *Catal. Today* 63 (2000) 337.
44. P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, *Appl. Catal.: Environ.* 22 (1999) L11-L14.

45. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungria, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, *Appl.Catal.B: Environ.* 31 (2001) 39.
46. J.A. Wang, M. A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda, *J.Sol-gel Sci. Techol.* 26 (2003) 879.
47. J.A. Wang, J. M. Dominguez, A. Montoya, S. Castillo, J. Navarette, M. Moran-Pineda, J. Reyes-Gasga, X. Bokhimi, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4676.
48. A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, A. M Ferrari, T. Manfredini *Mat. Research Bulletin* 41 (2006) 38-44.
49. S. Somiya, T. Akiba, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 81.
50. S. Somiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishinuma, T. Kumaki in J. A. Pask, A. Evans (Eds), *Microstructure*, Plenum Press, New York, (1986).
51. T. Tsukada, S. Venigalla, A.A. Morrone, J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (5) (1999) 1169.
52. S. Komarneni, R. Roy, Q.H. Li, *Mater. Res. Bull.* 27 (12) (1992) 1393.
53. S. Komarneni, in: J. Singh, S.M. Copley (Eds.) *Novel Techniques in Synthesis and Processing of Advanced Materials*, The Minerals, Metals and Mat. Society, Warrendale, PA, (1995) 103-107.
54. S. Komarneni, M.C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* 88(11) (1998) 3041.
55. F. Bondioli, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, S. Komarneni, in: M. Willert-Porada (Ed), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer-Verlag, Berlin in the press.
56. F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Siligardi, G.C. Pellacani, *J.Am.Ceram. Soc.* 84 (11) (2001) 2728.
57. F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini, A.M. Ferrari, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.M. Rodriguez, *J.Am.Ceram. Soc.* 88 (3) (2005) 633-638.
58. S.V. Chavan, A.K. Tyagi, *Ceramics International*, 31 (2005) 731-735.
59. T.Ungar, I. Dragomir-Cernatescu, D. Louer, N. Auderbrand, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1935-1941.
60. Y.C. Zhou, M.N. Rahman, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1680-1683.
61. P.Lein, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583.
62. Y. Zhou, R. J. Philips, J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (4) (1995) 981-985.
63. M.M.A. Sekar, S.S. Manoharan, K.C. Patil, *J. Mater. Sci., Lett.* 9 (1990) 1205-1206.

64. R.D. Purohit, B.P. Sharma, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mater. Res.Bull.*, 36 (2001) 2711.
65. J. Guang Li, T. Igegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (9) (2002) 2376-2378.
66. S. Nakane, T. Tachi, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (12) (1997) 3221.
67. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ion*, 129 (2000).
68. H.P.Klug, L.E.Alexander, *X-Ray Diffraction Procedure for polycrystalline and Amorphous Material*, Wiley, New York (1974).
69. K. M.S. Khalil, L. A. Elkabee, B. Murphy, *J. of Colloid and Inter. Sci.* 287 (2005) 534-541.
70. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999).
71. C. Peng, Y. N. Liu, Y.X. Zheng, *Mat. Chem. and Physics* 82 (2003) 509-514.
72. B. Zhu, X. Liu, M.Sun, S. Ji, J. Sun, *Solid State Sciences* 5 (2003) 1127-1134.
73. M. P. Kapoor et al. / *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 565-572.
74. G. A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 1977.
75. S. Bedrane et al. /*Catalysis Today* 75 (2002) 401-405.
76. T.C. Rojas, M. Ocana / *Scripta Materialia* 46 (2002) 655-660.
77. H. Arai, T. Kunasaki, Y. Shimizu and T. Seiyama, *Solid State Ionics* 20, 241, (1986).
78. R. N. Blumenthal, F. S. Bruguer, and J.E. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1230, (1973).
79. M. Lundberg, B. Skarman, F. Cesar, L. R. Wallenberg, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 54 (2002) 97-103.
80. D. Terribile, A. Trovarelli, C.de Leitenburg, and G. Dolcetti, *Chem. Mater.* 9, 2676-2678 (1997).
81. K. S. Kumar, T. Mathews, *J. Of Alloys and Compounds* 391 (2005) 177-180.
82. M. Yashima, S. Kobayashi, T. Yashui, *Solid State Ionics* 117 (2006) 211-215.
83. J.S. Lee, J. S. Lee, S. C. Choi, *Mat. Let.* 59 395-398 (2005).
84. A. M. El-Toni, S. Yin, S. Yabe, T. Sato, *Mater. Research Bulletin* 40 (2005) 1059-1064.
85. D. Zhao, E. Han, X. Wu, H. Guan *Mater. Letter* (2006) in the press.
86. X. Zheng, S. Wang, X. Wang, S. Wu, *Mater. Let.* 59 (2005) 2769-2773.

87. M. Kamruddin, P. K. Ajikumar, R. Nithya, G. Mangamma, A.K. Tyagi, B. Raj, Powder Technology 161(2006) 145-149.
88. E. Suda, B. Pacaud, M. Mori, J. Of Alloys and Compounds, 408-412 (2006) 1161-1164.
89. Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, Mater. Lett. 59 (2005) 2579-2582.
90. A. V. Chadwick, Solid State Ionics (2006) in the press.
91. L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao, Applied Surface Science, (2005) in the press.
92. Y. X. Li, W.F. Chen, X. Z. Zhou, Z.Y. Gu, C.M. Chen, Mater. Let. 59 (2005) 48-52.
93. F. Zhang, S.P. Yang, H.M. Chen, X. B. Yu, Ceramics International, (2004) in the press.
94. A. Laachir, V. Perichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilarel, F. Le Normand, E. Uenere, G. N. Sauvion, O. Touret, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 1601.
95. A. V. Ivanov, E. Zausa, Y. Ben Taarit, N. Essayem, Appl. Catal. A: Gen. 256 (2003) 225.
96. Demazeau, G. Buffat, B. Pouchard, M. and Hagenmuller, P., J. Solid State Chem. 45, 881 (1982).
97. G. Cheng, C. Liu, Mater. Chem. and Phys. (2002) 359-364.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Έχει διαπιστωθεί ότι η σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρουσία οργανικών μητρών και ιόντων (ασβέστιο και ευρώπιο) χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης-την αλκαλική καταβύθιση και την υδροθερμική μέθοδο - οδήγησε στην σύνθεση μονοφασικών υλικών με υψηλότερη ειδική επιφάνεια και θερμική σταθερότητα από του καθαρού οξειδίου του δημητρίου.
- Με τον κατάλληλο σχεδιασμό των συνθηκών σύνθεσης και της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε μπόρεσαν να ληφθούν ομοιογενή στερεά διαλύματα με μέγεθος κρυσταλλιτών της τάξης των μερικών nm (3 -10 nm) τα οποία παρουσίασαν ψηλές επιφάνειες και θερμική σταθερότητα ακόμα και μετά από πύρωση σε ψηλές θερμοκρασίες.
- Για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις μετρήσεις μιας ορισμένης σειράς πειραμάτων διαφάνηκε η ανάγκη επεξεργασίας όλων των δειγμάτων ακολουθώντας την ίδια πορεία σύνθεσης και συνθηκών ώστε να εξάγονται τα σωστά αποτελέσματα. Επιβεβαιώθηκε ότι οποιεσδήποτε αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης διαφοροποιούν τις προσροφητικές ιδιότητες των δειγμάτων και δεν μπορούν συγκριθούν διαφορετικές σειρές πειραμάτων μεταξύ τους. Προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών της αντίδρασης όπως το pH, η θερμοκρασία και η πίεση παίζουν σημαντικό ρόλο στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών όπως επίσης και η θερμοκρασία πύρωσης.
- Ο σχεδιασμός της δομής των πόρων παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη υψηλής θερμικής σταθερότητας της επιφάνειας.
- Η επίδραση της αραίωσης της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ στις περιπτώσεις που έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της αλκαλικής καταβύθισης έχει αποδειχτεί ότι διαμορφώνει την τελική δομή και καθιστά εφικτό τον έλεγχο της επιφάνειας BET του CeO_2 στην καταβύθιση με αμμωνία. Όσο πιο μικρή η συγκέντρωση του εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου τόσο η επιφάνεια BET αυξάνεται.
- Για όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την ίδια πορεία και μέθοδο σύνθεσης λήφθηκαν επαναλήψιμα αποτελέσματα.
- Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την θερμική σταθεροποίηση των στερεών έναντι της συσσωμάτωσης. Σ' αυτή τη θερμοκρασία απομακρύνονται τα μόρια νερού από την επιφάνεια και μειώνονται οι δεσμοί

υδρογόνου, μειώνοντας κατ'επέκταση τα συσσωματώματα κατά την διάρκεια της ξήρανσης και της πύρωσης. Η σύνθεση σε αυτόκλειστο δοχείο κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες -σταθερή θερμοκρασία (100 °C) και πίεση- παρείχε υψηλότερες επιφάνειες BET για όλες τις σειρές δειγμάτων συγκρινόμενες με τα αντίστοιχα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης.

- Οι θερμοσταθμικές μετρήσεις των δειγμάτων έχουν αποδείξει την ενσωμάτωση των οργανικών μητρών στα οξειδία καθότι στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε οργανική μήτρα στη σύνθεση, η απώλεια βάρους του στερεού ήταν μεγαλύτερη και πιο απότομη εξαιτίας της απομάκρυνσης των οργανικών ενώσεων ταυτόχρονα με την αφαίρεση μορίων ύδατος και αμμωνίας. Από τις μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται η απομάκρυνση του χουμικού οξέος και των τασιενεργών γύρω στους 400 °C κάτι που επιβεβαιώνεται και από τα υπέρυθρα φάσματα. Το πλατό μέχρι τους 800 °C δείχνει ότι τα δείγματα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αρχίζουν να έχουν μια κρυσταλλική δομή.
- Με την χρήση του HA σαν οργανική μήτρα παρατηρήθηκε βελτιστοποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων του CeO₂, έλεγχος του πορώδους, δημιουργία μικρότερων κρυσταλλιτών και μη συσσωματωμένων σωματιδίων, μείωση θερμικής συσσωμάτωσης και αύξηση στην καταλυτική του ενεργότητα.
- Στην περίπτωση σύνθεσης οξειδίου του δημητρίου με την υδροθερμική μέθοδο παρουσία HA λαμβάνονται οι υψηλότερες ειδικές επιφάνειες συγκρινόμενες με όλες τις σειρές δειγμάτων. Η ειδική επιφάνεια BET που μετρήθηκε για τα δείγματα αυτής της σειράς δεν εξαρτάται καθόλου από την αρχική συγκέντρωση Ce(IV) στη πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των υλικών όπως φάνηκε στις προηγούμενες σειρές δειγμάτων, και δεν ακολουθείται η γραμμικότητα μεταξύ των συγκεντρώσεων 0.005 και 0.1M. Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων όπως και ο όγκος των πόρων διαφοροποιούνται ελάχιστα με την διαφοροποίηση της αρχικής συγκέντρωσης.
- Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του χουμικού οξέος στα δείγματα η δομή των στερεών δεν υφίσταται σημαντικές αλλαγές. Με την εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του HA στα δείγματα του οξειδίου του δημητρίου πριν την πύρωση στους 400 °C αποδεικνύεται η ενσωμάτωση του χουμικού οξέος και μετά την πύρωση στους 400 °C τα φάσματα είναι πανομοιότυπα με τα φάσματα των καθαρών οξειδίων του δημητρίου πράγμα που αποδεικνύει την απομάκρυνση της οργανικής μήτρας από τα οξειδία. Τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί παρουσία HA διατηρούν

ψηλότερες επιφάνειες από τα καθαρά οξειδία του δημητρίου ακόμα και μετά την πύρωση σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στην επίδραση που είχε το HA στην χημεία της επιφάνειας του οξειδίου. Το οξείδιο του δημητρίου που παρασκευάζεται στην παρουσία του HA έχει ένα αριθμό Ce-O⁻ ομάδων στην επιφάνεια και τα τοιχώματα των πόρων η παρουσία των οποίων εμποδίζει την κατάρρευση της επιφάνειας μετά την πύρωση σε ψηλές θερμοκρασίες.

- Περίθλαση ακτίνων-X στα δείγματα με χουμικό οξύ μετά από πύρωση στους 400 °C, εμφανίζουν μη διευρυμένες κορυφές, και υποδεικνύουν ότι τα δείγματα είναι κρυσταλλικά και υπάρχει μια μεσοπορώδης φάση, αυτή του καθαρού οξειδίου του δημητρίου. Το οξείδιο του δημητρίου έχει δομή φθορίτη και με την πύρωση, η μόνη αλλαγή που παρατηρείται στην δομή του φθορίτη, συνδέεται με την αυξημένη τάξη στην δομή και το στενό εύρος των κορυφών. Τα οξειδία και τα μικτά οξειδία που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν μόνο μια φάση (κυβική δομή CeO₂) που ανιχνεύεται με βάση την ομάδα χώρου Fm3m.
- Το μέγεθος των σωματιδίων των στερεών που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους σύνθεσης για όλες τις σειρές δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης των υλικών λόγω συσσωμάτωσης. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πύρωσης παρατηρήθηκε μείωση της ειδικής επιφάνειας BET.
- Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του πορώδους στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη και μεθανόλη σαν διαλύτες δείχνουν ότι δεν παίζουν καθοριστικό ρόλο στον σχηματισμό του κρυσταλλικού στερεού. Οι κρυσταλλίτες που δημιουργούνται έχουν αρκετά μικρότερο μέγεθος από του καθαρού οξειδίου του δημητρίου αλλά έχουν ίδιο μέγεθος με τους κρυσταλλίτες που δημιουργούνται χρησιμοποιώντας άλλους διαλύτες και χουμικό οξύ.
- Τα αποτελέσματα της καταλυτικής μετατροπής NO σε μοριακό άζωτο σε δείγματα οξειδίου του δημητρίου παρασκευασμένο με HA μετά από πύρωση στους 673 K σε σύγκριση με καθαρά δείγματα οξειδίου του δημητρίου δείχνουν ότι το καθαρό διοξείδιο του δημητρίου έχει μέγιστη μετατροπή NO 35% στους 623 K και εκλεκτικότητα ως προς άζωτο 90% ενώ το δείγμα που παρασκευάστηκε στην παρουσία του χουμικού οξέος είχε μέγιστη μετατροπή NO 50% στους 573 K.
- Από τα πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν οργανικές μήτρες η πολυαιθυλενογλυκόλη έχει παρουσιάσει τα καλύτερα αποτελέσματα. Στην περίπτωση σύνθεσης οξειδίου του δημητρίου πολυαιθυλενογλυκόλης με τη μέθοδο της αλκαλικής καταβύθισης, τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι έγινε σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με χαρακτηριστικές ισοθέρμους τύπου IV και με υστέρηση

τύπου H_2 που χαρακτηρίζει πόρους τύπου μελανοδοχείου. Το πλατό στις ισοθέρμους αποδεικνύει ότι οι πόροι των δειγμάτων είναι πραγματικοί μεσοπόροι. Η κατανομή των πόρων είναι στενή και η ειδική επιφάνεια είναι αυξημένη σε σχέση με το καθαρό οξειδίο του δημητρίου.

- Στην περίπτωση της κυτταρίνης και της δεξτρίνης οι επιφάνειες που λήφθηκαν είναι περίπου ίδιες με του καθαρού οξειδίου του δημητρίου.
- Το οξειδίο του δημητρίου που έχει παρασκευασθεί παρουσία της αιθυλενοδιαμίνης με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος έχει παρουσιάσει υψηλή ειδική επιφάνεια και μέγεθος κρυσταλλιτών γύρω στα 9 nm το οποίο είναι μεγαλύτερο από αυτών των δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί παρουσία HA και CTAB.
- Η αυξανόμενη προσθήκη του ασβεστίου στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου έχει σημαντικές επιδράσεις στις επιφανειακές ιδιότητες των δειγμάτων. Η προσθήκη μετάλλων της ομάδας των αλκαλικών γαιών στο διάλυμα Ce^{4+} οδηγεί σε βαθμιαία μείωση της επιφάνειας. Η επίδραση της ένταξης του μεταλλοκατιόντος ασβεστίου στο πλέγμα παρουσία HA και η σύγκριση του με τα αντίστοιχα μικτά οξείδια $Ca/CeO_2/NH_3$ έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί παρουσία HA διατηρούν υψηλότερες επιφάνειες από τα αντίστοιχα καθαρά οξείδια. Η αύξηση που παρατηρείται είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση σύνθεσης με την υδροθερμική μέθοδο. Συγκρίνοντας τις ισοθέρμους των δειγμάτων με ίδια περιεκτικότητα ασβεστίου αλλά με διαφορετική μέθοδο σύνθεσης εκτός από την διαφορά στο εμβαδόν της επιφάνειας το σχήμα των ισοθέρμων διαφοροποιείται. Τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης έχουν πόρους μελανοδοχείου ενώ τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί με την υδροθερμική μέθοδο έχουν πόρους τύπου σχισμής.
- Στην περίπτωση σύνθεσης οξειδίου του δημητρίου παρουσία HA το όριο της μέγιστης περιεκτικότητας ασβεστίου που μπορεί να υπάρξει ώστε να γίνεται πλήρης ενσωμάτωση στο πλέγμα του CeO_2 διαφοροποιείται. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του ασβεστίου στα δείγματα μέχρι και 20% η επιφάνεια BET παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε αντίθεση με τα δείγματα $Ca/CeO_2/NH_3$ και είναι μεγαλύτερη από την επιφάνεια του μικτού οξειδίου με περιεκτικότητα ασβεστίου 4%. Αυτό σημαίνει ότι δημιουργείται μικροφάση οξειδίου του ασβεστίου CaO μέσα στους μεσοπόρους του CeO_2 μειώνοντας έτσι τον όγκο των πόρων και αλλάζοντας την μορφή τους.
- Στα περιθλασογράμματα δεν παρατηρείται κρυσταλλική φάση του CaO . Οι κρυσταλλίτες των μικροφάσεων που δημιουργούνται είναι τόσο μικροί που είναι

αδύνατο να μελετηθούν με περίθλαση ακτίνων Χ. Οι κορυφές των φασμάτων περίθλασης είναι ίδιες με του καθαρού οξειδίου του δημητρίου και η μικρή μετατόπιση τους σε μικρότερες 2θ οφείλεται στην ένταξη του ιόντος του ασβεστίου στο πλέγμα.

- Αντίθετα από την περίπτωση του ασβεστίου στην περίπτωση της ένταξης του ιόντος του ευρωπίου μαζί με χουμικό οξύ για την σύνθεση μικτού οξειδίου του δημητρίου έχει παρατηρηθεί μεγάλη μείωση στην επιφάνεια ακόμα και σε ποσοστό Eu(III) 2% και αύξηση στην διάμετρο των πόρων. Η ισόθερμος δεν παρουσιάζει οριακό σημείο πράγμα που σημαίνει ότι δημιουργούνται ψευδομεσοπόροι δηλαδή χαλαρά συσσωματώματα και πόροι τύπου σχισμής. Αυτό οφείλεται στην παρουσία μη-καλά προσδιορισμένων περιοχών πορότητας. Δημιουργούνται περιοχές που δεν είναι καλά οργανωμένες δηλαδή χαλαρά συσσωματώματα, στα οποία μπορεί να γίνει τριχοειδής συμπίκνωση. Αυτοί οι μεσοπόροι δεν είναι πραγματικοί μεσοπόροι και ονομάζονται ψευδομεσοπόροι.
- Χρησιμοποιώντας τασιενεργό CTAB για τη σύνθεση CeO_2 και μικτού CeO_2 με ευρώπιο παρατηρήθηκε σύνθεση στερεών με υψηλή ειδική επιφάνεια, στενή κατανομή του μεγέθους των πόρων, μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου όπως επίσης και περιοχές με παράλληλα διαταγμένους πόρους. Με την χρήση τασιενεργού σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης η δομή και η όλη διάταξη των πόρων δεν έχει καταρρεύσει μετά την υψηλή θερμοκρασία πύρωσης που απαιτείται για την αφαίρεση του. Το τασιενεργό μπορεί να απομακρυνθεί από το δείγμα με πύρωση πάνω από τους $400\text{ }^\circ\text{C}$. Σ' αυτή την θερμοκρασία όλα τα οργανικά εκροφούνται από την επιφάνεια και δεν ανιχνεύονται υπολειμματικά άτομα C ή N. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα FTIR στα οποία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $400\text{ }^\circ\text{C}$ δεν παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στο τασιενεργό. Η ισχυρή αλληλεπίδραση των κατιόντων του τασιενεργού με το οξείδιο του δημητρίου μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα πλέγματος στη δομή του οξειδίου.
- Το τελικό οξείδιο που προέκυψε είχε ομοιογενείς μεσοπόρους και μια μόνο φάση με κρυσταλλίτες μεγέθους λιγότερο από 10 nm. Με την προσθήκη μέχρι και 4% Eu το μικτό οξείδιο παρουσίασε αυξημένη επιφάνεια BET σε σχέση με το αντίστοιχο μικτό οξείδιο που παρασκευάστηκε χωρίς την παρουσία CTAB. Η αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου του οξειδίου ήταν επίσης μεγαλύτερη. Η προσθήκη του ιόντος ευρωπίου στη δομή του οξειδίου ενισχύει τη θερμική σταθερότητα του δείγματος.

- Πυρωμένα τα στερεά σε διάφορες θερμοκρασίες έχουν δείξει μια μόνο φάση με κυβική δομή επιβεβαιώνοντας ότι τα ιόντα Eu(III) και Ce(IV) έχουν κατανεμηθεί ομοιόμορφα στη δομή και έχουν σχηματίσει ένα ομοιογενές στερεό διάλυμα.
- Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών ακόμα και μετά την πύρωση σε ψηλότερες θερμοκρασίες αποδεικνύει ότι η προσθήκη του ιόντος στο οξείδιο του δημητρίου αποτελεσματικά παρεμποδίζει την θερμική συσσωμάτωση και την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων, επομένως ενισχύει τη θερμική σταθερότητα των στερεών που έχουν σχηματιστεί. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αποπρωτονιωμένων υδροξυλομάδων και των θετικά φορτισμένων κεφαλών των τασιενεργών οδηγούν στην ενσωμάτωση του τασιενεργού στην αλυσίδα Ce-O-Ce σχηματίζοντας ένα δίκτυο πολυμερούς από ένυδρα οξείδια για παράδειγμα $n\text{CeO}_x(\text{O-surfactant})_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Αφού η τριχοειδής πίεση στους πόρους είναι ανάλογη της επιφανειακής τάσης και επειδή το τασιενεργό μπορεί να μειώσει την επιφανειακή τάση στους πόρους συνεπώς μπορούν να ληφθούν μεγάλες επιφάνειες. Απομάκρυνση των τασιενεργών αυτών στην κατάλληλη θερμοκρασία δημιουργεί μεσοπορώδη οξείδια.
- Οι μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ όλων των σειρών δειγμάτων, έχουν ληφθεί στις περιπτώσεις που έχει χρησιμοποιηθεί σαν οργανική μήτρα το χουμικό οξύ και το CTAB με την υδροθερμική μέθοδο.
- Η αντίδραση που γίνεται σε pH 11.5 και γήρανση στους 373 K σε αυτόκλειστο δοχείο για 4 μέρες δίνει την ψηλότερη επιφάνεια. Η ρύθμιση του pH στην τιμή 11,5 επιδρά στη δομή των πόρων του τελικού προϊόντος. Η τιμή του pH διατηρήθηκε γύρω στο 11.5 ώστε να εντείνει την υδρόλυση και την πολυσυμπύκνωση της ανόργανης πρόδρομης ένωσης γύρω από τα σχηματιζόμενα μικύλια διότι σε χαμηλότερα pH ο βαθμός που εντάσσεται η οργανική μήτρα είναι χαμηλότερος εξαιτίας της παρουσίας λιγότερων επιφανειακών υδροξυλίων για ανταλλαγή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Η αποτελεσματική ένταξη των οργανικών στο ένυδρο οξείδιο απαιτείται, ώστε το τασιενεργό να τροποποιήσει τις επιφανειακές ιδιότητες του οξειδίου. Ο βαθμός ένταξης του τασιενεργού και η ομογένεια του στερεού διαλύματος εξαρτάται επίσης και από τον χρόνο αντίδρασης. Στις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο ο αποτελεσματικός χρόνος που έδωσε τις ψηλότερες επιφάνειες ήταν μεγαλύτερος από 48 ώρες.
- Το ανιοντικό τασιενεργό δωδεκυλοθειικό(SDS) δεν έχει λειτουργήσει σαν οργανική μήτρα. Τα δείγματα μετά από πύρωση στους 400 °C έχουν παρουσιάσει πολύ χαμηλή επιφάνεια εκτός από την περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί πολύ χαμηλή

συγκέντρωση. Το τασιενεργό αυτό είναι ανιοντικό σε αντίθεση με το CTAB που είναι κατιοντικό και δεν γίνεται ανταλλαγή κατιόντων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του τασιενεργού και των σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου όπως επίσης και με τα ιόντα Ce(IV) στο διάλυμα ήταν πολύ ασθενής.

- Το σχήμα της ισοθέρμου διαφοροποιείται στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η μέθοδος της αλκαλικής συγκαταβύθισης. Είναι συνδυασμός τύπου II και IV με βρόχο υστέρησης H_3 που υποδηλώνει πόρους τύπου σχισμής. Η μέση διάμετρος των πόρων επίσης παρουσιάζεται αυξημένη κάτι που οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας. Η ένταξη του τασιενεργού εκτός από το ότι αυξάνει τις επιφάνειες προσδίδει θερμική σταθερότητα και ομοιογένεια στα δείγματα.
- Τα περιθλασογράμματα XRD δείχνουν ότι μετά την ένταξη του τασιενεργού το οξείδιο του δημητρίου διατηρεί τη δομή του φθορίτη όπως και όλα τα υπόλοιπα δείγματα χωρίς να υπάρχει ένδειξη για την παρουσία οποιωνδήποτε άλλων φάσεων. Το τασιενεργό ενσωματώνεται στο οξείδιο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης όμως δεν υπάρχει η τάξη που είναι παρούσα στα κλασσικά υλικά MCM. Ένας πιθανός λόγος γ' αυτό είναι ότι τα τασιενεργά συσσωματώνονται καθώς λαμβάνει χώρα η πύρωση και ισχυρές δυνάμεις από τον σχηματισμό του οξειδίου του δημητρίου εύκολα μετακινούν αυτά τα συσσωματώματα καθώς συνεχίζεται η κρυστάλλωση του οξειδίου.
- Η επιφανειακή οξύτητα για τα δείγματα που έχουν παρασκευασθεί παρουσία οργανικών μητρών είναι αυξημένη σε σχέση με τα καθαρά οξείδια του δημητρίου.
- Ο στόχος της ερευνητικής αυτής εργασίας να συνθέσει υλικά με αυξημένες επιφανειακές ιδιότητες με θερμική σταθερότητα και μη συσσωματωμένα σωματίδια έχει επιτευχθεί. Η σύνθεση παρουσία οργανικών μητρών χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, την αλκαλική καταβύθιση και την υδροθερμική μέθοδο ειδικά στην περίπτωση σύνθεσης παρουσία του HA και του κατιοντικού τασιενεργού CTAB παρέχει μια συνθετική πορεία για τη δημιουργία υλικών με ψηλές επιφάνειες και καταλυτικές εφαρμογές. Η επέκταση σε μικτά οξείδια του δημητρίου αποτελεί μια προσπάθεια για την περαιτέρω σταθεροποίηση και βελτιστοποίηση της ποιότητας των μεσοπορωδών υλικών και για την παροχή υλικών με υψηλή καταλυτική ενεργότητα για οξειδώσεις σε ψηλές θερμοκρασίες.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή θα μπορούσε να επεκταθεί ως ακολούθως:

- Επέκταση των καταλυτικών πειραμάτων όπως μετατροπή NO σε μοριακό άζωτο, αντίδραση οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα και TPD αμμωνίας σε όλα τα υλικά που έχουν παρασκευασθεί παρουσία οργανικών μητρών και έχουν εμφανίσει αυξημένη ειδική επιφάνεια BET και θερμική σταθερότητα σε σχέση με το καθαρό οξείδιο του δημητρίου.
- Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός μικτών οξειδίων δημητρίου παρουσία χουμικού οξέος και τασιενεργού CTAB (τα οποία έχουν εμφανίσει τις ψηλότερες επιφάνειες) με οξείδια μετάλλων τα οποία έχουν ήδη μελετηθεί και έχουν παρουσιάσει ψηλές ειδικές επιφάνειες, όπως για παράδειγμα τα μικτά οξείδια $Ce_xMn_{1-x}O_2$.
- Εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου για τη σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρουσία του πολυμερούς πολυαιθυλενογλυκόλη και σύγκριση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου σε σχέση με τη αλκαλική καταβύθιση η οποία έχει ήδη μελετηθεί.
- Μελέτη και χαρακτηρισμός των μικτών οξειδίων $Ce_xCa_{1-x}O_2$ με χρήση της φασματοσκοπίας Raman.
- Σύνθεση, μελέτη και χαρακτηρισμός μικτών οξειδίων δημητρίου-ευρωπίου παρουσία τασιενεργού CTAB σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 4%.
- Σύνθεση του οξειδίου του δημητρίου παρουσία HA χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση αλκοξείδια του δημητρίου με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος.