

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΡΟΔΟΥΛΑ ΜΟΛΕΣΚΗ

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΡΟΦΗΤΕΣ ΒΟΡΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2006



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΡΟΔΟΥΛΑ ΜΟΛΕΣΚΗ

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΩΣ

ΡΟΦΗΤΕΣ ΒΟΡΙΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΔΟΧΕΙΣ

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΜΒΟΥΛΟΣ:

Αναπληρωτής Καθηγητής Επαμεινώνδας Λεοντίδης

<u>ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:</u>

Καθηγητής Χάρης Ρ. Θεοχάρης

Αναπληρωτής Καθηγητής Κώστας Πατρίκιος

Ερευνητής Α Δημήτρης Πετρίδης

<u>ΔΗΛΩΣΗ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ</u> ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι όλες οι διαδικασίες σύνθεσης υλικών, νανοσωματιδίων ημιαγωγών και οι μεθοδολογίες προσδιορισμού βορικών ανιόντων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6 της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής καθώς επίσης και η λήψη των φασμάτων FTIR, Uv-vis, φθορισμού και των περιθλασογραμμάτων XRD, έγιναν από εμένα στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών του Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι υποκαταστάτες (DPAMS, DEGAMS, DEPAMS, LGLACTONE και LGLAMINE), οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων έχουν συντεθεί και μελετηθεί (ως προς τη δομή, τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησής τους με βορικά και μεταβαναδικά ανιόντα σε διάφορα pH στο διάλυμα) στο εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου από τον Δρα Ευγένιο Ευγενίου. Οι αναλύσεις ποροσιμετρίας N₂ και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των υλικών έγιναν στο εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου από τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Γεωργία Κυριάκου και Ευρούλα Χαπέσιη. Η χρήση του μικροσκοπίου φθορισμού έγινε σε συνεργασία με τον μεταπτυχιακό συνεργάτη Δρα Carsten Lederer του Εργαστηρίου Βιοχημείας και Μοριακής Βιολογίας του τμήματος Βιολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι φωτογραφίες περίθλασης ηλεκτρονίων και αυτές από το μικροσκόπιο HRTEM και καθώς επίσης και η χημική ανάλυση των δειγμάτων με φασματομετρία EDXS έγιναν από τον Δρα Frank Krumeich του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου ΕΤΗ στη Ζυρίχη (Ελβετία).

<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>

Στο παρόν διδακτορικό συντέθηκαν πυριτικά υλικά με τη μέθοδο sol-gel τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε δυο διαφορετικές εφαρμογές. Η πρώτη εφαρμογή είναι η ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά συστήματα, με στόχο την ανάπτυξη μεθοδολογίας που μπορεί να μεταφερθεί σε βιομηχανική κλίμακα και να χρησιμοποιηθεί στον καθαρισμό υπόγειων νερών και του νερού της αφαλάτωσης από βόριο. Η δεύτερη εφαρμογή είναι η εισαγωγή στο πυριτικό υλικό κατάλληλα τροποποιημένων νανοσωματιδίων ημιαγωγών, ώστε να αποφεύγεται ŋ συσσωμάτωσή τους και να ελέγχεται η συγκέντρωσή τους στο υλικό. Στόχος είναι η προστασία των νανοσωματιδίων και η δημιουργία σύνθετων υλικών Jμ ενδιαφέρουσες οπτικές, καταλυτικές κ.α. ιδιότητες.

Για τη σύνθεση πυριτικών υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες. Στην πρώτη μεθοδολογία γίνεται απλός εγκλεισμός συμπλεκτικών μορίων για τα βορικά ανιόντα στο πυριτικό υλικό. Στη δεύτερη γίνεται ομοιοπολική δέσμευση κατάλληλων υποκαταστατών στο πυριτικό υλικό. Στην τρίτη μεθοδολογία γίνεται ομοιοπολική δέσμευση πυριστικό υλικό.

Τα πιο επιτυχημένα από αυτά τα υλικά συντέθηκαν με ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο πυριτικό υλικό και με εφαρμογή της μεθοδολογίας του «ατομικού» imprinting, κατά την οποία χρησιμοποιηθήκαν μεταβαναδικά ανιόντα (VO₃⁻). Για τη σύνθεση των υλικών έχουν χρησιμοποιηθεί πέντε υποκαταστάτες (DPAMS, DEGAMS, DEPAMS, LGLACTONE και LGLAMINE (σχήμα 3.11)), οι οποίοι έχουν συντεθεί και μελετηθεί (ως προς τη δομή, τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησής τους με βορικά και μεταβαναδικά ανιόντα σε διάφορα pH στο διάλυμα) από την ερευνητική ομάδα Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Οι υποκαταστάτες αυτοί περιέχουν αφενός αλκοξυομάδες ώστε να συμπολυμερισμούν με το πυριτικό υλικό και αφετέρου υδροξυομάδες που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν τα βορικά ανιόντα από το υδατικό διάλυμα. Με αρχική συμπλοκοποίηση των υποκαταστατών με μεταβαναδικά ανιόντα και στη συνέχεια με απομάκρυνσή τους μετά τη σύνθεση του υλικού, έχει επιτευχθεί η σύνθεση υλικών, τα οποία παρουσιάζουν καλές ροφητικές ιδιότητες, συγκρίσιμες με χωρητικότητες που παρουσιάζουν εμπορικές ρητίνες, κάτι το οποίο δείχνει ότι τα υλικά έχουν ιδιαίτερες προοπτικές για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

Στο δεύτερο μέρος αυτού του διδακτορικού έχουν εισαχθεί νανοσωματίδια ημιαγωγών σε πυριτικό υλικό. Τα νανοσωματίδια συντέθηκαν σε μικρογαλακτώματα και σταθεροποιήθηκαν με τη χρήση σταθεροποιητικών μορίων του τύπου X(CH₂)_nSi(OCH₃)₃, τα οποία περιέχουν στο ένα τους άκρο τη σταθεροποιητική ομάδα X και στο άλλο τους άκρο μεθοξυπυριτικές ομάδες που μπορούν να συμπολυμεριστούν με αλκοξυσιλάνια.

Στο παρόν διδακτορικό μελετήθηκε η σύνθεση των σουλφιδίων CdS, PbS και ZnS και η σταθεροποίησή τους με το 3-μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, MPTMS) και των οξειδίων TiO₂ και ZnO με χρήση του σταθεροποιητή 2-δις(τριμεθοξυσιλυλ)αιθάνιο ((CH₃O)₃SiCH₂CH₂ Si(OCH₃)₃, BTME). Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι τα νανοσωματίδια διατηρούν το κβαντικό τους μέγεθος μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό και δεν συσσωματώνονται, άρα η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε έχει γενικότερη εφαρμογή στη σύνθεση σύνθετων υλικών για οπτικές, καταλυτικές κ.α. εφαρμογές.

ABSTRACT

In the present PhD thesis we have used the sol-gel method to synthesize silicabased materials for two specific applications. The first application is the removal of boron from aqueous solutions, and its goal is the development of a methodology that can eventually be transferred to the industrial scale and can be used to remove boron from subsurface water and desalinated water. The second application is the introduction of surface-modified semiconductor nanoparticles within silicate materials, so that their aggregation is avoided and their density within the material precisely controlled. The goal is to protect the nanoparticles and to create composite materials with interesting optical, catalytic e.t.c properties.

For the first application we have used three different synthetic procedures. The first method is the simple inclusion of molecules with boron-chelating groups in a sol-gel matrix. In the second procedure, appropriate ligands are covalently bound to the sol-gel matrix. In the third method, boron-chelating ligands are covalently bound to mesoporous silica matrices.

The most successful materials were those synthesized with covalent binding of ligands to sol-gel matrix, using the method of atomic imprinting with metavanadate ions (VO₃⁻). For the production of materials we have used five ligands (DPAMS, DEGAMS, DEPAMS, LGLACTONE and LGLAMINE (figure 3.11)), which were synthesized and characterized in solution (regarding their structure, hydrolysis reactions, and complexation with medavanadate and borate ions at different pH) by the Bioinorganic Research Group of the University of Cyprus. These ligands contain alkoxygroups, so they can be copolymerized with the silica matrix. They also contain boron chelating groups (hydroxyl,groups) for the complexation of boron from aqueous solution. The ligands were first complexed with metavanadate ions, then the metavanadate ions were removed from the synthesized materials, which thus aquire good sorption properties and high capacities for borate. Some of the synthesized materials have boron capacities comparable to those of industrial resins cyrrently used for boron removal. These materials can be further improved for use at the industrial scale.

In the second part of this thesis, semiconductor nanoparticles have been synthesized and incorporated in silica matrices. The nanoparticles were produced in microemulsions and stabilized using stabilizing agents of the general formula: $X(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$ which contain an X group for attachment to the nanoparticle surface and methoxysilylgroups that can be copolymerized with the silica matrix.

We have synthesized the sulfide nanoparticles CdS, PbS and ZnS and stabilized them with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane ($HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, MPTMS). We have also synthesized the oxides TiO₂ and ZnO and stabilized them with 2-bis(trimethoxysilyl) ethane ((CH₃O)₃SiCH₂CH₂ Si(OCH₃)₃, BTME). In all cases it was found that the nanoparticles retain their quantum size when inserted in the silicate material. Since they do not aggregate, the present methodology is more generally useful for the production of nanocomposite materials for optical, catalytic e.t.c. applications.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. EI	ΣΑ	ΑΓΩΓΙ	Η-ΣΤΟ	ΧΟΣ						1
1.1		ΣΥΝΘ	ϿΕΣΗ	ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ	Ι ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ	ΥΛΙΚΩΝ	ΓIA	ΡΟΦΗΣΗ	BOPIK	ΩN
		ANI	ΟΝΤΩ	Ν ΑΠΟ ΥΔΑ [.]	ΓΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑ	TA				1
1.1	.1	. Στόχ	ος της	παρούσας ε	ργασίας					1
1.1	.2	. Мεθα	οδολογ	(ίες σύνθεση	ς υλικών για ρό	φηση βορι	κών α	ινιόντων		3
1.2	-	ΣΥΝΘ	ΕΣΗ	ΝΑΝΟΣΩΜΑ	τιδιΩΝ ΗΜΙΑΙ	ΩΓΩΝ ΚΑ	AI EF	ΚΛΕΙΣΜΟΣ	τογΣ	ΣE
		ПYF	ΡΙΤΙΚΟ	ΥΛΙΚΟ						4
1.2	.1	. Στόχ	ος της	παρούσας ε	ργασίας					4
1.3	в. Г	ΠΡΩΤ	ОТҮП	ΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡ	ΟΝΤΟΣ ΔΙΔΑΚ					7

2. ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL	8
2.1. ΑΜΟΡΦΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ SOL-GEL	10
2.1.1. Αντίδραση υδρόλυσης	13
2.1.1.1. Όξινη υδρόλυση	13
2.1.1.2. Βασική υδρόλυση	14
2.1.1.3. Υδρόλυση καταλυόμενη από πυρηνόφιλο μόριο	15
2.1.2. Αντιδράσεις Πολυμερισμού	15
2.1.2.1. Πολυμερισμός σε pH<2	16
2.1.2.2. Πολυμερισμός σε 2 <ph<7< td=""><td>17</td></ph<7<>	17
2.1.2.3. Πολυμερισμός σε pH>7	17
2.1.3. Παράγοντες που καθορίζουν τη δομή του τελικού προϊόντος	18
2.1.3.1. Είδος καταλύτη	18
2.1.3.2. Στερεοχημικοί και επαγωγικοί παράγοντες	20
2.1.3.3. Επίδραση του διαλύτη	21
2.1.3.4. Επίδραση της αναλογίας r	22
2.1.3.5. Επίδραση θερμοκρασίας	23
2.1.4. Σύνθεση σφαιρικών μη πορωδών σωματιδίων με χρήση της με	εθόδου sol-
gel	23
2.1.4.1. Μέθοδος Stöber	24
2.1.4.2. Όξινη υδρόλυση	26
2.1.5. Σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών	27

2.2. ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ
2.2.1. Μηχανισμοί σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών
2.2.2. Έλεγχος της μορφολογίας, της διάταξης και του μεγέθους των πόρων
μεσοπορωδών υλικών
2.2.3. Απομάκρυνση μήτρας
2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ 40
2.3.1. Εισαγωνά μποκαταστατών σε άμορφα πμοιτικά μλικά για δέσμεματι ιόντων
από διαλύματα
ιόντων από διαλύματα
3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
3.1. ΡΟΛΟΣ – ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΒΟΡΙΟΥ
3.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΒΟΡΙΟΥ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ
ΥΔΡΟΞΥΟΜΑΔΕΣ
3.3. ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

63			ν ρητινών	. Χρήση πολυμερικώ	3.3.2
67			ΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑ	ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟ	3.4. Σ
ΒΟΡΙΚΩΝ	ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΙ	ΥΛΙΚΩΝ Γ	ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ	3.5.
69				ΑΝΙΟΝΤΩΝ	
el 69	ιτικό υλικό sol- <u>(</u>	ρίων σε πυρι	συμπλεκτικών μ	. Απλός εγκλεισμός α	3.5.1
ταστατών σε	αλκοξυ υποκα	εδιασμένων	ιευση ειδικά α	. Ομοιοπολική δέσι	3.5.2
70			I	πυριτικό υλικό sol-ge	
ι πυρίτια	σε μεσοπορώδ	σης βορίου α	ύν ομάδων ρόα	. Προσθήκη δραστικό	3.5.3
72					

3.5.3. Про	σθήκη δραα	στικών ομάδων	ρόφησης βο	ρίου σε μεσο	πορώδη	πυρίτια
						72

4.	ΣΥΝΘΕΣΗ	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	KAI	εγκλεισμοσ	τογΣ	ΣΕ
	ΠΥΡΙΤΙΚΟ	Ο ΥΛΙΚΟ					. 75
4	.1. ΣΤΟΧΟΣ	ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΙ	ΑΣΙΑΣ				. 75

4.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ
4.2.1. Δομή ενεργειακών σταθμών μακροσκοπικων υλικων (bulk)77
4.2.2. Φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού (quantum size effect)
4.2.3. Οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων ημιαγωγών85
4.2.3.1 Φάσματα απορρόφησης85
4.2.3.2 Φάσματα φθορισμού
4.2.4. Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ZnS και CdS
4.2.5. Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων PbS
4.2.6. Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ZnO
4.2.7. Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ΤίΟ ₂ 96
4.2.8. Οπτικές ιδιότητες SiO ₂
4.3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ
ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΥΓΡΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
4.3.1. Χημική καταβύθιση στην απουσία σταθεροποιητών
4.3.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία σταθεροποιητικών
μορίων
4.3.3. Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πολυμερών
4.3.4. Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πυριτικού υλικού
4.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΩ-
MATA108
4.4.1. Είδη μικρογαλακτωμάτων
4.4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες μικρογαλακτωμάτων W/O
4.4.3. Τα μικρογαλακτώματα W/O σαν νανοαντιδραστήρες
4.5. ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΥΛΙΚΟ SOL-GEL 118
4.5.1. Εισαγωγή σωματιδίων ημιαγωγών σε μεσοπορώδη υλικά
4.5.2. Εισαγωγή σωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφα υλικά
4.5.3. Σύνθεση σωματιδίων πυρήνα/κελύφους

ΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	I NAN	l KA	lKΩN	10Y Y/	νρακτηρισμ	DI XA	ΜΕΘΟΔΟ	5.1.
130						ΩN	ΗΜΙΑΓΩΓ	
Spectroscopy,	Infrared	sform	Trar	(Fourier	υπερύθρου	σκοπία	Φασματα	5.1.1.
130							TIR)	F

5.1.2. Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction)
5.1.3. Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermo Gravimetric Analysis, TGA) 134
5.1.4. Ποροσιμετρία N ₂ -Ισόθερμες BET
5.1.5. Φασματοσκοπικές μεθόδοι υπεριώδους-ορατού (Uv-vis) και φθορισμού 140
5.1.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ)
5.1.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης (STEM)
5.1.8. Φασματοσκοπία ανάλυσης ενέργειας (EDXS)
5.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ
5.2.1. Ιοντική χρωματογραφία
5.2.2. Φωτομετρική μέθοδος αζωμεθίνης-Η με φασματοσκοπία υπεριώδους-
ορατού (UV–Vis)
5.2.3. Φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP)

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΥΛΙΚΩΝ	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓ	ΙΕΣ ΣΥΝ	ΙΘΕΣΗΣ	ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ 146
6.1. ПЕІРАМАТІКН	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ	ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ	ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΓ	ΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟ	ΟΝΤΩΝ ΑΠΟ	ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ				146
6.1.1. Χημικά		,		146
6.1.2. Όργανα		,		147
6.1.3. Μεθόδοι προσδ	ιορισμού βορίου σε	υδατικά διαλύ	ματα	148
6.1.3.1. Προσδιορισμά	ς της συγκέντρωσr	ις του βορίου α	σε υδατικά δια	λύματα με τη
μέθοδο της αζωμ	εθίνης			148
6.1.3.2 Προσδιορισμα	ός της συγκέντρω	σης του βορ	ρίου με ιοντικ	τό χρωματο-
γράφο				150
6.1.3.3 Προσδιορισμ	ός της συγκέντρι	ωσης του βα	ορίου με φα	σματοσκοπία
εκπομπής επαγω	γικά συζευγμένου τ	τλάσματος (IC	P)	151
6.1.4. Μελέτη της επίδ	ρασης διαφόρων σι	λανίων και δια	λυτών στο χρό	νο πήξης και
τη μορφολογία τω	υν υλικών τα οποία	λαμβάνονται		153
6.1.4.1. Μελέτες στην	απουσία πολυμεροι	ύς		153
6.1.4.2. Μελέτες στην	παρουσία πολυμερ	ούς		153

6.1.5. Μεθοδολογίες σύνθεσης υλικών για ρόφηση βορικων από υδατικά
διαλύματα154
6.1.5.1. Απλός εγκλεισμός συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό155
6.1.5.2. Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκοξυ υποκαταστατών σε
πυριτικό υλικό155
6.1.5.2.1. Σύνθεση πυριτικών υλικών απουσία βορικών ανιόντων
6.1.5.2.2. Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία βορικών ανιόντων
6.1.5.2.3. Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων157
6.1.5.3. Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη
πυρίτια
6.1.5.3.1. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών HMS159
6.1.5.3.2. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41160
6.1.5.3.3. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών SBA-15
6.1.5.3.4. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MSU-Χ
6.1.5.3.5. Τροποποίηση υλικού με οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της
μήτρας162
6.1.5.3.6. Τροποποίηση υλικών που περιέχουν το GPTMS με Ν-μεθυλοD-
γλυκαμίνη162
6.1.6. Στατικά πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων
6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ
6.2.1. Χημικά
6.2.2. Όργανα
6.2.3. Μεθοδολογία σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών
6.2.3.1. Σωματίδια σουλφιδίων166
6.2.3.2. Σωματίδια οξειδίων168
6.2.3.2. Σωματίδια οξειδίων
6.2.3.2. Σωματίδια οξειδίων

7.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΙΛΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤ
ΧΡΟΝΟ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΑ ΟΠΟΙ
AAMBANONTAI
7.2.1. Μελέτες στην απουσία πολυμερούς17
7.2.2. Μελέτες στην παρουσία πολυμερούς17
7.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ
ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ17
7.3.1. Υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων στ
πυριτικό υλικό
7.3.2. Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκοξυ υποκαταστατών σ
πυριτικό υλικό
7.3.2.1. Σύνθεση πυριτικών υλικών απουσία βορικών ανιόντων
7.3.2.1.1. Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών υδρόλυσης και πολυμερισμού στ
χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται μ
συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια χωρίς ν
προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών
7.3.2.1.2. Χαρακτηρισμός και ροφητικές ιδιότητες υλικών τα οποία συντέθηκαν μ
συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια χωρίς ν
προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών18
7.3.2.1.3. Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών υδρόλυσης και πολυμερισμού στ
χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται μ
συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια αφού προηγηθ
προϋδρόλυση των υποκαταστατών19
7.3.2.1.4. Χαρακτηρισμός και ροφητικές ιδιότητες υλικών τα οποία συντέθηκαν μ
συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια αφού προηγηθ
προϋδρόλυση των υποκαταστατών19
7.3.2.2. Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία βορικών ανιόντων
7.3.2.3. Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων19
7.3.2.3.1. Σύνθεση πυριτικών υλικών με χρήση των υποκαταστατών DPAMS
DEGAMS και DEPAMS19
7.3.2.3.2. Σύνθεση πυριτικών υλικών με χρήση των υποκαταστατών LGLACTON
και LGLAMINE
7.3.3. Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδ
πυρίτια

7.3.3.1. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών HMS	
7.3.3.2. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41	
7.3.3.3 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών SBA-15	
7.3.3.4. Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MSU-Χ	
7.4. Σύγκριση υλικών που συντέθηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες 234	
7.5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΥΛΙΚΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ	
ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩ	N KAI
ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	239
8.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ	239
8.2. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΜΟΡΦΟΥ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	240
8.3. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ	242
8.3.1. Νανοσωματιδια CdS	242
8.3.2. Νανοσωματιδια PbS	247
8.3.3. Νανοσωματιδια ZnS	250
8.4. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ	253
8.4.1. Νανοσωματιδια ΤίΟ ₂	253
8.4.2. Νανοσωματιδια ZnO	259
8.5. Μελλοντικη εργασια για τη συνθεση νανοσωι	ιατιδιων
ημιαγωγων2	68

Τμιαγωγων200
9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
9.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ
9.1.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων από τη σύνθεση υβριδικών πυριτικών υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα
9.1.1.1. Υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων στο πυριτικό υλικό
9.1.1.2 Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκοξυ υποκαταστατών σε
πυριτικό υλικό

9.1.1.3. Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορ	οώδη
	. 272
9.1.2. Τενική μελλοντική εργασία για τα ροφητικά υλικά	. 274
	2 2E 274
9.2.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων από τη σύνθεση νανοσωματ	ιδίων
ημιαγωγών	.275
9.2.1.1. Σουλφίδια ημιαγωγών	.275
9.2.1.2. Οξείδια ημιαγωγών	276
9.2.2. Γενική μελλοντική εργασία για νανοσωματίδια ημιαγωγών	277
9.3. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ	SOL-
GEL	.277
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	. 278
ПАРАРТНМА А	.298
ПАРАРТНМА В	303
ПАРАРТНМА Г	311
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ	319
	.323

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. <u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΤΟΧΟΣ</u>

1.1. <u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ</u> ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

1.1.1. Στόχος της παρούσας εργασίας

Το βόριο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο τόσο για την ανάπτυξη των φυτών, όσο και στα ζώα και στον άνθρωπο, αλλά το εύρος των συγκεντρώσεων μεταξύ των ορίων έλλειψης και τοξικότητας είναι αρκετά στενό. Για παράδειγμα, το βόριο στα φυτά είναι αναγκαίο για κάποιες μεταβολικές δραστηριότητες, όπως ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων, ο μεταβολισμός των νουκλεϊνικών οξέων και ο μεταβολισμός των σακχάρων, τα οποία ελέγχουν τη φωτοσύνθεση. Έλλειψη βορίου στο νερό έχει ως αποτέλεσμα την υπερβολική διακλάδωση και γενικά την αναστολή της ανάπτυξης του φυτού. Ελαφριά αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου στο νερό άρδευσης μπορεί να είναι ωστόσο καταστροφική για την ανάπτυξη των φυτών, καθώς αυτά αρχίζουν να εμφανίζουν σημάδια «δηλητηρίασης από βόριο», όπως κίτρινα σημάδια στα φύλλα και στους καρπούς τους, μερική νάρκωση σε ορισμένα μέρη του φυτού, επιτάχυνση στην αποσάθρωση και τελικά θάνατο [*Nadav et al (1999)*]. Η επίδραση του βορίου στον άνθρωπο και στους ζωικούς οργανισμούς δεν έχει ακόμα εξακριβωθεί πλήρως. Το βόριο βρίσκεται στους ιστούς των ζώων και των ανθρώπων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (~1 ppm) και έχει βρεθεί ότι είναι σημαντικό ιχνοστοιχείο. Όταν η προσλαμβανόμενη ποσότητα βορίου γίνει μεγαλύτερη από 100 mg/μέρα τότε το βόριο γίνεται τοξικό και επικίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων, καθώς συσσωρεύεται στους ιστούς και έχει αναφερθεί ότι μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικό ερεθισμό. Αυξημένες ποσότητες βορίου σε πειραματόζωα βρέθηκε ότι επηρεάζουν το αναπαραγωγικό σύστημα των αρσενικών ειδών (δρα σαν στειρωτικό). [*Waggott et al (1969)*]. Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει σαν επιθυμητό ανώτατο όριο για το πόσιμο νερό συγκέντρωση βορίου ίση με 0.3 ppm [*WHO (1998)*], και η Ευρωπαϊκή Ένωση συγκέντρωση ίση με 1 ppm [*Weinthal et al (2005)*].

Μέχρι σήμερα δεν έχει προταθεί κάποια οικονομική μεθοδολογία απομάκρυνσης βορίου από υδατικά συστήματα, η οποία να είναι ευρύτερα αποδεκτή, ώστε να έχει πιστοποιηθεί και να μπορεί να χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση του βορίου από το νερό στον επιθυμητό βαθμό (< 0.3 ppm), ώστε αυτό στη συνέχεια να διοχετεύεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Ο πρώτος στόχος του παρόντος Διδακτορικού είναι η μελέτη διαφόρων τεχνικών για τη σύνθεση υβριδικών πυριτικών υλικών βασισμένων στη μέθοδο sol-gel, ώστε να βρεθεί η καταλληλότερη τεχνική για υλικά τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ροφητές βορίου από υδατικά διαλύματα, αλλά και γενικότερα για υλικά τα οποία να χρησιμοποιούνται σαν ροφητές άλλων ιόντων.

Για τη σύνθεση των πυριτικών υλικών έχει επιλεγεί η μέθοδος sol–gel, λόγω της πληθώρας πλεονεκτημάτων που παρέχει. Σαν τέτοια αναφέρονται: ο έλεγχος της μορφολογίας του υλικού (μονόλιθοι ή κόκκοι) σε μοριακό επίπεδο από τα πρώτα στάδια της διεργασίας παραγωγής του και η δυνατότητα ικανοποιητικού ελέγχου των επιφανειακών ιδιοτήτων (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και μέση διάμετρος πόρων) [Hench et al (1990)]. Η σύνθεση κοκκωδών υλικών με ομοιόμορφο και καθορισμένο μέγεθος και σχήμα σωματιδίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε πολλές εφαρμογές όπως στη χρήση τους σαν πληρωτικά υλικά σε χρωματογραφικές στήλες.

Μια πρώτη εφαρμογή των υλικών αυτών θα είναι σε βιομηχανικά φίλτρα, ώστε να αντικατασταθεί η δαπανηρή διαδικασία της δεύτερης διέλευσης του αφαλατωμένου νερού από τις μεμβράνες τις αντίστροφης ώσμωσης υπό υψηλή πίεση, που χρησιμοποιείται αυτή τη στιγμή από τα εργοστάσια αφαλάτωσης. Τα υλικά αυτά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και σε μικρότερα μη βιομηχανικά φίλτρα, για

παροχή κατάλληλης ποιότητας νερού άρδευσης ή και πόσιμου νερού, συνεισφέροντας στην καλύτερη αξιοποίηση των υδατίνων πόρων της Κύπρου, σε πολλά σημεία της οποίας το νερό έχει υψηλή περιεκτικότητα βορίου και είναι ακατάλληλο για πόση και άρδευση.

Η μελέτη σύνθεσης των υλικών αυτών έγινε σε συνεργασία με τις ομάδες Βιοανόργανης Χημείας και Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου και το Εργοστάσιο Αφαλάτωσης Καραμοντάνη στη Δεκέλεια.

1.1.2. Μεθοδολογίες σύνθεσης υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων

Για τη σύνθεση των υβριδικών πυριτικών υλικών τα οποία χρησιμοποιούνται σαν ροφητές βορίου από υδατικά διαλύματα, έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Μεθοδολογίες σύνθεσης υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα: (α) απλός εγκλεισμός συμπλεκτικών μορίων, (β) ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών, (γ) τροποποίηση μεσοπορωδών υλικών με ομάδες ροφητές βορικών ανιόντων

Η πρώτη μεθοδολογία αφορά τον απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων που περιέχουν ομάδες ροφητές βορικών ανιόντων στο πυριτικό υλικό. Η δεύτερη αφορά την ομοιοπολική δέσμευση συγκεκριμένων υποκαταστατών στο πυριτικό υλικό. Οι υποκαταστάτες περιέχουν αφενός αλκοξυομάδες, ώστε να συμπολυμεριστούν με το πυριτικό υλικό και αφετέρου ομάδες που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν τα βορικά ανιόντα από το υδατικό διάλυμα. Τέλος, η τρίτη μεθοδολογία αφορά την ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών που περιέχουν ομάδες ροφητές βορίου σε μεσοπορώδη πυρίτια. Η μέθοδος sol-gel, πάνω στην οποία βασίζεται η σύνθεση των υλικών αναλύεται στο Κεφάλαιο 2. Στο Κεφάλαιο αυτό αναλύονται τα στάδια σύνθεσης άμορφων και μεσοπορωδών υλικών καθώς και οι περιπτώσεις συμπολυμερισμού οργανοσιλανίων με ανόργανα σιλάνια ώστε να εισαχθούν συγκεκριμένες ομάδες στο υλικό και να συντεθούν υβριδικά οργανικά/ανόργανα υλικά. Επίσης αναφέρονται οι μεθοδολογίες τροποποίησης των υλικών με κατάλληλους υποκαταστάτες, ώστε αυτά να ροφούν ιόντα από διαλύματα.

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύονται οι υπάρχουσες μεθοδολογίες απομάκρυνσης βορικών ανιόντων από τα υδατικά διαλύματα και επίσης αναλύονται οι τρεις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν Διδακτορικό για τη σύνθεση υλικών και για τη συμπλοκοποίηση των βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα.

Τα υλικά, τα οποία συντέθηκαν στις δύο εφαρμογές τις μεθόδου sol-gel, μελετήθηκαν με διάφορες μεθοδολογίες οι οποίες αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5. Χρησιμοποιήθηκε για παράδειγμα ποροσιμετρία N₂ ώστε να ελεγχθούν οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών τα οποία συντίθενται για ρόφηση βορικών ανιόντων και η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X (XRD), ώστε να διαπιστωθεί η ύπαρξη μεσοπορώδους περιοδικότητας στην πυρίτια. Στο ίδιο Κεφάλαιο αναφέρονται και οι μεθοδολογίες προσδιορισμού των βορικών ανιόντων σε υδατικό διάλυμα, που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαπίστωση ρόφησης ή μη των βορικών ανιόντων από τα υλικά στο υδατικό διάλυμα.

Η πειραματική μεθοδολογία σύνθεσης των εν λόγω υλικών, τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό τους και η μέτρηση της ικανότητάς τους για ρόφηση βορικών ανιόντων αναφέρονται στα Κεφάλαια 6 και 7 αντίστοιχα.

1.2. <u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΣΕ</u> <u>ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</u>

1.2.1. Στόχος της παρούσας εργασίας

Τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων οπτικών και ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από αυτές των ημιαγωγών μακροσκοπικού μεγέθους (bulk). Αυτό οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων αυτών (μέχρι 20 nm) και στη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια. Η μεγάλη αναλογία επιφανειακών ατόμων έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν ασυμπλήρωτοι δεσμοί στην επιφανεία και αρκετές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, και αρχίζει να γίνεται συγκρίσιμο με την ακτίνα Bohr εξιτονίου (απόσταση οπήςηλεκτρονίου στο πλέγμα του νανοσωματιδίου), δηλαδή όταν τα σωματίδια αποκτήσουν κβαντικό μέγεθος, το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται μια ισχυρή επίδραση στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού (για παράδειγμα το φάσμα απορρόφησης μετακινείται σε χαμηλότερα μήκη κύματος), (quantum size effect). Με έλεγχο στο μέγεθος των νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί αλλαγή στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού, κάτι το οποίο παρέχει μια πληθώρα εφαρμογών σε διάφορα πεδία όπως στην ηλεκτρονική, οπτική, κατάλυση κ.λ.π. [*Trindade et al (2001)*].

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη σύνθεση και σταθεροποίηση σφαιρικών μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη χρήση μιας ενιαίας μεθόδου σύνθεσης και σταθεροποίησης η οποία να μπορεί να εφαρμοστεί σε αρκετά διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων. Η μέθοδος σύνθεσης πρέπει να εγγυάται ότι τα σταθεροποιημένα νανοσωματιδία θα παραμένουν ως έχουν, ακόμα και μετά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα σύνθεσης, αφού αυτά λόγω του μικρού τους μεγέθους έχουν την τάση να συσσωματώνονται, κάτι το οποίο επηρεάζει τις ιδιότητές τους. Για το σκοπό αυτό έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος σύνθεσης σε μικρογαλακτώματα, η οποία παρέχει το πλεονέκτημα σύνθεσης σφαιρικών σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους, που μπορεί να καθοριστεί ανάλογα με το μέγεθος των μικυλίων του μικρογαλακτώματος.

Τα σωματίδια τα οποία συντίθενται στα μικρογαλακτώματα σταθεροποιούνται με τη χρήση σταθεροποιητικών μορίων του τύπου: X(CH₂)_nSi(OCH₃)₃, τα οποία περιέχουν στο ένα τους άκρο τη σταθεροποιητική ομάδα X και στο άλλο τους άκρο μεθοξυπυριτικές ομάδες που μπορούν να συμπολυμεριστούν με αλκοξυσιλάνια με σκοπό την εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε πυριτικά υλικά sol-gel.



Σχήμα 1.2: Ομοιόμορφη διασπορά σταθεροποιημένων σωματιδίων στο πυριτικό υλικό

Ο στόχος είναι η ομοιόμορφη διασπορά των σταθεροποιημένων σωματιδίων στο υλικό με όσο το δυνατό ελεγχόμενη απόσταση μεταξύ τους και αποφυγή συσσωμάτωσής τους, ώστε να ληφθεί ομοιογενές υλικό, στο οποίο οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων να διατηρούνται (σχήμα 1.2).

Η αρχική σκέψη πίσω από την ανάπτυξη αυτής της γενικής μεθοδολογίας είναι ότι θα παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής σύνθετων υλικών, που μπορούν να περιέχουν περισσότερα από ένα είδη νανοσωματιδίων και να επιδεικνύουν συνδυασμό ιδιοτήτων (π.χ. οπτικές-μαγνητικές-ηλεκτρικές κ.λ.π.). Εφόσον τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται κατά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, χάρη στην επιφανειακή τους σταθεροποίηση, θα παρέχουν μοναδικές ευκαιρίες για νέες εφαρμογές. Μόνο τα πολυμερή σαν μήτρες θα μπορούσαν να δώσουν ανάλογα πλεονεκτήματα, αλλά η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων με πυριτικές ομάδες και η σταθεροποίηση τους μέσα σε άμορφη πυρίτια είναι πολύ απλούστερες διαδικασίες από εκείνες που απαιτούνται για την ενσωμάτωση ανόργανων σωματιδίων σε οργανικές πολυμερικές μήτρες.

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων ημιαγωγών, με ιδιαίτερη αναφορά στις οπτικές ιδιότητες σουλφιδίων (CdS, ZnS και PbS) και οξειδίων (TiO₂ και ZnO), τα οποία συντέθηκαν στο παρόν Διδακτορικό, αλλά και της πυρίτιας, αναλύονται στο Κεφάλαιο 4. Στο ίδιο Κεφάλαιο αναφέρονται οι μεθοδολογίες σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών και αναλύεται η μέθοδος σύνθεσης σε μικρογαλακτώματα, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των ημιαγωγών του παρόντος διδακτορικού. Τέλος, στο Κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι υπάρχουσες μεθοδολογίες εισαγωγής των νανοσωματιδίων σε πυριτικό υλικό, μεσοπορώδες ή άμορφο.

Οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των νανοσωματιδίων πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5, μαζί με τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των υλικών της προηγούμενης εφαρμογής (ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα).

Η πειραματική μεθοδολογία σύνθεσης και εισαγωγής των νανοσωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα αναφέρεται στο Κεφάλαιο 6 και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των νανοσωματιδίων πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 8.

Τέλος στο Κεφάλαιο 9 αναφέρονται τα γενικά συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από τη σύνθεση υλικών με τη μέθοδο sol-gel σαν μια γενική μεθοδολογία εισαγωγής σε υλικά διαφόρων μορίων/υποκαταστατών/νανοσωματιδίων κ.λ.π. και τη σύνθεση υλικών με διαφορετικές εφαρμογές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

1.3. ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΟΝΤΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ

Η πρωτοτυπία του παρόντος Διδακτορικού όσον αφορά το σκέλος της σύνθεσης ροφητικών υλικών για βορικά ανιόντα έγκειται στα εξής:

- Για πρώτη φορά χρησιμοποιούνται νέοι πυριτικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι αφενός περιέχουν ομάδες (υδροξυομάδες) που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν βορικά ανιόντα από το υδατικό διάλυμα και αφετέρου ομάδες οι οποίες μπορούν να συμπολυμεριστούν με το πυριτικό υλικό (αλκοξυομάδες).
- Διερευνώνται ταυτόχρονα τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες και αρκετές
 υποκατηγορίες μεθόδων με σκοπό την εξεύρεση της καταλληλότερης
 μεθοδολογίας για σύνθεση υλικών με άριστες ιδιότητες.
- Για πρώτη φορά εφαρμόζεται η τεχνική μοριακής αποτύπωσης (imprinting) με μεταβαναδικά ή βορικά ανιόντα για τη σύνθεση πυριτικών υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων.

Όσον αφορά το σκέλος της ελεγχόμενης εισαγωγής νανοσωματιδίων σε άμορφα πυριτικά υλικά η πρωτοτυπία του Διδακτορικού έγκειται στα εξής:

- Έχει αναπτυχθεί μια ενιαία μεθοδολογία παρασκευής όλων των τύπων σωματιδίων, με τη χρήση μικρογαλακτωμάτων και επιφανειακής τροποποίησης των προκυπτόντων σωματιδίων με τη χρήση ενιαίου σταθεροποιητή με γενικό μοριακό τύπο: X(CH₂)_nSi(OCH₃)₃.
- Για πρώτη φορά παρέχεται η δυνατότητα συμπολυμερισμού πολλών τύπων σωματιδίων με σιλάνια για δημιουργία πυριτικού υλικού, όπου τα νανοσωματίδια διατηρούν την οντότητά τους και δεν συσσωματώνονται στο πυριτικό υλικό.
- Έχει γίνει συστηματική μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων όλων των σωματιδίων πριν
 και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό.
 - Έχει επιτευχθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων ZnO σε πυριτικό υλικό μέσω σύνθεσης των πρόδρομων σωματιδίων γλυκερολικού ψευδαργύρου (Zn-gly).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. <u>ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL</u>

Το ενδιαφέρον για τη χημεία sol-gel άρχισε στα μέσα του δέκατου ένατου αιώνα, με τις μελέτες των Ebelmen και Graham σε gel σιλανίων. Αρχικά ο Ebelmen συνέθεσε τετρααιθόξυσιλάνιο (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4)$ μέσω αντίδρασης то TOU τετραχλωροπυριτίου (SiCl₄) σε αιθανόλη. Στη συνέχεια το τετρααιθοξυσιλάνιο κάτω από όξινες συνθήκες έδωσε ένα υλικό με χημική σύσταση SiO₂ που έμοιαζε με γυαλί. Λόγω όμως του εξαιρετικά μεγάλου χρόνου ξήρανσης του υλικού (περισσότερο από ένα χρόνο) δεν υπήρξε άμεσα κάποιο τεχνολογικό ενδιαφέρον για το υλικό αυτό. Αργότερα και καθώς όλο και περισσότεροι επιστήμονες άρχισαν να ασχολούνται με τη μελέτη των συστημάτων sol-gel, έγινε κατανοητό ότι η μέθοδος αυτή παρέχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων στη σύνθεση υλικών, όπως μεγαλύτερη καθαρότητα και ομοιογένεια του τελικού προϊόντος, καθώς επίσης και διεξαγωγή των πειραμάτων σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Επιπλέον η μέθοδος έχει βελτιωθεί σημαντικά και η ξήρανση του υλικού γίνεται σε μερικές μέρες και όχι σε χρόνια [Hench et al (1990)].

Με τη μέθοδο sol-gel μπορεί να γίνει έλεγχος της δομής του υλικού σε μοριακό επίπεδο από τα πρώτα στάδια της διεργασίας παραγωγής του. Μπορεί ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται να γίνει έλεγχος του σχήματος και

των πόρων του τελικού υλικού. Εκτός από μονόλιθους μπορούν εύκολα να προκύψουν κοκκώδη (π.χ. μέθοδος Stöber) ή ινώδη υλικά. Ακόμα ανάλογα με τον τρόπο που θα γίνει η ξήρανση του υλικού (απομάκρυνση του διαλύτη) προκύπτει διαφορετικό είδος τελικού υλικού (xerogel ή aerogel). Αν και για τη σύνθεση των κλασικών υλικών sol-gel χρησιμοποιούνται αλκοξείδια του πυριτίου (Si), μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αλκοξείδια άλλων μετάλλων, όπως Ti, Sn, Zr, ,Al, Mo, V, Ce, W, τα οποία έχουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς την υδρόλυση και τον πολυμερισμό από το Si και έτσι προκύπτουν υλικά με διαφορετική χημική δομή [Hench et al (1990), Judeinstein et al (1996)].

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel αναφέρεται το ότι τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων, όπως νερό και διαλύτης, παραμένουν στους πόρους του προϊόντος και πρέπει να απομακρυνθούν ώστε να ληφθεί το τελικό υλικό. Επιπλέον η διεργασία σύνθεσης περιλαμβάνει αρκετά στάδια μέχρι τη λήψη του τελικού προϊόντος και πρέπει να γίνεται προσεκτικός έλεγχος των συνθηκών σε κάθε στάδιο της διεργασίας ώστε να προκύπτει τελικό προϊόν με επαναλήψιμες ιδιότητες [Hench et al (1990)].

Την τελευταία εικοσαετία, εκτός από τα κλασικά άμορφα υλικά που συντίθενται με τη μέθοδο sol–gel, έχουν παρασκευαστεί και μεσοπορώδη υλικά με χρήση συγκεκριμένων μορίων (όπως τασιενεργά ή πολυμερή), τα οποία λειτουργούν σαν μήτρες, γύρω από τις οποίες γίνεται ο πολυμερισμός του σιλανίου και η σύνθεση του υλικού. Με απομάκρυνση της μήτρας λαμβάνεται το τελικό υλικό, το οποίο περιέχει διατεταγμένους πόρους ομοιόμορφου μεγέθους στην περιοχή των μεσοπόρων και διάταξη παρόμοια ή ανάλογη με την αρχική διάταξη των μορίων της μήτρας. Επιπλέον, λόγω των συνθηκών σύνθεσης του υλικού, τα λαμβανόμενα υλικά έχουν ομοιόμορφο και καθορισμένο μέγεθος και σχήμα που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως στη χρήση τους σαν πληρωτικά υλικά σε χρωματογραφικές στήλες [*Moller et al (1998), Stein et al (2000)*].

Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου sol-gel είναι η σύνθεση πυριτικών υλικών που περιέχουν στη δομή τους συγκεκριμένες δραστικές ομάδες, ή ακόμα κάποια μόρια υποκατασταστάτες ή νανοσωματίδια, τα οποία προσδίδουν στο υλικό συγκεκριμένες ιδιότητες. Οι δραστικές ομάδες (Χ) εισάγονται στο υλικό είτε μέσω συμπολυμερισμού κλασικών σιλανίων με οργανοσιλάνια του τύπου (RO)₃SiX είτε με τροποποίηση της ανόργανης μήτρας μετά τη σύνθεσή της (grafting), ενώ τα φιλοξενούμενα μόρια, οι υποκαταστάτες και τα νανοσωματίδια εγκλωβίζονται στη μήτρα είτε με απλό εγκλεισμό, είτε μέσω τροποποίησης του μορίου, ώστε αυτό να μπορεί να συνδεθεί (συνήθως ομοιοπολικά) με τη μήτρα (σχήμα 2.1) [Schottner et al (2001) Stein et al (2000)].



<u>Σχήμα 2.1</u>: Εισαγωγή δραστικών ομάδων Χ: (α) σε άμορφο υλικό, (β) σε μεσοπορώδες υλικό

Η εν λόγω διεργασία μπορεί να διεξαχθεί τόσο σε άμορφες όσο και σε μεσοπορώδεις μήτρες και έτσι λαμβάνονται υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στη ρόφηση συγκεκριμένων ιόντων από διαλύματα, είτε έχουν συγκεκριμένες καταλυτικές, οπτικές κ.λπ. ιδιότητες, ανάλογα με το είδος της ομάδας/μορίου/υποκαταστάτη /σωματιδίου που περιέχουν.

2.1. ΑΜΟΡΦΑ ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ SOL-GEL

[Hench et al (1990), ller (1979)]

Η σύνθεση άμορφων υλικών με τη μέθοδο sol–gel γίνεται είτε με τη χρήση πρόδρομων μορίων, τα οποία μέσω της διαδικασίας υδρόλυσης και πολυμερισμού δίνουν το τελικό πλέγμα sol–gel, είτε με κατευθείαν πολυμερισμό μιας κολλοειδούς διασποράς. Στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος της δομής και των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Τα πρόδρομα μόρια που χρησιμοποιούνται κατά την πρώτη διεργασία σύνθεσης άμορφου υλικού sol–gel μπορούν να είναι είτε ανόργανα, όπως χλωρίδια, σουλφίδια, νιτρίλια ή άλλα άλατα μετάλλων, είτε οργανικά αλκοξείδια μετάλλων του τύπου M(OR)₄, όπου M: κάποιο μεταλλοϊόν, συνήθως Si αλλά και Ti, Sn, Zr, ,Al, Mo, V, Ce, W και R: οργανική ομάδα, συνήθως μεθύλιο (CH₃), αιθύλιο (C₂H₅) ή προπύλιο (C₃H₇).

Η διαδικασία σύνθεσης άμορφων υλικών με τη μέθοδο sol-gel, κατά την οποία χρησιμοποιείται κάποιο ανόργανο ή οργανικό πρόδρομο μόριο, μπορεί να διαχωριστεί σε επτά στάδια που περιγράφονται στο σχήμα 2.2, όπου σαν παράδειγμα λαμβάνεται κάποιο αλκοξυσιλάνιο (Si(OR)₄).



Σχήμα 2.2: Σχηματική διαδικασία σύνθεσης υλικών (μονόλιθων) με τη μεθοδο sol-gel

Αρχικά γίνεται υδρόλυση του αλκοξυσιλανίου ώστε να ληφθεί το μονομερές του πυριτικού οξέος (Si(OH)₄), το οποίο πολυμερίζεται πολύ γρήγορα δίνοντας διμερή και άλλα μεγαλύτερου μοριακού βάρους ολιγομερή του πυριτικού οξέος. Το πυριτικό οξύ έχει την τάση να πολυμερίζεται ώστε να δημιουργούνται όσο το δυνατό περισσότεροι δεσμοί Si-O-Si και να παραμένουν όσο το δυνατό λιγότερα Si-OH. Έτσι στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού δημιουργούνται κυκλικές ενώσεις, οι οποίες με περαιτέρω πολυμερισμό δίνουν μεγαλύτερα τρισδιάστατα μόρια, που με τη σειρά τους δίνουν μια κολλοειδή διασπορά.

Η αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων γίνεται είτε σύμφωνα με το φαινόμενο γήρανσης Ostwald (Ostwald ripening), κατά το οποίο τα μικρότερα σωματίδια διαλύονται και συμπολυμερίζονται με τα μεγαλύτερα σωματίδια που έτσι αυξάνονται σε μέγεθος (pH>7), είτε με συσσωμάτωση (pH<7). Ακολούθως, ανάλογα και με το pH του διαλύματος, τα σωματίδια αρχίζουν να ενώνονται μεταξύ τους δίνοντας το πήκτωμα. Κατά τη διαδικασία της πηκτωματοποίησης το ιξώδες του διαλύματος αυξάνεται απότομα δίνοντας τελικά ένα άκαμπτο στερεό πήκτωμα, μέσα στο οποίο εγκλωβίζεται μια ποσότητα νερού και διαλύτη, ο οποίος χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία ή παράγεται με τη διαδικασία της υδρόλυσης.

Ακολουθεί η διαδικασία της γήρανσης του πηκτώματος κατά την οποία συνεχίζεται ο πολυμερισμός του πηκτώματος, μειώνοντας το πορώδες του και αυξάνοντας τη σταθερότητα του πηκτώματος, κάτι το οποίο αποτρέπει τη θραύση του υλικού κατά την επόμενη διεργασία, που είναι αυτή της ξήρανσης. Αν η ξήρανση γίνει κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες, το τελικό υλικό συρρικνώνεται και λαμβάνεται το xerogel, το οποίο ανάλογα με το πόσο ισχυρό είναι το πυριτικό πλέγμα μπορεί να τεμαχιστεί ή όχι. Αν η ξήρανση γίνει σε υπερκρίσιμες συνθήκες τότε το τελικό υλικό, που ονομάζεται aerogel, δεν συρρικνώνεται, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρή πυκνότητα.

Μετά τη ξήρανση του πηκτώματος μπορούν να γίνουν και διάφορες άλλες διεργασίες, όπως η αφαίρεση των επιφανειακών δεσμών Si–OH (dehydration), που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πολύ σταθερής χημικής δομής. Τα πηκτώματα που λαμβάνονται από αυτή τη διαδικασία είναι συνήθως διαφανή και έχουν πολύ μεγάλη αντοχή. Μια άλλη διαδικασία που μπορεί να γίνει είναι η θέρμανση του υλικού σε ψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C) (densification), ώστε να μειωθεί το πορώδες του και να αυξηθεί η πυκνότητά του.

Με το τέλος αυτών των διεργασιών το προϊόν που λαμβάνεται είναι σε μορφή μονόλιθου, ο οποίος ανάλογα με τις διεργασίες που έχουν προηγηθεί, τον τρόπο υδρόλυσης του αλκοξειδίου, το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, την ποσότητα του νερού τον χρόνο γήρανσης και ξήρανσης, το αν έχει γίνει χημική σταθεροποίηση και αύξηση της πυκνότητας του πηκτώματος μέσω θέρμανσης ή όχι κ.λ.π. έχει μια

συγκεκριμένη χημική δομή και ένα συγκεκριμένο μέγεθος πόρων. Η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στις διεργασίες υδρόλυσης και πολυμερισμού θα αναφερθεί πιο κάτω

2.1.1. Αντίδραση υδρόλυσης

[Corriu et al (1996), Brinker et al (1989)]

Η αντίδραση υδρόλυσης των αλκοξειδίων μετάλλων μπορεί να γίνει ακόμα και στην παρουσία νερού για κάποια πολύ δραστικά μέταλλα όπως το τιτάνιο. Όμως τα αλκοξείδια του πυριτίου, που είναι αυτά που συνήθως χρησιμοποιούνται, δεν είναι πολύ δραστικά και αντιδρούν πολύ αργά με το νερό, γι' αυτό η υδρόλυση καταλύεται από κάποιο οξύ (συνήθως HCl ή οξικό οξύ (CH₃COOH)), βάση (συνήθως NaOH, KOH NH₄OH) πυρηνόφιλο μόριο (F⁻, Ν-μεθυλιμιδαζόλιο, N,Nκαι ή διμεθυλαμινοπυριδίνη κ.α). Και στις τρεις περιπτώσεις σχηματίζεται αρχικά κάποιο ενδιάμεσο, από το οποίο προκύπτει τελικά το υδροξείδιο του μετάλλου. Πιο κάτω θα συζητηθούν οι τρεις περιπτώσεις υδρόλυσης για την περίπτωση αλκοξειδίου του πυριτίου.

2.1.1.1 Όξινη υδρόλυση

[Corriu et al (1996), Brinker et al (1989)]

Στην όξινη υδρόλυση αρχικά γίνεται πρωτονίωση μιας αλκοξυομάδας σε ένα γρήγορο πρώτο βήμα. Κατά συνέπεια μετατοπίζεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πυριτίου (Si), που γίνεται πιο ηλεκτρονιόφιλο και πιο ευπρόσβλητο από το νερό, το οποίο προσβάλλει από την αντίθετη πλευρά από αυτή που βρίσκεται η πρωτονιωμένη αλκοξυομάδα (ROH). Δημιουργείται τότε πενταενταγμένο ενδιάμεσο (σχήμα 2.3), στο οποίο το θετικό φορτίο κατανέμεται μεταξύ του μορίου (H₂O) του νερού και της αλκοόλης (ROH). Η μείωση του θετικού φορτίου της αλκοόλης την καθιστά καλύτερη αποχωρούσα ομάδα. Μετά την αποχώρηση της αλκοόλης δημιουργείται το σύμπλοκο του πυριτίου, στο οποίο μια αλκοξυομάδα (OR) έχει αντικατασταθεί από μια υδροξυομάδα (OH). Το τετράεδρο του πυριτίου που δημιουργείται είναι ανεστραμμένο σε σχέση με το αρχικό.

Η αντίδραση για δεύτερη προσθήκη ΟΗ ευνοείται λόγω μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης της υδροξυομάδας (OH) σε σχέση με την αλκοξυομάδα (OR). Όμως η υδροξυομάδα προσφέρει λιγότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο θετικά φορτισμένο πυρίτιο, με αποτέλεσμα η μεταβατική κατάσταση να αποσταθεροποιείται όσο

περισσότερα τα υδροξύλια στο μόριο. Για το λόγο αυτό η αντικατάσταση της δεύτερης, τρίτης κ.λ.π. αλκόξυομάδας από υδροξύλια δεν ευνοείται επαγωγικά και γίνεται με μικρότερους ρυθμούς.



2.1.1.2 Βασική υδρόλυση

[Corriu et al (1996), Brinker et al (1989)]

Κάτω από βασικές συνθήκες μια υδροξυομάδα προσβάλλει το πυρίτιο οπότε δημιουργείται μια μεταβατική κατάσταση ενός πενταενταγμένου συμπλόκου, στην οποία το αρνητικό φορτίο κατανέμεται μεταξύ της υδροξυομάδας και μιας αλκοξυομάδας. Με την αποχώρηση της αλκοξυομάδας λαμβάνεται το τετραενταγμένο σύμπλοκο του πυριτίου, στο οποίο μια αλκοξυομάδα έχει αντικατασταθεί από την υδροξυομάδα. Και σε αυτή την περίπτωση το τετράεδρο του πυριτίου που δημιουργείται είναι ανεστραμμένο σε σχέση με το αρχικό (σχήμα 2.4).



RO + H2O ROH + OH

<u>Σχήμα 2.4:</u> Μηχανισμός βασικής υδρόλυσης αλκοξειδίου

Στην περίπτωση της βασικής υδρόλυσης, η αντίδραση για αντικατάσταση της δεύτερης, τρίτης κ.λ.π. αλκοξυομάδας (OR) με υδροξυομάδες (OH) ευνοείται στερεοχημικά λόγω μικρότερης παρεμπόδισης της υδροξυομάδας (OH) σε σχέση με την αλκοξυομάδα (OR), αλλά και επαγωγικά, αφού η υδροξυομάδα προσφέρει μικρότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με την αλκοξυομάδα με αποτέλεσμα η μεταβατική κατάσταση να σταθεροποιείται περισσότερο. Η διαδικασία βασικής υδρόλυσης προχωρεί πιο γρήγορα όσο περισσότερες οι υδροξυομάδες στο μόριο.

2.1.1.3 Υδρόλυση καταλυόμενη από πυρηνόφιλο μόριο

[Corriu et al (1996), Brinker et al (1989)]

Το είδος αυτό της υδρόλυσης δεν είναι πολύ συνηθισμένο και δεν έχει μελετηθεί μηχανιστικά σε μεγάλο βαθμό. Το πρώτο γρήγορο στάδιο της υδρόλυσης στην περίπτωση αυτή μοιάζει με αυτό της βασικής υδρόλυσης και περιλαμβάνει την προσβολή του πυριτίου από το πυρηνόφιλο και την δημιουργία μεταβατικής κατάστασης πενταενταγμένου συμπλόκου, στο οποίο το αρνητικό φορτίο κατανέμεται μεταξύ της υδροξυομάδας και του πυρηνόφιλου και ο δεσμός μεταξύ του πυριτίου και της αλκοξυομάδας (Si-OR) αυξάνεται σε μέγεθος και εξασθενεί. Ακολούθως, σε ένα αργό στάδιο, γίνεται πυρηνόφιλη προσβολή από ένα μόριο νερού και δημιουργείται το τετράεδρο του πυριτίου, στο οποίο μια αλκοξυομάδα έχει αντικατασταθεί από μια υδροξυομάδα, με ταυτόχρονη αναγέννηση του πυρηνόφιλου μορίου (σχήμα 2.5).



<u>Σχήμα 2.5:</u> Μηχανισμός υδρόλυσης αλκοξειδίου καταλυόμενης από πυρηνόφιλο μόριο

2.1.2. Αντιδράσεις Πολυμερισμού

[Brinker et al (1989), ller (1979)]

Το αποτέλεσμα από την πλήρη υδρόλυση των αλκοξειδίων του πυριτίου είναι η δημιουργία του πυριτικού οξέος (Si(OH)₄). Το οξύ αυτό δύσκολα μπορεί να απομονωθεί, καθώς ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (της τάξης των ~100 ppm) αρχίζει να πολυμερίζεται, είτε με άλλα μόρια οξέος είτε με άλλα μερικώς υδρολυμένα είδη, δίνοντας ολιγομερή πυριτίου στο διάλυμα. Το ισοηλεκτρικό σημείο, δηλαδή το pH στο οποίο η ηλεκτρική κινητικότητα των πυριτικών σωματιδίων που δημιουργούνται είναι μηδέν (ίσος αριθμός θετικών και αρνητικών φορτίων στο διάλυμα) και ο πολυμερισμός των πυριτικών ειδών στο διάλυμα προχωρεί πολύ αργά, καθώς και το σημείο μηδενικού φορτίου, δηλαδή το pH στο οποίο η επιφάνεια των σωματιδίων έχει φορτίο μηδέν, είναι περίπου ίσα με 1-3, τόσο για το μονομερές του πυριτικού οξέος (Si(OH)₄), όσο και για τα ολιγομερή του πυριτίου. Επιπλέον για τιμές pH μεγαλύτερες από 7 τα πυριτικά σωματίδια γίνονται πιο ευδιάλυτα και φορτίζονται αρνητικά (pK_α≈9.8 για το Si(OH)₄ pK_α≈6.7 για πυριτικά ολιγομερή και πολυμερή), με αποτέλεσμα να απωθούνται και έτσι η αύξηση στο μέγεθός τους γίνεται χωρίς αυτά να συσσωματώνονται μεταξύ τους.

Συμπερασματικά, υπάρχουν δυο κρίσιμα pH (pH~2 και pH~7) πέρα από τα οποία οι αντιδράσεις πολυμερισμού και η αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων γίνονται με διαφορετικό τρόπο. Η μελέτη των αντιδράσεων πολυμερισμού χωρίζεται σε τρεις περιοχές pH: (α) πολυμερισμός σε pH<2, (β) πολυμερισμός στην περιοχή 2<pH<7 και (γ) πολυμερισμός σε pH>7.

Ο πολυμερισμός μπορεί να συμβεί με δυο πιθανούς μηχανισμούς, ανάλογα αν το διάλυμα είναι βασικό και επικρατούν τα ανιόντα υδροξυλίου (ΟΗ⁻) ή όξινο και επικρατούν τα πρωτόνια (H₃O⁺). Στην περίπτωση της βασικής υδρόλυσης η αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι εξής:

$\equiv \text{Si-OH} + \text{OH}^{-} \rightarrow \equiv \text{Si-O}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	(γρήγορα)	(2.1)
≡Si-O ⁻ + HO-Si≡→ ≡Si-O-Si≡ + O	Η⁻ (άργά)	(2.2)

Ενώ στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

$\equiv \text{Si-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \equiv \text{Si}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	(2.3)
≡Si ⁺ + HO-Si≡→ ≡Si-O-Si≡ + H ⁺	(2.4)

2.1.2.1 Πολυμερισμός σε pH<2

Σε pH κάτω από 2 τα μόρια του πυριτικού οξέος (Si(OH)₄) δεν είναι φορτισμένα και αρχίζουν να συμπολυμερίζονται μεταξύ τους, σύμφωνα με το μηχανισμό του όξινου πολυμερισμού (αντιδράσεις 2.3 και 2.4), αλλά και με άλλα μερικώς υδρολυμένα πυριτικά είδη που υπάρχουν στο διάλυμα, δίνοντας ολιγομερή και στη συνέχεια πολυμερή του πυριτίου και αρχίζει να δημιουργείται το πυριτικό πλέγμα. Λόγω του επαγωγικού φαινομένου οι αντιδράσεις αυτές δεν ευνοούνται όταν ο βαθμός υδρόλυσης (παρουσία ομάδων –OH) ή ο βαθμός πολυμερισμού (παρουσία ομάδων –OSi) είναι μεγάλοι, αφού αποσταθεροποιείται το θετικά φορτισμένο πυριτικό είδος ≡Si⁺.

Τα πυριτικά σωματίδια που δημιουργούνται σε pH κάτω από 2 είναι σχεδόν αδιάλυτα. Έτσι η αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων δεν γίνεται σύμφωνα με το φαινόμενο Ostwald (Ostwald ripening), αλλά κυρίως μέσω συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Κατ' αυτή τη διεργασία τα σωματίδια συγκρούονται και γίνεται αντίδραση μεταξύ των υδροξυλίων (OH) δυο γειτονικών σωματιδίων για τη δημιουργία σιλοξυδεσμών (Si-O-Si). Έτσι το τελικό πυριτικό πλέγμα αποτελείται από πυριτικά σωματίδια τα οποία ενώνονται σε κάποια σημεία μεταξύ τους και όχι από αλυσίδες τετραέδρων SiO₄. Επειδή τα πρωτογενή σωματίδια είναι αδιάλυτα σε pH<2, η αύξηση του μεγέθους τους είναι ελάχιστη όταν αυτά γίνουν μεγαλύτερα από ~2 nm.

2.1.2.2 Πολυμερισμός σε 2<pH<7

Σε pH μεταξύ 2 και 7, δηλαδή πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο της πυρίτιας, ο πολυμερισμός γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.1 και 2.2 (βασικός πολυμερισμός). Η αντίδραση 2.1 γίνεται τόσο ταχύτερα όσο μεγαλύτερη η οξύτητα του σιλανίου οπότε αυτό μπορεί να αποπρωτονιωθεί ευκολότερα. Η οξύτητα των σιλανίων αυξάνεται με αύξηση των σιλοξυδεσμών (Si-O-Si) στο μόριο. Γενικά η αύξηση της οξύτητας ακολουθεί τη σειρά: Si(OH)₄ (pK_α≈9.8) < \equiv SiOSi(OH)₃ < (\equiv SiO)₂Si(OH)₂ < (\equiv SiO)₃SiOH (pK_α≈6.7 για τα ολιγομερή και μικρού μοριακού βάρους πολυμερή).

Τα μικρότερου μοριακού βάρους ολιγομερή συνενώνονται επομένως με τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ώστε να δημιουργηθούν μεγαλύτερα πολυμερή, τα οποία θα δώσουν το τελικό πυριτικό πλέγμα. Λόγω της μικρής διαλυτότητας της πυρίτιας στο συγκεκριμένο εύρος pH (2<pH<7), η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων σταματά όταν αυτά γίνουν μεγαλύτερα από 2-4 nm.

2.1.2.3 Πολυμερισμός σε pH>7

Σε pH>7 ο πολυμερισμός γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό όπως στην περίπτωση του πολυμερισμού σε 2<pH<7, δηλαδή σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.1 και 2.2, όμως με πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς, αφού η συγκέντρωση των υδροξυλίων [OH] είναι πολύ ψηλότερη στα εν λόγω pH. Στις συνθήκες αυτές η σύνθεση σωματιδίων μεγέθους 1-2 nm γίνεται μέσα σε μερικά λεπτά και όχι σε μερικές ώρες, όπως στην περίπτωση του πολυμερισμού σε 2<pH<7. Σε pH>7 τα παραγόμενα σωματίδια είναι φορτισμένα και απωθούνται μεταξύ τους, έτσι η αύξηση στο μέγεθός τους δεν γίνεται με συσσωμάτωσή τους. Προσθήκη άλατος ελαττώνει τις απώσεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων και αυτά συσσωματώνονται πιο εύκολα. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του άλατος μπορούν τελικά να ληφθούν είτε συσσωματώματα είτε πήκτωμα.

Επειδή η διαλυτότητα των ειδών της πυρίτιας αυξάνεται σημαντικά στην εν λόγω περιοχή τιμών pH (χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι η διαλυτότητα της πυρίτιας τριπλασιάζεται με αύξηση του pH από 3 σε 8), τα σωματίδια αυξάνονται σε μέγεθος με βάση το φαινόμενο Ostwald (Ostwald ripening), κατά το οποίο τα μικρότερα σωματίδια διαλύονται και εναποτίθενται στα μεγαλύτερα σωματίδια. Ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων εξαρτάται από τη διασπορά του μεγέθους των σωματιδίων και από τη θερμοκρασία, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας παράγονται μεγαλύτερα σωματίδια λόγω αύξησης της διαλυτότητας της πυρίτιας.

Σε pH>12 ευνοείται ο σχηματισμός κυκλικών ειδών (τριμερών και τετραμερών), αφού γίνεται σχεδόν πλήρης αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων και το αρνητικό φορτίο κατανέμεται καλύτερα στην κυκλική διαμόρφωση.

Λόγω της αυξημένης διαλυτότητας της πυρίτιας μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η αντίδραση της διάσπασης των σιλόξυ δεσμών (Si-O-Si) και η δημιουργία νέων ειδών πυρίτιας στο διάλυμα, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:

 $\begin{array}{ccc} H_{2}O + (HO)_{3}Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_{3} & \stackrel{OH^{-}}{\longleftrightarrow} & 2Si(OH)_{4} & \text{Διάσπαση σιλοξυ δεσμών} & (2.5) \\ \\ 2Si(OH)_{4} + (HO)_{3}Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_{3} & \longleftrightarrow & (HO)_{3}Si\text{-}O\text{-}Si(OH)_{2}\text{-}O\text{-}Si(OH)_{3} + H_{2}O \\ & \text{διμερές} & \text{Λναδιανομή σιλοξυ δεσμών} & (2.6) \end{array}$

2.1.3. Παράγοντες που καθορίζουν τη δομή του τελικού προϊόντος

Στη μέθοδο sol–gel οι πειραματικές παράμετροι επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό το τελικό σχήμα, το μέγεθος και τη δομή του τελικού προϊόντος. Μια μικρή αλλαγή στις πειραματικές συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε ένα εντελώς διαφορετικό προϊόν. Επιπλέον η σύνθεση ακριβώς του ίδιου τελικού προϊόντος απαιτεί προσεκτικό έλεγχο όλων των πειραματικών παραμέτρων που εμπλέκονται στη διαδικασία αυτή, καθώς επίσης και υψηλή καθαρότητα των αντιδραστηρίων.

2.1.3.1 Είδος καταλύτη

Οι ρυθμοί των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού είναι πολύ σημαντικοί, διότι αυτοί καθορίζουν την πυκνότητα και την τελική δομή του πηκτώματος. Οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν παράλληλα σε ένα σχηματιζόμενο πυριτικό πλέγμα. Οι σχετικοί ρυθμοί των αντιδράσεων αυτών καθορίζουν το τελικό σχήμα και μέγεθος του πλέγματος. Ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη δομή του τελικού πλέγματος είναι το είδος και η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά τις διεργασίες της υδρόλυσης και πολυμερισμού, αφού ανάλογα με το είδος και την ποσότητά του, ο ρυθμός και ο μηχανισμός των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού είναι διαφορετικοί. Η αντίδραση υδρόλυσης είναι πολύ αργή σε ουδέτερο pH, όμως ο ρυθμός της αυξάνεται σημαντικά με μείωση (παρουσία οξέος) ή αύξηση (παρουσία βάσεως) του pH. Τόσο στην περίπτωση της βασικής όσο και της όξινης υδρόλυσης έχει βρεθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος/βάσεως αυξάνει το ρυθμό των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού και γενικά, όσο πιο ισχυρό το οξύ/βάση που χρησιμοποιείται, τόσο πιο γρήγορα προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού [Schmidt et al (1984), Brinker et al (1989)].

Γενικά η παρουσία πρωτονίων (H₃O⁺) ευνοεί την αντίδραση υδρόλυσης, ενώ η παρουσία υδροξυλίων (OH⁻), ευνοεί την αντίδραση πολυμερισμού [Yamane et al (1984)]. Στην περίπτωση των όξινα καταλυόμενων αντιδράσεων οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού δεν ευνοούνται όταν πολλές αλκοξυομάδες έχουν αντικατασταθεί από υδροξυ ή σιλοξυομάδες, αφού αυτές σταθεροποιούν λιγότερο το θετικά φορτισμένο ενδιάμεσο. Αντίθετα στην περίπτωση των βασικά καταλυόμενων αντιδράσεων, τόσο η αντίδραση υδρόλυσης και πολυμερισμού υδρόλυσης όσο και η αντίδραση πολυμερισμού ευνοούνται με αύξηση του βαθμού υδρόλυσης και πολυμερισμού, αφού τόσο οι υδροξυομάδες όσο και οι σιλοξυομάδες σταθεροποιούν καλύτερα το αρνητικά φορτισμένο ενδιάμεσο [Schmidt et al (1984), Brinker et al (1989)].

Κατά συνέπεια στην περίπτωση της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης οι αλκοξυομάδες που παραμένουν στο μόριο είναι λιγότερες και επιπλέον το πυριτικό πλέγμα που δημιουργείται είναι λιγότερο πορώδες με πολύ μικρή ειδική επιφάνεια. Αντίθετα στην παρουσία βάσης, όπου η αντίδραση πολυμερισμού είναι ταχύτερη και αρχίζει να λαμβάνει χώρα μόλις σχηματιστούν τα πρώτα υδρολυμένα είδη στο διάλυμα, παραμένουν περισσότερες αλκοξυομάδες στο τελικό υλικό και το πυριτικό πλέγμα έχει μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια [Yamane et al (1984)].

Η καμπύλη που δίνει το χρόνο πηκτωματοποίησης σαν συνάρτηση του pH (t_g vs pH) είναι συνήθως παραβολική και φαίνεται στο σχήμα 2.6. Η πηκτωματοποίηση βασίζεται στις συγκρούσεις των σωματιδίων πυρίτιας τα οποία δεν είναι ισχυρά φορτισμένα (ώστε να μην απωθούνται) και στη δημιουργία δεσμών Si-O-Si. Σε 3<pH<6-7 ο χρόνος πηκτωματοποίησης μειώνεται με αύξηση του pH. Με αύξηση του pH πάνω από 7 τα σωματίδια φορτίζονται αρνητικά και απωθούνται, κάτι το οποίο οδηγεί σε λιγότερες συγκρούσεις μεταξύ τους και σε αύξηση του χρόνου πηκτωματοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερος χρόνος πηκτωματοποίησης στο 6. Σε χαμηλά pH (pH<3) η διαδικασία πηκτωματοποίησης όπως και πολυμερισμού γίνεται πολύ αργά. Παρόλα αυτά, δυο διαλύματα με το ίδιο pH μπορεί να έχουν διαφορετικό χρόνο πηκτωματοποίησης</p>

ανάλογα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, δηλ. την παρουσία φορτίων στο διάλυμα [Hench et al (1990), Iler (1979)].



Σχήμα 2.6 : Επίδραση του pH στο χρόνο πηκτωματοποίησης(t_g)

2.1.3.2 Στερεοχημικοί και επαγωγικοί παράγοντες

Το είδος της ομάδας R του αλκοξειδίου (OR) επηρεάζει επίσης το ρυθμό της αντίδρασης υδρόλυσης και πολυμερισμού, τόσο στερεοχημικά όσο και επαγωγικά. Στην περίπτωση π.χ. του Si(OR)₄, αν R=C₂H₅ η αντίδραση υδρόλυσης είναι κατά 17 φορές πιο γρήγορη σε σχέση με την περίπτωση όπου R=(CH₃)₂CH(CH₂)₃ CH(CH₃)CH₂ [Hench et al (1990)]. Γενικά, όσο πιο μακρύς, ογκώδης, και διακλαδισμένος ο υποκαταστάτης R, τόσο πιο αργή η αντίδραση. Με αύξηση στο R αντιδράσεις μέγεθος της ομάδας 01 υδρόλυσης και πολυμερισμού παρεμποδίζονται, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, ιδιαίτερα στην περίπτωση της βασικής υδρόλυσης, όπου το ενδιάμεσο στην υδρόλυση και στον πολυμερισμό αποσταθεροποιείται τόσο στερεοχημικά όσο και επαγωγικά. Στην περίπτωση του πολυμερισμού κάτω από όξινες συνθήκες οι επαγωγικοί παράγοντες φαίνεται να παίζουν σημαντικότερο ρόλο ως προς την εξέλιξη της αντίδρασης παρά οι στερεοχημικοί [Brinker et al (1989)].

Με αντικατάσταση μιας ή περισσότερων ομάδων αλκοξειδίου με αλκυλομάδες ο ρυθμός των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού αυξάνεται στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης λόγω καλύτερης σταθεροποίησης του θετικά φορτισμένου ενδιάμεσου από επαγωγικούς παράγοντες (αλκυλομάδες καλύτεροι δότες ηλεκτρονίων από αλκοξυομάδες), ενώ αντίθετα οι ρυθμοί της αντίδρασης υδρόλυσης πολυμερισμού κάτω από βασικές συνθήκες μειώνονται και λόγω αποσταθεροποίησης του αρνητικά φορτισμένου ενδιάμεσου [Schmidt et al (1984)]. Η αντικατάσταση των αλκοξυομάδων με ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων φέρει το αντίθετο
αποτέλεσμα, δηλαδή οι αντιδράσεις κάτω από βασικές συνθήκες είναι ταχύτερες, παρά κάτω από όξινες συνθήκες.

Το είδος του μετάλλου καθορίζει σημαντικά τους ρυθμούς υδρόλυσης και πολυμερισμού. Το πυρίτιο (Si) είναι λιγότερο ηλεκτρονιόφιλο από άλλα μέταλλα, όπως το τιτάνιο (Ti), το ζιρκόνιο (Zr) και το αργίλιο (Al) και επιπλέον έχει συμπληρωμένο αριθμό ένταξης, επομένως οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού σε αυτό συμβαίνουν πιο αργά παρά στα αλκοξείδια άλλων μετάλλων τα οποία υδρολύονται πολύ γρήγορα ακόμα και στην παρουσία μόνο νερού. Η σειρά δραστικότητας των αλκοξειδίων διαφόρων μετάλλων είναι η εξής: Zr(OR)₄, Al(OR)₃ > Ti(OR)₄ > Sn(OR)₄ >> Si(OR)₄ [*Judeinstein et al (1996)*].

2.1.3.3 Επίδραση του διαλύτη

[Brinker et al (1989)]

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ανάμειξη μεταξύ των πρόδρομων οργανοσιλανίων και της υδατικής φάσης, ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού. Ο διαλύτης θα πρέπει να διαλυτοποιεί τόσο το οργανοσιλάνιο όσο και την υδατική φάση. Επιπλέον, ανάλογα με το είδος του διαλύτη, την επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται μεταξύ των πόρων του υλικού και του διαλύτη και την τάση ατμών του, αυτός βοηθά ώστε να γίνει ταχύτερα η ξήρανση του τελικού υλικού (μονόλιθου), χωρίς να παρατηρηθεί θραύση και τεμαχισμός του.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι πολικοί ή μη πολικοί, πρωτικοί (δότες πρωτονίων) ή απρωτικοί. Ανάλογα με το είδος τους αυτοί επηρεάζουν την ταχύτητα των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού. Οι διαλύτες ανάλογα με την πολικότητά τους επηρεάζουν τη διαλυτότητα των ειδών που υπάρχουν στο σύστημα. Όσο μικρότερη η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη τόσο καλύτερη ηλεκτροστατική σταθεροποίηση επιτυγχάνεται μεταξύ των φορτισμένων ειδών. Το πυρηνόφιλο ανιόν ΟΗ⁻ και το ηλεκτρονιόφιλο κατιόν H₃O⁺ έλκονται ή απωθούνται περισσότερο από τα μόρια, στα οποία πρόκειται να προσδεθούν, όσο πιο μικρή ηδιηλεκτρική σταθερά του διαλύτη.

Τα ελεύθερα πρωτόνια τα οποία προέρχονται από πρωτικούς διαλύτες έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια (OH⁻) ή πρωτόνια (H₃O⁺). Οι απρωτικοί διαλύτες, οι οποίοι δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, ευνοούν την βασική υδρόλυση αφού καθιστούν τα OH⁻ πιο πυρηνόφιλα. Οι πρωτικοί διαλύτες, οι οποίοι σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, ευνοούν την όξινα καταλυόμενη υδρόλυση, αφού καθιστούν τα H₃O⁺ πιο ηλεκτρονιόφιλα.

Με ανάλογο τρόπο ο πολυμερισμός κάτω από βασικές συνθήκες ευνοείται σε απρωτικούς διαλύτες που δεν σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα πυρηνόφιλα είδη ≡Si-O⁻ και έτσι αυξάνουν τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα τους. Αντίθετα οι πρωτικοί διαλύτες ευνοούν τον πολυμερισμό κάτω από όξινες συνθήκες, αφού οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται αυξάνουν τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα των ειδών ≡Si⁺.

Οι πρωτικοί διαλύτες μπορούν να συμβάλουν σημαντικά και στη διάσπαση των σιλοξυ δεσμών (Si-O-Si) μέσω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με το οξυγόνο και την εξασθένιση του δεσμού Si-O με ταυτόχρονη δημιουργία πυρηνόφιλων ιόντων απαραιτήτων για τη διάσπαση του δεσμού Si-O-Si (σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.5 και 2.6), όπως φαίνεται στην πιο κάτω αντίδραση:

R-O-H

Όταν σαν διαλύτες χρησιμοποιούνται αλκοόλες και σαν πρόδρομα μόρια αλκοξείδια μετάλλων, τότε μπορεί να γίνει ανταλλαγή των αλκυλομάδων των αλκοξειδίων με τις αλκυλομάδες των αλκοολών, εφόσον αυτές είναι διαφορετικές. Αυτό επηρεάζει το ρυθμό υδρόλυσης, καθώς αλκοξείδια με μεγαλύτερες αλκυλομάδες υδρολύονται πιο αργά.

2.1.3.4 Επίδραση της αναλογίας r

Ο ρυθμός υδρόλυσης επηρεάζεται από την ποσότητα r όπου r=moles H₂O/moles M(OR)₄. Γενικά με αύξηση του λόγου moles H₂O/moles M(OR)₄ ο ρυθμός υδρόλυσης αυξάνεται, όχι όμως απεριόριστα, κάτι το οποίο πιθανό να οφείλεται στην ικανότητα του νερού να προσλαμβάνει πρωτόνια και έτσι να μειώνει την ενεργότητα των πρωτονίων.

Επιπλέον η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιείται στη διαδικασία της υδρόλυσης παίζει σημαντικό ρόλο στο χρόνο πηκτωματοποίησης. Η καμπύλη που δίνει το χρόνο πηκτωματοποίησης (tg) ως προς το r είναι παραβολική. Ο χρόνος πηκτωματοποίησης αρχικά μειώνεται με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας νερού στο σύστημα μέχρι μια τιμή r, ενώ μετά παρατηρείται απότομη αύξηση του χρόνου αυτού με περαιτέρω προσθήκη νερού στο σύστημα και τελικά προκύπτει μια σχεδόν

σταθερή τιμή. Η απότομη αύξηση στο χρόνο πηκτωματοποιήσης με προσθήκη περαιτέρω ποσότητας νερού στο σύστημα δεν είναι τελείως κατανοητή, αλλά ίσως μερικώς να οφείλεται σε αραίωση του αρχικού διαλύματος. Η συμπεριφορά του χρόνου πηκτωματοποίησης με την αύξηση του r φαίνεται στο σχήμα 2.7. Η θέση του ελαχίστου στην καμπμύλη αυτη εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες, όπως το είδος του καταλύτη (H+ ή OH-), τη θερμοκρασία κ.α. [Hench et al (1990)].



<u>Σχήμα 2.7 :</u> Επίδραση της ποσότητας νερού (r = moles H₂O/ moles M(OR)₄) στο χρόνο πηκτωματοποίησης (t_g)

2.1.3.5 Επίδραση θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τους ρυθμούς υδρόλυσης και πολυμερισμού καθώς και το χρόνο πηκτωματοποίησης του υλικού. Με αύξηση της θερμοκρασίας οι ρυθμοί υδρόλυσης και πολυμερισμού αυξάνονται και ο χρόνος πηκτωματοποίησης μειώνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να λαμβάνονται σε ψηλότερες θεροκρασίες υλικά τα οποία είναι μεσοπορώδη με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θερμοκρασίες λαμβάνονται κυρίως μικροπορώδη υλικά [Aelion et al (1950), Cerveau et al (2001), Hench et al (1990)].

2.1.4. <u>Σύνθεση σφαιρικών μη πορωδών σωματιδίων με χρήση της μεθόδου</u> sol-gel

Τα σφαιρικά σωματίδια χρησιμοποιούνται σε διάφορές εφαρμογές στη βιομηχανία όπως στις βαφές, στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων στον οργανισμό, σε διάφορα είδη χρωματογραφίας και κυρίως στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), στην κατάλυση κ.λ.π. Η χρήση σφαιρικών σωματιδίων σιλανίου σαν στατική φάση στην HPLC είναι πολύ διαδεδομένη, επειδή αυτά είναι ανθεκτικά σε ψηλές πιέσεις και σταθερά σε ένα εύρος pH. Για την επιτυχή χρήση των σωματιδίων αυτών σε χρωματογραφικούς διαχωρισμούς θα πρέπει να έχουμε όσο το δυνατόν καλύτερη διευθέτηση στη χρωματογραφική στήλη. Για το σκοπό αυτό τα σωματίδια πρέπει να είναι σφαιρικά και μονοδιάσπαρτα. Πιο κάτω θα συζητηθούν οι δυο κυριότερες μεθοδολογίες σύνθεσης άμορφων, μη πορωδών σφαιρικών σωματιδίων, με χρήση της μεθόδου sol-gel.

2.1.4.1 Μέθοδος Stöber

Οι Stöber et al ήταν από τους πρώτους οι οποίοι πέτυχαν τη σύνθεση σφαιρικών, μη πορωδών σωματιδίων πυρίτιας κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης. Η μέθοδος Stöber βασίζεται στην υδρόλυση αλκοολικού διαλύματος σιλανίου, συνήθως TEOS, με καταλύτη αμμωνία για τη δημιουργία κολλοειδών πυρήνων σιλανίου, οι οποίοι συσσωματώνονται δίνοντας τα τελικά σωματίδια σιλανίου. Με κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών υδρόλυσης προκύπτουν σχεδόν μονοδιάσπαρτα σωματίδια μεγέθους 10–2000 nm.

Τα στάδια για την παραγωγή του τελικού προϊόντος με τη μέθοδο Stöber είναι πλήρως κατανοητά και έχουν μελετηθεί από αρκετές ομάδες. Οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν σε ένα μηχανισμό, του οποίου το καθοριστικό βήμα είναι η παραγωγή πυρήνων, που όταν φτάσουν σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος (που καθορίζεται από τη σταθερότητά τους λόγω του επιφανειακού τους φορτίου), παρατηρείται συσσωμάτωση και παραγωγή μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα μικρότερα σωματίδια συσσωματώνονται ταχύτερα με σωματίδια ενδιάμεσου μεγέθους για τη δημιουργία μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Αντίθετα, η συσσωμάτωση δυο πολύ μικρών ή δυο πολύ μεγάλων σωματιδίων γίνεται πιο αργά. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι όταν στο διάλυμα υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ταχύτητας υδρόλυσης του TEOS (παραγωγής μονομερών) και της ταχύτητας προσθήκης μονομερών στην επιφάνεια για αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, τότε επιτυγχάνεται η σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους (σχήμα 2.8) [Bogush et al (1990), Van Blaanderen et al (1992), Lee et al (1997)].

Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων, εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις του νερού και της αμμωνίας, καθώς επίσης και από το είδος του αλκοξειδίου (μέθυλο, αίθυλο, πέντυλο κ.λ.π.) και της αλκοόλης (συνήθως χρησιμοποιούνται χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες, όπως μεθανόλη, αιθανόλη, βουτανόλη) και από τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Με μείωση της ποσότητας της αμμωνίας παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας πυρήνωσης και προκύπτουν μικρότερα σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά έχουν περισσότερες μη υδρολυμένες αιθοξυομάδες στην επιφάνειά τους, άρα είναι περισσότερο υδρόφοβα και διασπείρονται ευκολότερα σε οργανικούς

διαλύτες όπως η αιθανόλη, ενώ μεγαλύτερα σωματίδια που περιέχουν περισσότερες υδροξυομάδες στην επιφάνειά τους διασπείρονται ευκολότερα σε υδατικά διαλύματα [Costa et al (2003)].





<u>Σχήμα 2.8:</u> (α) Συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων, (β) για παραγωγή σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους με τη μέθοδο Stöber (μέγεθος τελικών σωματιδίων ~90 nm) [Van Blaanderen et al (1992)]

Αντίθετα, με αύξηση της ποσότητας της αμμωνίας παρατηρείται αύξηση των επιφανειακών φορτίων των σωματιδίων, λόγω διάστασης των επιφανειακών υδροξυλίων (δημιουργία ≡Si-O⁻ στην επιφάνεια) και φόρτισης της επιφάνειας αρνητικά. Τα σωματίδια τότε σταθεροποιούνται λόγω ανάπτυξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ τους. Από την άλλη η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων NH₄⁺ και OH⁻ έχει ωστόσο σαν αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και οδηγεί σε ευκολότερη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Για συγκεκριμένη ποσότητα αμμωνίας ο δεύτερος παράγοντας είναι σημαντικότερος από τον πρώτο και παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας συσσωμάτωσης και του μεγέθους των σωματιδίων [Van Blaanderen et al (1992), Lee et al (1997)].

Η αύξηση της ποσότητας του νερού οδηγεί σε αύξηση τόσο της ταχύτητας πυρήνωσης όσο και της ταχύτητας συσσωμάτωσης. Γενικά υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση νερού που οδηγεί στο μέγιστο δυνατό μέγεθος των σωματιδίων. Το νερό λειτουργεί όπως και η αμμωνία, προσφέροντας ιόντα ΟΗ⁻ στο διάλυμα με αύξηση της συγκέντρωσής του. Τέλος, αύξηση της ιοντικής ισχύος οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού συσσωμάτωσης [*Van Blaanderen et al (1992), Lee et al (1997)*].

Οι Chang et al αναφέρουν μια παραλλαγή της μεθόδου Stöber, στην οποία αρχικά δημιουργούνται πυρήνες πυρίτιας, οι οποίοι με περαιτέρω προσθήκη TEOS αυξάνονται σε μέγεθος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις TEOS, σε ψηλές συγκεντρώσεις

αμμωνίας και νερού, με αργή προσθήκη του TEOS και ισχυρή ανάδευση. αποφεύγεται η δημιουργία δυο πληθυσμών σωματιδίων και λαμβάνονται μονοδιάσπαρτα σφαιρικά σωματίδια πυρίτιας μεγέθους μέχρι 1000 nm [*Chang et al* (2005)].

Οι Nozawa et al βρήκαν, διατηρώντας όλους τους άλλους παράγοντες σταθερούς, ότι ο ρυθμός προσθήκης του TEOS επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος των τελικών σωματιδίων. Αρχικά δημιουργούνται πυρήνες πυρίτιας, οι οποίοι με περαιτέρω προσθήκη TEOS αυξάνονται σε μέγεθος. Με μείωση του ρυθμού προσθήκης του TEOS λαμβάνονται μεγαλύτερα σωματίδια, αφού το καθοριστικό βήμα για αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων είναι ο ρυθμός διάχυσης των μονομερών προς την επιφάνεια του σωματιδίου. Τα σφαιρικά σωματίδια πυρίτιας που συντέθηκαν μπορούν να φτάσουν σε μέγεθος μέχρι 2000 nm [*Nozawa et al (2005)*].

2.1.4.2 Όξινη υδρόλυση

Η μέθοδος όξινης υδρόλυσης περιλαμβάνει τη χρήση κάποιου σιλανίου, συνήθως TEOS, το οποίο υδρολύεται στην παρουσία οξέος δίνοντας σφαιρικά σωματίδια. Με κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών της αντίδρασης λαμβάνονται με τη μέθοδο αυτή σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από ότι με τη μέθοδο Stöber (βασική υδρόλυση), παρόλο που τα στάδια για την παραγωγή του τελικού προϊόντος δεν είναι πλήρως κατανοητά και κάθε ερευνητική ομάδα προτείνει διαφορετικό μηχανισμό. Το pH και η αναλογία H₂O/σιλανίου είναι σημαντικοί παράγοντες στη σύνθεση σφαιρικών μη πορωδών σωματιδίων με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης. Η ανάδευση έχει σημαντική επίδραση στο μέγεθος των σωματιδίων: απουσία ανάδευσης σχηματίζονται σωματίδια μικρότερου μεγέθους.

Οι De et al (2000) έχουν αναφέρει την παρασκευή σφαιρικών, μη πορωδών σωματιδίων με τη μέθοδο όξινης υδρόλυσης, χρησιμοποιώντας το TEOS σαν πρόδρομο μόριο σιλανίου και το οξικό οξύ (CH₃COOH) σαν καταλύτη. Οι μοριακές αναλογίες TEOS, οξικού οξέος και νερού που χρησιμοποίησαν ήταν TEOS:CH₃COOH:H₂O=1:4:4. Η ανάμειξη των τριών συστατικών έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπο ανάδευση, η οποία συνεχίστηκε για 1 min μέτα την προσθήκη και των τριών συστατικών.

Το μέγεθος των σωματιδίων μελετήθηκε με δυναμική σκέδαση φωτός. Μετά από 280 s αντίδρασης παρατηρήθηκε η δημιουργία μικρού αριθμού μεγάλων ασταθών συσσωματωμάτων μεγέθους 2000–3000 nm. Στη συνέχεια τα ασταθή αυτά

συσσωματώματα διασπάστηκαν σε σωματίδια μεγέθους 50 nm. Μετά από 520 s αντίδρασης τα μικρότερα αυτά σωματίδια λειτούργησαν σαν πυρήνες για τη δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα σωματίδια που λήφθηκαν στο τέλος της διαδικασίας ήταν σχεδόν μονοδιάσπαρτα και σφαιρικά, μεγέθους περίπου 2500 nm [De et al (2000)].

Οι de Dood et al (2002) με την ίδια μέθοδο και την ίδια αναλογία αντιδρώντων πήραν κοκκώδη, μη πορώδη, σφαιρικά σωματίδια μεγέθους 2.2 μm με πολυδιασπορά 40%. Τα σωματίδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες για την εισαγωγή ιόντων Er⁺³ και την παρασκευή υλικών με σημαντικό φθορισμό [*de Dood et al (2002)*].

Οι Kawaguchi et al αναφέρουν τη σύνθεση σφαιρικών μη πορωδών σωματιδίων πυρίτιας μεγέθους 10 μm κάτω από όξινες συνθήκες υδρόλυσης με τη χρήση νιτρικού οξέος και TEOS σαν πυριτική πηγή. Το νερό διασπείρεται στη φάση του TEOS και δημιουργεί γαλάκτωμα. Για το σκοπό αυτό η μοριακή αναλογία νερού/TEOS πρέπει να είναι μικρότερη από 2. Στη συνέχεια το TEOS διαλυτοποιείται στις σταγόνες του νερού και αρχίζει να υδρολύεται και να πολυμερίζεται στην παρουσία του οξέος. Το υδρολυμένο TEOS, μαζί με την αιθανόλη που παράγεται από την υδρόλυση παραμένει στις σταγόνες του νερού και δεν διαχέεται προς τα έξω. Όταν η αναλογία νερού/διαλυτοποιημένο TEOS στις σταγόνες φτάσει το 4.5 τότε η αιθανόλη αρχίζει να εκτοπίζεται από την υδατική φάση και τα υδρολυμένα είδη καθώς και τα ολιγομερή του πυριτίου σχηματίζουν σφαιρικά σωματίδια πυρίτιας. Τα σωματίδια αυτά συσσωματώνονται περαιτέρω μεταξύ τους για να δώσουν τα τελικά πυριτικά σωματίδια [*Kawaguchi et al (1990)*].

Και με τις δύο μεθοδολογίες που αναφέρθηκαν, τη μέθοδο Stöber (βασική υδρόλυση) και τη μέθοδο όξινης υδρόλυσης, προκύπτουν σφαιρικά, σχεδόν μονοδιάσπαρτα μη πορώδη σωματίδια πυρίτιας. Πιο κάτω θα αναφερθεί η σύνθεση μεσοπορωδών υλικών μέσω της οποία προκύπτουν πορώδη σφαιρικά σωματίδια (Κεφάλαιο 2.2).

2.1.5. Σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών

Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθοδολογίας sol-gel είναι η δυνατότητα εισαγωγής διαφόρων ομάδων, κυρίως οργανικών, στη δομή του πυριτικού πλέγματος και η λήψη υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών, τα οποία συνδυάζουν τη σταθερότητα της ανόργανης μήτρας και τις χημικές ιδιότητες των οργανικών ομάδων. Ανάλογα με τις ομάδες που εισάγονται στο πυριτικό πλέγμα, μπορούν να συντεθούν υλικά με σημαντικές οπτικές, καταλυτικές, ηλεκτρικές, ροφητικές κ.λ.π. ιδιότητες.

Υπάρχουν δυο ομάδες υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών: Στην πρώτη ομάδα (Ομάδα Ι) υλικών περιλαμβάνονται αυτά, στα οποία η ανόργανη μήτρα και οι τροποποιητικές ομάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου, δεσμοί Van der Waals, υδρόφοβες-υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις), ενώ στη δεύτερη ομάδα (Ομάδα ΙΙ) η ανόργανη μήτρα και οι τροποποιητικές ομάδες συνδέονται με την ομάδα συνδέονται μεταξύ τους με την Ομάδα ΙΙ υλικών.

Για τη σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών της Ομάδας ΙΙ γίνεται συνήθως συμπολυμερισμός κλασικών αλκοξυσιλανίων Si(OR)₄ με οργανοσιλάνια του τύπου (R´)_nSi(OR)_{4-n} όπου n=1 ή 2, τα οποία περιέχουν έναν ή περισσότερους δεσμούς Si-C, μέσω των οποίων εισάγεται η τροποποιητική ομάδα στο πυριτικό πλέγμα. Ανάλογα με το είδος της ομάδας R´ και τη διαδικασία υδρόλυσης (όξινη ή βασική), τα οργανοσιλάνια μπορούν να υδρολύονται πιο γρήγορα ή πιο αργά από τα κλασικά σιλάνια.

Στην περίπτωση όξινης υδρόλυσης η αντίδραση είναι ταχύτερη για οργανοσιλάνια τα οποία περιέχουν μικρού μοριακού βάρους αλκυλομάδες σε σχέση με τα κλασικά αλκοξυσιλάνια, λόγω καλύτερης διασποράς του θετικού φορτίου στη μεταβατική κατάσταση της όξινης υδρόλυσης (σχήμα 2.3), αφού η αλκυλομάδα είναι καλύτερος δότης ηλεκτρονίων από την αλκοξυομάδα [Chambers et al (1993), Fyfe et al (1997), Schmidt et al (1984), Rodríguez et al (1999)].

Αντίθετα, στην περίπτωση βασικής υδρόλυσης η αντικατάσταση αλκοξυομάδων με αλκυλομάδες έχει σαν αποτέλεσμα μικρότερη σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης (η οποία περιέχει αρνητικό φορτίο (σχήμα 2.4) και έτσι οι ρυθμοί υδρόλυσης και πολυμερισμού είναι πιο αργοί. Το κλασικό σιλάνιο υδρολύεται τότε πιο γρήγορα και δημιουργεί το πυριτικό πλέγμα, ενώ το οργανοσιλάνιο υδρολύεται βραδύτερα και συμπολυμερίζεται με τις υδροξυομάδες της ήδη υπάρχουσας πυριτικής μήτρας. Οι Riegel et al έχουν παρατηρήσει το φαινόμενο αυτό στην περίπτωση οργανοσιλανίων του τύπου R'Si(OR)₃, για R': μεθυλιο (CH₃-), αιθύλιο (CH₃CH₂-), βινύλιο (CH₂=CH-) και φαινύλιο (C₆H₅-) [*Riegel et al (1997)*].

OI Hüsing et al μελετούν το συμπολυμερισμό τετραμεθόξυσιλανίου (Si(OMe)₄, TMOS με σιλάνια του τύπου R'(CH₂)_nSi(OR)₃, με R': SH (n=3), OCH₂CHCH₂O (n=3), OC(O)C(CH₃)=CH₂ (n=3), NCO (n=3), CI (n=3), NHC(O)OCH₃ (n=3), PPh₂ (n=2). Σε όλες τις περιπτώσεις ο χρόνος πήξης είναι μεγαλύτερος σε σχέση με το χρόνο πήξης

του TMOS, ενώ αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του οργανοσιλανίου. Σε μεγαλύτερες ποσότητες οργανοσιλανίου μειώνεται η εισαγωγή του στο πυριτικό πλέγμα, γεγονός που ίσως οφείλεται σε στερικούς παράγοντες από τις ομάδες R΄ του οργανοσιλανίου. Πριν την εισαγωγή των οργανοσιλανίων στην πυριτική μήτρα αυτά αλληλεπιδρούν με το διαλύτη και έτσι επηρεάζουν τους ρυθμούς υδρόλυσης και πολυμερισμού αλλάζοντας την πολικότητα του διαλύτη. Για παράδειγμα τα λιγότερο πολικά σιλάνια με R':SH ή OC(O)C(CH₃)=CH₂ μειώνουν την πολικότητα της μεθανόλης που χρησιμοποιείται σαν διαλύτης και αυξάνουν τους ρυθμούς υδρόλυσης μοθμούς υδρόλυσης και αυξάνους και πολυμερισμού [*Hüsing et al (1998)*].

Ανεξάρτητα από τις συνθήκες υδρόλυσης, όσο πιο μεγάλος είναι ο υποκαταστάτης της τροποποιητικής ομάδας τόσο πιο αργά γίνονται οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Για παράδειγμα, σιλάνια τα οποία περιέχουν ομάδες όπως το υδρογόνο (H-), το μεθύλιο (CH₃-) και το αιθύλιο (CH₃-) υδρολύονται και πολυμερίζονται ευκολότερα παρά σιλάνια που περιέχουν ομάδες όπως το ισοπροπύλιο (-CH(CH₃)₂), το ισοβουτύλιο (-C(CH₃)₃), το κυκλοεξάνιο (C₆H₁₁), το tert βουτύλιο (-CH₂CH(CH₃)₂). Όταν η ομάδα R' περιέχει μεγάλες υδρογοναθρακικές αλυσίδες, για παράδειγμα οκτυλ, δεκυλ κ.λ.π. τότε εκτός από τους στερικούς παράγοντες, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η μη αναμειξιμότητα των εν λόγω σιλανίων με την υδατική φάση, που οδηγεί σε επιβράδυνση των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμόυ [*Loy et al (2000)*].

Κάποιες ομάδες, όπως για παράδειγμα οι αμινομάδες, δεν είναι ανενεργές και συμμετέχουν στις αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού επηρεάζοντας τις ταχύτητές τους. Κάτω από όξινες συνθήκες οι αμινομάδες πρωτονιώνονται και έτσι δεν αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με τα πυριτικά είδη, με αποτελέσμα να γίνεται ευκολότερη συσσωμάτωση και τα σωματίδια να αυξάνονται σε μέγεθος.



<u>Σχήμα 2.9:</u> Αλληλεπίδραση αμινομάδων οργανοσιλανίου με τις υδροξυλομάδες του υδρολυμένου σιλανίου

Κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης δεν παρατηρείται πρωτονίωση των αμινομάδων, όμως αυτές αλληλεπιδρούν με τα σιλάνια μέσω δεσμών υδρογόνου (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9) αποτρέποντας έτσι τη συσσωμάτωση και οδηγώντας σε μικρότερα σωματίδια από ότι κάτω από όξινες συνθήκες [Silva et al (1997)].

Ο αριθμός των αμινομάδων στο μόριο επηρεάζει επίσης το ρυθμό υδρόλυσης και πολυμερισμού. Για παράδειγμα το (3-αμινοπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο ((CH₃O)₃Si (CH₂)₃NH₂, APTS) υδρολύεται και πολυμερίζεται πιο γρήγορα από την (τριμεθοξυσιλυλπροπυλ)διαιθυλενοτριαμίνη ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NHCH₂ CH₂NH₂, DTA) λόγω μικρότερης στερικής παρεμπόδισης και λόγω λιγότερων δεσμών υδρογόνου αφού περιέχει μόνο μια αμινομάδα [*Rousseau et al (1995)*].

Η οργανική τροποποιητική ομάδα του οργανοσιλανίου περιέχει συχνά ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω μετά τη σύνθεση του πυριτικού υλικού. Για παράδειγμα το μόριο μπορεί να περιέχει διπλούς δεσμούς (C=C) ή επόξυ δακτυλίους [____], οι οποίοι είναι σταθεροί κάτω από τις ήπιες συνθήκες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο sol–gel. Όμως μετά τη σύνθεση του υλικού οι επόξυ δεσμοί μπορούν να ανοίξουν, ώστε να γίνει περαιτέρω τροποποίηση του υλικού (για παράδειγμα δέσμευση άλλων μορίων) και οι διπλοί δεσμοί μπορούν να πολυμερισθούν είτε με θέρμανση είτε φωτοχημικά και έτσι προκύπτουν υλικά με νέες βελτιωμένες μηχανικές, οπτικές κ.λ.π. ιδιότητες [Schottner (2001), Innocenzi et al (2003)].

Οι ίδιοι παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού στην περίπτωση των μονοϋποκατεστημένων οργανοσιλανίων επηρεάζουν και τη σύνθεση υλικών από δισυποκατεστημένα οργανοσιλάνια (ORSiR'SiOR). Σε αυτή την περίπτωση παίζει σημαντικότερο ρόλο ως προς τη δομή του τελικού προϊόντος η ευλυγισία του μορίου. Οι Cerveau et al έχουν μελετήσει τη μορφή των τελικών υλικών τα οποία προκύπτουν από δισυποκατεστημένα σιλάνια, μερικά από τα οποία φαίνονται στο σχήμα 2.10.

Για παράδειγμα συγκρίνοντας τα μόρια I-IV μεταξύ τους, τα πιο εύκαμπτα μόρια (μόρια III και IV) οδηγούν σε υλικά που μπορούν πιο εύκολα να ρυθμιστούν ως προς το πορώδες και την ειδική τους επιφάνεια ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης (θερμοκρασία, διαλύτη, συγκέντρωση πρόδρομου μορίου). Αντίθετα, η τελική δομή των υλικών που παρασκευάζονται από άκαμπτα μόρια (μόρια I και II) δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες της αντίδρασης [*Cerveau et al (2001)*].

Τα δισυποκατεστημένα σιλάνια που έχουν χρησιμοποηθεί για τη σύνθεση υλικών προέρχονται από όλες τις ομάδες μορίων της οργανικής χημείας, όπως αλκάνια (μόριο VIII), αλκένια (μόρια V και VI), αλκίνια (μόριο X), αρωματικά (μόρια I, II, III,

IV, ΙΧ και Χ) αμίνες (μόριο VII) κ.λ.π. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανομεταλλικά μόρια (μόρια ΧΙ, ΧΙΙ και ΧΙΙΙ) (σχήμα 2.10) [Shea et al (2001), Boury et al (2002)].



Σχήμα 2.10: Δομές δισυποκατεστημένων σιλανίων που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών

2.2. ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Τα μεσοπορώδη υλικά αποτελούν αντικείμενο ευρείας έρευνας τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια. Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητές τους, οι οποίες δεν παρουσιάζονται στα παραδοσιακά μικροπορώδη και μακροπορώδη υλικά, τα καθιστούν μοναδικά. Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των υλικών αυτών είναι η μέθοδος sol–gel στην παρουσία μητρών. Γίνεται πολυμερισμός των σιλανίων γύρω από κάποια κατιοντικά ή ανιοντικά τασιενεργά μόρια, μη φορτισμένα τασιενεργά ή πολυμερή (μήτρες). Τα μόρια αυτά συμμετέχουν στην παρασκευή του υλικό.

2.2.1. Μηχανισμοί σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών

Η πρώτη αναφορά για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών έγινε το 1992 από τους Beck et al και Kresge et al, οι οποιοί ανέφεραν την παρασκευή πορωδών υλικών σε μήτρες sol-gel με τη χρήση κατιοντικών τασιενεργών με γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NX, όπου n=8–16 και X=Cl ή Br, κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης. Τα υλικά αυτά ανήκουν σε μια οικογένεια γνωστή σαν M41S. Τα πιο γνωστά παραδείγματα αυτής της οικογένειας υλικών είναι το MCM-41, το οποίο παρουσιάζει εξαγωνική διάταξη πόρων [Beck et al (1992), Kresge et al (1992)] και το MCM-48, το οποίο παρουσιάζει κυβική διάταξη πόρων [Schumacher et al (1999), Schumacher et al (2000)].

Η σύνθεσή του MCM–41, το οποίο είναι και το πιο μελετημένο από την εν λόγω οικογένεια υλικών, βασίζεται στην ύπαρξη κυλινδρικών μικυλίων τασιενεργού, τα οποία στο διάλυμα δημιουργούν εξαγωνικές διατάξεις. Το σιλάνιο το οποίο προστίθεται στο διάλυμα δημιουργεί βαθμιαία γύρω από αυτά τα μικύλια ένα πυριτικό τοίχωμα. Οι πηγές σιλανίου που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι το πυριτικό νάτριο (Na₂SiO₃), το πυριτικό τετραμεθυλαμμώνιο ((CH₃)₄NSiO₃) και το τετρααιθοξυσιλάνιο (Si(OC₂H₅)₄). Με την απομάκρυνση των τασιενεργών μητρών προκύπτουν πορώδη υλικά, η ειδική επιφάνεια των οποίων μπορεί να ξεπεράσει τα 1000 m²/g (σχήμα 2.11) [Beck et al (1992), Kresge et al (1992), Selvam et al (2001), Vartuli et al (1994) A].



<u>Σχήμα 2.11:</u> Μηχανισμός σύνθεσης υλικού MCM-41 (στο σχήμα φαίνεται επίσης ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης της μήτρας με το σιλάνιο κατά τη σύνθεση του υλικού)

Έχουν προταθεί εναλλακτικοί μηχανισμοί για τη σύνθεση των υλικών MCM-41. Για παράδειγμα, οι Frasch et al προτείνουν ότι τα σχηματιζόμενα μικύλια δεν διατάσσονται σε εξαγωνικές διατάξεις από την αρχή, αλλά τα υδρολυμένα είδη της πυρίτιας αλληλεπιδρούν με τα μικύλια και τα ελεύθερα τασιενεργά. Στη συνέχεια η αλληλεπίδραση αυτή καθορίζει τη διάταξη των μικύλιων και το σχηματισμό του τελικού υλικού [*Frasch et al (2000)*]. Έχει επίσης αναφερθεί ότι αρχικά τα μικύλια και

τα υδρολυμένα είδη της πυρίτιας δίνουν φυλλώδη δομή, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε εξαγωνική [*Huo et al (1994)*].

Το σχήμα των σωματιδίων που λαμβάνονται μπορεί να είναι εξαγωνικό ή σφαιρικό, και το μέγεθός τους εξαρτάται από τις συνθήκες της διεργασίας. Για παράδειγμα οι Beck et al αναφέρουν τη σύνθεση εξαγωνικών σωματιδίων με μέγεθος που μπορεί να ποικίλει από 0.05 μm μέχρι και 2 μm, ανάλογα με τις συνθήκες της διεργασίας (σχήμα 2.12 (α)) [Beck et al (1992)]. Οι πόροι στα υλικά αυτά είναι παράλληλα διατεταγμένοι σε εξαγωνική διάταξη κατά μήκος του υλικού. Το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, καθώς και η τελική δομή του υλικού (εξαγωνική, κυβική, φυλλώδης) και η διάταξη των πόρων του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, η ταχύτητα και ο χρόνος ανάδευσης, το είδος του τασιενεργού, η αναλογία του τασιενεργού ως προς την πυριτική πηγή, το είδος και η ποσότητα της πυριτικής πηγής, το είδος και η ποσότητα του διαλύτη, το είδος του καταλύτη (π.χ. NH₃, NaOH) κ.λπ [Nooney et al (2002), Cheng et al (1997), Vartuli et al (1994)].





(β)

Σχήμα 2.12: Φωτογραφίες SEM από: **(α)** Εξαγωνικά σωματίδια MCM–41 μέσου μεγέθους 2 μm, τα οποία έχουν συντεθεί από τους Beck et al (1992), **(β)** Σφαιρικά σωματίδια MCM–41 μέσου μεγέθους 1.15 mm, τα οποία έχουν συντεθεί από τους Huo et al (1997)

Για παράδειγμα οι Huo et al έχουν αναφέρει τη σύνθεση μεγάλων σφαιρικών πορωδών σωματιδίων, με διάμετρο η οποία μπορεί να φτάσει μέχρι τα 2 mm (σχήμα 2.12 (β)). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν σαν πυριτική πηγή το τετραβουτόξυσιλάνιο (Si(OC₄H₉)₄, TBOS) και τασιενεργά του τύπου C_nH_{2n+1}(CH₃)₃NBr, όπου n = 12, 14, 16 και 18. Με έλεγχο του χρόνου και της ταχύτητας ανάδευσης καθώς και της ποσότητας του TBOS μπορεί να ελεγχθεί η

μορφολογία των σωματιδίων (σφαιρικά ή όχι), καθώς και το μέγεθός τους [*Huo et al* (1997)].

Παρόμοιο με το υλικό MCM-41 είναι το FSM-16, το οποίο επίσης παρουσιάζει εξαγωνική διάταξη και παρασκευάζεται με τη χρήση κατιοντικών τασιενεργών, αλλά χρησιμοποιείται σαν πηγή πυριτίου ο κανεμίτης (NaHSi₂O₅.3H₂O), που είναι ένα σιλάνιο με φυλλώδη δομή. Η σύνθεση των υλικών αυτών βασίζεται στην Na⁺ του ιονοανταλλαγή των κατιόντων κανεμίτη зų тα κατιόντα TOU αλκυλτριμεθυλαμμωνίου ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$). Τα κατιόντα $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ λόγω μεγαλύτερου μεγέθους από τα Νa⁺, διαταράσσουν τη φυλλώδη δομή του κανεμίτη, με αποτέλεσμα μερικές σιλόξυ ομάδες να πλησιάσουν δημιουργώντας το πυριτικό πλέγμα και άλλες να απομακρύνονται δημιουργώντας τους πόρους του υλικού (Σχήμα 2.13). Το μέγεθος των πόρων του τελικού υλικού εξαρτάται από το μέγεθος του αλκυλτριμεθυλαμμωνίου που χρησιμοποιείται σαν μήτρα, ενώ το σχήμα των σωματιδίων που λαμβάνονται είναι το ίδιο με αυτό του κανεμίτη [Inagaki et al (1993)].



Σχήμα 2.13: Μηχανισμός σύνθεσης υλικού FSM-16

Η σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με τη χρήση κατιοντικών τασιενεργών μπορεί να γίνει και κάτω από όξινες συνθήκες. Η σύνθεση βασίζεται στην αλληλεπίδραση του ιοντικού ζεύγους τασιενεργού-ανιόντος οξέως (S⁺X⁻) με τα θετικά φορτισμένα είδη της πυρίτιας (I⁺) τα οποία προκύπτουν από την όξινη υδρόλυση του πρόδρομου πυριτικού μορίου. Ανάλογα με το πόσο ισχυρά αλληλεπιδρά το ανιον (X⁻) με το θετικά φορτισμένο τασιενεργό, το είδος του τασιενεργού, τη συγκέντρωση του οξέως, τη θερμοκρασία της αντίδρασης, το είδος του διαλύτη κ.λ.π. καθορίζεται η δομή των μικυλίων στο διάλυμα και κατ' επέκταση η τελική δομή του υλικού (σφαιρικά, κυλινδρικά σωματίδια κ.λ.π.) και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν [*Lin et al (2000) A, Kim et al (1999)*].

Εκτός από τα κατιοντικά τασιενεργά έχει αναφερθεί και η χρήση ανιοντικών τασιενεργών για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών. Σαν τέτοια έχουν χρησιμοποιηθεί τα δωδεκυλοθειικό νάτριο (SDS, C₁₂H₂₅OSO₃H) [*Zhang et al (2001)*

A, Yokoi et al (2003), Xu et al (2003)] και το δεκανοϊκό οξύ (C₁₁H₂₃COOH) [Rodriguez-Abreu et al (2004)], ενώ σαν πυριτική πηγή έχουν χρησιμοποιηθεί σιλάνια τα οποία περιέχουν ομάδες, όπως για παράδειγμα αμινομάδες, οι οποίες μπορούν να φορτιστούν θετικά κάτω από συγκεκριμένα pH. Η σύνθεση των υλικών αυτών βασίζεται είτε στην αλληλεπίδραση των αρνητικά φορτισμένων τασιενεργών με τις θετικά φορτισμένες αμινομάδες [Rodriguez-Abreu et al (2004), Yokoi et al (2003)], είτε στην αρχική συμπλοκοποίηση των αμινομάδων με μεταλλοϊόντα και στη συνέχεια την αλληλεπίδρασή τους με τα αρνητικά φορτισμένα τασιενεργά [Zhang et al (2001) A, Xu et al (2003)]. Στην πρώτη περίπτωση η απομάκρυνση του τασιενεργού γίνεται με αλλάγη του pH, ώστε η αμίνη να αποπρωτονιώθει και να μην αλληλεπιδρά με το τασιενεργό [Yokoi et al (2003)].

Σαν μήτρες για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών μπορούν, εκτός από τα φορτισμένα τασιενεργά να χρησιμοποιηθούν και μη φορτισμένα τασιενεργά ή πολυμερή, τα οποία επίσης δημιουργούν πόρους στο σωματίδιο μετά την απομάκρυνσή τους. Οι Zhao et al έχουν αναφέρει τη σύνθεση πορωδών υλικών με τη χρήση διαφόρων πολυμερών σαν μήτρες κάτω από όξινες συνθήκες υδρόλυσης (HCI). Συγκεκριμένα έχουν χρησιμοποιήσει σαν μήτρες τα μη φορτισμένά τασιενεργά Brij: $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_yOH$ (όπου n = 12–18 και y = 2–23), Triton–X: $CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4$ (OCH₂CH₂)_xOH (όπου x = 5 ή 10), Tergitol: $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)$ (OCH₂CH₂)_xOH (x=6, 10), Tween και Span 40 (σχήμα 2.14) και την οικογένεια των πολυμερών Pluronic: (OCH₂CH₂)_x (OCH₂CH(CH₃))_y (OCH₂CH₂)_x ((EO)_x (PO)_y (EO)_x) (όπου x = 5–106 και y = 30–70) [*Zhao et al (1998)*].



Zhao et al (1998)

Με αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς λαμβάνονται υλικά, στα οποία παρατηρείται αύξηση τόσο του μεγέθους των πόρων όσο και της ειδικής επιφάνειας. Με αύξηση π.χ. του n από 12–18 και του y από 2–10 στο πολυμερές Brij παρασκευάζονται υλικά με μέγεθος πόρων 22–40 Å και ειδική επιφάνεια 570–1150 m²/g. Ανάλογα με το λόγο n /x στο Brij και x/y στο Pluronic, οι πόροι των υλικών που προκύπτουν μπορεί να έχουν διάφορες διατάξεις, όπως εξαγωνική, κυβική ή φυλλώδη. Αν η σύνθεση γίνει κάτω από ισχυρά όξινες συνθήκες (pH<2), τα υλικά τα οποία προκύπτουν είναι γνωστά σαν SBA, ενώ αν η σύνθεση γίνει κάτω από ελαφρώς όξινες συνθήκες, τα υλικά είναι γνωστά σαν MSU (pH≥2). Τα υλικά SBA έχουν μακρόστενο μακροσκοπικό σχήμα [*Zhao et al (1998), Margolese et al (2000)*], ενώ τα υλικά MSU έχουν συνήθως σφαιρικό σχήμα με μέγεθος το οποίο μπορεί να φτάσει τα 10 μm [*Boissière et al (1999), Boissière et al (2000) A, Boissière et al (2001)*].

Ο προτεινόμενος μηχανισμός για την παρασκευή υλικών SBA κάτω από ισχυρά όξινες συνθήκες είναι ο εξής: Αρχικά οι αλκόξυ ομάδες του σιλανίου υδρολύονται σε όξινο περιβάλλον και παράγονται θετικά φορτισμένα είδη. Στη συνέχεια οι αιθοξυομάδες (EO) του πολυμερούς (REO_m) σε όξινο περιβάλλον αλληλεπιδρούν με τα ιόντα H₃O⁺. Οι αντιδράσεις που γίνονται φαίνονται πιο κάτω:

Τα θετικά φορτισμένα είδη της πυρίτιας (I⁺) αλληλεπιδρούν μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, δεσμών υδρογόνου και δυνάμεων Van der Waals με τα αρνητικά φορτισμένα μικύλια των πολυμερών/τασιενεργών τα οποία δημιουργούνται λόγω της σύζευξης των πολυμερών/τασιενεργών με μόρια οξεως (S⁰H⁺X⁻). Τα εν λόγω μικύλια αρχίζουν να συνενώνονται και τελικά καταβυθίζονται δίνοντας το τελικό υλικό. Κατά τη διάρκεια της συνένωσης των μικυλίων, αυτά παίρνουν διάφορες διαμορφώσεις όπως εξαγωνική, κυβική ή φυλλώδη. Η διαμόρφωση που τελικά επικρατεί και παραμένει και μετά την απομάκρυνση του πολυμερούς είναι αυτή η οποία ευνοείται περισσότερο ενεργειακά [*Zhao et al (1998), Flodström et al (2004)*].

Στην περίπτωση των υλικών MSU δεν υπάρχουν φορτισμένα είδη στο διάλυμα και η σύνθεση βασίζεται στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μη ιοντικών

αιθοξυομάδων (EO, -OC₂H₅) των πολυμερών/τασιενεργών και του τετρααιθόξυσιλανίου ή των υδρολυμένων ειδών του [*Boissière et al (2000) B*].

Σαν μήτρες για την παρασκευή μεσοπορωδών στερεών έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης οι αλκυλαμίνες ($C_nH_{2n+1}NH_2$). Πρώτοι οι Tanev et al το 1995, ανέφεραν την παρασκευή πορωδών υλικών, γνωστών σαν HMS, χρησιμοποιώντας αλκυλαμίνες σαν μήτρες, κάτω από ουδέτερες συνθήκες υδρόλυσης. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες <600 m²/g) και μέγεθος πόρων που ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος της αμίνης που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεσή τους και τον τρόπο απομάκρυνσης της μήτρας [*Tanev et al (1995), Prado et al (2002)*].

Στην συνθετική διαδικασία με αλκυλαμίνες δεν υπάρχουν φορτισμένα είδη τα οποία αλληλεπιδρούν με ιοντικούς δεσμούς μεταξύ τους. Τα στάδια για την παρασκευή τέτοιων υλικών, περιλαμβάνουν αρχικά τη διευθέτηση των μικυλίων της αμίνης σε κυλινδρική μορφή. Στη συνέχεια, κάθως αρχίζει η υδρόλυση του σιλανίου δημιουργούνται είδη τα οποία αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια της αμίνης (σχήμα 2.15). Περαιτέρω υδρόλυση και πολυμερισμός του σιλανίου οδηγεί σε εξαγωνική διάταξη των μικυλίων και την οικοδόμηση του πυριτικού υλικού γύρω από τα μικύλια της αμίνης. Με την απομάκρυνση της αμίνης παρασκευάζονται υλικά με πόρούς σε εξαγωνική διάταξη (αλλά λιγότερο διατεταγμένα από τα MCM-41), των οποίων το σχήμα μπορεί να είναι είτε σφαιρικό είτε δισκοειδές ή μακρόστενο, ανάλογα με την αναλογία αιθανόλης/νερού που χρησιμοποιείται κατά τη συνθεσή τους [*Zhang et al (1997) A*].



<u>Σχήμα 2.15</u>: Αλληλεπίδραση πυριτικών ειδών με μικύλιο αμίνης κατά τη σύνθεση υλικών HMS Η σύνθεση υλικών με τη χρήση αλκυλαμινών μπορεί να γίνει και κάτω από όξινες συνθήκες υδρόλυσης. Στην περίπτωση αυτή, ο μηχανισμός σύνθεσης είναι διαφορετικός και περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση του ιοντικού ζεύγους θετικά φορισμένης αμίνης-ανιόντος οξέως (S⁺X⁻) με τα θετικά φορτισμένα είδη της πυρίτιας (I⁺) τα οποία προκύπτουν από την όξινη υδρόλυση του πρόδρομου πυριτικού μορίου. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται η σύνθεση σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με τη σύνθεση κάτω από ουδέτερες συνθήκες [Kosuge et al (2003)].

2.2.2. <u>Έλεγχος της μορφολογίας, της διάταξης και του μεγέθους των πόρων</u> μεσοπορωδών υλικών

Για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά πρόσθετα, τα οποία έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούνται στο εσωτερικό των μικυλίων της μήτρας αυξάνοντας το μέγεθός τους και κατ' επέκταση το μέγεθος των πόρων του τελικού υλικού. Ένα συνηθισμένο οργανικό πρόσθετο είναι το μεσιτυλένιο (MES, 1,3,5, τριμεθυλοβενζόλιο, 1,3,5- (CH₃)₃C₆H₃) το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί τόσο σε υλικά MCM-41 [*Beck et al (1992), Ottaviani et al (2004)*], όσο και σε HMS [*Zhang et al (1997) A*] και SBA [*Schmidt-Winkel (2000)* (επίδραση στο μέγεθος των μικυλίων), *Zhao et al (1998)*]. Για παράδειγμα οι Beck et al αναφέρούν ότι, όταν ο λόγος του μεσιτυλενίου προς το τασιενεργό C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺ αυξάνεται από 0–2.5, παρατηρείται αύξηση στο μέγεθος των πόρων του υλικού από 40–65 Å. Όταν ο λόγος MES / C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺ είναι μεγαλύτερος από 3, παράγονται υλικά, τα οποία παρουσιάζουν πόρους εξαγωνικά διατεταγμένους με μέγεθος 100 Å. Ανάλογα λοιπόν με τις συνθήκες, με χρήση μεσιτυλενίου, παράγονται υλικά με μέσο μέγεθος πόρων 18–100 Å [*Beck et al (1992*]].

Επιπλέον έχει αναφερθεί η χρήση γραμμικών αλκανίων σαν πρόσθετα για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού και έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των πόρων αυξάνεται γραμμικά με αύξηση του μεγέθους του αλκανίου από C₅ μέχρι C₁₅ [*Ulagappan et al (1996)*]. Σε κάποιες περιπτώσεις τα πρόσθετα δεν διαλυτοποιούνται στο εσωτερικό των μικυλίων αλλά αλληλεπιδρούν με τις κεφαλές των μικυλίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της καμπυλότητας του μικυλίου κάτι που οδηγεί είτε σε μικρότερους πόρους στο υλικό [*Zhang et al (1997) A*], είτε στη σύνθεση τελικού υλικού με φυλλώδη δομή [*Tiemann et al (2002)*].

Για βελτίωση τόσο της μορφολογίας όσο και της διάταξης και του μεγέθους των πόρων του τελικού υλικού, ή ακόμα και για τη σύνθεση υλικών με δυο μεγέθη πόρων, μπορεί να γίνει χρήση δυο διαφορετικών τασιενεργών [*Khushalani et al (1996), Han et al (2003)*] ή τασιενεργού/πολυμερούς [*Ikari et al (2006), Sun et al (2003), Suzuki et al (2004)*] ή δυο ειδών πολυμερών ή μη φορτισμένου τασιενεργού/πολυμερούς [*Kim et al (2002)*] ή ακόμα και προσθήκη οργανικών μορίων (π.χ. μεσιτυλένιο) [*Lindlar et al (2001)*] για τη σύνθεση του υλικού.

Πολλές φορές ο συμπολυμερισμός σιλανίων με οργανοσιλάνια κατά τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών επηρεάζει το σχήμα των τελικών σωματιδίων που λαμβάνονται, καθώς επίσης και το μέγεθος και τη διάταξη των πόρων στο τελικό υλικό. Για παράδειγμα οι Huh et al αναφέρουν τη σύνθεση υλικών MCM-41 μέσω συμπολυμερισμού του τετρααιθόξυσιλανίου (TEOS) με διάφορα αλκυλτριαλκοξυσιλάνια της μορφής XSi(OR)₃, όπου R = Et ή Me και X = H₂N(CH₂)₃- ή H₂N(CH₂)₂- ή H₂N(CH₂)₃- ή H₂N(CH₂)₃- ή CH₂=CH₂CH₂-.

Όσο πιο υδρόφοβα είναι τα οργανοσιλάνια, τόσο πιο διατεταγμένους πόρους με μικρότερο όμως μέγεθος έχουν τα υλικά που λαμβάνονται. Ο καθορισμός του σχήματος των τελικών σωματιδίων καθορίζεται από μια σειρά αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ των οργανοσιλανίων και των μορίων του τασιενεργού στη διεπιφάνεια μικυλίων/νερού, όπως είναι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι δεσμοί υδρογόνου. Έτσι λαμβάνονται σφαιρικά, σωληνοειδή ή ραβδόμορφα σωματίδια. Καθώς η οργανική ομάδα γίνεται προοδευτικά περισσότερο υδρόφοβη, οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό ραβδόμορφων σωματιδίων [*Huh et al (2003)*].

2.2.3. Απομάκρυνση μήτρας

Η απομάκρυνση των μορίων της μήτρας σε όλες τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν πιο πάνω γίνεται είτε με θέρμανση του υλικού σε ψηλή θερμοκρασία (σε αδρανή ατμόσφαιρα N₂ ή στον αέρα) είτε με χρήση διαλυτών. Στην περίπτωση των υλικών τα οποία παρασκευάζονται με φορτισμένα είδη σαν μήτρες (π.χ. M41S ή SBA), η απομάκρυνση της μήτρας μπορεί να γίνει μέσω ιοντοανταλλαγής των θετικά φορτισμένων ιόντων με μικρότερα ιόντα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να απομακρυνθούν Jμ θέρμανση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Κυρίως χρησιμοποιούνται οξέα και έτσι γίνεται αντικατάσταση των θετικά φορτισμένων ιόντων της μήτρας με ιόντα H⁺ [Walcarius et al (2003), Yang et al (2004), Corna et al (1998)] ενώ έχει αναφερθεί και η αντικατάσταση του αλκυλτριμεθυλαμμωνίου $(C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+)$ σε υλικό MCM-41 με ιόντα NH₄⁺ τα οποία μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν σαν αμμωνία (NH₃) από το υλικό [Lang et al 2004)].

Με θέρμανση του υλικού παρατηρείται πολυμερισμός των επιφανειακών υδροξυλίων μεταξύ τους για το σχηματισμό δεσμών Si–O–Si και έτσι η ποσότητά τους μειώνεται σημαντικά. Αντίθετα με τη χρήση διαλυτών ή μιγμάτων διαλυτών/ιόντων δεν

παρατηρείται μείωση των επιφανειακών υδροξυλίων. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στην περίπτωση που απαιτείται περαιτέρω τροποποίηση της επιφάνειας των πόρων των υλικών, π.χ. με εισαγωγή αλκοξυομάδων σε αυτή [*Stein et al (2000)*]. Επιπλέον πύρωση του υλικού οδηγεί συνήθως σε μείωση του μεγέθους των πόρων του, κάτι που δεν συμβαίνει όταν η μήτρα του πολυμερούς αφαιρείται με μίγμα αιθανόλης/νερού [*Kruk et al (2000)*].

2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Υλικά παρασκευασμένα με τη μέθοδο sol-gel, τα οποία περιέχουν υποκαταστάτες που ροφούν κάποιο ιον ή ιόντα από υδατικά ή μη υδατικά διαλύματα άρχισαν να παρασκευάζονται τρεις δεκαετίες πριν. Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια «έκρηξη» στην έρευνα της χημείας του πυρίτιου και στη σύνθεση υλικών, στα οποία οι υποκαταστάτες, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής, βρίσκονται δεσμευμένοι είτε μόνο στο εξωτερικό είτε διασπείρονται στο εσωτερικό του υλικού. Οι υποκαταστάτες είναι τις περισσότερες φορές ομοιοπολικά συνδεδεμένοι στο υλικό sol-gel. Για να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη διασπορά του υποκαταστάτη στο υλικό, και ως εκ τούτου καλύτερες ροφητικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ώστε οι υποκαταστάτες να βρίσκονται όχι μόνο στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού αλλά και στο εσωτερικό του (στους πόρους του υλικού).

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα για συγκεκριμένα ιόντα και να είναι σταθεροί στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του υλικού, δηλαδή να μην συμμετέχουν στις αντιδράσεις υδρόλυσης (σχήμα 2.16).



<u>Σχήμα 2.16:</u> Ο υποκαταστάτης Υ πρέπει να μην αντιδρά με το πυρίτιο και τις αλκόξυομάδες κατά τις αντιδράσεις υδρόλυσης. Η δέσμευση του υποκαταστάτη στη μήτρα γίνεται μέσω των ομάδων του αλκοξειδίου (-OR)

Αυτό περιορίζει σημαντικά τον αριθμό των διαθέσιμων υποκαταστατών και καθιστά δύσκολη την επιλογή του κατάλληλου υποκαταστάτη, ο οποίος να δεσμεύει εκλεκτικά κάποιο συγκεκριμένο ιόν από το διάλυμα. Επίσης έχει πολλές φορές βρεθεί ότι η μήτρα και ο υποκαταστάτης παρουσιάζουν ένα συνεργιστικό φαινόμενο κατά τη δέσμευση των ιόντων από το διάλυμα.

Οι υποκαταστάτες μπορούν να δεσμευτούν στη μήτρα, είτε με εισαγωγή τους μετά τη σύνθεση του υλικού, είτε κατά τη σύνθεση του υλικού με κατευθείαν ανάμειξη των «δομικών» σιλανίων με κάποιο σιλάνιο που περιέχει τον υποκαταστάτη που θέλουμε να εισαγάγουμε στους πόρους. Κατά την πρώτη μεθοδολογία η δέσμευση των νέων ομάδων γίνεται μέσω των υδροξυλίων –ΟΗ που βρίσκονται στην επιφάνεια ή στους πόρους του υλικού. Τα υδροξύλια αυτά μπορούν να είναι τριών ειδών: τα ελέυθερα =Si–OH, τα geminal =Si(OH)₂ και αυτά που συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου. Από αυτά μόνο τα πρώτα δυο είδη είναι διαθέσιμα για δέσμευση των τροποποιητικών ομάδων [*Stein et al (2000)*].

Η ποσότητα των ομάδων που εισάγεται στους πόρους του υλικού εξαρτάται, εκτός από την ποσότητα και τη διαθεσιμότητα των επιφανειακών υδροξυλικών ομάδων, και από την δραστικότητα των μορίων που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των πόρων. Περιορίζεται επίσης από στερεοχημικούς παράγοντες και από παράγοντες διάχυσης. Η επιφανειακή τροποποίηση των πόρων γίνεται συνήθως με τη δημιουργία δεσμών Si–O–Si και τα μόρια τα οποία χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι μονοαλκόξυσιλάνια (ROSiX₃), χλωροσιλάνια (CISiX₃) ή αμινοσιλάνια (NH(SiX₃)₂). Στο σχήμα 2.17 φαίνεται το παράδειγμα τροποποίησης των πόρων μεσοπορώδους υλικού μετά τη σύνθεσή του με κάποιο σιλάνιο που περιέχει την ομάδα X [*Stein et al* (2000)].



<u>Σχήμα 2.17:</u> Επιφανειακή τροποποίηση των πόρων μεσοπορώδους υλικού μετά τη σύνθεσή του

Στην περίπτωση των μεσοπορωδών υλικών ο τρόπος απομάκρυνσης της μήτρας καθορίζει την ποσότητα των διαθέσιμων υδροξυλίων τα οποία μπορούν να συμμετέχουν στις αντιδράσεις επιφανειακής τροποποίησης. Γενικά με τη χρήση διαλυτών ή μιγμάτων διαλυτών/οξέων δεν παρατηρείται μείωση των επιφανειακών

υδροξυλίων, αφού δεν συμβαίνουν οι αντιδράσεις πολυμερισμού των επιφανειακών υδροξυλομάδων, όπως στην περίπτωση θέρμανσης του υλικού σε ψηλή θερμοκρασία.

Η μέθοδος επιφανειακής τροποποίησης των πόρων του υλικού μετά τη σύνθεση του υλικού είναι ιδανική όταν απαιτείται μεγάλη διαθεσιμότητα τροποποιητικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού, αφού δεν υπάρχει περίπτωση να γίνει εγκλωβισμός τους στα τοιχώματα του υλικού κατά τον πολυμερισμό. Επιπλέον ή απομάκρυνση της μήτρας μπορεί να γίνει στο πρώτο στάδιο με οποιαδήποτε μέθοδο, ακόμα και με θέρμανση του υλικού σε ψηλή θερμοκρασία, αφού δεν υπάρχει απομάκρυνση απομάκρυνση του απομάκρυνση του υλικό σε ψηλή θερμοκρασία, αφού δεν υπάρχει στο πρώτο στάδιο με οποιαδήποτε μέθοδο, ακόμα και με

Το μειονέκτημα είναι ότι με τη μέθοδο αυτή η επιφανειακή κάλυψη του υλικού με την τροποποιητική ομάδα είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη δεύτερη μεθοδολογία που θα αναφερθεί πιο κάτω. Όσον αφορά επίσης τα μεσοπορώδη υλικά, η τροποποιητική ομάδα δεν διασπείρεται ομοιόμορφα στους πόρους του υλικού, αλλά πολλές φορές μπορεί να εντοπίζεται μόνο στο στόμιο των πόρων και όχι στο εσωτερικό τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προκαλείται διαταραχή στη διάταξη των πόρων του υλικού.

Κατά τη δεύτερη μεθοδολογία γίνεται εισαγωγή της τροποποιητικής ομάδας κατευθείαν κατά τη σύνθεση του υλικού. Τα σιλάνια κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης δημιουργούν το ανόργανο πλέγμα, ενώ τα οργανοσιλάνια αφενός συνεισφέρουν στη σύνθεση του ανόργανου πλέγματος και αφετέρου περιέχουν τις τροποποιητικές ομάδες, οι οποίες προσδίδουν συγκεκριμένες ιδιότητες στο υλικό. Στο σχήμα 2.18 φαίνεται η εισαγωγή τροποποιητικών ομάδων X σε μεσοπορώδες υλικό με τη μέθοδο αυτή [Stein et al (2000)].



<u>Σχήμα 2.18</u>: Εισαγωγή τροποποιητικών ομάδων στους πόρους μεσοπορώδους υλικού με κατευθείαν ανάμειξη σιλανίων και οργανοσιλάνιων

Η σύνθεση των υλικών με αυτή τη μέθοδο προσφέρει πλεονεκτήματα έναντι της προηγούμενης μεθόδου όπως: μεγαλύτερη και πιο ομοιογενή εισαγωγή της τροποποιητικής ομάδας στο πλέγμα και μικρότερους χρόνους προετοιμασίας του υλικού. Επιπλέον η δέσμευση της τροποποιητικής ομάδας γίνεται σε άτομο πυριτίου το οποίο είναι κατευθείαν προσδεδεμένο στο πλέγμα [Si]–X και όχι σε άτομο πυριτίου το οποίο προσδένεται σε άλλο άτομο πυριτίου που βρίσκεται στο πλέγμα [Si]–O–Si– X όπως συμβαίνει στην περίπτωση της τροποποιήσης μετά τη σύνθεση του υλικού. Αυτό προσφέρει στο υλικό μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς την υδρόλυση [Stein et al (2000), Moller et al (1998), Soler-Illia (2002)].

Όμως η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί πάντα και πρέπει να αποφεύγεται στις περιπτώσεις όπου γίνεται διαχωρισμός φάσεων λόγω μη αναμειξιμότητας των πρόδρομων μορίων και στην περίπτωση όπου ο δεσμός Si–X μπορεί να διασπαστεί από πυρηνόφιλη προσβολή λόγω της παρουσίας βασικού ή όξινου καταλύτη κατά τη σύνθεση του υλικού ή κατά τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της μήτρας. Ακόμα, παρά την ομοιόμορφη διασπορά των τροποποιητικών μορίων στους πόρους του υλικού, αυτά δεν είναι 100% διαθέσιμα για αντίδραση, καθώς κάποια εγκλωβίζονται στα τοιχώματα του υλικού κατά τη διαδικασία υδρόλυσης και πολυμερισμού των σιλανίων [Stein et al (2000), Moller et al (1998), Soler-Illia (2002)].

Στη συνέχεια θα αναφερθούν διάφορες περιπτώσεις παρασκευής άμορφων ή μεσοπορωδών υλικών με τη μέθοδο sol-gel για τη δέσμευση ιόντων. Η δέσμευση μεταλλοϊόντων από συγκεκριμένους υποκαταστάτες βασίζεται στη συνάφεια των μεταλλοϊόντων με τους υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα στο ότι τα σκληρά οξέα δεσμεύονται κυρίως από σκληρές βάσεις και τα μαλακά από μαλακές. Αυτό σημαίνει ότι κάθε υποκαταστάτης δεσμεύει συνήθως μια ομάδα μεταλλοϊόντων και δεν είναι πλήρως εξειδικευμένος για τη δέσμευση ενός μόνο μεταλλοϊόντος.

Για αύξηση της εκλεκτικότητας των υλικών, η παρασκευή τους γίνεται παρουσία του ιόντος το οποίο σχεδιάζονται να δεσμεύουν. Με την αφαίρεση του μεταλλοϊόντος οι υποκαταστάτες έχουν την κατάλληλη διαμόρφωση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εκλεκτική δέσμευση του συγκεκριμένου μεταλλοϊόντος από διάλυμα που περιέχει και ανταγωνιστικά ιόντα. Η διαδικασία αυτή είναι ουσιαστικά ένας «γεωμετρικός» ή «στερεοχημικός» σχεδιασμός των πόρων του υλικού και στη βιβλιογραφία αναφέρεται με τον όρο μοριακή αποτύπωση (imprinting) (σχήμα 2.19).



<u>Σχήμα 2.19:</u> Το μόριο Τ δίνει μια συγκεκριμένη διαμόρφωση στο υλικό, η οποία «παγώνει» και παραμένει ακόμα και μετά την απομάκρυνση του μορίου

Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης του υλικού, μπορεί να παραχθούν σφαιρικά υλικά (κόκκοι) ή μονόλιθοι και ο υποκαταστάτης μπορεί να βρίσκεται μόνο στην επιφάνεια του υλικού ή σε όλη τη μάζα του (παραγωγή πορωδών σωματιδίων).

2.3.1. <u>Εισαγωγή υποκαταστατών σε άμορφα πυριτικά υλικά για δέσμευση</u> ιόντων από διαλύματα

Οι Im et al, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι οι αμίνες και οι θειόλες δημιουργούν ισχυρά σύμπλοκα με τα κατιόντα του Cu²⁺, έχουν παρασκευάσει τροποποιημένα υλικά μέσω συμπολυμερισμού τετραμεθοξυσιλανίου (Si(OCH₃)₄, TMOS) με τα μόρια 3–αιθυλενοδιαμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂, EDATAS), δις(3–αιθυλενοδιαμινοπροπυλοτριμεθόξυσιλάνιο) ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH CH₂CH₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, bis–EDATAS) και 3–μερκαπτοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃SH, MPTMS) και έχουν βρει ότι τα υλικά αυτά έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα για τα κατιόντα του Cu²⁺, ενώ μερικά από αυτά παρουσιάζουν και υψηλή εκλεκτικότητα.

Όλα τα πηκτώματα που παρασκευάστηκαν και με τα τρία πρόδρομα μόρια έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα για τα ιόντα Cu²⁺. Τα πηκτώματα που παρασκευάστηκαν από τα πρόδρομα μόρια bis–EDATAS και EDATAS έχουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για τα ιόντα του Cu²⁺ από αυτά που παρασκευάστηκαν από το MPTMS. Σε διάλυμα στο οποίο, εκτός από κατιόντα Cu²⁺ υπάρχουν και τα ανταγωνιστικά κατιόντα Zn²⁺ και Cd²⁺, τα υλικά που περιέχουν ομάδες αμίνης προσροφούν εκλεκτικά μόνο κατιόντα Cu²⁺ και πολύ μικρές ποσότητες από τα άλλα δύο ιόντα. Αντίθετα, τα υλικά που περιέχουν θειόλες έχουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα για τα ιόντα Cd²⁺.

Το σημαντικό με αυτά τα πηκτώματα είναι ότι στην παρουσία οξέος γίνεται απελευθέρωση των ιόντων από τα πηκτώματα και έτσι αυτά μπορούν να αναγεννηθούν εύκολα και να χρησιμοποιηθούν σε ένα δεύτερο κύκλο αφαίρεσης ιόντων από υδατικά διαλύματα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι στην παρουσία οξέος συμβαίνει μερική οξείδωση των μερκαπτοϋποκαταστατών, ενώ επίσης η μήτρα σιλανίου απορροφά πρωτόνια (Η⁺) και έτσι χάνεται μέρος της προσροφητικής ικανότητας των υλικών αυτών [*Im et al (2000)*].

Οι Prado et al έχουν παρασκευάσει το νεο πρόδρομο μόριο SiNSSH ((CH₃O)₃Si (CH₂)₃NH(CH₂)₂S(CH₂)₂SH) το οποίο περιέχει τόσο αμινομάδες όσο και ομάδες θειόλης. Ανάλογα με τη σκληρότητα ή μαλακότητά τους τα κατιόντα μπορούν να δεσμεύονται επιλεκτικά στις ομάδες θειόλης (μαλακά κατιόντα) ή αμίνης (σκληρά κατιόντα). Το εν λόγω μόριο αναμείχθηκε με TEOS και υδρολύθηκε σε αλκαλικές συνθήκες. Τελικά λήφθηκε μη πορώδης πυρίτια, στην επιφάνεια της οποίας ήταν δεσμευμένα τα πρόδρομα μόρια μέσω ομοιοπολικών δεσμών Si–O–Si. Στο σχήμα 2.20 φαίνεται ο προτεινόμενος από τους συγγραφείς μηχανισμός προσρόφησης των μαλακών και σκληρών μετάλλων μέσω των αμινομάδων και των ομάδων θειόλης που βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού.



Σχήμα 2.20: (**α**) Προσρόφηση σκληρών μετάλλων, (**β**) Προσρόφηση μαλακών μετάλλων στην επιφάνεια του υλικού SiO₂NSSH [Prado et al (2001)]

Η προσροφητική ικανότητα του υλικού αυτού ως προς διάφορα κατιόντα μαλακά και σκληρά ακολουθεί τη σειρά: $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$. Ο υδράργυρος σαν μαλακό οξύ δεσμεύεται ισχυρά από τις ομάδες θειόλης του υλικού σύμφωνα με τον τρόπο που φαίνεται στο σχήμα 2.20 (β). Έτσι τα υλικά αυτά μπορούν να δεσμεύσουν μέχρι 8.52, 1.90, 1.66, 1.44 και 1.26 mmol/g Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Co^{2+} αντίστοιχα. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και από τη χρήση του υλικού αυτού σαν πληρωτικό υλικό σε χρωματογραφικές στήλες για το διαχωρισμό των πιο πάνω κατιόντων σε βαθμίδα pH από 1–4. Τα κατιόντα νικελίου, κοβαλτίου και χαλκού, ώς σκληρότερα από τα άλλα δεν δεσμεύονται ισχυρά από την επιφάνεια και έτσι εκλούονται σε μικρότερους όγκους έκλουσης σε pH 3. Ο μόλυβδος εκλούεται πλήρως σε pH 2, ενώ ο υδράργυρος που έχει μεγάλη συγγένεια με την επιφάνεια εκλούεται

μόνο κατά 62% ακόμα και σε pH 1, μετά από όγκο έκλουσης 160 ml [*Prado et al* (2001)].

Οι Bourg et al έχουν αναφέρει τη σύνθεση υλικών για τη δέσμευση ιόντων λανθανιδίων και ακτινίδων από υδατικά διαλύματα. Για τη σύνθεση των υλικών έγινε συμπολυμερισμός του υποκαταστάτη μαλοναμίδιο μαζί με TEOS σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται πιο κάτω:



Τα υλικά που λαμβάνονται ανάλογα με τις συνθήκες υδρόλυσης και την ποσότητα του νερού και TEOS που χρησιμοποιείται μπορούν να είναι πορώδη ή μη πορώδη. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα προσρόφησης των ιόντων Pu⁴⁺, Am³⁺, Nd³⁺ και Eu³⁺. Το Pu⁴⁺ προσροφάται ισχυρά σε σχεδόν όλα τα υλικά, ενώ η προσρόφηση των υπόλοιπων μετάλλων είναι ασθενέστερη, πιθανώς λόγω δημιουργίας διαφορετικών συμπλόκων με τον υποκαταστάτη. Η ποσότητα Pu⁴⁺ που προσροφάται από τα υλικά αυτά σε ισχυρά όξινο pH (3.5M HNO₃) είναι 0.115 mmol/g, ενώ η ποσότητα προσρόφησης των άλλων ιόντων σε αυτά τα υλικά είναι πολύ μικρή (<0.02 mmol/g).

Για βελτίωση των ιδιοτήτων των πιο πάνω υλικών οι ίδιοι ερευνητές παρασκεύασαν υλικά με την ίδια μέθοδο στην παρουσία $Ln(NO_3)_2$ όπου Ln = Nd ή Eu. Τα νέα υλικά δεσμεύουν ισχυρότερα όλα τα ιόντα που αναφέρθηκαν προηγουμένως, σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Επιπλέον προσροφούν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες ιόντων Nd^{3+} και Eu^{3+} σε ισχυρά όξινο pH (3.5M HNO₃), ενώ η ποσότητα του Pu^{4+} που προσροφάται είναι πολύ μικρή (<0.01 mmol/g). Η μέγιστη ποσότητα ιόντων Ln^{3+} που προσροφάται από αυτά τα υλικά είναι 0.1 mmol/g [*Bourg et al (2001)*].

Τα προηγούμενα παραδείγματα ροφητικών υλικών είναι ένα πολύ μικρό μέρος των υλικών τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία και συντίθενται με εισαγωγή υποκαταστατών σε άμορφα πυριτικά υλικά. Στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί συνοψίζονται αρκετά παραδείγματα σύνθεσης τέτοιων υλικών και στο σχήμα 2.21 φαίνονται οι δομές των υποκαταστατών που αναφέρονται στον πίνακα2.1.

Πίνακας 2.1: Παραδείγματα σύνθεσης άμορφων πυριτικών υλικών για δέσμευση ιόντων από

διαλύματα

<u>Μήτρα/υποκατα-</u> <u>στάτης</u>	<u>Τρόπος εισαγωγής</u> <u>υποκαταστάτη</u>	<u>Παρουσία/</u> <u>απουσία</u> ιόντος	<u>Ιόν/ιόντα που</u> <u>δεσμεύονται</u> (χωρητικότητα mmol/g)	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
Silica gel/ SNH₂ ή SPh	δέσμευση SNH₂ ή SPh στο silica gel	απουσία ιόντος	Pd ²⁺ (0.64 για SNH ₂ , 0.36 για SPh)	Seshardi et al (1988)
Silica gel/ EDATEAS ή Ζ- 6020 (Α,Β) ή ΧΖ- 2024 ή σιλυλξανθάνη	δέσμευση υποκαταστατών στο silica gel	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Leyden et al (1975)
Silica gel, APTES, 4-(2- πυριδιαζο)ρεσορκ ινόλη/ 8– υδροξυκινολίνη	δέσμευση ΑΡΤΕS και 4- (2- πυριδιαζο)ρεσορκινόλης στο silica gel και μετά εισαγωγή 8– υδροξυκινολίνης στην εξωτερική επιφάνεια και στους πόρους του υλικού	απουσία ιόντος	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	Jerozek et al (1979)
Silica gel, APTES, 4-(2- πυριδιαζο)ρεσορκ ινόλη/ 8– υδροξυκινολίνη	δέσμευση ΑΡΤΕS και 4- (2- πυριδιαζο)ρεσορκινόλης στο silica gel και μετά εισαγωγή 8– υδροξυκινολίνης στην εξωτερική επιφάνεια και στους πόρους του υλικού	απουσία ιόντος	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ^{2+,}	Sturgeon et al (1981)
Silica gel/ CPTMS, 1,4 διαζαδικυκλο (2,2,2) οκτάνιο	αντίδραση CPTMS με 1,4 διαζαδικυκλο (2,2,2) οκτάνιο και δέσμευση του συμπλόκου στην εξωτερική επιφάνεια του silica gel	απουσία ιόντος	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺	Moreira et al (1992)
Silica gel, CPTMS/ βενζοϊμιδαζόλιο	δέσμευση CPTMS στο silica gel και μετά βενζοϊμιδαζόλίου στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού	απουσία ιόντος	CuX ₂ (X = Cl, Br, ClO ₄)	Filho et al (1994)
Silica gel, CPTMS/ERT	δέσμευση CPTMS στο silica gel και μετά ERT στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού	απουσία ιόντος	Zn ²⁺ (0.32) Mg ²⁺ (0.29)	Mahmoud (1997)
TAT	πολυμερισμός υποκαταστάτη στην παρουσία των ιόντων		Eu ³⁺ , Tb ³⁺	Dong et al (2000)

			41	
ΤΕΟS/ μαλοναμίδιο 1–3	συμπολυμερισμός ΤΕΟS με μαλοναμίδιο	απουσία ιόντος	Pu ⁴⁺ (0.05-0.15 Am ³⁺ (ανάλογα με το υλικό)	Broudic et al (1999)
TEOS/TEPAam	συμπολυμερισμός TEOS με TEPAam	απουσία ιόντος	UO ₂ ²⁺ (0.01- 0.35) (ανάλογα με την ποσότητα του TEPAam)	Caprasse et al (2002)
TEOS/TEPAam	συμπολυμερισμός TEOS με TEPAam	παρουσία UO2 ²⁺	εκλεκτικό στη ρόφηση $UO_2^{2^+}$ παρουσία συναγωνιστικών ιόντων La^{3^+} και Th ⁴⁺ . Πέντε φορές μεγαλύτερη ρόφηση $UO_2^{2^+}$ από υλικό που συντέθηκε χωρίς $UO_2^{2^+}$	Caprasse et al (2002)
TMOS	πολυμερισμός TMOS παρουσία UO ₂ +2	παρουσία UO2 ²⁺	εκλεκτική ρόφηση UO2 ²⁺ (0.0085) παρουσία συναγωνιστικών ιόντων Cs ⁺ , Ca ²⁺	Dai et al (1997,
Silica gel, (CH ₃) HSi(OC ₂ H ₅) ₂ / Αιθέρες Crown	το (CH₃)HSi (OC₂H₅)₂ αντιδρά αρχικά με τον αιθέρα Crown και στη συνέχεια δεσμεύεται στο Silica gel	απουσία ιόντος	Li ⁺ (0.067), Na ⁺ (0.138), K ⁺ (0.155), Rb ⁺ (0.103), Cs ⁺ (0.117) (μέγιστες τιμές)	Hankis et al (1996)
άμινοπροπυλοSili ca gel/Σαπφυρίνη	δέσμευση σαπφυρίνης στο άμινοπροπυλοSilica gel	απουσία ιόντος	HAsO4 ²⁻ , NO3 ⁻ , Cl, SO4 ²⁻ , PO4 ³⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CH3COO ⁻	Sessler et al (1998)



Σχήμα 2.21: Δομές υποκαταστατών που φαίνονται στον πίνακα 2.1

2.3.2. <u>Εισαγωγή υποκαταστατών σε μεσοπορώδη πυριτικά υλικά για</u> <u>δέσμευση ιόντων από διαλύματα</u>

Οι Mercier et al εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι το ιόν υδραργύρου (Hg²⁺), ως μαλακό οξύ, δημιουργεί ισχυρά σύμπλοκα με θειόλες, οι οποίες είναι μαλακές βάσεις, παρασκεύασαν υλικό εισάγοντας ομάδες θειόλης σε μεσοπορώδη υλικά, οι οποίες δεσμεύουν εκλεκτικά Hg²⁺ από υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα έχουν συνθέσει μεσοπορώδες υλικό HMS μέσω υδρόλυσης του TEOS στην παρουσία αιθανολικού διαλύματος δωδεκυλαμίνης. Στη συνέχεια τα υλικό αυτό αντέδρασε με 3– μερκαπτοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο (SH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, MPTMS) για την παρασκευή τροποποιημένου υλικού, το οποίο περιέχει στους πόρους του ομάδες θειόλης. Η τροποποίηση βασίζεται σε αντίδραση με κατάλοιπα Si–OH που έχουν μείνει στους πόρους του αρχικού υλικού.

Το υλικό αυτό συγκρίθηκε ως προς τη ροφητική ικανότητα ιόντων Hg^{2+} με άμορφο πυριτικό υλικό μεγέθους πόρων 4 nm, που τροποποιήθηκε με MPTMS για εισαγωγή ομάδων θειόλης. Τα δύο υλικά έχουν συγκρίσιμο μέγεθος πόρων και ειδική επιφάνεια και επιπλέον η ποσότητα της θειόλης που εισάγεται στα δύο υλικά είναι περίπου η ίδια. Όμως το άμορφο υλικό, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε άμορφο σιλάνιο, δεσμεύει πολύ μικρότερη ποσότητα Hg^{2+} από το υδατικό διάλυμα (0.1 mmol/g σε σχέση με 1.5 mmol/g που δεσμεύεται από το μεσοπορώδες). Αυτό οφείλεται στο ότι οι πόροι του υλικού αυτού δεν είναι καλά διατεταγμένοι, με αποτέλεσμα μέρος τους να φράσσεται και να μην είναι διαθέσιμο για δέσμευση των ιόντων Hg^{2+} [*Mercier et al (1997)*].

Οι Feng et al έχουν αναφέρει τη σύνθεση υλικών τα οποία δεσμεύουν βαρέα μέταλλα, κυρίως υδράργυρο, όχι μόνο από υδατικά αλλά και και από μη υδατικά συστήματα. Η μέθοδος βασίζεται στην βασική υδρόλυση του TMOS στην παρουσία CTAC και μεσιτυλενίου (1,3,5–τριμεθυλοβενζόλιο), και στην αντίδραση του υλικού μετά την απομάκρυνση της μήτρας, μέσω των ομάδων Si–OH, με 3– μερκαπτοπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο. Έτσι λαμβάνονται τροποποιημένα υλικά, στους πόρους των οποίων υπάρχουν μονοστοιβάδες ομάδων θειόλης. Όσο πιο μεγάλη η κάλυψη της επιφάνειας των πόρων, τόσο πιο οργανωμένες οι μονοστοιβάδες που δημιουργούνται.

Τα υλικά αυτά δεσμεύσουν ισχυρά υδράργυρο και λιγότερο ισχυρά άλλα βαρέα μέταλλα, όπως άργυρο και μόλυβδο, σε εύρος pH από 3 μέχρι 9, αλλά και χρώμιο όταν η κάλυψη της επιφάνειας είναι μεγάλη. Η προσροφητική τους ικανότητα δεν

επηρεάζεται από ψηλές συγκεντρώσεις άλλων στοιχείων όπως βαρίου, νατρίου και ψευδαργύρου. Η μέγιστη ποσότητα υδραργύρου που μπορούν να δεσμεύσουν τα υλικά είναι 2.5 mmol/g. Επιπλέον τα υλικά αυτά δεσμεύουν όχι μόνο τα ιόντα των μετάλλων από υδατικά διαλύματα αλλά και τα αφόρτιστα μέταλλα, καθώς και τα μέταλλα που είναι συμπολοκοποιημένα με οργανικούς ή ανόργανους υποκαταστάτες. Έτσι βρίσκουν εφαρμογή στην εξαγωγή μετάλλων τόσο από υδατικά όσο και από μη υδατικά συστήματα, όπως λάδια ή αέρια. Τα δεσμευμένα μέταλλα μπορούν να αφαιρεθούν από το υλικό με κατεργασία με πυκνό υδροχλωρικό οξύ και τα υλικά μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν, αλλά η μέγιστη ποσότητα υδραργύρου που μπορεί να δεσμευτεί από το υλικό μειώνεται σε δεύτερο κύκλο χρήσης κάτω από το μισό (1.05 mmol / g) [*Feng et al (1997)*].

Οι Markowitz et al αναφέρουν τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών μέσω συμπολυμερισμού του τετρααιθοξυσιλανίου (TEOS) με τον υποκαταστάτη EDATAS ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂) και χρήση του πολυμερούς Pluronic P123 ((EO)₂₀ (PO)₇₀ (EO)₂₀) σαν μήτρα στην παρουσία ή όχι μεσιτυλενίου. Τα υλικά τα οποία λαμβάνονται έχουν εξαγωνική διάταξη πόρων, όμως με αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη στη μήτρα και του μεσιτυλενίου, η διάταξη αυτή διαταράσσεται. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν σαν ροφητές Cu²⁺ από υδατικά διαλύματα. Με αύξηση της ποσότητας του υποκαταστάτη η ρόφηση ιόντων χαλκού (Cu²⁺) αυξάνεται, αλλά όχι αναλογικά με την ποσότητα του υποκαταστάτη στη μήτρα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ομάδες της αμίνης δεν είναι όλες σε θέση να δεσμεύσουν τα ιόντα Cu²⁺. Κάποιες ομάδες πιθανό να εγκλωβίζονται στα τοιχώματα του υλικού κατά τη σύνθεσή του και κάποιες αμινομάδες πιθανό να αλληλεπιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με τις υδροξυομάδες των τοιχωμάτων της πυρίτιας. Η μέγιστη ρόφηση Cu²⁺ που έχει αναφερθεί για τα υλικά αυτά είναι 73 μmol/mmol υλικού για το υλικό που περιέχει 20% κατά βάρος EDATAS.

Ανάλογη εργασία έχει γίνει και με τους υποκαταστάτες αιθυλοτριαιθοξυσιλάνιο (CH₃CH₂Si(OC₂H₅)₃, (ETES)) και καρβοξυαιθυλοσιλανοτριόλη σαν άλας νατρίου (HOOCSi(ONa)₃, (CTES). Οι υποκαταστάτες αυτοί δεν έδωσαν τόσο καλά αποτελέσματα ρόφησης όσο ο EDATAS, κάτι που οφείλεται στην ικανότητα των αμινών να συμπλοκοποιούν τα κατιόντα Cu²⁺ [*Markowitz et al (2000)*].

Οι Burleigh et al, αναφέρουν τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών παρουσία των ιόντων Ni²⁺, Cu²⁺ και Zn²⁺, τα οποία σχεδιάζονται να δεσμεύσουν. Τα υλικά παρασκευάστηκαν μέσω συμπολυμερισμού του 1,2–δις(τριαιθοξυσιλαν)αιθάνιου

 $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3, BTSE)$ και του 3–αιθυλενοδιαμινοπροπυλοτριμεθοξυσιλανίου (EDATAS) σε μήτρα CTAC στην παρουσία M(NO_3)_2.xH_2O (όπου M = Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). Μετά την απομάκρυνση των μεταλλοϊόντων οι ομάδες αιθυλενοδιαμίνης βρίσκονται στην κατάλληλη διευθέτηση για δέσμευση των συγκεκριμένων ιόντων από το διάλυμα. Τα υλικά αυτά συγκρίθηκαν με υλικά, τα οποία παρασκευάστηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες αλλά χωρίς την παρουσία του M(NO_3)_2.xH_2O.

Διαπιστώθηκε ότι τα υλικά, τα οποία παρασκευάστηκαν στην παρουσία συγκεκριμένου ιόντος, δεσμεύουν μεγαλύτερη ποσότητα από το συγκεκριμένο ιόν σε σχέση με τα υλικά τα οποία παρασκευάστηκαν απουσία του ιόντος. Τα υλικά αυτά βρέθηκε ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων προσροφούν σε μεγάλες ποσότητες όχι μόνο το ιόν, το οποίο σχεδιάστηκαν να δεσμεύουν, αλλά και άλλα ανταγωνιστικά ιόντα. Σε πιο ψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βρέθηκε ωστόσο ότι η προσρόφηση του ιόντος για το οποίο σχεδιάστηκαν παραμένει το ίδιο ψηλή, αλλά η προσρόφηση των άλλων ιόντων μειώνεται σημαντικά. Τα υλικά τα οποία σχεδιάστηκαν απουσία σχεδιάστηκαν μειωμένη εκλεκτικότητα σε ψηλές συγκεντρώσεις ιόντων [*Burleigh et al (2001) A*].

Οι Dai et al αναφέρουν τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41, στα οποία γίνεται ανταλλαγή του φορτισμένου τασιενεργού CTA⁺ με τα κατιόντα Cu(EDATAS)₂⁺² ή UO₂(EDATAS)₂⁺². Τα μέταλλα απομακρύνονται από το υλικό με οξίνιση των αμινομάδων και έτσι συντίθενται υλικά, τα οποία έχουν την κατάλληλη διευθέτηση αμινομάδων για δέσμευση των συγκεκριμένων ιόντων από υδατικά διαλύματα [*Dai et al (1999) A*].

Τα υλικά που συζητήθηκαν πιο πάνω, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση ιόντων από διαλύματα, είναι ένα πολύ μικρό μέρος των υλικών τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία και συντίθενται με εισαγωγή υποκαταστατών σε μεσοπορώδη πυριτικά υλικά. Στον πίνακα 2.2 που ακολουθεί φαίνονται και άλλα παραδείγματα σύνθεσης τέτοιων υλικών και στο σχήμα 2.23 φαίνονται οι δομές των υποκαταστατών που αναφέρονται στον πίνακα 2.2. Πίνακας 2.2: Παραδείγματα σύνθεσης μεσοπορωδών πυριτικών υλικών για δέσμευση ιόντων

από διαλύματα

<u>Μήτρα/υποκατα-</u> <u>στάτης</u>	<u>Τρόπος εισαγωγής</u> <u>υποκαταστάτη</u>	<u>Παρουσία/</u> <u>απουσία</u> ιόντος	<u>Ιόν/ιόντα που</u> <u>δεσμεύονται</u> (χωρητικότητα mmol/g)	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
ΤΕΟS,n- οκτυλαμίνη, n- δωδεκυλαμίνη, CTAB (MES)/ MPTMS	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με MPTMS μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ 0.5 (οκτυλαμίνη) 1.5 (δωδεκυλαμίνη) 0.6 (CTAB(MES)	Mercier et al (1998)
TEOS, P123/ MPTES	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με MPTES μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺	Liu et al (2000)
TEOS, P123/ APTES	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με ΑΡΤΕS μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντος	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺	Liu et al (2000)
MCM-41/ GLYPTMS, tacn	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με GPTMS και tacn μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντων	Cu ²⁺ , Mn ²⁺	Subba Rao et (1997)
(CH ₃)₄NOH.2SiO ₂ , NaAlO ₂ , CTAC, MES/ EDATAS, Cu ⁺²	σύνθεση υλικού και τροποποίηση του με EDATAS και ιόντα Cu ⁺² μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντων	CrO4 ²⁻ (1.12), HAsO4 ²⁻ (1.00)	Fryxell et al (1999)
TEOS,DTAC ή CTAC ή CTOH/ APTS ή ή EDATAS ή DTA, Fe ⁺³ ή Co ⁺² ή Ni ⁺² ή Cu ⁺²	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με ΑΡΤS ή ή EDATAS ή DTA και με ιόντα Fe ⁺³ ή Co ⁺² ή Ni ⁺² ή Cu ⁺² μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντων	HAsO₄ ²⁻ (0.25-2.5)	Yoshitake et al (2003)
TEOS,DTAC ή CTAB/APTS ή EDATAS ή DTA	σύνθεση υλικού και τροποποίησή του με ΑΡΤS ή ή EDATAS ή DTA μετά την απομάκρυνση της μήτρας	απουσία ιόντων	CrO ₄ ²⁻ (0.45-1.82) HAsO ₄ ²⁻ (0.46- 1.88)	Yoshitake et al (2002)
πρόδρομο SiO₂, CTAB/ DMDA	σύνθεση υλικού και στη συνέχεια εισαγωγή DMDA χώρις την απομάκρυνση του CTAB (σχήμα 2.22)	απουσία ιόντων	Cu ²⁺ (1.66) Ni ²⁺ (0.93) Co ²⁺ (1.05)	Sayari et al (2005)

			1	
ΤΕΟS, n- οκτυλαμίνη/ MPTMS	συμπολυμερισμός ΤΕΟS με ΜΡΤΜS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ (0.59)	Brown et al (1999)
TEOS, TritonX100/ MPTMS	συμπολυμερισμός ΤΕΟS με ΜΡΤΜS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ (2.3)	Brown et al (2000)
TMOS,CTAB/ MPTMS	συμπολυμερισμός ΤΕΟS με ΜΡΤΜS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ (2.1)	Lim et al (1998)
TEOS, TritonX100/ MPTMS	συμπολυμερισμός ΤΕΟS με ΜΡΤΜS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντος	Hg ²⁺ (1.49)	Bibby et al (2002)
TEOS,CTAB/ MPTMS	συμπολυμερισμός ΤΕΟSμε ΜΡΤΜS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντων	Hg ²⁺ (3.8)	Walcarius et al (2003)
BTSE, CTAC/ EDATAS	Συμπολυμερισμός BTSE με EDATAS παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντων	Cu ²⁺	Burleigh et al (2001) B
TMOS,TritonX114 /DMG	εισαγωγή DMG κατά τη σύνθεση του υλικού (μικροπορώδες υλικό)	απουσία ιόντος	Ni ²⁺ (0.009)	Seneviratne et al (2000)
TMOS, CTAB/ DTA	συμπολυμερισμός TMOS με DTA παρουσία της μήτρας	απουσία ιόντος	Cu ²⁺ (0.156)	Seneviratne et al (2000)
TEOS, CTAB ή SDS ή n- δωδεκυλαμίνη/ Cu(EDATAS)2 ⁺²	συμπολυμερισμός TEOS με Cu(EDATAS)₂ παρουσία της μήτρας	παρουσία ιόντων Cu ⁺²	εκλεκτική ρόφηση ιόντων Cu ²⁺ (>99.5%) παρουσία των συναγωνιστικών ιόντων Zn ⁺² (<30%)	Dai et al (2000)
TEOS, CTAB/ Cu(EDATAS)2 ⁺² ή Cu(APTS)2 ⁺²	σύνθεση υλικού και στη συνέχεια ανταλλαγή ιόντων CTA με Cu(EDATAS)2 ⁺² ή Cu(APTS)2 ⁺²	παρουσία ιόντων Cu ⁺²	εκλεκτική ρόφηση ιόντων Cu ²⁺ (0.1) παρουσία των συναγωνιστικών ιόντων Zn ²⁺	Dai et al (1999) B



<u>Σχήμα 2.22:</u> Διευθέτηση τασιενεργών CTAB και DMDA κατά τη σύνθεση του μεσοπορώδους υλικού από τους Sayari et al (2004)



Σχήμα 2.23: Δομές υποκαταστατών που φαίνονται στον πίνακα 2.2

Τόσο στα άμορφα όσο και στα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά εισάγονται υποκαταστάτες οι οποίοι ροφούν κατά κύριο λόγω <u>κατιόντα</u> από το διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη συνάφεια συγκεκριμένων κατιόντων με εμπορικά διαθέσιμα μόρια που περιέχουν συγκεκριμένες ομάδες προς σχηματισμό σταθερών συμπλόκων. Αντίθετα για δέσμευση ανιόντων από το διάλυμα απαιτείται πολλές φορές ο σχεδιασμός υποκαταστατών, οι οποίοι να έχουν συνάφεια με τα ανιόντα, για αυτό και ο αριθμός των υλικών τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία για δέσμευση ανιόντων, είναι μικρός.

Στα μεσοπορώδη υλικά υπάρχει η δυνατότητα καλύτερου ελέγχου του μεγέθους και της διάταξης των πόρων του υλικού σε σύγκριση με τα άμορφα υλικά. Αυτό παρέχει τη δυνατότητα καλύτερου ελέγχου κατά την εισαγωγή των υποκαταστατών στους πόρούς και/ή στην επιφάνεια του υλικού. Τέλος στα μεσοπορώδη υλικά, σε αντίθεση με τα άμορφα, τα οποία συνήθως λαμβάνονται υπό μορφή μονόλιθων, υπάρχει η δυνατότητα καλύτερου ελέγχου της μορφολογίας των υλικών και του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό είναι διαίτερα σημαντικό για τη χρήση των υλικών σαν πληρωτικά υλικά σε χρωματογραφικές στήλες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. <u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ ΑΠΟ</u> <u>ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</u>

3.1. ΡΟΛΟΣ – ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΒΟΡΙΟΥ

Το βόριο είναι πολύ διαδεδομένο στο φυσικό περιβάλλον, όπου υπάρχει κυρίως με τη μορφή του βορικού οξέος και των βορικών αλάτων. Το τριγωνικά ενταγμένο ασθενές βορικό οξύ (B(OH)₃) έχει την τάση να δέχεται ηλεκτρόνια, σαν οξύ κατά Lewis και με αύξηση του pH σχηματίζει το τετραεδρικά ενταγμένο βορικό ανιόν [B(OH)₄]⁻ σύμφωνα με την εξίσωση:

 $\begin{array}{c} OH \\ HO \end{array} + 2 H_2 O \iff OH \\ OH \\ HO \end{array} + H_3 O^+ pK_a \approx 9 \\ HO \end{array}$

Με αύξηση της συγκέντρωσης του βορικού οξέος στο διάλυμα, αυτό έχει την τάση να πολυμερίζεται δίνοντας πολυβορικά ανιόντα, όπως για παράδειγμα το γραμμικό είδος $B_2O(OH)_5^-$ και τα κυκλικά είδη: $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{-2}$, B_5O_6 (OH)₄⁻ [*Baes et al (1986)*].

Η παρουσία του βορίου στο φυσικό περιβάλλον οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και σε φυσικούς παράγοντες. Το βόριο χρησιμοποιείται σε διάφορες μορφές σε βιομηχανικές εφαρμογές. Για παράδειγμα χρησιμοποιείται σαν
λευκαντικό στα απορρυπαντικά με τη μορφή υπερβορικού νατρίου. Το βορικό οξύ και διάφορα βορικά άλατα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή γυαλιών, πορσελανών, δερμάτων, καλλυντικών, λιπασμάτων κ.α. Το βορικό οξύ το οποίο έχει ήπια αντιβακτηριδιακή δράση και δρα σαν μυκητοκτόνο χρησιμοποιείται σαν απολυμαντικό, ενώ ο βόρακας (Na₂B₄O₇.10H₂O) χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη συγκόλληση μετάλλων κ.α. Το βόριο μπορεί να εισέλθει στα υπόγεια ή επιφανειακά νερά από τα απόβλητα των εν λόγω βιομηχανικών δραστηριοτήτων, αλλά μπορεί να προέλθει και από φυσικές πηγές, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων τα οποία περιέχουν βόριο, η εξάτμιση λιμνών ή βάλτων μέχρι ξηρού και από η δράση των ηφαιστείων [*Butterwick et al (1989)*].

Το βόριο στα ωκεάνια νερά συναντάται υπό τη μορφή βορικών, ενώ στα διάφορα πετρώματα συναντάται υπό τη μορφή βορικών, βόρακα, βορικού οξέος, και βοροσιλανίων [*Waggott et al (1969)*]. Τα πετρώματα τα οποία περιέχουν βόριο είναι: τα ιζηματογενή, οι λιθάνθρακες (γαιάνθρακες), οι σχιστόλιθοι και ορισμένα εδάφη. Το βόριο βρίσκεται συγκεντρωμένο κυρίως στο ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης (15-36 ppm), ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται καθώς προχωρούμε στο μανδύα (<0.1 ppm).

Το βόριο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο τόσο για την ανάπτυξη των φυτών, όσο και στα ζώα και στον άνθρωπο, αλλά το εύρος των συγκεντρώσεων μεταξύ των ορίων έλλειψης και τοξικότητας είναι αρκετά στενό. Για παράδειγμα το βόριο στα φυτά είναι αναγκαίο για κάποιες μεταβολικές δραστηριότητες όπως ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων, ο μεταβολισμός των νουκλεϊνικών οξέων και ο μεταβολισμός των σακχάρων τα οποία ελέγχουν τη φωτοσυνθετική διαδικασία. Επιπλέον το βόριο έχει την ικανότητα να διατηρεί το ασβέστιο διαλυτό και να καθυστερεί την απομάκρυνσή του, χωρίς βέβαια να το αντικαθιστά, ενώ λειτουργεί και σαν ρυθμιστής του λόγου συγκεντρώσεων καλίου/ασβεστίου.

Έλλειψη βορίου στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την υπερβολική διακλάδωση και γενικά την αναστολή της ανάπτυξης των φυτών. Ελαφριά αύξηση της συγκέντρωσης του βορίου στο νερό άρδευσης μπορεί να είναι ωστόσο καταστροφική για την ανάπτυξη των φυτών, καθώς αυτά αρχίζουν να εμφανίζουν σημάδια «δηλητηρίασης από βόριο», όπως κίτρινα σημάδια στα φύλλα και στους καρπούς τους, μερική νάρκωση σε ορισμένα μέρη του φυτού, επιτάχυνση στην αποσάθρωση και τελικά θάνατο. Ανάλογα με το είδος του φυτού, αυτό μπορεί να είναι δέντρα όπως

η λεμονιά, η πορτοκαλιά, η ροδακινιά, η αχλαδιά κ.α. δεν αναπτύσσονται σωστά όταν η συγκέντρωση του βορίου στο νερό υπερβαίνει το 0.3-1 ppm. Άλλα φυτά, όπως τα μαρούλια, τα κρεμμύδια, τα ζαχαρότευτλα, κ.α., είναι λιγότερο ευαίσθητα και μπορούν να αναπτυχθούν σε συγκεντρώσεις βορίου στην περιοχή 2-4 ppm [*Nadav et al (1999)*].

Στα φυτά ο ρόλος του βορίου είναι γνωστός και οι συνέπειες από την απουσία του ή την παρουσία του σε ψηλές συγκεντρώσεις έχουν μελετηθεί και κατανοηθεί σε μεγάλο βαθμό. Αντιθέτως, η επίδραση του βορίου στον άνθρωπο και στους ζωικούς οργανισμούς δεν έχει ακόμα εξακριβωθεί πλήρως. Το βόριο βρίσκεται στους ιστούς των ζώων και των ανθρώπων σε χαμηλές συγκεντρώσεις (~1 ppm) και έχει βρεθεί ότι είναι σημαντικό ιχνοστοιχείο, παρόλο που δεν έχει ταυτοποιηθεί κάποια βιοχημική δραστηριότητα, η οποία να δικαιολογεί τη χρησιμότητά του.

Η καθημερινή ποσότητα βορίου που λαμβάνεται από την διατροφή είναι περίπου 2 mg/μέρα, τα οποία αποβάλλονται με τα ούρα. Όταν η προσλαμβανόμενη ποσότητα όμως γίνει μεγαλύτερη από 100 mg/μέρα τότε το βόριο γίνεται τοξικό και επικίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων, καθώς συσσωρεύεται στους ιστούς και έχει αναφερθεί ότι μπορεί να προκαλέσει γαστρεντερικό ερεθισμό. Το βόριο μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα μέσω των βλεννωδών μεμβρανών (όπως μάτια, ή στόμα), να απορροφηθεί από τα επιθήλια του γαστρεντερικού συστήματος και από πληγές στο δέρμα. Επίσης αυξημένες ποσότητες βορίου σε πειραματόζωα βρέθηκε ότι επηρεάζουν το αναπαραγωγικό σύστημα των αρσενικών ειδών (δρα σαν στειρωτικό). Για το λόγο αυτό ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) απαγορεύει τη χρήση βορικού οξέος ως πρόσθετου ή συντηρητικού των τροφίμων. Η λήψη του βορικού οξέος δεν γίνεται μόνο μέσω της διατροφής του ανθρώπου αλλά και από φάρμακα, αντισηπτικά, κρέμες, κραγιόν, σαμπουάν, αφροντούς, κ.α. [*Waggott et al (1969)*].

Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει σαν επιθυμητό ανώτατο όριο για το πόσιμο νερό συγκέντρωση βορίου ίση με 0.3 ppm [*WHO (1998)*], και η Ευρωπαϊκή Ένωση συγκέντρωση ίση με 1 ppm [*Weinthal et al (2005)*]. Στο αρδεύσιμο νερό η συγκέντρωση του βοριόυ δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο, στο οποίο γίνεται τοξικό για το συγκεκριμένο είδος φυτού για το οποίο χρησιμοποιείται.

3.2. <u>ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΒΟΡΙΟΥ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ</u> <u>ΥΔΡΟΞΥΟΜΑΔΕΣ</u>

Το βόριο παρουσιάζει μεγάλη συνάφεια με τις υδροξυομάδες και μπορεί να σχηματίσει χηλικά σύμπλοκα. Τα χηλικά σύμπλοκα που σχηματίζονται είναι σύμπλοκα πενταμελών δακτυλίων με τις 1,2 cis διόλες και χηλικά σύμπλοκα εξαμελών δακτυλίων με τις 1,3 cis διόλες και αντίστοιχα με 1,2 cis δικαρβοξυλικά όξεα ή 1,3 cis δικαρβοξυλικά οξέα [*Kobayashi et al (1997), Babcock et al (1980)*]. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των διολών ή καρβοξυλικών οξέων που συμμετέχουν στο σχηματισμό συμπλόκων με το βόριο, μπορούν να ληφθούν τα: 1,2 μονοχηλικό σύμπλοκο, 1,3 μονοχηλικό σύμπλοκο, (1,2)(1,2) διχηλικό σύμπλοκο, (1,3)(1,3) διχηλικό σύμπλοκο και το (1,2)(1,3) διχηλικό σύμπλοκο (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Σύμπλοκα 1,2 και 1,3 διολών και 1,2 καρβοξυλικού οξέος με βορικό οξύ (Ανάλογα σύμπλοκα μπορούν να ληφθούν και για τα 1,2 και 1,3 καρβοξυλικά οξέα. Στο σχήμα φαίνεται μόνο το 1,2 μονοχηλικό σύμπλοκο)

Η δημιουργία των χηλικών συμπλόκων του βορίου με τον υποκαταστάτη (πολυμερές ή μονομερές) περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή από ένα υδροξύλιο του υποκαταστάτη στο άδειο p τροχιακό του βορίου με αλλαγή στον υβριδισμό του βορίου από sp² σε sp³. Επιπλέον ένα υδρογόνο από τον υποκαταστάτη αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου με ένα υδροξύλιο του βορικού οξέος. Έτσι δημιουργείται η μεταβατική κατάσταση που φαίνεται στο σχήμα 3.2. Η αντίδραση προχωρεί με την απώλεια δυο πρωτονίων του υποκατασάτη, ένα εκτοπίζεται κατευθείαν από το βόριο και ένα φεύγει μαζί με το υδροξύλιο του βορικού οξέος (σχήμα 3.2) [*Babcock et al (1980), Friedman et al (1975)*].



<u>Σχήμα 3.2:</u> Μηχανισμός σύνθεσης χηλικού συμπλόκου 1,2 διόλης - βορικών

Στην περίπτωση των μονομερών τα οποία περιέχουν 1,2 ή 1,3 υδροξύλια σε θέσεις cis είναι δυνατός ο σχηματισμός όλων των πιο πάνω συμπλόκων, ανάλογα με το είδος και τον αριθμό των μονομερών. Στην περίπτωση των πολυμερών, τα οποία περιέχουν υδροξυομάδες 1,2 ή 1,3 σε θέσεις cis, ο σχηματισμός των συμπλόκων περιορίζεται από στερικές παρεμποδίσεις, ανάλογα με τη διαμόρφωση που λαμβάνει το πολυμερές και την ευλυγισία του.

Για παράδειγμα, οι εξαμελείς δακτύλιοι των μονομερών της γλυκοπυρανόζης που απαρτίζουν το μόριο της δεξτράνης μπορούν να βρίσκονται στις διαμορφώσεις ανακλίντρου CI και IC. Η δεύτερη είναι η ενεργειακά ευνοϊκότερη δομή για τον εξαμελή δακτύλιο (σχήμα 3.3). Η διαμόρφωση CI μπορεί να δώσει το (1,2) χηλικό σύμπλοκο και η διαμόρφωση IC μπορεί να δώσει το (1,3) χηλικό σύμπλοκο. Τα δυο ακραία μονομερή της γλυκοπυρανόζης σε κάθε πολυμερική αλυσίδα μπορούν εύκολα να αλλάζουν διαμόρφωση από CI σε IC και αντίστροφα. Αυτό όμως δεν είναι εφικτό για τα ενδιάμεσα μονομέρη γλυκοπυρανόζης στην πολυμερική αλυσίδα και όσο πιο μεγάλη η αλυσίδα, τόσο πιο δύσκολη η αλλαγή της διαμόρφωσης των δακτυλίων [*Miyazaki et al (2003)*].





<u>Σχήμα 3.3:</u> Ενεργειακά σταθερές διαμορφώσεις μονομερών της γλυκοπυρανόζης που απαρτίζουν το μόριο της δεξτράνης

Αν το πολυμερές περιέχει ευλύγιστες αλυσίδες, τότε είναι πιθανό οι αλυσίδες να περιστραφούν και να δημιουργηθούν βρόχοι και έτσι να γίνεται δυνατός ο σχηματισμός 1,2 ή 1,3 διχηλικών συμπλόκων του βορικού με το εσωτερικό της αλυσίδας ενός μορίου πολυμερούς (intrachain complex). Αν το πολυμερές δεν περιέχει ευλύγιστες αλυσίδες τότε τα 1,2 ή 1,3 διχηλικά σύμπλοκα είναι δυνατόν να σχηματιστούν με τη συμμετοχή δυο διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων (interchain complex). Για παράδειγμα η πολύ(βινυλική αλκοόλη) και η πολυ(μεθακρυλική γλυκερόλη) (σχήμα 3.4), οι οποίες περιέχουν ευλύγιστες πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να δημιουργήσουν διχηλικά σύμπλοκα πολυμερούς-βορικών. Αντίθετα πολυσακχαρίτες όπως η δεξτράνη, η κυτταρίνη και η γαλακτομαννάνη (σχήμα 3.4), οι οποίοι δεν περιέχουν ευλύγιστες αλυσίδες, δύσκολα μπορούν να περιστραφούν και έτσι τα διχηλικά σύμπλοκα πολυμερούς-βορικών, τα οποία σχηματίζονται, είναι μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων του πολυμερούς [*Perzon et al (1989) A*].

Σημαντική είναι επίσης η επίδραση της συγκέντρωσης των βορικών κατά τη δημιουργία των συμπλόκων πολυμερούς-βορικών, καθώς με αύξηση της συγκέντρωσης των βορικών αυξάνεται το αρνητικό φορτίο στο διάλυμα και έτσι αποτρέπεται η περαιτέρω δημιουργία συμπλόκων στο διάλυμα, ενώ το μονοχηλικό σύμπλοκο επικρατεί έναντι του διχηλικού. Αυτό οφείλεται στην αρνητική φόρτιση της αλυσίδας του πολυμερούς, λόγω της δημιουργίας συμπλόκου πολυμερούς-βορικών, οπότε παρεμποδίζεται η δημιουργία βρόχων στο πολυμερές και κατ' επέκταση η δημιουργία διχηλικών συμπλόκων [*Perzon et al (1989) B*].



<u>Σχήμα 3.4:</u> Δομές πολυμερών τα οποία συμπλοκοποιούν το βόριο

3.3. <u>ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ</u> <u>ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ</u>

Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές μεθοδολογίες για τη ρόφηση βορίου από το επιφανειακό, υπόγειο και αφαλατωμένο νερό, όπως: μέθοδοι καταβύθισης ή θρόμβωσης [Sah et al (1997)], προσρόφηση σε οξείδια, κυρίως μαγνησίου, αργιλίου και σιδήρου [Choi et al (1979), Okay et al (1985)], προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ή κυτταρίνη [Choi et al (1979), Okay et al (1985)], ιοντοεναλλαγή με βασικές ρητίνες [Kunin et al (1964), Recepoglu et al (1991), Simonnot et al (2000)], συμπλοκοποίηση και ακολούθως εκχύλιση [Sah et al (1997)], συμπλοκοποίηση και ακολούθως διήθηση με χρήση ειδικών μεμβρανών [Sah et al (1997)], ηλεκτροδιάλυση, η οποία βασίζεται στη χρήση φορτισμένων μεμβρανών και στο διαχωρισμό των ιόντων με βάση το φορτίο τους με εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού [Melnik et al (1999)].

Πιο κάτω θα συζητηθούν αναλυτικότερα οι διεργασίες της αντιστροφής ώσμωσης, η οποία χρησιμοποιείται στα εργοστάσια αφαλάτωσης για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας από θαλασσινό νερό και η συμπλοκοποίηση βορικών με χρήση ειδικών πολυμερικών μεμβρανών, αφού εδώ βασίστηκε η ιδέα για τη σύνθεση των υλικών που αναπτύχθηκαν στο παρόν διδακτορικό.

3.3.1. Διαδικασία αντίστροφης ώσμωσης

Στα εργοστάσια αφαλάτωσης γίνεται συνήθως χρήση πολυμερικών μεμβρανών, συνήθως πολυαμιδίου ή οξικής κυτταρίνης. Το θαλασσινό νερό, αφού συλλεχθεί, περνά από ένα πρώτο στάδιο καθαρισμού, το οποίο περιλαμβάνει τη διήθησή του, ώστε να απομακρυνθούν σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου από 5μm, τη χλωρίωσή του, ώστε να καταστραφούν μικροοργανισμοί, οι οποίοι πιθανό να επηρεάσουν τη μεμβράνη, και την καταβύθιση κάποιων ιόντων, όπως του σιδήρου [Sallangos et al (2001)].

Στη συνέχεια το επεξεργασμένο θαλασσινό νερό περνά από ημιπερατές πολυμερικές μεμβράνες με πόρους μοριακών διαστάσεων και η απομάκρυνση του NaCl βασίζεται στη διαδικασία της αντίστροφης ώσμωσης. Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης επιτρέπουν τη διέλευση του νερού προς την πλευρά του καθαρού νερού αλλά τα ιόντα δεν διέρχονται από τους πόρους της μεμβράνης, λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια της μεμβράνης. Η συγκέντρωση του βορίου δεν μειώνεται στα επιθυμητά επίπεδα με την πρώτη διέλευση από τις μεμβράνες, καθώς το θαλασσινό νερό περιέχει 4-6 ppm βορίου. Απαιτείται το επεξεργασμένο νερό να

περάσει για δεύτερη φορά μέσα από τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, ώστε η συγκέντρωσή του να κατέλθει στα επιθυμητά επίπεδα.

Η διαδικασία αυτή αυξάνει το κόστος του παραγόμενου νερού κατά 15-20%, ενώ δημιουργεί μεγάλα τεχνικά προβλήματα, καθώς η κατακράτηση του βορίου από τις μεμβράνες εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη συγκέντρωση του βορίου και των άλλων αλάτων στο διάλυμα, το pH του διαλύματος και την πίεση με την οποία το νερό περνά μέσα από τη μεμβράνη [*Magara et al (1998), Prats et al (2000), Taniguchi et al (2001)*]. Οι δυο τελευταίες παράμετροι θα πρέπει να ελέγχονται σε συνεχή βάση, ώστε το επίπεδο του βορίου που επιτυγχάνεται να είναι κάτω από 0.3 ppm, αν και με τη χρήση μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης ένας τέτοιος στόχος είναι πολύ δύσκολος ή και αδύνατος. Το pH του διαλύματος θα πρέπει να ελέγχεται σε συνεχή βάση, ώστε αυτό να είναι ~10, αφού στο pH αυτό το βόριο βρίσκεται στην ιοντική του μορφή σαν βορικό ανιόν (B(OH)₄⁻). Η εξεύρεση οικονομικής λύσης του προβλήματος είναι σημαντική, καθώς στην Κύπρο σήμερα παράγονται 94 000 m³ αφαλατωμένου νερού ημερησίως, ενώ ο στόχος είναι να αυξηθεί η παραγωγή αυτή σε 134 000 m³ την ημέρα.

3.3.2. Χρήση πολυμερικών ρητινών

Μια μεθοδολογία, η οποία αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία για την αφαίρεση του βορίου από υδατικά διαλύματα, είναι η χρήση ειδικών πολυμερικών ρητινών με ομάδες διολών οι οποίες συμπλοκοποιούν το βόριο. Έχει αναφερθεί η σύνθεση διαφόρων πολυμερικών μεμβρανών, οι οποίες περιέχουν cis υδροξυομάδες που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν το βόριο λιγότερο ή περισσότερο αποτελεσματικά, κάτι το οποίο εξαρτάται όχι μόνο από το είδος της ροφητικής ομάδας, αλλά και από το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία της ρητίνης.

Οι Shao et al αναφέρουν τη χρήση ρητινών που περιέχουν ομάδες δεξτράνης ή κυτταρίνης και τεταρτοταγείς ομάδες αμίνης, οι οποίες είναι συμπλοκοποιημένες με τις υδροξυομάδες (-CH₂OH) των ακραίων γλυκοπυρανοζικών καταλοίπων που απαρτίζουν τις αλυσίδες της δεξτράνης και κυτταρίνης. Αποτέλεσμα είναι η ρητίνη να αποκτά θετικό φορτίο και οι αλυσίδες της ρητίνης να απωθούνται μεταξύ τους. Αυτό, σε συνδυασμό με την ακαμψία της κυτταρίνης και της δεξτράνης, έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζονται μόνο μονοχηλικά σύμπλοκα πολυμερούς/βορικών. Και στις δυο περιπτώσεις η ρόφηση βορικών είναι χαμηλή ανά μονάδα μάζας της ρητίνης, κάτι το οποίο οφείλεται στη χαμηλή σταθερότητα των συμπλόκων

πολυμερούς/βορικών τα οποία σχηματίζονται με τις εν λόγω ρητίνες (Κ₁(α,β)=0.95 και 0.96 για τη ρητίνη που περιέχει την κυτταρίνη και τη δεξτράνη αντίστοιχα και Κ₁(α,γ)=0.14 για τη ρητίνη που περιέχει τη δεξτράνη), αλλά και στη χαμηλή ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ρητινών αυτών (συγκεκριμένα των τεταρτοταγών αμινομάδων που υπάρχουν σε αυτές) με το πρωτόνιο το οποίο παράγεται από τη συμπλοκοποίηση των βορικών ανιόντων [*Shao et al (2000)*].

Μια ρητίνη αρκετά μελετημένη, ως προς τη χρήση της για αφαίρεση βορίου από υδατικό διάλυμα, είναι η Amberlite IRA-743. Η ρήτινη αυτή, η δομή της οποίας φαίνεται στο σχήμα 3.5 (α), αποτελείται από το πολυμερές του pχλωρομεθυλοστυρενίου, το οποίο τροποποιείται ώστε να περιέχει τη N-μεθυλοDγλυκαμίνη, υποκαταστάτης ο οποίος μπορεί να ροφήσει εκλεκτικά βορικά ανιόντα.



<u>Σχήμα 3.5:</u> (α) Δομή ρητίνης Amberlite IRA-743 (Με κόκκινο φαίνεται η Ν-μεθυλοDγλυκαμίνη), (β) Τετραενταγμένο σύμπλοκο Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης με βόριο

Η ρόφηση βορικών ανιόντων από την εν λόγω ρητίνη βασίζεται στη συμπλοκοποίηση των βορικών από τα γειτονικά υδροξύλια της Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης, με ταυτόχρονη εξισορρόπηση του αρνητικού φορτίου λόγω της κατακράτησης του πρωτονίου (H⁺), που παράγεται από τη συμπλοκοποίηση των βορικών με τη Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη, και τη δημιουργία θετικού φορτίου στο πολυμερές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα αφενός να αυξάνεται η ποσότητα του βορίου που μπορεί να ροφηθεί από το πολυμερές και αφετέρου η εν λόγω ρητίνη να μπορεί να ροφήσει βόριο σε μεγάλο ευρος pH (6-10). Επιπλέον, λόγω της ευλυγισίας του μορίου της Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης, αυτή μπορεί να περιστραφεί και να σχηματίσει το τετραχηλικό σύμπλοκο που φαίνεται στο σχήμα 3.5 (β), εκτός από το 1,2 μονοχηλικό σύμπλοκο [Yoshimura et al (1998)].

Η χωρητικότητα της εν λόγω ρητίνης όπως μετρήθηκε σε στατικά πειράματα ρόφησης έχει βρεθεί στα ~10 mg B/g ρητίνης (~0.9 mmol B/g ρητίνης) [Kunin et al (1964)], ενώ με την εισαγωγή της ρητίνης σε στήλη η χωρητικότητα της μειώνεται σε 3-6 mg B/g ρητίνης (0.28-0.55 mmol B/g ρητίνης), ανάλογα με την ταχύτητα ροής [Recepoglu et al (1991), Nadav et al (1999), Simonnot et al (2000)]. Παρόλο που η στήλη αυτή έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον καθαρισμό είτε θαλασσίων [Nadav et al (1999)] είτε επιφανειακών [Okay et al (1985)], ή υπόγειων [Recepoglu et al (1991)] νερών από το βόριο, έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Η αναγέννηση της στήλης, η οποία γίνεται με τη χρήση διαλύματος οξέος (συνήθως 10% H₂SO₄ ή HCI) και ακολούθως διάλυμα βάσης (συνήθως 10% NaOH ή NH₃), δεν είναι συμφέρουσα οικονομικά και επιπλέον έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται ~14% από την απόδοση της στήλης. Η μείωση στη χωρητικότητα της στήλης μετά την αναγέννηση οφείλεται στην προσβολή της αμινομάδας και του βενζολικού δακτυλίου μετά την επεξεργασία της ρητίνης με οξύ [Kunin et al (1964), Okay et al (1985)]. Για το λόγο αυτό η χρήση της ρητίνης αυτής για αφαίρεση του βορικών από υδατικά διαλύματα δεν έχει γίνει ευρέως αποδεκτή.

Αρκετές ερευνητικές ομάδες βασίστηκαν στα καλά αποτελέσματα της ρητίνης Amberlite IRA-743 και προσπαθώντας να βελτιώσουν τις ιδιότητες της εν λόγω ρητίνης έχουν συνθέσει εναλλακτικές πολυμερικές ρητίνες για ρόφηση βορικών από διαλύματα. Η σύνθεση βασίστηκε στο γεγονός ότι υψηλή ρόφηση βορίου επιτυγχάνεται από μόρια τα οποία περιέχουν αφενός υδροξυομάδες σε θέσεις cis μεταξύ τους και αφετέρου ομάδες, όπως οι αμινομάδες, οι οποίες κατακρατούν το πρωτόνιο που παράγεται (H⁺), και έτσι εξισορροπείται το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από τη συμπλοκοποίηση των βορικών με τον υποκαταστάτη. Επιπλέον σημαντική είναι και η επίδραση του πολυμερούς το οποίο χρησιμοποιείται σαν σκελετός της ρητίνης. Το πολυμερές θα πρέπει να είναι σταθερό στις συνθήκες ρόφησης και αναγέννησης της ρητίνης, τόσο ως προς την προσβολή του από οξέα/βάσεις, όσο και ως προς τη διόγκωσή του από τον διαλύτη.

Οι Suzuki et al αναφέρουν την εισαγωγή χρωμοτροπικού οξέος (σχήμα 3.6) σε πολυμερική μήτρα ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στη ρητίνη Amberlite IRA-743. Παρόλο που η ρητίνη αυτή έχει χαμηλότερη χωρητικότητα από την Amberlite IRA-743 (~8 mg B/g ρητίνης, ~0.74 mmol B/g ρητίνης), η ρόφηση βορίου είναι 100% σε pH<4.5, κάτι το οποίο δεν μπορεί να επιτευχθεί με τη ρητίνη Amberlite IRA-743. Η

ρητίνη που περιέχει χρωμοτροπικό οξύ συγκρίθηκε και με ανάλογη ρητίνη που περιέχει τον υποκαταστάτη Tiron (σχήμα 3.6).

Η εν λόγω ρητίνη παρουσιάζει ψηλότερη χωρητικότητα (~9 mg B/g ρητίνης, ~0.83 mmol B/g ρητίνης) από τη ρητίνη με χρωμοτροπικό οξύ και είναι συγκρίσιμη με την Amberlite IRA-743. Η ρόφηση βορίου είναι όμως μεγάλη σε ουδέτερο pH, ενώ σε όξινο pH είναι πολύ χαμηλότερη. Η ρητίνη με χρωμοτροπικό οξύ χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα ρόφησης βορίου σε στήλη και βρέθηκε ότι μπορεί να αφαιρέσει ποσοτικά το βόριο είτε αυτό βρίσκεται σε συγκέντρωση 9 ppm είτε 58 ppb κάτω από όξινες συνθήκες (pH<3) [*Suzuki et al (1999)*].



Σχήμα 3.6: Δομές χρωμοτροπικού οξέος και Tiron που χρησιμοποιούνται σαν συμπλοκοποιητές σε πολυμερικές ρητίνες για ρόφηση βορίου

Αρκετοί ερευνητές, βασισμένοι στην εύκολη διάνοιξη των επόξυ δακτυλίων [Δ], έχουν συνθέσει πολυμερή τα οποία περιέχουν τέτοιους δακτυλίους και μέσω αυτών έχουν εισαγάγει στο πολυμερές τον υποκαταστάτη για ρόφηση βορικών ανιόντων. Στο σχήμα 3.7 φαίνονται οι δομές τέτοιων πολυμερικών ρητινών που έχουν συντεθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες και στον πίνακα 3.1 φαίνεται η χωρητικότητά τους σε βόριο σε στατικά πειράματα ρόφησης και σε πειράματα στήλης (όπου αυτές δοκιμάστηκαν).

<u>Ρητίνη</u>	<u>Χωρητικότητα σε</u> <u>στατικό πείραμα</u> mg B/g (mmol B/g)	<u>Χωρητικότητα σε</u> <u>στήλη</u> mg B/g (mmol B/g)	<u>Βιβλιογραφική</u> αναφορά	
πολυμερές σορβιτόλης	13.18 (1.22)*	/	Biçak et al (1998)	
πολυμερές Α Ν- μεθυλοD-γλυκαμίνης	23.24 (2.15)*	9.08 (0.84)	Biçak et al (2001)	
πολυμερές Β Ν- μεθυλοD-γλυκαμίνης	22.92-23.56 (2.12-2.18)*^	/	Biçak et al (2000)	

Πίνακας 3.1: Χωρητικότητα βορίου για ρητίνες που συντέθηκαν από διάφορους ερευνητές

πολυμερές με ομάδες αμινοπροπυλενίου και γλυκόλης	32.43 (3.00)**	1	Senkal et al (2003)
± /1 E /	, , ,	1	

* Ίδια χωρητικότητα μετά από αναγέννηση της ρητίνης,

^ Ανάλογα με το διασταυρωτή που χρησιμοποιείται για πολυμερισμό,

** Μείωση χωρητικότητας με επαναλαμβανόμενους κύκλους αναγέννησης



Σχήμα 3.7: Δομές ρητινών που φαίνονται στον πίνακα 3.1 (Με κόκκινο χρώμα φαίνεται η ομάδα που ροφά το βόριο)

3.4. <u>ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</u>

Μέχρι σήμερα δεν έχει προταθεί κάποια οικονομική μεθοδολογία απομάκρυνσης βορίου από υδατικά συστήματα, η οποία να είναι ευρύτερα αποδεκτή ώστε να έχει πιστοποιηθεί και να μπορεί να χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση του βορίου από το νερό στον επιθυμητό βαθμό (< 0.3 ppm), ώστε αυτό στη συνέχεια να διοχετεύεται για ανθρώπινη κατανάλωση. Ο πρώτος στόχος του παρόντος διδακτορικού είναι η μελέτη διαφόρων τεχνικών για τη σύνθεση υβριδικών πυριτικών υλικών βασισμένων στη μέθοδο sol-gel, ώστε να βρεθεί η καταλληλότερη τεχνική για υλικά τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ροφητές βορίου από υδατικά διαλύματα, αλλά και γενικότερα για υλικά τα οποία να χρησιμοποιούνται σαν ροφητές άλλων ιόντων.

Τα υλικά αυτά θα πρέπει να περιέχουν τους κατάλληλους υποκαταστάτες, οι οποίοι περιέχουν ομάδες που συμπλοκοποιούν αρκετά ισχυρά και εκλεκτικά το βόριο από

το υδατικό διάλυμα ώστε να το απομακρύνουν. Η συμπλοκοποίηση δεν θα πρέπει ωστόσο να είναι υπερβολικά ισχυρή, ώστε το υλικό να μπορεί να αναγεννηθεί. Επιπλέον οι υποκαταστάτες αυτοί πρέπει να είναι σταθεροί στις συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του υλικού, δηλαδή να μην συμμετέχουν στις αντιδράσεις υδρόλυσης των σιλανίων.

Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι υπό τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους (>10 μm) και πορώδη με μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Μέσα στους πόρους και/ή στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού θα βρίσκεται διεσπαρμένος ο υποκαταστάτης, ο οποίος μπορεί να συμπλέξει το βόριο. Επιπλέον ένα καλό ροφητικό υλικό χαρακτηρίζεται από σημαντική ταχύτητα ρόφησης, δηλαδή η μεγαλύτερη ποσότητα ιόντος που μπορεί να ροφηθεί θα πρέπει να προσεγγίζεται σε μερικά λεπτά. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού η τελική εφαρμογή των υλικών αυτών θα είναι σαν πληρωτικά υλικά σε στήλες ρόφησης (σχήμα 3.8).



<u>Σχήμα 3.8</u>: Σχηματικό διάγραμμα στήλης ρόφησης βορίου

Τα υλικά τα οποία περιγράφηκαν πιο πάνω παρασκευάζονται από μη τοξικές πρώτες ύλες, κάτι το οποίο τα καθιστά οικονομικά ως προς τη σύνθεσή τους και φιλικά προς το περιβάλλον. Κατά συνέπεια η επαφή του υλικού με το νερό δεν δημιουργεί κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών, ενώ η ανάκτησή τους μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση αραιού διαλύματος οξέος (στη βάση της απλής ιοντοενελλαγής με πρωτόνια) ή με τη χρήση σακχάρων όπως η D-μανιτόλη, (στη βάση της συμπλοκοποίησης του βορίου από γειτονικές υδροξυομάδες). Το βόριο απομακρύνεται είτε σαν βορικό οξύ (στην περίπτωση χρήσης διαλύματος οξέος), είτε σαν σύμπλοκο βορικών ανιόντων με το σάκχαρο. Το βορικό οξύ ή τα σύμπλοκα λαμβάνονται σαν παραπροϊόντα της διεργασίας. Μια πρώτη εφαρμογή των υλικών αυτών θα μπορούσε να είναι σε βιομηχανικά φίλτρα, ώστε να αντικατασταθεί η δαπανηρή διαδικασία της δεύτερης διέλευσης του αφαλατωμένου νερού από τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης υπό υψηλή πίεση, για να μειωθεί η συγκέντρωσή του στα επιθυμητά επίπεδα. Τα υλικά αυτά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και σε μικρότερα μη βιομηχανικά φίλτρα, για παροχή κατάλληλης ποιότητας νερού άρδευσης ή και πόσιμου νερού, συνεισφέροντας στην καλύτερη αξιοποίηση των υδατίνων πόρων, όπου το νερό έχει υψηλή περιεκτικότητα βορίου και είναι ακατάλληλο για πόση και άρδευση.

3.5. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ

Για τη σύνθεση των υβριδικών πυριτικών υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται για ρόφηση βορίου από υδατικά διαλύματα, έχουν μελετηθεί τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες, οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά πιο κάτω.

3.5.1. Απλός εγκλεισμός συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό sol-gel

Για τη σύνθεση των υλικών αυτών η μήτρα παρασκευάζεται με κλασική αντίδραση sol-gel κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης με τη χρήση τετραμεθοξυσιλανίου (TMOS) ή τετρααιθοξυσιλανίου (TEOS). Κατάλληλα συμπλεκτικά μόρια διαλύονται στο μίγμα της αντίδρασης και εγκλείονται (υπό προϋποθέσεις) στο πήκτωμα. Για αύξηση του πορώδους του υλικού, γίνεται σε κάποιες περιπτώσεις χρήση σιλανίων του τύπου R'Si(OR)₃, στα οποία η ομάδα R' είναι ένας ογκώδης υποκαταστάτης που δεν συμμετέχει στη δημιουργία του πυριτικού πλέγματος. Σαν τέτοιο έχει χρησιμοποιηθεί το μόριο φαινυλτριμεθοξυσιλάνιο (C₆H₅Si(OCH₃)₃, PTMOS).



Σχήμα 3.9: Δομές του πολυμερούς δεξτρίνη και του σακχάρου D-μανιτόλη που εγκλείστηκαν σε πυριτικό υλικό sol-gel

Τα συμπλεκτικά μόρια τα οποία εγκλείστηκαν στο πυριτικό υλικό είναι πολυσακχαρίτες όπως η δεξτράνη (Μ.Β. = 15.000-20000), η δεξτρίνη και η κυτταρίνη και σάκχαρα, όπως η Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη και η D-μανιτόλη (σχήματα 3.4, 3.5 και

3.9), τα οποία περιέχουν μεγάλο αριθμό γειτονικών υδροξυλομάδων που μπορούν να συμπλέξουν το βόριο (σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.10: Εισαγωγή σακχάρου σε πυριτικό υλικό sol-gel με απλό εγκλεισμό

3.5.2. <u>Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκοξυ υποκαταστατών σε</u> <u>πυριτικό υλικό sol-gel</u>

Τα τροποποιημένα πυριτικά υλικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για ρόφηση ανιόντων από υδατικά διαλύματα είναι πολύ λιγότερα από αυτά που ροφούν κατιόντα. Επιπλέον, δεν έχει μέχρι σήμερα συντεθεί κάποιο πυριτικό υλικό για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.3. Στη δεύτερη μεθοδολογία σύνθεσης υλικών χρειάστηκε επομένως να γίνει αρχικά σύνθεση αλκόξυ υποκαταστατών, οι οποίοι περιέχουν αφενός ομάδες υδροξυλίου που μπορούν να συμπλέξουν το βόριο και αφετέρου αλκοξυομάδες που μπορούν να συμπολυμεριστούν με τη μήτρα sol-gel και έτσι να γίνει ομοιοπολική δέσμευση των υποκαταστατών στο πυριτικό υλικό.



<u>Σχήμα 3.11:</u> Δομές υποκαταστατών που έχουν δεσμευτεί ομοιοπολικά σε πυριτικά υλικά sol-gel

Οι υποκαταστάτες αυτοί, οι δομές των οποίων φαίνονται το σχήμα 3.11, έχουν συντεθεί και μελετηθεί (ως προς τη δομή, τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησής τους με βορικά και μεταβαναδικά ανιόντα σε διάφορα pH στο διάλυμα) από την ερευνητική ομάδα Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου [*Evgeniou et al (2005), Ευγενίου (2006)*].

Οι τρεις πρώτοι υποκαταστάτες δίνουν κλειστές δομές, αφού κατά τη σύνθεσή τους οι υδροξυομάδες και το άζωτο, σαν σκληρές βάσεις, ενώνονται με το πυρίτιο, που είναι σκληρό οξύ, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς με αυτό. Ταυτόχρονα δημιουργούνται σταθεροί πενταμελείς και εξαμελείς δακτύλιοι στο μόριο του υποκαταστάτη, ώστε να προκύψει η σταθερότερη δυνατή δομή του συμπλόκου. Απαιτείται επομένως αρχικά η διάνοιξη των δακτυλίων των υποκαταστατών παρουσία οξέος (τριφθοροξικό οξύ, CF₃COOH), πριν γίνει ο συμπολυμερισμός τους με την πυριτική πηγή που δίνει το υλικό. Οι υποκαταστάτες μπορούν να συμπλοκοποιούν σε διαφορετικό βαθμό μεταβαναδικά ή βορικά ανιόντα, ανάλογα με το pH, δίνοντας σύμπλοκα είτε με τις υδροξυομάδες και το άζωτο του υποκαταστάτη είτε στην περίπτωση των μεταβαναδικών βαναδοπυριτικά σύμπλοκα, στα οποία υπάρχουν δεσμοί -Si-O-V- (Κεφάλαιο 7.2.3.3).

Σκοπός είναι να μελετηθεί κατά πόσο οι υποκαταστάτες αυτοί συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο όταν εισαχθούν στο πυριτικό πλέγμα και κατά πόσο αυτοί είναι ικανοί για συμπλοκοποίηση βορικών από υδατικό διάλυμα. Για τη σύνθεση των υλικών ακολουθείται η διαδικασία τόσο της σύνθεσης υλικών απουσία του ιόντος που πρόκειται να δεσμευτεί, όσο και η διαδικασία της μοριακής αποτύπωσης (imprinting) που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της σύνθεσης πυριτικών υλικών για δέσμευση ιόντων από διαλύματα (Κεφάλαιο 2.3), με πιο επιτυχημένη τη δεύτερη διαδικασία. Στη διαδικασία της μοριακής αποτύπωσης (imprinting), αφού γίνει διάνοιξη των δακτυλίων του υποκαταστάτη, γίνεται συμπλοκοποίησή του με μεταβαναδικά ή βορικά ανιόντα με ταυτόχρονη ρύθμιση του pH στο επιθυμητό, ώστε αυτός να μην μπορεί να επιστρέψει στην κλειστή διαμόρφωση. Ακολούθως γίνεται προσθήκη πυριτικής πηγής (τετραμεθοξυσιλανίου, TMOS) και σύνθεση του πυριτικού πλέγματος μέσω συμπολυμερισμού του TMOS με τον υδρολυμένο υποκαταστάτη. Έτσι γίνεται ομοιοπολική δέσμευση του υποκαταστάτη στο πυριτικό υλικό. Ακολούθως γίνεται απομάκρυνση των μεταβαναδικών/βορικών ανιόντων και έτσι το υλικό το οποίο λαμβάνεται περιέχει τις υδροξυομάδες ελέυθερες και στην κατάλληλη διαμόρφωση, ώστε αυτές να είναι σε θέση να συμπλοκοποιούν τα βορικά ανιόντα.



<u>Σχήμα 3.12</u>: Διαδικασία σύνθεσης τροποποιημένων πυριτικών υλικών με τον υποκαταστάτη DEPAMS μέσω συμπλοκοποίησης με μεταβαναδικά ανιόντα

Περισσότερο μελετημένα στο παρόν διδακτορικό είναι τα υλικά τα οποία συντίθενται παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων. Το μεταβαναδικό ανιόν (VO₃⁻ = 1.82 Å) αν και είναι λίγο μικρότερο από το βορικό ανίον (B(OH)₄⁻ = 2.3 Å), δημιουργεί κοιλότητες κατάλληλου μεγέθους στο εσωτερικό της πυριτικής δομής. Τα βορικά ανιόντα μπορούν να ροφηθούν στα κενά που δημιουργούνται από την απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων [*Yizhak (1997)*]. Επιπλέον, τα υλικά τα οποία περιέχουν αρχικά μεταβαναδικά ανιόντα έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι κίτρινα και παρέχουν τη δυνατότητα οπτικού ελέγχου της πλήρους απομάκρυνσης των μεταβαναδικών από το υλικό. Τα μεταβαναδικά ανιόντα απομακρύνονται εύκολα με τη χρήση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο δεν προσβάλλει και δεν αλλοιώνει τη δομή του πυριτικού υλικού. Στο σχήμα 3.12 φαίνεται διαγραμματικά η πορεία σύνθεσης των υλικών αυτών, όπου σαν παράδειγμα λαμβάνεται ο υποκαταστάτης DEPAMS και παρουσιάζεται η συμπλοκοποίηση του με μεταβαναδικά ανιόντα.

3.5.3. Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη πυρίτια

Για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών, τα οποία περιέχουν ομάδες ροφητές βορίου έχουν μελετηθεί οι συνθετικές πορείες οι οποίες αναφέρονται στο κεφάλαιο σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών (Κεφάλαιο 2.3) για σύνθεση υλικών: HMS με χρήση δωδεκυλαμίνης ή οκτυλαμίνης για τη δημιουργία της μήτρας, MCM-41 με χρήση CTAB σαν μήτρα, SBA-15 με χρήση πολυμερούς Pluronic123 ή Pluronic127 σαν μήτρα και MSU με χρήση Triton-X100 σαν μήτρα. Σε κάποιες περιπτώσεις έγινε προσθήκη μεσιτυλενίου για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού.





Παρασκευάστηκαν υλικά και με τις δυο συνθετικές πορείες που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2.3, οι οποίες αφορούν είτε την τροποποίηση του υλικού με το οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της μήτρας, είτε τον κατευθείαν συμπολυμερισμό του οργανοσιλανίου με δομικά σιλάνια παρουσία της μήτρας (σχήμα 3.13)

Βασικό πρόβλημα στη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών μέσω συμπολυμερισμού οργανοσιλανίων με δομικά σιλάνια είναι η απαίτηση για πλήρη απομάκρυνση της μήτρας με ήπιες συνθήκες, ώστε ο υποκαταστάτης που βρίσκεται μέσα στους πόρους να μην καταστραφεί και οι συμπλεκτικές του ομάδες να είναι πλήρως διαθέσιμες για δέσμευση του βορίου από τα υδατικά διαλύματα. Αντιθέτως κατά τη δεύτερη διεργασία σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών, κατά την οποία απομακρύνεται πρώτα τελείως η μήτρα με πύρωση και στη συνέχεια επιχειρείται επιφανειακή τροποποίηση των πόρων μέσω των υδροξυλομάδων που σχηματίζονται, βασικό πρόβλημα είναι η μη ικανοποιητική τροποποίηση του υλικού από τους υποκαταστάτες.

Σαν οργανοσιλάνια χρησιμοποιήθηκαν είτε οι υποκαταστάτες του σχήματος 3.11, μετά από προϋδρόλυσή τους παρουσία τριφθοροξικού οξέος (στην περίπτωση των κλειστων υποκαταστατών) και κατάλληλη ρύθμιση του pH είτε το σιλάνιο (3-γλυκιδοξυπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS). Στη δεύτερη περίπτωση, ο σκοπός είναι η περαιτέρω διάνοιξη των επόξυ δακτυλίων που εισάγονται στο υλικό από το οργανοσιλάνιο και η αντίδρασή τους με Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη, ανάλογα με τη διαδικασία σύνθεσης των πολυμερικών ρητινών που παρουσιάστηκαν πιο πάνω (Κεφάλαιο 3.3) (σχήμα 3.14).



<u>Σχήμα 3.14:</u> Τροποποίηση μεσοπορώδους υλικού το οποίο περιέχει το σιλάνιο GPTMS με ΝμεθυλοD-γλυκαμίνη

Κατά τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών δεν χρησιμοποιηθήκαν μικρές συσκευές εργαστηριακής χρήσης (π.χ. συσκευή reflux για απομάκρυνση της μήτρας ή τροποποίηση του υλικού με τον υποκαταστάτη, όπως αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία), αφού σκοπός είναι η σύνθεση υλικού για βιομηχανική εφαρμογή και επομένως η συνθετική μεθοδολογία θα πρέπει να μπορεί εύκολα να μεταφερθεί σε βιομηχανική κλίμακα.

Το σημαντικότερο σημείο είναι ότι και οι τρεις μεθοδολογίες που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο αυτό είναι γενικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση υλικών, τα οποία μπορούν να δεσμεύουν όχι μόνο βορικά ανιόντα από το υδατικό διάλυμα άλλα οποιοδήποτε ιόν, δεδομένου ότι κάθε φορά χρησιμοποιούνται οι κατάλληλοι υποκαταστάτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. <u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ</u> ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

4.1. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το δεύτερο σκέλος του παρόντος διδακτορικού αποσκοπεί στη σύνθεση και σταθεροποίηση σφαιρικών μονοδιάσπαρτων νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη χρήση μιας ενιαίας μεθόδου σύνθεσης και σταθεροποίησης, η οποία να μπορεί να εφαρμοστεί σε αρκετά διαφορετικά είδη νανοσωματιδίων, και στην εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε πυριτικά υλικά. Η μέθοδος σύνθεσης πρέπει να εγγυάται ότι τα σταθεροποιημένα νανοσωματιδία θα παραμένουν αναλλοίωτα ακόμα και μετά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα σύνθεσης, αφού αυτά, λόγω του μικρού τους μεγέθους, έχουν την τάση να συσσωματιώνονται, κάτι το οποίο επηρεάζει τις ιδιότητές τους. Για τη σταθεροποίηση των σωματιδίων χρησιμοποιούνται σταθεροποιητικά μόρια του τύπου: X(CH₂)_nSi(OCH₃)₃, τα οποία περιέχουν στο ένα τους άκρο τη σταθεροποιητική ομάδα X και στο άλλο τους άκρο μεθοξυπυριτικές ομάδες, που μπορούν να συμπολυμεριστούν με αλκοξυσιλάνια, με σκοπό την εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε πυριτικά υλικά sol-gel.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις εισαγωγής νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε πυριτικό υλικό sol-gel, είτε μέσω ανάμειξης των πρόδρομων μορίων για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων με τα πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση του υλικού είτε με προσθήκη του πρόδρομου μορίου για τη σύνθεση του πυριτικού υλικού σε διάλυμα νανοσωματιδίων που έχουν συντεθεί. Οι περιπτώσεις αυτές αναλύονται στο Κεφάλαιο 4.5. Στο διδακτορικό αυτό η εισαγωγή των νανοσωματιδίων στο πυριτικό υλικό γίνεται αφού τα σωματίδια απομονωθούν από το διάλυμα σύνθεσής τους και διασπαρούν σε μίγμα διαλύτη και πρόδρομου μορίου για τη σύνθεση του πυριτικού υλικού. Τα πυριτικά υλικά αποτρέπουν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων και επιπλέον το πυριτικό υλικό προστατεύει τα σωματίδια από οξειδωτική προσβολή. Σε κάποιες περιπτώσεις το πυριτικό υλικό επηρεάζει το φθορισμό των νανοσωματιδίων ενισχύοντάς τον ή αποσβένοντάς τον [Yang et al (2003), Yang et al (2001), Xiong et al (2004), Chen et al (2004)]. Ο στόχος είναι η ομοιόμορφη διασπορά των σταθεροποιημένων σωματιδίων στο υλικό με όσο το δυνατό ελεγχόμενη απόσταση μεταξύ τους και αποφυγή συσσωμάτωσής τους, ώστε να ληφθεί ομοιογενές υλικό, στο οποίο οι ιδιότητες των σωματιδίων να διατηρούνται.

Με τη μεθοδολογία που αναπτύσσεται στην παρούσα διατριβή μπορούν να εισαχθούν στο πυριτικό υλικό περισσότερα του ενός είδους σωματίδια, τα οποία μπορεί να έχουν οπτικές ιδιότητες σε συνεχόμενα μήκη κύματος. Όταν η περιοχή εκπομπής π.χ. ενός είδους νανοσωματιδίου υπερκαλύπτεται με την περιοχή απορρόφησης ενός άλλου είδους νανοσωματιδίου, είναι πιθανό να προκύψουν υλικά με φθορισμό ρυθμιζόμενο σε πολύ μεγάλες περιοχές μήκους κύματος (cascade effect).



Σχήμα 4.1: Μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας από ένα είδος νανοσωματιδίων σε ένα δεύτερο είδος νανοσωματιδίων, τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα σε πυριτικό υλικό, ώστε να παρατηρηθεί φθορισμός από το δεύτερο είδος νανοσωματιδίου

Για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει τα σωματίδια να έχουν ισχυρό φθορισμό σε συνεχόμενα μήκη κύματος και επιπλέον το πυριτικό υλικό θα πρέπει να είναι αδρανές ως προς το φθορισμό ή, αν αυτό φθορίζει, θα πρέπει ο φθορισμός του να είναι πολύ ασθενέστερος από το φθορισμό των νανοσωματιδίων. Επιπλέον θα πρέπει η μέση απόσταση μεταξύ των διαφορετικών ειδών σωματιδίων να μπορεί να ρυθμίζεται εύκολα και με καλή ακρίβεια από την διαδικασία σύνθεσης του υλικού, ώστε να είναι εφικτή και ελεγχόμενη η μεταφορά ενέργειας μεταξύ των σωματιδίων (σχήμα 4.1).

4.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Την τελευταία εικοσαετία τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιαίτερων οπτικών, καταλυτικών και ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από αυτές των αντίστοιχων μακροσκοπικών υλικών (bulk). Αυτό οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων αυτών (μέχρι 20 nm) και στο μεγάλο ποσοστό επιφανειακών ατόμων. Η μεγάλη αναλογία επιφανειακών ατόμων έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν ασυμπλήρωτοι δεσμοί στην επιφανεία και αρκετές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού. Γενικά, από το μέγεθος των νανοσωματιδίων του, έτσι με μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί αλλαγή στις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού, κάτι το οποίο παρέχει μια πληθώρα εφαρμογών σε διάφορα πεδία όπως στην ηλεκτρονική, οπτική, κατάλυση κ.λ.π.

4.2.1. Δομή ενεργειακών σταθμών μακροσκοπικων υλικων (bulk)

[Pankove (1971), Fox (2001), Murphy et al (2002)]

Πρότου γίνει αναφορά στις ιδιότητες των νανοσματιδίων ημιαγωγών, θα περιγραφεί σε συντομία η δομή των ενεργειακών σταθμών των μακροσκοπικών ημιαγωγών (bulk), καθώς στη βάση αυτή καθορίζεται και η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Στα μακροσκοπικά υλικά ο μεγάλος αριθμός ατόμων, των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις αλληλεπικαλύπτονται, δημιουργεί μια ομάδα μοριακών τροχιακών με παραπλήσιες ενέργειες που σχηματίζουν μια πρακτικά συνεχόμενη ενεργειακή ζώνη. Κάθε νέο άτομο το οποίο προστίθεται στο υλικό προσφέρει ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό τροχιακό. Τα δεσμικά τροχιακά, βρίσκονται χαμηλότερα σε ενέργεια και δημιουργούν τη ζώνη σθένους, ενώ τα αντιδεσμικά τροχιακά βρίσκονται ψηλότερα σε ενέργεια και δημιουργούν τη ζώνη αγωγιμότητας. Οι δυο ζώνες είναι διαχωρισμένες μεταξύ τους και η μεταξύ τους ενεργειακή απόσταση ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (E_a), η τιμή του οποίου είναι χαρακτηριστική του είδους του ημιαγωγού. Χαρακτηριστικές τιμές ενεργειακού χάσματος για ημιαγωγούς είναι 0.3-3.8 eV. Για τα σουλφίδια ή τα οξείδια το ενεργειακό χάσμα μειώνεται όσο προχωρούμε προς τα κάτω σε μια στήλη του περιοδικού πίνακα (Για παράδειγμα ο ZnS (3.6 -3.8 eV) έχει μεγαλύτερη τιμή ενεργειακού χάσματος από το CdS (2.53 eV)).

Στη θεμελιώδη κατάσταση σε χαμηλή θερμοκρασία η ζώνη σθένους είναι γεμάτη με ηλεκτρόνια, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας δεν περιέχει καθόλου ηλεκτρόνια. Σε ψηλότερες θερμοκρασίες τα ηλεκτρόνια αποκτούν αρκετή θερμική ενέργεια και μεταφέρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με την ταυτόχρονη δημιουργία οπών στη ζώνη σθένους. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι οπές συζεύγνυνται μεταξύ τους και δημιουργούν τα δεσμευμένα ζεύγη ηλεκτρονίου/οπής, τα οποία βρίσκονται απεντοπισμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα και παρουσιάζουν συγκαλυμμένες αλληλεπιδράσεις Coulomb (screened coulombic interaction). Το δεσμευμένο ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής είναι γνωστό σαν εξιτόνιο Wannier και η ακτίνα του (απόσταση ηλεκτρονίου-οπής) (ακτίνα Bohr, a_B) δίνεται από τη σχέση 4.1:

$$a_{B} = \frac{h^{2} \varepsilon}{e^{2}} \left(\frac{1}{m_{e}^{*}} + \frac{1}{m_{h}^{*}} \right) = \frac{h^{2} \varepsilon}{e^{2} \mu}$$
(4.1)

όπου: ε: είναι η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, e: το φορτίο του ηλεκτρονίου και m_e^* και m_h^* οι ανηγμένες μάζες του ηλεκτρονίου και της οπής αντίστοιχα. Στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί φαίνονται οι ακτίνες Bohr, καθώς επίσης και οι τιμές m_e^* , m_h^* και E_g για διάφορους ημιαγωγούς.

<u>Σωματίδιο</u>	<u>Ενεργειακό χάσμα</u> μακροσκοπικού υλικού (E _g (eV))	<u>Ακτίνα Bohr</u> <u>εξιτονίου (nm)</u>	<u>m</u> e [*]	<u>m</u> h [*]
CdS (βουρτσίτης)	2.53	2.5-3	0.17	0.8
PbS (γαληνίτης)	0.37	18	0.1	0.1
ZnS (βουρτσίτης)	3.8	2.5	0.28	0.5 ⊥, >1//*
ZnS (σφαλερίτης)	3.6	2.5	0.39	0.57
ZnO (βουρτσίτης)	3.3	1.8	0.28	0.59^
TiO₂ (ανατάση)	3.2	0.75-1.9	µ≈1**	
TiO₂ (ρουτίλιο)	3.0	0.75-1.9	µ≈20**	
CdTe (σφαλερίτης)	1.5	7	0.14	0.35

<u>Πίνακας 4.1:</u> Τιμές ακτίνων Bohr, ενεργειακού χάσματος και ανηγμένων μαζών διαφόρων ημιαγωγών [Trindade et al (2001), Weast (1973-1974)]

CdSe	1 74	F	0.12	0.6
(βουρτσίτης)	1.74	5	0.15	0.0

* Στο ZnS η m* είναι διαφορετική ανάλογα με την κατεύθυνση (x,y,z) του κρυσταλλικού πλέγματος στο οποίο υπολογίζεται. Το // αναφέρεται στις κατευθύνσεις x και y, ενώ το ⊥ στην κατεύθυνση z.

^ Gu et al (2004), ** Tang et al (1994)

Τα ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας καθορίζουν τις ιδιότητες του ημιαγωγού. Στο μοντέλο του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου, τα εν λόγω ηλεκτρόνια ελευθερώνονται από τα άτομα, αφήνοντας πίσω τους θετικά φορτισμένες οπές, και κινούνται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η διαφορά των ηλεκτρονίων αυτών από τα τελείως ελεύθερα ηλεκτρόνια στο κενό είναι ότι η μάζα τους είναι η ανηγμένη μάζα m_e^{*}, που είναι διαφορετική από τη μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου m₀.

Η κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων και οπών στο κρυσταλλικό πλέγμα (μοντέλο του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου) δίνεται από τη σχέση 4.2: $E = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\eta^2 k^2}{2m^*}$, όπου p=h/λ_e= ηk , k=2π/ λ_e, η=h/2π, p: στροφορμή του ηλεκτρονίου, h : σταθερά του Planck και λ_e: μήκος De Broglie του ηλεκτρονίου. Λαμβάνοντας σαν σημείο μηδενισμού της ενέργειας την ανώτατη ενέργεια στη ζώνη σθένους, παρατηρούμε ότι για τις θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους ισχύει η σχέση 4.3 (α): $E(\sigma) = -\frac{h^2 k^2}{2m_h^*}$, ενώ για τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ισχύει η σχέση 4.3 (β):

 $E(\alpha) = E_g + \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*}$ Από τη σχέση 4.2 φαίνεται πως η μορφή των ενεργειακών σταθμών του ημιαγωγού σε σχέση με τον κυματαριθμό των ηλεκτρονίων είναι παραβολική (μοντέλο ανηγμένων μαζών) (σχήμα 4.2). Η ζώνη αγωγιμότητας έχει αντίστροφη καμπυλότητα από τη ζώνη σθένους και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πρώτη σχετίζεται με την κίνηση των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων και η δεύτερη με την κίνηση των θετικά φορτισμένων οπών, κάτι το οποίο φαίνεται και από τις σχέσεις 4.3 (α) και (β) που δίνουν τις κινητικές ενέργειες της οπής και του ηλεκτρονίου αντίστοιχα (Η πρώτη έχει μέγιστο, ενώ η δεύτερη ελάχιστο).

Οι ανηγμένες μάζες του ηλεκτρονίου και της οπής ορίζονται από την καμπυλότητα του διαγράμματος E-k σύμφωνα με τη σχέση 4.4: m*=h² $\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)^{-1}$. Οι ανηγμένες μάζες είναι επομένως παράμετροι, οι οποίες σχετίζονται με την ενεργειακή δομή, της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας και αντανακλούν το δυναμικό αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με τις οπές. Είναι διαφορετικές για κάθε ημιαγωγό και επιπλέον για τον ίδιο ημιαγωγό διαφέρουν ανάλογα με την κρυσταλλική δομή αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού (π.χ. ο ZnS έχει διαφορετικές ανηγμένες μάζες m_h* και m_e* στη δομή του βουρτσίτη και του γαληνίτη). Για πολύ μικρά σωματίδια (πολύ μικρότερα από την ακτίνα Bohr του εξιτονίου στο υλικό) οι ανηγμένες μάζες αυξάνονται, καθώς όλο και λιγότερα άτομα συμμετέχουν στη δημιουργία του σωματιδίου και το ενεργειακό διάγραμμα Ε-k τροποποιείται σημαντικά.





Αν το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται στο κέντρο της ζώνης Brillouin (σημείο Γ, (0,0,0)) τότε ο ημιαγωγός λέγεται άμεσος (direct) (σχήμα 4.2 (α)). Σε αυτή την περίπτωση η μετάπτωση με την χαμηλότερη ενέργεια (δηλαδή αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα (E_g)), γίνεται μέσω απορρόφησης ενός φωτονίου το οποίο έχει την κατάλληλη ενέργεια, έτσι δεν περιλαμβάνει αλλαγή στον κυματαριθμό των ηλεκτρονίων (k) και είναι επιτρεπτή.

Αν το μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας δεν βρίσκεται στο κέντρο της ζώνης Brillouin τότε ο ημιαγωγός λέγεται έμμεσος (indirect) (σχήμα 4.2 (β)). Σε αυτή την περίπτωση

η μετάπτωση με την χαμηλότερη ενέργεια περιλαμβάνει αλλαγή στον κυματαριθμό των ηλεκτρονίων (k) (Δk≠0) και γίνεται μέσω μιας διπλής διεργασίας, η οποία περιλάμβάνει τόσο τη συμμετοχή φωτονίου όσο και τη συμμετοχή φωνονίου (q). Τα φωνόνια είναι οι δονητικές καταστάσεις των ατομών του κρυστάλλου και έχουν συχνότητες στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Ανάλογα με τη μετάπτωση συμμετέχουν εκείνα τα φωνόνια που επιτρέπουν να γίνει η κατάλληλη αλλαγή στον κυματαριθμό των ηλεκτρονίων και αυτά μπορούν είτε να απορροφώνται είτε να εκπέμπονται.

Άπό τα πιο πάνω είναι φανερό ότι η θεμελιώδης απορρόφηση στους άμεσους ημιαγωγούς γίνεται πιο εύκολα (εμπλοκή φωτονίου μόνο) και παρουσιάζει μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης σε σχέση με τους έμμεσους (εμπλοκή φωτονίου και φωνονίου, κάτι το οποίο θα εξηγηθεί αναλυτικότερα πιο κάτω. Γενικά τα πιο ιοντικά στερεά, τείνουν να είναι άμεσοι ημιαγωγοί (π.χ. CdS, ZnS, PbS, CdTe, PbSe, ZnO κ.λπ.), ενώ τα λιγότερο ιοντικά τείνουν να είναι έμμεσοι (π.χ. TiO₂, GaP, AIP κ.λ.π).

4.2.2. <u>Φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού (quantum size effect)</u>

[Wang et al (1991), Trindade et al (2001), Murphy et al (2002), Yoffe (1993)]

Τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών έχουν φυσικές και χημικές διότητες οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από αυτές των μακροσκοπικών υλικών καθώς επίσης και από αυτές των ατόμων ή των μορίων που έχουν την ίδια χημική σύσταση με τα νανοσωματίδια. Η δημιουργία των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας που περιγράφηκε προηγουμένως για τα μακροσκοπικά υλικά παρατηρείται και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Σε αυτή όμως την περίπτωση δεν δημιουργούνται συνεχόμενες ζώνες ενέργειας, αλλά λόγω του μικρότερου αριθμού ατόμων, τα δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά που δημιουργούνται, και συμμετέχουν στη δημιουργία της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα, δεν αλληλεπικαλύπτονται αλλά παραμένουν σαν διακριτά επίπεδα ενέργειας. Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού καθορίζεται από το ψηλότερο σε ενέργεια κατειλημμένο με ηλεκτρόνια τροχιακό, που βρίσκεται συνήθως στη ζώνη σθένους (HOMO) και το χαμηλότερο σε ενέργεια κενό τροχιακό, το οποίο βρίσκεται συνήθως στη ζώνη αγωγιμότητας (LUMO) (σχήμα 4.3).

Στα νανοσωματίδια των ημιαγωγών ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων περιορίζεται από το μέγεθός τους. Το σύστημα αυτό μπορεί να περιγράφει σαν ένα τρισδιάστατο πηγάδι δυναμικού με διάμετρο d, η οποία αντιστοιχεί στη διάμετρο του νανοσωματιδίου. Το βάθος του πηγαδιού, σε αντίθεση με τα μακροσκοπικά υλικά, είναι πεπερασμένο και το δυναμικό είναι μηδέν στο εσωτερικό του πηγαδιού και άπειρο στα τοιχώματά του. Ο χωρικός περιορισμός στην κίνηση των ηλεκτρονίων έχει σαν αποτέλεσμα να παρατηρούνται διακριτοί κυματαριθμοί k_x, k_y, k_z και έτσι λαμβάνονται διακριτά επίπεδα ενέργειας.



μακροσκοπικου ημιαγωγού (2το σχημα φαινεται ο οιαχωρισμος της ζωνης σθενούς σε επίπεδα ενέργειας για το κβαντικό σωματίδιο. Αντίστοιχος διαχωρισμός γίνεται και στη ζώνη αγωγιμότητας)

Τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών αποτελούνται μόνο από μερικές εκατοντάδες μέχρι δεκάδες χιλιάδες άτομα ή μόρια και έτσι το μεγαλύτερο ποσοστό των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνειά τους. Λόγω του μεγάλου ποσοστού επιφανειακών ατόμων στα σωματίδια αυτά, υπάρχουν αρκετοί ασυμπλήρωτοι δεσμοί στην επιφάνειά τους, δηλαδή αρκετές επιφανειακές ατέλειες. Οι ατέλειες αυτές δημιουργούν ενεργειακές στάθμες οι οποίες εμφανίζονται μέσα στο μακροσκοπικό ενεργειακό χάσμα κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή τη ζώνη σθένους. Με μείωση του μεγέθους του ημιαγωγόυ παρατηρείται αύξηση των ατελειών και άρα αύξηση των ενεργειακών στα ενεργειακό χάσμα. Οι στάθμες αυτές δρουν συνήθως σαν παγίδες, δηλαδή σαν κέντρα επανασύζευξης εξιτονίων: πρώτα παγιδεύεται το ηλεκτρόνιο ή η οπή και στη συνέχεια γίνεται επανασύζευξη με το άλλο φορτισμένο είδος (οπή/ηλεκτρόνιο) με

εκπομπή ή όχι ακτινοβολίας. Ανάλογα με την θέση τους μέσα στο ενεργειακό χάσμα οι στάθμες αυτές χαρακτηρίζονται σαν βαθιές ή αβαθείς παγίδες (σχήμα 4.3).

Καθώς το μέγεθος του σωματιδίου ημιαγωγού μειώνεται και η ακτίνα Bohr του εξιτονίου γίνεται συγκρίσιμη με την ακτίνα του σωματιδίου, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι οπές πλησιάζουν περισσότερο σε σχέση με τους ημιαγωγούς μεγάλου μεγέθους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ισχυρότερες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ τους. Αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη κινητική ενέργεια για τα ηλεκτρόνια και τις οπές, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου. Επιπλέον οι ενεργειακές στάθμες στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας παύουν να εμφανίζονται σαν μια ενιαία ζώνη, αλλά γίνονται διακριτές στάθμες και έτσι τα νανοσωματίδια επιδεικνύουν ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ των ατόμων ή μορίων, τα οποία έχουν διαχωρισμένες ενεργειακές στάθμες, και των ημιαγωγών μεγαλύτερου μεγέθους, οι οποίοι έχουν συνεχόμενες ενεργειακές ζώνες.

Παράλληλα με τη μετακίνηση της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας και το διαχωρισμό τους σε διακριτές ενεργειακές στάθμες με μείωση του μεγέθους του ημιαγωγού, παρατηρείται και μετακίνηση των ενεργειακών παγίδων οι οποίες βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Η επίδραση αυτή είναι ισχυρότερη για τις αβαθείς παγίδες, των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις αρχίζουν να αλληλεπιδρούν εντονότερα με τις κυματοσυναρτήσεις της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας για μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων. Οι βαθιές παγίδες επηρεάζονται λιγότερο και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης μεταξύ των δυο ειδών παγίδων, κάτι το οποίο επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων και ιδιαίτερα τα φάσματα φθορισμού τους όπως θα αναφερθεί πιο κάτω.

Έχει βρεθεί ότι για σφαιρικό σωματίδιο, όταν η ακτίνα του σωματιδίου (R) είναι μεταξύ της ακτίνας Bohr (a_B) και της βασικής διάστασης της κρυσταλλικής κυψελίδας (L) (L<<R≤ a_B), τότε οι ιδιότητες του σωματιδίου είναι μεταξύ των ημιαγωγών μεγάλου μεγέθους και των ατόμων ή μορίων. Θεωρώντας ότι η ζώνη της ενέργειας έχει σχήμα παραβολικό κοντά στο ενεργειακό χάσμα (σχήμα 4.3) έχει προταθεί το μοντέλο ανηγμένων μαζών (effective mass approximation) το οποίο σχετίζει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το μέγεθός του για μικρά σφαιρικά σωματίδια (R≈ a_B), στα οποία οι ανηγμένες μάζες (m_e*,m_h*) και η διηλεκτρική σταθερά (ε) του σωματιδίου παραμένουν σταθερά με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου. Από το εν λόγω μοντέλο προκύπτει η σχέση 4.5 για την ενέργεια της πρώτης διεγερμένης

ηλεκτρονικής στάθμης 1s: $E(R) = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^* \text{ (σχέση 4.5),}$

όπου: $E_{Ry}^{*} = \frac{e^4}{2\epsilon^2 h^2 (m_e^{-1} + m_h^{-1})}$ (σχέση 4.6), (E(R)) είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με ακτίνα R και E_g είναι το ενεργειακό χάσμα μακροσκοπικού κρυστάλλου του ημιαγωγού.

Ο δεύτερος όρος της σχέσης 4.5, που είναι ανάλογος του 1/R², περιγράφει την αύξηση της ενέργειας της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονικής στάθμης λόγω περιοριστικών παραγόντων στο χώρο κίνησης του εξιτονίου από το διαχωρισμό των ενεργειακών σταθμών (κβάντωση των ενεργειακών σταθμών) (quantum localization of energy). Πρόκειται για όρο που αποδίδει την κινητική ενέργεια του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής όπως προβλέπεται από το μοντέλο του σωματιδίου σε κουτί. Στην περίπτωση αυτή το κουτί λαμβάνεται σαν σφαίρα με ακτίνα R. Ο τρίτος όρος της σχέσης 4.5, που είναι ανάλογος του 1/R, περιγράφει τη συνεισφορά των ηλεκτροστατικών έλξεων Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής. Ο τέταρτος όρος της σχέσης οφείλεται στη χωρική συσχέτιση μεταξύ δυο γειτονικών φορτίων ηλεκτρονίου/οπής και λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι η θέση του ενός καθορίζεται από τη θέση του άλλου (spatial correlation effects). Ο όρος αυτός έχει συνήθως πολύ μικρή επίδραση στην ενέργεια, μπορεί όμως να γίνει σημαντικός σε ημιαγωγούς που έχουν μικρή διηλεκτρική σταθερά (ε).

Αν η ακτίνα του σωματιδίου γίνει πολύ μικρότερη από την ακτίνα του εξιτονίου (R<<a_B) τότε οι ανηγμένες μάζες ηλεκτρονίου και οπής (m_e*,m_h*) και η διηλεκτρική σταθερά (ε) του σωματιδίου μεταβάλλονται με το μέγεθος του σωματιδίου και η σχέση της ενέργειας με το διάνυσμα της στροφορμής k αρχίζει να αποκλίνει από την παραβολή. Έτσι το μοντέλο ανηγμένων μαζών δεν μπορεί πλέον να εξηγήσει τα πειραματικά αποτελέσματα και θα πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως η σύζευξη των ηλεκτρονιακών σταθμών και η επίδραση της επιφάνειας. Διάφορες τροποποιήσεις του μοντέλου των ανηγμένων μαζών ώστε αυτό να συμφωνεί καλύτερα με τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν γίνει από διάφορες ερευνητικές ομάδες [Weller et al (1986), Wang et al (1990), Wang et al (1987) A, Franceschetti et al (2000), Banyai et al (1992)].

Γενικά το μοντέλο ανηγμένων μαζών δίνει ικανοποιητική προσέγγιση για τη συσχέτιση του ενεργειακού χάσματος ενός νανοσωματιδίου ημιαγωγού με την ακτίνα

του, αφού σε πολλές περιπτώσεις οι πιο σημαντικοί όροι της σχέσης 4.5 είναι ο πρώτος όρος (ενεργειακό χάσμα ημιαγωγού μεγάλου μεγέθους, E_g) και ο δεύτερος όρος (κινητικής ενέργειας).

4.2.3. Οπτικές ιδιότητες νανοσωματιδίων ημιαγωγών

Λόγω του κβαντικού φαινομένου που παρουσιάζεται στα νανοσωματίδια των ημιαγωγών και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού χάσματος και το διαχωρισμό των ενεργειακών σταθμών σε διακριτά επίπεδα ενέργειας, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν οπτικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των ημιαγωγών μεγάλου μεγέθους. Γενικά τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών παρουσιάζουν φάσματα απορρόφησης και φθορισμού, τα οποία είναι μετατοπισμένα σε μικρότερα μήκη κύματος (μεγαλύτερες ενέργειες): όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο τόσο περισσότερο μετακινείται το φάσμα σε μικρότερα μήκη κύματος.

Πιο κάτω θα συζητηθούν οι ιδιότητες απορρόφησης και φθορισμού νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε σχέση με αυτές των μακροσκοπικών υλικών.

4.2.3.1 Φάσματα απορρόφησης

[Pankove (1971), Fox (2001), Trindade et al (2001), Steigerwald et al (1990), Alivisatos (1996)]

Όταν το σωματίδιο ημιαγωγού αποροφήσει φωτόνιο με ενέργεια hv≥E_g τότε μπορεί να γίνει μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με παράλληλη δημιουργία οπής στη ζώνη σθένους. Όταν η απορρόφηση γίνεται σε μακροσκοπικά υλικά, τότε παρατηρείται μια ευρεία ταινία απορρόφησης ή μια συνεχής αύξηση της απορρόφησης, που οφείλεται στο γεγονός ότι στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους οι ενεργειακές στάθμες είναι συνεχόμενες.

Για να είναι μια μετάπτωση επιτρεπτή, θα πρέπει: (α) η ενέργεια του προσπίπτωντος φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (hv≥E_g) και (β) ο κυματαριθμός k να διατηρείται κατά τη μετάπτωση. Ο συντελεστής απορρόφησης (α(hv)) για μια συγκεκριμένη μετάπτωση εξαρτάται από την πιθανότητα να γίνει η μετάπτωση (P_{if}), την πυκνότητα φορτίου των αρχικών ενεργειακών σταθμών στη ζώνη σθενους (n_i) και τη διαθεσιμότητα των τελικών ενεργειακών σταθμών στη ζώνη αγωγιμότητας (n_f). Επιπλέον θα πρέπει να αθροιστούν όλες οι πιθανές μεταπτώσεις οι οποίες έχουν ενεργειακή διαφορά ίση με

hv ή μεγαλύτερη. Έτσι: $\alpha(hv) = A \sum P_{if}n_{i}n_{f}$. Ο συντελεστής απορρόφησης σε άμεσους ημιαγωγούς, για επιτρεπτές μεταπτώσεις, σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα (E_g) με την σχέση 4.7: $\alpha(hv) = A (hv - E_{g})^{\frac{1}{2}}$, όπου Α είναι σταθερά η οποία είναι διαφορετική ανάλογα με το είδος του ημιαγωγού και σχετίζεται με τις ανηγμένες μάζες οπής και ηλεκτρονίου (m_e*,m_h*) [*Pankove (1971)*].

Για απορροφήσεις στις οποίες Δk=0, ο συντελεστής απορρόφησης είναι μεγάλος. Τέτοιες παρατηρούνται στους άμεσους ημιαγωγούς, όπου τα τροχιακά HOMO και LUMO είναι στην ίδια φάση και έτσι η μετάπτωση είναι επιτρεπτή. Αν τα τροχιακά HOMO και LUMO δεν βρίσκονται στην ίδια φάση τότε Δk≠0 και η μετάπτωση δεν είναι επιτρεπτή. Τέτοιες μεταπτώσεις παρατηρούνται σε έμμεσους ημιαγωγούς, στους οποίους οι συντελεστές απορρόφησης είναι αρκετά μικρότεροι.

Για να γίνει επιτρεπτή μια μετάπτωση με Δk≠0 θα πρέπει παράλληλα με την απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίου να γίνει απορρόφηση ή εκπομπή ενός φωνονίου (q) ώστε να διατηρηθεί ο κυματαριθμός του ηλεκτρονίου. Έτσι στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής απορρόφησης α(hv) είναι ανάλογος και με την πιθανότητα αλληλεπίδρασης με φωνόνια ενέργειας E_p. Η σχέση η οποία δίνει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (E_g) με το συντελεστή απορρόφησης στους έμμεσους

ημιαγωγούς διαμορφώνεται ως εξής: $\alpha_a(hv) = \frac{A(hv - E_g + E_p)^2}{exp\frac{E_p}{kT} - 1}$ (σχέση 4.8), όταν η

μετάπτωση περιλαμβάνει απορρόφηση φωνονίου και για hv>Eg-Ep, όπου Ep είναι η ενέργεια του φωνονίου. Ενώ όταν η μετάπτωση περιλαμβάνει εκπομπή φωνονίου η

σχέση διαμορφώνεται ως εξής:
$$\alpha_{e}(hv) = \frac{A(hv - E_{g} - E_{p})^{2}}{1 - exp(-\frac{E_{p}}{kT})^{2}}$$
 (σχέση 4.9) για hv>E_g+E_p.

Όταν hv>E_g+E_p μπορεί να παρατηρηθεί τόσο απορρόφηση όσο και εκπομπή φωνονίου κατά τη μετάπτωση και έτσι ο συντελεστής απορρόφησης σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τη σχέση: α(hv)= α_a(hv)+ α_e(hv).

Στους έμμεσους ημιαγωγούς μπορούν ωστόσο να παρατηρηθούν και μεταπτώσεις στις οποίες Δk=0 σε μεγαλύτερες συχνότητες φωτονίων (σχήμα 4.4). Σε τέτοιες μεταπτώσεις οι συντελεστές απορρόφησης είναι πολύ μεγαλύτεροι από αυτούς που προκύπτουν κατά την έμμεση μετάπτωση του ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα με την

περίπτωση των μακροσκοπικών υλικών, όπου η απορρόφηση εμφανίζεται σαν μια ευρεία κορυφή, όταν η απορρόφηση γίνεται σε νανοσωματίδια ημιαγωγών με μικρή διασπορά μεγεθών, τότε στο φάσμα απορρόφησης εμφανίζονται διακριτές κορυφές απορρόφησης, η θέση των οποίων στο φάσμα εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων



Σχήμα 4.4: Άμεση και έμμεση απορρόφηση σε έμμεσο ημιαγωγό: **(1)** έμμεση απορρόφηση με ταυτόχρονη απορρόφηση φωτονίου (hv1) (μπλε βέλος) και φωνονίου (q)(κόκκινο βέλος), **(2)** άμεση απορρόφηση φωτονίου σε έμμεσο ημιαγωγό (hv2 και hv3)(πράσινο τόξο)

Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στη θεμελιώδη απορρόφηση, η οποία οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή η κορυφή, αν είναι διακριτή, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος του νανοσωματιδίου. Η μέθοδος αυτή για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος είναι πολλές φορές ανακριβής, ειδικά όταν η εν λόγω κορυφή δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής και εμφανίζονται επιπρόσθετες κορυφές κοντά σε αυτή από μεταπτώσεις που αντιστοιχούν σε ενέργειες κοντά στο ενεργειακό χάσμα.

Ο υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος νανοσωματιδίων ημιαγωγών (E(R)) μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του φάσματος απορρόφησης, αν αυτό μετατραπεί σε φάσμα (ahv)^x=f(hv) (όπου χ:2 για άμεσες μεταπτώσεις και 1/2 για έμμεσες) το οποίο έχει τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 5.5 σε μικρές τιμές (ahv)^x. Στους άμεσους ημιαγωγούς η αποτέμνουσα του ευθύγραμμου τμήματος στον άξονα των Χ δίνει κατευθείαν το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (σχήμα 4.5). Στη συνέχεια με χρήση της σχέσης 4.5 μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση η ακτίνα του νανοσωματιδίου (R).



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα (Ahv)²=f(hv) για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος (E(R)) σε άμεσο ημιαγωγό (Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται ο υπολογισμός του E(R))

4.2.3.2 Φάσματα φθορισμού

[Fox (2001), Murphy et al (2002), Alivisatos (1996)]

Ο φθορισμός περιλαμβάνει την επανασύζευξη οπής/ηλεκτρονίου μέσω επαναφοράς του ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου. Ενώ η διεργασία της απορρόφησης περιλαμβάνει όλες τις μεταπτώσεις ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη δημιουργία οπής σε αυτή, στη διεργασία του φθορισμού δεν συμμετέχουν όλες οι δυνατές ενεργειακές μεταπτώσεις, αφού σε πολλές περιπτώσεις οι μεταπτώσεις που γίνονται δεν οδηγούν σε εκπομπή φωτονίου, αλλά γίνονται με εκπομπή θερμικής ενέργειας. Έτσι τα φάσματα απορρόφησης είναι γενικά πιο πλατειά και με λιγότερη δομή σε σχέση με τα φάσματα φθορισμού.

Γενικά για να παρατηρηθεί φθορισμός σε κάποιο σύστημα, θα πρέπει το σύστημα να μη βρίσκεται σε ισορροπία. Αυτό απαιτεί να γίνει κάποια μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δηλαδή θα πρέπει να προηγηθεί η διέγερση του συστήματος. Αν γίνει διέγερση με απορρόφηση φωτονίου (που είναι και η πιο συχνή περίπτωση) παρατηρείται ο φωτοφθορισμός. Ο ημιαγωγός αρχικά βομβαρδίζεται με φωτόνια κατάλληλης συχνότητας. Ανάλογα με τη συχνότητα του φωτονίου το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφέρεται αρχικά σε ενέργεια πιο ψηλή από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Τόσο τα ηλεκτρόνια, τα οποία μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, όσο και οι οπές, οι οποίες δημιουργούνται στη ζώνη σθένους, δεν παραμένουν εκεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά μεταφέρονται στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και στο μέγιστο της ζώνης σθένους αντίστοιχα, εκπέμποντας φωνόνια κατάλληλης ενέργειας και ορμής.

Στη συνέχεια γίνεται επανασύζευξη των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με τις οπές της ζώνης σθένους. Αν η επανασύζευξη αυτή συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου τότε παρατηρείται φθορισμός, διαφορετικά η επανασύζευξη γίνεται μόνο με εκπομπή θερμότητας (σχήμα 4.6). Όπως και στην περίπτωση της απορρόφησης, όταν ο ημιαγωγός είναι άμεσος η επανασύζευξη δεν προϋποθέτει την εκπομπή φωνονίου ώστε να διατηρηθεί ο κυματαριθμός του ηλεκτρονίου. Στους έμμεσους ημιαγωγούς η επανασύζευξη ηλεκτρονίου/οπής απαιτεί τη συμμετοχή φωτονίου και φωνονίου. Όπως και στην απορρόφηση, ο συντελεστής φθορισμού (που είναι ανάλογος με το συντελεστή απορρόφησης) είναι μικρότερος στην περίπτωση των έμμεσων ημιαγωγών σε σχέση με τους άμεσους, αφού περιλαμβάνει την εμπλοκή φωνονίων.

Το είδος φθορισμού το οποίο περιγράφηκε πιο πάνω αντιστοιχεί στο θεμελιώδη φθορισμό, ο οποίος οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και συμβαίνει σε χρονική κλίμακα ps μέχρι ns. Στα νανοσωματίδια των ημιαγωγών ωστόσο, ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας υπάρχουν, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ενεργειακές στάθμες, οι οποίες οφείλονται κυρίως σε ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού ή σε επιφανειακές ατέλειες ή ακόμα σε επιπλέον άτομα τα οποία μπορούν να βρίσκονται στη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος (interstitials). Οι στάθμες αυτές ονομάζονται παγίδες (βαθίες ή αβαθείς ανάλογα με τη θέση τους στο ενεργειακό χάσμα) και συμμετέχουν στη διαδικασία του φθορισμόυ ενισχύοντας ή αποσβένοντας τον.

Οι ενεργειακές αυτές παγίδες δεσμεύουν συνήθως ένα συγκεκριμένο φορτισμένο είδος (ηλεκτρόνιο ή οπή) και στη συνέχεια συντελούν στο να γίνει επανασύζευξη με φορτισμένο είδος αντίθετου φορτίου. Η επανασύζευξη αυτή μπορεί να γίνει με εκπομπή φωτονίου (φθορισμός) ή εκπομπή θερμικής ενέργειας, ανάλογα με τον χρόνο χαλάρωσης του φορτισμένου είδους στη στάθμη. Μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης οδηγούν συνήθως σε επανασύζευξη ηλεκτρονίου/οπής με θερμική ενέργεια. Ο φθορισμός που προέρχεται από επανασύζευξη ηλεκτρονίου/οπής είναι γνωστός σαν φθορισμός από παγίδες (trap fluorescence) ή φθορισμός από ατέλειες (defect fluorescence) και συμβαίνει σε χρονική κλίμακα από ns μέχρι με (σχήμα 4.6)



Σχήμα 4.6: Σχηματικό διάγραμμα ειδών φθορισμού σε άμεσο ημιαγωγό: (1) απορρόφηση ενέργειας, (2 (α)) θεμελιώδης φθορισμός, (2(β)) φθορισμός από ατέλειες, (3) μεταφορά ηλεκτρονίων με εκπομπή θερμότητας

Έχει βρεθεί ότι η ένταση του φθορισμού, ο οποίος προέρχεται από επιφανειακές ατέλειες, είναι ψηλότερη από αυτή που προέρχεται από το θεμελιώδη φθορισμό. Αυτό οφείλεται: (α) στο χρόνο αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας σε βαθιές παγίδες κάτω από αυτή (fs μέχρι ps) με απελευθέρωση θερμικής ενέργειας. Στη συνέχεια μπορεί να παρατηρηθεί φθορισμός από τη συγκεκριμένη παγίδα σε άλλη χαμηλότερης ενέργειας ή στη ζώνη σθένους [*Kaschke et al (1990), Ernsting et al (1990), Zhang (1997) B*]. Αντίθετα ο θεμελιώδης φθορισμός (ζώνη αγωγιμότητας \rightarrow ζώνη σθένους) συμβαίνει σε μεγαλύτερη χρονική κλίμακα (ps μέχρι ns). (β) Πολλές φορές, λόγω της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με φωνόνια (όπως συμβαίνει συχνά με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου), δεν παρατηρείται θεμελιώδης φθορισμός, αλλά αυτός μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος και αλληλεπικαλύπτεται με το φθορισμό που προκύπτει από επιφανειακές ατέλειες [*Hoheisel et al (1994)*].

Για να μειωθούν οι επιφανειακές ατέλειες γίνεται έλεγχος είτε των συνθηκών που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση των ημιαγωγών, ώστε να προκύψουν όσο γίνεται τελειότεροι κρύσταλλοι, είτε χρησιμοποιούνται διάφορα μόρια τα οποία έχουν συνάφεια με την επιφάνεια του σωματιδίου και αλληλεπιδρούν με αυτή, μειώνοντας τον αριθμό των ασυμπλήρωτων δεσμών που βρίσκονται στην επιφάνεια του σωματιδίου. Με τον τρόπο αυτό τα πρόσθετα μειώνουν τις ενεργειακές στάθμες οι οποίες βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα και αυξάνονται οι μεταπτώσεις οι οποίες οδηγούν σε φθορισμό. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται παθητικοποίηση της επιφάνειας (surface passivation).

Για παράδειγμα το οξείδιο της τριοκτυλφωσφίνης (TOPO, O=P((CH₂)₇CH₃)₃) και το 3μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (MPTMS, (OMe)₃Si(CH₂)₃SH) και άλλα μόρια, τα οποία περιέχουν αμινομάδες, ομάδες θειόλης ή οξείδια, αλληλεπιδρούν ισχυρά με κατιόντα όπως το Cd⁺², ο Zn⁺² ή ο Pb⁺² [*Gerion et al (2001), Petruska et al (2004), Iwasaki et al (2004), Rogach et al (2000)*], ενώ υποκαταστάτες, όπως η τριοκτυλφωσφίνη (TOP, P((CH₂)₇CH₃)₃), δημιουργούν σύμπλοκα του τύπου TOP-Se ή TOP-S [*Jang et al (2004)*]. Οι υποκαταστάτες αυτοί, ανάλογα με το πόσο ισχυρά αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια, καθορίζουν και το τελικό του μέγεθος του σωματιδίου. Αν η αλληλεπίδραση είναι ισχυρή, λαμβάνονται πολύ μικρά σωματίδια. Αν είναι ασθενής, γίνεται ανεξέλεγκτη συσσωμάτωση των αρχικών σωματιδίων και λαμβάνονται μεγαλύτερα σωματίδια.

Εκτός από τα μόρια που αναφέρθηκαν πιο πάνω, για μείωση των ατελειών των νανοσωματιδίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στερεές μήτρες, όπως ζεόλιθοι [Chen et al (1997), Wang et al (1987) B, Türk et al (1992)] ή πολυμερή (οργανικά ή ανόργανα) [Qi el al (2001), Huang et al (1999), Bekiari et al (2000), Lifshitz et al (1999), Patel et al (2000)], αλλά και διάφορα οξείδια τα οποία συντίθενται με τη μέθοδο sol-gel (SiO₂, ZrO₂, TiO₂ κ.α.) [Su et al (2001), Zelner et al (2001), Bullen et al (2004), Mokari et al (2005)). Όπως και τα σταθεροποιητικά μόρια, έτσι και οι στερεές μήτρες μειώνουν τις επιφανειακές ατέλειες, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις η ίδια η μήτρα συνεισφέρει στο φθορισμό, αυξάνοντας την έντασή του, ιδιαίτερα αν το μήκος κύματος φθορισμού της μήτρας συμπίπτει με το μήκος κύματος φθορισμού των σωματιδίων [Yang et al (2003)]. Η εισαγωγή νανοσωματιδίων σε στερεές μήτρες sol-gel, μεσοπορώδεις ή άμορφες, θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 4.5. Στη συνέχεια θα συζητηθούν συγκεκριμένες περιπτώσεις σωματιδίων τα οποία μελετήθηκαν και στο παρόν διδακτορικό και θα αναφερθούν οι οπτικές τους ιδιότητες.

4.2.4. <u>Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ZnS και CdS</u>

Ο ZnS και το CdS είναι άμεσοι ημιαγωγοί. Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων ZnS και CdS οφείλονται σε επιφανειακές ατέλειες και σπάνια παρατηρείται φθορισμός ο οποίος οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα. Υπάρχουν τέσσερα είδη επιφανειακών ατελειών και αυτά είναι: (α) διάκενα θείου (V_S), (β) διάκενα μετάλλου (V_M), (γ) επιπλέον άτομα θείου (I_S) και (δ) επιπλέον άτομα μετάλλου (I_M). Οι ατέλειες αυτές

δημιουργούν ενεργειακά επίπεδα (παγίδες) που βρίσκονται ανάμεσα στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας του ημιαγωγού σε συγκεκριμένες ενέργειες. Οι ατέλειες που οφείλονται σε διάκενα δημιουργούν βαθύτερες ενεργειακές παγίδες από ότι αυτές που οφείλονται σε επιπλέον άτομα. Τα διάκενα θείου και μετάλλου λειτουργούν σαν δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, ενώ τα επιπλέον άτομα θείου και μετάλλου λειτουργούν με τον αντίθετο τρόπο, δηλαδή σαν δέκτες ηλεκτρονίων βρίσκονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ οι παγίδες που λειτουργούν σαν δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, ενώ οι παγίδες που λειτουργούν σαν δότες που αντίστοιχα.

Στην περίπτωση των επιπλέον ατόμων θείου, λόγω του ότι αυτά είναι μεγαλύτερα από τα άτομα των μετάλλων ψευδαργύρου και καδμίου, δημιουργούν μεγαλύτερη τάση στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα τα ενεργειακά επίπεδα που σχετίζονται με αυτή την ατέλεια να έχουν μικρότερη ενέργεια δέσμευσης και έτσι να βρίσκονται πιο κοντά στη ζώνη σθένους. Κατ' αναλογία τα ενεργειακά επίπεδα που σχετίζονται με διάκενα θείου βρίσκονται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας [*Becker et al (1983), Denzler et al (1998)*]. Η ενεργειακή δομή σωματιδιών MS (M:Cd ή Zn) φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 4.7.





Στην ορατή-υπεριώδη περιοχή του φάσματος (Uv-vis) ο ZnS έχει τέσσερις επιτρεπτές μεταπτώσεις, οι οποίες οφείλονται σε μεταπτώσεις από τις παγίδες στη ζώνη σθένους ή από τη ζώνη αγωγιμότητας προς τις παγίδες. Η απορρόφηση η οποία παρατηρείται στα σωματίδια ZnS, οφείλεται κυρίως σε μετάπτωση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και μετακινείται ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου και το ενεργειακό του χάσμα, ενώ κάποιες φορές παρατηρείται απορρόφηση που οφείλεται σε επιφανειακές ατέλειες [Chen et al (1997)(A)].
φθορισμός σωματιδίων ZnS αναμένεται να παρουσιάζει τέσσερις κορυφές, κάτι που δεν συμβαίνει πάντοτε, αφού κάποιες μεταπτώσεις μπορεί να μην παρατηρηθούν ή μπορεί να υπάρξει αλληλεπικάλυψη της μιας κορυφής με την άλλη και έτσι να παρατηρείται μόνο μια ευρεία κορυφή σε μήκος κύματος 400-450 nm ανάλογα και με το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού [Chen et al (1997)(A), Sapra et al (2005)].

Και στα σωματίδια CdS η απορρόφηση που παρατηρείται οφείλεται κυρίως σε μετάπτωση από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και μετακινείται ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου και το ενεργειακό του χάσμα. Στο φθορισμό οι μεταπτώσεις οι οποίες παρατηρούνται οφείλονται κυρίως σε επιφανειακές ατέλειες, ενώ σπάνια παρατηρούνται μεταπτώσεις που οφείλονται άμεσα στο ενεργειακό χάσμα [*Mohanan et al (2004)*]. Ανάλογα με τις επιτρεπτές μεταπτώσεις εμφανίζεται και ο αντίστοιχος αριθμός κορυφών. Τα σωματίδια CdS εμφανίζουν κορυφές φθορισμού στα 500-700 nm ανάλογα με το μέγεθός τους [*Brus (1986), Spanhel et al (1987), Chestnoy et al (1986)*].

4.2.5. <u>Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων PbS</u>

Ο PbS, όπως και ο ZnS και το CdS, είναι άμεσος ημιαγωγός, αλλά το ενεργειακό χάσμα (E_g) του μακροσκοπικού κρυστάλλου του PbS είναι πολύ μικρότερο (0.37 eV) από αυτά των ZnS και CdS. Επιπλέον, λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του PbS (ε=17.3) και της μικρής ανηγμένης μάζας ηλεκτρονίου (m*=0.1), η ακτίνα Bohr του εξιτονίου είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τους ZnS και CdS (18 nm). Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να παρατηρηθουν φαινόμενα κβάντωσης του σωματιδίου σε πολύ μεγαλύτερα σωματίδια από ότι στις περιπτώσεις των ZnS και CdS, όπου τέτοια φαινόμενα παρατηρούνται μόνο για σωματίδια ακτίνας <3 nm. Επιπλέον, το ενεργειακό χάσμα του PbS μπορεί να ρυθμιστεί μέχρι και μερικά eV (~3 eV). Για το λόγο αυτό στον PbS παρατηρείται φθορισμός, ο οποίος μπορεί να ρυθμιστεί στην περιοχή μεταξύ του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου (~ 600-1200 nm).

Στα φάσματα απορρόφησης του PbS, εμφανίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στο ενεργειακό χάσμα του PbS και μετακινούνται ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου σε μεγαλύτερα ή μικρότερα μήκη κύματος [*Chakaborty et al (2004), Chen et al (2000)*]. Σε κάποιες περιπτώσεις, ανάλογα με το μέγεθος, τις συνθήκες σύνθεσης και το σταθεροποιητικό μόριο που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των σωματιδίων μπορεί να παρουσιαστούν και άλλες κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις εξιτονίων σε ενεργειακές στάθμες με ψηλότερη ενέργεια από το ενεργειακό χάσμα (π.χ. $1s_e-1p_h$, $1p_e-1p_h$) [Machol et al (1993), Machol et al (1994), Patel et al (2000)]. Επίσης έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις όπου το φάσμα απορρόφησης δεν παρουσιάζει κορυφές, αλλά απλά μετακινείται ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου [Martucci et al (2004), Levina et al (2005), Yang et al (2001), (A)].

Παρόλο που στον PbS ο φθορισμός που παρατηρείται είναι ασθενέστερος από ότι αυτός των ZnS και CdS, εμφανίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν τόσο στο θεμελιώδη φθορισμό (μετάπτωση από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους), όσο και σε φθορισμό από επιφανειακές ατέλειες. Ο θεμελιώδης φθορισμός εμφανίζεται σαν μια οξεία κορυφή κοντά στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [Chen et al (2000), Yang et al (2001), (A)], ενώ ο φθορισμός από επιφανειακές ατέλειες εμφανίζεται σαν μια διευρυμένη κορυφή σε μεγαλύτερο μήκος κύματος από τον θεμελιώδη φθορισμό (πολλές φορές στην περιοχή του υπερύθρου) [Martucci et al (2004), Sashchiuk et al (2002)].

Η θέση των κορυφων οι οποίες οφείλονται σε επιφανειακές ατέλειες και προέρχονται από επανασύζευξη σε βαθιές παγίδες, δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος του σωματιδίου, αφού οι εν λόγω παγίδες δεν μετακινούνται σημαντικά με αλλαγή στο μέγεθος του σωματιδίου [Lifshitz et al (1999)].

4.2.6. <u>Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ZnO</u>

Το ZnO είναι άμεσος ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3.1-3.4 eV). Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων ZnO εξαρτώνται από το μέγεθος και τις συνθήκες σύνθεσής τους. Η κύρια κορυφή στα φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων ZnO που εμφανίζεται οφείλεται σε μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ψηλότερη στάθμη της ζώνη σθένους στη χαμηλότερη στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας (ενεργειακό χάσμα). Με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων η κορυφή απορρόφησης μετακινείται σε ψηλότερα μήκη κύματος. Έτσι έχουν αναφερθεί κορυφές απορρόφησης από 300 nm μέχρι 380 nm ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων [Bahnemann et al (1987), Koch et al (1985), Sakohara et al (1992)]. Σε κάποιες περιπτώσεις, όπου το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο, το φάσμα απορρόφησης δεν παρουσιάζει κορυφή, αλλά απλά μετακινείται σε ψηλότερα μήκη κύματος ατο μόχεθος του σωματιδίου [Monticone et al (1998), Pesika et al (2003), Sakohara et al (1998), Spanhel et al (1991)].

Ο φθορισμός στα σωματίδια ZnO εμφανίζεται σε δύο περιοχές του φάσματος. Ο φθορισμός στο υπεριώδες οφείλεται κυρίως σε επανασύζευξη ηλεκτρονίου/οπής από τη ζώνη αγωγιμότητας πίσω στη ζώνη σθένους (θεμελιώδης φθορισμός). Ο φθορισμός αυτός παρατηρείται κοντά στο μήκος κύματος απορρόφησης (360-380 nm) και μετακινείται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και το ενεργειακό τους χάσμα. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει αναφερθεί ότι ο φθορισμός στην υπεριώδη περιοχή οφείλεται σε επανασύνδεση ηλεκτρονίου/οπής από αβαθείς ενεργειακές παγίδες οι οποίες δημιουργούνται από διάφορες ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα των σωματιδίων (π.χ. επιφανειακές ατέλειες). Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μια ελαφριά μετατόπιση της κορυφής φθορισμού (370-390 nm) [*Fonoberov et al (2004), Hirai et al (2005), Cheng et al (2005) A*].

Ο φθορισμός στην ορατή περιοχή του φάσματος οφείλεται σε μεταπτώσεις από βαθιές ενεργειακές στάθμες (παγίδες) που βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα στη ζώνη σθένους. Ανάλογα με το είδος των παγίδων (π.χ. διάκενα οξυγόνου (V_o), επιπλέον άτομα ψευδαργύρου (I_{Zn}), επιπλέον άτομα οξυγόνου (I_o)) και το βάθος που αυτές βρίσκονται στο ενεργειακό χάσμα, ο φθορισμός μπορεί να είναι πράσινος ή κίτρινος.

Ο πράσινος φθορισμός, που είναι και ο συνηθέστερος στα σωματίδια ZnO, εμφανίζεται σε μήκος κύματος 500-550 nm. Η συνηθέστερη μετάπτωση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία οφείλεται σε ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε διάκενα οξυγόνου (V₀) και οπές στη ζώνη σθένους [Lu et al (2005), Vanheusden et al (1996) A, Vanheusden et al (1996) B, Cheng et al (2005) B, Leider et al (2003)]. Σε άλλες περιπτώσεις ο πράσινος φθορισμός οφείλεται σε επανασύνδεση ηλεκτρονίου/οπής από διάκενα οξυγόνου σε αβαθείς ενεργειακές στάθμες πάνω από τη ζώνη σθένους [Bahnemann et al (1987), van Dijken et al (2000)] ή σε μεταπτώσεις από αβαθείς ενεργειακές παγίδες δότες σε βαθιές ενεργειακές παγίδες δέκτες [Reynolds et al (2001)]. Άλλες μεταπτώσεις που οδηγούν σε πράσινο φθορισμό είναι από επιπλέον άτομα ψευδαργύρου (I_{2n}) στη ζώνη σθένους [Ischenko et al (2005), Liu et al (1992), Li et al (2004), Kar et al (2006)] ή από τη ζώνη αγωγιμότητας σε ατέλειες όπως διάκενα ψευδαργύρου (V_{2n}) [Kohan et al (2000)] ή ασυμπλήρωτους δεσμούς οξυγόνου (O_{2n}) (anitisite defects) [Lin et al (2001)].

Ο κίτρινος φθορισμός εμφανίζεται σε μήκος κύματος ~600 nm και οφείλεται σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας ή από αβαθείς ενεργειακές στάθμες κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας σε βαθιές ενεργειακές στάθμες που

οφείλονται σε επιπλέον άτομα οξυγόνου [*Li et al (2004), Liu et al (1992), Cheng et al (2005) A*]. Γενικά οι κορυφές φθορισμού στην ορατή περιοχή του φάσματος είναι πιο πλατιές από τις κορυφές φθορισμού στην υπεριώδη περιοχή.

Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης των σωματιδίων και τον αριθμό των ενεργειακών παγίδων που υπάρχουν στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, ο φθορισμός στο ορατό μπορεί να ενισχυθεί ή να αποσβεστεί σε σχέση με τον φθορισμό στο υπέριώδες. Έτσι αν η σύνθεση των σωματιδίων γίνει σε συνθήκες (π.χ. πλούσιες σε οξυγόνο, σε ψηλή θερμοκρασία ή διαφορετική αναλογία αντιδρώντων) που έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργειακών παγίδων (π.χ. διάκενα οξυγόνου), τότε παρατηρείται ενίσχυση του ορατού φθορισμού σε σχέση με τον φθορισμό στο υπέριώδες. [Bahnemann et al (1987), Lu et al (2005), Koch et al (1985), Sakohara et al (1998)].

4.2.7. Οπτικές ιδιότητες σωματιδίων ΤίΟ2

Το TiO₂ είναι έμμεσος ημιαγωγός. Στην κρυσταλλική δομή TiO₂ του ρουτιλίου οι δυο χαμηλότερες ενεργειακές μεταπτώσεις στα 400 nm και 420 nm είναι έμμεσες. Έτσι στο TiO₂ οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού οφείλονται κυρίως σε ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα και πιο σπάνια σε μεταπτώσεις από το ενεργειακό χάσμα. Το TiO₂ εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές δομές, αυτές του βρουκίτη, της ανατάσης και του ρουτιλίου. Ο βρουκίτης έχει ορθορομβική διάταξη και είναι ασταθής δομή, έτσι σπάνια αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ενώ το ρουτίλιο και η ανατάση έχουν τετραγωνική δομή.



Σχήμα 4.8: Κρυσταλλικές δομή ΤiO2: (α) ανατάση, (β) ρουτίλιο

Το ρουτίλο είναι η πιο σταθερή δομή TiO₂ και δημιουργείται συνήθως με πύρωση άμορφου TiO₂ σε θερμοκρασίες 800-900 °C. Οι δομές ρουτιλίου και ανατάσης αποτελούνται από οκτάεδρα τα οποία περιέχουν ένα άτομο τιτανίου και έξι άτομα οξυγόνου γύρω από αυτό. Η διαφορά των δυο δομών είναι στον τρόπο με τον οποίο διευθετούνται τα οκτάεδρα: Στην ανατάση διευθετούνται έτσι ώστε να μοιράζονται τέσσερις πλευρές, ενώ στο ρουτίλιο δυο (σχήμα 4.8) [*Jin et al (2002), Tang et al (1993)*].

Οι δομές ρουτιλίου και ανατάσης έχουν λίγο διαφορετικό ενεργειακό χάσμα (3.2 και 3.0 eV αντίστοιχα) και διαφορετικές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Οι οπτικές ιδιότητες του TiO₂ αναφέρονται κυρίως σε φθορισμό και απορρόφηση από το ρουτίλιο ή την ανατάση. Οι κορυφές απορρόφησης οφείλονται στο ενεργειακό χάσμα και η ακριβής θέση τους εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων (260-400 nm) [*Zhu et al (1999), Pan et al (2005), Liu et al (1997), Amtout et al (1992)*], ενώ έχει αναφερθεί και περίπτωση στην οποία παρατηρήθηκε απορρόφηση στα 307-308 nm που οφείλεται σε άμεσες μεταπτώσεις με ενέργειες μεγαλύτερες από το ενεργειακό χάσμα [*Serpone et al (1995)*].

Ο φθορισμός που παρατηρείται στα σωματίδια TiO₂ είναι δυο ειδών. Το πρώτο είδος οφείλεται στην επανασύζευξη εξιτονίων από ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας πίσω στη ζώνη σθένους. Κορυφές τέτοιες μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα εύρος από μήκη κύματος ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του TiO₂ (ανατάση ή ρουτίλιο), και το χρόνο που μεσολαβεί από τη διέγερση του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας μέχρι τη μετάπτωσή του στη ζώνη σθένους. Στην κρυσταλλική δομή της ανατάσης ο χρόνος χαλάρωσης είναι μεγαλύτερος και έτσι εμφανίζονται μεταπτώσεις σε μήκη κύματος 360-430 nm [*Lei et al (2001), Liu et al (1997), Zhu et al (1999), Serpone et al (1995), Anpo et al (1987) Pan et al (1991)*] κάποτε όμως και σε μεγαλύτερας ενεργειακές στάθμες [*Tang et al (1993), Tang et al (1994), Zhang et al (2000)*]. Στην περίπτωση της κρυσταλλικής δομής του ρουτιλίου δεν συμβαίνει χαλάρωση των ηλεκτρονίων και έτσι παρατηρούνται μόνο μεταπτώσεις σε χαμηλότερα μήκη κύματος 100 nm [*Haart et al (1986), Amtout et al (1992)*].

Η δεύτερη περίπτωση φθορισμού του TiO_2 αφορά επανασύζευξη εξιτονίων σε στάθμες οι οποίες προκύπτουν από επιφανειακές ατέλειες και βρίσκονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Οι ατέλειες αυτές συνήθως είναι διάκενα οξυγόνου ή άτομα Ti^{3+} ή Ti^{4+} , και ο φθορισμός αυτός εμφανίζεται σε μήκη κύματος 450-550 nm [*Lei et al (2001), Forss et al (1993), Zhu et al (1999), Haart et al (1986)*]. Τέλος μπορεί να παρατηρηθεί φθορισμός από τη ζώνη αγωγιμότητας σε ενεργειακές στάθμες που

προκύπτουν από επιφανειακές ατέλειες. Ανάλογα με το βάθος των ενεργειακών σταθμών προκύπτουν κορυφές σε διαφορετικά μήκη κύματος. Για παράδειγμα η μετάπτωση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας σε στάθμη που προκύπτει από επιπλέον άτομο Ti³⁺ (interstitial) εμφανίζεται στα 730-750 nm [*Liu et al (1997), Pan et al (1991)*].

Εκτός από φαινόμενα φθορισμού από κρυσταλλικό ΤίΟ₂, έχει αναφερθεί και φθορισμός από λεπτά υμένια άμορφου TiO₂ στα ~500 nm σε θερμοκρασία 77 K, ο οποίος όμως αποσβένεται σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με φωνόνια, που έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αποδιεγέρσεις που δεν οδηγούν σε φθορισμό [Deb (1972)]. Οι Zou et al αναφέρουν φθορισμό στα 540 nm σε θερμοκρασία δωματίου από σωματίδια άμορφα TiO₂ τα οποία καλύπτονται εξωτερικά με στρώμα στεατικού οξέος (CH₃(CH₂)₁₆COOH). Τα επικαλυμμένα σωματίδια έχουν λίγο διαφορετική ηλεκτρονική διαμόρφωση από τα μη καλυμμένα, με αποτέλεσμα ο χρόνος ημιζωής του εξιτονίου να είναι μεγαλύτερος στα καλυμμένα σωματίδια και έτσι να παρατηρείται φθορισμός από επανασύζευξη εξιτονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου [Zou et al (1991)]. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και από τους Ramakrishna et al, οι οποίοι αναφέρουν φθορισμό στα 464 nm σε θερμοκρασία δωματίου από άμορφα σωματίδια TiO₂ τα οποία καλύπτονται εξωτερικά με δωδεκυλοβενζοσουλφονικό άλας του νατρίου (DBS, CH_3 (CH_2)₁₀ $CH_2C_6H_4S$ (O_2ONa). Ο φθορισμός αυτός οφείλεται σε μεταπτώσεις από νέες ηλεκτρονικές σταθμες στο ενεργειακό χάσμα, που δημιουργούνται λόγω της παρουσίας του DBS [Ramakrishna et al (2003)].

4.2.8. <u>Οπτικές ιδιότητες SiO₂</u>

Το μακροσκοπικό SiO₂ δεν έχει ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες, αφού είναι μονωτής με τιμή ενεργειακού χάσματος 11 eV. Οι οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζονται σε άμορφα και μεσοπορώδη πυριτικά πλέγματα οφείλονται αποκλειστικά σε ατέλειες, οι οποίες δημιουργούν ενεργειακές στάθμες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Οι μεταπτώσεις που οδηγούν σε φθορισμό είναι γενικά ίδιες στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών, όμως στην περίπτωση των μεσοπορωδών και των άμορφων υλικών ο μεσοπορωδών και των μεσοπορωδων μελετηθεί περισσότερο.

υλικών είναι ισχυρότερος από εκείνο των άμορφων υλικών, γεγονός που οφείλεται στις περισσότερες μεταπτώσεις που οδηγούν σε φθορισμό στα μεσοπορώδη υλικά.

Στα μεσοπορώδη πυριτικά πλέγματα ο κυανός φθορισμός, που εμφανίζεται σε μήκη κύματος 400-450 nm, οφείλεται σε έμμεση μετάπτωση με την εμπλοκή δυο διαφορετικών φωτονίων. Αρχικά γίνεται διέγερση του ηλεκτρονίου με απορρόφηση φωτονίου και στη συνέχεια μεταφορά της ενέργειας του σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από όπου και παρατηρείται μεταφορά της ενέργειας στην αρχική στάθμη. Οι ατέλειες που είναι υπευθυνες για αυτό το είδος φθορισμού είναι οι περόξο ρίζες (\equiv Si-O₂) [*Gimon-Kinsel et al (1998), Glinka et al (2000)*].

Ο πράσινος φθορισμός παρατηρείται σε μήκη κύματος 450-550 nm και οφείλεται σε ατέλειες από μη συμπληρωμένους δεσμούς \equiv Si, οι οποίες αποτελούνται από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται σε ένα τροχιακό sp³ του Si. Οι ατέλειες αυτές δημιουργούνται από διάσπαση επιφανειακών δεσμών \equiv Si-OH ή \equiv Si-H [*Chang et al (2001), Glinka et al (2000)*]. Ο ερυθρός φθορισμός, που παρατηρείται σε μήκη κύματος 600-800 nm, οφείλεται σε ατέλειες μη συμπληρωμένων δεσμών οξυγόνου (\equiv Si-O) (ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται σε ένα pπ τροχιακό του οξυγόνου). Οι εν λόγω ατέλειες προκύπτουν είτε από διάσπαση του δεσμού \equiv Si-OH είτε του δεσμού \equiv Si-O-O-Si \equiv [*Shen et al (2002), Gimon-Kinsel et al (1998)*]. Ερυθρός φθορισμός μπορεί επίσης να προκύψει από μεταπτώσεις από διάκενα οξυγόνου. Οι ατέλειες αυτές βρίσκονται πιο βαθιά στο ενεργειακό χάσμα και οι κορυφές που λαμβάνονται είναι σε μήκη κύματος >700 nm [*Glinka et al (2002*]].

Στα άμορφα πυριτικά πλέγματα εμφανίζονται κυρίως κορυφές στην κυανή και υπεριώδη περιοχή του φάσματος (260-300 nm). Οι αναφορές που αφορούν φθορισμό άμορφου πυριτικού πλέγματος είναι περιορισμένες και ο μηχανισμός φθορισμού σε αυτή την περίπτωση δεν είναι πλήρως κατανοητός. Για τον κυανό φθορισμό έχουν αναφερθεί δυο πιθανοί μηχανισμοί. Ο πρώτος είναι ο φθορισμός από ατέλειες, οι οποίες δημιουργούνται από ασυμπλήρωτους δεσμούς οξυγόνου ή πυριτικού πλέγμα. Το δεύτερο είδος φθορισμού πιθανό να οφείλεται σε μεταφορά φορτίου μεταξύ ατόμων πυριτίου και οξυγόνου. Η δομή του τελικού πυριτικού πλέγματος εξαρτάται ισχυρά από διάφορους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση και η αναλογία των αντιδρώντων, ο διαλύτης, το είδος του καταλύτη κ.λπ. Ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσης το λαμβανόμενο πυριτικό πλέγμα περιέχει επομένως διαφορετικό είδος και ποσότητα ατελειών και ο φθορισμός του ποικίλει.

Οι Lin et al αναφέρουν ότι η κύρια κορυφή φθορισμού σε άμορφα πυριτικά πλέγματα μπορεί να βρίσκεται μεταξύ 430-470 nm ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση, ενώ η ένταση του φθορισμού εξαρτάται από την αναλογία r (=[TEOS]/[H₂O]) και το αρχικό pH της αντίδρασης [*Lin et al (2000) B*]. Ανάλογος φθορισμός αναφέρεται και από τους Ayers et al σε μήκος κύματος 460-490 nm. Ο εν λόγω φθορισμός αποδίδεται σε μεταπτώσεις σε οπές οξυγόνου, οι οποίες δημιουργούνται από ασυμπλήρωτους δεσμούς Si-O [*Ayers et al (1997)*]. Κυανός φθορισμός έχει αναφερθεί όχι μόνο στην περίπτωση άμορφου πυριτικού πλέγματος, αλλά και στην περίπτωση διαλύματος τετρααιθόξυσιλανίου, το οποίο αφέθηκε στην ατμόσφαιρα για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να δημιουργηθούν σε αυτό ολιγομερή οξειδίου του πυριτίου [*García et al (1995)*].

Οι κορυφές στην υπεριώδη περιοχή οφείλονται κυρίως σε ατέλειες από διάκενα οξυγόνου (V_O) [*Guzzi et al (1987), Jones et al (1976)*]. Στο σχήμα 4.9 φαίνεται πολύ απλοποιημένα το ενεργειακό διάγραμμα του SiO₂ και η θέση των ενεργειακών σταθμών που προέρχονται από επιφανειακές ατέλειες μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.



Σχήμα 4.9: Απλοποιημένη μορφή ενεργειακού διαγράμματος SiO₂. Στο διάγραμμα φαίνονται οι επιφανειακές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος SiO₂ και το είδος φθορισμού που προκύπτει από κάθε μια από αυτές

Ο φθορισμός της πυριτικής μήτρας πολλές φορές ενισχύεται ή αποσβένεται, λόγω της παρουσίας νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε αυτή. Για παράδειγμα, ο φθορισμός των σωματιδίων ZnO ενισχύεται όταν αυτά εγκλεισθούν σε πυριτική μήτρα (άμορφη ή μεσοπορώδη) γεγονός που οφείλεται στην αύξηση των διάκενων οξυγόνου [Mo et al (1998), Chen et al (2004), Xiong et al (2004)]. Επιπλέον έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στις οποίες άλλα σωματίδια, όπως ZnS [Yang et al (2003)] και PbS [Yang et al (2001) A], ενισχύουν το φθορισμό της πυριτικής μήτρα λόγω δημιουργίας περισσότερων ατελειών στο πυριτικό πλέγμα. Και στις δυο περίπτωσείς με αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στη μήτρα παρατηρείται μείωση της έντασης του

φθορισμού, που προέρχεται από την πυριτική μήτρα. Αυτό, στην περίπτωση των σωματιδίων PbS, οφείλεται σε διαταραχή της δομής του πυριτίκου πλέγματος λόγω της παρουσίας των σωματιδίων και αύξηση στις μεταπτώσεις που δεν οδηγούν σε φθορισμό. Αντίθετα, για τα σωματίδια ZnS, η μείωση της έντασης του φθορισμού οφείλεται στη συσσωμάτωσή τους και στη μεγάλη διασπορά των μεγεθών τους.

4.3. <u>ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ</u> <u>ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΥΓΡΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ</u>

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν σύντομα οι διάφορες μεθοδολογίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Θα αναφερθούν παραδείγματα που αφορούν τη σύνθεση των σουλφιδίων CdS, ZnS και PbS και των οξειδίων TiO₂ και ZnO τα οποία συντέθηκαν στο παρόν διδακτορικό. Τα παραδείγματα αυτά αφορούν τη σύνθεση μόνο σφαιρικών νανοσωματιδίων (όπου δεν συντίθενται σφαιρικά σωματίδια θα αναφέρεται). Στο επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 4.4) θα αναλυθεί η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε μικρογαλακτώματα, η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων στο παρόν διδακτορικό.

4.3.1. Χημική καταβύθιση στην απουσία σταθεροποιητών

Η χημική κατάβύθιση σωματιδίων περιλαμβάνει την ανάμειξη των πρόδρομων μορίων στην παρουσία διαλύτη (ο οποίος μπορεί να είναι και το νερό), ώστε να ληφθούν τα επιθυμητά σωματίδια. Η ανάμειξη γίνεται υπό συνεχή ανάδευση και σταδιακή προσθήκη του ενός αντιδραστηρίου στο άλλο, ενώ πολλές φορές η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρείται χαμηλή ώστε να αποφεύγεται η συσσωμάτωση των σωματιδίων αφού σε ψηλότερες θερμοκρασίες η αύξηση στην κινητικότητα των σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση στο μέγεθός τους [*Hu et al (2003)*]. Στον πίνακα 4.2 που ακολουθεί φαίνονται επιλεγμένα παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών με χημική καταβύθιση.

<u>Πίνακας 4.2:</u> Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης απουσία σταθεροποιητών

<u>Σωματίδιο</u>	<u>Πρόδρομα</u> <u>μόρια</u>	<u>Διαλύτης</u>	<u>Διάμετρος</u> <u>σωματιδίων</u> (nm)	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
CdS	Cd(CH ₃ COO) ₂ / Na ₂ S	γλυκερόλη, αιθυλενογλυκόλη, ισοπροπυλική αλκοόλη,	6.4-13.8 (ανάλογα με διαλύτη)	Hoffman et al (1992)

		αιθανόλη, νερό		
CdS	Cd(ethex) ₂ * / Na ₂ S	διμεθυλσουλφοξ είδιο (DMSO)	2.2	Diaz et al (1999)
ZnS	ZnSO ₄ / Na ₂ S	νερό	1-5	Denzler et al (1998)
ZnS	ZnSO₄ / Na₂S	νερό	1.24-2.28 (ανάλογα με τη θερμοκρασία του πειράματος)	Chen et al (1997)
ZnO	Zn(CH₃COO)₂ / NaOH	αιθανόλη, 1-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 1-πεντανόλη, 1-πεγτανόλη	2-7 (ανάλογα με το διαλύτη και τη θερμοκρασία του πειράματος)	Hu et al (2003)
ZnO	Zn(CH3COO)2 / LiOH.H2O	αιθανόλη	μερικά nm (ανάλογα με την ποσότητα του LiOH.H₂O	Sakohara et al (1998)
ZnO	Zn(CH ₃ COO) ₂ / NaOH	2-προπανόλη	5	Bahemann et al (1987)
TiO ₂	Ti(OBu) ₄ / H ₂ O	αιθανόλη	4	Zhu et al (1999)
TiO ₂	TiCl₄ / HCl (~0.5 M)	/	4-20 (ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης)	Anpo et al (1987)
TiO ₂	TiCl ₄ / H ₂ O	νερό, αιθανόλη, 2-προπανόλη, ακετονιτρίλιο	2-2.4 (στο νερό-ανάλογα με τη θερμοκρασία του πειράματος)	Kormann et al (1988)

* Η σταθεροποίηση των σωματιδίων επιτυγχάνεται από τον διαλύτη και από το αιθυλεξανοϊκό οξύ (ethex: CH₃(CH₂)₃CH(CH₂CH₃)(COOH))

4.3.2. <u>Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία σταθεροποιητικών</u> μορίων

Για να επιτευχθεί καλύτερος έλεγχος στο μέγεθος και στη διασπορά μεγεθών των νανοσωματιδίων πολλές φορές γίνεται προσθήκη σταθεροποιητικών μορίων κατά τη σύνθεσή τους. Το σταθεροποιητικό μόριο μπορεί να προστίθεται μαζί με τα πρόδρομα μόρια ή σε κάποια χρονική στιγμή μετά την ανάμειξη των πρόδρομων αντιδραστηρίων, ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τα σταθεροποιητικά μόρια πολλές φορές δεν δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με την επιφάνεια των σωματιδίων και έτσι μπορούν στη συνέχεια να αντικατασταθούν από άλλα μόρια, τα οποία δημιουργούν ισχυρότερους δεσμούς με την επιφάνεια των σωματιδίων. Το 3-μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (MPTMS, (CH₃O)₃Si(CH₂)₃SH), είναι ένας σταθεροποιητής ο οποίος παρουσιάζει μεγάλη συνάφεια με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων σουλφιδίων και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως κατά τη σύνθεση τέτοιων νανοσωματιδίων. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται για παράδειγμα η σύνθεση σωματιδίων PbS όπου στο μίγμα της αντίδρασης προστίθεται MPTMS, ώστε να ληφθούν σωματίδια διαμέτρου ~3nm [Martucci et al (1999), Martucci et al (2004)]. Οι Guglielmi et al συγκρίναν το μέγεθος νανοσωματιδίων CdS και PbS τα οποία προκύπτουν με τη χρήση διαφόρων σταθεροποιητικών μορίων: της ακετυλακετόνης (σχήμα 4.10), του 3-αμινοπροπυλτριμεθοξυσιλανίου (APTS, (CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH₂), του 3-αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλανίου (APTES, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$) και του MPTMS. Βρήκαν ότι με χρήση MPTMS γίνεται καλύτερος έλεγχος στο μέγεθος των σωματιδίων και, ανάλογα με την ποσότητα MPTMS που προστίθεται, μπορούν να συντεθούν σωματίδια PbS διαμέτρου 3.5-8 nm. Με τη χρήση των υπόλοιπων σταθεροποιητικών μορίων δεν επιτυγχάνεται τόσο καλός έλεγχος στο μέγεθος των σωματιδίων και προκύπτουν σωματίδια με μέγεθος μέχρι 20 nm [Guglielmi et al (1997)].

χρησιμοποιούνται συχνά Δυο άλλα μόρια που για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων σουλφιδίων είναι η τριοκτυλφωσφίνη (TOP, (C₈H₁₇)₃P) και το οξείδιο της τριοκτυλφωσφίνης (TOPO, (C₈H₁₇)₃P=O). Αναφέρεται για παράδειγμα η σύνθεση νανοσωματιδίων CdS διαμέτρου 5 nm παρουσία του σταθεροποιητικού μορίου TOP [Jang et al (2004)] και η σύνθεση νανοσωματιδίων CdS και ZnS, διαμέτρων 5 και 3.6 nm αντίστοιχα, στην παρουσία και των δυο σταθεροποιητικών μορίων TOP και ΤΟΡΟ σε αναλογία 40:60 (ΤΟΡ:ΤΟΡΟ) [Malik et al (2001)]. Στον πίνακα 4.3 που ακολουθεί φαίνονται και άλλα επιλεγμένα παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών στην παρουσία σταθεροποιητικών μορίων και στο σχήμα 4.10 οι δομές των σταθεροποιητικών μορίων που αναφέρονται στον πίνακα.

<u>Σωματίδιο</u>	<u>Πρόδρομα</u> <u>μόρια</u>	<u>Σταθεροποιητικό</u> μόριο	<u>Διάμετρος</u> <u>σωματιδίων</u> (nm)	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
CdS	Cd(NO ₃) ₂ / Na ₂ S	κιτρικό νάτριο	7	Correa-Duarte (1998)
ZnS	Zn(CH ₃ COO) ₂ / Na ₂ S	1-θειογλυκερόλη	1.7	Sapra et al (2005)
ZnS	ZnCl ₂ / στοχειακό S	ολεϊκό οξύ ή δωδεκυλαμίνη	10	Zhang et al (2004) (B)

<u>Πίνακας 4.3:</u> Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία σταθεροποιητικών μορίων

PbS	Pb(CH ₃ COO) ₂ / Na ₂ S	1-εξανοθειόλη	~3	Chen et al (2000)
ZnO	Zn(CH₃COO)₂ / NaOH	1-οκτανοθειόλη	3-5.5 (ανάλογα με τη συγκέντρωση της οκτανοθειόλης και τη χρονική στιγμή που προστίθεται)	Pesika et al (2002) Pesika et al (2003)
ZnO	Zn(CH₃COO)₂ / NaOH	1-οκτανοθειόλη, 1-δωδεκανοθειόλη, δεκαοκτυλφωσφο- νικό οξύ	3-6 (ανάλογα με τη συγκέντρωση του σταθεροποιητικού μορίου)	Wong et al (2001)
TiO ₂	Ti(OBu)₄/H₂O	δωδεκυλοβενζοσουλ- φονικό νάτριο	~11	Ramakrishna et al (2003)
TiO ₂	TiCl ₄ /H ₂ O	στεατικό οξύ	6-8	Wu et al (2000)
TiO ₂	Ti(OBu)₄/ CH₃C₀H₄SO₃H ή HClO₄ ή HNO₃	ακετυλακετόνη	1-5 (ανάλογα με Α=[ακετυλακετόνη]/ [Ti])	Scolan et al (1998)



<u>Σχήμα 4.10:</u> Δομές μορίων τα οποία χρησιμοποιούνται σαν σταθεροποιητικά κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών και αναφέρονται στον πίνακα 4.3

Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται χρήση μορίων τα οποία λειτουργούν ταυτόχρονα σαν σταθεροποιητικά μόρια και σαν πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα οι Pradhan et al αναφέρουν τη σύνθεση νανοσωματιδίων σουλφιδίων CdS (~3.7 nm) και ZnS (~4.5 nm) καθώς και

σωματιδίων πυρήνα/κελύφους CdS/ZnS (~4 nm) και ZnS/CdS με τη χρήση των πρόδρομων μορίων αιθυλξανθάνη, δεκυλξανθάνη, δεκαεξυλτριθειοανθρακικό και δεκαεξυλδιθειοκαρβαμίδιο (σχήμα 4.11), τα οποία συμπλοκοποιούνται αρχικά με τα κατιόντα των μετάλλων και στη συνέχεια στον κατάλληλο διαλύτη και θερμοκρασία δίνουν τα νανοσωματίδια. Επίσης αναφέρουν τη σύνθεση και άλλων σουλφιδίων, όπως PbS (~20 nm), με τη χρήση ξανθανών



συμπλοκοποιημένων με το μέταλλο [Pradhan et al (2003), (A), (B)].

<u>Σχήμα 4.11:</u> Δομές μορίων που χρησιμοποιήθηκαν από τους Pradhan et al (2003), (A), (B) κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών

Οι Yang et al και Velikov et al αναφέρουν τη σύνθεση σωματιδίων ZnS με χρήση του θειοακεταμιδίου (CH₃C(S)(NH₂)) το οποίο προσφέρει την πηγή θείου για τη σύνθεση των σωματιδίων αλλά παράλληλα σταθεροποιεί τα σωματίδια. Σε μια περίπτωση συντίθενται σωματίδια μεγέθους 2-4 nm [*Yang et al (2001) (B)*], ενώ σε άλλη τα σωματίδια ZnS είναι πολύ μεγαλύτερα (81-1415 nm, ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο γήρανσης) και αποτελούνται από συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων μεγέθους 10 nm [*Velikov et al (2001)*].

4.3.3. Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πολυμερών

Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει διάφορα πολυμερή για να ελέγξουν το μέγεθος των υπό σύνθεση νανοσωματιδίων. Τα πολυμερή αναμιγνύονται με τα πρόδρομα μόρια κατά τη σύνθεση των νανοσωματιδίων. Τα πολυμερή όπως και τα σταθεροποιητικά μόρια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των σωματιδίων και τα σταθεροποιούν αποτρέποντας την περαιτέρω συσσωμάτωσή τους. Στον πίνακα 4.4 που ακολουθεί φαίνονται παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων 4.12 φαίνονται οι δομές των πολυμερών που αναφέρονται στον πίνακα.

<u>Σωματίδιο</u>	<u>Πρόδρομα</u> μόρια	<u>Πολυμερές</u>	<u>Διάμετρος</u> <u>σωματιδίων</u> (nm)	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
CdS	Cd(NO ₃) ₂ / Na ₂ S	PEI ή PAMAM-NH ₂	2.8-4.4 (ανάλογα με το διαλύτη και το πολυμερές)	Huang et al (1999)
CdS	Cd(NO ₃) ₂ / Na ₂ S	PAMAM-NH₂ ή PAMAM-COOH	2.4-4.2 (ανάλογα με το διαλύτη και το πολυμερές)	Sooklal et al (1998)
CdS	CdCl ₂ / Na ₂ S	PEG ₅₀₀₀ -block-PEI ₇₀₀ διακλαδισμένο ή PEG ₅₀₀₀ -block-PEI ₄₀₀ γραμμικό ή PEG ₅₀₀₀ - block-PEIPA ₁₈₀₀ *	2-4 (ανάλογα με το είδος και την ποσότητα του πολυμερούς και το διαλύτη)	Qi et al (2001)
CdS	Cd(CH ₃ COO) ₂ ή CdClO ₄ / NH ₂ CSNH ₂ (θειουρία)	PCL-SH	1-2 (ανάλογα με το διαλύτη και την ποσότητα του πολυμερούς και της θειουρίας)	Carrot et al (1999)
CdS	CdSO ₄ / (NH ₄) ₂ S	συμπολυμερές στυρενιου/μαλεϊκού ανυδρίτη	~4	Rossetti et al (1984)
ZnS	ZnSO ₄ / Na ₂ S	PVA	~120	Becker et al (1983)
PbS	Pb(NO ₃) ₂ / H ₂ S	ΡVΑ ή ΡVΡ ή ζελατίνη ή PS** ή PMMA	4-12 (ανάλογα με το πολυμερές)***	Patel et al (2000)
PbS	Pb(NO ₃) ₂ / NH ₂ CSNH ₂ (θειουρία)	PAA	8-20 (ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των πρόδρομων αντιδραστηρίων και του πολυμερούς	Lifshitz et al (1999)

Πίνακας 4.4: Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πολυμερών

*ΡΕΙΡΑ: πολυ(αιθυλενιμίνη)-πολυ(οξικό οξύ),

**PS: πολυστυρένιο

***Τα σωματίδια δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις σφαιρικά



<u>Σχήμα 4.12:</u> Δομές πολυμερών τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σαν σταθεροποιητικά μόρια κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών

4.3.4. Σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πυριτικού υλικού

Σε πολλές περιπτώσεις είναι επιθυμητό τα νανοσωματιδία των υλικών να εγκλειστούν σε πυριτικό υλικό (μεσοπορώδες ή άμορφο). Η εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε πυριτικά υλικά θα συζητηθεί περαιτέρω στο Κεφάλαιο 4.5. Εδώ θα γίνει μόνο η παρατήρηση ότι τα πυριτικά υλικά, μπορούν να δράσουν σαν καθορίζοντας υπó σταθεροποιητικά μόρια, ΤО μέγεθος των σύνθεση νανοσωματιδίων. Αυτό γίνεται με δυο τρόπους: (α) μέσω των πόρων του υλικού, οι οποίοι πολλές φορές τροποποιούνται με κατάλληλα μόρια τα οποία έχουν συνάφεια με τα πρόδρομα μόρια τα οποία χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων, και έτσι ελέγχουν το μέγεθος των τελικών σωματιδίων (κυρίως στην περίπτωση των μεσοπορωδών υλικών αλλά και των άμορφων aerogel), (β) μέσω αλληλεπιδράσεων των προδρόμων μορίων για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων με

τα πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση του πυριτικού υλικού απουσία άλλων σταθεροποιητικών μορίων.

Τόσο τα πολυμερή όσο και τα πυριτικά υλικά προσφέρουν όχι μόνο σταθεροποίηση και έλεγχο στο μέγεθος των σωματιδίων κατά τη σύνθεσή τους, αλλά και μέθοδο εισαγωγής των σωματιδίων σε στερεές μήτρες, καθώς αυτά δεν απομακρύνονται μετά τη σύνθεση των σωματιδίων, όπως συμβαίνει πολλές φορές με τα σταθεροποιητικά μόρια που συζητήθηκαν προηγουμένως.

4.4. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΜΙΚΡΟΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ

4.4.1. Είδη μικρογαλακτωμάτων

[Παναγιώτου (1995)]

Τα μικρογαλακτώματα είναι διαφανείς μικροδιασπορές νερού και ελαίου (συνήθως οργανικός διαλύτης) σε συγκεκριμένη αναλογία μεταξύ τους, που σταθεροποιούνται με μια μεγάλη ποσότητα κατάλληλων τασιενεργών μορίων/γαλακτοματοποιητών. Η υδρόφιλη κεφαλή των τασιενεργών αλληλεπιδρά εκλεκτικά με τα μόρια νερού, ενώ η υδρόφοβη ουρά αλληλεπιδρά εκλεκτικά με τα μόρια του ελαίου και έτσι σταθεροποιείται η διασπορά. Η διεσπαρμένη φάση, αποτελείται από μικρά σταγονίδια διαμέτρων μεταξύ 5 και 100 nm. Λόγω του μικρού μεγέθους των διεσπαρμένων σταγονιδίων, τα μικρογαλακτώματα εμφανίζονται διαφανή. Η διαφορά μεταξύ των μικρογαλακτωμάτων και των κλασικών γαλακτωμάτων είναι ότι τα πρώτα είναι θερμοδυναμικά σταθερά.

Στο σχήμα 4.13 φαίνεται το τριγωνικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος νερού/ ελαίου/τασιενεργού. Στο σχήμα αυτό διακρίνονται δυο περιοχές, η διφασική περιοχή και η μονοφασική περιοχή. Η βάση του τριγώνου στη διφασική περιοχή, όπου η ποσότητα του τασιενεργού είναι μηδενική, είναι η περιοχή όπου υπάρχουν δυο διαχωρισμένες φάσεις νερού και ελαίου. Οι γραμμές που φαίνονται μέσα στη διφασική περιοχή ονομάζονται συνδετικές γραμμές και ενώνουν τις συστάσεις των δυο φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία.

Από την κλίση των συνδετικών γραμμών στο σχήμα 4.13 (α), προκύπτει ότι σε κάθε σημείο στη διφασική περιοχή υπάρχουν δυο φάσεις σε ισορροπία, από τις οποίες η υπερκείμενη είναι η φάση των μικρογαλακτωμάτων, στην οποία βρίσκεται και η μεγαλύτερη συγκέντρωση του τασιενεργού και η υποκείμενη η υδατική φάση. Τα τασιενεργά μόρια στην επιφάνεια των μικροσταγονιδίων είναι προσανατολισμένα με

τις κεφαλές προς τα μέσα (προς την υδατική φάση) και έτσι δημιουργούνται ανάστροφα μικύλια. Το μικρογαλάκτωμα το οποίο δημιουργείται με τον τρόπο αυτό είναι γνωστό σαν W/O μικρογαλάκτωμα (νερό σε λάδι).





διφασική περιοχή είναι έλαιο/μικρογαλάκτωμα Ο/W και στο **(β)** μικρογαλάκτωμα W/O/νερό, **(γ)** τριγωνικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος νερού/ισοοκτανίου/AOT

Στο σχήμα 4.13 (β) η κλίση των συνδετικών γραμμών είναι αντίστροφη από αυτή του σχήματος 4.13 (α) και οι δυο φάσεις σε ισορροπία είναι η ελαιώδης φάση (υπερκείμενη) και η φάση των μικρογαλακτωμάτων (υποκείμενη). Σε αυτή την περίπτωση τα τασιενεργά μόρια στην επιφάνεια των μικροσταγονιδίων είναι προσανατολισμένα με τις κεφαλές προς τα έξω (κανονικά μικύλια) και το

μικρογαλάκτωμα που δημιουργείται είναι γνωστό σαν Ο/W (λάδι σε νερό). Στο σχήμα 4.13 (γ) φαίνεται το τριγωνικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος νερού/ισοοκτανίου/ΑΟΤ (δισ(2-αιθυλεξυλ)σουλφοηλεκτρικό άλας του νατρίου, Aerosol-OT). Στο διάγραμμα αυτό μπορούν να παρατηρηθούν και τα δυο είδη μικρογαλακτωμάτων (W/O και O/W) ανάλογα με τη συγκέντρωση των συστατικών στο διάλυμα.

4.4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες μικρογαλακτωμάτων W/O

Πιο κάτω θα εστιάσουμε μόνο στις ιδιότητες των μικρογαλακτωμάτων W/O και στις εφαρμογές τους όσον αφορά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών, αφού αυτά διδακτορικό. Тα χρησιμοποιήθηκαν σαν νανοαντιδραστήρες στο παρόν μικρογαλακτώματα W/O είναι θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις, οι οποίες αποτελούνται από μια συνεχή ελαιώδη φάση οργανικού διαλύτη, μέσα στην οποία διασπείρονται και σταθεροποιούνται σταγόνες υδατικής φάσης με τη βοήθεια τασιενεργών μορίων/γαλακτωματοποιητών. Αυτά δημιουργούν μια ροφημένη μονοστοιβάδα, η οποία διαχωρίζει την υδατική από την ελαιώδη φάση. Χάρη στην παρουσία των τασιενεργών μειώνεται η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στην υδατική και την ελαιώδη φάση και δημιουργούνται ανάστροφα μικύλια, μέσα στα οποία εγκλωβίζεται η υδατική φάση. Η αναλογία του νερού προς τον γαλακτωματοποιητή (R=[H₂O]/[γαλακτωματοποιητή]), καθορίζει το μέγεθος των ανάστροφων μικυλίων που δημιουργούνται στο διάλυμα, ενώ η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή καθορίζει τη συγκέντρωση των ανάστροφων μικυλίων στο διάλυμα [Pileni (1997), Lopez-Quintela (2003)].

Ανάλογα με το είδος του τασιενεργού και του διαλύτη, που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία των μικρογαλακτωμάτων, μπορούν να σταθεροποιηθούν σταγόνες μέχρι κάποιο ορισμένο μέγεθος. Αν προστεθεί μικρή ποσότητα νερού, παραμένει όλο προσδεδεμένο στις υδρόφιλες κεφαλές των μικυλίων. Αν προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα νερού από αυτή που απαιτείται για την εφυδάτωση των τασιενεργών, τότε το επιπλέον νερό βρίσκεται σε μια ενδιάμεση κατάσταση: δεν προσδένεται ούτε στις κεφαλές των μικυλίων αλλά ούτε συμπεριφέρεται όπως το ελεύθερο νερό στην υγρή κατάσταση. Αν προστεθεί ακόμα περισσότερο νερό, αυτό εισάγεται στα μικύλια και έχει τις ιδιότητες του ελεύθερου νερού, ενώ με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας το μικρογαλάκτωμα τελικά «σπάζει» και το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις (σχήμα 4.14) [Cheng et al (1998)].



Σχήμα 4.14: Διόγκωση και διάσπαση ανάστροφων μικυλίων κατά τη σταδιακή προσθήκη νερού σε μικρογαλακτώματα W/O [Cheng et al (1998)]

Σαν γαλακτοματοποιητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μόρια, όπως το δισ(2-αιθυλεξυλ)σουλφοηλεκτρικό άλας του νατρίου (Aerosol-OT (AOT)), 0 πολυοξυαιθυλενο(1,1,3,3-τετραμεθυλβουτυλ)φαινυλαιθέρας (Triton-X100), то δεκαεξυλτριμεθυλαμμωνιακό βρωμίδιο (CTAB) κ.α. (σχήμα 4.17). Το ΑΟΤ είναι το μόριο που συνήθως χρησιμοποιείται συνηθέστερα για τη δημιουργία μικρογαλακτωμάτων, καθώς επιτρέπει τη σταθεροποίηση μεγάλων ποσοτήτων νερού στον οργανικό διαλύτη. Στο σύστημα ισοοκτάνιο/ΑΟΤ/νερό η μέγιστη αναλογία R που μπορεί να ληφθεί πριν παρατηρηθεί θόλωμα στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη του 50 [Cheng et al (1998)]. Επιπλέον το ΑΟΤ δεν απαιτεί τη χρήση συντασιενεργών και η επιφάνεια των μικυλίων που σχηματίζει δεν είναι ούτε πολύ ελαστική ούτε πολύ άκαμπτη. Η τελευταία ιδιότητα είναι ιδιαίτερα σημαντική, για τη χρήση των μικρογαλακτωμάτων του ΑΟΤ ως νανοαντιδραστήρων, καθώς η κάθε σύγκρουση μεταξύ των μικυλίων από τη μια δεν οδηγεί σε συγχώνευση των σταγόνων και από την άλλη, αν γίνει συγχώνευση, η σταγόνα η οποία δημιουργείται έχει αρκετό χρόνο ζωής ώστε να προχωρήσει με ταχείς ρυθμούς η αντίδραση μεταξύ των μορίων που περιέχονται στα δυο μικύλια.

Σε αντίθεση με το ΑΟΤ το CTAB, λόγω της μικρής του διαλυτότητας στους οργανικούς διαλύτες δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις και έτσι η ποσότητα του νερού που μπορεί να προστεθεί σε διαλύματα CTAB σε οργανικούς διαλύτες χωρίς να θολώσουν είναι μικρή. Επιπλέον το CTAB δεν σχηματίζει από μόνο του σταθερά ανάστροφα μικύλια στο νερό και έτσι απαιτείται μια σημαντική ποσότητα συντασιενεργού για να προκύψουν σταθερά μικρογαλακτώματα [*Curri et al (2000)*]. Το Triton-X100 είναι πολύ χρήσιμος σταθεροποιητής για W/O μικρογαλακτώματα, αλλά δεν δίνει πάντα σφαιρικά μικύλια [*Zhu et al (1992)*]. Ακόμη και για μικρογαλακτώματα βασισμένα στο ΑΟΤ, σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται προσθήκη συντασιενεργών (συνήθως αλκοολών), τα οποία, ανάλογα με το είδος και το μέγεθός τους, μπορούν να αυξήσουν την ελαστικότητα του στρώματος του

τασιενεργού, μειώνοντας τις ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των υδρόφιλων κεφαλών, και έτσι ρυθμίζουν τις συγκρούσεις των μικυλίων οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη συγχώνευση σταγόνων [Sakai et al (1998)].

Μια άλλη παράμετρος, η οποία ρυθμίζει την αποτελεσματικότητα ως προς τη συγχώνευση των συγκρούσεων μεταξύ των μικυλίων, είναι το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται σαν ελαιώδης φάση. Όταν ο διαλύτης είναι μικρού μοριακού βάρους, έχει την ικανότητα να διεισδύει ανάμεσα στις αλυσίδες του τασιενεργού σταθεροποιώντας τη μονοστοιβάδα. Αντίθετα διαλύτες μεγαλύτερου μοριακού βάρους δεν διεισδύουν στη μονοστοιβάδα του μικυλίου, και όταν τα μικύλια πλησιάσουν αρκετά, τότε ανάμεσα τους δεν υπάρχει καθόλου διαλύτης, κάτι το οποίο αυξάνει τις ενδομικυλιακές έλξεις [*Cassin et al (1995), Robertus et al (1990)*].

4.4.3. Τα μικρογαλακτώματα W/O σαν νανοαντιδραστήρες

Τα μικρογαλακτώματα τα οποία δημιουργούνται με τον τρόπο που περιγράφηκε πιο πάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν νανοαντιδραστήρες (nanoreactors) για τη σύνθεση διαφόρων σωματιδίων μετάλλων, οξειδίων, ημιαγωγών, σωματιδίων με μαγνητικές ιδιότητες κ.λ.π. Με τη χρήση μικρογαλακτωμάτων μπορούν να συντεθούν σφαιρικά σωματίδια με ελεγχόμενο μέγεθος στην περιοχή των νανομέτρων. Στην υδατική φάση των ανάστροφων μικυλίων μπορεί να γίνει διαλυτοποίηση των πρόδρομων ουσίων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των σωματιδίων. Το τασιενεργό το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των ανάστροφων μικυλίων προσροφάται πολλές φορές στην επιφάνεια των σχηματιζόμενων σωματιδίων και αποτρέπει την περαιτέρω αύξηση του μεγέθους τους [Lopez-Quintela (2003)]. Συχνά γίνεται στη συνέχεια προσθήκη μορίων, τα οποία έχουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με την επιφάνεια των σωματιδίων από ότι το αρχικό τασιενεργό, ώστε αυτά να μην συσσωματωθούν κατά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα. Για παράδειγμα, κατά μετάλλων σύνθεση σουλφιδίων γίνεται προσθήκη στο διάλυμα 3тη μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλανίου (MPTMS, $(CH_{3}O)_{3}Si(CH_{2})_{3}SH),$ το οποίο αλληλεπιδρά ισχυρά με τη επιφάνεια των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων και τα σταθεροποιεί [Pal et al (2004), Iwasaki et al (2004), Hirai et al (2000), Torimoto et al (2003)].

Η σύνθεση των σωματιδίων βασίζεται στις συγκρούσεις των μικυλίων, τα οποία στο διάλυμα ακολουθούν την κίνηση Brown. Ανάλογα με την ελαστικότητα της επιφάνειας των μικυλίων, αυτά μετά από μια σύγκρουση μπορεί να απομακρύνονται ή να

συγχωνεύονται προς δημιουργία ενός μεγαλύτερου μικυλίου. Κατά τη συγχωνευση των υδατικών φάσεων γίνεται αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων μορίων, τα οποία περιέχονται στα δυο μικύλια. Το μικύλιο το οποίο δημιουργείται έχει μικρότερο χρόνο ζωής, λόγω μερικής αναστροφής της καμπυλότητάς του (σχήμα 4.15) και έτσι διαχωρίζεται ξανα σε δυο μικρότερα μικύλια, τα οποία περιέχουν το προϊόν της αντίδρασης. Όσο πιο ελαστική η επιφάνεια των δυο μικυλίων τόσο μεγαλύτερος ο χρόνος ζωής του μικυλίου που δημιουργείται, λόγω μερισής σταθεροποίησης της περιοχής όπου γίνεται αναστροφή της καμπυλότητας των μικυλίων [*Pileni (1997), Lopez-Quintela (2003), Chhabra et al (1995)*].



Σχήμα 4.15: Δημιουργία μικρογαλακτωμάτων τα οποία περιέχουν τα πρόδρομα ιόντα Α⁺ και Β⁻ και σύνθεση σωματιδίων ΑΒ μέσω συγχώνευση των μικυλίων για τη δημιουργία ενός μεγαλύτερου. (Στο σχήμα φαίνεται επίσης η αναστροφή της καμπυλότητας του μικυλίου το οποίο δημιουργείται)

Το μέγεθος και η διασπορά του μεγέθους των σωματιδίων τα οποία σχηματίζονται εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες:

(α) Ένας σημαντικός παράγοντας είναι η ποσότητα της υδατικής φάσης, η οποία καθορίζει το μέγεθος των μικυλίων τα οποία σχηματίζονται και άρα το μέγεθος των τελικών σωματιδίων [Lopez-Quintela, (2003)].

(β) Παράγοντες όπως η προσθήκη συντασιενεργών και το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται επηρεάζουν το μέγεθος των τελικών σωματιδίων, αφού επηρεάζουν την ακαμψία του στρώματος του τασιενεργού και τις συγκρούσεις των μικυλίων. Αύξηση της ακαμψίας του στρώματος του τασιενεργού έχει σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση μικρότερων σωματιδίων.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρων είναι ο ρόλος των αλκοολών ως συντασιενεργών, αφού μπορεί ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας τους, να προκύψουν διαφορετικά αποτελέσματα.

Για παράδειγμα, οι Sakai et al εξέτασαν την επίδραση της προσθήκης διαφόρων αλκοολών (2-προπανόλη, 1-βουτανόλη, 1-πεντανόλη και 1-εξανόλη) στο τελικό μέγεθος των σωματιδίων TiO₂, τα οποία συντίθενται σε μικρογαλακτώματα του τασιενεργού AOT σε διαλύτη κυκλοεξάνιο. Βρήκαν ότι γραμμικές αλκοόλες με λιγότερους από τέσσερις άνθρακες που διαλυτοποιούνται στον υδατικό πυρήνα των μικυλίων αυξάνουν το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων, σε σχέση με την περίπτωση της μη προσθήκης αλκοόλης. Αντίθετα, αλκοόλες με γραμμική ανθρακική αλυσίδα πέραν των πέντε ανθράκων οδηγούν σε μικρότερα σωματίδια. Αυτό οφείλεται στην διείσδυση των αλκοολών στο στρώμα του τασιενεργού [Sakai et al (1998)].

Επιπλέον, όταν χρησιμοποιούνται αλκοξείδια του τιτανίου σαν πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση των σωματιδίων TiO₂, μπορεί να γίνει ανταλλαγή της ανθρακικής αλυσίδας του αλκοξειδίου με την αλυσίδα της αλκοόλης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της υδρόλυσης και σχηματισμού των σωματιδίων, αφού είναι γνωστό ότι αλκοξείδια με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα υδρολύονται πιο αργά (σχήμα 4.16) [Sakai et al (1998)].



<u>Σχήμα 4.16:</u> Ανταλλαγή αλκόξυ ομάδας αλκοόλης με αλκόξυ ομάδα του τετρααλκοξυτιτανίου

(γ) Το είδος του τασιενεργού που χρησιμοποιείται επηρεάζει το μέγεθος των μικυλίων που σχηματίζονται και κατ' επέκταση το μέγεθος των τελικών σωματιδίων. Όσο μεγαλύτερη η μείωση της διεπιφανειακής τάσης νερού-οργανικού διαλύτη που επιτυγχάνεται από το τασιενεργό, τόσο μικρότερα μικύλια σχηματίζονται και κατά επέκταση τόσο μικρότερα σωματίδια [Naskar et al (2006)].

(δ) Η αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζονται περισσότερα μικύλια στο διάλυμα και άρα να παρατηρούνται περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ των μικυλίων και δημιουργία περισσότερων πυρήνων στο διάλυμα. Αυτό οδηγεί στη σύνθεση τελικών σωματιδίων με μικρότερο μέγεθος [*Pileni (1997), Hirai et al (1993)*].

(ε) Γενικά το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται γραμμικά με αύξηση του μεγέθους των μικυλίων. Έχει παρατηρηθεί ότι σε κάποιες περιπτώσεις [Moulik et al (1999),

Panda et al (2001)] η αύξηση αυτή δεν είναι γραμμική, αλλά το μέγεθος των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των μικυλίων. Αυτό εξαρτάται από την ελαστικότητα της επιφάνειας των μικυλίων. Με αύξηση της ελαστικότητας, για παράδειγμα με χρήση του ΑΟΤ σαν γαλακτοματωποιητή, παρατηρείται ότι τα σχηματιζόμενα σωματίδια είναι γενικά μεγαλύτερα από το μέγεθος των μικυλίων

(στ) Όταν ένα από τα αντιδρώντα βρίσκεται σε περίσσεια, τότε τα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται είναι μικρότερα. Σε αυτή την περίπτωση η διεργασία σύνθεσης νέων πυρήνων (πυρήνωση) γίνεται πιο γρήγορα από την διεργασία της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων, λόγω της ταχείας μείωσης του συστατικού που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση, και έτσι τα παραγόμενα σωματίδια είναι μικρότερα [Lopez-Quintela, (2003)].

(ζ) Με αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αυξάνεται το μέγεθος και η διασπορά του μεγέθους των σωματιδίων, πάλι λόγω της ταχύτερης πυρήνωσης σε αυτές τις συνθήκες. [Chakaraporty et al (2004), Lopez-Quintela, (2003)].

(η) Η ταχύτητα συγκρούσεων των μικυλίων και κατά συνέπεια το μέγεθος και η διασπορά των τελικών σωματιδίων επηρεάζεται από παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάδευσης. Με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης και της θερμοκρασίας λαμβάνονται μικρότερα σωματίδια, με μικρότερη διασπορά μεγεθών [*Zhang et al (2004) (A)*].

(θ) Το μέγεθος των τελικών σωματιδίων δεν καθορίζεται μόνο απο τις ιδιότητες των μικρογαλακτωμάτων, αλλά και από την ταχύτητα της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Για παράδειγμα, έχει βρέθει ότι στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης τα σωματίδια CdS που σχηματίζονται σε μικρογαλακτώματα είναι μεγαλύτερα από τα σωματίδια ZnS. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης για το σχηματισμό των σωματιδίων CdS (96 kcal/mol) σε σχέση με την αντίστοιχη σταθερά για το σχηματισμό των σωματιδίων ZnS (110 Kcal/mol) [*Hirai et al (1994)*].

Η μέθοδος σύνθεσης σε μικρογαλακτώματα παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το ότι είναι μια εύκολη μέθοδος η οποία δεν χρειάζεται ακριβό εξοπλισμό και επιπλέον η δημιουργία των μικρογαλακτωμάτων και η σύνθεση των σωματιδίων γίνεται σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν κυρίως σφαιρικά σωματίδια με καθορισμένο μέγεθος και διασπορά, που καθορίζεται από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Αν και τα λαμβανόμενα νανοσωματίδια είναι συνήθως σφαιρικά, έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις σύνθεσης σωματιδίων με άλλη μορφολογία. Για παράδειγμα οι Charinpanitkul et al αναφέρουν τη σύνθεση σωματιδίων ZnS σε μικρογαλακτώματα του Triton-X100, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, των οποίων η μορφολογία καθορίζεται από την ποσότητα της υδατικής φάσης, τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και το είδος του συντασιενεργού [*Charinpanitkul et al (2005)*]. Οι Lv et al αναφέρουν τη σύνθεση νανοσυρμάτων σωματιδίων ZnS σε μικρογαλακτώματα του AOT [*Lv et al (2004)*], σε διαλύτη κυκλοεξάνιο, ενώ οι Kaneko et al αναφέρουν τη σύνθεση ραβδόμορφων σωματιδίων ZnO σε μικρογαλακτώματα του NP-6 (σχήμα 5.17) σε διαλύτη κυκλοεξάνιο [*Kaneko et al (2000*]].

Επίσης με τη μέθοδο των μικρογαλακτωμάτων μπορούν να συντεθούν σωματίδια που έχουν τη μορφή πυρήνα/κελύφους. Για παράδειγμα έχει αναφερθεί η σύνθεση σωματιδίων CdSe/ZnS και ZnS/CdSe σε μικρογαλακτώματα νερού/ επτανίου/AOT και ακολούθως σταθεροποίηση των σωματιδίων αυτών στα μικρογαλακτώματα με τη χρήση κατάληλου σταθεροποιητή [*Kortan et al (1990)*].

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων τα οποία έχουν συντεθεί σε μικρογαλακτώματα. Η Pileni συζητά τις παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν το μέγεθος των σωματιδίων τα οποία συντίθενται σε μικρογαλακτώματα, παρουσιάζοντας συγκεκριμένα παραδείγματα σύνθεσης σωματιδίων ημιαγωγών και άλλων σωματιδίων, όπως μεταλλικών σωματιδίων ή σωματιδίων σουλφιδίων με τη μέθοδο αυτή [*Pileni (1997)*]. Οι Adair et al σε ένα εκτεταμένο άρθρο κάνουν ανασκόπηση των οπτικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, αλλά και μεθοδολογιών οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων, με ιδιαίτερη αναφορά στη μέθοδολογία σύνθεσης σε μικρογαλακτώματα [*Adair et al (1998)*].

Στον πίνακα 4.5 συνοψίζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα σύνθεσης νάνοσωματιδιων CdS, ZnS, PbS, TiO₂ και ZnO, (που είναι οι ημιαγωγοί που έχουν συντεθεί και στο παρόν διδακτορικό) και στο σχήμα 4.17 φαίνονται οι δομές τασιενεργών μορίων που αναφέρονται στον πίνακα 4.5

<u>Σωματίδιο</u>	<u>Τασιενεργό/</u> Συντασιενεργό	<u>Διαλύτης</u>	<u>Διάμετρος</u> <u>σωματιδίων</u>	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
PbS	AOT	επτάνιο	2-4 nm*	Chakaraporty et al (2004)

Πίνακας 4.5: Σύνθεση σωματιδίων ημιαγωγών σε μικρογαλακτώματα

TiO ₂	ΑΟΤ/n-βουτανόλη	ισοοκτάνιο	9-19 nm**	Hirai et al (1993)
TiO ₂	Triton X-100/n-εξανόλη	κυκλοεξάνιο	20-50 nm	Cnhabra et al (1995)
TiO ₂	CDBA	βενζόλιο	0.9 nm	Joselevich et al (1994)
CdS^^	ΑΟΤ	Ισοοκτάνιο ή επτάνιο	3-5 nm^	Hirai et al (2000) Torimoto et al (2003) Iwasaki et al (2004) Pal et al (2004)
CdS^^^	Triton N-101/n-εξανόλη Igepal CO-520	κυκλοεξάνιο	2.5 nm	Chang et al (1994)
CdS	AOT	Ισοοκτάνιο	2-4 nm^	Pileni et al (1992)
CdS	CTAB/ n-πεντανόλη	εξάνιο	2.5-3.5 nm*	Curri et al (2000) Curri et al (2002)
CdS, ZnS	ΑΟΤ, CTAC/n-εξανόλη, DTAC/n-εξανόλη	Ισοοκτάνιο	2.6-3.6 nm (CdS) 2.7-3.8 nm (ZnS)	Sato et al (2000)
ZnS	AOT	ισοοκτάνιο	1-100 nm^,*	Zhang et al (2004) (A)
ZnS	AOT	επτάνιο	1.8-3 nm**	Liveri et al (1999)
ZnS^^	AOT	Ισοοκτάνιο	2-3 nm	Lal et al (2000)
ZnS^^	Brij-35, Igepal CO-520/ n-εξανόλη	κυκλοεξάνιο	3 nm	Hanaoka et al (2001)
ZnO, CdO, PbO,	AOT	τολουόλιο / ξυλόλιο	1-2 nm	Zou et al (1999)
ZnO	AOT	ισοοκτάνιο	11.7-12.9 nm^	Singhal et al (1997)
ZnO	Span -80	επτάνιο	81-87 nm^	Lu et al (1997)
ZnO	AOT	τολουόλιο	3.5 nm	Yu et al (1998)

*Ανάλογα με τη συγκέντρωση των αντιδρώντων

** Ανάλογα με τη συγκέντρωση του ΑΟΤ και το λόγο R

^ Ανάλογα με το λόγο R

^^ Τα εν λόγω σωματίδια σταθεροποιούνται με MPTMS και εισάγονται σε πυριτική μήτρα ή δημιουργούν σωματίδια πυρήνα/κελύφους

^^^ Η συγκεκριμένη τιμή αναφέρεται σε ομοιόμορφη διασπορά σωματιδίων CdS σε πυριτική μήτρα. Ανάλογα με τη σειρά προσθήκης των αντιδρώντων μπορούν να συντεθούν εκτός από τα εν λόγω σωματίδια και σωματίδια πυρήνα/κελύφους

* Ανάλογα με την ποσότητα της αλκοόλης

Ανάλογα με τη θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης και την πίεση του υπερκρίσιμου CO2 που χρησιμοποιείται για την απομόνωση των σωματιδίων ** Ανάλογα με το χρόνο αντίδρασης



Σχήμα 4.17: Δομές τασιενεργών μορίων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ανάστροφων μικυλίων και φαίνονται στον πίνακα 4.5 (με μωβ χρώμα φαίνεται η υδρόφιλη κεφαλή και με πράσινο η υδροφοβη ουρά του τασιενεργού)

4.5. <u>ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΥΛΙΚΟ SOL-GEL</u>

Για διάφορες εφαρμογές επιδιώκεται συχνά η σταθεροποίηση ή η διασπορά των νανοσωματιδίων ημιαγωγών μέσα σε κατάλληλες στερεές μήτρες. Τέτοιες μπορούν να είναι κάποια πολυμερή (οργανικά ή ανόργανα), αλλά και διάφορα οξείδια, τα οποία συντίθενται με τη μέθοδο sol-gel (SiO₂, ZrO₂, TiO₂ κ.α.). Το πιο κοινό ανόργανο υλικό είναι το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οποίο έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το ότι δεν μπορεί να προσβληθεί από μικροοργανισμούς και δεν διογκώνεται/συρρικνώνεται ή υφίσταται μεταβολή πορώδους με την αλλαγή του pH. Επιπλέον η πυρίτια είναι χημικά αδρανής και δεν επηρεάζει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων [Lal et al (2000)]. Τα οξειδία εκτός από την σταθεροποίηση παρέχουν πολλές φορές επηρεάζουν που (ενισχύουν ή αποσβένουν) τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων [Yang et al (2003), Yang et al (2001), Xiong et al (2004), Chen et al (2004)].

Με χρήση της μεθοδού sol-gel έχουν συντεθεί τόσο άμορφα όσο και μεσοπορώδη υλικά, μέσα στα οποία εγκλείονται και σταθεροποιούνται τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών. Τα άμορφα υλικά μπορούν να λάβουν τη μορφή μονόλιθου είτε τη μορφή

λεπτού υμενίου (film), αν και έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις μεσοπορωδών υλικών τα οποία συντίθενται με τη μορφή λεπτού υμενίου. Επίσης έχουν αναφερθεί και υλικά που βρίσκονται υπό τη μορφή πυρήνα-κελύφους (core-shell) όπου ο πυρήνας αποτελείται από κάποιο ή κάποια νανοσωματίδια και το κέλυφος αποτελείται από πυρίτια (σχήμα 4.18).



Σχήμα 4.18: Τρόποι εγκλεισμού νανοσωματιδίων ημιαγωγών στην πυριτικά υλικά: (**a**) Εγκλεισμός σε μεσοπορώδες υλικό, (**β**) Εγκλεισμός σε άμορφο υλικό, (**γ**) Υλικά πυρήνακελύφους

Στη συνέχεια γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε διάφορα πυριτικά κυρίως υλικά, τα οποία συντίθενται με τη μέθοδο sol-gel.

4.5.1. Εισαγωγή σωματιδίων ημιαγωγών σε μεσοπορώδη υλικά

Για τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων ημιαγωγών ή άλλων σωματιδίων σε μεσοπορώδη υλικά χρησιμοποιούνται δυο διαφορετικές μεθοδολογίες: Η πρώτη περιλαμβάνει τη σύνθεση των σωματιδίων στους πόρους του υλικού, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει τη σύνθεση των σωματιδίων και στη συνέχεια την εισαγωγή τους στο υλικό. Σε αυτή την περίπτωση το υλικό συνήθως περιέχει ομάδες, οι οποίες δεσμεύουν ομοιοπολικά τα σωματίδια. Η πρώτη μεθοδολογία μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις διαφορετικές περιπτώσεις: Η πρώτη αφορά την εισαγωγή των πρόδρομων ιόντων (ή μορίων) σε μεσοπορώδη υλικά τα οποία δεν έχουν τροποποιηθεί, η δεύτερη αφορά την ομοιοπολική δέσμευση των πρόδρομων ιόντων μέσω τροποποιητικών ομάδων οι οποίες εισάγονται στο υλικό, ενώ η τρίτη μεθοδολογία αφορά την ιονανταλλαγή των πρόδρομων κατιόντων με τα φορτισμένα μόρια (τασιενεργά ή πολυμερή) που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών (σχήμα 4.19). Σε όλες τις περιπτώσεις το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων που παράγονται ελέγχεται από το μέγεθος των πόρων του υλικού και έτσι λαμβάνονται σωματίδια κβαντικού μεγέθους.





Η μέθοδος εισαγωγής πρόδρομων ιόντων (π.χ. με εμποτισμό) σε υλικά τα οποία δεν έχουν τροποποιηθεί (σχήμα 4.19 (α Ι)) είναι αρκετά απλή, όμως παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το ότι πιθανό να παρατηρηθεί στη συνέχεια συσσωμάτωση των σωματιδίων μέσω διάχυσης. Ένα άλλο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η πιθανή εναπόθεση των σωματιδίων στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού αντί του εσωτερικού των πόρων.

Για να αυξηθεί το ποσοστό εισαγωγής των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό γίνεται τροποποίηση του υλικού με μόρια του τύπου: (RO)₃Si(CH₂)_nX, όπου η ομάδα X έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα πρόδρομα κατιόντα για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ημιαγωγών (σχήμα 4.19 (α II)). Σαν τέτοια μόρια χρησιμοποιούνται συχνά το 3-μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (MPTMS, (H₃CO)₃SiCH₂CH₂CH₂SH)

ή το 3- αμινοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (APS, (H₃CO)₃SiCH₂CH₂CH₂NH₂). Η ρόφηση των πρόδρομων μορίων μπορεί να γίνει και κατευθείαν μέσω των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στα τοιχώματα του υλικού, όταν χρησιμοποιούνται πρόδρομα μόρια όπως π.χ. το τετραϊσοβουτοξείδιο του τιτανίου (TIB, Ti(OBuⁿ)₄), το οποίο με υδρόλυση δίνει σωματίδια TiO₂ που δεσμεύονται ομοιοπολικά με τη μορφή λεπτού υμενίου στα τοιχώματα των πόρων του υλικού [*Zheng et al (2000), Zheng et al (2001)*].

Η άλλη μεθοδολογία σύνθεσης σωματιδίων ημιαγωγών στους πόρους μεσοπορώδους υλικού αφορά την ιονανταλλαγή των πρόδρομων κατιόντων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ημιαγωγών με τα φορτισμένα τασιενεργά ή πολυμερή που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του μεσοπορώδους υλικού (σχήμα 4.19 (α ΙΙΙ)). Μεταξύ της πυρίτιας και των τασιενεργών ή πολυμερών υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην περίπτωση των υλικών MCM-41, είτε ασθενείς δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις Van Der Waals στην περίπτωση των υλικών SBA15. Τα μόρια αυτά μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν από κατιόντα με μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου όπως το Cd⁺², τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των πόρων της πυρίτιας.

Το πλεονέκτημα που παρέχει αυτή η μέθοδος είναι η δυνατότητα καλύτερου ελέγχου, όσον αφορά την τελική εισαγωγή των νανοσωματιδίων στους πόρους του υλικού, χωρίς να παρατηρείται το φαινόμενο της συσσωμάτωσής τους. Η μέθοδος αυτή έχει ωστόσο το πρόβλημα της μειωμένης εισαγωγής πρόδρομων ιόντων στους πόρους του υλικού, που οδηγεί σε σχετικά μικρή τελική συγκέντρωση σωματιδίων στη μήτρα.

Η τελευταία μεθοδολογία σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών, αφορά την «εξωτερική» σύνθεση των σωματιδίων και στη συνέχεια την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό το οποίο έχει τροποποιηθεί με κατάλληλες ομάδες που μπορούν να αλληλεπιδράσουν άμεσα με την επιφάνεια των σωματιδίων του ημιαγωγού. Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ο κίνδυνος της μη ικανοποιητικής ποσοτικά εισαγωγής των σωματιδίων στο υλικό (σχήμα 4.19 (β))

Στον πίνακα 4.6 που ακολουθεί παρατίθενται παραδείγματα από τη βιβλιογραφία σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών, τα οποία περιέχουν σωματίδια ημιαγωγων. Η εισαγωγή των σωματιδίων έγινε με όλες τις προηγούμενες μεθοδολογίες.

Πίνακας 4.6: Εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε μεσοπορώδη πυρίτια

<u>Είδος</u> σωματιδίου	<u>Υλικό</u>	<u>Τρόπος εισαγωγής</u> <u>σωματιδίων στο</u> υλικό	<u>Σχήμα και</u> <u>μέγεθος</u> σωματιδίων	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
CdS	SBA-15	εισαγωγή πρόδρομων μορίων σε υλικό το οποίο δεν έχει τροποποιηθεί	ινώδη 6 nm	Gao et al (2003)
CdSe	MCM-41	εισαγωγή πρόδρομων μορίων σε υλικό το οποίο δεν έχει τροποποιηθεί	σφαιρικά <4 nm	Parala et al (2000)
ZnO	MCM-41	εισαγωγή πρόδρομων μορίων σε υλικό το οποίο δεν έχει τροποποιηθεί	σφαιρικά <2 nm	Xiong et al (2004), Tang et al (2004)
CdS*	SBA-15 ή МСМ-41	εισαγωγή πρόδρομων μορίων σε υλικό το οποίο δεν έχει τροποποιηθεί	σφαιρικά 5.8 nm (SBA-15) 3.6 nm (MCM-41)	Besson et al (2002)
ZnS	ΜCΜ-41 τροποποιμένο με EDAS**	ρόφηση Ζn ⁺² στο υλικό και επεξεργασία με H₂S	σφαιρικά 2.5 nm	Zhang et al (2001) B
CdS	SBA-15 ή MCM-41 τροποποιημένο με MPTMS	ρόφηση Cd ⁺² στο υλικό και επεξεργασία με H₂S	σφαιρικά 3.4 nm (SBA-15) 2.1 nm (MCM-41)	Xu et al (2002)
PbS	SBA-15 τροποποιημένη με MPTMS	ρόφηση Pb ⁺² στο υλικό και δημιουργία σωματιδίων μετά από πύρωση	σφαιρικά (5 nm) ή Επιμήκη (6 nm)^	Gao et al (2001)
V_2O_5	MCM-48	ομοιοπολική δέσμευση πρόδρομων μορίων (VTIP^^) στο υλικό	δημιουργία στρώματος στην επι- φάνεια των πόρων	Morey et al (1996)
TiO ₂	MCM-41	ομοιοπολική δέσμευση πρόδρομων μορίων (TIB^^) στο υλικό	δημιουργία στρώματος στην επι- φάνεια των πόρων	Zheng et al (2001), Zheng et al (2000)]
CdS	MCM-41*	ανταλλαγή CTA ⁺ με Cd ⁺² και επεξεργασία με H ₂ S	σφαιρικά 2.5 nm	Zhang et al (2001) Γ
CdS	SBA-15*	ανταλλαγή (EO) ₂₀ (PO) ₇₀ (EO) _{x-y} [EO)…H ₃ O ⁺] _y με Cd ⁺² και επεξεργασία με H ₂ S	σφαιρικά 3 nm	Wang et al (2002)
CdS	MCM-41	σύνθεση σωματιδίων	σφαιρικά	Hirai et al

	τροποποιημένο	σε μικρογαλακτώματα	3 -3.6 nm**	(1999)
	με MPTMS	και ανάμειξη τους με		
		το τροποποιημένο		
		υλικό πριν την		
		απομόνωσή τους από		
		το μικρογαλάκτωμα		
		σύνθεση σωματιδίων		
	SBA -15	σε μικρογαλακτώματα		
	τροποποιημένο	και ανάμειξη τους με	σιαιοικά	Hirai et al
CdS	με Zn ⁺² και	το τροποποιημένο	3 2 _3 0 nm**	(2003)
	HS(CH ₂) _n SH	υλικό πριν την	5.Z - 5.5 mm	(2003)
	(n=2, 6, 10)	απομόνωσή τους από		
		το μικρογαλάκτωμα		

* Το μεσοπορώδες υλικό είναι υπο μορφή λεπτών υμενίων

**(EDAS: N-3(τριμεθοξυσιλυλ)προπυλαιθυλενοδιαμίνη ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCH=CHNH₂)

^ Ανάλογα με την ποσότητα του MPTMS που εισάγεται στο υλικό

^^ ΤΙΒ: Τετραϊσοβουτοξείδιο του τιτανίου, Τί(OBuⁿ)₄, VTIP: Τριισοπροποξείδιο του βαναδίου, (PrⁿO)₃V=O

* Το υλικό τροποποιείται εξωτερικά με φαινυλομάδες ώστε τα Cd⁺² να μην αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια

** Ανάλογα με το λόγο R που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των σωματιδίων στα μικρογαλακτώματα

4.5.2. Εισαγωγή σωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφα υλικά

Για τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφα υλικά (σχήμα 4.18 (β)) χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες: η πρώτη βασίζεται στην κατευθείαν ανάμειξη των πρόδρομών μορίων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των σωματιδίων με το προϋδρολυμένο διάλυμα του πρόδρομου μορίου που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του υλικού. Η δεύτερη περιλαμβάνει τη σύνθεση των σωματιδίων και ακολούθως την εισαγωγή τους στο υλικό και τέλος, κατά την τρίτη μεθοδολογία, γίνεται πρώτα η σύνθεση του πυριτικού υλικού και στη συνέχεια γίνεται εμποτισμός του είτε με τα σωματίδια είτε με τα πρόδρομα ιόντα που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των σωματιδίων. Σε αυτή τη μεθοδολογία χρησιμοποιούνται όχι μόνο πυριτικά υλικά (SiO₂), αλλά και άλλα υλικά, όπως οξείδια του τιτανίου (TiO₂) ή του ζιρκονίου (ZrO₂), ενώ μπορούν να ληφθούν υλικά που έχουν τη μορφή είτε μονόλιθου είτε λεπτού υμενίου (film).

Κατά την πρώτη μεθοδολογία εισαγωγής νανοσωματιδίων σε άμορφο υλικό αρχικά γίνεται προϋδρόλυση των πρόδρομων μορίων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του υλικού και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη των πρόδρομων ιόντων, τα οποία δίνουν τα νανοσωματίδια. Στην περίπτωση αυτή τα αργά υδρολυόμενα πυριτικά ολιγομερή ελέγχουν και σταθεροποιούν το μέγεθος των σωματιδίων τα οποία συντίθενται, αποτρέποντας έτσι τη συσσωμάτωσή τους. Για περαιτέρω

σταθεροποίηση μπορεί να γίνει και χρήση σταθεροποιητικών μορίων, τα οποία αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των παραγόμενων σωματιδίων και βοηθούν στη μη συσσωμάτωσή τους

Για τη σύνθεση υλικών με τη δεύτερη μεθοδολογία αρχικά γίνεται σύνθεση των σωματιδίων ημιαγωγών. Η σύνθεση μπορεί να γίνει είτε με κλασικές μεθοδολογίες καταβύθισης νανοσωματιδίων παρουσία σταθεροποιητικών μορίων, είτε σε μικρογαλακτώματα. Και στις δυο περιπτώσεις, τόσο τα σταθεροποιητικά μόρια όσο και το μικρογαλάκτωμα ρυθμίζουν το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων και αποτρέπουν τη συσσωμάτωσή τους. Σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται προσθήκη σταθεροποιητικών μορίων του τύπου (RO)₃Si(CH₂)_nX (όπου X:σταθεροποιητική ομάδα). Τα μόρια αυτά αφενός αλληλεπιδρούν με τα σχηματιζόμενα σωματίδια μέσω των ομάδων X και αφετέρου περιέχουν αλκοξυομάδες, οι οποίες υποβοηθούν την μετέπειτα εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε πυριτικά υλικά.

Ανεξάρτητα αν τα σωματίδια απομονώνονται ή όχι μετά τη σύνθεσή τους, ακολουθεί η ανάμειξή τους με το πρόδρομο μόριο το οποίο δίνει το υλικό και τέλος γίνεται η υδρόλυση και ο πολυμερισμός του πρόδρομου μορίου, ώστε να εγκλειστούν τα σωματίδια στο υλικό. Με τη μεθοδολογία αυτή επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος στο μέγεθος των σωματιδίων και παρατηρείται μικρότερη διασπορά μεγεθών, γι' αυτό και η συγκεκριμένη μεθοδολογία είναι και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη για την εισαγωγή σωματιδίων ημιαγώγων σε άμορφο υλικό sol-gel.

Ένα μόριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για την σταθεροποίηση σωματιδίων σουλφιδίων και την αποφυγή συσσωμάτωσής τους είναι το MPTMS. Το μόριο αυτό ροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων μέσω της ομάδας θειόλης, ενώ αφετέρου μπορεί να συμπολυμεριστεί με την πυριτική μήτρα. Οι Hirai et al πρώτοι συζήτησαν την εισαγωγή νανοσωματιδίων CdS σε άμορφο πυριτικό υλικό. Τα σωματίδια συντέθηκαν σε μικρογαλακτώματα και σταθεροποιήθηκαν με MPTMS πριν την απομονωσή τους. Το μέγεθος των σωματιδίων δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα κάτα την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό και κυμαινόταν μεταξύ 3 και 3.8 nm, ανάλογα με το λόγο R=[H₂O]/[AOT] που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεσή τους [*Hirai et al (2000)*].

Ένα άλλο παράδειγμα χρήσης του MPTMS για τη σταθεροποίηση σωματιδίων, πριν την εισαγωγή τους στο υλικό, παρουσιάστηκε από τους Wang et al, οι οποίοι ανέφεραν τη σύνθεση σωματιδίων πυρήνα/κελύφους CdSe/ZnS. Αρχικά έγινε

σύνθεση σωματιδίων CdSe παρουσία του σταθεροποιητικού μορίου ολεϋλαμίνη και στη συνέχεια έγινε επικάλυψη τους με ZnS με ταυτόχρονη αντικατάσταση της ολεϋλαμίνης με MPTMS [*Wang et al (2005)*]. Το ίδιο μόριο χρησιμοποιήθηκε και από τους Rogach et al για τη σταθεροποίηση σωματιδίων CdSe, CdTe και CdSe/CdS, [*Rogach et al (2000*], αλλά και από τους Martucci et al και Guglielmi et al για τη σταθεροποίηση σωματιδίων PbS [*Martucci et al (2004*), *Martucci et al (1999*] και PbS ή CdS [*Guglielmi et al (1997*)] αντίστοιχα, πριν την εισαγωγή τους στο υλικό sol-gel.

Η τελευταία μεθοδολογία εισαγωγής νανοσωματιδίων σε άμορφο υλικό αφορά αρχικά τη σύνθεση του υλικού και στη συνέχεια εισαγωγή στο υλικό είτε των σωματιδίων ημιαγωγών, τα οποία συντίθενται «εξωτερικά», είτε των πρόδρομων ιόντων, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν περαιτέρω δίνοντας τα τελικά σωματίδια. Η μέθοδος αυτή δεν είναι αρκετά διαδεδομένη και έτσι δεν έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα χρήσης της.

Στον πίνακα 4.7 που ακολουθεί δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εισαγωγής σωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφα υλικά sol-gel, με τις μεθοδολογίες που παρουσιάστηκαν πιο πάνω.

<u>Είδος</u> σωματιδίου	<u>Υλικό</u>	<u>Τρόπος</u> εισαγωγής σωματιδίων στο <u>υλικό</u>	<u>Σχήμα και</u> μέγεθος σωματιδίων	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
PbS, CdS, ZnS	άμορφο ΤίΟ ₂	ανάμειξη πρόδρομων μορίων (Μ(AcAc) ₂ ^, θειοακεταμίδιο) με προϋδρολυμένο υλικό	σφαιρικά PbS 10nm ZnS 9 nm κυλινδρικά CdS 40 nm X 8nm	Su et al (2001)
CdTe	άμορφο ZrO ₂	ανάμειξη πρόδρομων μορίων (Cd(AcAc)- 2, TeO2) με προϋδρολυμένο υλικό	σφαιρικά 6-18 nm*	Zelner et al (2001)
TiO ₂	άμορφο SiO ₂	ανάμειξη πρόδρομων μορίων (TIB^) με προϋδρολυμένο υλικό	7-13.8 nm**	Li et al (2005)

Πίνακας 4.7: Εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφη πυρίτΙα

ZnO	άμορφο SiO ₂	ανάμειξη πρόδρομων μορίων με προϋδρολυμένο υλικό (σύνθεση με συσκευή flame spray)	ποικίλει ανάλογα με την πυριτική πηγή και τις συνθήκες σύνθεσης	Tani et al (2004)
PbS	άμορφο SiO ₂	ανάμειξη πρόδρομων μορίων (Pb(AcAc)- 2, Na ₂ S) με προϋδρολυμένο υλικό	ποικίλει ανάλογα με την ποσότητα του PbS που εισάγεται στη μήτρα	Yang et al (2001), (A)
PbS	άμορφο ZrO ₂	σύνθεση σωματιδίων και ακολούθως εισαγωγή τους στο υλικό ***	σφαιρικά 2-4.5 nm^^	Sashchiuk et al (2002)
PbS	άμορφο SiO₂/TiO₂	σύνθεση σωματιδίων και ακολούθως εισαγωγή τους στο υλικό***	σφαιρικά 2.3-3.5 nm	Martucci et al (1999)
ZnO	άμορφο SiO ₂	σύνθεση σωματιδίων και ακολούθως εισαγωγή τους στο υλικό***	σφαιρικά 1.4-1.5 nm	Chakrabarti et al (2003)
CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS	άμορφο SiO₂/ ZrO₂	σύνθεση σωματιδίων και ακολούθως εισαγωγή τους στο υλικό***	σφαιρικά 2.3 nm (CdSe, CdSe/CdS) Σφαιρικά 5.4 nm CdSe/ZnS	Bullen et al (2004)
CdSe, InAs/ZnSe, PbSe, CdSe/ZnS	άμορφο SiO ₂	σύνθεση σωματιδίων και ακολούθως εισαγωγή τους στο υλικό^^^	σφαιρικά CdSe, CdSe/ZnS: 3.5-6 nm, ραβδόμορφα CdSe, CdSe/ZnS: 11-24.5 x 3-4.9 nm, σφαιρικά PbSe 10 nm, σφαιρικά InAs/ZnSe: 4.3- 6.3 nm	Mokari et al (2005)
CdS	άμορφο SiO₂ που περιέχει Eu ⁺³	σύνθεση υλικού και ακολούθως εμποτισμός του με διάλυμα σωματιδίων	σφαιρικά *	Hayakawa et al (2000)
CdS	άμορφο PPS ή HPS**	σύνθεση μήτρας και ακολούθως εμποτισμός του με	σφαιρικά 6-9 nm	Choi et al (1994)

		Cd ⁺² каі S ⁻²		
ZnS	άμορφο SiO ₂	σύνθεση υλικού και ακολούθως εμποτισμός του με Zn ⁺² και S ⁻²	σφαιρικά 8 nm	Tan et al (1997)
ZnO	άμορφο SiO ₂	σύνθεση υλικού και ακολούθως εμποτισμός του με Zn ⁺²	σφαιρικά μερικά nm	Mo et al (1998)

* Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ανάλογο με τη θερμοκρασία και το χρόνο πύρωσης και τον τρόπο παρασκευής της μήτρας.

** Το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με αύξηση της ποσότητας της πυριτικής πηγής (TEOS) που προστίθεται στο σύστημα.

*** Τα τελικά υλικά είναι υπο μορφή λεπτού υμενίου.

- ^ M(AcAc)₂:οξικό άλας μετάλλου (M=Pb, Cd, Zn), Θειοακεταμίδιο: $H_3C C NH_2$, TIB: Ti(OBuⁿ)₄
- ^^ Ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης και την ποσότητα PbS που εισάγεται στη μήτρα
- ^^^ Παρουσιάζεται μια γενική μεθοδολογία για την εισαγωγή σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους και σχήματος σε πυριτικά υλικά. Τα τελικά σωματίδια πυριτίου που λαμβάνονται είναι υπο τη μορφή σφαιριδίων μεγέθους 100-1200 nm.
- * Το μέγεθος των σωματιδίων ποικίλει ανάλογα με το σταθεροποιητικό μόριο που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των σωματιδίων και το ρυθμό ανάμιξης των πρόδρομων αντιδραστηρίων
- ** PPS: 1,4-δις(τριαιθοξυσιλυλ)βενζόλιο, $(C_2H_5O)_3SiC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$, HPS: 1,4-δις(τριαιθοξυσιλυλ) εξάνιο, $(C_2H_5O)_3SiC_6H_{12}Si(OC_2H_5)_3$

4.5.3. Σύνθεση σωματιδίων πυρήνα/κελύφους

Ένας διαφορετικός τρόπος εισαγωγής νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφο υλικό sol-gel αφορά τη σύνθεση υλικών τα οποία έχουν τη μορφή πυρήνα/κελύφους, όπου ο πύρηνας αποτελείται από κάποιο ή κάποια νανοσωματίδια ημιαγωγών και το κέλυφος από μερικά στρώματα άμορφης μήτρας (σχήμα 4.18 (γ)). Η πιο συνηθισμένη περίπτωση που ανάφερεται στη βιβλιογραφία είναι η σύνθεση πυριτικού υλικου (SiO₂) γύρω από τα σωματίδια, αν και έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου γίνεται επικάλυψη των σωματιδίων με οξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Τα υλικά πυρήνα/κελύφους λαμβάνονται υπο τη μορφή σφαιρικών σωματιδίων, σε αντίθεση με τα υλικά που συζητήθηκαν προηγουμένως, τα οποία λαμβάνονταν στις πλείστες των περιπτώσεων με τη μορφή μονολίθων.

Για τη σύνθεση των υλικών πυρήνα/κελύφους χρησιμοποιούνται δυο μεθοδολογίες: Στην πρώτη γίνεται σύνθεση των σωματιδίων και στη συνέχεια επικάλυψή τους με κάποια στρώματα πυριτικού υλικού. Σε αυτή την περίπτωση η προσθήκη του πρόδρομου μορίου, το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του πυριτικού κελύφους, γίνεται είτε στο διάλυμα σύνθεσης των σωματιδίων είτε μετά την απομόνωσή τους και τη διασπορά τους σε κάποιο διαλύτη. Στη δεύτερη μεθοδολογία γίνεται προσθήκη στο διάλυμα σύνθεσης των σωματιδίων κάποιου μορίου, το οποίο περιέχει στο ένα του άκρο τη σταθεροποιητική ομάδα Χ που αλληλεπιδρά με τα



νανοσωματίδια και στο άλλο του άκρο αλκοξυπυριτικές ομάδες οι οποίες μπορούν να υδρολυθούν και να δημιουργήσουν το πυριτικό κέλυφος ((RO)₃Si(CH₂)_nX)) (σχήμα 4.20)

Σχήμα 4.20: Σύνθεση σωματιδίων πυρήνα/κελύφους με τη χρήση αλκοξυσιλανίων που περιέχουν σταθεροποιητικές ομάδες Χ ((RO)₃Si(CH₂)_nX)

Στον πιο κάτω πίνακα 4.8 παρουσιάζονται επιλεγμένα παραδείγματα σύνθεσης σωματιδίων που έχουν τη μορφή πυρήνα/κελύφους.

<u>Πυρήνας/</u> <u>Κέλυφος</u>	<u>Μέγεθος</u> <u>πυρήνα</u>	<u>Σύνθεση κελύφους</u>	<u>Πάχος</u> <u>κελύφους</u>	<u>Βιβλιογραφική</u> <u>αναφορά</u>
ZnS/SiO ₂ ZnS/TiO ₂	100 nm	επικάλυψη σωματιδίων μετά τη σύνθεσή τους μεσω υδρόλυσης ΤΕΟS ή TIB	10-15 nm	Zhang et al (2004) B
ZnS/SiO ₂	2-3 nm	επικάλυψη σωματιδίων μετά τη σύνθεσή τους μεσω υδρόλυσης ΤΕΟS	17-18 nm	Lal et al (2000)
CdSe, γ- Fe₂O₃/SiO₂	3.5 nm (CdSe) 11.8 nm (γ-Fe ₂ O ₃)	επικάλυψη σωματιδίων μετά τη σύνθεσή τους μεσω υδρόλυσης ΤΕΟS	ποικίλει ανάλογα με το χρόνο υδρόλυσης του ΤΕΟS	Yi et al (2005)

Πίνακας 4.8: Σύνθεση υλ	λικών πυρήνα/κελύφους			
-------------------------	-----------------------			
CdS/SiO ₂	5 nm	σταθεροποίηση σωματιδίων με MPTMS και σύνθεση κελύφους μετά από συμπολυμερισμό MPTMS με TEOS	ποικίλει ανάλογα με την ποσότητα του ΤΕΟS	Torimoto et al (2003) Iwasaki et al (2004) Pal et al (2004)
-------------------------------	-----------	---	--	---
CdSe/SiO ₂	3-5 nm	σταθεροποίηση σωματιδίων με APS* και σύνθεση κελύφους μετά από συμπολυμερισμό APS με TEOS	25-30 nm	Selvan et al (2005)
CdSe/ZnS/ SiO ₂	2-5 nm	σταθεροποίηση σωματιδίων με MPTMS και σύνθεση κελύφους μετά από πολυμερισμό του MPTMS ή συμπολυμερισμό με APS και MPTMS	1-5 nm	Gerion et al (2001)
CdTe/SiO ₂ ^^	μερικά nm	σταθεροποίηση σωματιδίων με MPTMS και σύνθεση κελύφους μετά από συμπολυμερισμό MPTMS με σιλάνια του τύπου (RO) ₃ Si(CH ₂) ₃ X^	ποικίλει ανάλογα με την ποσότητα του σιλανίου	Schroedter et al (2002)

*APS: 3-αμινοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο ((CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH₂) ^ X = OR, SH, NH₂, MePO₃

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5. <u>ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ</u> <u>ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ</u> <u>ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΟΡΙΟΥ</u>

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν σύντομα οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των πυριτικών υλικών τα οποία συντέθηκαν με τη μέθοδο solgel για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα, καθώς και οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των βορικών ανιόντων στο υδατικό διάλυμα. Επίσης θα περιγραφούν σύντομα οι μεθοδολογίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για μελέτη των σωματιδίων ημιαγωγών τα οποία συντέθηκαν και των πυριτικών υλικών στα οποία εισήχθησαν τα εν λόγω σωματίδια.

5.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

5.1.1. <u>Φασματοσκοπία υπερύθρου (Fourier Transform Infrared Spectroscopy,</u> <u>FTIR)</u>

[Pecsok et al (1980)]

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία βασίζεται στη δόνηση των ατόμων με απορρόφηση

κβάντων υπέρυθρης ακτινοβολίας (400-4000 cm⁻¹). Σε ένα πολυατομικό μόριο άτομα συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς μπορούν να δονούνται γύρω από τις καταστάσεις ισορροπίας τροποποιώντας κάποτε και τις γωνίες μεταξύ διαδοχικών δεσμών. Κάθε δεσμός δονείται σε μια διαφορετική περιοχή συχνοτήτων. Όταν περάσει από το δείγμα υπέρυθρη ακτινοβολία με ένα φάσμα συχνοτήτων θα εμφανιστεί μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους θεμελιώδεις τρόπους δόνησης. Οι δυνατοί τρόποι δόνησης είναι οι εξής (στην παρένθεση φαίνεται το σύμβολο της δόνησης): δονήσεις τάσης (ν), κάμψης (δ οι ομοεπίπεδες, γ οι εκτός επιπέδου), σείσης (ω), αιώρησης (ρ), συστροφής (τ), παραμόρφωσης (ψαλιδιού) (s). Ανάλογα με το είδος του μορίου οι δεσμοί μπορούν να δονούνται με ένα ή περισσότερους από τους πιο πάνω τρόπους ή με συνδυασμό των τρόπων αυτών. Οι ζώνες απορρόφησης μπορούν να μετακινηθούν ανάλογα: (α) με τη γεωμετρία του μορίου στο χώρο, (β), την ηλεκτραρνητικότητα των γειτονικών ομάδων και (γ) την αλληλεπίδραση δονητικών καταστάσεων.

Στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί καταγράφονται χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης δεσμών, που είναι χρήσιμες για τη μελέτη των υλικών που συντέθηκαν στο παρόν διδακτορικό.

<u>Ομάδα</u>	<u>Κυματαρυθμός</u> <u>(cm⁻¹)</u>
τάση Ο-Η με δεσμούς υδρογόνου, ν(Ο-Η)	3300-3400*
κάμψη H-O-H, γ(H-O-H)	1630-1650*
ασύμμετρη τάση Si-O-Si, vas(Si-O-Si)	1000-1100*,**
συμμετρική τάση Si-O-Si, vsym(Si-O-Si)	770-800*, **
κάμψη Ο-Si-Ο, γ(Ο-Si-Ο)	450-460*
ασύμμετρη τάση SiO-C, vas(SiO-C)	1050-1100*, **,^
συμμετρική τάση Si-OC, vsym(Si-OC)	800-830*,**,^
αιώρηση CH₃ από Si-O-CH₃ ρ(SiOC-H₃)	~1200**,^
ασύμμετρη τάση Si-OH, vas(Si-OH)	900-980**
τάση Si-C, v(Si-C)	715-910*,**
τάση Si-C αρωματικά, ν(Si-C)αρ.	1100-1430*
συμμετρική παραμόρφωση CH₂ από Si- CH₂, ssym(SiC-H₂)	1130-1160*,**
αιώρηση CH₂ αλειφατικά , ρ(CH₂)	725*
τάση C-Η αλειφατικά, ν(C-Η)	2940-2855*
κάμψη C-Η αλειφατικά, γ(C-H)	1400-1470*
συμμετρική κάμψη C-H από CH₃	1350-1380*
αλειφατικά, γsym(C-H ₃)	
τάση C-F, v(C-F)	1100-1200*
τάση C-Η αρωματικά, ν(C-Η)αρ.	3000-3100*

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικές δονήσεις δεσμών στο φάσμα υπερύθρου

	600 750 *	
κάμψη C-Η μονοϋποκατεστημένα	$(-1)^{-1}$	
αρωματικά εκτός επιπέδου, ν(C-H)αρ	(συνηθως 2	
	κορυφές)	
τάση C-C αρωματικά, ν(C-C)αρ.	1430-1600*	
τάση C-OH, ν(C-OH)	1050-1200*,^	
τάση C-OC, ν(C-OC)	~1100*	
τάση Ν-Η με δεσμούς Η, ν(Ν-Η)	3330-3340*	
παραμόρφωση Ν-Η σε πρωτοταγείς	1630-1680,	
αμίνες, s(N-H)	770-910*	
παραμόρφωση Ν-Η σε δευτεροταγείς	745*	
αμίνες, s(N-H)	~/15	
τάση C-N σε πρωτοταγείς αμίνες, ν(C-N)	1060-1070*	
τάση C-N σε δευτεροταγείς αμίνες, ν(C-N)	1000-1100*	
τάση C-N σε τριτοταγείς αμίνες, ν(C-N)	1200-1230*	
τάση CH₃ δίπλα από Ν, ν(NC -H₃)	2770-2800	
Breathing επόξυ δακτυλίου (ασθενής)	1240-1260^^	
ασύμμετρη τάση επόξυ δακτυλίου,	040.05044	
vas(epoxy)	810-950/**	
δόνηση επόξυ δακτυλίου	785-865^^	
τάση C=O, v(C=O)	~1700*	
τάση S-H (ασθενής), ν(S-H)	2550-2600*	
σείση CH₂ δίπλα από S, ω(SC-H₂)	1250	
τάση C-S, v(C-S)	625-715	
τάση S=O, v(S=O)	1200-1250*	
τάση S-O-C, ν(S-O-C)	900-1000*	
τάση V=O, v(V=O)	1020-1025^^^	
συμμετρική τάση V-O-V, vsym(V-O-V)	820-830^^^	
ασυμμέτρη τάση Ti-O-Ti, vas(Ti-O-Ti)	400-700 $^{\diamond}$	
τάση Ti-O-Si, v(Ti-O-Si)	910-960 [◊]	

* Pouchert (1981), **Smith (1960), ^ Prassas et al (1984), ^^ Innocenzi et al (1999),^^^ Park et al (2000), ◊ *Li et al (2005*)

5.1.2. Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction)

[Kittel (1976), Niemantsverdriet (2000)]

Οι ακτίνες-Χ, οι οποίες έχουν μήκος κύματος στη περιοχή των Angström (Å), έχουν την κατάλληλη ενέργεια ώστε να διεισδύουν στο εσωτερικό των στερεών και έτσι μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για την εσωτερική τους δομή. Η περίθλαση ακτίνων-Χ βασίζεται στην ελαστική σκέδαση φωτονίων, με μήκος κύματος στην περιοχή των ακτίνων-Χ, από τα άτομα τα οποία βρίσκονται σε περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα. Αν οι σκεδαζόμενες ακτινοβολίες από τα άτομα στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα έχουν την ίδια φάση, τότε δίνουν ενισχυτική συμβολή (σχήμα 5.1).

Για να παρατηρηθεί ενισχυτική συμβολή, θα πρέπει η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να ακολουθεί το νόμο του Bragg: nλ = 2dsinθ, όπου n: ακέραιος

αριθμός γνωστός σαν τάξη της ανάκλασης, λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας-Χ (Για πηγή χαλκού (Cu Ka) λ=1.5418 Å), d: η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλικών επιπέδων και θ: η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας ακτίνας-Χ και του κρυσταλλικού επιπέδου στο οποίο προσπίπτει. Ο νόμος του Bragg ισχύει για $\lambda \leq 2d$, δηλαδή μόνο για μικρά μήκη κύματος. Για αυτό χρησιμοποιούνται ακτίνες –Χ σαν προσπίπτουσα ακτινοβολία, αφού η μεγαλύτερη δυνατή τιμή της αποστάσεως μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων επιπέδων (d) είναι ίση με την πλευρά του κρυστάλλου (α).



Σχήμα 5.1: Περίθλαση ακτίνων-Χ από άτομα σε ένα περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε φαίνονται οι προσπίπτουσες και ανακλώμενες ακτίνες οι οποίες ακολουθούν το νόμο του Bragg

Ένα περιθλασόγραμμα ακτίνων-Χ εμφανίζει κορυφές σε γωνιές θ όπου παρατηρείται ενισχυτική συμβολή για το συγκεκριμένο δείγμα. Οι γωνιές θ συνδέονται με τις αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (d) μέσω του νόμου του Bragg. Αν το δείγμα είναι σε μορφή σκόνης, τότε ένα μικρό μέρος των σωματιδίων του δείγματος βρίσκονται στη σωστή γωνία θ ώστε να δώσουν ενισχυτική συμβολή. Περιστροφή του δείγματος ως προς την προσπίπτουσα δέσμη έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των σωματιδίων που δίνουν ενισχυτική συμβολή.

Η περίθλαση ακτίνων-Χ έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα: Οι κορυφές περίθλασης είναι ευδιάκριτες μόνο όταν το δείγμα έχει καλή κρυσταλλική διάταξη σε μεγάλες αποστάσεις. Οι κορυφές περίθλασης από τέλειους κρυστάλλους είναι στενές. Όταν όμως το μέγεθος των κρυσταλλιτών μειωθεί κάτω από 100 nm οι κορυφές διευρύνονται λόγω του ότι η καταστροφική συμβολή από τα άτομα στα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα που έχουν διαφορετική φάση δεν είναι πλήρης. Η εξίσωση Scherrer συσχετίζει το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων με το πλάτος της κορυφής: $D = \frac{\alpha\lambda}{\beta cos\theta}$, όπου: D: η διάμετρος των σωματιδίων, λ: το μήκος κύματος της ακτίνας-Χ, β: το εύρος της κορυφής στο μέσο της (σε ακτίνια), θ: η γωνία μεταξύ του

επιπέδου ανάκλασης και της ακτίνας-Χ (σε ακτίνια), α: σταθερά η οποία λαμβάνεται συνήθως ίση με 0.9 και έχει μια μικρή εξάρτηση από το σχήμα του κρυστάλλου.

5.1.3. <u>Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)</u>

[West (1984)]

Η θερμοσταθμική ανάλυση βασίζεται στην απώλεια μάζας του δείγματος καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται με σταθερή ταχύτητα συνήθως 1-20 °C/min. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης συνοψίζονται στο «θερμόγραμμα» που είναι διάγραμμα της μάζας του υλικού (m) σε κάθε θερμοκρασία (T) (m=f(T)), ή της μεταβολής μάζας σε σχέση με την αρχική (Δm) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Δm=f(T)), (σχήμα 5.2). Σε χαμηλές θερμοκρασίες στο θερμόγραμμα λαμβάνεται πλατό που υποδηλώνει ότι δεν παρατηρείται απώλεια μάζας για το δείγμα. Με περαιτέρω θέρμανση του δείγματος αρχίζει να παρατηρείται απώλεια μάζας, η οποία συμβαίνει σε μια περιοχή θερμοκρασιών T₁ μέχρι T₂, και στο θερμόγραμμα παρατηρείται κλίση. Στο θερμόγραμμα μπορούν να ληφθούν μια ή περισσότερες θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας μάζας ανάλογα με το δείγμα. Σε υψηλές θερμοκρασίες η απώλεια μάζας του δείγματος μηδενίζεται και το θερμόγραμμα καταλήγει σε πλατό.



Σχήμα 5.2: Θερμόγραμμα: **(α)** μάζας του δείγματος ως προς τη θερμοκρασία (m=f(T)), **(β)** απώλειας μάζας του δείγματος ως προς τη θερμοκρασία (Δm=f(T)) (Στο θερμόγραμμα φαίνεται μία περιοχή θερμοκρασιών απώλειας μάζας)

Ανάλογα με το αν το θερμόγραμμα λαμβάνεται υπό κενό, σε κανονική ατμόσφαιρα, ατμόσφαιρα CO₂ κ.λ.π., η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία παρατηρείται η απώλεια μάζας μπορεί να μεταβάλλεται, όχι όμως και η ποσότητα μάζας που χάνεται. Με την τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης μπορούν να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση και την ποσότητα των λειτουργικών οργανικών ομάδων του δείγματος, καθώς επίσης και για την παρουσία διαλύτη ή υγρασίας στο δείγμα.

Για να εντοπισθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέγιστη απώλεια μάζας του δείγματος λαμβάνεται η παράγωγος του θερμογράμματος Δm/ΔT=f(T) ή Δ(Δm)/ΔT=f(T) (σχήμα 5.3). Στο διάγραμμα αυτό οι περιοχές στις οποίες παρατηρείται απώλεια μάζας λαμβάνονται σαν ξεχωριστές κορυφές, των οποίων το ύψος είναι ανάλογο με την ποσότητα μάζας που χάνεται στη δεδομένη περιοχή θερμοκρασιών.



Σχήμα 5.3: Παράγωγος θερμογράμματος σχήματος 5.2 Δm/ΔT=f(T)

5.1.4. <u>Ποροσιμετρία Ν₂-Ισόθερμες ΒΕΤ</u>

[Gregg et al (1982), Theocharis (1993), Leofanti et al (1998)]

Για τον προσδιορισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων των πυριτικών υλικών που συντέθηκαν για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα, γίνεται λήψη των ισόθερμων BET. Οι ισόθερμες BET εκφράζουν την ποσότητα (όγκο) αδρανούς αερίου που προσροφάται (προσροφούμενο είδος) όταν αυτό έρθει σε επαφή με τη στερεή επιφάνεια (προσροφητής), σε σταθερή θερμοκρασία, συναρτήσει της μερικής πίεσης του αερίου. Σαν προσροφούμενο αέριο χρησιμοποιείται συνήθως το άζωτο. Από τις ισόθερμες ρόφησης N₂ μπορεί να γίνει προσδιορισμός της εξωτερικής και εσωτερικής επιφάνειας του υλικού, του συνολικού όγκου των πόρων, του σχήματος των πόρων και της κατανομής του μεγέθους των πόρων. Επιπλέον γνωρίζοντας το σχήμα των σωματιδίων του υλικού και την πυκνότητα του υλικού, μπορεί να προσδιοριστεί προσεγγιστικά το μέσο μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων του υλικού.

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους τα πορώδη υλικά μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις ομάδες: τα μικροπορώδη υλικά, έχουν διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm, τα μεσοπορώδη υλικά έχουν διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50 nm, και τα μακροπορώδη υλικά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 50 nm. Οι μέσοποροι, που έχουν ιδιαίτερη σημασία στο παρόν διδακτορικό, μπορούν να δημιουργούνται είτε λόγω της παρουσίας κάποιας μήτρας, η οποία με την απομάκρυνσή της δημιουργεί πόρους στα πρωτογενή σωματίδια (π.χ. σύνθεση μεσοπορωδών υλικών παρουσία πολυμερών ή τασιενεργών) (πραγματικοί μεσοπόροι) είτε από συσσωμάτωση των πρωτογενών σωματιδίων (ψευδομεσοπόροι). Κατά τη ρόφηση Ν₂ η πλήρωση των μεσοπόρων γίνεται αρχικά με τη δημιουργία μονοστρώματος N₂ στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, ακολούθως γίνεται πολυστρωματική προσρόφηση και τέλος γίνεται τριχοειδής συμπύκνωση ώστε να γεμίσουν οι πόροι με το N₂.

Για την εξήγηση της πολυστρωματικής προσρόφησης έχει αναπτυχθεί η εξίσωση BET από τους Brunauer-Emmet-Teller: $\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \frac{p}{p_0}$, όπου c:σταθερά προσρόφησης που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενου είδους V: συνολικόςόγκος ροφημένου είδους και V_m: όγκος για μονοστρωματική κάλυψη. Η εξίσωση βασίζεται στις εξής υποθέσεις: (α) συμβαίνει πρώτα μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και μετά πολυστρωματική προσρόφηση, (β) η προσρόφηση είναι εντοπισμένη σε ενεργά κέντρα, (γ) η ενθαλπία προσρόφησης για το πρώτο στρώμα είναι διαφορετική από τα ανώτερα στρώματα, για τα οποία είναι ίση με την ενθαλπία συμπύκνωσης. Λόγω αυτών των παραδοχών η γραμμική περιοχή της εξίσωσης είναι σχετικά μικρή και παρατηρείται συνήθως σε μερικές πιέσεις 0.05-0.15.

Το 1985 η IUPAC ταξινόμησε τις ισοθέρμους ρόφησης που είχαν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία, δημιουργώντας έξι ιδανικά μοντέλα ισοθέρμων (σχήμα 5.4). Η ταξινόμηση αυτή παρέχει ένα αποτελεσματικό και συστηματικό τρόπο για θεωρητικό προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του προσροφούμενου είδους και του προσροφητή. Η ισόθερμος τύπου Ι παρατηρείται συνήθως σε μικροπορώδη υλικά. Χαρακτηριστικό της εν λόγω ισοθέρμου είναι η γρήγορη αύξηση του όγκου προσρόφησης με αλλαγή της μερικής πίεσης, μέχρι του σημείου που αντιστοιχεί στη μονοστρωματική προσρόφηση (σημείο B), ενώ στη συνέχεια παρατηρείται πλατό. Στη συνέχεια ο όγκος παραμένει σταθερός με αύξηση της μερικής πίεσης αφού στα υλικά που παρουσιάζουν την ισόθερμο αυτή δεν παρατηρείται ούτε πολυστρωματική προσρόφηση ούτε τριχοειδής συμπύκνωση. Η ισόθερμοι τύπου ΙΙ και ΙΙΙ είναι χαρακτηριστικές μη πορωδών ή μακροπορωδών υλικών. Στη ισόθερμο τύπου ΙΙ ο όγκος του προσροφούμενου αερίου αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης, ενώ μετά τη δημιουργία του μονοστρώματος (σημείο Β), παρατηρείται αλλαγή στην κλίση. Από εκεί και πέρα παρατηρείται πολυστρωματική προσρόφηση. Η ισόθερμος τύπου ΙΙΙ είναι χαρακτηριστική ισόθερμος που οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή λαμβάνεται όταν και TOU προσροφούμενου είδους ασθενείς. Παρατηρείται ποσοστό είναι χαμηλό προσρόφησης σε χαμηλές πιέσεις και δεν παρατηρείται μονοστρωματική κάλυψη.



Σχήμα 5.4: Ταξινόμηση ισοθέρμων ρόφησης από την IUPAC (Στις ισόθερμες τύπου IV και V και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και μπλε ο βραχίονας εκρόφησης. Στις υπόλοιπες ισόθερμες οι δυο βραχίονες είναι οι ίδιοι)

Στις ισόθερμες τύπου IV και V παρατηρούμε την ύπαρξη βρόχου υστέρησης με αρχή σε συγκεκριμένη μερική πίεση, που όταν το προσροφούμενο αέριο είναι το N₂ είναι κοντά σε p/p₀ = 0.45. Ο βρόχος υστέρησης οφείλεται στη ύπαρξη μεσοπόρων στο υλικό. Στη περίπτωση αυτή η προσρόφηση και η εκρόφηση του προσροφούμενου είδους γίνονται σε διαφορετικές μερικές πιέσεις, γεγονός που οφείλεται στη διαφορετική ακτίνα πόρου για την οποία παρατηρείται η τριχοειδής συμπύκνωση κατά την προσρόφηση και εκρόφηση. Η σχέση που δίνει την εξάρτηση της μερικής πίεσης από την ακτίνα του μηνίσκου κατά την προσρόφηση και εκρόφηση είναι η εξίσωση Kelvin: $\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{2K}{r}}$, όπου $K = \frac{\gamma V_L}{RT}$ (γ: επιφανειακή τάση του μηνίσκου, V_L: γραμμομορικός όγκος του υγρού). Η ακτίνα του μηνίσκου κατά την εκρόφηση είναι σε μικρότερη παρά κατά την προσρόφηση και έτσι η εκρόφηση γίνεται σε μικρότερη

μερική πίεση από ότι η προσρόφηση. Στην ισόθερμο τύπου ΙV έχουμε αρχικά μονοστρωματική κάλυψη (παρουσία σημείου B), καθώς η συνάφεια του προσροφητή με το προσροφούμενο είδος είναι σημαντική, ενώ στην ισόθερμο τύπου V δεν έχουμε σημείο B και αυτή σε χαμηλές μερικές πιέσεις μοιάζει με την ισόθερμο τύπου III. Η ισόθεμος τύπου VI εμφανίζεται σπάνια (μόνο σε πολύ ομοιόμορφες επιφάνειες) και αποτελείται από δυο, τρία ή περισσότερα βήματα ίδιου ύψους, στο καθένα από τα οποία συμβαίνει πολυστρωματική προσρόφηση.

Ανάλογα με το σχήμα του βρόχου υστέρησης που παρουσιάζεται στις ισοθέρμους τύπου ΙV και V, μπορούμε να προσδιορίσουμε το σχήμα των πόρων του υλικού (πίνακας 5.2).

<u>Τύπος βρόχου</u> υστέρησης	<u>Σχήμα</u> <u>βρόχου</u>	<u>Σχήμα πόρου</u>
H1	\int	
H2		
H3		
H4		

<u>Πίνακας 5.2:</u> Κατάταξη βρόχων υστέρησης (με πράσινο χρώμα φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με μπλε χρώμα ο βραχίονας εκρόφησης)

Ο τύπος H1, στον οποίο οι δυο βραχίονες (προσρόφησης και εκρόφησης) είναι παράλληλοι, είναι χαρακτηριστικός για κυλινδρικούς πόρους ανοικτούς στα δυο άκρα (αφού αν είναι κλειστός στο ένα άκρο η ακτίνα κατά την προσρόφηση και εκρόφηση

είναι η ίδια και δεν παρατηρείται βρόχος υστέρησης). Ο τύπος H2, στον οποίο οι δυο βραχίονες δεν έχουν την ίδια κλίση, είναι χαρακτηριστικός για πόρους τύπου μελανοδοχείου. Τέλος οι τύποι H3 και H4 είναι χαρακτηριστικοί για πόρους τύπου σχισμής. Ο τύπος H3 προέρχεται από τη συσσωμάτωση σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους και σχήματος, ενώ ο H4 από διάκενα μεταξύ σωματιδίων ανομοιόμορφου μεγέθους και σχήματος.

Στην περίπτωση που ο βρόχος υστέρησης οφείλεται σε πόρους οι οποίοι προέρχονται από συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων, τότε πιθανό να παρατηρείται διόγκωση των πόρων κατά την προσρόφηση του αζώτου, με αποτέλεσμα η επιφάνεια από την οποία γίνεται η εκρόφηση να μην είναι η ίδια με αυτή που γίνεται η προσρόφηση. Η ισόθερμος η οποία λαμβάνεται κάτω από αυτές τις συνθήκες δεν παρουσιάζει πλατό σε ψηλές πιέσεις και, αν τα συσσωματώματα είναι πολύ χαλαρά, τότε οι βρόχοι προσρόφησης και εκρόφησης δεν συνενώνονται σε ψηλές πιέσεις. Επιπλέον ο βρόχος υστέρησης μπορεί να δημιουργείται σε μερική πίεση κάτω από 0.45.

Από τον όγκο μονοστρωματικής προσρόφησης και γνωρίζοντας την επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε προσροφημένο μόριο (στην περίπτωση του αζώτου αυτή ισούται με 0.162 nm²), είναι δυνατός ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του υλικού (m²/g). Σε ψηλές πιέσεις, στο σημείο όπου η ισόθερμος οριζοντιώνεται (αν βέβαια αυτό συμβαίνει) υπολογίζεται ο συνολικός όγκος πόρων του υλικού (cm³/g).



Σχήμα 5.5: Καμπύλη η οποία δίνει την κατανομή μεγεθών πόρων υλικού (Για το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζονται δυο κύριες κορυφές μεγεθών πόρων) Η γραμμοσκιασμένη περιοχή δίνει τον συνολικό όγκο πόρων στο υλικό όταν ο άξονας των γείναι ο όγκος (V)

Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή για να βρεθεί η κατανομή των πόρων του υλικού είναι η μέθοδος BJH. Κατ' αυτή: με παραγώγιση της ισοθέρμου (dV/dP) και δεδομένης της εξίσωσης Kelvin, η οποία συνδέει την ακτίνα των πόρων (r) με τη μερική πίεση (p/p₀), προκύπτει καμπύλη η οποία συνδέει τον προσροφούμενο όγκο ή την επιφάνεια με την ακτίνα των σωματιδιων και λαμβάνεται η κατανομή μεγεθών των πόρων στο υλικό. Το εμβαδό κάτω από το διάγραμμα προσροφούμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων (V=*f*(r)) μας δίνει το συνολικό όγκο πόρων του υλικού (σχήμα 5.5). Η μέθοδος BJH χρησιμοποιείται για εξεύρεση της κατανομής μεγεθών πόρων στην περιοχή των μεσοπόρων.

Εναλλακτικά ο υπολογισμός του ειδικού όγκου και της ειδικής επιφάνειας των υλικών γίνεται μέσω των διαγραμμάτων t-plot ή α_s-plot. Τα διαγράμματα αυτά δεν θα αναπτυχθούν στο σημείο αυτό αφού δεν έχουν χρησιμοποιηθεί.

5.1.5. <u>Φασματοσκοπικές μεθόδοι υπεριώδους-ορατού (Uv-vis) και φθορισμού</u>

Οι φασματοσκοπίες υπεριώδους-ορατού και φθορισμού χρησιμοποιήθηκαν για μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων ημιαγωγών τα οποία συντέθηκαν. Αρχικά γίνεται λήψη του φάσματος απορρόφησης υπεριώδους-ορατού των νανοσωματιδίων και στη συνέχεια με βάση την περιοχή στην οποία απορροφά το νανοσωματίδιο καθορίζεται το μήκος κύματος διέγερσης για λήψη των φασμάτων φθορισμού τους. Η εφαρμογή των δυο αυτών μεθοδολογιών σε σωματίδια ημιαγωγών αναλύεται στο Κεφάλαιο 4.2, οπού αναφέρονται οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Στη φασματοσκοπία φθορισμού βασίζεται και η χρήση του μικροσκοπίου φθορισμού το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων ημιαγωγών τα οποία συντέθηκαν

5.1.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (ΤΕΜ)

[Παναγίωτου (1995), Brandon et al (1999), Kumar et al (2005)]

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM, transmission electron microscopy) είναι πολύ χρήσιμη στην περίπτωση υπολογισμού του μεγέθους των νανοσωματιδίων ημιαγωγών, αφού επιτρέπει την άμεση παρατήρηση σωματιδίων κολλοειδών διαστάσεων (πρακτικά η χρήσιμη περιοχή παρατήρησης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι 2 nm μέχρι 5 μm), σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-Χ, όπου ο υπολογισμός του μεγέθους των σωματιδίων γίνεται έμμεσα από το πλάτος των κορυφών με χρήση της εξίσωσης Scherrer.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων ενός δείγματος με ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από μια πηγή συνήθως βολφραμίου, η οποία λειτουργεί σαν άνοδος. Τα ηλεκτρόνια, τα οποία παράγονται στην άνοδο, εστιάζονται με τη χρήση πηνίων και κατευθύνονται προς το

δείγμα, το οποίο έχει ενεποτεθεί σε ένα ηλεκτρονιακά διαφανές υμένιο (film) άνθρακα (πάχους 10-20 nm) που βρίσκεται τοποθετημένο σε ένα υπέρλεπτο δίκτυο χαλκού.

Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του στερεού έχει σαν αποτέλεσμα την ελαστική ή ανελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων, την εκπομπή ηλεκτρονίων (είτε σαν δευτεροταγή είτε σαν οπισθοσκεδαζόμενα), την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού, του υπεριώδους και των ακτίνων-Χ και τη μερική απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης είναι τα διερχόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια: είτε αυτά που έχουν σκεδαστεί.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης το δείγμα σαρώνεται συνεχόμενα και τα διερχόμενα ηλεκτρόνια εστιάζονται με κατάλληλους φακούς ώστε να ληφθεί η εικόνα του δείγματος σε μεγέθυνση. Η τελική εικόνα του δείγματος, που είναι δισδιάστατη, είναι στην πραγματικότητα η «σκιά» του δείγματος και φαίνεται σε μια φθορίζουσα οθόνη. Περιοχές του δείγματος με μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με τα ηλεκτρόνια της πηγής και εμφανίζονται εντονότερα σκιασμένες στη φθορίζουσα οθόνη.

Οι περιορισμοί στη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

(α) Τα ηλεκτρόνια κινούνται ελεύθερα μόνο κάτω από υψηλό κενό. Για το σκοπό αυτό το δείγμα πρέπει να έχει πλήρως ξηρανθεί και ο διαλύτης μέσα στον οποίο διασπείρεται πρέπει να έχει εξατμιστεί. Αυτό όμως πιθανό να οδηγήσει σε σημαντική συσσωμάτωση των πρωτογενών σωματιδίων.

(2) Τα κολλοειδή σωματίδια μπορούν να καταστούν ασταθή όταν βομβαρδίζονται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και έτσι η παρατήρηση στο ΤΕΜ μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα συμπεράσματα.

Γενικά για να χρησιμοποιηθεί η μικροσκοπία ΤΕΜ θα πρέπει το δείγμα να έχει σημαντικό αριθμό ηλεκτρονίων, ώστε να αλληλεπιδρά ισχυρά με τα ηλεκτρόνια της πηγής, άρα η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για δείγματα με μικρή πυκνότητα ηλεκτρονίων, όπως είναι τα πλείστα οργανικά δείγματα.

Η διακριτική ικανότητα στη μικροσκοπία δίνεται από τη σχέση: δ=0.61 λ/nsinα (σχέση 5.1), όπου: λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, n: ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ του δείγματος και του φακού (n≈1 για τον αέρα) και α: η

γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του δείγματος και του φακού. Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση : $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$ (σχέση 5.2), όπου: h: η

σταθερά του Planck (6.626 x10⁻³⁴ J.s), e: το φορτίο του ηλεκτρονίου (1.6022 x 10⁻¹⁹ C), m₀: η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου (9.109 x10⁻³¹ Kg), c: η ταχύτητα του φωτός (3 x 10⁻⁸ m²/s), και V: η τάση (σε Volts). Από τα πιο πάνω είναι φανερό ότι το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι αντίστροφα ανάλογο του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου (τάση). Όσο μεγαλύτερη η εφαρμοζόμενη τάση τόσο μικρότερο το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων, και κατά συνέπεια η διακριτική ικανότητα (δ). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα με μεγαλύτερη τάση να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, δηλαδη να γίνονται ορατά σωματίδια μικρότερου μεγέθους.

Για το TEM όπου η εφαρμοζόμενη τάση είναι ~100 kV η διακριτική ικανότητα είναι >0.2 nm, ενώ για το HRTEM (high resolution transmission electron microscopy), όπου το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι 300-400 kV, η διακριτική ικανότητα είναι μεγαλύτερη, της τάξης των 0.15-0.2 nm, κάτι που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη μελέτη νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Με το HRTEM μπορεί να επιτευχθεί μεγένθυνση του δείγματος μεγαλύτερη από 100000 φορές.

5.1.7. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης (STEM)

[Kumar et al (2005)]

Μια άλλη χρήσιμη τεχνική υψηλής διακριτικής ικανότητας που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το HRTEM είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης STEM (scanning transmission electron microscopy). Στην τεχνική STEM, τα ηλεκτρόνια της ανόδου εστιάζονται σε μια μικρή περιοχή του δείγματος και γίνεται σάρωση στην περιοχή εκείνη. Τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται από το δείγμα δίνουν την τελική εικόνα του δείγματος η οποία αποτελείται από ομόκεντρους κύκλους που δίνουν τα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης του σωματιδίου. Όπως και στο ΤΕΜ η καθαρότητα της εικόνας εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων του δείγματος και είναι ανάλογη με τον ατομικό αριθμό, Ζ² του δείγματος. Πολλά νανοσωματιδία είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε λόγω της μη ικανοποιητικής κρυσταλλικής διάταξης των ατόμων δεν παρουσιάζουν διακριτά κρυσταλλικά επίπεδα. Η τεχνική STEM είναι χρήσιμη για τη μελέτη της κρυσταλλικότητας των σωματιδίων.

5.1.8. <u>Φασματοσκοπία ανάλυσης ενέργειας (EDXS)</u>

[Brandon et al (1999]

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων εστιαστεί σε ένα δείγμα τότε μεταξύ άλλων παρατηρείται και εκπομπή ακτίνων-Χ. Η ενέργεια των ακτινών-Χ που παράγονται είναι χαρακτηριστική της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των ηλεκτρονιακών στοιβάδων των στοιχείων του δείγματος, με αποτέλεσμα η τεχνική ακτίνων-Χ να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποιοτική ανάλυση, και με κατάλληλη βαθμονόμηση να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτική ανάλυση.

Η διάταξη στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία ανάλυσης ενέργειας (EDXS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) αποτελείται από ένα κρύσταλλο πυριτίου στον οποίο γίνεται ελεγχόμενη προσθήκη ιόντων λιθίου που βρίσκεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Στον κρύσταλλο αυτό εφαρμόζεται τάση ~500 V, στη θερμοκρασία όμως του υγρού αζώτου (77 K) το ρεύμα είναι μηδενικό. Όταν κάποια φωτόνια φτάσουν στον κρύσταλλο, θα απορροφηθούν δημιουργώντας ένα αριθμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών ανάλογο με την ενέργεια των φωτονίων με αποτέλεσμα να καταγράφεται ένας παλμός ρεύματος με ένταση ανάλογη με την ενέργεια του φωτονίου. Τα σήματα τα οποία παράγονται (ρεύματα διαφορετικών εντάσεων) φτάνουν σε ένα ανιχνευτή και τελικά καταγράφεται το σύνολο του φάσματος των ακτίνων-X που εκπέμπονται από το δείγμα. Το φασματοφωτόμετρο EDXS τοποθετείται μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πολύ κοντά στο προς ανάλυση δείγμα.

5.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βορικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα πριν και μετά την επαφή τους με τα ροφητικά υλικά, έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες: η ιοντική χρωματογραφία, η φωτομετρική μέθοδος αζωμεθίνης–Η με φασματοσκοπία υπεριώδους–ορατού (UV–Vis) και η φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP).

5.2.1. Ιοντική χρωματογραφία

[Pecsok et al (1980), Fritz et al (2000)]

Η ιοντική χρωματογραφία βασίζεται στο διαχωρισμό των υπό ανάλυση ιόντων με βάση το φορτίο και το μέγεθός τους, όταν αυτά περάσουν μέσα από μια ιοντοανταλλακτική στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται είναι ρητίνες, οι οποίες

αποτελούνται από τρισδιάστατα πολυμερικά δίκτυα, στα οποία μεγάλες αλυσίδες διασταυρώνονται με μικρές αλυσίδες που περιέχουν φορτισμένες δραστικές ομάδες. Στην περίπτωση ανάλυσης ανιόντων (π.χ. βορικών), χρησιμοποιείται ιοντοανταλλακτική ρητίνη ειδική για ανιόντα η οποία περιέχει θετικά φορτισμένες δραστικές ομάδες που μπορούν να ανταλλάσουν τα προς ανάλυση ανιόντα, καθώς αυτά διέρχονται μέσα από τη στήλη, με ανιόντα ισοδύναμου φορτίου. Ανάλογα με το πόσο ισχυρά κατακρατούνται τα ανιόντα από τη στήλη, αυτά περνούν ταχύτερα ή βραδύτερα από τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή. Ο χρόνος έκλουσης των ανιόντων από τη στήλη εξαρτάται εκτός από το είδος της στήλης και από άλλους παράγοντες, όπως τον διαλύτη έκλουσης και το pH του διαλύματος. Για την ανίχνευση βορικών ανιόντων χρησιμοποιείται σαν διαλύτης έκλουσης διάλυμα 4 mM υδροξειδίου του νατρίου και 0.1 mM βενζοϊκού νατρίου (C₆H₅COONa). Τα κατώτερο όριο ανιχνευσιμότητας βορίου με ιοντική χρωματογραφία, στο εργαστηριακό όργανο που χρησιμοποιήθηκε στο παρόν διδακτορικό έχει βρεθεί ίσο με 0.5 ppm (mg/L)

5.2.2. <u>Φωτομετρική μέθοδος αζωμεθίνης-Η με φασματοσκοπία υπεριώδους-</u> ορατού (UV-Vis)

[Rumb et al (1992)]

Οι φωτομετρικές μεθόδοι στηρίζονται στην προσθήκη ενώσεων που δίνουν με το βόριο έγχρωμα σύμπλοκα. Η αζωμεθίνη–Η (σχήμα 5.6 (α)) είναι μια τέτοια ένωση, η οποία δημιουργεί σε pH = 5.10 έγχρωμο σύμπλοκο με το βορικό οξύ (σχήμα 5.6 (β)) που απορροφά στα 414 nm.



<u>Σχήμα 5.6:</u> (α) Δομή αζωμεθίνης-Η η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό βορικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα, (β) Τρόπος δέσμευσης των βορικών ανιόντων από το μόριο της αζωμεθίνης όπως προτείνεται από τους Oxspring et al (1995)

Η απορρόφηση είναι γραμμική για συγκεντρώσεις βορίου από 0.1–10 ppm, και έτσι το κατώτερο όριο ανιχνευσιμότητας του βορίου με τη μέθοδο της αζωμεθινής-Η προσδιορίζεται στα 0.1 ppm. Η μέθοδος της αζωμεθίνης–Η είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη από τις φωτομετρικές μεθόδους για τον προσδιορισμό του βορίου σε υδατικά διαλύματα, επειδή είναι απλή, ευαίσθητη, ακριβής και έχει τις λιγότερες χημικές παρεμβολές.

5.2.3. Φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP)

[Cleseri et al (1989)]

Για διασταύρωση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τη μέθοδο της αζωμεθίνης–Η και της ιοντικής χρωματογραφίας, αλλά και για τον προσδιορισμό πολύ μικρών συγκεντρώσεων βορίου χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία εκπομπής ICP. Το ICP θεωρείται μια από τις ταχύτερες και πλέον αξιόπιστες μεθόδους για τον προσδιορισμό όχι μόνο του βορίου αλλά και διαφόρων μετάλλων σε υδατικά συστήματα, αφού έχει πολύ χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας. Για το βόριο το κατώτερο όριο ανιχνευσιμότητας είναι 5 ppb (μg/L).

Μια πηγή ICP αποτελείται από αέριο αργό το οποίο ιονίζεται από ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο ορισμένης συχνότητας. Το πεδίο αυτό είναι επαγωγικώς συζευγμένο στο ιονισμένο αέριο με ένα σπείρωμα, το οποίο περιβάλλει τους σωλήνες χαλαζία γύρω από τους οποίους κυκλοφορεί το αργό. Το δείγμα μετατρέπεται σε μικρά σταγονίδια στον εκνεφωτή του οργάνου και μεταφέρεται από το αργό στο πλάσμα μέσω ενός ψεκαστήρα, το στόμιο του οποίου βρίσκεται μέσα στην πηγή φωτισμού. Εδώ το δείγμα θερμαίνεται μέσω αγωγής και ακτινοβολίας και φτάνει σε θερμοκρασίες μέχρι και 10000 Κ. Σε τέτοιες ψηλές θερμοκρασίες το δείγμα ατομοποιείται πλήρως.

Η ψηλή θερμοκρασία του πλάσματος προκαλεί αποτελεσματική ατομική εκπομπή των ατόμων του δείγματος. Ο ιονισμός ενός μεγάλου ποσοστού των ατόμων του δείγματος προκαλεί ιονικό φάσμα εκπομπής. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται προσπίπτει στην σχισμή της εισόδου ενός φασματοφωτόμετρου που διαχωρίζει τις περιοχές του φάσματος και εστιάζει σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Κατά την έξοδο της η ακτινοβολία περνά από μια δεύτερη σχισμή, ακριβώς ευθυγραμμισμένη με την πρώτη, η οποία χρησιμοποιείται για να απομονώσει μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, της οποίας μετρείται ένταση χρησιμοποιώντας έναν η φωτοπολλαπλασιαστή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6. <u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ</u> <u>ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>

6.1. <u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ</u> ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ <u>ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</u>

6.1.1. <u>Χημικά</u>

σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά: Για τη τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS) (98%, Fluka), τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) (≥98%, 3-αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιο (99%, Fluka), (APTES) Aldrich), διμεθυλδιαιθοξυσιλάνιο (DMTEOS) (97%, Aldrich), φαινυλτριμεθοξυσιλάνιο (PTMOS), (97%, Aldrich), οκτυλτριαιθοξυσιλάνιο (OTEOS) (+96%, Aldrich), αιθανόλη, δεξτρίνη (Aldrich), δεξτράνη (Fluka), κυτταρίνη (Aldrich), Ν-μεθυλο-Dγλυκαμίνη, (≥99%, Fluka), D-μανιτόλη (min 99%, Riedel Riedel de Haën), 3γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS) (98%, Aldrich) μεθανόλη (≥99%, Fluka), αιθανόλη (96%, Merck), οξικό οξύ (99.8%, Merck), υδροχλωρικό οξύ (min 37%, Riedel de Haën), τριφθοροξικό οξύ (99%, Aldrich), βορικό οξύ (99.5%, Aldrich), υδροξείδιο του νατρίου (98%, Panreac), μεταβαναδικό νάτριο (96%, Aldrich), υπεροξείδιο του υδρογόνου (30%, Merck), δωδεκυλαμίνη (98%, Aldrich), οκτυλαμίνη (99%, Aldrich), δεκαεξυλτριμεθυλαμμωνιακό βρώμιο (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, CTAB) (min 99.0%, Merck), νιτρικό αμμώνιο (NH₄NO₃) (≥99.0%, Merck) Pluronic P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀) (Aldrich), Pluronic F127 ((EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆) (Sigma), Pluronic L64, (EO)₁₃(PO)₇₀(EO)₁₃ (Fluka), TritonX-100 (Aldrich), μεσιτυλένιο (≥98%, Merck), φθοριούχο νάτριο (≥99%, Fluka), τολουόλιο (min 99.9%, Merck), N-μεθυλοDπυρολιδόνη (≥99.5%, Merck).

Για τον προσδιορισμό του βορίου σε υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της αζωμεθίνης χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά: άλας νατρίου Αζωμεθίνης-Η (≥95.0%, Fluka), L(+) ασκορβικό οξύ (99%, Aldrich), οξικό αμμώνιο (98%, Aldrich), άλας νατρίου EDTA (NaOOCCH₂)(HOOCCH₂)NCH₂CH₂N(CH₂COOH)(CH₂COONa) (99%, Merck), φωσφορικό οξύ (85%, Riedel de Haën), κιτρικό οξύ μονοενυδατωμένο (99%, Aldrich), θειικό οξύ (95-98%, Merck), βορικό οξύ (99.5%, Aldrich). Για το διάλυμα έκλουσης, «συντήρησης» και ανάγεννησης της στήλης του ιοντικού χρωματογράφου χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά: υδροξείδιο του νατρίου (98%, Panreac), βενζοϊκό νάτριο (99.5%, R&D), φθαλικό οξύ (≥99.5%, Fluka), ακετόνη (≥99.8%, Merck), μεθανόλη (99.9%, Fluka), νιτρικό οξύ (69%, BDH).

Όλα τα χημικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε νερό Millipore (αγωγιμότητα 18.2 μS/cm).

6.1.2. <u>Όργανα</u>

Για τη μελέτη των υλικών τα οποία συντέθηκαν για ρόφηση βορίου από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής όργανα: φασματοφωτόμετρο JASCOW FTIR 460 plus, περιθλασόμετρο XRD-6000 της εταιρείας Shimadzu με πηγή Cu Ka (λ=1.5418 Å), ποροσίμετρο αζώτου (N₂) για λήψη των ισοθέρμων BET, της εταιρείας Micromeritics ASAP 2010, θερμοσταθμικός αναλυτής TGA-50 της εταιρείας Shimadzu. Για την ανάλυση με θερμοσταθμικό αναλυτή (TGA), χρησιμοποιήθηκαν 20 mg δείγματος και η ανάλυση έγινε με ταχύτητα θέρμανσης 10 °C/min από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 800 °C (ανώτερο όριο οργάνου) σε κανονική ατμόσφαιρα. Οι αναλύσεις ποροσιμετρίας και θερμοσταθμικής ανάλυσης των υλικών έγιναν στο εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βορίου στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Uv-vis-1601 της εταιρείας Shimadzu, ιοντικός χρωματογράφος 761 Compact IC της εταιρείας Metrhom με στήλη της εταιρείας Hamilton τύπου PRP-X100. Η στήλη αυτή έχει σαν πληρωτικό υλικό το πολυμερές πολυ(στυρενοδιβινυλβενζόλιο) τροποποιημένο με τριμεθυλαμμώνιο και λειτουργεί σε εύρος pH 1 μέχρι 13. Για την ανίχνευση βορίου σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε τέλος φασματόμετρο εκπομπής ICP-7500 της εταιρείας Shimadzu Corporation, το οποίο βρίσκεται στο Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου.

6.1.3. Μεθόδοι προσδιορισμού βορίου σε υδατικά διαλύματα

6.1.3.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του βορίου σε υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της αζωμεθίνης

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βορίου σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αζωμεθίνης-Η και η ανάλυση έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [*Rumb et al (1992)*]. Αρχικά παρασκευάζονται τα εξής διαλύματα:

- § Διάλυμα αζωμεθίνης. Το διάλυμα αυτό προκύπτει από την ανάμειξη 0.1 g άλατος νατρίου αζωμεθίνης-Η και 0.3 g L(+) ασκορβικού οξέος, τα οποία διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml. Το ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται για να αποτρέπεται η οξειδωτική διάσπαση της αζωμεθίνης [Oxspring et al (1995)].
- § <u>Ρυθμιστικό διάλυμα (pH=5.9)</u>. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται με ανάμειξη 1.75 g οξικού αμμωνίου, 0.7 g άλατος νατρίου EDTA, 3.5 ml φωσφορικού οξέος (85% κ.β.), 0.7 g κιτρικού οξέος και 56 ml θειϊκού οξέος (29% κ.β.), σε 175 ml απεσταγμένο νερό. Τα συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος αναμιγνύονται σχεδόν αμέσως και διαλύονται στο απεσταγμένο νερό σε μερικά λεπτά, όμως το διάλυμα αναδεύεται για 4-5 hr επιπλέον, ώστε να μην καταβυθιστούν κρύσταλλοι οξικού αμμωνίου. Το διάλυμα αυτό διατηρείται για 3-4 μήνες σε θερμοκρασία δωματίου.
- § Διάλυμα αντιδραστηρίου. Το διάλυμα αυτό προκύπτει από την ανάμειξη ίσων όγκων των διαλυμάτων της αζωμεθίνης (π.χ. 5 ml) και του ρυθμιστικού διαλύματος (π.χ. 5 ml). Το διάλυμα αυτό φυλάσσεται στο ψυγείο και διατηρείται για 3-4 μέρες. Το ρυθμιστικό διάλυμα χρησιμοποιείται ώστε να αποτρέπεται η αντίδραση της αζωμεθίνης με άλλα μεταλλικά είδη που πιθανό να υπάρχουν στο προς ανάλυση δείγμα [Oxspring et al (1995)].
- § <u>Διάλυματα βορικού οξέος</u>. Παρασκευάζεται ένα πυκνό διάλυμα βορικού οξέος και σειρά από αραιότερα διαλύματα με αραίωση του διαλύματος αυτού, με

απεσταγμένο νερό. Για παράδειγμα, για την παρασκευή διαλύματος 50 ppm βορίου σε 50 ml απεσταγμένο νερό, διαλύονται 0.0140 g βορικού οξέος σε απεσταγμένο νερό και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml. Τα διαλύματα βορίου ψηλής συγκέντρωσης (>10 ppm) διατηρούνται στο ψυγείο για 2-3 εβδομάδες, ενώ τα διαλύματα χαμηλότερης συγκέντρωσης βορίου (<10 ppm) διατηρούνται στο ψυγείο για μερικές μέρες (μέχρι μια βδομάδα ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους). Αν τα διαλύματα δεν θα χρησιμοποιηθούν σε μερικές ώρες από την παρασκευή τους, φυλάσσονται σε πλαστικά δοχεία, αφού στα γυάλινα υπάρχει ο κίνδυνος διάχυσης βορίου από το γυαλί στο διάλυμα με αποτέλεσμα την αλλόιωση της τελικής συγκέντρωσης του βορίου στο διάλυμα. Όλα τα σκεύη, τα οποία χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή διαλύματων βορικών ή έρχονται σε επαφή με διάλυμα βορικών, πρέπει να είναι σχολαστικά καθαρά, αφού οποιοδήποτε υπόλειμμα βορίου σε αυτά (π.χ. από το νερό της βρύσης που περιέχει ~1 ppm βόριο) μπορεί να μολύνει το διάλυμα. Αυτό είναι ιδιαίτερα επίφοβο σε διαλύματα με χαμηλές συγκεντρώσεις βορίου.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του βορίου φωτομετρικά με τη μέθοδο της αζωμεθίνης χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Uv-vis το οποίο ρυθμίζεται να μετρά στα 414 nm, μήκος κύματος στο οποίο βρέθηκε ότι το σύμπλοκο της αζωμεθινης με το βορικό οξύ έχει μέγιστη απορρόφηση. Τα προς ανάλυση δείγματα παρασκευάζονται απευθείας σε πλαστικές κυψελίδες των 4 ml σε συνολικό όγκο 2 ml και αποτελούνται από: 1 ml δείγμα, 0.6 ml απεσταγμένο νερό και 0.4 ml διαλύματος αντιδραστηρίου. Τα δείγματα φυλάσσονται σε σκοτεινό μέρος για 20 ώρες, χρονικό διάστημα το οποίο απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης σχηματισμού του συμπλόκου αζωμεθίνης-βορικού οξέος. Η μεθοδολογία αυτή εφαρμόζεται τόσο στα προς ανάλυση δείγματα, όσο και στα διαλύματα αναφοράς, αλλά και στα πρότυπα διαλύματα και στο τυφλό διάλυμα (blank). Το τυφλό δείγμα αποτελείται από 1.6 ml απεσταγμένο νερό και 0.4 ml διάλυμα αντιδραστηρίου.

Τα πρότυπα διαλύματα είναι διαλύματα βορικού οξέος γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία χρησιμοποιούνται μαζί με το τυφλό διάλυμα για τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου και τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς παρασκευάζεται σε κάθε σειρά μετρήσεων. Τα διαλύματα αναφοράς είναι επίσης διαλύματα βορικού οξέος γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία μετρούνται μαζί με τα δείγματα για να διαπιστωθεί η απόκλιση από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή.

Αρχικά τοποθετείται στο φασματοφωτόμετρο στην κυψελίδα αναφοράς απεσταγμένο νερό και στην κυψελίδα του δείγματος το τυφλό δείγμα, ώστε να μηδενιστεί η απορρόφηση του φασματοφωτομέτρου. Ακολούθως μετράται η απορρόφηση των πρότυπων διαλυμάτων, των άγνωστων δειγμάτων και των διαλυμάτων αναφοράς.

6.1.3.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του βορίου με ιοντικό χρωματογράφο

Για τη μέτρηση του βορίου με ιοντικό χρωματογράφο παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα βορικού οξέος, όπως περιγράφηκε στη συζήτηση για τη μέθοδο της αζωμεθίνης. Τα διαλύματα αυτά περνούν με σύριγγα στο σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας με τη σειρά από το πιο αραιό στο πιο πυκνό (στα διαλύματα περιλαμβάνεται και τυφλό διάλυμα (blank), το οποίο είναι μόνο απεσταγμένο νερό). Οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων (που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του οργάνου και τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς) πρέπει να καλύπτουν το εύρος των συγκεντρώσεων των δειγμάτων τα οποία πρόκειται να μετρηθούν. Οι σύριγγες που χρησιμοποιούνται είναι πλαστικές και μιας χρήσης, και πριν τη χρήση τους ξεπλένονται με το προς ανάλυση διάλυμα (δεδομένου ότι υπάρχει αρκετή ποσότητα από αυτό).

Τα δείγματα μεταφέρονται στη χρωματογραφική στήλη με κατάλληλο διαλύτη έκλουσης (διάλυμα 4 mM υδροξειδίου του νατρίου και 0.1 mM βενζοϊκού νατρίου (C₆H₅COONa)). Η κορυφή των βορικών ανιόντων στη συγκεκριμένη στήλη εμφανίζεται στα ~3 min, ενώ η μέτρηση ολοκληρώνεται σε 7 min (σχήμα 6.1). Ανάμεσα στα δείγματα μεσολαβεί νεκρός χρόνος 5-10 min, κατά τον οποίο η στήλη ξεπλένεται με το διαλύτη έκλουσης από τα υπολείμματα του βορικού οξέος, ώστε να μην γίνεται μόλυνση του ενός δείγματος από το άλλο. Η καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάζεται με βάση τη συγκέντρωση του δείγματος ως προς το εμβαδόν ή το ύψος της κορυφής των βορικών ανιόντων.

Σε αντίθεση με τη μέθοδο της αζωμεθίνης που περιγράφτηκε προηγουμένως η καμπύλη βαθμονόμησης δεν είναι απαραίτητο να κατασκευάζεται σε κάθε σειρά μέτρησης των δειγμάτων. Θεωρητικά η καμπύλη βαθμονόμησης δεν είναι απαραίτητο να κατασκευάζεται εκ νέου, όταν η μέτρηση των διαλυμάτων αναφοράς λαμβάνεται με απόκλιση ±2%. Στις μετρήσεις που έγιναν στο παρόν διδακτορικό η καμπύλη αναφοράς κατασκευαζόταν μετά από κάθε 5-6 σειρές μετρήσεων.

Τα δείγματα περνούν από το σύστημα του ιοντικού χρωματογράφου με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε για τα πρότυπα διαλύματα και η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης, με βάση το εμβαδόν ή το ύψος της κορυφής του βορίου.



Σχήμα 6.1: Χρωματογραφήματα τα οποία λαμβάνονται για συγκεντρώσεις βορικού οξέος: (α) 10 ppm B, (β) 2 ppm B. Η κορυφή των βορικών ανιόντων εμφανίζεται στα ~3 min. (Η κορυφή που εμφανίζεται σε χρόνο <1 min οφείλεται στα υδροξύλια (OH⁻))

Μετα το τέλος των αναλύσεων η στήλη ξεπλένεται για 15-20 min με το διαλύτη έκλουσης και στη συνέχεια περνά ο διαλύτης «συντήρησης» της στήλης, ώστε να μην αναπτυχθούν μικροοργανισμοί που μπορεί να την καταστρέψουν. Ο διαλύτης «συντήρησης» είναι διάλυμα 2 mM φθαλικού οξέος, το οποίο περιέχει 10% (κ.ο.) ακετόνη, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Κατά την αλλαγή των διαλυτών από το διαλύτη έκλουσης στο διαλύτη «συντήρησης» της στήλης και αντίστροφα, ο διαλύτης περνά από τη στήλη για 1-1.5 hr, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του προηγούμενου διαλύτη από τη στήλη. Όταν η κορυφή του βορίου στο χρωματογράφημα εμφανίζεται πολύ πλατιά με ουρά σε μεγάλους χρόνους (tailing), τότε απαιτείται αναγέννηση της στήλης, που επιτυγχάνεται με διέλευση από τη στήλη 250 ml διαλύματος μεθανόλης το οποίο περιέχει 1% διάλυμα 6N νιτρικού οξέος, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή.

6.1.3.3 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του βορίου με φασματοσκοπία εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP)

Για τη μέτρηση του βορίου με ICP παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα βορίου, όπως περιγράφτηκε στη συζήτηση για τη μέθοδο της αζωμεθίνης και επιπλέον χρησιμοποιείται τυφλό δείγμα (blank), το οποίο είναι απεσταγμένο νερό. Για τη μέτρηση του βορίου στο δείγμα με ICP, κατ' αρχήν γίνεται έλεγχος της καθαρότητας του αερίου αργού, το οποίο χρησιμοποιείται για τη δημιουργία του πλάσματος (συνήθως αέριο καθαρότητας 99.995% δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα) και καθορίζονται τα όρια στα μήκη κύματος που μπορεί να μετρήσει ο μονοχρωμάτορας.

Στη συνέχεια γίνεται καθορισμός των καλύτερων μηκών κύματος, που θα χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση του βορίου στο δείγμα. Η διαδικασία αυτή γίνεται με μέτρηση του προτύπου διαλύματος με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και το καλύτερο μήκος κύματος επιλέγεται αυτόματα από το σύστημα. Το καλύτερο μήκος κύματος είναι αυτό στο οποίο δεν υπάρχουν παρεμβολές από άλλα στοιχεία και η ένταση της κορυφής είναι ψηλή. Για το βόριο το καλύτερο μήκος κύματος είναι τα 249.77 nm (σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Οι κορυφές και τα αντίστοιχα μήκη κύματος για το βόριο που λαμβάνονται με το ICP. (Για την πρώτη κορυφή εμφανίζεται παρεμβολή από κάποιο άλλο στοιχείο γι' αυτό δεν είναι η καταλληλότερη για να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση)

Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας τα πρότυπα διαλύματα και το τυφλό διάλυμα. Αφήνουμε κάθε δείγμα να απορροφηθεί από το μηχάνημα για 120 sec ούτως ώστε να πάρουμε ικανοποιητικό σήμα. Μετά από κάθε μέτρηση ξεπλένουμε με απεσταγμένο νερό για 60 sec, ώστε να μην γίνει ρύπανση του επόμενου δείγματος από το προηγούμενο. Έτσι κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία, όπως και στην περίπτωση της ιοντικής χρωματογραφίας, δεν είναι απαραίτητο να κατασκευάζεται σε κάθε σειρά μέτρησης δειγμάτων. Θεωρητικά η καμπύλη βαθμονόμησης δεν είναι απαραίτητο να κατασκευάζεται εκ νέου όταν η μέτρηση των διαλυμάτων αναφοράς λαμβάνεται με απόκλιση ±2 %. Στις

μετρήσεις που έγιναν στο παρόν διδακτορικό η καμπύλη αναφοράς παρασκευαζόταν μετά από κάθε 5-6 σειρές μετρήσεων.

Αφού γίνει η καμπύλη βαθμονόμησης γίνεται η μέτρηση των δειγμάτων. Τα δείγματα πρέπει να διηθηθούν σχολαστικά αφού και το παραμικρό ίχνος σκόνης μπορεί να φράξει το σωληνάκι που μεταφέρει το δείγμα στον εκνεφωτή και να προκύψουν λανθασμένα αποτελέσματα (χαμηλότερη συγκέντρωση βορίου). Είναι σημαντικό μετά από μέτρηση 4-5 δειγμάτων να μετρηθεί ένα πρότυπο διάλυμα, για να ελεγχθεί αν υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Μετά το τέλος των μετρήσεων αφήνουμε να περάσει απεσταγμένο νερό από το όργανο για ~5 min.

6.1.4. <u>Μελέτη της επίδρασης διαφόρων σιλανίων και διαλυτών στο χρόνο</u> <u>πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται</u>

6.1.4.1 Μελέτες στην απουσία πολυμερούς

Έγινε μια παραμετρική μελέτη των συνθηκών πήξης των σιλανίων ΤΕΟS και TMOS με τα οργανοσιλάνια, DMTEOS, APTES και PTMOS κάτω από όξινες και βασικές συνθήκες υδρόλυσης, στην παρουσία ή απουσία διαλύτη, ώστε να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης των υλικών. Βασικοί στόχοι είναι το διάλυμα να πήζει σε λογικούς χρόνους (~2-4 hr) και το προϊόν να είναι υπό μορφή κόκκων και όχι με τη μορφή πηκτώματος (gel). Μια τυπική πορεία σύνθεσης για ένα τέτοιο υλικό είναι η ακόλουθη: 2.66 ml TEOS αναμιγνύονται με 0.34 ml PTMOS (αναλογία 90:10 mol) και ακολούθως προστίθενται 6 ml αιθανόλης. Τα σιλάνια και η αιθανόλη αναμιγνύονται μέσω ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα, και ακολούθως προστίθενται σε αυτά 2 ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0.1 M. Με την προσθήκη του NaOH αρχίζει ο πολυμερισμός του πυριτίου και το διάλυμα θολώνει και στη συνέχεια γίνεται πιο παχύρρευστο. Το υλικό αναδεύεται για 2hr σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως θερμαίνεται στους 50 °C μέχρι να πήξει πλήρως. Η πλήρης πήξη του υλικού γίνεται σε 4.5 hr. Το υλικό που λαμβάνεται είναι υπό μορφή συσσωματωμένων κόκκων. Η ξήρανση του υλικού γίνεται με θέρμανση στους 80 °C για 15 hr. Ανάλογα πειράματα έχουν γίνει σε διαφορετικές αναλογίες TEOS (ή TMOS) /PTMOS καθώς επίσης και με το συμπολυμερισμό άλλων σιλανίων κάτω από όξινες και βασικές συνθήκες υδρόλυσης. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.2.1 και στο Παράρτημα Α.

6.1.4.2 Μελέτες στην παρουσία πολυμερούς

Για να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρουσία του πολυμερών που εγκλείονται στο πυριτικό υλικό, επηρεάζει τη μορφολογία και το χρόνο πήξης των υλικών, έγιναν πειράματα συμπολυμερισμού σιλανίων με οργανοσιλάνια κάτω από βασικές και όξινες συνθήκες υδρόλυσης, στην παρουσία των πολυμερών δεξτρίνης και (σε μικρότερο βαθμό) κυτταρίνης και δεξτράνης. Τελικά επιλέχθηκαν βασικές συνθήκες υδρόλυσης, αφού σε αυτές αποδείχθηκε ότι ο χρόνος πήξης και η μορφολογία των υλικών που λαμβάνονταν ήταν καλύτερα. Συντέθηκαν υλικά μέσω συμπολυμερισμού των σιλανίων TEOS και TMOS με τα οργανοσιλάνια PTMOS, APTES και OTEOS, παρουσία των πολυμερών δεξτρίνη, δεξτράνη και κυτταρίνη. Μια τυπική πορεία σύνθεσης για ένα τέτοιο υλικό είναι η ακόλουθη: 0.11 g κυτταρίνης διασπείρονται σε 2 ml NaOH συγκέντρωσης 0.1 M. 2.63 ml TMOS αναμιγνύονται με 0.37 ml PTMOS (αναλογία 90:10 mol) και ακολούθως προστίθενται 6 ml αιθανόλης. Τα σιλάνια και η αιθανόλη αναμιγνύονται μέσω ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα, και ακολούθως προστίθενται σε αυτά το διάλυμα του NaOH με διεσπαρμένο το πολυμερές. Με την προσθήκη του NaOH αρχίζει ο πολυμερισμός του πυριτίου και το διάλυμα θολώνει και στη συνέχεια γίνεται πιο παχύρρευστο. Το υλικό αναδεύεται μέχρι να πήξει πλήρως. Η πλήρης πήξη του υλικού γίνεται σε 1.5 hr. Το υλικό, το οποίο είναι με τη μορφή συσσωματωμένων κόκκων και περιέχει 0.08 g κυτταρίνη/g υλικού, ξηραίνεται με θέρμανση στους 80 °C για 15 hr.

Σε μια διαφορετική ομάδα πειραμάτων η διασπορά του πολυμερούς δεν γίνεται στο NaOH, αλλά στην αιθανόλη. Το TMOS και το PTMOS αναμιγνύονται και προϋδρολύονται με NaOH συγκέντρωσης 0.1 Μ. Ακολούθως προστίθεται η αιθανόλη με διεσπαρμένο το πολυμερές. Η μορφολογία του υλικού που λαμβάνεται και ο χρόνος πήξης είναι παρόμοια με την περίπτωση που το πολυμερές αναμίχθηκε με το NaOH. Το υλικό ξηραίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (80 °C για 15 hr). Με τον τρόπο αυτό συντέθηκαν υλικά τα οποία περιείχαν τα πολυμερή κυτταρίνη, δεξτράνη και δεξτρίνη (οι δομές των πολυμερών αυτών φαίνονται στα σχήματα 3.4 και 3.9 του Κεφαλαίου 3). Τα υλικά αυτά συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.2.2 και στο Παράρτημα Α.

6.1.5. <u>Μεθοδολογίες σύνθεσης υλικών για ρόφηση βορικων από υδατικά</u> <u>διαλύματα</u>

Στη συνέχεια περιγράφονται οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν και οι συνθήκες στις οποίες έγινε η σύνθεση των υλικών για ρόφηση βορικών από υδατικά διαλύματα.

6.1.5.1 Απλός εγκλεισμός συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό

Η σύνθεση των υλικών έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.4.2. Χρησιμοποιήθηκαν τα πολυμερή κυτταρίνη, δεξτράνη και δεξτρίνη. Εκτός από πολυμερή σε πυριτικό υλικό εγκλείστηκαν και τα μικρότερα μόρια Ν-μεθυλοDγλυκαμίνη και D-μανιτόλη με την ίδια μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για στα πολυμερή. (Οι δομές των μορίων φαίνονται στα σχήματα 3.5 και 3.9 του Κεφαλαίου 3). Τα υλικά αυτά συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.1 και στο Παράρτημα Β.

6.1.5.2 Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκόξυ υποκαταστατών σε πυριτικό υλικό

6.1.5.2.1 Σύνθεση πυριτικών υλικών απουσία βορικών ανιόντων

Για τη σύνθεση των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες DPAMS και DEGAMS του σχήματος 3.11. Όπως και στην περίπτωση σύνθεσης υλικών με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων, έγινε αρχικά μια παραμετρική μελέτη ως προς το χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών με συμπολυερισμό του υποκαταστάτη DPAMS (M.B.=231.37 g/mol) ή DEGAMS (M.B.=277.39 g/mol) με TMOS ή TEOS, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις χρησμοποιήθηκε και το σιλάνιο PTMOS. Σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η μεθανόλη ή το οξικό οξύ και μελετήθηκαν τόσο όξινες όσο και βασικές συνθήκες υδρόλυσης, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις, πριν αναμειχθεί ο υποκαταστάτης με τα υπόλοιπα σιλάνια γινόταν προϋδρόλυσή του για 2 hr με χρήση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCI) ή τριφθοροξικού οξέος (CF₃COOH).

Μια τυπική πορεία σύνθεσης για τα υλικά αυτά είναι η εξής: 0.8 g υποκαταστάτη DPAMS (3.46 mmol) προϋδρολύονται με 0.7 ml 10 M HCl (7 mmol) για 2 hr. Ακολούθως το pH του διαλύματος αυξάνεται σε βασικό (σε αυτή τη περίπτωση μέχρι pH≈9) με την προσθήκη 3M NaOH, και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη 1.63 ml TMOS, ώστε να προκύψει αναλογία TMOS/DPAMS 80:20 (mol). Αν χρησιμοποιείται διαλύτης, αυτός αναμιγνύεται με το σιλάνιο TMOS ή TEOS πριν αυτό προστεθεί στο μίγμα της αντίδρασης. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται ανάλογα στην περιοχή 9-11. Το υλικό αναδεύεται μέχρι να πήξει πλήρως, κάτι που συμβαίνει σε χρόνο της τάξης

των 20 min. Το υλικό το οποίο λαμβάνεται είναι με τη μορφή κόκκων συσσωματωμένων και ξηραίνεται με θέρμανση στους 80 °C για 15 hr.

Στις περιπτώσεις που δεν γινόταν προϋδρόλυση του υποκαταστάτη, γινόταν ανάμειξη του υποκαταστάτη με τα σιλάνια και το διαλύτη, ανάδευση για 1 hr για πλήρη ομογενοποίηση, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά, και ακολούθως γινόταν υδρόλυση κάτω από όξινες ή βασικές συνθήκες.

Όποτε κατά τη σύνθεση των υλικών έγινε χρήση οξέος είτε σαν διαλύτης (οξικό οξύ) είτε για την προϋδρόλυση του υποκαταστάτη, τα υλικά που προκύπτουν πριν χρησιμοποιηθούν σε πειράματα ρόφησης βορίου επεξεργάζονται με αραιό διάλυμα NaOH (0.01 M), ώστε να αποπρωτονιωθούν οι υδροξυομάδες του υποκαταστάτη οι οποίες πιθανό να έχουν πρωτονιωθεί λόγω της παρουσίας του οξέος. Τα υλικά αυτά συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.2.1 και στο Παράρτημα Γ.

6.1.5.2.2 Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία βορικών ανιόντων

Για τη σύνθεση των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης DPAMS (αφού αυτός είχε συντεθεί τη δεδομένη χρονική περίοδο που έγιναν τα πειράματα) ο οποίος προϋδρολύθηκε με τριφθοροξικό οξύ CF3COOH πριν τη συμπλοκοποίησή του με βορικό οξύ (B(OH)₃). Μια τυπική πορεία σύνθεσης για τα υλικά αυτά είναι η εξής: 0.22 g DPAMS (0.95 mmol) αναμιγνύονται με 0.7 ml 2.7 M CF₃COOH (1.9 mmol) και αναδεύονται για 2 hr ώστε να γίνει προϋδρόλυση του DPAMS. Ακολούθως το pH ρυθμίζεται σε βασικό (<8), με την προσθήκη σταγόνων διαλύματος 3 M NaOH. και προστίθενται 2.3 ml διαλύματος βορικού οξέος (B(OH)₃), το οποίο περιέχει 0.95 mmol B(OH)₃ (συγκέντρωση 10 ppm B). Το διάλυμα αναδεύεται επιπλέον για 1 hr, και στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH στην επιθυμητή τιμή και το διάλυμα αναδεύεται για 15 hr ώστε να γίνει η μέγιστη δυνατή συμπλοκοποίηση των βορικών με τον υποκαταστάτη. Στη συνέχεια προστίθενται 0.5 ml TMOS και 5 ml μεθανόλη στο διάλυμα και το υλικό αναδεύεται μέχρι να πήξει πλήρως ή να γίνει υπο μορφή κόκκων. Το προϊόν το οποίο λαμβάνεται ξηραίνεται με θέρμανση στους 80 °C για 15 hr. Αντί TMOS και μεθανόλη, σαν σιλάνιο και διαλύτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν TEOS και αιθανόλη αντίστοιχα. Στην περίπτωση που το υλικό δεν πήζει αλλά παρατηρείται θόλωμα του διαλύματος, το διάλυμα αναδεύεται για 5-6 hr, διηθείται και ακολούθως το προϊόν το οποίο λαμβάνεται ξηραίνεται όπως και προηγουμένως (80 $^{\circ}$ C yi α 15 hr).

Μετά την ξήρανση του υλικού ακολουθεί η απομάκρυνση των βορικών ανιόντων από αυτό. Αυτή επιτυγχάνεται είτε με επεξεργασία του υλικού με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCI) συγκέντρωσης 0.25 M είτε με υδατικό διάλυμα σακχάρου D-μανιτόλης. Η απομάκρυνση του βορίου από τα υλικά ελέγχεται στο διάλυμα, το οποίο λαμβάνεται μετά την επεξεργασία του υλικού, είτε με εισαγωγή δείγματος σε ιοντικό χρωματογράφο, είτε με τη μέθοδο της αζομεθίνης. Μετά την πλήρη απομάκρυνση του βορίου το υλικό ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για 15 hr. Τα υλικά αυτά συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.2.2.

6.1.5.2.3 Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων

Για τη σύνθεση των υλικών αυτών έχουν χρησιμοποιηθεί οι υποκαταστάτες DPAMS (M.B.=231.37 g/mol), DEGAMS (M.B.=277.39 g/mol), DEPAMS (M.B.=263.37 g/mol, LGLACTONE (M.B.=329.38 g/mol) και LGLAMINE (M.B.=329.42 g/mol), οι δομές των οποίων φαίνονται στο σχήμα 3.11 του Κεφαλαίου 3. Αρχικά έγινε μια παραμετρική μελέτη ως προς το χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με TMOS ή TEOS, σε διαφορετικές αναλογίες με χρήση διαφορετικών ποσοτήτων μεθανόλης σαν διαλύτη. Μια τυπική πορεία σύνθεσης για τα υλικά αυτά είναι η εξής: 0.44 g DPAMS (1.9 mmol) αναμιγνύονται με 2.4 ml 1.6 M CF₃COOH (3.8 mmol) και αναδεύονται για 2 hr ώστε να γίνει προϋδρόλυση του DPAMS. Ακολούθως το pH ρυθμίζεται σε βασικό (<7), με την προσθήκη σταγόνων διαλύματος 3 M NaOH, και προστίθενται σε αυτό 3 ml διαλύματος 0.63 M μεταβαναδικού νατρίου (NaVO₃) (1.9 mmol). Ο κίτρινος χρωματισμός του διαλύματος υποδεικνύει τη συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα. Το διάλυμα αναδεύεται για 1 hr, στη συνέχεια το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή, με την προσθήκη σταγόνων διαλύματος 3 M NaOH, και το διάλυμα αναδεύεται για 15 hr ώστε να γίνει η μέγιστη δυνατή συμπλοκοποίηση των μεταβαναδικών ανιόντων με τον υποκαταστάτη. Οι υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE που βρίσκονται σε ανοικτή διαμόρφωση διαλύονται απευθείας σε νερό και συνέχεια στη γίνεται συμπλοκοποίησή τους με τα μεταβαναδικά ανιόντα μετά από κατάλληλη ρύθμιση του pH.

Μετά από 15 hr ανάδευση και έλεγχο του pH, ώστε να έχει την επιθυμητή τιμή, προστίθενται στο διάλυμα 1.17 ml TMOS και 10 ml μεθανόλη (αναλογία TMOS/DPAMS 80:20 mol). Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να θολώσει και στη

συνέχεια αναδεύεται επιπλέον για 3 hr. Στην περίπτωση των υποκαταστατών DPAMS, DEGAMS και DEPAMS το διάλυμα θολώνει αμέσως με την προσθήκη του TMOS, ενώ στην περίπτωση των υποκαταστατών LGLACTONE και LGLAMINE η υδρόλυση και ο συμπολυμερισμός του TMOS με τον υποκαταστάτη δεν γίνεται αμέσως, αλλά παρατηρείται θόλωμα μετά από ~2 hr ανάδευση. Ακολούθως το διάλυμα διηθείται υπό κενό και το υλικό το οποίο λαμβάνεται ξηραίνεται στον αέρα για 15 hr.

Τα μεταβαναδικά ανιόντα απομακρύνονται από το υλικό με εμβάπτιση του υλικού σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (Η2O2) 30%. Το υλικό με το διάλυμα του υπεροξειδίου του υδρογόνου αναδεύεται για ~1 hr και ακολούθως το υλικό διηθείται υπό κενό. Το διήθημα που λαμβάνεται είναι κίτρινο, υποδεικνύοντας την απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων από το υλικό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3-4 φορές, ώστε το υλικό να γίνει τελικά άσπρο και το διήθημα διαυγές. Ακολούθως το υλικό ξεπλένεται με νερό για να απομακρυνθεί η περίσσεια H₂O₂. Η απομάκρυνση του H₂O₂ από το υλικό ελέγχεται με μέτρηση του pH του διηθήματος μέχρι αυτό να είναι ουδέτερο (pH≈7). Το λαμβανόμενο υλικό ξηραίνεται στους 80 °C για 15 hr. Στην περίπτωση των υλικών, τα οποία συντίθενται σε pH 7.5 και 9, η απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων δεν είναι πλήρης με χρήση μόνο διαλύματος H₂O₂. Η πλήρης απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων στις περιπτώσεις αυτές επιτυγχάνεται με χρήση αραιού διαλύματος HCI 0.01 Μ. Σε κάποιες περιπτώσεις για απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα H₂O₂ στο οποίο το pH είχε ρυθμιστεί στο 7.5 ή 8.5 με προσθήκη διαλύματος NaOH (0.1M).

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τη σύνθεση υλικών σε διαφορετικές αναλογιες DPAMS/TMOS ή TEOS και διαφορετική ποσότητα διαλύτη καθώς επίσης και με χρήση των υπόλοιπων υποκαταστατών DEGAMS, DEPAMS, LGLACTONE και LGLAMINE. Για τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE δοκιμάστηκε η συμπλοκοποίηση με μεταβαναδικά ανιόντα, πριν τη σύνθεση του υλικού, σε αναλογίες υποκαταστάτη:NaVO₃ διαφορετικές από 1:1, που ήταν η μόνη αναλογία που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των υποκαταστατών DPAMS, DEGAMS και DEPAMS. Η συμπλοκοποίηση έγινε ακόμη σε διάφορα pH και σε διάφορες αναλογίες TMOS:LGLACTONE. Τα υλικά αυτά συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.2.3 και στο Παράρτημα Γ.

6.1.5.3 Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη πυρίτια

Για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών χρησιμοποιηθήκαν οι μεθοδολογίες σύνθεσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Τα τελικά υλικά έχουν συντομογραφικά ονόματα, ανάλογα με τη μήτρα που χρησιμοποιείται (Κεφάλαιο 2.2). Στην εργασία αυτή συντέθηκαν τα εξής υλικά: (α) HMS με χρήση δωδεκυλαμίνης ή οκτυλαμίνης για τη δημιουργία της μήτρας, (β) MCM-41 με χρήση CTAB σαν μήτρα, (γ) SBA-15 με χρήση πολυμερούς Pluronic P123 ή Pluronic F127 σαν μήτρα και (δ) MSU με χρήση Triton-X100 σαν μήτρα. Σε κάποιες περιπτώσεις έγινε προσθήκη μεσιτυλενίου για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού. Παρασκευάστηκαν μεσοπορωδη υλικά με δυο συνθετικές πορείες: (α) με κατευθείαν συμπολυμερισμό του οργανοσιλανίου με δομικά σιλάνια (TMOS, TEOS) παρουσία της μήτρας, (β) με προσθήκη του οργανοσιλανίου στους πόρους του υλικού μετά την απομάκρυνση της μήτρας.

Σαν οργανοσιλάνια χρησιμοποιήθηκαν είτε οι υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS, DEPAMS και LGLACTONE, είτε το σιλάνιο (3- γλυκιδοξυπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS). Στη δεύτερη περίπτωση ο σκοπός είναι η εισαγωγή επόξυ δακτυλίων στους πόρους του υλικού από το οργανοσιλάνιο, η διάνοιξη και η αντίδρασή τους με N-μεθυλοD-γλυκαμίνη. Όταν χρησιμοποιήθηκε κάποιος από τους υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS ή DEPAMS σαν οργανοσιλάνιο, αρχικά έγινε διάνοιξη των δακτυλίων του υποκαταστάτη μέσω προϋδρολυσής του με CF₃COOH και ρύθμιση του pH στην τιμή 9 όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Για τον υποκαταστάτη LGLACTONE, που είναι ήδη σε ανοικτή διαμόρφωση, έγινε απλά διάλυση του στο νερό και ρύθμιση του pH στην τιμή 9. Σε όλες τις περιπτώσεις το διάλυμα του προϋδρολυμένου υποκαταστάτη προστέθηκε στο διάλυμα σύνθεσης του υλικού μαζί

6.1.5.3.1 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών HMS

Η σύνθεση των υλικών HMS έγινε με τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Tanev et al (1995 και 1996). Μια τυπική πορεία σύνθεσης για τα υλικά αυτά είναι η ακόλουθη: 2.50 g δωδεκυλαμίνης (C₁₂H₂₅NH₂) ή 2.314 ml οκτυλαμίνης (C₈H₁₅NH₂) αναμιγνύονται με 26.6 ml αιθανόλης και 34.3 ml νερό. Μετά την ταχεία διάλυση της αμίνης, προστίθενται στο μίγμα 11.16 ml TEOS ή μίγμα TEOS/οργανοσιλανίου στην επιθυμητή αναλογία (52.5 mmol). Με την προσθήκη του TEOS το διάλυμα θολώνει υποδεικνύοντας την υδρόλυση και τον πολυμερισμό των σιλανίων. Η αναλογία (mol)

των αντιδρώντων στο μίγμα της αντίδρασης είναι: 1.0 (TEOS):0.27 (C_nH_{2n+1}NH₂):9.09 (EtOH):29.6 (H₂O). Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 18 hr. Ακολούθως το υλικό διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό για 15 hr.

Η απομάκρυνση της μήτρας από το υλικό γίνεται με ανάδευση του υλικού για 1 hr σε θερμή αιθανόλη (200 ml αιθανόλης για κάθε 1 g υλικού). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 4-5 φορές, ώστε να απομακρυνθεί η αμίνη από το υλικό. Στην περίπτωση χρήσης οκτυλαμίνης σαν μήτρα, όπου γίνεται συμπολυμερισμός με οργανοσιλάνιο, δοκιμάστηκαν οι μεθοδολογίες απομάκρυνσης της μήτρας με πύρωση σε χαμηλή θερμοκρασία (150 °C) ή με την εξάτμιση της οκτυλαμίνης υπό κενό, όπως αναφέρεται από τους Prado et al (2002). Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.1 και στο Παράρτημα Δ.

6.1.5.3.2 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41

Για τη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών MCM-41, χρησιμοποιήθηκε CTAB σαν μήτρα για τη δημιουργία των πόρων στο υλικό και ακολουθήθηκαν οι μεθοδολογίες που περιγράφονται από τους Nooney et al (2002) και Walcarius et al (2003), καθώς και παραλλαγές των δυο αυτών μεθοδολογιών. Μια τυπική πορεία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: 0.56 g CTAB διαλύονται σε 110 ml νερό και 11.84 ml 28% NH₄OH, υπό ανάδευση με θέρμανση στους 50 °C. Αφού διαλυθεί το CTAB, το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθενται σε αυτό 2.8 ml TEOS ή μίγμα TEOS/οργανοσιλανίου στην επιθυμητή αναλογία (12.5 mmol). Σε 2 min από την προσθήκη του TEOS το διάλυμα θολώνει λόγω της υδρόλυσης και του υλικό διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό για 15 hr. Στην περίπτωση χρήσης των υποκαταστατων DPAMS ή DEPAMS για σύνθεση μεσοποπορωδών υλικών MCM-41 χρησιμοποιείται αναλογία TEOS:υποκαταστάτη ίση με 60:40 mol και το μίγμα της αντίδρασης αναδευέται για 19 hr.

Η απομάκρυνση του CTAB από το υλικό γίνεται με επεξεργασία του υλικού με αιθανολικό διάλυμα νιτρικού αμμωνίου (NH₄NO₃), όπως προτείνεται από τους Lang et al (2004). Αναλυτικά, 1 g από το πιο πάνω υλικό διασπείρεται σε 50 ml αιθανολικού διαλύματος το οποίο περιέχει 0.2 g NH₄NO₃, ώστε η αναλογία CTA⁺/NH₄⁺ να είναι 1:2. Το διάλυμα αναδεύεται στους 60 °C για 30 min και ακολούθως διηθείται υπό κενό και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για ακόμα μια φορά. Το υλικό το οποίο λαμβάνεται θερμαίνεται στους 100 °C για 5 hr, για να απομακρυνθούν τα ιόντα NH4⁺ υπό μορφή αέριας NH₃. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.2 και στο Παράρτημα Δ.

6.1.5.3.3 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών SBA-15

Για τη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών SBA-15, ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Zhao et al (1998) ή παραλλαγές τις μεθοδολογίας αυτής. Μια τυπική πορεία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: 1 g πολυμερούς P123, διαλύεται υπό ανάδευση σε 7.5 ml νερό και 30 ml HCl 2 M. Ακολούθως προστίθενται συνολικά 2.3 ml μίγματος TEOS (ή TMOS)/οργανοσιλανίου στην επιθυμητή αναλογία (10.3 mmol). Το μίγμα, το οποίο θολώνει σχεδόν αμέσως, αναδεύεται για 20 hr. Ακολούθως το υλικό διηθείται και ξηραίνεται υπό κενό για 15 hr. Ανάλογα υλικά παρασκευάστηκαν και με τα πολυμερή F127 και L64. Η απομάκρυνση του πολυμερούς από το υλικό γίνεται, είτε με πύρωση του υλικού στους 150 °C για 20 hr, ώστε να μην καταστραφεί το οργανοσιλάνιο, είτε με διασπορά του υλικού σε αιθανόλη και ταυτόχρονη θέρμανση στους 60 °C για 15-20 hr. Ακολούθως το υλικό διηθείται υπό κενό και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η ξήρανση του υλικού γίνεται υπό κενό για 15 hr. Επιπλέον δοκιμάστηκε και η απομάκρυνση της μήτρας του πολυμερούς με ιοντοεναλλαγή σε υδατικό διάλυμα H₂SO₄ 40%, όπως προτείνεται από τους Yang et al (2004). 1 g υλικού διασπείρεται σε 100 ml H₂SO₄ 40% και θερμαίνεται στους 100 °C για 15-20 hr. Ακολούθως το υλικό φιλτράρεται υπό κενό και η διαδιακασία επαναλαμβάνεται. Την τελευταία φορά το υλικό ξεπλένεται με νερό μέχρι το pH του διηθήματος να είναι ουδέτερο και ξηραίνεται υπό κενό για 15 hr. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.3.

6.1.5.3.4 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MSU-X

Η σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών MSU-X, έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία από τους Bibby et al (2002). Μια τυπική πορεία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: 1.7 g Triton-X100 διαλύονται σε 100 ml νερό. Μαζί με το Triton-X100 μπορεί να γίνει και προσθήκη μεσιτυλενίου (TMB), που λειτουργεί σαν συντασιενεργό. Η προσθήκη του μεσιτυλενίου γίνεται ώστε η αναλογία Triton-X100:TMB να είναι 1:1. Έτσι σε 1.7 g Triton-X100 προστίθενται 0.32 ml TMB [*Boissière et al (2000)*]. Ακολούθως προστίθενται 4.82 ml TEOS (22.7 mmol) και 5 ml HCl 0.2 M. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαυγασθεί και στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 8.8 mg NaF. Το διάλυμα αναδεύεται για μερικά λεπτά και παραμένει σε ηρεμία για 24 hr ώστε να σχηματιστεί το υλικό. Το υλικό διηθείται υπό

κενό και πυρώνεται στους 200 °C για 6 hr και ακολούθως στους 620 °C για 15 hr. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.4 και στο Παράρτημα Δ.

6.1.5.3.5 Τροποποίηση υλικού με οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της μήτρας

Για την τροποποίηση μεσοπορωδών υλικών με οργανοσιλάνιο γίνεται διασπορά τους, μετά την απομάκρυνση της μήτρας, σε αιθανόλη ή τολουόλιο [Subba Rao et al (1997), Yoshitake et al (2002), Mercier et al (1997)] και ακολούθως προστίθεται το οργανοσιλάνιο (προϋδρολυμένο DPAMS ή DEGAMS ή DEPAMS ή διάλυμα LGLACTONE σε νερό ή (3- γλυκιδοξυπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS)). Μια τυπική πορεία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: 0.5 g υλικού διασπείρεται σε 50 ml τολουόλιο ή αιθανόλη και ακολούθως προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα οργανοσιλανίου. Το υλικό αναδεύεται με θέρμανση, στους 60 °C, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται σαν μέσο διασποράς το τολουόλιο, σε κλειστό δοχείο για 48 hr. Ακολούθως γίνεται διήθηση του υλικού υπό κενό και ξέπλυμά του με νερό, ώστε να φύγουν τα υπολείμματα του διαλύτη και η περίσσεια του οργανοσιλανίου. Το υλικό συλλέγεται και ξηραίνεται υπό κενό για 15 hr. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.4 και στο

Πιο κάτω φαίνεται ένα παράδειγμα υπολογισμού της ποσότητας οργανοσιλανίου που πρέπει να προστεθεί λαμβάνοντας σαν παράδειγμα υλικό MSU-X το οποίο συντίθεται με Triton-X100 και TMB σαν μήτρα, και έχει ειδική επιφάνεια 900 m²/g. Ο Συνολική υπολογισμός γίνεται ως εξής: εσωτερική επιφάνεια του υλικού=900(m²/g)x0.5(g) x1x10²⁰(Å²/m²)=4.5x10²⁰ Å². Θεωρώντας ότι κάθε μόριο οργανοσιλανίου καταλαμβάνει επιφάνεια ~20 Å², απαιτούνται για «πλήρη κάλυψη» της επιφάνειας του υλικού $\frac{4.5 \times 10^{22} (\text{Å}^2)}{20 (\text{Å}^2)} = 2.25 \times 10^{21}$ μόρια οργανοσιλανίου ή $\frac{2.23 \times 10}{6.02 \times 10^{23}}$ = 0.00374 mol οργανοσιλανίου. Για την τροποποίηση του υλικού 2.25×10²¹ προστίθεται δυο φορές μεγαλύτερη ποσότητα οργανοσιλανίου από αυτή που υπολογίζεται θεωρητικά.

6.1.5.3.6 Τροποποίηση υλικών που περιέχουν το GPTMS με Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη

Η τροποποίηση των υλικών που περιέχουν το GPTMS με N-μεθυλοD-γλυκαμίνη έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνεται από τους Biçak et al (2001) για την τροποποίηση πολυμερικών ρητινών που περιέχουν επόξυ δακτυλίους με Ν-μεθυλογλυκαμίνη (σχήμα 3.14 στο Κεφάλαιο 3.5.3). Μια τυπική πορεία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: 1.46 g (=0.075 mol) Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης διαλύονται σε 15 ml διαλύτη Ν-μεθυλοD-πυρολιδόνη, με θέρμανση στους 80 °C. Ακολούθως προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα υλικού, ώστε να υπάρχει αναλογία GPTMS:N-μεθυλοDγλυκαμίνης 1:2. Για παράδειγμα 0.5 g υλικού MSU-X το οποίο συντίθεται με Triton-X100 και TMB σαν μήτρα, περιέχει 0.00374 mol GPTMS, άρα στο διάλυμα της NμεθυλοD-γλυκαμίνης, θα προστεθούν 0.5 g υλικού. Το μίγμα αναδεύεται για 8-20 hr με θέρμανση στους 80 °C. Η αντίδραση γίνεται είτε σε θερμαντική πλάκα είτε σε λουτρό νερού και λαμβάνεται πρόνοια ώστε η διακύμανση της θερμοκρασίας να μην είναι μεγαλύτερη από ±5 °C. Ακολούθως προστίθενται στο μίγμα 100 ml νερό. Το υλικό διηθείται υπό κενό και ξεπλένεται με μεθανόλη και νερό. Η ξήρανση του υλικού γίνεται υπό κενό για 15 hr. Τα αποτελέσματα αυτών των μελετών συζητούνται στο Κεφάλαιο 7.3.3.

6.1.6. Στατικά πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων

Τα πειράματα ρόφησης βορικών με τα νέα πυριτικά υλικά διεξήχθησαν κάτω από στατικές συνθήκες με συγκεκριμένη ποσότητα υλικού και συγκεκριμένη ποσότητα βορικού οξέος συγκέντρωσης 5 ppm σε βόριο (που είναι η συγκέντρωση του βορίου στο θαλασσινό νερό) ή 3 ppm (που είναι η συγκέντρωση που αναμένεται για το νερό αφού περάσει από ένα πρώτο στάδιο καθαρισμού από τις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης). Σε ένα τυπικό πείραμα ρόφησης βορικών ανιόντων κάτω από στατικές συνθήκες διασπείρονται 0.1 g υλικού σε 5 ml διαλύματος βορικού οξέος (pH≈7.5), το οποίο περιέχει 3 ppm ή 5 ppm βόριο. Το διάλυμα αναδεύεται έντονα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, από 15 min μέχρι 3 hr. Ακολούθως γίνεται διήθηση, σε συσκευή Buchner και μετράται η συγκέντρωση του βορίου που παραμένει στο διήθημα. Η ποσότητα του υλικού (0.1 g) επιλέχθηκε, ώστε να παρατηρούνται σαφείες μεταβολές της συγκέντρωσης των βορικών ανιόντων στο διάλυμα και χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα.

Από τα αποτελέσματα παρασκευάζεται διάγραμμα ρόφησης που δίνει τη συγκέντρωση του βορίου που παραμένει στο διάλυμα μετά την πάροδο

συγκεκριμένης χρονικής περιόδου σε σχέση με το χρόνο. Τα πειράματα γίνονται όλα κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Αν δεν είναι διαθέσιμη μεγάλη ποσότητα υλικού, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μικρότερη ποσότητα υλικού για τα πειράματα ρόφησης και ανάλογα χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα διαλύματος βορικού οξέος.

Η χωρητικότητα του υλικού υπολογίζεται με ανάλογη διαδικασία, όπως αυτή που περιγράφηκε πιο πάνω για τη δημιουργία της καμπύλης ρόφησης. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα υλικού και μεγαλύτερη ποσότητα και συγκέντρωση βορικού οξέος. Σε ένα τυπικό πείραμα υπολογισμού της χωρητικότητας του υλικού διασπείρονται 0.02 g υλικού σε 50 ml διαλύματος βορικού οξέος το οποίο περιέχει 20 ppm βόριο. Το διάλυμα αναδεύεται έντονα για χρονικό διάστημα, το οποίο βρέθηκε απαραίτητο από την καμπύλη ρόφησης για να επιτευχθεί η μέγιστη ρόφηση βορίου (συνήθως για 1 hr, αν και σε πολλές περιπτώσεις η μέγιστη ρόφηση επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα). Ακολούθως γίνεται διήθηση, σε συσκευή Buchner και μετράται η συγκέντρωση του βορίου που παραμένει στο διήθημα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για διαλύματα 50 ml βορικού οξέος 25 ppm, 40 ppm και 50 ppm. Η χωρητικότητα που δίνεται λαμβάνεται σαν ο μέσος όρος από τις χωρητικότητες που προκύπτουν από τα πειράματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

Η χωρητικότητα υπολογίζεται ως εξής: C= $\frac{(ppmB_{apx.}-ppmB_{\tau \epsilon \lambda.}) \times ml\delta/τος}{1000ml \times guλικ.}$, όπου C:

χωρητικότητα υλικού σε mg B/g υλικού, ppmB_{αρχ.}: αρχική συγκέντρωση βορίου και ppmB_{τελ.}: συγκέντρωση βορίου που παραμένει μετά τη ρόφηση. Για μετατροπή της χωρητικότητας σε mmol B/g υλικού αυτή διαιρείται με το μοριακό βάρος του βορίου

(10.81 mg/mmol). $\left(C(mmolB/gu\lambda i\kappa.) = \frac{C(mgB/gu\lambda i\kappa.)}{M.B.B}\right)$.

Τα διαλύματα βορικού οξέος που χρησιμοποιούνται στα πειράματα ρόφησης παρασκευάζονται με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.3.1.

6.2. <u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ</u> ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ ΣΤΟ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

6.2.1. <u>Χημικά</u>

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ημιαγωγών χρησιμοποιηθήκαν τα ακόλουθα χημικά: επτάνιο (99%, Merck), ισοοκτάνιο (99.5%, Acros Organics), νιτρικό κάδμιο
τετραενυδατωμένο (Cd(NO₃)₂.4H₂O) (≥99%, Fluka), νιτρικός μόλυβδος (Pb(NO₃)₂) (+99%, Aldrich), τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου (TTIP, Ti(OPrⁿ)₄) (97%, Aldrich), θειικός ψευδάργυρος επταενυδατωμένος (ZnSO₄.7H₂O) (99-104%, BDH Lab supplies), οξικός ψευδάργυρος διενυδατωμένος (ZnCH₃COO)₂.2H₂O) (99.5%, Merck), χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl₂) (99%, Merck), θειούχο νάτριο εννιαενυδατωμένο (Na₂S.9H₂O) (102.1%, Sigma), δις(2-αιθυλεξυλ)σουλφοηλεκτρικό άλας του νατρίου (Aerosol-OT, AOT), (96%, BDH Lab supplies), εξάνιο (99%, Merck), χλωροφόρμιο (99.8%, Merck), υδροξείδιο του νατρίου (98%, Panreac), γλυκερόλη (99.6%, Acros Organics), εξανόλη (≥99%, Fluka), 3-μερκαπτο-προπυλτριμεθοξυσιλάνιο (MPTMS) (95%, Aldrich), 1,2-δις(τριμεθοξυσιλυλ)αιθάνιο (BTME, (CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(OCH₃)₃) (96%, Aldrich), τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS) (98%, Fluka), μεθανόλη (99.9%, Fluka), υδροξείδιο του αμμωνίου (~28% in water, Fluka). Όλα τα χημικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε νερό Millipore (ειδική αντίσταση 18.2 MΩ.cm).

6.2.2. <u>Όργανα</u>

Για το χαρακτηρισμό των σωματιδίων στα διάφορα στάδια της διεργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα: Για λήψη των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο XRD-6000 της εταιρείας Shimadzu με πηγή Cu Κα (λ=1.5418 Å). Για λήψη των φασμάτων FTIR των σωματιδίων, πριν και μετά τον καθαρισμό τους, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο JASCOW FTIR 460 plus. Τα φάσματα Uv-vis των σωματιδίων λήφθηκαν στο διάλυμα με φασματοφωτόμετρο Photonics Inc. 400 series diode-array. Τα φάσματα στατικού φθορισμού των απομονωμένων σωματιδίων και των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με φασματοφωτόμετρο εκπομπής φθορισμού JASCOW-6300, το οποίο λειτουργεί σε εύρος 200-900 nm.

Για μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων πριν και μετά την εισαγωγή τους στην πυριτική μήτρα, αυτά μελετήθηκαν επιπλέον και με ανεστραμμένο μικροσκόπιο φθορισμού της εταιρείας Axiovert 200 m (C. ZEISS), το οποίο βρίσκεται στο Ινστιτούτο Νευρολογίας και Γενετικής Κύπρου. Η λήψη εικόνων έγινε με χρήση ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής της εταιρείας AXIOCAM HRc. και η επεξεργασία τους με το πρόγραμμα ZEISS AXIOVISION 413. Στο συγκεκριμένο μικροσκόπιο το φως περνά μέσα από φίλτρα τα οποία αποκόπτουν συγκεκριμένες συχνότητες και αφήνουν άλλες να περάσουν. Στη συνέχεια το φως περνά μέσα από το δείγμα και το

διεγείρει. Αν το δείγμα φθορίζει σε αυτά τα μήκη κύματος διέγερσης τότε φαίνεται ο φθορισμός του δείγματος. Το μικροσκόπιο αυτό περιέχει τεσσάρων ειδών φίλτρα: Από το πρώτο φίλτρο (filter set 00 488000-0000) περνά ακτινοβολία με μήκη κύματος στην περιοχή 530-585 nm, και η εκπομπή λαμβάνεται σε μήκη κύματος στην περιοχή 600-750 nm. Από το δεύτερο φίλτρο (filter set 02 488002-0000) περνά ακτινοβολία με μήκη κύματος στην περιοχή 300-400 nm και η εκπομπή λαμβάνεται σε μήκη κύματος στην περιοχή 400-750 nm. Από το τρίτο φίλτρο (filter set 38 1031-346) περνά ακτινοβολία με μήκη κύματος στην περιοχή 500-550 nm. Από το τέταρτο φίλτρο (filter set 09 488009-0000) περνά ακτινοβολία με μήκη κύματος στην περιοχή 450-500 nm και η εκπομπή λαμβάνεται σε μήκη κύματος στην περιοχή 510-750 nm.

Για μελέτη των σωματιδίων και των πυριτικών υλικών με μικροσκοπία διέλευσης TEM τα σωματίδια/υλικά κονιορτοποιήθηκαν και έγινε διασπορά τους σε αιθανόλη. Ακολούθως εναποτέθηκαν σε υμένιο άνθρακα το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο σε δίκτυο χαλκού. Το HRTEM που χρησιμοποιήθηκε ήταν μικροσκόπιο CM30 (FEI) το οποίο λειτουργεί υπό τάση 300 kV. Για τη μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης (STEM) χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο Tecnai F30 (FEI) με ανιχνευτή high-angle annular dark field (HAADF). Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε εστιάζοντας σε διάφορες περιοχές του δείγματος, με φασματομετρία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS) με ανιχνευτή EDAX, ο οποίος ήταν τοποθετημένος στο μικροσκόπιο Tecnai F30. Η μελέτη των δειγμάτων με HRTEM, STEM και EDXS έγινε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου ETH στη Ζυρίχη (Ελβετία).

6.2.3. Μεθοδολογία σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών

Για τη σύνθεση όλων των νανοσωματιδίων ημιαγωγών (θειούχων και οξειδίων) χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία σύνθεσης σε μικρογαλακτώματα, με μικρές διαφοροποιήσεις ανάλογα με το σωματίδιο. Μετά τη σύνθεσή τους και πριν την απομόνωσή τους από το διάλυμα τα σωματίδια σταθεροποιήθηκαν με τη χρήση σταθεροποιητικών μορίων με γενικό μοριακό τύπο X(CH)_nSi(OMe)₃, τα οποία περιέχουν στο ένα τους άκρο τη σταθεροποιητική ομάδα X που μπορεί να αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια των σωματιδίων και στο άλλο τους άκρο τις μεθοξυομάδες, που μπορούν να συμπολυμεριστούν με την πυριτική μήτρα και έτσι να γίνει εισαγωγή των σωματιδίων σε πυριτικό πλέγμα.

6.2.3.1 Σωματίδια σουλφιδίων

Τα σωματίδια CdS, PbS και ZnS συντέθηκαν σε μικρογαλακτώματα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία από τους Iwasaki et al (2004). Σαν γαλακτοματοποιητής χρησιμοποιήθηκε το τασιενεργό μόριο Aerosol-OT (AOT). Τα σωματίδια αρχίζουν να σχηματίζονται με τον τρόπο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2 και φαίνεται διαγραμματικά στο σχήμα 4.15. Στη συνέχεια προστίθεται το σταθεροποιητικό μόριο 3-μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (MPTMS) στο μικρογαλάκτωμα. Τέλος γίνεται απομόνωση των σωματιδίων μέσω φυγοκέντρισης και καθαρισμός τους με εξάνιο ώστε να απομακρυνθεί το AOT (σχήμα 6.3).



<u>Σχήμα 6.3:</u> Μεθοδολογία σύνθεσης σωματιδίων ΑΒ σε διάλυμα ανάστροφων μικυλίων

Μια τυπική πορεία σύνθεσης, που ακολουθήθηκε για την παρασκευή θειούχων νανοσωματιδίων είναι η εξής: Αρχικά γίνεται διάλυση 4.25 g AOT (0.16 M) σε 60 ml ισοοκτάνιο (ή επτάνιο). Αφού διαλυθεί το AOT, προστίθενται 1.7 ml νερού και το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι να διαυγασθεί πλήρως. Ο λόγος R:[moles νερού]/[moles AOT] διατηρείται σταθερός, ίσος με 10. Το σύστημα αναδεύεται για ακόμα 30 λεπτά και στη συνέχεια χωρίζεται σε τρία μέρη: Το διάλυμα A (25 ml), το διάλυμα B (25 ml) και το διάλυμα Γ (11.7 ml). Στα διαλύματα A και Γ προστίθενται 170 μl και 78 μl διαλύματος 1M A(NO₃)₂ (όπου A: Cd ή Pb) ή 1M ZnSO₄ και στο διαλυμα B προστίθενται 170 μl διαλύματος 1M Na₂S.9H₂O. Τα τρία διαλύματα αναδεύονται ανεξάρτητα μέχρι να διαυγασθούν πλήρως. Ακολούθως το διάλυμα B προστίθεται στο διάλυμα A, οπότε το προκύπτον διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο στην περίπτωση σχηματισμού σωματιδίων PbS , ενώ στην περίπτωση σχηματισμού σωματιδίων ZnS παραμένει άχρωμο και διαυγές. Το εν λόγω διάλυμα αναδεύεται έντονα για 1 hr και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη του διαλύματος Γ για να προκύψουν σωματίδια που να έχουν επιφάνεια εμπλουτισμένη με κατιόντα A²⁺.

Το τελικό διάλυμα το οποίο περιέχει 0.17 mmol σωματιδίων AS αναδεύεται για ακόμα 1 hr και στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 0.7 mmol σταθεροποιητικού μορίου MPTMS. Κατά την προσθήκη του MPTMS το διάλυμα θολώνει. Το εν λόγω διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2 hr και στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρισή του στις 10000 στροφές για 20 min, ώστε να διαχωριστούν τα σωματίδια AS, τα οποία είναι σταθεροποιημένα με MPTMS. Τα σωματίδια συλλέγονται και διασπείρονται σε 50 ml εξάνιο, αναδεύονται για 1 hr και στη συνέχεια φυγοκεντρούνται στις 5000 στροφές για 15 min. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3 φορές, ώστε να γίνει καθαρισμός των σωματιδίων από το ΑΟΤ. Τα σωματίδια τελικά συλλέγονται και ξηραίνονται υπό κενό για ένα βράδυ. Τόσο στην περίπτωση των θειούχων σωματιδίων όσο και στην περίπτωση των σωματιδίων οξειδίων, που θα αναφερθούν πιο κάτω, προστίθεται 2-5 φορές μεγαλύτερη ποσότητα σταθεροποιητικού μορίου από αυτή που απαιτείται για να γίνει πλήρης κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων, με βάση το θεωρητικά αναμενόμενο μέγεθός τους. Αριθμητικό παράδειγμα υπολογισμού της ποσότητας MPTMS που απαιτείται για την πλήρη κάλυψη των σωματιδίων CdS δίδεται στο Παράρτημα Ε.

Σε κάποιες περιπτώσεις ήταν επιθυμητό να ληφθούν μικρότερα σωματίδια, όπως στην περίπτωση των σωματιδίων PbS, αφού σωματίδια με διαφορετικό μέγεθος έχουν διαφορετικές οπτικές ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση ο λόγος R διατηρείται σταθερός, ίσος με 10, και χρησιμοποιείται πιο πυκνό διάλυμα AOT συγκέντρωσης 0.24 M, ώστε να σχηματίζεται μεγαλύτερος αριθμός μικυλίων στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα σύνθεσης θειούχων σωματιδίων συζητούνται στο Κεφάλαιο 8.3 και στο Παράρτημα Ε.

6.2.3.2 Σωματίδια οξειδίων

Πιο κάτω θα συζητηθούν οι μεθοδολογίες σύνθεσης σωματιδίων TiO₂ και ZnO. Οι μεθοδολογίες σύνθεσης των δυο οξειδίων συζητούνται ξεχωριστά, διότι η πορεία σύνθεσης διαφέρει σε κάποια σημεία.

6.2.3.2.1 Σωματίδια ΤiO₂

Στη βιβλιογραφία δίδονται λίγα παραδείγματα χρήσης μικρογαλακτωμάτων για τη σύνθεση σωματιδίων TiO₂ [Chhabra et al (1995), Sakai et al (1998)]. Για τη σύνθεση

των σωματιδίων TiO₂ έχει χρησιμοποιηθεί μια μεθοδολογία ανάλογη με αυτή που παρουσιάζεται από τους Sakai et al. Στο διδακτορικό αυτό σαν οργανική φάση χρησιμοποιήθηκε επτάνιο ή ισοοκτάνιο, και τα σωματίδια τα οποία σχηματίζονται σταθεροποιούνται με το μόριο BTME, το οποίο προστίθεται στο διάλυμα σύνθεσης των σωματιδίων.

Μια τυπική πορεία σύνθεσης, που ακολουθήθηκε για παρασκευή νανοσωματιδίων TiO₂, είναι η εξής : Αρχικά γίνεται διαλυτοποίηση 3.23 g AOT (0.12 M) σε 60 ml ισοοκτάνιο (ή επτάνιο). Αφού διαλυθεί το AOT προστίθενται 1.28 ml νερού και το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι να διαυγασθεί πλήρως. (R:[moles νερού]/[moles AOT]=10). Το σύστημα αναδεύεται για ακόμα 30 λεπτά και στη συνέχεια προστίθεται σε αυτό μίγμα εξανόλης και TTIP σε αναλογία a:[moles αλκοόλης]/[moles αλκοξειδίου]=12 και h:[moles νερού]/[moles αλκοξειδίου]= 15. Κατά την προσθήκη του αλκοξειδίου το διάλυμα θολώνει, υποδηλώνοντας τη δημιουργία σωματιδίων TiO₂.

Το διάλυμα αυτό, το οποίο περιέχει 4.8 mmol νανοσωματιδίων TiO₂, αναδεύεται έντονα για 2 hr και στη συνέχεια προστίθενται σε αυτό 4 mmol του σταθεροποιητικού μορίου BTME. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2 hr και στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντριση του στις 10000 στροφές για 20 min, ώστε να διαχωριστούν τα σωματίδια TiO₂, τα οποία είναι σταθεροποιημένα με BTME. Τα σωματίδια διασπείρονται σε 50 ml μίγματος μεθανόλης/χλωροφορμίου 1:1, αναδεύονται για 1 hr και στη συνέχεια φυγοκεντρούνται στις 5000 στροφές για 15 min. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3 φορές, ώστε να γίνει καθαρισμός των σωματιδίων από το AOT. Τα σωματίδια συλλέγονται και ξηραίνονται υπό κενό για 20 hr. Τα σωματίδια TiO₂, τα οποία εί διαδικασία, είναι άμορφα. Μέρος των σωματιδίων πυρώνεται στον αέρα σε διάφορες θερμοκρασίες 400-900 °C για 4 hr ώστε να αποκτήσουν κρυσταλλικότητα.

Στο Κεφάλαιο 5.4.2 αναφέρθηκε ο ρόλος της εξανόλης σαν συντασιενεργό και επιπλέον ο ρόλος του νερού, ο οποίος σε αυτή την περίπτωση είναι διπλός. Το νερό συμμετέχει τόσο στη δημιουργία των ανάστροφων μικυλίων στο διάλυμα, όσο και στην διαδικασία υδρόλυσης του TTIP. Οι παράγοντες αυτοί, εκτός από το μέγεθος και την ποσότητα των μικυλίων που υπάρχουν στο διάλυμα, ρυθμίζουν και το μέγεθος των τελικών σωματιδίων TiO₂ [Sakai et al (1998)]. Τα αποτελέσματα σύνθεσης σωματιδίων TiO₂ φαίνονται στο Κεφάλαιο 8.4.1 και στο Παράρτημα Ε.

6.2.3.2.2 Σωματίδια ZnO

Από τη βιβλιογραφία, έχει βρεθεί ότι η κατευθείαν σύνθεση σωματιδίων ZnO γίνεται σε οργανικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η προπανόλη, η διαιθυλενογλυκόλη κ.λπ. [Hu et al (2003), Pesika et al (2003), Cheng et al (2005)]. Για τη σύνθεση σωματιδίων ZnO χρησιμοποιήθηκε γλυκερόλη, αντί νερό για τη δημιουργία των ανάστροφων μικυλίων, ώστε να συντεθούν αρχικά τα πρόδρομα σωματίδια γλυκερολικού υοαύγαργύρου (Zn-gly, $C_3H_6O_3Zn$), тα οποία σταθεροποιούνται με το BTME. Στη συνέχεια τα σωματίδια αυτά πυρώθηκαν στους 700 °C ώστε να ληφθούν τα τελικά σωματίδια ZnO. Η σύνθεση των τελικών σωματιδίων ZnO μπορεί να γίνει και μετά την εισαγωγή των πρόδρομων σωματιδίων Zn-gly στο πυριτικό υλικό και ακολούθως με πύρωση του υλικού λαμβάνονται τα σωματίδια ZnO.

Μια τυπική πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Αρχικά δημιουργούνται δυο ίδια διαλύματα, στα οποία γίνεται διαλυτοποίηση 2.30 g AOT (0.17 M) σε 30 ml ισοοκτάνιο (ή επτάνιο). Μετά τη διάλυση του AOT στο πρώτο διάλυμα (διάλυμα A) προστίθενται 1.06 g γλυκερόλης, στην οποία βρίσκονται διαλυμένα 0.4 mmol οξικού ψευδαργύρου Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (συγκέντρωσης 0.5 M) ή ZnCl₂ (0.5 M) και στο δεύτερο διάλυμα (διάλυμα B) προστίθενται 1.58 g γλυκερόλης που περιέχει 0.60 mmol NaOH (συγκέντρωσης 0.5 M). Τα δυο διαλύματα αναδεύονται έντονα με μαγνητικό αναδευτήρα με θέρμανση στους ~40 °C, μέχρι να διαυγασθούν πλήρως. Ακολούθως το διάλυμα B προστίθεται στο διάλυμα A και το μικτό διάλυμα αναδεύεται έντονα στους ~40 °C. Η προσθήκη της βάσης είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των πρόδρομων σωματιδίων Zn-gly, αφού απουσία της βάσης τα σωματίδια σχηματίζονται πολύ αργά. Ο λόγος R:[moles γλυκερόλη δεν διαλυτοποιείται περισσότερο στον οργανικό διαλύτη παρουσία του AOT. Μετά από περίπου 1 hr ανάδευση το διάλυμα θολώνει, κάτι που υποδηλώνει τη δημιουργία των σωματιδίων Zn-gly.

Το εν λόγω διάλυμα, το οποίο περιέχει 0.4 mmol Zn-gly, αναδεύεται για ακόμα 3 hr στους ~40 °C και στη συνέχεια προστίθεται 1 mmol του σταθεροποιητικού μορίου BTME. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται για ακόμα 2 hr σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρηση του στις 10000 στροφές για 20 min, ώστε να διαχωριστούν τα σωματίδια Zn-gly, τα οποία είναι σταθεροποιημένα με BTME. Τα σωματίδια διασπείρονται σε 50 ml μίγματος μεθανόλης/χλωροφορμίου 1:1, αναδεύονται για 1 hr και στη συνέχεια φυγοκεντρούνται στις 5000 στροφές για 15 min. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 3 φορές, ώστε να γίνει καθαρισμός των σωματιδίων από το AOT. Τα σωματίδια συλλέγονται και ξηραίνονται υπό κενό για 20 hr. Μέρος των σταθεροποιημένων με BTME σωματιδίων Zn-gly πυρώνονται στον αέρα στους 700 °C για 24 hr, ώστε να ληφθούν τα νανοσωματίδια του ZnO.

Με την ίδια μεθοδολογία έγινε σύνθεση σωματιδίων Zn-gly χωρίς την προσθήκη του σταθεροποιητικού μορίου (BTME). Και σε αυτή την περίπτωση μέρος των σωματιδίων Zn-gly πυρώνονται στον αέρα στους 700 °C για 24 hr. Τα αποτελέσματα σύνθεσης σωματιδίων ZnO φαίνονται στο Κεφάλαιο 8.4.2 και στο Παράρτημα Ε.

6.2.4. Εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε πυριτικό υλικό

Η εισαγωγή των σωματιδίων σε πυριτικό υλικό βασίζεται στο συμπολυμερισμό των σωματιδίων, τα οποία έχουν τροποποιηθεί ώστε να περιέχουν στην εξωτερική τους επιφάνεια μεθοξυομάδες, με τετραμεθόξυσιλάνιο (TMOS). Η εισαγωγή των πυρωμένων σωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα με αποφυγή της συσσωμάτωσής τους βασίζεται στο σταθεροποιητικό στρώμα το οποίο παραμένει ακόμα και μετά την πύρωση των σωματιδίων. Τόσο τα σταθεροποιημένα σωματίδια σουλφιδίων και οξειδίων τα οποία συντέθηκαν με τις μεθοδολογίες που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, όσο και τα πυρωμένα σωματίδια οξειδίων εισήχθησαν σε πυριτική μήτρα με μια μεθοδολογία που είναι ανάλογη με αυτή που περιγράφεται από τους Hirai et al για την εισαγωγή σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων CdS σε πυριτικό πλέγμα [*Hirai et al (2000)*].

Τα σταθεροποιημένα ή πυρωμένα σωματίδια αρχικά διασπείρονται σε μικρή ποσότητα TMOS και στη συνέχεια προστίθεται περισσότερο TMOS και μεθανόλη. Η υδρόλυση του TMOS και η δημιουργία του πυριτικού υλικού γύρω από τα σωματίδια γίνεται με την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας 2%. Το πυριτικό πλέγμα δημιουργείται σε περίπου 30 min ανάλογα με την ποσότητα του TMOS και της μεθανόλης που προστίθεται κάθε φορά. Τα υλικά τα οποία λαμβάνονται ξηραίνονται, είτε με θέρμανση στον αέρα στους 65 °C για 15 hr, είτε υπό κενό για 20 hr. Ανάλογα με την ποσότητα του TMOS και των σωματιδίων που εισάγονται στο υλικό μπορεί να ελεγχθεί η % αναλογία των σωματιδίων στο υλικό, και η μέση απόσταση μεταξύ τους. Στο Παράρτημα Ε φαίνεται αριθμητικό παράδειγμα υπολογισμού της μέσης απόστασης των σωματιδίων μεταξύ τους για εισαγωγή σωματιδίων CdS σε πυριτικό πλέγμα. Στο σχήμα 6.4 φαίνεται διαγραμματικά η πορεία εισαγωγής των σωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα.

Με την ίδια μεθοδολογία έγινε σύνθεση πυριτικού πλέγματος χωρίς να γίνει εισαγωγή νανοσωματιδίων σε αυτό ώστε να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού που προκύπτει από πολυμερισμό μόνο του TMOS.



<u>Σχήμα 6.4:</u> Πορεία εισαγωγής νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε πυριτικό πλέγμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7. <u>ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ</u> <u>ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ</u> ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

7.1. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Η συγκέντρωση του βορίου στα δείγματα μετριόταν συστηματικά με ιοντικό χρωματογράφο και/ή με τη μέθοδο της αζωμεθίνης, ενώ για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων ή όπου οι συγκεντρώσεις του βορίου ήταν πολύ χαμηλές (<0.1 ppm) χρησιμοποιήθηκε το ICP. Σε όλες τις περιπτώσεις, για την ίδια σειρά δειγμάτων χρησιμοποιούνταν τα ίδια πρότυπα διαλύματα για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης με τις τρεις μεθοδολογίες, αλλά και για τα πειράματα ρόφησης βορίου. Στις περιπτώσεις της ιοντικής χρωματογραφίας και του ICP, όπου δεν χρειαζόταν να γίνεται καμπύλη βαθμονόμησης πριν από κάθε μέτρηση, μετρούνταν η συγκέντρωση βορίου στο διάλυμα το οποίο χρησιμοποιούνταν για τα πειράματα ρόφησης, και σε άλλα πρότυπα διαλύματα, ώστε να βεβαιωθούμε ότι υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις.

Στο Παράρτημα Α φαίνονται παραδείγματα από καμπύλες βαθμονόμησης για τον ιοντικό χρωματογράφο, το ICP και το φασματοφωτόμετρο Uv-Vis για προσδιορισμό του βορίου με τη μέθοδο της αζωμεθίνης-Η με χρήση πρότυπων διαλυμάτων βορικού οξέος. Και με τις τρεις μεθοδολογίες επιτυγχάνεται εξαιρετική γραμμικότητα στις καμπύλες αναφοράς στην περιοχή συγκεντρώσεων βορίου που χρησιμοποιείται. Οι

μέθοδοι αυτές επιτρέπουν να προσδιοριστεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια (σφάλμα ~±2%), η συγκέντωση του βορίου όπως φαίνεται στον πίνακα 7.1, όπου δίνονται τα συγκριτικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις των ίδιων πρότυπων διαλυμάτων βορικού οξέος με τις τρεις μεθοδολογίες.

Πίνακας 7.1: Σύγκριση μετρήσεων προτύπων διαλυμάτων βορίου με τις τρεις μεθοδολο	γίες
που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του βορίου σε υδατικά διαλύματα	

<u>Συγκέντρωση</u> <u>πρότυπου</u> <u>διάλυματος σε Β</u>	<u>Μέθοδος</u> <u>Αζωμεθίνης</u>	<u>Ιοντικός</u> χρωματογράφος	<u>ICP</u>
1 ppm	1.10	1.15	1.05
3 ppm	3.10	3.20	2.90
5 ppm	4.85	4.93	4.94
7 ppm	7.10	6.85	7.20

7.2. <u>ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΙΛΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΟ</u> <u>ΧΡΟΝΟ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</u>

Έγινε μια παραμετρική μελέτη για τον τρόπο με τον οποίο η φύση του σιλανίου και του διαλύτη επηρεάζουν τη μορφολογία και τον χρόνο πήξης των υλικών, ώστε να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες για τη σύνθεση των υλικών για ρόφηση βορίου. Η μελέτη αυτή έγινε τόσο στην απουσία όσο και στην παρουσία πολυμερών, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο η παρουσία των πολυμερών επηρεάζει τη μορφολογία και το χρόνο πήξης των υλικών.

7.2.1. Μελέτες στην απουσία πολυμερούς

Στον πίνακα 7.2 φαίνονται επιλεγμένα παραδείγματα υλικών τα οποία συντέθηκαν απουσία πολυμερούς, μέσω συμπολυμερισμού των σιλανίων TEOS και TMOS με τα οργανοσιλάνια APTES και PTMOS, κάτω από όξινες και βασικές συνθήκες υδρόλυσης, στην απουσία ή παρουσία διαφόρων διαλυτών. Μελετήθηκαν κυρίως βασικές συνθήκες υδρόλυσης αφού, όπως επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία, με βασική υδρόλυση λαμβάνονται υλικά με μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια [Yamane et al (1984)], κάτι το οποίο είναι χρήσιμο για την εισαγωγή στους πόρους του υλικού υποκαταστατών οι οποίοι συμπλοκοποιούν τα βορικά ανιόντα. Στο Παράρτημα Α (πίνακας Α1) φαίνονται και άλλα παραδείγματα σύνθεσης τέτοιων υλικων.

Ι Ιίνακας 7.2: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό σιλανίων και οργανοσιλανίω	Πίνακας 7.2:	Υλικά τα οποία	συντέθηκαν με	συμπολυμερισμό	σιλανίων και	οργανοσιλα	ινίων
---	--------------	----------------	---------------	----------------	--------------	------------	-------

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία</u> (mol) (ml σιλανίων)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος πήξης</u>
TEOS/ APTES	50:50 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	αμέσως
TEOS/ APTES	80:20 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	20 min
TEOS/ APTES	90:10 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1.5 hr
TEOS/ APTES	50:50 (3)	/	0.9 ml 0.01 M HCl	gel	αμέσως
TEOS/ APTES	80:20 (3)	/	0.9 ml 0.01 M HCl	κόκκοι συσσωματωμένοι	5 min
TEOS/ APTES	80:20 (3)	2 ml CH₃COOH	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1.5 hr
TEOS/ APTES	90:10 (3)	2 ml CH₃COOH	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	11.5 hr*
TEOS/ APTES	90:10 (3)	6 ml CH₃COOH	2ml 0.1 M NaOH	gel	2 hr
TEOS/ APTES	95:5 (3)	6 ml CH₃COOH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	30 min
TEOS/ APTES	80:20 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10 min
TEOS/ APTES	90:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	20 min
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	6 ml CH₃COOH	2ml 0.1 M NaOH	gel	6 hr*
TMOS/ PTMOS	80:20 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	gel	1.2 hr
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	gel	1 hr
TEOS/ PTMOS	80:20 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	9 hr*
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	4.5 hr*

* Τα δείγματα αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 2 hr και στη συνέχεια θερμαίνονται στους 50 °C μέχρι να πήξουν

Από τα αποτελέσματα τα οποία παρατίθενται στον πίνακα 7.2 και στον πίνακα Α1 του Παραρτήματος Α, παρατηρούμε ότι ο διαλύτης παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην ανάμειξη των σιλανίων με την υδατική φάση, όσο και στο χρόνο πήξης των υλικών. Απουσία διαλύτη έχει σαν αποτέλεσμα σε πολλές περιπτώσεις τον διαχωρισμό της υδατικής φάσης από τη φάση των σιλανίων και το σχηματισμό δύο φάσεων, χωρίς να παρατηρείται πήξη του υλικού. Αυτό παρατηρείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ΑΡΤΕS, καθώς σε ψηλότερες οι αμινομάδες του ΑΡΤΕS αλληλεπιδρούν μέσω

δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του νερού και τα υδροξύλια του μερικώς υδρολυμένου TEOS και έτσι δεν επέρχεται διαχωρισμός φάσεων [Silva et al (1997)] (Κεφάλαιο 2.1.5).

Ο διαλύτης εκτός από την ικανότητα του να αναμιγνύει τη φάση των σιλανίων με την υδατική φάση συμμετέχει και στις αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού επιταχύνοντάς τις ή επιβραδύνοντάς τις. Οι πρωτικοί διαλύτες, όπως το οξικό οξύ (CH₃COOH), επιβραδύνουν τους ρυθμούς υδρόλυσης και πολυμερισμού κάτω από βασικές συνθήκες αντίδρασης, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.1.3.3, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τα είδη OH⁻ και =Si-O⁻ καθιστώντας τα έτσι λιγότερο πυρηνόφιλα [*Brinker et al (1989)*]. Το οξικό οξύ είναι ασθενές οξύ (pK_α≈5) και έτσι δρα περισσότερο σαν διαλύτης και όχι σαν καταλύτης της αντίδρασης sol-gel.

Με αύξηση της ποσότητας του οργανοσιλανίου (PTMOS ή APTES) αυξάνεται γενικά ο χρόνος πήξης του υλικού. Αυτό συμβαίναι όπως συζητήθηκε στο Κεφάλαιο 2.1.5 λόγω αύξησης των στερικών παρεμποδίσεων από τις ογκώδεις ομάδες του φαινυλίου του PTMOS και της αλκυλαμίνης του APTES και επιπλέον λόγω αποσταθεροποίησης του αρνητικού φορτίου των μεταβατικών κατάστασεων των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού, αφού τόσο το φαινύλιο όσο και η αλκυλαμίνη είναι δότες ηλεκτρονίων.

Τα υλικά, τα οποία λαμβάνονται με συμμετοχή του APTES, είναι στις πλείστες των περιπτώσεων υπό μορφή κόκκων και αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι οι αμινομάδες του APTES αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του νερού και τα υδροξύλια του μερικώς υδρολυμένου TEOS και έτσι αποτρέπεται η πλήρης δημιουργία του πυριτικού πλέγματος (Κεφάλαιο 2.1.5). Στην περίπτωση του συμπολυμερισμού του οργανοσιλανίου PTMOS με TMOS δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο (λαμβάνονται υλικά υπό μορφή πηκτώματος (gel)), όμως στην περίπτωση συμπολυμερισμού PTMOS με TEOS, λόγω των διαφορετικών ταχυτήτων αντιδράσεων των δυο σιλανίων τα υλικά τα οποία λαμβάνονται είναι υπο μορφή κόκκων (Κεφάλαιο 2.1.3.2), αφού το PTMOS που περιέχει τον ογκώδη υποκαταστάτη φαινυλίου υδρολύεται γρηγορότερα από το TEOS.

Μέσα από αυτά τα πειράματρα λήφθηκαν πληροφορίες για τους χρόνους πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται σε κάθε περίπτωση, ώστε να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες για τη σύνθεση των υλικών τα οποία θα χρησιμοποιηθούν σαν ροφητές βορικών ανιόντων. Για πιο ολοκήρωμένη εικόνα έγιναν ανάλογα πειράματα και στην παρουσία πολυμερών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο επόμενο Κεφάλαιο (Κεφάλαιο 7.2.2).

7.2.2. Μελέτες στην παρουσία πολυμερούς

Για να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρουσία του πολυμερούς επηρεάζει τη μορφολογία και το χρόνο πήξης των υλικών, έγινε σύνθεση υλικών στην παρουσία διαφόρων πολυμερών: της δεξτρίνης (κατά κύριο λόγο), αλλά και της κυτταρίνης και της δεξτράνης. Η σύνθεση των υλικών έγινε σε διαλύτη αιθανόλη, αφού σε αυτόν βρέθηκε ότι επιτυγχάνεται καλή αναμειξιμότητα των πρόδρομων σιλανίων και λογικοί χρόνοι πήξης των υλικών. Στον πίνακα 7.3 φαίνονται επιλεγμένα παραδείγματα σύνθεσης τέτοιων υλικών και στο Παράρτημα Α (πίνακας Α2) φαίνονται και άλλα υλικά τα οποία συντέθηκαν.

<u>Πίνακας 7.3</u> : Υλικά τα οποία συντέθηκαν παρουσία διαφόρων πολυμερ	ών (όλα τα	υλικά
συντέθηκαν σε 6 ml CH ₃ CH ₂ OH)		

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία</u> <u>σιλανίων (</u> mol) (ml σιλανίων)	<u>g πολυμε-</u> <u>ρούς/ g</u> <u>υλικού</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
TEOS/ APTES	90:10 (3)	0.01^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	20 min
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.1^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3.5 hr*
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.05^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3 hr*
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.04^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	1.5 hr
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.05^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M HCl	gel	9 hr*
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.04^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M HCl	gel	4.5 hr*
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.1^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3 hr*
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.08^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	1.5 hr
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.04^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	1 hr
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.08^^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα-	1.5 hr

				τωμένοι	
TMOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.04^ (δεξτράνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 hr

*Τα δείγματα αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 2 hr και στη συνέχεια θερμαίνονται στους 50 °C μέχρι να πήξουν

^ Το πολυμερές διασπείρεται στο NaOH ή στο HCl

^^ Το πολυμερές διασπείρεται στην αιθανόλη

Παρατηρούμε ότι η παρουσία του πολυμερούς, επηρεάζει τη μορφολογία των υλικών που λαμβάνονται. Για παράδειγμα, τα υλικά που συντίθενται με συμπολυμερισμό του TMOS με PTMOS σε διαλύτη αιθανόλη απουσία πολυμερούς είναι υπό μορφή πηκτώματος (gel), ενώ παρουσία πολυμερούς είναι υπό μορφή κόκκων. Αυτό πιθανό να οφείλεται στη ρόφηση πολυμερών στην εξωτερική επιφάνεια των προτωγενών σωματιδίων και τη σταθεροποιησή τους αποτρέποντας έτσι την περαιτέρω συσσωμάτωσή τους.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Κεφάλαιο 7.2.1 και 7.2.2, γίνεται κατανοητό ότι σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης λαμβάνονται κοκκώδη υλικά σε σχετικά σύντομους χρόνους πήξης. Ενώ με χρήση τόσο του PTMOS όσο και του APTES σαν οργανοσιλάνια τα οποία περίεχουν ομάδες (φαινυλομάδα και αμινομάδα αντίστοιχα) η οποία, λόγω του μεγέθους της αυξάνει το πορώδες των λαμβανόμενων υλικών, έχει σαν αποτέλεσμα τη λήψη κατά κύριο λόγο κοκκωδών υλικών. Για τη σύνθεση των υλικών που θα παρουσιαστούν παρακάτω επιλέγηκε το PTMOS, αφού η φαινυλομάδα που περιέχει είναι ανενεργή, σε αντίθεση με την αμινομάδα, η οποία μπορεί να συμμετέχει στις αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού του υλικού, αλλά και να αλληλεπιδρά με τα πολυμερή και τα σάκχαρα.

7.3. <u>ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ</u> ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Όλα τα υλικά τα οποία συντέθηκαν για ρόφηση βορίου από υδατικά διαλύματα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία FTIR ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία των λειτουργικών ομάδων οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη ρόφηση του βορίου από το διάλυμα. Η ταυτοποίηση των κορυφών στα φάσματα FTIR έγινε σύμφωνα με αυτά που αναφέρονται στο Κεφαλάιο 5.1.1. Στα μεσοπορώδη υλικά που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7.3.3. η κρυσταλλικότητα τους ελέγχθηκε με λήψη των φασμάτων XRD. Για κάποια από τα υλικά έγιναν επιπλέον μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και λήφθηκαν οι ισόθερμες BET. Από τις ισόθερμες BET υπολογίστηκε η

καμπύλη κατανομής των πόρων του υλικού με τη μέθοδο BJH, που περιγράγεται στο Κεφάλαιο 5.1.4. Η μέθοδος δεν είναι τόσο αξιόπιστη όταν λαμβάνονται πόροι < 2 nm (μικροπόροι). Η ρόφηση βορικών ανιόντων από τα υλικά μελετήθηκε σε στατικά πειράματα ρόφησης με τον τρόπο που περιγράφτηκε στο Κεφάλαιο 6.1.6.

7.3.1. <u>Υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων</u> <u>στο πυριτικό υλικό</u>

Η σύνθεση των υλικών, στα οποία εγκλείονται συμπλεκτικά μόρια που μπορούν να ροφήσουν βορικά ανιόντα από υδατικό διάλυμα έγινε με συμπολυμερισμό των σιλανίων TEOS και PTMOS ή TMOS και PTMOS, κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.4.2.

Στο σχήμα 7.1 φαίνεται το φάσμα FTIR υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TEOS με το PTMOS σε % αναλογία 90:10 (mol) παρουσία του πολυμερούς κυτταρίνη (0.1 g/g υλικού) (τα δεδομένα για το υλικό φαίνονται στον πίνακα 7.3 με πορτοκαλί χρώμα).



<u>Σχήμα 7.1</u>: Φάσμα FTIR υλικού TEOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο πολυμερές κυτταρίνη (δόνηση τάσης (v), δόνηση κάμψης (γ))

Στο φάσμα εμφανίζονται κορυφές οι οποίες αντιστοιχουν στις δονήσεις των πυριτικών: η συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si (στα 1070 και 790 cm⁻¹ αντίστοιχα) και η δόνηση κάμψης του δεσμού O-Si-O στα 490 cm⁻¹. Η συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si αλληλεπικαλύπτεται με τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-OH και C-O-C του πολυμερούς. Επίσης στο πολυμερές οφείλεται και η δόνηση τάσης των αλειφατικών δεσμών C-H στα 2900-2980 cm⁻¹ και μέρος των κορυφών τάσης και κάμψης των υδροξυλομάδων στα 3420 cm⁻¹ και 700-

740 cm⁻¹ που οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης εκτός επιπέδου του δεσμού C-H. Επίσης παρουσιάζει κορυφή στα 1430 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-C και κορυφή στα 1290 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού Si-C.

Στο Παράρτημα Β φαίνονται τα φάσματα FTIR των πολυμερών κυτταρίνη, δεξτράνη και δεξτρίνη και των σακχάρων Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη και D-μανιτόλη, καθώς και υλικών τα οποία έχουν εγκλωβίσει τα πολυμερή και σάκχαρα αυτά και συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TEOS ή TMOS με PTMOS. Επίσης φαίνονται φάσματα FTIR υλικών που προέκυψαν από πολυμερισμό TMOS ή PTMOS, κάτω από βασικές συνθήκες υδρόλυσης (0.1 M NaOH) σε διαλύτη αιθανόλη (σχήματα B1-B13).

Τα υλικά που συντέθηκαν με συμπολυμερισμό των TMOS/PTMOS ή TEOS/PTMOS με τα πολυμερή κυτταρίνη και δεξτρίνη (τα δεδομένα τους φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.3) μελετήθηκαν ως προς τις επιφανειακές τους ιδιότητες με λήψη των ισοθέρμων BET και επίσης μελετήθηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση. Στο σχήμα 7.2 φαίνεται η ισόθερμος BET του υλικού που προέκυψε από συμπολυμερισμό του TMOS με PTMOS στην παρουσία του πολυμερούς κυτταρίνη και στο Παράρτημα B (σχήμα B14-B16) φαίνονται οι ισόθερμες των υπόλοιπων υλικών.



Σχήμα 7.2: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με PTMOS στην παρουσία του πολυμερούς κυτταρίνη (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)

Τα υλικά από συμπολυμερισμό του TMOS με PTMOS παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου IV με πραγματικούς μεσοπόρους τύπου μελανοδοχείου (H2) και μεγάλη ειδική επιφάνεια (> 500m²/g). Αντίθετα τα υλικά από συμπολυμερισμό του TEOS με PTMOS παρουσιάζουν πολύ μικρότερες ειδικές επιφάνειες και ψευδομεσοπόρους τύπου σχισμής (H3 και H4), όπως υποδεικνύεται από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται πλατό στη ισόθερμο για μεγάλες πιέσεις.

Οι διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες των υλικών TEOS/PTMOS, που περιέχουν τα πολυμερή κυτταρίνη και δεξτρίνη, πιθανό να οφείλονται στην διαφορετική ποσότητα πολυμερούς που περιέχεται σε κάθε υλικό, αφού το υλικό που περιέχει το πολυμερές δεξτρίνη θεωρητικά περιέχει 0.05 g πολυμερούς/g υλικού, ενώ το υλικό που περιέχει το πολυμερές κυτταρίνη θεωρητικά περιέχει 0.1 g πολυμερούς/g υλικού (πίνακας 7.3). Αυτό υποστιρίζεται και από τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των υλικών, αφού στο υλικό ΤΕΟS/PTMOS που περιέχει το πολυμερές κυτταρίνη παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια μάζας, σε σχέση με το υλικό που περιέχει το πολυμερές δεξτρίνη (σχήμα 7.3). Οι διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες των υλικών αυτών σε σχέση με τα υλικά TMOS/PTMOS πιθανό να οφείλεται στους διαφορετικούς χρόνους πήξης των σιλανίων TEOS και PTMOS. Οι επιφανειακές ιδιότητες όλων των υλικών

<u>Πίνακας 7.4</u>: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS ή TEOS με PTMOS παρουσία των πολυμερών κυτταρίνη και δεξτρίνη

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm ³ /g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)
TMOS/PTMOS (δεξτρίνη)	515	0.75	5.8
TEOS/PTMOS (δεξτρίνη)	112	0.2	7.6
TMOS/PTMOS (κυτταρίνη)	510	0.67	5.2
TEOS/PTMOS (κυτταρίνη)	13	0.02	6.6

Στο σχήμα 7.3 φαίνονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των τεσσάρων υλικών του παραπάνω πίνακα 7.4. Η παράγωγος του διαγράμματος αυτού ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο σχήμα 7.4. Οι κορυφές στο διάγραμμα αυτό αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες, στις οποίες παρατηρείται η μεγαλύτερη απώλεια μάζας με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας.

Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές περιοχές όπου παρατηρείται απώλεια βάρους. Η πρώτη κορυφή (100 °C) οφείλεται σε απώλεια βάρους από τον παραμένοντα διαλύτη (δεν φαίνεται στο σχήμα). Η δεύτερη κορυφή (~300 °C) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του πολυμερούς και σε μη πολυμερισμένα μεθοξυ ή αιθοξυ κατάλοιπα από τα σιλάνια TMOS ή TEOS, ενώ η τρίτη κορυφή (600-650 °C) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του φαινυλίου του PTMOS. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με χωριστή ανάλυση TGA του πολυμερούς κυτταρίνη και του πολυμερισμένου PTMOS, τα διαγράμματα των οποίων δίνονται στο Παράρτημα Β (σχήματα B17-B20).



<u>Σχήμα 7.3</u>: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υλικών TEOS/PTMOS και TMOS/PTMOS με τα πολυμερή δεξτρίνη και κυτταρίνη Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν αρχικά 20 mg υλικού)



<u>Σχήμα 7.4</u> : Παράγωγος των διαγραμμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των υλικών του σχήματος 7.3

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 750 °C δεν παρατηρείται καμία απώλεια βάρους για κανένα από τα υλικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι στις θερμοκρασίες αυτές παραμένει μόνο το άκαυστο ανόργανο πυριτικό υλικό. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το φάσμα FTIR υλικού που προκύπτει μετά από ανάλυση TGA, στο οποίο εμφανίζονται μόνο οι κορυφές της πυρίτιας (σχήμα B21 στο Παράρτημα B).

Σε όλες τις περιπτώσεις η απώλεια βάρους είναι μεγαλύτερη από αυτή που θεωρητικά αναμένεται, αν υποτεθεί ότι η απώλεια βάρους οφείλεται μόνο στο πολυμερές και στη φαινυλομάδα του PTMOS. Η θεωρητική απώλεια είναι 13-18% σχεδόν η μισή από την απώλεια που παρατηρείται (~30% σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C, όπου αρχίζει η απώλεια του πολυμερούς). Αυτό ενισχύει τον ισχυρισμό ότι η απώλεια βάρους οφείλεται και σε μη πολυμερισμένα μεθόξυ ή αιθόξυ κατάλοιπα από τα σιλάνια TMOS ή TEOS.

Όπως αναφέρθηκε, τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TMOS με PTMOS βρέθηκε ότι παρουσιάζουν καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες (μεγάλη ειδικη επιφάνεια και όγκο πόρων και πραγματικούς μεσοπόρους) από αυτά που συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TEOS με PTMOS (μικρή ειδική επιφάνεια και ψευδομεσοπόρους). Για το λόγο αυτό τα υλικά που περιείχαν τα πολυμερή κυτταρίνη, δεξτράνη και δεξτρίνη, αλλά και ανάλογα υλικά TMOS/PTMOS που περιείχαν τα μικρότερα μόρια N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη και D-μανιτόλη μελετήθηκαν περαιτέρω σαν ροφητές βορίου από υδατικά διαλύματα. Στον πίνακα 7.5 δίνονται πληροφορίες για τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν για ρόφηση βορικών σε στατικά πειράματα ρόφησης και στο σχήμα 7.5 φαίνονται οι καμπύλες ρόφησης βορικών

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία</u> <u>σιλανίων</u> (mol)	<u>Πολυμερές</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	Διαλύτης
TMOS/ PTMOS	90:10	κυτταρίνη (0.04 g/g υλικου)	0.1 M NaOH	αιθανόλη
TMOS/ PTMOS	90:10	δεξτρίνη (0.04 g/g υλικου)	0.1 M NaOH	αιθανόλη
TMOS/ PTMOS	90:10	δεξτράνη (0.04 g/g υλικου)	0.1 M NaOH	αιθανόλη
TMOS/ PTMOS	90:10	Ν-μεθυλο-D- γλυκαμίνη (0.04 g/g υλικου)	0.1 M NaOH	αιθανόλη
TMOS/ PTMOS	90:10	D-μαννιτόλη (0.04 g/g υλικου)	0.1 M NaOH	αιθανόλη

Πίνακας 7.5: Υλικά τα οποία μελετήθηκαν σε στατικά πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων



<u>Σχήμα 7.5</u>: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων από υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό (Τα πειράματα έγιναν με 0.1 g υλικού και 5 ml διαλύματος βορικού οξέος το οποίο περιέχει 3 ppm βόριο)

Τα υλικά τα οποία περιέχουν τα πολυμερή κυτταρίνη, δεξτράνη και δεξτρίνη παρουσιάζουν φτωχές ροφητικές ιδιότητες, καθώς οδηγούν σε μείωση της συγκέντρωσης του βορίου από 3 ppm σε 1.5–2 ppm μετά από 2.5 hr επαφής του διαλύματος των βορικών με το υλικό. Η μέτρια αυτή απόδοση πιθανώς δεν οφείλεται στη δομή των ίδιων των υλικών, αλλά μάλλον στο μεγάλο μοριακό βάρος των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία περιέχουν μεγάλες άκαμπτες αλυσίδες που δεν μπορούν εύκολα να περιστραφούν και να σχηματίσουν ισχυρά χηλικά σύμπλοκα βορίου-πολυμερούς, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.2. Επίσης πιθανό να οφείλεται στο ότι μέρος των υδροξυομάδων των πολυμερών είναι δεσμευμένα μέσω δεσμών υδρογόνου με τις υδροξυομάδες που περιέχονται στο πυριτικό υλικό και έτσι δεν είναι ικανές για συμπλοκοποίηση των βορικών ανιόντων.

Το υλικό που περιέχει τη D-μανιτόλη δεν παρουσιάζει καλές ροφητικές ιδιότητες και επιπλέον η συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα αρχίζει να αυξάνεται μετά την πάροδο 30 min επαφής του διαλύματος των βορικών με το υλικό. Πιστεύουμε ότι αυτό οφείλεται στην απομακρυνση του σακχάρου από το υλικό, καθώς αυτό είναι πολύ υδρόφιλο και δεν είναι ομοιοπολικά δεσμευμένο στο υλικό.

Το υλικό το οποίο περιέχει τη Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη παρουσιάζει τις καλύτερες ροφητικές ιδιότητες. Η Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.3.2, εξισορροπεί το αρνητικό φορτίο που παράγεται από τη συμπλοκοποίηση των βορικών με κατακράτηση πρωτονίου (Η⁺) και έτσι το υλικό παραμένει συνολικά ουδέτερο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα του βορίου που μπορεί να ροφηθεί. Το υλικό με τη Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη μειώνει τη συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα από 3 ppm σε >1 ppm σε 15 min επαφής και ακολούθως σε 0.5 ppm σε 1 hr επαφής.

Η χωρητικότητα του υλικού αυτού βρέθηκε ίση με 0.5 ± 0.1 mg B/g υλικού (0.046 ± 0.010 mmol B/g υλικού), που είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με τις χωρητικότητες των πολυμερικών ρητινών που περιέχουν N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη και αναφέρονται στη βιβλιογραφία (10-20 mg B/g υλικού, Κεφάλαιο 3.3.2). Η μικρή χωρητικότητα μπορεί να οφείλεται στη χαμήλη συγκέντρωση της N-μεθυλο-D-γλυκαμίνης στο υλικό. Η N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη είναι μικρό υδρόφιλο μόριο. Σε πειράματα επαφής με υδατικά διαλύματα, με την πάροδο του χρόνου αναμένεται ότι όπως και η D-μανιτόλη, θα εξέρχεται από το υλικό προς την εξωτερική υδατική φάση. Το πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε επομένως μόνο σαν «οδηγός» και αποδεικνύει ότι η σύζευξη της γλυκαμίνης με πυριτικά υλικά μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματικούς ροφητές βορίου.

Όσαν αφορά τα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, υπάρχει το ερώτημα κατά πόσο αυτά εγκλωβίζονται στο εσωτερικό του πυριτικού υλικού ή απλά βρίσκονται στα διάκενα μεταξύ κρυσταλλιτών και κατά πόσο τα υδροξύλια είναι ελέυθερα για ρόφηση βορίου ή δεσμευμένα από την πυριτική μήτρα. Για τους λόγους αυτούς τα υλικά τα οποία συντίθενται με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό δεν μελετήθηκαν περαιτέρω.

7.3.2. <u>Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκόξυ υποκαταστατών σε</u> <u>πυριτικό υλικό</u>

7.3.2.1 Σύνθεση πυριτικών υλικών απουσία βορικών ανιόντων

7.3.2.1.1 Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών υδρόλυσης και πολυμερισμού στο χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται με συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με άλλα σιλάνια, χωρίς να προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών

Αρχικά έγινε μια παραμετρική μελέτη ως προς το χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών, τα οποία λαμβάνονται με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS ή DEGAMS με διάφορα σιλάνια, απουσία βορικών ανιόντων που είναι τα ιόντα τα οποία τα υλικά σχεδιάζονται να δεσμεύουν από διαλύματα. Τα υλικά συντέθηκαν με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.1.

Στους πίνακες 7.6 και 7.7 αναφέρονται επιλεγμένα παραδείγματα υλικών, τα οποία συντέθηκαν χωρίς προϋδρόλυση των υποκαταστατών και στον πίνακα Γ1 του Παραρτήματος Γ φαίνονται τα υπόλοιπα υλικά που συντέθηκαν με τη μεθοδολογία αυτή.

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία (</u> mol) TMOS/TEOS : PTMOS:DPAMS (ml, ml, g)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
TEOS/ PTMOS	87:9:4 (1.37:0.13:0.05)	2 ml MeOH	2 ml 0.2 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2.5 hr
TEOS/ PTMOS	87:9:4 (1.37:0.13:0.05)	2 ml MeOH	2 ml 0.2 M HCI	gel	24 hr
TEOS/ PTMOS	85:6:9 (0.69:0.065:0.05)	2 ml MeOH	2 ml 0.2 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 hr
TEOS/ PTMOS	85:6:9 (0.69:0.065:0.05)	2 ml MeOH	2 ml 0.2 M HCI	gel	6 hr
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	2 ml MeOH	1 ml 1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	3 ml MeOH	1.1 ml 0.01 M NaOH	gel	3 hr
TMOS	82:18 (1.43:0.5)	2 ml MeOH	1.6 ml 0.06 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	1.5 hr
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	2 ml MeOH	1 ml 0.1 M NaOH	gel	15 min
*TMOS	90:10 (1.1:0.2)	0.5 ml MeOH	2 ml 0.2 M HCl	gel	1 hr^
*TMOS	90:10 (1.1:0.2)	0.5 ml MeOH	2 ml 0.2 M HCl	gel	2.5 hr
*TMOS	90:10 (1.1:0.2)	0.5 ml MeOH	2 ml 0.2 M NaOH	gel	30 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 2 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	15 min
*TMOS	70:30 (1.17:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 3 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	10 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 4 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	5 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	3 ml CH₃COOH	2 ml 8 M NaOH	κόκκοι συσσωμα-	2 min

<u>Πίνακας 7.6</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια (χωρίς προϋδρόλυση του DPAMS)

				τωμένοι	
*TMOS	75:25 (1.63:0.8)	/	1ml 0.001 M HCl	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	45 min

^ Η αντίδραση γίνεται σε συσκευή reflux

<u>Πίνακας 7.7</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DEGAMS (Μ.Β.=277.39 g/mol) με το σιλάνιο TMOS (χωρίς προϋδρόλυση του DEGAMS)

<u>% Αναλογία (</u> mol) TMOS :DEGAMS (ml, g)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
80:20 (1.63:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 1 M NaOH^	gel	2 hr
80:20 (1.63:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 0.1 M NaOH^	gel	3 hr
80:20 (1.63:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 0.01 M NaOH^	gel	3.5 hr
80:20 (1.63:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 2 M NaOH	gel	10 min
80:20 (1.63:0.8)	1	3 ml 0.1 M HCI	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
*80:20 (1.63:0.8)	1	3 ml 0.01 M HCl	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	5 min
80:20 (1.63:0.8)	1	1 ml 0.001 M HCI	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min

^ Το NaOH προστίθεται 20 hr μετά την ανάμειξη των σιλανίων (DPAMS, TMOS) με το CH₃COOH

Από τα αποτελέσματα τα οποία παρατίθενται στους πίνακες 7.6 και 7.7 πιο πάνω και στον πίνακα Γ1 του Παραρτήματος Γ, παρατηρούμε ότι η υδρόλυση και ο πολυμερισμός των σιλανίων παρουσία οξέος (HCl) έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνονται γενικά οι χρόνοι πήξης των υλικών και να λαμβάνονται κυρίως υλικά υπό μορφή πηκτώματος (gel). Αυτό οφείλεται στο ότι η παρουσία πρωτονίων (H₃O⁺) ευνοεί την αντίδραση υδρόλυσης, ενώ η παρουσία υδροξυλίων (OH⁻), ευνοεί την αντίδραση πολυμερισμού, με αποτέλεσμα το πυριτικό πλέγμα που δημιουργείται παρουσία οξέος να είναι λιγότερο πορώδες, με πολύ μικρή ειδική επιφάνεια. Αντίθετα στην παρουσία βάσης, όπου η αντίδραση πολυμερισμού είναι ταχύτερη και αρχίζει να λαμβάνει χώρα μόλις σχηματιστούν τα πρώτα υδρολυμένα είδη στο διάλυμα, παραμένουν περισσότερες αλκοξυομάδες στο τελικό υλικό και το πυριτικό πλέγμα έχει μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια [*Yamane et al (1984)*]. Πήκτωμα (gel) λαμβάνεται και στην περίπτωση αραιού διαλύματος βάσης (NaOH <0.1 M), λόγω του ότι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού συμβαίνουν πιο αργά (Κεφάλαιο 2.1.3.1).

Η παρουσία μεγάλης ποσότητας υδατικής φάσης έχει σαν αποτέλεσμα να λαμβάνονται υλικά υπό μορφή πηκτώματος (gel). Αυτό οφείλεται στην αύξηση του χρόνου πηκτωματοποίησης που παρατηρείται μετά από συγκεκριμένη τιμή r=moles H₂O/moles σιλανίου [*Hench et al (1990)*] (Κεφάλαιο 2.1.3.4). Απουσιά διαλύτη λαμβάνονται κυρίως κοκκώδη υλικά, αφού η επαφή των σιλανίων με τον καταλύτη (οξύ/βάση) γίνεται κατευθείαν και έτσι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού προχωρούν πιο γρήγορα. Υπάρχει όμως στην περίπτωση αυτή ο κίνδυνος της παρουσίας μεγάλης ποσότητας μη πολυμερισμένων αλκοξυομάδων στο τελικό υλικό.

7.3.2.1.2 Χαρακτηρισμός και ροφητικές ιδιότητες υλικών, τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια, χωρίς να προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών

Για τους υποκαταστάτες DPAMS και DEGAMS, καθώς και για όλα τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό των υποκαταστατών αυτών με τα σιλάνια TEOS, TMOS και PTMOS λήφθηκαν τα φάσματα FTIR. Στο σχήμα 7.6 φαίνεται το φάσμα FTIR του υποκαταστάτη DPAMS, με σημειωμένες τις πιο χαρακτηριστικές κορυφές, και ενδεικτικό φάσμα ενός υλικού που συντέθηκε με τον υποκαταστάτη αυτό και επισημαίνεται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.6.



<u>Σχήμα 7.6:</u> Φάσμα FTIR υποκαταστάτη DPAMS και υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TMOS/DPAMS (σε αναλογία 70:30) σε διαλύτη μεθανόλη σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης (0.1M NaOH) (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))

Ανάλογα στο σχήμα 7.7 φαίνεται το φάσμα FTIR του υποκαταστάτη DEGAMS, καθως επίσης και ενδεικτικό φάσμα ενός υλικού που συντέθηκε με τον υποκαταστάτη αυτό και επισημαίνεται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.7.



Σχήμα 7.7: Φάσμα FTIR υποκαταστάτη DEGAMS και υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TMOS/DEGAMS (σε αναλογία 80:20) σε διαλύτη οξικό οξύ σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης (0.1M NaOH) (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))

Στα φάσματα των υλικών, εκτός από τις δονήσεις των δεσμών του οξειδιου του πυριτίου, φαίνονται και δονήσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών του υποκαταστάτη, όπως δονήσεις που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-H και στο δεσμό C-N. Στο φάσμα του υλικού, το οποίο συντέθηκε παρουσία οξικού οξέος, φαίνεται μια κορυφή στα 1700 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού C=O (και υποδεικνύει την παρουσία υπολειμμάτων οξικού οξέος στο υλικό). Το οξικό οξύ απομακρύνεται στη συνέχεια με επεξεργασία του υλικού με διάλυμα NaOH. (Ενθετο στο σχήμα 7.7 στο οποίο φαίνεται μόνο η περιοχή 1300-1800 cm⁻¹, όπου δεν εμφανίζεται η κορυφή του C=O).

Κάποια από τα υλικά τα οποία συντέθηκαν μελετήθηκαν ως προς τις επιφανειακές τους ιδιότητες με λήψη των ισοθέρμων BET (τα υλικά αυτά είναι σημειωμένα στον πίνακα 7.6 με πράσινο χρώμα). Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν κάτω από όξινες συνθήκες υδρόλυσης, τόσο σε συσκευή reflux όσο και σε ποτήρι ζέσεως, είναι μη πορώδη. Αντίθετα τα υλικά τα οποία συντέθηκαν σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Αυτό οφείλεται, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2.1.2, στο γεγονός ότι παρουσία βάσης η αντίδραση πολυμερισμού των σιλανιων για σχηματισμό του πυριτικού πλέγματος είναι ταχύτερη,

έτσι παραμένουν περισσότερες αλκοξυομάδες στο τελικό υλικό και το πυριτικό πλέγμα έχει μεγαλύτερο πορώδες και ειδική επιφάνεια [*Yamane et al (1984)*]. Οι ισόθερμες των υλικών φαίνονται στο Παράρτημα Γ (σχήματα Γ1-Γ4), ενώ τα χαρακτηριστικά των υλικών φαίνονται στον πίνακα 7.8.

χρώμα						
<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm³/g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>	
TEOS/PTMOS/ DPAMS (85:6:9) (NaOH)	237	0.38	6.0	τύπου ΙV	Ψευδομεσο- πόροι τύπου σχισμής (Η3)	
TMOS/DPAMS (70:30) (NaOH)	505	0.95	7.5	τύπου IV	Πραγματικοί μεσοπόροι τύπου μελανοδοχείου (H2)	
TMOS/DPAMS (90:10) (HCl, reflux)	0.12	0.005		τύπου ΙΙΙ	μη πορώδες	
TMOS/DPAMS (90:10) (HCI)	133	0.06	1.8	-	χαλαρά συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων	

Πίνακας 7.8: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών που σημειώνονται στον πίνακα 7.6 με πράσινο

Οι ροφητικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών ως προς τα βορικά ανιόντα, αλλά και άλλων υλικών που συντέθηκαν απουσία διαλύτη ή σε διαλύτη οξικό οξύ, φαίνονται στον πίνακα 7.8. Τα υλικά μελετήθηκαν σε στατικά πειράματα ρόφησης βορίου με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.6. Στον πίνακα 7.9 δίνεται η ποσότητα βορίου σε mg B/g υλικόυ που ροφάται από 0.1 g υλικού όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με 5 ml διάλυματος βορικού οξέος 5 ppm σε βόριο για 3 hr και στο σχήμα 7.8 φαίνονται οι καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων για τα υλικά αυτά.

<u>Πίνακας 7.9</u>:Ροφητικές ιδιότητες υλικών τα οποία συντέθηκαν με τους υποκαταστάτες DPAMS ή DEGAMS (χωρίς να προηγηθεί προϋδρόλυσή τους). Οι τιμές προέκυψαν από στατικά πειράματα ρόφησης (0.1 g υλικού + 5 ml διαλύματος που περιέχει 5 ppm βόριο μετά από 3 hr ανάδευσης)(Τα υλικά σημειώνονται στους πίνακες 7.6 και 7.7 με *)

<u>A/A</u>	<u>Υλικό</u>	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> <u>υδρόλυσης</u>	<u>Μέγιστη ποσότητα</u> <u>βορίου που μπορεί</u> <u>να ροφηθεί</u> (mg B/g υλικού)
А	TMOS/DPAMS (90:10)	MeOH	0.2 M HCI (reflux)	0.11
В	TMOS/DPAMS	MeOH	0.2 M	0.12

	(90:10)		HCI	
Г	TMOS/DPAMS (90:10)	MeOH	0.2 M NaOH	0.15
Δ	TMOS/DPAMS (70:30)	CH₃COOH	3 M NaOH	0.16
E	TMOS/DPAMS (75:25)	/	0.001 M HCI	0.17
ΣΤ	TMOS/DEGAMS (80:20)	/	0.01 M HCI	0.18



Σχήμα 7.8: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων για τα υλικά του πίνακα 7.9

Όλα τα υλικά παρουσιάζουν σχετικά χαμήλη ρόφηση βορικών ανιόντων από το υδατικό διάλυμα, γεγονός που οφείλεται στο ότι δεν έχει προηγηθεί υδρόλυση του υποκαταστάτη και αυτός φαίνεται ότι διατηρεί την κλειστή του διαμόρφωση, ακόμη και μέσα στα υλικά με αποτέλεσμα οι υδροξυλομάδες να μην είναι ελεύθερες για ρόφηση βορικών. Επειδή τα υλικά δεν είναι πολύ ικανοποιητικά ως προς τη ρόφηση βορικών ανιόντων, δεν μετρήθηκε η χωρητικότητα τους σε βόριο.

7.3.2.1.3 Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών υδρόλυσης και πολυμερισμού στο χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών, τα οποία λαμβάνονται με συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια, αφού προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών

Στη συνέχεια έγινε σύνθεση υλικών αφού έγινε προϋδρόλυση του υποκαταστάτη, με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.1. Μελετήθηκε η μορφολογία των υλικών που προκύπτουν και ο χρόνος πήξης τους. Στον πίνακα 7.10 αναφέρονται επιλεγμένα παραδείγματα σύνθεσης υλικών που συντέθηκαν με προϋδρόλυση των υποκαταστατών DPAMS ή DEGAMS και στον πίνακα Γ2 του Παραρτήματος Γ φαίνονται τα υπόλοιπα υλικά τα οποία συντέθηκαν με τη μεθοδολογία αυτή.

<u>Πίνακας 7.10</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS ή DEGAMS με άλλα σιλάνια (προηγήθηκε προϋδρόλυση του DPAMS ή DEGAMS)

	<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS/TEOS: DPAMS/DEG AMS (ml, g)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> <u>προϋδρόλυ-</u> <u>σης DPAMS</u>	<u>pΗ</u> <u>(τρόπος</u> <u>ρύθμισης</u> <u>του pH)</u>	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
	75 (TMOS):25 (DPAMS) (1.63:0.8)	-	0.57 ml 12.08 M HCl	9 (3 M NaOH)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	10 min
	75 (TMOS):25 (DPAMS) (1.63:0.8)	-	0.7 ml 10 M HCl	9 (5 M NaOH)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	20 min
	82 (TMOS):18 (DPAMS) (2.5:0.8)	-	0.7 ml 10 M HCl	9 (5 M NaOH)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	15 min
	75 (TMOS):25 (DPAMS) (1.63:0.8)	-	0.7 ml 10 M HCl	9 (28% NH ₃)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
	60 (TEOS):40 (DPAMS) (1.18:0.8)	-	0.7 ml 10 M HCl	9 (5 M NaOH)	gel	4 hr
	80 (TMOS):20 (DEGAMS) (1.63:0.8)	-	0.57 ml 12.08 M HCl	9 (5 M NaOH)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	30 min
	80 (TMOS):20 (DEGAMS) (1.63:0.8)	-	0.7 ml 10 M HCl	9 (5 M NaOH)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοἱ	30 min
	80:20 (1.63:0.8)	-	1 ml 10 M HCl	9 (5 M NaOH)	gel	30 min
	80:20 (1.63:0.8)	·	0.6 ml 10 M HCl	9 (28% NH ₃)	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	10 min
	60 (TMOS):40 (1:1)	10 ml MeOH	5.67 ml 1.52 M CF₃COOH	9.50 (3 M NaOH)	gel	30 min
	58 (TMOS):42 (0.7:0.8)	5 ml MeOH	0.54 ml12.85 M CF₃COOH	9.52 (3 M NaOH)	gel	1 hr
	56 (TEOS):44 (1:0.8)	5 ml NaCl 0.1 M	0.54 ml12.85 M CF₃COOH	9.45 (3 M NaOH)	πέφτει ίζημα	48 hr
	81(TEOS):19 (3:0.8)	-	6.54 ml1.06 M CF₃COOH	9.80 (3 M NaOH)	πέφτει ίζημα	24 hr
X	81(TEOS):19 (3:0.8)	-	6.54 ml1.06 M CF₃COOH	11.50 (3 M NaOH)	gel	24 hr
	81(TEOS):19 (3:0.8)	6 ml NaCl 0.1 M	0.54 ml12.85 M CF₃COOH	11.50 (3 M NaOH)	gel	20 hr**
	81(TEOS):19 (3:0.8)	-	6.54 ml1.06 M CF₃COOH	10.63 (3 M NaOH)	gel	20 hr**
	81(TEOS):19 (3:0.8)	-	6.54 ml1.06 M CF ₃ COOH	9.52 (3 M NaOH)	πέφτει ίζημα	60 hr**

81(TEOS):19		6.54 ml1.06 M	9.83	πέφτει	60 br**
(3:0.8)	-	CF ₃ COOH	(3 M NaOH)	ίζημα	00 11

**Ανάδευση για 15 hr σε θερμοκρασία δωματίου και θέρμανση στους 50 °C μέχρι να πήξουν

Από τον πιο πάνω πίνακα 7.10 και από τον πίνακα Γ2 του Παραρτήματος Γ, φαίνεται ότι απουσία διαλύτη με μικρή ποσότητα υδατικής φάσης λαμβάνονται γενικά κοκκώδη υλικά. Αυτό οφείλεται στο ότι ο χρόνος πηκτωματοποίησης εξαρτάται από την τιμή r=moles H₂O/moles σιλανίου [*Hench et al (1990)*] (Κεφάλαιο 2.1.3.4). Όταν ο χρόνος πηκτωματοποίησης είναι μεγάλος λαμβάνονται υλικά υπό μορφή πηκτώματος (gel). Ο συμπολυμερισμός των υποκαταστατών με TEOS έχει σαν αποτέλεσμα να λαμβάνονται υλικά υπό μορφή πηκτώματος (gel) λόγω του ότι οι αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυμερισμού γίνονται πιο αργά με αντικατάσταση των μεθόξυ ομάδων (του TMOS) με αιθόξυ ομάδες (στο TEOS) [*Hench et al (1990)*] (Κεφάλαιο 2.1.3.2). Τέλος η πήξη των υλικών κάτω από όξινες συνθήκες έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνονται γενικά οι χρόνοι πήξης των υλικών [*Yamane et al (1984*)] (Κεφάλαιο 2.1.3.1).

7.3.2.1.4 Χαρακτηρισμός και ροφητικές ιδιότητες υλικών, τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό των DPAMS ή DEGAMS με σιλάνια, αφού προηγηθεί προϋδρόλυση των υποκαταστατών

Στο σχήμα 7.9 φαίνεται το φάσμα FTIR του υλικού TMOS:DPAMS (αναλογία 75:25) που φαίνεται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.10.



Σχήμα 7.9: Φάσμα FTIR υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TMOS/DPAMS (σε αναλογία 75:25) σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης (5 M NaOH (pH≈9)) μετά από προϋδρόλυση του DPAMS με 0.7 ml 10 M HCl (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Στο φάσμα του υλικού εκτός από τις δονήσεις των δεσμών του οξειδιου του πυριτίου φαίνονται και δονήσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών του υποκαταστάτη, όπως δονήσεις που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-H. Οι δονήσεις αυτές σημειώνονται πάνω στο φάσμα.

Το υλικό αυτό παρουσιάζει βελτιωμένες ροφητικές ιδιότητες σε σχέση με εκείνα που συντέθηκαν χωρίς να προηγηθεί προϋδρόλυση του DPAMS και διάνοιξη των δακτυλίων του. Με την υδρόλυση σχηματίζεται το ανοιχτό σύμπλοκο του υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.10, και έτσι οι υδροξυλομάδες είναι ελεύθερες για συμπλοκοποίηση των βορικών ανιόντων. Κατά την υδρόλυσή του σε όξινες συνθήκες το μόριο DPAMS δίνει διάφορα σιλοξάνια, το μονομερές (που φαίνεται στο σχήμα 7.10), το διμερές και το γραμμικό και κυκλικό τριμερές [*Evgeniou et al (2005)*].



Σχήμα 7.10: Υδρόλυση υποκαταστάτη DPAMS και διάνοιξη των δακτυλίων του (Με κόκκινο χρώμα φαίνονται οι υδροξυλομάδες που συμπλοκοποιούν τα βορικά ανιόντα)

Στο σχήμα 7.11 φαίνεται η καμπύλη ρόφησης βορικών του υλικού TMOS/DPAMS (σε αναλογία 75:25) που παράχθηκε σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης (5 M NaOH (pH≈9) μετά από προϋδρόλυση του DPAMS με 0.7 ml 10 M HCl. Το υλικό αυτό παρουσιάζει καλύτερες ροφητικές ιδιότητες, από τα υλικά τα οποία συντέθηκαν χωρίς να προηγηθεί προϋδρόλυση του υποκαταστάτη. Το υλικό TMOS/DPAMS μειώνει τη συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα σε <1 ppm σε 30 min ανάδευσης (σχήμα 7.11). Εντούτοις η ρόφηση βορικών δεν θεωρείται αρκετά ικανοποιητική ώστε να μελετηθεί περαιτέρω το υλικό, καθώς το ζητούμενο είναι η πλήρης αφαίρεση των βορικών ανιόντων σε ελάχιστο χρονικό διάστημα.





Στα φάσματα FTIR των υλικών, τα οποία συντέθηκαν παρουσία τριφθοροξικού οξέος (CF₃COOH), παρουσιάζονται κορυφές δόνησης, που οφείλονται στο CF₃COOH (κορυφή δόνησης τάσης C=O). Οι κορυφές αυτές παραμένουν ακόμα και μετά την επεξεργασία του υλικού με διάλυμα NaOH. Στο σχήμα 7.12 φαίνεται το φάσμα FTIR του υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TEOS/DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH=10.63 (Τα χαρακτηριστικά του υλικού φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.10).



Σχήμα 7.12: Φάσμα FTIR του υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TEOS/DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH=10.63 (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))

Στο Παράρτημα Γ (σχήμα Γ5) φαίνονται τα φάσματα FTIR των υλικών TEOS/DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH 9.52 και 9.83, καθώς επίσης και οι ισόθερμές τους. Οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών φαίνονται στον πίνακα 7.11 (Τα χαρακτηριστικά

των υλικών φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.10). Τα υλικά αυτά δεν μελετήθηκαν περαιτέρω λόγω των μη ικανοποιητικών επιφανειακών τους ιδιοτήτων.

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm ³ /g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>
TEOS/DPAMS (81:19) pH=9.52	2.6	0.01	-	τύπου ΙΙΙ	μη πορώδες
TEOS/DPAMS (81:19) pH=9.83	22	0.02	3.4		χαλαρά συσσωματώματα πρωτογενών σωματιδίων
TEOS/DPAMS (81:19)pH=10.63	15	0.05	11	τύπου IV	Ψευδομεσο- πόροι τύπου σχισμής (Η3)

<u>Πίνακας 7.11</u>: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών που σημειώνονται στον πίνακα 7.10 με πορτοκαλί χρώμα

7.3.2.2 Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία βορικών ανιόντων

Όπως σημειώθηκε στο Κεφάλαιο 3.5.2 οι υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS και DEPAMS έχουν την τάση να βρίσκονται στο διάλυμα σε κλειστή διαμόρφωση. Για να αποφευχθεί το ενδεχόμενο να παραμείνουν αυτές οι διαμορφώσεις και στα πυριτικά υλικά που παρασκευάζονται και να βελτιωθούν οι ροφητικές ιδιότητες των υλικών για τα βορικά ανιόντα έγιναν προσπάθειες σύνθεσης υλικών αφού προηγήθηκε μερική συμπλοκοποίηση του υποκατασταάτη DPAMS με βορικά ανιόντα, ώστε να ελαχιστοποιηθεί το ποσοστό του υποκαταστάτη που βρίσκεται στην κλειστή διαμόρφωση. Τα υλικά συντέθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.2. Στον πίνακα 7.12 αναφέρονται τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με τη διαδικασία αυτή.

<u>Πίνακας 7.12</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια μετά από συμπλοκοποίηση του DPAMS με βορικά ανιόντα (προηγήθηκε προϋδρόλυση του DPAMS)

<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS/TEOS: DPAMS (ml, g)	<u>mmol</u> <u>B(OH)₃</u> (ppm B)	<u>Διαλύτης</u>	<u>pΗ</u> <u>διαλύματος</u> *	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
78(TMOS):22 (0.5:0.22)	0.95 (10)	5 ml MeOH	9.7	gel	25 min
78(TMOS):22 (0.5:0.22)	0.95 (10)	5 ml MeOH	11.0	gel	20 min

68(TMOS):32 (0.3:0.22)	0.95 (10)	5 ml MeOH	9.7	δεν πήζει (παρατηρεί-	-
70(TEOS):30 (0.5:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	11.3	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
70(TEOS):30 (0.5:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	10.3	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
70(TEOS):30 (0.5:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	9	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
82(TEOS):18 (1:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	11	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
82(TEOS):18 (1:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	10	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
82(TEOS):18 (1:0.22)	0.95 (10)	5 ml EtOH	9	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-
68(TEOS):32 (2:1)	4.32 (47)	5 ml EtOH	11	δεν πήζει (παρατηρεί- ται θόλωμα)^	-

* Η ρύθμιση του pH έγινε με διάλυμα NaOH 3 Μ

^ Τα υλικά διηθούνται και ξηραίνονται όπως και προηγουμένως (80 °C για 15 hr)

Το DPAMS προϋδρολύεται με διάλυμα CF₃COOH σε αναλογία DPAMS:CF₃COOH 1:2

Η δυσκολία πήξης των υλικών πιθανό να οφείλεται είτε στη μεγάλη ποσότητα διαλύτη που προστίθεται κατά τη δημιουργία του υλικού, είτε στην μερική άπωση που δημιουργείται λόγω του αρνητικού φορτίου στον υποκαταστάτη από τη συμπλοκοποίησή του με βορικά ανιόντα (B(OH)₄⁻).

Η επεξεργασία των υλικών με διάλυμα HCl, ώστε να απομακρυνθούν τα βορικά ανιόντα, έχει σαν αποτέλεσμα αυτά να γίνονται πολύ λεπτόκοκκα, ενώ παρατηρούνται και σημαντικές απώλειες μάζας υλικού. Αυτό πιθανό να οφείλεται σε μερική υδρόλυση των δεσμών Si-O-Si του πυριτικού υλικού και διασπασή του. Για το λόγο αυτό για την απομάκρυνση του βορίου από τα υλικά χρησιμοποιήθηκε, στη συνέχεια αντί του οξέος, διάλυμα του σακχάρου D-μανιτόλη.

Στο σχήμα 7.13 φαίνεται η καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων ενός υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TEOS με τον υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 68:32) (τα χαρακτηριστικά του υλικού φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.12). Το υλικό μειώνει τη συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα από 5 ppm σε 1 ppm μετά από τρεις ώρες ανάδευσης. Η σχετικά χαμηλή ρόφηση βορικών ανιόντων

αυτού του υλικού πιθανό να οφείλεται στη μη ικανοποιητική απομάκρυνση των βορικών από το υλικό λόγω της ισχυρότερης συμπλοκοποίησης των βορικών ανιόντων με τον υποκαταστάτη που βρίσκεται στο υλικό παρά με τη D-μανιτόλη.



<u>Σχήμα 7.13</u>: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DPAMS (σε αναλογία 68:32)

Οι υπόλοιποι υποκαταστάτες δεν μελετήθηκαν με αυτή τη μεθοδολογία λόγω της δυσκολίας απομάκρυνσης των βορικών ανιόντων από τα υλικά τα οποία συντίθενται.

7.3.2.3 Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων

Για να αποφευχθεί το πρόβλημα της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης των βορικών ανιόντων από το υλικό, που έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μειωμένες ροφητικές ιδιότητες για τα υλικά, οι υποκαταστάτες DPAMS, DEPAMS, LGLACTONE και LGLAMINE συμπλοκοποιήθηκαν αρχικά με μεταβαναδικά ανιόντα (VO₃⁻=1.82 Å), μπορεί να δημιουργήσει κατάλληλα διάκενα στα υλικά και να «παγώσει» τις διαμορφώσεις των συμπλεκτικών ομάδων ώστε να μπορούν να ροφήσουν βορικά ανιόντα μετά την απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων [*Yizhak (1997)*]. Επιπλέον, τα υλικά τα οποία περιέχουν αρχικά μεταβαναδικά ανιόντα έχουν κίτρινο χρώμα και παρέχουν την δυνατότητα οπτικού ελέγχου της πλήρους απομάκρυνσης των μεταβαναδικών από το υλικό. Τα μεταβαναδικά ανιόντα απομακρύνονται εύκολα με τη χρήση διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂), το οποίο δεν προσβάλλει και δεν αλλοιώνει τη δομή του πυριτικού υλικού (Κεφάλαιο 3.5.2).

7.3.2.3.1 Σύνθεση πυριτικών υλικών με χρήση των υποκαταστατών DPAMS, DEGAMS και DEPAMS

Η συμπλοκοποίηση των υποκαταστάτων με τα μεταβαναδικά ανιόντα έγινε σε εύρος pH από 7 μέχρι 11. Οι Evgeniou et al (2005) έχουν μελετήσει τη συμπλοκοποίηση των υποκαταστατών DPAMS, DEGAMS και DEPAMS με μεταβαναδικά ανιόντα και έχουν βρει ότι σε διάφορες τιμές pH σχηματίζονται διαφορετικά σύμπλοκα. Τα σύμπλοκα αυτά και τα pH στα οποία σχηματίζονται φαίνονται στο σχήμα 7.14 και στον πίνακα 7.13. Σαν παράδειγμα λαμβάνεται ο υποκαταστάτης DPAMS. Ανάλογα



σύμπλοκα σχηματίζονται και με τους υποκαταστάτες DEGAMS και DEPAMS.

<u>Σχήμα 7.14:</u> Δομές συμπλόκων υποκαταστάτη DPAMS με μεταβαναδικά ανιόντα σε υδατικά διαλύματα σε διάφορα pH

<u>Πίνακας 7.13</u> :	pΗ στα οποία επικρατούν τα διάφορα σύμπλοκα DPAMS	S/VO₃ ⁻ που φαίνονται
	στο σχήμα 7.14	

рН	<u>Σύμπλοκο που</u> <u>επικρατεί</u>
~7.5	V ₂ Si ₂
~9.5	σύμπλοκο 1
~11	V ₁ Si ₁

Στον πίνακα 7.14 φαίνονται παραδείγματα υλικών τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με TMOS ή TEOS, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.3. Στον πίνακα Γ3 του Παραρτήματος Γ φαίνονται άλλα τέτοια υλικά.

Στα υλικά τα οποία συντίθενται σε pH 9.3 και 7.5 τα μεταβαναδικά ανιόντα δεν απομακρύνονται πλήρως με τη χρήση διαλύματος H₂O₂, πιθανόν λόγω δημιουργίας ισχυρότερου συμπλόκου του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα στα pH αυτά. Για την πλήρη απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται η χρήση ισχυρότερου οξέος. Τα υλικά επεξεργάζονται με αραιό διάλυμα HCI 0.01 M, ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα μεταβαναδικά ανιόντα.

<u>Πίνακας 7.14</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια, μετά από συμπλοκοποίηση του DPAMS με μεταβαναδικά ανιόντα (προηγήθηκε προϋδρόλυση του DPAMS)

<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS/TEOS: DPAMS (ml, g)	<u>mmol</u> <u>NaVO</u> ₃	<u>Διαλύτης</u>	<u>pΗ</u> <u>διαλύματος</u> *	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
70(TEOS):30 (0.63:0.28)	1.21	1.5 ml MeOH	9.5	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	20 hr
54(TEOS):46 (0.32:0.28)	1.21	1 ml MeOH	7.5	-	δεν πήζει^
70(TEOS):30 (0.63:0.28)	1.21	1.5 ml MeOH	11.2	-	δεν πήζει^
70(TEOS):30 (0.63:0.28)	1.21	10 ml MeOH	11.5	-	δεν πήζει^
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	8 ml MeOH	7.6	-	δεν πήζει^
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	8 ml MeOH	9.5	-	δεν πήζει^
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	8 ml MeOH	11	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	5 ml MeOH	7.9	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	5 ml MeOH	9.6	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	5 ml MeOH	11	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	5 ml MeOH	7.5	-	δεν πήζει^
----------------------------	------	-----------	-----	---	---------------
80(TMOS):20 (0.84:0.34)	1.47	8 ml MeOH	9.3	-	δεν πήζει^
80(TMOS):20 (0.84:0.34)	1.47	8 ml MeOH	11	-	δεν πήζει^

* Η ρύθμιση του pH έγινε με διάλυμα NaOH 3 Μ

[^] Τα υλικά δεν πήζουν και αναδεύονται μέχρι να θολώσουν και ακολούθως αναδεύονται για για 3 hr επιπλέον και διηθούνται υπό κενό

Στο σχήμα 7.15 φαίνονται τα φάσματα FTIR υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TMOS/DPAMS (αναλογία 70:30) σε pH=7.5 σε διαλύτη μεθανόλη (5 ml) (τα χαρακτηριστικά του υλικού φαίνονται στον πίνακα 7.14 με πορτοκαλί χρώμα).



Σχήμα 7.15: Φάσματα FTIR υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/DPAMS (σε αναλογία 70:30) σε pH=7.5 πριν και μετά την αφαίρεση των VO₃⁻ (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Στο φάσμα με την πράσινη γραμμή (πριν την αφαίρεση των μεταβαναδικών ανιόντων (VO₃⁻), δεν φαίνονται οι δονήσεις V=O (στα 1020 cm⁻¹) και V-O-V (στα 820 cm⁻¹) οι οποίες αντιστοιχούν στα μεταβαναδικά ανιόντα, επειδή επικαλύπτονται από τις δονήσεις Si-O-Si του πυριτικού υλικού. Στο φάσμα με την πράσινη γραμμή φαίνονται οι κορυφές δόνησης των δεσμων C=O και C-F, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία του CF₃COOH στο υλικό. Οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται μετά τον καθαρισμό του υλικού, όπως φαίνεται στο φάσμα με την καφέ γραμμή. Η απομάκρυνση του CF₃COOH από το υλικό είναι σημαντική αφού η παρουσία τους πιθανό να παρεμποδίζει τη ρόφηση των βορικών ανιόντων από το υλικό. Στο Παράρτημα Γ (σχήματα Γ9 και Γ10) φαίνονται τα φάσματα FTIR των αντίστοιχων υλικών σε pH=9.3

και 11 (τα χαρακτηριστικά των υλικών φαίνονται στον πίνακα 7.14 με πορτοκαλί χρώμα).

Οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών που συντέθηκαν σε pH=9.3 και 11 μετά την αφαίρεση των μεταβαναδικών ανιόντων μελετήθηκαν με λήψη ισοθέρμων BET. Στον πίνακα 7.15 φαίνονται οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών και στα σχήματα 7.16 και 7.17 φαίνονται οι ισόθερμες και η κατανομή των πόρων για τα υλικά αυτά.



Σχήμα 7.16: **(α)** Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS /DPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=9.3 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης), **(β)** Κατανομή πόρων υλικού



Σχήμα 7.17: (α) Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/DPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης), (β) Κατανομή πόρων υλικού

Πίνακας 7.15: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών των οποίων οι ισόθερμες φαίνονται στα

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική επιφάνεια</u> (m²/g)	Συνολικός όγκος <u>πόρων (</u> cm³/g)	<u>Μέση διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)
TMOS/DPAMS (80:20) pH=9.3	520^	0.41^	3.1
TMOS/DPAMS (80:20) pH=11	547*	0.36*	2.6

σχήματα 7.16 και 7.17

[^]Στη συνολική επιφάνεια και όγκο πόρων που αναφέρεται αντιστοιχεί μικροπορώδης επιφάνεια και όγκος πόρων ~10%

*Στη συνολική επιφάνεια και όγκο πόρων που αναφέρεται αντιστοιχεί μικροπορώδης επιφάνεια και όγκος πόρων ~25%

Τα δυο υλικά παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου ΙV με πραγματικούς μεσοπόρους τύπου σχισμής (H3) και συγκρίσιμες επιφανειακές ιδιότητες, δηλαδή έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Και τα δυο υλικά παρουσιάζονται κατανομή πόρων με δυο κορυφές, μία κορυφή που βρίσκεται στο όριο των μικροπόρων και μεσοπόρων (~2 nm) και μία που βρίσκεται καθαρά στην περιοχή των μεσοπόρων (~2.7 nm) (Η κατανομή στα 2 nm δεν είναι αξιόπιστη εφόσον η μέθοδος BJH χρησιμοποιήθηκε εφαρμόζεται για υπολογισμό καμπύλης κατανομής μεσοπόρων).

Το υλικό, που συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με DPAMS σε pH=11, συγκρίθηκε ως προς τις ροφητικές του ιδιότητες με τα υλικά που συντέθηκαν παρουσία και απουσία βορικών ανιόντων.



Σχήμα 7.18: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων υλικών τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS ή TEOS με τον υποκαταστάτη DPAMS παρουσία ή απουσία βορικών (B(OH)₄⁻) / μεταβαναδικών ανιόντων (VO₃⁻)

Οι καμπύλες ρόφησης των υλικών αυτών φαίνονται στα σχήματα 7.11 και 7.13 και συγκρίνονται με το υλικό TMOS/DPAMS το οποίο συντέθηκε παρουσία

μεταβαναδικών ανιόντων σε pH=11 στο σχήμα 7.18. Το υλικό το οποίο συντέθηκε παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων παρουσίασε κάπως καλύτερες ροφητικές ιδιότητες, έτσι αποφασίστηκε να γίνει σύνθεση και μελέτη παρόμοιων υλικών και με τους υπόλοιπους υποκαταστάτες.

Συντέθηκαν υλικά σε pH 11 και 9 με τους υποκαταστάτες DEGAMS και DEPAMS σε αναλογία TMOS/DEGAMS ή DEPAMS 80:20 (mol). Στα σχήματα 7.19 και 7.20 φαίνονται οι ισόθερμες και η κατανομή των πόρων για τα υλικά αυτά και στον πίνακα 7.16 φαίνονται οι επιφανειακές τους ιδιότητες.



Σχήμα 7.19: **(α)** Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/ DEGAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης), **(β)** Κατανομή πόρων υλικού



Σχήμα 7.20: **(α)** Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/ DEPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης), **(β)** Κατανομή πόρων υλικου

Πίνακας 7.16: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών των οποίων οι ισόθερμες φαίνονται στα σχήματα

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm³/g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηριστικά</u> <u>πόρων</u>
TMOS/DEGAMS (80:20) pH=11	435*	0.39*	3.4	τύπου ΙV	πραγματικοί μεσοπόροι τύπου σχισμής (H3)
TEOS/DEPAMS (80:20) pH=11	323^	0.21^	2.5	τύπου IV	πραγματικοί μεσοπόροι τύπου

7.19 ка*і* 7.20

Στη συνολική επιφάνεια και όγκο πόρων που αναφέρεται αντιστοιχεί μικροπορώδης επιφάνεια και όγκος πόρων ~10%

σχισμής (Η3)

[^] Στη συνολική επιφάνεια και όγκο πόρων που αναφέρεται αντιστοιχεί μικροπορώδης επιφάνεια και όγκος πόρων ~40%

Τα υλικά TMOS/DEGAMS (pH=11) και TMOS/DEPAMS (pH=11) παρουσιάζουν παρόμοιες επιφανειακές ιδιότητες με τα υλικά TMOS/DPAMS (pH=9.3 και pH=11). Το υλικό TMOS/DEPAMS(pH=11) παρουσιάζει κατανομή πόρων με μια κύρια κορυφή στην περιοχή που βρίσκεται στο όριο των μικροπόρων και μεσοπόρων (~2 nm), και μια χαμηλότερη κορυφή (ώμο) στα ~3 nm. Ανάλογη κατανομή παρουσιάζεται και για το υλικό TMOS/DEGAMS με την κορυφή στα 3 nm να είναι πιο έντονη. (Η κατανομή στα 2 nm δεν είναι αξιόπιστη εφόσον η μέθοδος BJH χρησιμοποιήθηκε εφαρμόζεται για υπολογισμό καμπύλης κατανομής μεσοπόρων).

Τα παραπάνω υλικά μελετήθηκαν σε πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων. Στο σχήμα 7.21 φαίνονται οι καμπύλες ρόφησης βορικών που λήφθηκαν σε στατικά πειραματα για τα υλικά που συντέθηκαν σε pH=11 και στον πίνακα 7.17 φαίνονται οι χωρητικότητες των υλικών που συντέθηκαν σε pH=9.5 και pH=11.

Το υλικό που περιέχει τον υποκαταστάτη DEPAMS και συντέθηκε σε pH=11 παρουσιάζει την υψηλότερη ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικό διάλυμα σε στατικό πείραμα ρόφησης και την υψηλότερη χωρητικότητα (15±3 mg B/g υλικού). Η χωρητικότητα αυτή είναι συγκρίσιμη με χωρητικότητες που παρουσιάζουν οι εμπορικές ρητίνες που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.3.2. Αυτό υποδεικνύει ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Η υψηλή ρόφηση βορίου και η μεγαλύτερη χωρητικότητα του υλικού που περιέχει τον υποκαταστάτη DEPAMS οφείλεται στις περισσότερες ομάδες υδροξυλίου που περιέχει ο υποκαταστάτης αυτός, όταν γίνει διάνοιξη των δακτυλίων του, σε σχέση με τους υποκαταστάτες DPAMS και DEGAMS. Το υλικό που περιέχει τον υποκαταστάτη

DEGAMS παρουσιάζει καλύτερη χωρητικότητα από το υλικό που περιέχει τον υποκαταστάτη DPAMS. Αυτό οφείλεται αφενός στον αριθμό υδροξυλίων που περιέχει και αφετέρου στον λιγότερο σταθερό εννεαμελή δακτύλιο που υδρολύεται ευκολότερα.



Σχήμα 7.21: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων υλικών τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS με τους υποκαταστάτες DPAMS ή DEGAMS ή DEPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11

<u>Πίνακας 7.17</u>: Χωρητικότητες υλικών, τα οποία τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS με τους υποκαταστάτες DPAMS ή DEGAMS ή DEPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 και pH=9

<u>Υλικό</u>	<mark>Χωρητικότητα</mark> (mg B/g υλικού)	Χωρητικότητα (mmol B/g υλικού)				
TMOS/DPAMS (80:20) pH=11	7±2	0.65±0.19				
TMOS/DPAMS (80:20) pH=9.3	5±2	0.46±0.19				
TMOS/DEGAMS (80:20) pH=11	12±3	1.11±0.28				
TMOS/DEGAMS (80:20) pH=9	9±3	0.83±0.28				
TMOS/DEPAMS (80:20) pH=11	15±3	1.40±0.28				
TMOS/DEPAMS (80:20) pH=9	10±3	0.93±0.28				

Στο σχήμα 7.22 φαίνεται η διάνοιξη των δακτυλίων των υποκαταστατών DEGAMS και DEPAMS μετά από υδρόλυσή τους, και στο σχήμα 7.10 φαίνεται η διάνοιξη των δακτυλίων του υποκαταστάτη DPAMS.



Σχήμα 7.22: Υδρόλυση υποκαταστατών: **(α)** DEGAMS και **(β)** DEPAMS για διάνοιξη των δακτυλίων τους (Με κόκκιννο χρώμα φαίνονται οι υδροξυλομάδες που συμπλοκοποιούν τα βορικά ανιόντα)

Τα υλικά που συντέθηκαν σε pH=9 παρουσιάζουν χαμηλότερες χωρητικότητες από τα υλικά που συντέθηκαν σε pH=11. Πιστεύεται ότι αυτό οφείλεται στη δυσκολότερη απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων από τα υλικά τα οποία συντίθενται σε pH=9 σε σχέση με τα υλικά που συντίθενται σε pH=11, λόγω δημιουργίας ισχυρότερου συμπλόκου του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα σε pH=9. Η χρήση διαλύματος HCI για πλήρη απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων από τα υλικά που συντίθενται σε pH=9 είναι πιθανό να επηρεάζει τη δομή του υποκαταστάτη ή/και τών υλικών, μειώνοντας τη δυνατότητα ρόφησης βορικών ανιόντων από αυτά. Η συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα σε pH=11 έχει σαν κύριο αποτέλεσμα τη δημιουργία του βαναδοπυριτικού συμπλόκου V₁Si₁ που φαίνεται στο σχήμα 7.14. Η ανοικτή αυτή διαμόρφωση παραμένει και στα παρασκευαζόμενα υλικά, ακόμη και μετά την απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων, οπότε οι συμπλεκτικές ομάδες του υποκαταστάτη παραμένουν ελεύθερες για ρόφηση βορικών ανιόντων από το διάλυμα, ενώ αποτρέπεται το κλείσιμο των δακτυλίων του υποκαταστάτη μέσω συμπλοκοποίησης του πυριτίου με τα μεταβαναδικά ανιόντα.

7.3.2.3.2 Σύνθεση πυριτικών υλικών με χρήση των υποκαταστατών LGLACTONE και LGLAMINE

Δεδομένων των ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν για τα υλικά με τους υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS και DEPAMS, έγινε σύνθεση υλικού με συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη LGLACTONE με μεταβαναδικά ανιόντα σε pH=11 και συμπολυμερισμός του με TMOS σε αναλογία TMOS/LGLACTONE (80:20). Η απομάκρυνση των μεταβαναδικών ανιόντων έγινε με χρήση διαλύματος H₂O₂ και ήταν πλήρης. Το υλικό αυτό δεν παρουσίασε ωστόσο καλές επιφανειακές ιδιότητες (ειδική επιφάνεια 27 m²/g και όγκο πόρων 0.05 cm³/g). Η ισόθερμος BET του υλικού και η κατανομή των πόρων μαζί με τις επιφανειακές ιδιότητες του υλικού φαίνονται στο σχήμα Γ11 και στον πίνακα Γ4 του Παραρτήματος Γ. Οι ροφητικές ιδιότητες του υλικού μελετήθηκαν σε στατικά πειράματα ρόφησης (η καμπύλη ρόφησης φαίνεται στο σχήμα 7.23). Το υλικό μειώνει τη συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα από 5 ppm σε 0.3 ppm μετά από 1 hr ανάδευση. Παρόλα αυτά η χωρητικότητα που βρέθηκε για το υλικό αυτό (4±1 mg B/g υλικού, 0.37±0.09 mmol B/g υλικού) είναι αρκετά μικρότερη από τις χωρητικότητες των υλικών του πίνακα 7.17.



Σχήμα 7.23: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με τον υποκαταστάτη LGLACTONE (σε αναλογία 80:20) σε pH=11

Με σκοπό τη βελτίωση των ροφητικών ιδιοτήτων του υλικού που περιέχει τον υποκαταστάτη LGLACTONE, έγινε σύνθεση υλικών με συμπολυμερισμό του TMOS με LGLACTONE (σε διάφορες αναλογίες) μετά από συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη με μεταβαναδικά ανιόντα σε διάφορα pH και σε διάφορες αναλογίες LGLACTONE:NaVO₃. Επίσης δοκιμάστηκαν διάφοροι τρόποι αφαίρεσης των μεταβαναδικών ανιόντων από το υλικό. Η σύνθεση των υλικών έγινε σε διαλύτη

μεθανόλη με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.3. Στον πίνακα 7.18 φαίνονται τα υλικά τα οποία συντέθηκαν. Για κάθε υλικό υπολογίστηκε η χωρητικότητά του, η οποία φαίνεται επίσης στον πίνακα 7.18.

<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS: LGLACTONE (ml,g)	<u>Αναλογία</u> LGLACTONE : <u>NaVO₃ (mmol)</u>	<u>pΗ</u> <u>διαλύματος</u>	<u>Τρόπος</u> <u>αφαίρεσης</u> <u>VO₃⁻</u>	<u>Χωρητικότητα</u> (mg B/g υλικού) (mmol B/g υλικού)
80:20 (0.3:0.17)	0.52:0.52 (1:1)	7.1	30% H ₂ O ₂ *	0.6±0.1 (0.06±0.01)
80:20	0.52:0.52	8.9	30% H ₂ O ₂ +	3.0±0.5
(0.3:0.17)	(1:1)		HCI 0.01 M	(0.28±0.05)
80:20	0.52:0.52	6.9	30% H ₂ O ₂ +	2.0±0.5
(0.3:0.17)	(1:1)		HCI 0.01 M	(0.19±0.05)
67:33	0.52:0.52	7.1	30% H ₂ O ₂ +	1.0±0.2
(0.15:0.17)	(1:1)		HCI 0.01 M	(0.09±0.02)
80:20	0.52:1.02	7.1	30% H ₂ O ₂ +	1.0±0.2
(0.3:0.17)	(1:2)		HCI 0.01 M	(0.09±0.02)
80:20	0.52:1.56	7.0	30% H ₂ O ₂ +	0.7±0.1
(0.3:0.17)	(1:3)		HCI 0.01 M	(0.06±0.01)
80:20	0.52:1.02	7.0	30% H ₂ O ₂	3.5±1.0
(0.3:0.17)	(1:2)		(pH=8.5)	(0.32±0.09)
80:20	0.52:1.02	7.0	30% H ₂ O ₂	2.0±0.5
(0.3:0.17)	(1:2)		(pH=7.5)	(0.19±0.05)
80:20 (0.3:0.17)	0.52:1.02 (1:2)	7.0	0.001 M HCI*	-

<u>Πίνακας 7.18</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη LGLACTONE με TMOS

* Τα VO₃- δεν απομακρυνονται πληρως

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.18 παρατηρούμε ότι η συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη LGLACTONE με VO₃⁻ σε αναλογίες διαφορετικές από 1:1 δεν βελτιώνει τις ιδιότητες ρόφησης βορίου, αφού υλικά που συντέθηκαν σε αναλογία LGLACTONE:VO₃⁻ 1:2 και 1:3 παρουσιάζουν χωρητικότητα συγκρίσιμη με αυτή του υλικού που συντέθηκε σε αναλογία LGLACTONE:VO₃⁻ 1:1 (τα υλικά επισημαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.18). Επιπλέον η χρήση διαλύματος HCl για απομάκρυνση των VO₃⁻ από τα υλικά επηρεάζει τη δομή του υποκαταστάτη ή/και τών υλικών, μειώνοντας τη ρόφηση βορικών ανιόντων από αυτά.

Ανάλογα έγιναν κάποιες προσπάθειες σύνθεσης υλικών με τον υποκαταστάτη LGLAMINE. Η σύνθεση των υλικών έγινε σε διαλύτη μεθανόλη με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.2.3. Στον πίνακα 7.19 φαίνονται τα υλικά τα οποία συντέθηκαν. Για κάθε υλικό υπολογίστηκε η χωρητικότητά του, η οποία φαίνεται επίσης στον πίνακα 7.19.

Πίνακας 7.19: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη LGLAMINE

<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS: LGLAMINE (ml,g)	<u>Αναλογία</u> LGLAMINE : <u>NaVO₃ (mmol)</u>	<u>pΗ</u> <u>διαλύματος</u>	<u>Τρόπος</u> <u>αφαίρεσης</u> <u>VO₃⁻</u>	Χωρητικότητα (mg B/g υλικού) (mmol B/g υλικού)
80:20 (0.3:0.17)	0.52:1.02 (1:2)	9.1	30% H ₂ O ₂ (για ένα βράδυ)	5.0±1.0 (0.46±0.09)
80:20 (0.3:0.17)	0.52:1.56 (1:3)	9.1	30% H ₂ O ₂ (για ένα βράδυ)	6.5±1.0 (0.60±0.09)
80:20 (0.3:0.17)	0.52:1.02 (1:2)	9.0	30% H ₂ O ₂ (pH=7.5)	3.0±0.5 (0.28±0.05)

με TMOS

Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με τον υποκαταστάτη LGLAMINE παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερες ροφητικές ιδιότητες από τα υλικά που συντέθηκαν με τον υποκαταστάτη LGLACTONE. Αυτό πιθανό να οφείλεται στην καλύτερη συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη με τα VO₃⁻ και στην ευκολότερη απομάκρυνση των VO₃⁻ από το υλικό.

Η μελέτη συμπλοκοποίησης των μεταβαναδικών ανιόντων με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE και η σύνθεση των υλικών επικεντρώθηκε κυρίως σε pH~7 και ~9 αντίστοιχα, αφού σε αυτά τα pH βρέθηκε ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη συμπλοκοποίηση του αντίστοιχου υποκαταστάτη με τα ιόντα VO₃⁻. (Η εν λόγω μελέτη έγινε από την ομάδα Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου). Η συμπλοκοποίηση των υποκαταστατών LGLACTONE και LGLAMINE με VO₃⁻ έγινε και σε αναλογία διαφορετική από 1:1, αφού οι υποκαταστάτες αυτοί περιέχουν περισσότερες πιθανές θέσεις συμπλοκοποίησης των μεταβαναδικών ανιόντων (περισσότερες υδροξυλομάδες).

Αν και η μελέτη των υλικών αυτών δεν ήταν πλήρης, το βασικό συμπέρασμα είναι ότι τα υλικά που συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE, παρουσιάζουν χαμηλότερη χωρητικότητα από αυτή που αναμένεται, δεδομένου ότι οι υποκαταστάτες αυτοί περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό υδροξυλομάδων από τους υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS και DEPAMS. Η χαμηλότερη χωρητικότητα των υλικών αυτών ίσως οφείλεται στις συνθήκες συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα ή στις συνθήκες σύνθεσης των υλικών. Θα πρέπει να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος η χημεία των συμπλόκων αυτών στο διάλυμα, καθώς και να διερευνηθούν περισσότερο οι συνθήκες σύνθεσης υλικών με τους υποκαταστάτες αυτούς.

7.3.3. <u>Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη</u> <u>πυρίτια</u>

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, η προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη πυρίτια έγινε με δυο τρόπους: (α) με κατευθείαν συμπολυμερισμό του οργανοσιλανίου με δομικά σιλάνια παρουσία της μήτρας, (β) με τροποποίηση του υλικού με το οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της μήτρας (Κεφάλαιο 6.1.5.3). Σαν οργανοσιλάνια χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS, DEPAMS και LGLACTONE, зтіз σιλάνιο то (3γλυκιδοξυπροπυλ)- τριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS). Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα υλικά: (α) HMS με χρήση δωδεκυλαμίνης ή οκτυλαμίνης σαν μήτρα, (β) MCM-41 με χρήση CTAB σαν μήτρα, (γ) SBA-15 με χρήση πολυμερούς Pluronic123 ή Pluronic127 σαν μήτρα και (δ) MSU με χρήση Triton-X100 σαν μήτρα. Σε κάποιες περιπτώσεις έγινε προσθήκη μεσιτυλενίου για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού.

7.3.3.1 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών HMS

Συντέθηκαν υλικά HMS χρήση δωδεκυλαμίνης Jμ σαν μήτρα μέσω συμπολυμερισμού TEOS με GPTMS σε αναλογία 70:30 (mol), καθώς επίσης και υλικά με χρήση οκτυλαμίνης σαν μήτρα με πολυμερισμό TMOS με GPTMS στην ίδια αναλογία (70:30 mol) με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.1. Επιπλέον συντέθηκαν υλικά με πολυμερισμό μόνο TEOS ή TMOS τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν υλικά αναφοράς. Στα υλικά αναφοράς η απομάκρυνση της μήτρας έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως στις άλλες περιπτώσεις για να ελεγχθεί η πλήρης απομάκρυνσή της ή όχι, καθώς οι κορυφές δόνησης που εμφανίζονται στο φάσμα FTIR οφείλονται όχι μόνο στην παρουσία της αμίνης αλλά και στην ανθρακική αλυσίδα του GPTMS και είναι δύσκολη η διάκριση. Στο σχήμα 7.24 φαίνονται τα φάσματα FTIR των υλικών TEOS/GPTMS τα οποία συντέθηκαν με τη χρήση δωδεκυλαμίνης σαν μήτρα, πριν και μετά τις προσπάθειες για απομάκρυνση της μήτρας. Τα φάσματα αυτά συγκρίνονται στο ίδιο διάγραμμα με το φάσμα της δωδεκυλαμίνης και το φάσμα υλικού, το οποίο συντέθηκε με πολυμερισμό μόνο ΤΕΟS μετά την προσπάθεια για απομάκρυνση της μήτρας.



<u>Σχήμα 7.24</u>: Φάσματα FTIR δωδεκυλαμίνης και υλικών HMS τα οποία συντέθηκαν με δωδεκυλαμίνη σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))

Στα φάσματα FTIR τα οποία λήφθηκαν μετά την επεξεργασία των υλικών TEOS/GPTMS και TEOS με αιθανόλη παρατηρείται η κορυφή δόνησης που οφείλεται στην παραμόρφωση του δεσμού N-H στα 1670 cm⁻¹. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού C–N (1070 cm⁻¹) και παραμόρφωσης του δεσμού N-H (~800 cm⁻¹) αλληλεπικαλύπτονται με τις δονήσεις τάσης Si-O-Si του πυριτικού υλικού. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις του εποξυ δακτυλίου του GPTMS στα 1240-1260 cm⁻¹ και στα 800-900 cm⁻¹ επίσης αλληλεπικαλύπτονται με τις δονήσεις Si-O-Si του πυριτικού υλικού του GPTMS στα 1240-1260 cm⁻¹ και στα 800-900 cm⁻¹ επίσης αλληλεπικαλύπτονται με τις δονήσεις Si-O-Si του πυριτικού υλικού και δεν φαίνονται στα φάσματα των υλικών. Στο φάσμα του υλικού TEOS μετά την επεξεργασία του με αιθανόλη φαίνονται κορυφές οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού C-H, που δείχνουν ότι είναι ακόμα παρούσες οι αλειφατικές αλυσίδες των αμινών.

Ανάλογα φάσματα FTIR ληφθήκαν και για τα υλικά TMOS/GPTMS και TMOS τα οποία συντέθηκαν με οκτυλαμίνη σαν μήτρα. Τα φάσματα αυτά φαίνονται στο Παράρτημα Δ (σχήμα Δ1). Η μη ικανοποιητική απομάκρυνση της μήτρας από τα υλικά TMOS ή TEOS/GPTMS αποτρέπει την περαιτέρω τροποποίησή τους με Νμεθυλο-D-γλυκαμίνη για τη σύνθεση υλικών για ρόφηση βορίου.

Τα υλικά HMS παρουσιάζουν γενικά περιορισμένη περιοδικότητα ως προς τη διάταξη των πόρων τους, γι' αυτό και στα περιθλασογράμματα λαμβάνεται μόνο μια κορυφή περίθλασης, που αντιστοιχεί στην οικογένεια επιπέδων (100) της εξαγωνικής διάταξης [*Tanev et al (1995), Tanev et al (1996)*]. Στο σχήμα 7.25 φαίνονται τα περιθλασογράμματα του υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS με

GPTMS με μήτρα δωδεκυλαμίνη, πριν και μετά την επεξεργασία του με αιθανόλη. Τα αντίστοιχα περιθλασογράμματα για το υλικό TMOS/GPTMS που συντέθηκε με μήτρα οκτυλαμίνη φαίνονται στο σχήμα Δ2 του Παραρτήματος Δ.



Σχήμα 7.25: Περιθλασογράμματα υλικού HMS το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS με μήτρα δωδεκυλαμίνης (C₁₂NH₂) πριν και μετά την απομάκρυνση της C₁₂NH₂

Από τα περιθλασογράμματα αυτά παρατηρούμε ότι η προσπάθεια για απομάκρυνση της μήτρας έχει σαν αποτέλεσμα η κορυφή περίθλασης να αυξάνεται σε ένταση και να μετακινείται σε ελαφρώς μικρότερη γωνία. Η αύξηση της έντασης υποδεικνύει την αύξηση της κρυσταλλικότητας του υλικού, ενώ η μετακίνηση σε μικρότερη γωνία υποδεικνύει είτε την αύξηση στο μέγεθος των πόρων του υλικού είτε την αύξηση του πάχους των πυριτικών τοιχωμάτων μεταξύ των πόρων.

7.3.3.2 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41

Συντέθηκαν υλικά MCM-41 με κατευθείαν συμπολυμερισμό δομικών σιλανίων (TEOS) με οργανοσιλάνια παρουσία της μήτρας CTAB, με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.2. Στον πίνακα 7.20 φαίνονται τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TEOS με GPTMS. Σε κάποιες περιπτώσεις συντέθηκαν υλικά με πολυμερισμό μόνο TEOS, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν υλικά αναφοράς. Στα υλικά αναφοράς η απομάκρυνση της μήτρας έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως στις άλλες περιπτώσεις, για να ελεγχθεί η πλήρης απομάκρυνσή της.

<u>% Αναλογία (</u> mol) TEOS:GPTMS (ml,ml)	<u>ml H₂</u> O	<u>ml NH₄OH</u> (28%)	<u>q CTAB</u>	<u>Χρόνος</u> <u>ανάδευσης</u> <u>υλικόυ</u>
70:30	221	6	0.14	2 hr*

<u>Πίνακας 7.20</u>: Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41

(0.50:0.21)				
100:0 (0.71:0)	221	6	0.14	2 hr
70:30 (1.96:0.83)	110	11.84	0.56	19 hr
100:0 (2.79:0)	110	11.84	0.56	19 hr
57:43 (1.40:1.04)	110	11.84	0.56	19 hr
80:20 (2.24:0.55)	110	11.84	1.00	2 hr
80:20 (2.24:0.55)	100	13	2.40	2 hr
80:20 (2.24:0.55)	100	13	2.40	19 hr

* Το υλικό που λαμβάνεται μετά από 2 hr ανάδευση είναι πολύ λεπτόκοκκο και έτσι αφήνεται σε ηρεμία για 48 hr, ώστε να συμπληρωθεί ο πολυμερισμός του πυριτίου και μετά διηθείται

Σε όλες τις περιπτώσεις η απομάκρυνση της μήτρας CTAB από το υλικό έγινε με ανταλλαγή των κατιόντων CTA⁺ με τα μικρότερα κατιόντα NH₄⁺ με τη χρήση αιθανολικού διαλύματος NH₄NO₃ (Κεφάλαιο 2.2.3). Η απομάκρυνση των ιόντων NH₄⁺ από το υλικό έγινε υπό μορφή αέριας NH₃ με πύρωση του υλικού στους 120 °C για 5 hr. Σε όλα τα στάδια της διεργασίας λαμβάνονταν τα φάσματα FTIR του υλικού. Στο σχήμα 7.26 (α) φαίνονται τα φάσματα FTIR υλικού TEOS/GPTMS, που φαίνεται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.20. Λαμβάνονται τα φάσματα FTIR τόσο του αρχικού υλικού, όσο και του υλικού μετά την ανταλλαγή των κατιόντων CTA⁺ με αμμωνιακά ιόντα (NH₄⁺), αλλά και μετά την απομάκρυνση των NH₄⁺. Για σύγκριση φαίνονται στο σχήμα 7.26 (β) τα φάσματα FTIR υλικού που συντέθηκε μόνο με TEOS και από το οποίο η απομάκρυνση του CTAB έγινε κάτω από τις ίδιες συνθήκες, όπως στο υλικό TEOS/GPTMS. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και το φάσμα FTIR του CTAB.

Στο φάσματα FTIR των υλικών TEOS/GPTMS και TEOS, πριν την απομάκρυνση της μήτρας CTAB, φαίνονται εκτός από τις κορυφές που αντιστοιχούν στις δόνησεις των πυριτικών ανιόντων και κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις του CTAB, όπως οι δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού C-H στα 2850-2900 cm⁻¹ και ~1450 cm⁻¹ αντίστοιχα.



Σχήμα 7.26: Φάσματα FTIR υλικών MCM-41 τα οποία συντέθηκαν με CTAB σαν μήτρα: **(α)** Υλικό που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS, **(β)** Υλικό που συντέθηκε με πολυμερισμό TEOS (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Μετά την επεξεργασία του υλικού με αιθανολικό διάλυμα NH₄NO₃ οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών του CTAB εξαφανίζονται, αλλά εμφανίζεται μια οξεία κορυφή στα 1380 cm⁻¹, που σύμφωνα με τους Lang et al (2004) οφείλεται στη δόνηση των NH₄⁺. (Στο σχήμα Δ3 του Παραρτήματος Δ φαίνεται το φάσμα FTIR του NH₄NO₃). Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις του δεσμού C-H στην περίπτωση του υλικού TEOS/GPTMS μετά την επεξεργασία του με αιθανολικό διάλυμα NH₄NO₃ μειώνονται σε ένταση, αλλά δεν εξαφανίζονται, αφού αυτές οφείλονται επίσης και στην ανθρακική αλυσίδα του GPTMS. Μετά τη θερμική επεξεργασία του υλικού TEOS/GPTMS σε χαμηλή θερμοκρασία (120 °C) η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση των NH₄⁺ εξαφανίζεται, αφού αυτά απομακρύνονται σαν αμμωνία από το υλικό. Με φασματοσκοπία FTIR υποδεικνύεται η πλήρης απομάκρυνση του CTAB και των NH₄⁺ από το υλικό.

Τα υλικά MCM-41 έχουν γενικά καλύτερη διάταξη πόρων και έτσι παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα από τα υπόλοιπα μεσοπορώδη υλικά που έχουν συντεθεί. Н κρυσταλλικότητα των υλικών μελετήθηκε зц λήψη των περιθλασογραμμάτων πριν και μετά την απομάκρυνση της μήτρας από το υλικό. Στο σχήμα 7.27 (α) και (β) φαίνονται τα περιθλασογράμματα των υλικών TEOS και TEOS/GPTMS (τα δεδομένα για το υλικό φαίνονται στον πίνακα 7.20 με πορτοκαλί χρώμα) αντίστοιχα πριν και μετά από την επεξεργασία με αιθανολικό διάλυμα NH₄NO₃.





Σχήμα 7.27: Περιθλασογράμματα υλικού MCM-41 τα οποία συντέθηκαν με CTAB σαν μήτρα: (a) Υλικό που συντέθηκε με πολυμερισμό TEOS, (β) Υλικό που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (αναλογία 80:20)

Και στις δυο περιπτώσεις λαμβάνονται υλικά τα οποία παρουσιάζουν κρυσταλλική διάταξη σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [*Beck et al (1992), Kresge et al (1992)*]. Με απομάκρυνση του CTAB, στην περίπτωση του υλικού που συντέθηκε με πολυμερισμό του TEOS, η κρυσταλλική διάταξη διατηρείται, αν και η ένταση των κορυφών είναι αυξημένη. Στην περίπτωση του υλικού που συντέθηκε με

συμπολυμερισμό του TEOS με GPTMS, η κρυσταλλική διάταξη ελαττώνεται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό, αφού ελαττώνεται σημαντικά η ένταση των κορυφών και επιπλέον εξαφανίζονται οι κορυφές περίθλασης που αντιστιχούν στις οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων (110) και (200). Γενικά, τα υλικά TEOS/GPTMS παρουσιάζουν λιγότερη καλή διάταξη πόρων (χαμηλότερη κρυσταλλικότητα) από τα υλικά TEOS. Αυτό οφείλεται στην παρουσιά της οργανικής ομάδας του GPTMS, η οποία είναι γνωστό ότι παρεμποδίζει την τέλεια διάταξη των πόρων του υλικού. Με αύξηση της ποσότητας του οργανοσιλανίου στο υλικό λαμβάνονται υλικά με προοδευτικά χαμηλότερη κρυσταλλική διάταξη. Για παράδειγμα, το υλικό που GPTMS, παρουσιάζει μόνο περιέχει 43% mol την κορυφή (100) στο περιθλασόγραμμα τόσο πριν όσο και μετά την αφαίρεση του CTAB (σχήμα Δ4 στο Παράρτημα Δ) [Huh et al (2003)].

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 7.20 έχουν συντεθεί υλικά MCM-41 σε διάφορες αναλογίες σιλανίων (TEOS:GPTMS), αλλά και σε διάφορες αναλογίες (H₂O:NH₄OH) και συγκεντρώσεις CTAB, ώστε να ελεγχθεί η δυνατότητα για περαιτέρω τροποποίησή τους με N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη. Η προσπάθεια τροποποίησης των υλικών με N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.6.



Σχήμα 7.28: Φάσματα FTIR υλικού MCM-41 το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (αναλογία 80:20) με μήτρα CTAB πριν και μετά την προσπάθεια για τροποποίησή του με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση παραμόρφωσης (s))

Στο σχήμα 7.28 φαίνονται τα φάσματα FTIR υλικού TEOS/GPTMS (αναλογία 80:20) (του οποίου τα δεδομένα φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στο πίνακα 7.20) μετά την απομάκρυνση του CTAB και μετά την προσπάθεια για τροποποίηση του με Νμεθυλο-D-γλυκαμίνη. Τα φάσματα στις δυο περιπτώσεις ταυτίζονται, κάτι το οποίο υποδηλώνει τη μη ικανοποιητική τροποποίησή του υλικού με τη Ν-μεθυλο-Dγλυκαμίνη. Η παρουσία της Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης στο υλικό θα είχε σαν αποτέλεσμα την παρουσία επιπλέον κορυφών στο φάσμα FTIR ή αύξηση άλλων με πιο χαρακτηριστικές τις κορυφές τάσης και κάμψης του δεσμού C-H, καθώς επίσης και την πάρουσιά της κορυφής, παραμόρφωσης του δεσμού Ν-H. (Η θέση που αναμένεται να εμφανίζονται οι κορυφές αυτές σημειώνονται με * στα φάσματα του σχήματος 7.28).

Το τροποποιημένο με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη υλικό δοκιμάστηκε επίσης σε στατικό πειράμα ρόφησης βορικών ανιόντων και η καμπύλη ρόφησης φαίνεται στο σχήμα 7.29. Οι μέτριες ροφητικές ιδιότητες του υλικού οφείλονται στη μη ικανοποιητική τροποποίησή του με τη Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και με τα υπόλοιπα υλικά του πίνακα 7.20 μετά την προσπάθεια για τροποποίησή τους με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη. Είναι φανερό ότι η επιφανειακή τροποποίηση των πόρων με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη γίνεται δύσκολα στο εσωτερικό των πόρων, ειδικά όταν η κρυσταλλικότητα του υλικού είναι μικρή και οι πόροι δεν έχουν αρκετά μεγάλη διάμετρο ή είναι μερικώς φραγμένοι με τα μόρια της μήτρας.



<u>Σχήμα 7.29</u>: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων του υλικού TEOS/GPTMS (αναλογία 80:20) μετά την προσπάθεια για τροποποίησή του με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη

Λόγω της δυσκολίας εισαγωγής της Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης στα μεσοπορώδη αυτά υλικά, έγινε σύνθεση υλικών με κατευθείαν συμπολυμερισμό δομικών σιλανίων με τους υποκαταστάτες DPAMS ή DEPAMS. Η σύνθεση του υλικού που περιέχει τον υποκαταστάτη DPAMS έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.2, αλλά αντί του GPTMS προστέθηκε στο διάλυμα της αντίδρασης μαζί με το δομικό σιλάνιο TEOS, διάλυμα προϋδρολυμένου υποκαταστάτη DPAMS, του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στο 9 με την προσθήκη διαλύματος NH₄OH (η αναλογία

TEOS/DPAMS είναι 60:40 mol). Η απομάκρυνση της μήτρας CTAB από το υλικό έγινε, όπως και προηγουμένως, με χρήση αιθανολικού διαλύματος NH₄NO₃. Τα NH₄⁺ δεν απομακρύνονται πλήρως με θερμική κατεργασία του υλικού στους 100 °C, πιθανό λόγω αλληλεπίδρασής τους με τον υποκαταστάτη. Επιχειρήθηκε η πύρωση του υλικού σε ψηλότερη θερμοκρασία (150-200 °C), αλλά αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση μέρους του υποκαταστάτη από το υλικό και επιπλέον το υλικό χρωματίστηκε καφέ, κάτι το οποίο υποδηλώνει μερική διάσπαση και απανθράκωση του υποκαταστάτη.

Η μελέτη της απομάκρυνσης της μήτρας CTAB από το υλικό έγινε με λήψη φασμάτων FTIR στα διάφορα στάδια της επεξεργασίας του. Στο σχήμα 7.30 φαίνονται τα φάσματα FTIR του υλικού TEOS/DPAMS. Μετά την επεξεργασία του υλικού με αιθανολικό διάλυμα NH₄NO₃ στο φάσμα φαίνεται η κορυφή δόνησης των NH₄⁺ (καφέ γραμμή στο σχήμα 7.30). Η κορυφή αυτή δεν εξαφανίζεται πλήρως μετά την πύρωση του υλικού στους 100 °C (πορτοκαλία γραμμή στο σχήμα 7.30), ενώ με πύρωση του υλικού στους 200 °C η κορυφή δόνησης των NH₄⁺ εξαφανίζεται, αλλά εξαφανίζονται και οι κορυφές δονήσεις C-H του υποκαταστάτη DPAMS (μπλε γραμμή στο σχήμα 7.30).



<u>Σχήμα 7.30</u>: Φάσματα FTIR υλικού MCM-41 που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DPAMS με CTAB σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Για το υλικό TEOS/DPAMS, μετά την αφαίρεση της μήτρας CTAB και πριν την απομάκρυνση των NH4⁺, έγινε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Το διάγραμμα απώλειας μάζας-θερμοκρασίας φαίνεται στο σχήμα 7.31, ενώ η παράγωγος του διαγράμματος αυτού φαίνεται στο σχήμα 7.32. Παρατηρούνται δύο θερμοκρασιακές περιοχές όπου συμβαίνει απώλεια βάρους. Η πρώτη κορυφή (~150 °C) οφείλεται σε απώλεια βάρους από τα αμμωνιακά ιόντα (NH4⁺) και από τα μη πολυμερισμένα

αιθόξυ κατάλοιπα του TEOS, ενώ η δεύτερη κορυφή (~400 °C) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του οργανικού μέρους του υποκαταστάτη DPAMS. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C δεν παρατηρείται καμία απώλεια βάρους γεγονός που υποδηλώνει ότι στις θερμοκρασίες αυτές παραμένει μόνο το ανόργανο πυριτικό υλικό.

Η πλήρης απομάκρυνση των ΝΗ4⁺ ολοκληρώνεται σε θερμοκρασία ~200 °C και η απώλεια του οργανικού τμήματος του υποκαταστάτη αρχίζει σε αυτή τη θερμοκρασία. Έτσι η πύρωση του υλικού σε θερμοκρασίες κοντά στους 200 °C για να επιτευχθεί πλήρης απομάκρυνση των ΝΗ4⁺ έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση της δομής του υποκαταστάτη.

Η απώλεια βάρους που αντιστοιχεί στο οργανικό τμήμα του υποκαταστάτη DPAMS είναι σχεδόν η μισή από αυτή που θεωρητικά αναμένεται. Η θεωρητική απώλεια είναι ~45%, ενώ η παρατηρούμενη απώλεια σχεδόν 20%. Αυτό υποδηλώνει ότι στο υλικό δεν εισάγεται όλος ο υποκαταστάτης DPAMS, σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η απόδοση στη σύνθεση του υλικού είναι ~70%.



Σχήμα 7.31: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υλικού MCM-41 TEOS/DPAMS μετά την αφαίρεση της μήτρας CTAB (mυλ.apx.=10 mg)



<u>Σχήμα 7.32</u> : Παράγωγος του διαγραμμάτος θερμοσταθμικής ανάλυσης του υλικού του σχήματος 7.31

Το υλικό TEOS/DPAMS από το οποίο απομακρύνθηκε το CTAB και στη συνέχεια τα ιόντα NH₄⁺ με πύρωση στους 100 °C, δοκιμάστηκε σε πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων. Το υλικό παρουσιάζει χωρητικότητα 1.0±0.2 mgB/g υλικού (0.09±0.02 mmolB/g υλικού), που είναι χαμηλή και πιθανό να οφείλεται στην παρουσία του ογκώδους υποκαταστάτη στους πόρους του υλικού κα/ή στην αλληλεπίδραση του με τα ιόντα NH₄⁺.

Η σύνθεση του υλικού που περιέχει τον υποκαταστάτη DEPAMS έγινε όπως και στην περίπτωση του υλικού TEOS/DPAMS, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή προστέθηκε στο διάλυμα της αντίδρασης μαζί με το δομικό σιλάνιο TEOS διάλυμα προϋδρολυμένου υποκαταστάτη DEPAMS, του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στο 9 με την προσθήκη διαλύματος NH₄OH. Η απομάκρυνση της μήτρας CTAB από το υλικό έγινε, όπως και προηγουμένως, με χρήση αιθανολικού διαλύματος NH₄NO₃, αλλά και πάλι παρουσιάστηκε το πρόβλημα της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης των ιόντων NH₄⁺, με θέρμανση του υλικού σε χαμηλή θερμοκρασία. Στο σχήμα 7.33 φαίνονται τα φάσματα FTIR του υλικού TEOS/DEPAMS, πριν και μετά την επεξεργασία του με NH₄NO₃ για απομάκρυνση της μήτρας CTAB.



<u>Σχήμα 7.33</u>: Φάσματα FTIR υλικού MCM-41 το οποία συντέθηκε που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS με CTAB σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης

(Y))

Το υλικό το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS είναι στην ουσία μη πορώδες, μετά την απομάκρυνση του CTAB αφού έχει πολύ μικρή ειδική επιφάνεια (9 m²/g) και όγκο πόρων (0.01 cm³/g). Η ισόθερμος BET του υλικού και η κατανομή των πόρων μαζί με τις επιφανειακές ιδιότητες του υλικού φαίνονται στο σχήμα Δ5 και στον πίνακα Δ1 του Παραρτήματος Δ. Η μικρή ειδική επιφάνεια και όγκος πόρων του υλικού πιθανό να οφειλόταν στην παρουσία του υποκαταστάτη DEPAMS ο οποίος σαν μεγάλο μόριο φράσσει τους πόρους του υλικού.

Η παρουσία του υποκαταστάτη στο υλικό έχει σαν αποτέλεσμα να προκαλείται ρήξη στη διάταξη των πόρων του υλικού και να χάνεται σε μεγάλο βαθμό η κρυσταλλικότητα που συνήθως παρατηρείται στα υλικά MCM-41. Στα περιθλασογράμματα του υλικού TEOS/DEPAMS πριν και μετά την απομάκρυνση της μήτρας CTAB παρατηρείται μόνο η κορυφή περίθλασης της οικογένειας κρυσταλλικών επιπέδων (100) (σχήμα Δ6 στο ΠαράρτημαΔ).

Η δοκιμή για ρόφηση βορικών ανιόντων στο υλικό TEOS/DEPAMS έγινε σε υλικό από το οποίο είχε απομακρυνθεί η μήτρα CTAB, αλλά όχι τα NH4⁺. Η καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων του υλικού φαίνεται στο σχήμα 7.34. Η χωρητικότητα του υλικού TEOS/DEPAMS, βρέθηκε ίση με 4.5±0.5 mg B/g υλικού (0.42±0.04 mmol B/g υλικού). Η χωρητικότητα TEOS/DEPAMS είναι μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε προηγουμένως για το υλικό TEOS/DPAMS, γεγονός που οφείλεται στην καλύτερη συμπλεκτική ικανότητα, ως προς τα βορικά ανιόντα, του υποκαταστάτη DEPAMS σε σχέση με τον υποκαταστάτη DPAMS. Οι χωρητικότητες ωστόσο των δυο υλικών είναι χαμηλές σε σύγκριση με εκείνες της ομάδας άμορφων υλικών τα οποία συντέθηκαν παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων με τη μέθοδο imprinting (Κεφάλαιο 7.3.2.3). Αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση ρόφησης των βορικών ανιόντων, πιθανό λόγω των ογκωδών υποκαταστατών που βρίσκονται στους πόρους υλικού και/ή στην αλληλεπίδραση του με τα ιόντα NH₄⁺.



Σχήμα 7.34: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων του υλικού MCM-41 TEOS/DEPAMS (αναλογία 60:40)

7.3.3.3 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών SBA-15

Για τη σύνθεση των μεσοπορωδών υλικών SBA-15, χρησιμοποιήθηκαν τα πολυμερή F127 ((EO)₁₀₆(PO)₇₀(EO)₁₀₆), P123 ((EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀) και L64 ((EO)₁₃(PO)₇₀ (EO)₁₃) σαν μήτρες για τη δημιουργία μεσοπόρων στο υλικό και ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που περιγράφεται στη βιβλιογραφία από τους Zhao et al (1998) ή παραλλαγές τις μεθοδολογίας αυτής, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.3. Σαν δομικά σιλάνια χρησιμοποιήθηκαν τα TEOS ή TMOS, ενώ σαν οργανοσιλάνια χρησιμοποιήθηκαν το GPTMS και οι υποκαταστάτες DPAMS και DEGAMS, οι οποίοι είχαν προηγουμένως προϋδρολυθεί και το pH του διαλύματος είχε ρυθμιστεί στο 9 με την προσθήκη διαλύματος NaOH. Επιπλέον έγινε και προσπάθεια για αρχική συμπλοκοποίηση του υποκαταστάτη DPAMS μετά τη διάνοιξη των δακτυλίων του με βορικά ανιόντα. Στον πίνακα 7.21 καταγράφονται τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με τη χρήση πολυμερών σαν μήτρες.

<u>% Αναλογία</u> (mol) ΤΕΟS/TMOS: Υποκαταστάτης (ml,ml (g))	<u>ml H₂O</u>	<u>ml HCl</u> (2 M)	<u>g πολυμε-</u> <u>ρούς</u>	<u>Χρόνος</u> <u>ανάδευσης</u> <u>υλικόυ</u>	<u>Τρόπος</u> <u>απομάκρυ-</u> <u>νσης της</u> μήτρας
80 (TEOS):20 (GPTMS) (1.80:0.44)	7.5	30	1.46 g F127	27 hr ανάδευση στους 45 °C + 25 hr χωρίς ανάδευση στους 95 °C	(α) σε ζεστή αιθανόλη (60 °C) (β) σε 40% H ₂ SO ₄
80 (TEOS):20 (DPAMS) (1.67:0.44)	7.5	30	1.46 g F127	27 hr ανάδευση στους 45 °C + 72 hr χωρίς ανάδευση στους 95 °C	δεν πέφτει στερεό
80 (TEOS):20 (DEGAMS) (1.60:0.50)	7.5	30	1.46 g F127	27 hr ανάδευση στους 45 °C + 72 hr χωρίς ανάδευση στους 95 °C	δεν πέφτει στερεό
80 (TMOS):20 (DPAMS) (1.40:0.55)	7.5	30	1.46 g F127	27 hr ανάδευση στους 45 °C + 120 hr χωρίς ανάδευση στους 95 °C	πύρωση στους 150 °C για 20 hr
60 (TEOS):40 (DPAMS) (1.6:1.1)	10	60	1.00 g L64	27 hr ανάδευση στους 45 °C+ 72 hr χωρίς ανάδευση στους 95 °C	δεν πέφτει στερεό
80 (TMOS):20 (DPAMS) (1.40:0.55)	7.5	30	1.00 g P123	18 hr ανάδευση στους 25 °C + 24 hr χωρίς ανάδευση στους 45 °C	πύρωση στους 150 °C για 20 hr
80 (TMOS):20 (DPAMS/B(OH) ₄)* (1.40:0.55)	7.5	30	1.00 g P123	18 hr ανάδευση στους 25 °C + 24 hr χωρίς ανάδευση στους 45 °C	πύρωση στους 150 °C για 20 hr
75 (TEOS):25 (DPAMS)	7.5	30	1.00 g P123	18 hr ανάδευση	πύρωση στους 150 °C

<u>Πίνακας 7.21</u>: Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών SBA-15

(1.50:0.55)				στους 25 °C+ 24 hr χωρίς ανάδευση στους 45 °C	για 20 hr
90 (TEOS):10 (DPAMS) (3.2:0.3)	7.5	30	1.00 g P123	18 hr ανάδευση στους 25 °C+ 24 hr χωρίς ανάδευση στους 45 °C	πύρωση στους 150 °C για 20 hr

* Ο υποκαταστάτης μετά τη διάνοιξη των δακτυλίων του συμπλοκοποιείται με B(OH)₄ σε αναλογία 1:1. Το B(OH)₄ αφαιρείται από το υλικό με δ/μα D-μανιτόλης

Το υλικό TEOS/GPTMS συντέθηκε με σκοπό την περαιτέρω τροποποίησή του με Νμεθυλο-D-γλυκαμίνη, όπως έγινε και στην περίπτωση των υλικών MCM-41. Η απομάκρυνση της μήτρας από το υλικό αυτό έγινε είτε με χρήση θερμής αιθανόλης (60 °C) [Margolese et al (2000)], είτε με ιοντοεναλλαγή με τη χρήση διαλύματος H₂SO₄ 40% [Yang et al (2004)]. Ο έλεγχος της απομάκρυνσης του πολυμερούς έγινε με λήψη των φασμάτων FTIR του υλικού πριν και μετά την επεξεργασία του με αιθανόλη ή δ/μα H₂SO₄ (σχήμα 7.35). Στο σχήμα 7.35 φαίνεται επίσης το φάσμα FTIR του πολυμερούς F127.



Σχήμα 7.35: Φάσματα FTIR πολυμερούς F127 και υλικού SBA-15 που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (80:20) με F127 σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Από τα φάσματα FTIR παρατηρούμε ότι η κορυφή τάσης του δεσμού C-H (2900-2930 cm⁻¹) μειώνεται σε ένταση κατά την κατεργασία με αιθανόλη ή H₂SO₄, ενώ η κορυφή κάμψης του ίδιου δεσμού (1450 cm⁻¹) σχεδόν εξαφανίζεται. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το πολυμερές έχει απομακρυνθεί από το υλικό, όχι όμως και απόδειξη, αφού στην ίδια περιοχή παρουσιάζονται και δονήσεις από τους δεσμούς C-H του υποκαταστάτη. Η κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού C-OC από το πολυμερές που εμφανίζεται στα ~1100 cm⁻¹ αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή δόνησης τάσης Si-O-Si του πυριτικού υλικού.

Για το υλικό TEOS/GPTMS (80:20) έγινε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) πριν την απομάκρυνση του πολυμερούς F127. Το διάγραμμα μάζας-θερμοκρασίας φαίνεται στο σχήμα 7.36, ενώ η παράγωγος του διαγράμματος αυτού φαίνεται στο σχήμα

7.37.



Σχήμα 7.36: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υλικού TEOS/GPTMS παρουσία του πολυμερούς F127 (muλ.apχ.=20.7 mg)



<u>Σχήμα 7.37</u> : Παράγωγος του διαγραμμάτος θερμοσταθμικής ανάλυσης του υλικού του σχήματος 7.36

Παρατηρούνται δύο θερμοκρασιακές περιοχές όπου συμβαίνει απώλεια βάρους. Η πρώτη κορυφή (~250 °C) οφείλεται στην απομάκρυνση του πολυμερούς από το υλικό, ενώ η δεύτερη κορυφή (~550 °C) αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του οργανικού μέρους του GPTMS. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C δεν παρατηρείται καμία απώλεια βάρους γεγονός που υποδηλώνει ότι στις θερμοκρασίες αυτές παραμένει μόνο ανόργανο πυριτικό υλικό. Η απώλεια βάρους που αντιστοιχεί στο οργανικό τμήμα του υποκαταστάτη GPTMS είναι μικρότερη από αυτή που θεωρητικά αναμένεται. Η θεωρητική απώλεια είναι ~10%, ενώ η παρατηρούμενη απώλεια είναι ~50%. Αυτό υποδηλώνει ότι στο υλικό δεν εισάγεται όλος ο υποκαταστάτης GPTMS και ότι όλο το πολυμερές δεν συμμετέχει στη δημιουργία των πόρων του υλικού, σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η απόδοση στη σύνθεση του υλικού είναι ~60%.

Στα υλικά SBA-15 TEOS/GPTMS, μετά την απομάκρυνση της μήτρας του πολυμερούς, F127 με αιθανόλη ή διάλυμα H₂SO₄, έγινε προσπάθεια για τροποποίησή τους με N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.6. Στο σχήμα 7.38 φαίνονται τα φάσματα FTIR του υλικού TEOS/GPTMS, το οποίο επεξεργάστηκε με αιθανόλη, μετά την προσπάθεια για τροποποίησή του με N-μεθυλο-D-γλυκαμίνη.



Σχήμα 7.38: Φάσματα FTIR υλικού SBA-15 που συντέθηκέ με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (αναλογία 80:20) με μήτρα F127 πριν και μετά την προσπάθεια για τροποποίηση του με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση παραμόρφωσης (s))

Το δυο φάσματα πρακτικά ταυτίζονται, γεγονός που υποδηλώνει τη μη ικανοποιητική τροποποίηση του υλικού με τη Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη. Η παρουσία της Ν-μεθυλο-D-

γλυκαμίνης στο υλικό θα είχε σαν αποτέλεσμα την παρουσία επιπλέον κορυφών στο φάσμα FTIR ή αύξηση άλλων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. (Η θέση που αναμένεται να εμφανίζονται οι κορυφές αυτές σημειώνονται με * στα φάσματα του σχήματος 7.38). Η δυσκολία τροποποίησης των υλικών με Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη είναι πιθανό ότι οφείλεται στην μη ικανοποιητική εξαγωγή του πολυμερούς από τους πόρους του υλικού, αφού ακόμα και ίχνη ποσότητας πολυμερούς σε αυτούς παρεμποδίζουν την αντίδραση της Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης με τον επόξυ δακτύλιο του GPTMS.

Επειδή και στα SBA-15 παρουσιάστηκε δυσκολία στην εισαγωγή της N-μεθυλο-Dγλυκαμίνης στο υλικό, αποφασίστηκε και πάλι η σύνθεση υλικών με κατευθείαν συμπολυμερισμό δομικών σιλανίων (TEOS,TMOS) με τους υποκαταστάτες DPAMS ή DEGAMS, όπως φαίνεται στον πίνακα 7.21. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η απομάκρυνση του πολυμερούς από τα υλικά SBA-15 γίνεται σε πιο χαμηλή θερμοκρασία από ότι η απομάκρυνση του CTAB από τα υλικά MCM-41 [*Zhao et al* (1998)]. Η απομάκρυνση της πολυμερικής μήτρας από τα υλικά αυτά έγινε με πύρωση του υλικού στους 150 °C για 20 hr. Στο σχήμα 7.39 φαίνονται τα φάσματα FTIR του υλικού TEOS/DPAMS (αναλογία 75:25) (τα δεδομένα του οποίου φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.21) πριν και μετά την πύρωση του υλικού.



<u>Σχήμα 7.39</u>: Φάσματα FTIR υλικού SBA-15 που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DPAMS (75:25) με P123 σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Από τα φάσματα FTIR παρατηρούμε ότι οι κορυφές τάσης και κάμψης του δεσμού C-Η (2930-2970 cm⁻¹ και 1450 cm⁻¹ αντίστοιχα) μειώνονται σε ένταση. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το πολυμερές έχει απομακρυνθεί σε σημαντικό βαθμό από το υλικό, όχι όμως και απόδειξη πλήρους απομάκρυνσης αφού στην ίδια περιοχή παρουσιάζονται και δονήσεις από τους δεσμούς C-H του υποκαταστάτη. Η δόνηση τάσης του δεσμού C-OC του πολυμερούς που εμφανίζεται στους ~1100 cm⁻¹ αλληλεπικαλύπτεται με τη δόνηση τάσης Si-O-Si του πυριτικού υλικού.

Οι ροφητικές ιδιότητες των υλικών αυτών ως προς τα βορικά ανιόντα μελετήθηκαν σε στατικά πειράματα ρόφησης. Στον πίνακα 7.22 καταγράφονται οι μέγιστες ποσότητες βορίου που μπορούν να ροφηθούν από τα υλικά SBA-15.

<u>Πίνακας 7.22</u>:Ροφητικές ιδιότητες υλικών SBA-15, τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TMOS ή TEOS με τον υποκαταστάτη DPAMS. Οι τιμές προέκυψαν από στατικά πειράματα ρόφησης (0.1 g υλικού + 5 ml διάλυμα που περιέχει 5 ppm βόριο μετά από 3 hr ανάδευσης)

<u>A/A</u>	<u>Υλικό</u>	<u>Πολυμερές</u>	<u>Μέγιστη ποσότητα</u> <u>βορίου που μπορεί να</u> <u>ροφηθεί</u> (mg B/g υλικού)
А	80 (TMOS):20 (DPAMS)	F127	_*
В	80 (TMOS):20 (DPAMS)	P123	_*
Г	80 (TMOS):20 (DPAMS/B(OH) ₄)	P123	-*
Δ	75 (TEOS):25 (DPAMS)	P123	0.22
E	90 (TEOS):10 (DPAMS)	P123	0.18

* Το υλικό δεν ροφά καθόλου βόριο

Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TMOS/DPAMS δεν παρουσιάζουν καθόλου ρόφηση βορίου. Αυτό πιθανό να οφείλεται στον εγκλωβισμό των δραστικών ομάδων στα τοιχώματα του υλικού κατά το συμπολυμερισμό του δομικού σιλανίου με το οργανοσιλάνιο. Στα υλικά TEOS/DPAMS δεν παρουσιάζεται ικανοποιητική μείωση της συγκέντρωσης του βορίου στο διάλυμα, κάτι το οποίο υποδεικνύει το μερικό φράξιμο των πόρων του υλικού, λόγω της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης του πολυμερούς από αυτούς. Για τα υλικά αυτά δεν μελετήθηκαν οι επιφανειακές τους ιδιότητες λόγω των πολύ φτωχών ροφητικών τους ιδιοτήτων.

Στο σχήμα 7.40 φαίνεται η καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων του υλικού TEOS/DPAMS (αναλογία 75:25) τα δεδομένα του οποίου φαίνονται με πορτοκαλί χρώμα στον πίνακα 7.21. Από την καμπύλη ρόφησης φαίνονται οι μειωμένες ροφητικές ικανότητες του υλικού ως προς τα βορικά ανιόντα, αφού η συγκέντρωση του βορίου στο διάλυμα μειώνεται σε 1.3 ppm μετά από 3 hr ανάδευση.



<u>Σχήμα 7.40</u>: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων σε υλικό SBA-15 TEOS/DPAMS (αναλογία 75:25)

7.3.3.4 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MSU-X

Όταν στη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών χρησιμοιήθηκαν σαν μήτρες αμίνες, κατιοντικά τασιενεργά ή πολυμερή Pluronics παρατηρήθηκε μεγάλη δυσκολία πλήρους απομάκρυνσης της μήτρας με τη χρήση διαλυτών ή με μεθοδολογίες ιοντοεναλλαγής. Σε μια προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος συντέθηκε μεσοπορώδες υλικό με τη χρήση μόνο του δομικού σιλανίου και ακολούθως απομάκρυνση της μήτρας με πύρωση του υλικού σε ψηλή θερμοκρασία. Το υλικό το οποίο λαμβάνεται μπορεί στη συνέχεια να τροποποιηθεί με τους διάφορους υποκαταστάτες. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε η σύνθεση υλικών MSU-X, τα οποία βρέθηκε από τη βιβλιογραφία ότι δίνουν σφαιρικά σωματίδια μεγέθους 5-10 μm [Bibby et al (2002), Boissire et al (1999), Boissiere et al (2000) A,B]. Μια τέτοια ομοιομορφία κατανομής μεγέθους και σχήματος είναι χρήσιμη για τη μετέπειτα εφαρμογή των υλικών αυτών σαν πληρωτικά υλικά σε χρωματογραφικές στήλες για ρόφηση βορικών ανιόντων.

Η σύνθεση των υλικών MSU-X έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.4, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε και μεσιτυλένιο (TMB) για αύξηση του μεγέθους των πόρων του υλικού. Η απομάκρυνση της μήτρας από το υλικό γίνεται με πύρωσή του σε ψηλή θερμοκρασία (200 °C για 6 hr και ακολούθως στους 620 °C για 15 hr). Με την πύρωση γίνεται πλήρης απομάκρυνση της μήτρας, όπως φαίνεται από τα φάσματα FTIR του υλικού που ληφθήκαν πριν και μετά από πύρωση (σχήμα 7.41).



<u>Σχήμα 7.41</u>: Φάσματα FTIR υλικού MSU-X που συντέθηκε με μήτρα Triton-X100/TMB(δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Η χρήση μεσιτυλενίου κατά τη σύνθεση του υλικού έχει σημαντική επίδραση στην ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων. Στο σχήμα 7.42 φαίνονται οι ισόθερμες και η κατανομή των πόρων για υλικά MSU-X που παράχθηκαν χωρίς και με μεσιτυλένιο, και στον πίνακα 7.23 φαίνονται οι επιφανειακές τους ιδιότητες.



Σχήμα 7.42: (α) Ισόθερμοι ΒΕΤ υλικών MSU-X που συντέθηκαν με μήτρα: (α I) Triton X-100 και (α II) Triton X-100/TMB, μετά την απομάκρυνση της μήτρας, (β) Κατανομή πόρων υλικών

<u>Πίνακας 7.23</u> :	Επιφανειακές	ιδιότητες υλ	ικών των οπ	τοίων οι ισόθε	ερμες φαίνονται σ	тс
-----------------------	--------------	--------------	-------------	----------------	-------------------	----

σχήμα	7.42
-------	------

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm ³ /g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>
TEOS (MSU-X), Triton-X100	674	0.31	1.8	τύπου Ι	όριο μικροπόρων/ μεσοπόρων
TEOS (MSU-X), Triton-X100/TMB	909	0.46	2.1	τύπου Ι	όριο μικροπόρων/ μεσοπόρων

Τα υλικά παρουσιάζουν ισόθερμες τύπου Ι με πόρους διαμέτρου ~2 nm, που είναι στο όριο των μικροπόρων και μεσοπόρων. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια των υλικών τα καθιστά ιδανικά για περαιτέρω τροποποίησή τους με διάφορους υποκαταστάτες. Η τροποποίηση των υλικών έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.1.5.3.5, με χρήση των υποκαταστατών LGLACTONE, DEPAMS και GPTMS. Στην περίπτωση χρήσης του υποκαταστατη DEPAMS για τροποποίηση των πόρων του υλικού, αρχικά γίνεται διάνοιξη των δακτυλίων του μέσω προϋδρόλυσής του με CF₃-COOH και ρύθμιση του pH του διαλύματος που λαμβάνεται στην τιμή 9.

Στο σχήμα 7.43 φαίνονται τα φάσματα FTIR του υλικού MSU-X μετά από τροποποίησή του με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και DEPAMS, καθώς και με το σιλάνιο GPTMS και ακολούθως με N-μεθυλοD-γλυκαμίνη. Για τους υποκαταστάτες LGLACTONE και DEPAMS χρησιμοποιήθηκε υλικό MSU-X, το οποίο συντέθηκε με μήτρα Triton-X100, ενώ για το σιλάνιο GPTMS/N-μεθυλοD-γλυκαμίνη χρησιμοποιήθηκε υλικό MSU-X, το οποίο συντέθηκε με μήτρα Triton-X100/TMB. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται η κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού C-H, που υποδεικνύει την ικανοποιητική τροποποίηση του υλικού με τον υποκαταστάτη.



Σχήμα 7.43: Φάσματα FTIR υλικού MSU-X μετά από πύρωση και τροποποίησή του με τους υποκαταστάτες LGLACTONE, DEPAMS και GPTMS/N-μεθυλοD-γλυκαμίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Για το υλικό TEOS/LGLACTONE λήφθηκε η ισόθερμος BET και μετρήθηκαν οι επιφανειακές του ιδιότητες. Η ειδική επιφάνεια του υλικού και ο όγκος πόρων μειώθηκαν ~2.5 φορές (από 674 m²/g σε 274 m²/g και από 0.31 cm³/g σε 0.13 cm³/g αντίστοιχα), που είναι μια ακόμη ένδειξη της ικανοποιητικής τροποποίησης του

υλικού με τον υποκαταστάτη. (Στο σχήμα Δ7 και στον πίνακα Δ2 του Παραρτήματος Δ φαίνεται η ισόθερμος και οι επιφανειακές ιδιότητες του υλικού).

Οι ροφητικές ιδιότητες των υλικών ως προς βορικά ανιόντα μελετήθηκαν σε στατικά πειράματα ρόφησης. Στο σχήμα 7.44 φαίνονται οι καμπύλες ρόφησης των υλικών και στον πίνακα 7.24 οι χωρητικότητές τους.



Σχήμα 7.44: Καμπύλη ρόφησης βορικών ανιόντων υλικών MSU-X μετά από πύρωση και τροποποίησή τους με τους υποκαταστάτες LGLACTONE, DEPAMS και GPTMS/N-μεθυλοDγλυκαμίνη

<u>Πίνακας 7.24</u>: Χωρητικότητες υλικών MSU-Χ μετά από πύρωση και τροποποίησή τους με τους υποκαταστάτες LGLACTONE, DEPAMS και GPTMS/Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη

<u>Υλικό</u>	<u>Χωρητικότητα</u> (mg B/g υλικού)	Χωρητικότητα (mmol B/g υλικού)	
TEOS/ LGLACTONE	3±1	0.28±0.09	
TEOS/ DEPAMS	4±1	0.37±0.09	
ΤΕΟS/GPTMS/N- μεθυλοD-γλυκαμίνη	5±1	0.46±0.09	

Το υλικό TEOS/GPTMS/Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνη παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη χωρητικότητα από τα υλικά που περιέχουν τους υποκαταστάτες LGLACTONE και DEPAMS. Αυτό δείχνει την ικανότητα της Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης να συμπλοκοποιεί αποτελεσματικά τα βορικά ανιόντα. Χωρητικότητες της τάξης των 3-5 mg B/g υλικού είναι ικανοποιητικές και δείχνουν ότι αξίζει να μελετηθούν σε μεγαλύτερο βάθος αυτά τα υλικά και να αριστοποιηθούν ως προς τις επιφανειακές τους ιδιότητες. Κάτι τέτοιο δεν έγινε στην παρούσα εργασία, αφού υπήρχαν καλύτερα υλικά και η διαδικασία σύνθεσης των MSU-X και επιφανειακής τροποποίησης των πόρων κρίθηκε χρονοβόρα.

7.4. <u>ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΜΕ ΤΙΣ ΤΡΕΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ</u> <u>ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ</u>

Στον πίνακα 7.25 που ακολουθεί συνοψίζονται οι τρεις μεθοδολογίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν διδακτορικό για τη σύνθεση ροφητών βορικών ανιόντων. Στον πίνακα παρατείθενται τα μειονεκτήματα/πλεονεκτήματα των μεθοδολογιών, οι επιφανειακές ιδιότητες των υλικών που συντέθηκαν και οι ροφητικές τους ιδιότητες (χωρητικότητα ή μέγιστη ποσότητα βορίου που ροφήθηκε).

<u>Μεθοδολο-</u> <u>γία</u>	<u>Υλικά</u>	<u>Πλεονεκτήματα</u>	<u>Μειονεκτήματα</u>	<u>Επιφανεια-</u> κές ιδιότητες	<u>Ροφητικές</u> Ιδιότητες ως προς Β
1. απλος εγκλεισμός συμπλεκτι- κών μορίων σε πυριτικό υλικό	ΤΕΟS ήΤΜΟS/ ΡΤΜΟS με κυτταρίνη, δεξτράνη, δεξτρίνη, Ν-μεθυλο-D- γλυκαμίνη, D-μανιτόλη	- απλή μεθοδολογία σύνθεσης με εμπορικά αντιδραστήρια - ρύθμιση επιφανειακών ιδιοτήτων με χρήση του ΡΤΜΟS -καλές επιφανειακές ιδιότητες	-πιθανή απομάκρυνση των συμπλεκτικών μορίων στο διάλυμα -πιθανή αλληλεπίδραση των συμπλεκτικών ομάδων βορίου με την πυριτική μήτρα	-ειδική επιφάνεια: ~500 m²/g -όγκος πόρων: ~0.7 cm³/g -πραγματικοι μεσοπόροι (για υλικά TMOS/ PTMOS)	μέγιστη χωρητικότη- τα: ~0.5 mg Β/g υλικού (υλικό ΤΜΟS/ ΡΤΜΟS/ Ν- μεθυλο-D- γλυκαμίνη)
2. Ομοιοπο- λική δέσμευ- ση υποκα- ταστατών στο πυριτικό υλικό					
2(α). Απου- σία βορικών ανιόντων	TEOS ήTMOS/ (PTMOS)/ DPAMS ή DEGAMS	-ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο υλικό	-ανάγκη για σύνθεση υποκαταστατών -απαιτείται προϋδρόλυση του υποκαταστάτη για διάνοιξη των δακτυλίων του - πιθανό κλείσιμο των δακτυλίων του υποκαταστάτη	-ειδική επιφάνεια: 0-500 m²/g -όγκος πόρων: 0.00-0.09 cm³/g (ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες)	μέγιστη ποσότητα βορίου που ροφάται από το υλικό 0.1- 0.2 mg B/g υλικού (για υλικά TMOS/ DPAMS)

<u>Πίνακας 7.25:</u> Σύγκριση μεθοδολογιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση υλικών για ρόφηση βορικών ανιόντων

2(α). Παρου- σία βορικών ανιόντων	TEOS ήTMOS/ DPAMS	-ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο υλικό - αποτρέπεται το κλείσιμο των δακτυλίων του υποκαταστάτη λόγω παρουσίας των βορικών ανιόντων - ροφητικές ομάδες σε κατάλληλη διαμόρφωση για ρόφηση βορικών ανιόντων	-ανάγκη για σύνθεση υποκαταστατών -απαιτείται προϋδρόλυση του υποκαταστάτη για διάνοιξη των δακτυλίων του -δυσκολία απομάκρυνσης βορικών ανιόντων από το υλικό	-	μέγιστη ποσότητα βορίου που ροφάται από το υλικό ~0.2 mg B/g υλικού (για υλικά TMOS/ DPAMS)
2(γ). Παρου- σία μεταβα- ναδικών ανιόντων	TMOS/ DPAMS, DEGAMS, DEPAMS, LGLACTO- NE, LGLAMINE	ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο υλικό - αποτρέπεται το κλείσιμο των δακτυλίων του υποκαταστάτη λόγω παρουσίας των μεταβαναδικών ανιόντων - ροφητικές ομάδες σε κατάλληλη διαμόρφωση για ρόφηση βορικών ανιόντων -εύκολη απομάκρυνση μεταβαναδικών ανιόντων -καλές επιφανειακές ιδιότητες	-ανάγκη για σύνθεση υποκαταστατών -απαιτείται προϋδρόλυση του υποκαταστάτη για διάνοιξη των δακτυλίων του -χρονοβόρα διαδικασία σύνθεσης	-ειδική επιφάνεια: 300-500 m²/g -όγκος πόρων: 0.2- 0.4 cm³/g -πραγματικοί μεσοπόροι (για υλικά TMOS/ DPAMS, DEGAMS, DEPAMS)	<u>μέγιστη</u> <u>χωρητικότη</u> <u>-τα: ~15 mg</u> <u>Β/g υλικού</u> (υλικό ΤΜΟS/ DEPAMS)
 Μεσοπο- ρώδη υλικά 					
3(α) Συμπο- λυμερισμός δομικών σιλανίων με οργανοσι- λάνια	HMS, MCM- 41, SBA-15 (οργανοσιλά- νια: DPAMS, DEPAMS, GPTMS/N- μεθυλο-D-	- σύνθεση υλικών με καθορισμένο και ελεγχόμενο μέγεθος σωματιδίων και πόρων	- δυσκολία για απομάκρυνση της μήτρας από το υλικό με ήπια μεθοδολογία	-ειδική επιφάνεια: 9 m²/g -όγκος πόρων: 0.01 cm³/g (υλικό	μέγιστη χωρητικότη- τα: ~4.5 mg B/g υλικού (υλικό MCM-41 TEOS/DEPA

	γλυκαμίνη)	-ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο υλικό		MCM-41 TEOS/DEPA MS)	MS)
3(α) Εισαγω- γή οργανοσι- λανίων μετά την απομά- κρυνση της μήτρας	MSU-X (οργανοσιλά- νια: LGLA CTONE, DEPAMS, GPTMS/N- μεθυλο-D- γλυκαμίνη)	- σύνθεση υλικών με καθορισμένο και ελεγχόμενο μέγεθος σωματιδίων και πόρων -ομοιοπολική δέσμευση υποκαταστατών στο υλικό -πλήρης απομάκρυνση της μήτρας με πύρωση - καλές επιφανειακές ιδιότητες	-δυσκολία τροποποίησης του υλικού με τον υποκαταστάτη	-ειδική επιφάνεια: 274 m²/g -όγκος πόρων: 0.13 cm³/g (υλικό MSU-X TEOS/ LGLA CTONE)	μέγιστη χωρητικότη- τα: 3-5 mg Β/g υλικού

7.5. <u>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΥΛΙΚΑ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ</u> <u>ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</u>

Τα πιο επιτυχημένα υλικά ήταν αυτά τα οποία συντέθηκαν με τη μεθοδολογία της μοριακής αποτύπωσης (imprinting), όπου κατά τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν τα μεταβαναδικά ανιόντα. Παρόλο που τα υλικά που συντέθηκαν με τους υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS και DEPAMS δίνουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα ως προς τη ρόφηση βορικών ανιόντων, δεν συμβαίνει το ίδιο με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE. Παρά το σημαντικό αριθμό υδροξυομάδων που περιέχουν τα μόρια αυτά, τα υλικά που τα περιέχουν παρουσιάζουν φτωχές ροφητικές ιδιότητες. Θα πρέπει επομένως να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος η χημεία των συμπλόκων των μεταβαναδικών ανιόντων με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE στο διάλυμα και να διερευνηθούν περισσότερο οι συνθήκες σύνθεσης υλικών με τους υποκαταστάτες αυτούς.

Τα υλικά, τα οποία συντίθενται παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων, φαίνεται να έχουν καλύτερες ιδιότητες από αυτά που συντίθενται παρουσία βορικών ανιόντων, πιθανώς λόγω ευκολότερης απομάκρυνσης των μεταβαναδικών ανιόντων μετά τη σύνθεση του υλικού. Παρόλα αυτά θα πρέπει να μελετηθούν περισσότερο τα υλικά που προκύπτουν από μοριακή αποτύπωση (imprinting) με χρήση βορικών ανιόντων
και να διερευνηθούν σε βάθος οι συνθήκες απομάκρυνσης των ιόντων αυτών από τα υλικά. Τα υλικά που συντίθενται με τη μεθοδολογία μοριακής αποτύπωσης (imprinting) με βορικά ανιόντα αναμένεται κανονικά να παρουσιάζουν καλύτερες ροφητικές ιδιότητες, αφού μετα την απομάκρυνση των βορικών θα λαμβάνονται υλικά με διακενά στο μέγεθος του βορικού ανιόντος και προσανατολισμό συμπλεκτικών ομάδων ιδανικό για τη δέσμευση βορικών από διαλύματα.

Όσον αφορά τα μεσοπορώδη υλικά, θα πρέπει να διερευνηθούν περισσότερο τα υλικά τα οποία συντίθενται με τροποποίηση των υλικών μετά την απομάκρυνση της μήτρας, καθώς φαίνεται ότι με αυτό τον τρόπο εισαγωγή στο υλικό των υποκαταστάτών LGLACTONE και DEPAMS, αλλά και του οργανοσιλανίου GPTMS και στη συνέχεια της Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης, οδηγούν σε ικανοποιητικές ροφητικές ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες σύνθεσης ώστε να προκύψουν υλικά με μεγαλύτερους πόρους και να εισάγεται μεγαλύτερη ποσότητα τροποποιητικού μορίου στο υλικό.

Μια επιπλέον μεθοδολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ροφητικών υλικών είναι η εξωτερική τροποποίηση μη πορωδών σφαιρικών πυριτικών σωματιδίων με διάφορα μόρια ροφητές βορίου (σχήμα 7.45).





Σαν τέτοια μπορούν να είναι οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν διακτορικό (DPAMS, DEGAMS, DEPAMS, LGLACTONE και LGLAMINE) καθώς και το οργανοσιλάνιο GPTMS το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τη Ν-μεθυλο-Dγλυκαμίνη. Τα πυριτικά σωματίδια μπορούν να παραχθούν είτε με τις μεθοδολογίες σύνθεσης που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 2.1.4 για σύνθεση σφαιρικών πυριτικών σωματιδίων (με βελτιστοποίηση των συνθηκών ώστε να ληφθούν σωματίδια μεγέθους >10 μm), είτε με δημιουργία πυριτικού επιστρώματος σε βιομηχανικά πυριτικά σφαιρίδια συγκεκριμένου μεγέθους. Η μεθοδολογία αυτή αναμένεται να παρέχει σωματίδια ομοιόμορφου μεγέθους και επιπλέον δεν θα παρουσιάζεται το πρόβλημα του πιθανού εγκλωβισμού των συμπλεκτικών ομάδων του υποκαταστάτη στο πυριτικό υλικό, όπως συμβαίνει στις περιπτωσεις συμπολυμερισμού δομικών σιλανίων με οργανοσιλάνια, είτε της δυσκολίας διάχυσης στους πόρους του υλικού καθώς οι συμπλεκτικές ομάδες θα βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου.

Μια παράμετρος που δεν έχει μελετηθεί στα υλικά τα οποία συντέθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η ανάκτησή τους με απομάκρυνση των βορικών ανιόντων και η απώλεια χωρητικότητας σε βορικά ανιόντα μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης και ανάκτησης. Μια τέτοια μελέτη είναι αναγκαία για την περαιτέρω εφαρμογή οποιουδήποτε υλικού σε βιομηχανική κλίμακα.

Αναγκαία προϋπόθεση για την εφαρμογή του υλικού στη βιομηχανία είναι η εύκολη, φθηνή και επαναλήψιμη σύνθεση του υλικού σε μεγάλες ποσότητες. Παρόλο που όλα τα υλικά τα οποία συντέθηκαν είχαν επαναλήψιμες ροφητικές και επιφανειακές ιδιότητες σε μικρή εργαστηριακή κλίμακα, δεν έγιναν προσπάθειες σύνθεσης υλικών σε μεγάλη κλίμακα.

Τέλος τα υλικά θα πρέπει να μελετηθούν σε στήλη ρόφησης για να μετρηθεί η ικανότητά τους για απομάκρυνση των βορικών ανιόντων καθώς το υδατικό διάλυμα διαχέεται ανάμεσα στα σωματίδια της στήλης. Για να είναι εφικτή η χρήση των παρόντων υλικών σε χρωματογραφικές στήλες, θα πρέπει να μελετηθεί η μορφολογία τους (αφού απαιτούνται σφαιρικά σωματίδια) και το μέγεθος τους (τα σωματίδια πρέπει έχουν ομοιόμορφο μέγεθος >10 μm, ώστε να γίνεται καλό πακετάρισμα στη στήλη και να μην απαιτούνται πολύ υψηλές πιέσεις για να διέλθει το υδατικό διάλυμα από τη στήλη). Η μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματίδίων μπορεί να γίνει με χρήση της μικροσκοπίας SEM. Στην περίπτωση μη ικανοποιητικού μεγέθους και μορφολογίας των σωματιδίων πρέπει να μελετηθούν ενελλακτικές τεχνολογίες σύνθεσης όπως η τεχνική spray-drying, από την οποία λαμβάνονται σωματίδια ομοιόμορφου και ελεγχόμενου μεγέθους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8. <u>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ</u> <u>ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ ΣΕ</u> <u>ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</u>

8.1. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Η απομάκρυνση του ΑΟΤ από τα σωματίδια μετά τη σύνθεσή τους στα μικρογαλακτώματα είναι απαραίτητο βήμα, ώστε αυτά να μπορέσουν να εισαχθούν στη συνέχεια στο πυριτικό υλικό. Η μελέτη της απομάκρυνσης του ΑΟΤ έγινε με λήψη των φασμάτων FTIR των σωματιδίων πριν και μετά την επεξεργασία τους με οργανικό διαλύτη. (Η ταυτοποίηση των κορυφών στα φάσματα FTIR έγινε όπως αναφέρεται στο Κεφαλάιο 5.1.1). Για όλα τα σωματίδια μελετήθηκε επίσης η διατήρηση του μεγέθους τους με την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, καθώς επίσης και η ομοιόμορφη διασπορά τους σε αυτό. Η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των σωματιδίων μελετήθηκε με λήψη των περιθλασογραμμάτων, πριν και μετά την εισαγωγή τους στο υλικό.

Μια άλλη ένδειξη για το μέγεθος των σωματιδίων λαμβάνεται από τη μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων (φάσματα απορρόφησης και φθορισμού, μικροσκόπιο φθορισμού) πριν και μετά την εισαγωγή στο υλικό. Η μη-μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των σωματιδίων (φάσματα φθορισμού) μετά την εισαγωγή τους στο υλικό είναι μια ένδειξη ότι τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται κατά τη διασπορά τους μέσα σε αυτό. Τα φάσματα απορρόφησης λαμβάνονται για τα αρχικά σωματίδια στο διάλυμα πριν και μετά την προσθήκη του σταθεροποιητικού μορίου. Τα εν λόγω

τιμές του ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων (E(R)), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5. Ακολούθως με τη βοήθεια της σχέσης 4.5 μπορεί να υπολογιστεί η ακτίνα R των σωματιδίων, γνωρίζοντας το ενεργειακό χάσμα για τα σωματίδια (E_g), καθώς επίσης και τις ανηγμένες μάζες ηλεκτρονίου (m_e^{*}) και οπής (m_h^{*}) (Κεφάλαιο 4.2).

Τα αρχικά σωματίδια καθώς επίσης και τα σωματίδια μετά την εισαγωγή τους στο υλικό μελετήθηκαν σε κάποιες περιπτώσεις με χρήση της μικροσκοπίας HRTEM. Με την εν λόγω μέθοδο διερευνήθηκε η ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό και μετρήθηκε το μέσο μέγεθος και οι μέσες αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων μετά την εισαγωγή τους στο υλικό. Το σφάλμα που δίνεται σε όλες τις περιπτώσεις έχει υπολογιστεί προσεγγιστικά.

8.2. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΜΟΡΦΟΥ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Η μελέτη του φθορισμού των νανοσωματιδίων ημιαγωγών μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό περιπλέκεται λόγω του φθορισμού του ίδιου του άμορφου πυριτικού πλέγματος, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις τα σωματίδια δεν φθορίζουν και παρατηρείται φθορισμός που οφείλεται μόνο στην πυρίτια. Είναι επομένως ανάγκη να εξεταστούν αρχικά οι ιδιότητες φθορισμού του άμορφου πυριτικού πλέγματος.

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4.2.8 ο φθορισμός του πυριτικού πλέγματος, οφείλεται σε επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής σε διάφορες ατέλειες, που δημιουργούνται από τον μη πλήρη πολυμερισμό του πυριτικού πλέγματος (SiO₂). Ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης μπορεί να παρατηρηθεί φθορισμός σε διαφορετικό μήκος κύματος, που οφείλεται σε διαφορετική ατέλεια του πυριτικού πλέγματος. Στο σχήμα 8.1 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού από πυριτικό υλικό, το οποίο συντέθηκε με πολυμερισμό του TMOS με ανάλογες συνθήκες, όπως αυτές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εισαγωγή των νανοσωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα.

Στο σχήματα 8.1 (α) και (β) παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού του πυριτικού υλικού σε μήκη κύματος διέγερσης 280-350 nm, ενώ στο σχήμα 8.1 (γ) παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού για μήκη κύματος διέγερσης 530-570 nm. Σε ενδιάμεσα μήκη κύματος διέγερσης δεν παρατηρείται φθορισμός του πυριτικού υλικού. Με διέγερση στα 280-340 nm το πυριτικό πλέγμα, δίνει κορυφή φθορισμού στα ~550 nm που οφείλεται, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.2.8, σε μεταπτώσεις σε οπές οξυγόνου οι οποίες δημιουργούνται από μη συμπληρωμένους δεσμούς =Si [*Chang et al (2001), Glinka et al (2000)*]. Για διέγερση

στα 350 nm ο φθορισμός μετακινείται σε λίγο χαμηλότερα μήκη κύματος ~ 520 nm, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι αλλάζει το κέντρο φθορισμού. Ο φθορισμός αυτός ίσως οφείλεται στις περόξο ρίζες (≡Si-O₂). Γενικά πρέπει να παρατηρηθεί η πολυπλοκότητα του φάσματος φθορισμού για διέγερση στα 320-350 nm. Παρατηρούνται πολλές διαφορετικές ταινίες εκπομπής άρα τα υλικά αυτά περιέχουν πολλές διαφορετικές ατέλειες με κοντινές ενεργειακές στάθμες.



Σχήμα 8.1: (α), (β), (γ) Φάσματα φθορισμού άμορφου πυριτικού πλέγματος σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (δ) Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού άμορφου πυριτικού πλέγματος (filter set 02 488002-0000, λex(max) =350 nm)

Στο σχήμα 8.1 (δ) παρουσιάζεται φωτογραφία του πυριτικού υλικού που λήφθηκε σε μικροσκόπιο φθορισμού (filter set 02 488002-0000, λex(max) =350 nm). Ο πολύ ασθενής φθορισμός που διακρίνεται στην εικόνα είναι κυανός, σε συμφωνία με την κορυφή που φαίνεται στο σχήμα 8.1 (β) για το φάσμα φθορισμού σε λex=350 nm (λmax=520 nm). Κατά τη διέγερση του πυριτικού υλικού σε μήκη κύματος 530-570 nm, παρατηρείται φθορισμός στα ~770 nm, ο οποίος οφείλεται είτε σε ατέλειες μη συμπληρωμένων δεσμών οξυγόνου (=Si-O) (που προκύπτουν από διάσπαση είτε του δεσμού =Si-O-O-Si= [Shen et al (2002), Gimon-Kinsel et

al (1998)]), είτε από μεταπτώσεις από διάκενα οξυγόνου. Οι ατέλειες αυτές βρίσκονται πιο βαθιά στο ενεργειακό χάσμα γι' αυτό δίνουν φθορισμό σε μήκη κύματος >700 nm [*Glinka et al (2002)*].

8.3. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ

Έχει γίνει σύνθεση νανοσωματιδίων σουλφιδίων CdS, PbS και ZnS, με τον τρόπο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.2.3.1, και έχουν μελετηθεί οι ιδιότητές τους πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό.

8.3.1. Νανοσωματιδια CdS

Στο σχήμα 8.2 φαίνονται τα φάσματα FTIR των σωματιδίων CdS αμέσως μετά τη φυγοκέντρισή τους (πριν τον καθαρισμό τους από το ΑΟΤ) και μετά την επεξεργασία τους με εξάνιο (μετά τον καθαρισμό τους από το ΑΟΤ). Πάνω στα φάσματα σημειώνεται η προέλευση των κυριότερων κορυφών που εμφανίζονται. Στο φάσμα των αρχικών σωματιδίων (πριν τον καθαρισμό τους από το ΑΟΤ, πράσινη γραμμή στο σχήμα 8.2) εμφανίζονται πολλές κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις των δεσμών του ΑΟΤ, με πιο χαρακτηριστικές τις δονήσεις τάσης του δεσμού C=O στα 1736 cm⁻¹ και του δεσμου S=O στα 1241 cm⁻¹. Η δεύτερη κορυφή αλληλεπικαλύπτεται με τη δόνηση σείσης του CH2 που βρίσκεται δίπλα από S. Επιπλέον στο φάσμα υπάρχουν και άλλες χαρακτηριστικές κορυφές, όπως δονήσεις που αφορούν τους δεσμούς C-H και δονήσεις που αφορούν τους δεσμούς SiO-C, Si-C, αλλά και τους δεσμούς Si-O-Si και Si-OH, κάτι που υποδεικνύει ότι ένα ποσοστό των πυριτίκων όμαδων του υποκαταστάτη είναι πιθανό να έχει πολυμεριστεί σχηματίζοντας πυριτικά στρώματα γύρω από τα σωματίδια. Στα 691 cm⁻¹ εμφανίζεται μια μικρή κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C-S. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι στα 2550-2600 cm⁻¹ δεν εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού S-H, κάτι που υποδεικνύει ότι στο λαμβανόμενο προϊόν δεν υπάρχει ελεύθερος υποκαταστάτης MPTMS.

Μετά τον καθαρισμό των σωματιδίων το φάσμα γίνεται απλούστερο (καφέ γραμμή στο σχήμα 8.2), καθώς οι κορυφές οι οποίες οφείλονται αποκλειστικά στις δονήσεις των δεσμών του ΑΟΤ εξαφανίζονται, ενώ πολλές κορυφές μειώνονται σε ένταση (π.χ. οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών C-H). Για παράδειγμα, η δόνηση τάσης του δεσμού C=O εξαφανίζεται, ενώ η δόνηση τάσης του δεσμού S=O μειώνεται σημαντικά σε ένταση. Η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση σείσης του CH₂

που βρίσκεται δίπλα από S, καθώς επίσης και η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-S εξακολουθούν να υπάρχουν και υποδεικνύουν την ύπαρξη του υποκαταστάτη γύρω από τα σωματίδια μετά τον καθαρισμό τους.



Σχήμα 8.2: Φάσματα FTIR σωματιδίων CdS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την επεξεργασία τους με εξάνιο (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση σείσης (ω))

Στο σχήμα 8.3 φαίνονται τα περιθλασογράμματα των σωματιδίων CdS πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Τόσο πριν, όσο και μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό, οι κορυφές είναι αρκετά ευρείες, άρα τα σωματίδια είναι πολύ μικρά.



<u>Σχήμα 8.3:</u> Περιθλασογράμματα σωματιδίων CdS πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό

Η διάμετρος των σωματιδίων, πριν και μετά την εισαγωγή στο υλικό, βρέθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer ίση με 3.1±0.1 nm και 3.6±0.1 nm αντίστοιχα. Αυτό αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι το MPTMS είναι καλός σταθεροποιητής για τα σωματίδια CdS, με αποτέλεσμα αυτά να μην συσσωματώνονται κατά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο υλικό εμφανίζεται

στο περιθλασόγραμμα μια ευρεία κορυφή σε γωνίες 2θ από 20-30°, η οποία οφείλεται στην άμορφη πυριτια (δεν φαίνεται στο φάσμα). Για το λόγο αυτό μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό το περιθλασόγραμμα λήφθηκε σε γωνίες 2θ>30 (πράσινη γραμμή στο σχήμα 8.3). Οι κορυφές στις γωνίες 2θ 28° και 47°, οι οποίες εμφανίζονται στο περιθλασόγραμμα των σωματιδίων πριν την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό (καφέ γραμμή στο σχήμα 8.3), έχουν ταυτοποιηθεί ως οι (101) και (103) της εξαγωνικής κρυσταλλικής φάσης του βουρτσίτη [αριθμός PDF 06-0314}, που μαζί με την κυβική, είναι η πιο σταθερή δομή για το CdS [*Malik* et al (2001), Diaz et al (1999)].

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων CdS μελετήθηκαν με λήψη των φασμάτων απορρόφησης (Uv-vis) και φθορισμού τους. Στο σχήμα 8.4 φαίνονται φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων CdS, τα οποία λήφθηκαν στο διάλυμα πριν από την απομόνωση των σωματιδίων.



Σχήμα 8.4: Φάσματα απορρόφησης σωματιδίων CdS στο διάλυμα σε διάφορους χρόνους ανάδευσης πριν και μετά την προσθήκη του MPTMS (Τα φάσματα είναι κατάλληλα μετατοπισμένα ώστε να μην συμπίπτουν το ένα με το άλλο). Στο ένθετο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα (Ahv)²=f(hv) για το φάσμα των 2 hr (κυανή γραμμή), ενώ το E(R) εντοπίζεται με τη βοήθεια της εφαπτόμενης διακεκομμένης γραμμής(E(R)=2.9 eV, R=2.3 nm)

Στα φάσματα αυτά εμφανίζεται ένας ώμος απορρόφησης στα ~380 nm, ο οποίος οφείλεται στο κβαντικό μέγεθος των σωματιδίων CdS [*Chestnoy et al (1986), Hirai et al (1994)*] (Κεφάλαιο 4.2.4). Τα φάσματα αυτά έχουν μετατραπεί σε διαγράμματα (Ahv)²=*f*(hv) (στο ένθετο του σχήματος 8.4, φαίνεται το φάσμα για 2 hr και στο σχήμα E1 του Παραρτήματος Ε φαίνονται τα φάσματα για 30 min και 1 hr). Από τα διαγράμματα αυτά, με τη βοήθεια της σχέσης 4.5 μπορεί να υπολογιστεί η ακτίνα R των σωματιδίων, μέσω υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων

(E(R)=2.91±0.02 eV) γνωρίζοντας το μακροσκοπικό ενεργειακό χάσμα (E_g=2.53 eV) καθώς επίσης και την ανηγμένη μάζα οπής (m_h=0.8) και ηλεκτρονίου (m_e=0.17) για το CdS (πίνακας 4.1 στο Κεφάλαιο 4.2.1) και τη διηλεκτρική σταθερά του CdS (ε_{CdS}=8.9). Έτσι υπολογίστηκε ότι η ακτίνα των σωματιδίων είναι R=2.30±0.05 nm (διάμετρος D= 4.60±0.05 nm), αρκετά κοντά στην ακτίνα που υπολογίστηκε από το φάσμα XRD.

Τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων CdS σταθεροποιημένων με MPTMS λήφθηκαν πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Στο σχήμα 8.5 (α) φαίνονται τα φάσματα φθορισμού των αρχικών σωματιδίων σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης.





Παρατηρούνται δυο κορυφές φθορισμού, που οφείλονται σε επανασύνδεση οπήςηλεκτρονίου από ενεργειακές στάθμες διαφορετικής ενέργειας, οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα στο ενεργειακό χάσμα και λειτουργούν σαν παγίδες (Κεφάλαιο 4.2.4) [Spanhel et al (1987), Chestnoy et al (1986)]. Η πρώτη κορυφή (~550 nm) οφείλεται σε επανασύνδεση από αβαθείς ενεργειακές παγίδες (κοντά στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας), ενώ η δεύτερη (~612 nm) οφείλεται σε επανασύνδεση από βαθιές ενεργειακές παγίδες (μακριά από τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας) (σχήμα 8.5). Τα σωματίδια αυτά μελετήθηκαν και με μικροσκόπιο φθορισμού (filter set 02 488002-0000, λex(max)=350 nm) και παρατηρήθηκε κίτρινος και πορτοκαλι φθορισμός που αντιστοιχούν στην πρώτη και στη δεύτερη κορυφή του φάσματος φθορισμού (σχήμα 8.5 (β)).

Ακολούθως τα σταθεροποιημένα σωματίδια CdS ενσωματώθηκαν σε πυριτικό υλικό και λήφθηκαν ξανά τα φάσματα φθορισμού τους. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το πυριτικό υλικό δεν είναι οπτικά αδρανές, αλλά παρουσιάζει φθορισμό ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης. Ο φθορισμός αυτός εντοπίζεται και στα φάσματα φθορισμού υλικών που περιέχουν σωματίδια CdS, για τα οποία σε κάποια μήκη κύματος διέγερσης (π.χ.350 nm) παρατηρείται μικτός φθορισμός των σωματιδίων CdS αλλά και ο φθορισμός του πυριτικού υλικού.



Σχήμα 8.6: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων CdS σταθεροποιημένων με MPTMS μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (β) Φωτογραφίες από μικροσκόπιο φθορισμού για το υλικό αυτό (filter set 02 488002-0000, λex(max)=350 nm), (γ) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων CdS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις (λex=360 nm))

Σε μήκος κύματος διέγερσης πάνω από 360 nm ο παρατηρούμενος φθορισμός είναι ο ίδιος με το φθορισμό των αρχικών σωματιδίων πριν την εισαγωγή στο πυριτικό υλικό. Στο σχήμα 8.6 (γ) φαίνονται τα φάσματα φθορισμού σε δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις CdS 2.5% και 19.5%, στο πυριτικό υλικό και συγκρίνονται με το φάσμα φθορισμού των αρχικών σωματιδίων σε μήκος κύματος διέγερσης 360 nm. Παρατηρούμε ότι η ένταση του φθορισμού μειώνεται με την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό κάτι που αναμένεται λόγω της αραίωσης των σωματιδίων μέσα στην πυριτική μήτρα. Σημαντικό είναι ότι η μορφή του φάσματος διατηρείται για τα σωματίδια τα οποία βρίσκονται στο πυριτικό υλικό, και αυτό είναι μια ακόμα ένδειξη ότι τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται κατά την εισαγωγή τους στο υλικό.

8.3.2. Νανοσωματιδια PbS

Τα σωματίδια PbS συντέθηκαν σε μικρογαλακτώματα με δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις AOT (0.16 M και 0.24 M), ώστε να ληφθούν σωματίδια διαφορετικού μεγέθους. Με αύξηση της συγκέντρωσης του AOT και διατηρώντας σταθερό το λόγο R=[moles vερού]/[moles AOT] σχηματίζονται περισσότερα μικύλια στο διάλυμα με αποτέλεσμα να συντίθενται τελικά μικρότερα σωματίδια PbS (Κεφάλαιο 4.4.3). Όπως και στην περίπτωση των σωματιδίων CdS, η επιβεβαίωση της απομάκρυνσης του AOT από τα σωματίδια PbS που σταθεροποιούνται με MPTMS έγινε με λήψη των φασμάτων FTIR. Στο Παράρτημα Ε φαίνονται τα φάσματα FTIR των σωματιδίων PbS που είναι σταθεροποιημένα με MPTMS πριν και μετά την απομάκρυνση του AOT (σχήμα E2).

Στο σχήμα 8.7 φαίνονται τα περιθλασογράμματα των σωματιδίων PbS σταθεροποιημένών με MPTMS, που συντίθενται στα μικρογαλακτώματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις AOT (0.16 M σωματίδια Ι, 0.24 M σωματίδια ΙΙ), πριν και μετά τον εγκλεισμό τους σε πυριτικό υλικό. Μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο υλικό εμφανίζεται στο περιθλασόγραμμα XRD μια ευρεία κορυφή σε γωνίες 2θ από 20-30°, η οποία οφείλεται στην άμορφη πυριτια (δεν φαίνεται στο φάσμα). Όπως και στην περίπτωση των σωματιδίων CdS, μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό, το περιθλασόγραμμα λήφθηκε σε γωνίες 2θ>30 (πράσινες γραμμές στο σχήμα 8.7). Για τα σωματίδια Ι και ΙΙ οι κορυφές στα περιθλασογράμματα είναι ευρείες, κάτι το οποίο δείχνει ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι στην περιοχή των

Τα σωματίδια PbS I σταθεροποιημένα με MPTMS έχουν διάμετρο 4.8±0.3 nm, ενώ μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό η διάμετρός τους έχει υπολογιστεί ίση με 5.2±0.3 nm. Τα σωματίδια PbS II σταθεροποιημένα με MPTMS είναι μικρότερα και

έχουν διάμετρο 3.7±0.3 nm, ενώ με την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό η διάμετρός τους έχει βρεθεί ίση με 4.6±0.3 nm. Και στις δυο περιπτώσεις το μέγεθος των σωματιδίων δεν αλλάζει σημαντικά μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Αυτό υποδεικνύει ότι το MPTMS είναι καλός σταθεροποιητής για τα σωματίδια PbS και έτσι δεν επέρχεται σημαντική συσσωμάτωση κατά την ενσωμάτωση των σωματιδίων στο υλικό. Οι κορυφές, οι οποίες εμφανίζονται στα περιθλασογράμματα, έχουν ταυτοποιηθεί σαν κορυφές από την κυβική κρυσταλλική φάση του γαληνίτη [αριθμός PDF 05-0592] που είναι η πιο σταθερή δομή για το PbS [*Gao et al (2001), Martucci et al (2004)*].



Σχήμα 8.7: Περιθλασογράμματα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Τα σωματίδια συντίθενται σε μικρογαλακτώματα με συγκεντρώσεις AOT: **(α)** 0.16 M (σωματίδια I) και **(β)** 0.24 M (σωματίδια II)

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων PbS, μελετήθηκαν για τα σωματίδια ΙΙ με λήψη των φασμάτων απορρόφησης και φθορισμού τους. Ο PbS παρουσιάζει συχνά φθορισμό στο εγγύς υπέρυθρο [*Martucci et al (2004), Sashchiuk et al (2002), Levina*

et al (2005)], ενώ φθορισμός στο ορατό παρουσιάζεται για μικρότερα σωματίδια PbS [Lifshitz et al (1999), Chen et al (2000)] (Κεφάλαιο 4.2.5). Από τα δυο είδη σωματιδίων PbS (Ι και ΙΙ) που συντέθηκαν, στα μικρότερα σωματίδια (ΙΙ) υπήρχαν πιο πολλές πιθανότητες να παρατηρηθεί φθορισμός στο ορατό.

Στο σχήμα 8.8 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων PbS II στο διάλυμα σε διάφορους χρόνους πριν και μετά την προσθήκη του σταθεροποιητικού μορίου. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται ένας ώμος απορρόφησης στα ~540 nm ο οποίος υποδεικνύει ότι σχηματίζονται κβαντικού μεγέθους σωματίδια PbS [*Martucci et al (2004), Patel et al (2000)*]. Τα φασμάτα απορρόφησης μετατράπηκαν σε διαγράμματα (Ahv)²=*f*(hv) (στο ένθετο του σχήματος 8.8, φαίνεται το φάσμα για 30 min και στο σχήμα E3 του Παράρτηματος Ε φαίνονται τα φάσματα για 0 min, 1 hr, 2 hr και 2 hr μετά την προσθήκη του MPTMS).



Σχήμα 8.8: Φάσματα απορρόφησης σωματιδίων PbS . Τα φάσματα λήφθηκαν στο διάλυμα σε διάφορους χρόνους ανάδευσης (Τα φάσματα είναι μετατοπισμένα ώστε να μην συμπίπτουν). Στο ένθετο σχήμα φαίνεται το διάγραμμα (Ahv)²=f(hv) για το φάσμα των 30 min ενώ το E(R) εντοπίζεται με τη διακεκομμένη εφαπτόμενη γραμμή (E(R)=1.76 eV, R=2.27 nm)

Τα σωματίδια έχουν την κυβική κρυσταλλική φάση του γαληνίτη, η οποία χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες τιμές ιδιοτήτων: E_g =0.37 eV, m_h =0.1 και m_e =0.1 (πίνακας 41 στο Κεφάλαιο 42.1) και ϵ_{PbS} =17.9. Από τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων E(R)=1.75±0.05 eV και ακολούθως με χρήση της σχέσης 4.5 υπολογίστηκε η ακτίνα R των σωματιδίων. Αυτή ισούται με 2.30±0.05 nm, (D=4.60±0.05 nm), σε συμφωνία με τον υπολογισμό από το φάσμα XRD.

Τα σωματίδια PbS δεν παρουσιάζουν ιδιότητες φθορισμού, στην περιοχή του ορατού (μέχρι 900 nm), με διέγερση στα 540-580 nm, που είναι η περιοχή στην οποία παρατηρείται απορρόφηση. Οι παρατηρούμενες κορυφές των αρχικών σωματιδίων PbS είναι οι ίδιες με εκείνες των υλικών στην παρουσιά ή στην απουσία των σωματιδίων PbS στο πυριτικό πλέγμα. Ο φθορισμός που παρατηρείται στα αρχικά σωματίδια PbS (πριν εισαχθούν στο πυριτικό υλικό) οφείλεται στον μερικό πολυμερισμό του σταθεροποιητή MPTMS γύρω από τα σωματίδια για τη δημιουργία στρώματος πυρίτιας γύρω από αυτά. Ο φθορισμός που παρατηρείται στα πυριτικά υλικά που περιέχουν σωματίδια PbS οφείλεται στο οξείδιο του πυριτικά το σχήματα Ε4 και Ε5 του Παραρτήματος Ε παρατίθενται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων PbS σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό πλέγμα, όπου φαίνεται ότι η μορφή των φασμάτων είναι η ίδια με αυτή των φασμάτων φθορισμού της πυρίτιας.

Ένδειξη ότι ο φθορισμός των αρχικών σωματιδίων PbS οφείλεται στο προστατευτικό στρώμα της πυρίτιας, αποτελεί το γεγονός ότι σωματίδια, τα οποία συντέθηκαν με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας σταθεροποιητικού μορίου MPTMS στο μικρογαλάκτωμα, παρουσιάζουν ισχυρότερο φθορισμό από σωματίδια που παρασκευάστηκαν με λιγότερο σταθεροποιητικό μόριο, ενώ με εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό πλέγμα παρατηρείται ενίσχυση του φθορισμού (σχήμα 8.9).



Σχήμα 8.9: Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS τα οποία σταθεροποιήθηκαν με διαφορετική ποσότητα MPTMS πριν και μετά την εισαγωγή τους σε πυριτικό υλικό σε λex = 550 nm (στο σχήμα φαίνεται επίσης το φάσμα φθορισμού του πυριτικού υλικού)

8.3.3. <u>Νανοσωματιδια ZnS</u>

Η μελέτη της απομάκρυνσης του ΑΟΤ από τα σταθεροποιημένα με MPTMS σωματίδια ZnS έγινε με λήψη των φασμάτων FTIR, όπως στην περίπτωση των

σωματιδίων CdS και PbS που περιγράφτηκε προηγουμένως. Στο σχήμα E6 του Παραρτήματος E φαίνονται τα φάσματα FTIR σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την απομάκρυνση του AOT.

Στο περιθλασόγραμμα των αρχικών σωματιδίων ZnS υπήρχε μεγάλη αλληλεπικάλυψη των κορυφών, που οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων. Δεν ήταν έτσι δυνατός ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των σωματιδίων από το φάσμα αυτό (το περιθλασόγραμμα των σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με ΜΡΤΜS φαίνεται στο σχήμα Ε7 του Παραρτήματος Ε). Μια πρώτη ένδειξη για το μέγεθος των σωματιδίων λήφθηκε με μετατροπή των φασμάτων απορρόφησης (Uvvis) των σωματιδίων στο διάλυμα (σχήμα 8.10) σε διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) (στο ένθετο του σχήματος 8.10, φαίνεται το φάσμα για 30 min και στο σχήμα Ε8 του Παραρτήματος Ε φαίνονται τα φάσματα για 1 hr και 2 hr ανάδευσης).





Από τα διαγράμματα αυτά, υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων $E(R)=3.93\pm0.01 \text{ eV}$ και ακολούθως με τη χρήση της σχέσης 4.5, υπολογίστηκε ότι η ακτίνα (R) των σωματιδίων ισούται με 1.77±0.02 nm. Για τον υπολογισμό θεωρήθηκε ότι τα σωματίδια έχουν την κυβική δομή του σφαλερίτη, αφού αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία σαν η πιο σταθερή δομή για το ZnS [*Zhang et al (2004) (B), Chen et al (1997) (B)*]. Για τη δομή του σφαλερίτη έχουν βρεθεί οι ακόλουθες τιμές ιδιοτήτων: $E_g=3.6 \text{ eV}$, m_h=0.57 και m_e=0.39 (πίνακας 4.1 στο Κεφάλαιο 4.2.1) και ε_{ZnS}=8.3, οι

οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ακτίνας των σωματιδίων από τη σχέση 4.5.

Τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων ZnS λήφθηκαν πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Τα σωματίδια ZnS, πριν την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, εμφανίζουν μια κορυφή φθορισμού στα ~427 nm η οποία αντιστοιχεί στην κυανή περιοχή του φάσματος (σχήμα 8.11 (α)) και είναι αυτή η οποία αναμένεται, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.2.4, για το φθορισμό νανοσωματιδίων ZnS. Τα σωματίδια ZnS μελετήθηκαν επιπλέον και με μικροσκόπιο φθορισμού όπου παρατηρείται επίσης κυανός φθορισμός (σχήμα 8.11 (β)).



Σχήμα 8.11: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (β) Φωτογραφίες από μικροσκόπιο φθορισμού για τα σωματίδια αυτά (filter set 02 488002-0000, λex(max)=350 nm)

Μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό, η κορυφή που οφείλεται στα σωματίδια ZnS μειώνεται σε ένταση. Αυτό οφείλεται, όπως και στην περίπτωση των σωματιδίων CdS, σε αραίωση τους μέσα στην πυρίτια. Η κορυφή στα 427 nm διατηρείται για τα σωματίδια ZnS στο πυριτικό υλικό, που είναι μια ένδειξη ότι τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται με την εισαγωγή τους στην πυρίτια. Στα φάσματα φθορισμού εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 540-550 nm, που οφείλεται σε φθορισμό του πυριτικού υλικού. Στο μικροσκόπιο φθορισμού παρατηρείται ταυτόχρονα κυανός και πορτοκαλί φθορισμός που αντιστοιχούν στην πρώτη και δεύτερη κορυφή του φάσματος φθορισμού των σωματιδίων ZnS στο πυριτικό υλικό (σχήμα 8.12 (α) και (β)).





8.4. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Επεκτείνοντας τη γενική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σουλφιδίων, έχει γίνει σύνθεση σωματιδίων οξειδίων TiO₂ και ZnO σε μικρογαλακτώματα και σαν σταθεροποιητής χρησιμοποιήθηκε το 1,2-δις(τριμεθοξυσιλυλ)αιθάνιο (BTME, (CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(OCH₃)₃) με τον τρόπο που περιγράφηκε στα Κεφάλαια 6.2.3.2.1 και 6.2.3.2.2 αντίστοιχα.

8.4.1. <u>Νανοσωματιδια ΤίΟ</u>2

Στο σχήμα 8.13 φαίνονται τα φάσματα FTIR των σωματιδίων TiO₂ πριν και μετά την επεξεργασία τους με μίγμα μεθανόλης/χλωροφορμίου (MeOH/CHCl₃) ώστε να απομακρυνθεί το AOT. Στο φάσμα των αρχικών σωματιδίων (πριν την απομάκρυνση του AOT, πράσινη γραμμή στο σχήμα 8.13) εμφανίζονται οι κορυφές του AOT που αναφέρθηκαν και στην περίπτωση των σουλφιδίων. Επιπλέον εμφανίζονται κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης του δεσμού Ti-O-Si στα 900 cm⁻¹ και στην ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Ti-O-Ti στα 440 cm⁻¹. Η κορυφή στα 900 cm⁻¹ μπορεί να οφείλεται και στη δόνηση τάσης του δεσμού Si-OH ή του δεσμού Si-C, αφού και οι δυο αυτές κορυφές εμφανίζονται σε αυτή την περιοχή. Οι κορυφές αυτές πιστοποιούν τη σύνθεση των σωματιδίων TiO₂ (κορυφή Ti-O-Ti), καθώς επίσης και τη σταθεροποίης;h τους με τον υποκαταστάτη BTME (κορυφή Ti-O-Si). Επιπλέον,

στο φάσμα εμφανίζεται μια κορυφή στα 1048 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού SiO-C ή στη δόνηση ασύμμετρης έκτασης του δεσμού Si-O-Si, και μια μικρής έντασης κορυφή στα 1156 cm⁻¹, που αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση παραμόρφωσης CH₂ του δεσμού Si-CH₂.

Μετά τον καθαρισμό των σωματιδίων και την απομάκρυνση του ΑΟΤ, στο φάσμα των σωματιδίων (καφέ γραμμή στο σχήμα 8.13) εμφανίζονται καθαρά οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών των πυριτικών (SiO-C, Si-O-Si, Si-CH₂) και του οξειδίου του τιτανίου (Ti-O-Ti, Ti-O-Si). Επιπλέον παραμένουν κάποιες κορυφές οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών C-H και OH.



Σχήμα 8.13: Φάσματα FTIR σωματιδίων ΤίΟ₂ σταθεροποιημένων με BTME πριν και μετά την επεξεργασία τους με MeOH/CHCl₃ (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση σείσης (ω), δόνηση παραμόρφωσης (s))

Στο σχήμα 8.14 φαίνονται εικόνες από μικροσκόπιο HRTEM των αρχικών σωματιδίων TiO₂, πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό πλέγμα, καθώς και των πυρωμένων σωματιδίων TiO₂ στους 900 °C. Σε όλες τις περιπτώσεις τα σωματίδια είναι περίπου σφαιρικά (αυτό φαίνεται καλύτερα για τα πυρωμένα σωματίδια (εικόνες 8.14 (γ και δ)). Τα άμορφα αρχικά σωματίδια έχουν μέγεθος ίσο με 3.5±1 nm, το οποίο φαίνεται να διατηρείται και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό (εικόνα 8.14 (β)). Κατά την πύρωση των σωματιδίων συμβαίνει περιορισμένη συσσωμάτωση και το μέσο μέγεθός τους αυξάνει σε 5±1 nm.

Στο ένθετο των εικόνων 8.14 (α) και (γ) φαίνεται η εικόνα που προκύπτει από την περίθλαση ηλεκτρονίων στα αρχικά και στα πυρωμένα σωματίδια TiO₂. Στα πυρωμένα σωματίδια TiO₂ φαίνονται καθαρά οι ομόκεντροι κύκλοι που οφείλονται στα κρυσταλλικά επίπεδα περίθλασης των σωματιδίων. Για τα αρχικά σωματίδια δεν παρατηρείται καμία ταινία περίθλασης, όπως αναμένεται από τη μη κρυσταλλικά σωματίδια (Κεφάλαιο 5.1.7).



Σχήμα 8.14: Εικόνες από μικροσκόπιο HRTEM των σωματιδίων ΤiO₂: **(α)** Αρχικά σωματίδια TiO₂ (στο ένθετο φαίνεται εικόνα από περίθλαση ηλεκτρονίων), **(β)** Σωματίδια TiO₂ μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό (39% TiO₂), **(γ), (δ)** Πυρωμένα σωματίδια TiO₂ στους 900 °C (στο ένθετο φαίνεται εικόνα από περίθλαση ηλεκτρονίων)

Τα αρχικά σωματίδια TiO₂ που συντέθηκαν ήταν άμορφα και στο φάσμα XRD δίνουν μόνο μια ευρεία κορυφή για 17<2θ<30 που οφείλεται στην άμορφη τιτάνια. Για να αποκτήσουν κρυσταλλικότητα, έγινε την πύρωση των σωματιδίων σε διάφορες θερμοκρασίες από 400 μέχρι 900 °C. Στο σχήμα 8.15, φαίνονται τα περιθλασογράμματα των σωματιδίων μετά από πύρωσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα σωματίδια TiO₂, τα οποία δεν περιέχουν κάποιο σταθεροποιητικό μόριο στην επιφάνειά τους, γίνονται κρυσταλλικά μετά από πύρωση στους 400-500 °C, ενώ στους ~900 °C τα σωματίδια μετατρέπονται πλήρως στην κρυσταλλική φάση

του ρουτιλίου [*Chhabra et al (1995), Jin et al (2002)*]. Στα σταθεροποιημένα με BTME σωματίδια σε θερμοκρασίες <900 °C εμφανίζεται στα περιθλασογράμματα μόνο η κορυφή της άμορφης τιτάνιας, ενώ τα σωματίδια αποκτούν κρυσταλλικότητα μετά από πύρωση στους 900 °C. Στη θερμοκρασία αυτή εμφανίζονται κυρίως κορυφές, που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση της ανατάσης και κάποιες κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου.



Σχήμα 8.15: Περιθλασογράμματα σωματιδίωνΤίΟ₂ μετά από πύρωσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες

Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πυριτικό στρώμα που παραμένει από το σταθεροποιητικό μόριο BTME μετά την πύρωση των σωματιδίων καταστέλλει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στα σωματίδια TiO₂ σε θερμοκρασίες <900 °C και επιπλέον αποτρέπει την πλήρη μετάβαση των σωματιδίων από την κρυσταλλική φάση της ανατάσης στην κρυσταλλική φάση του ρουτιλίου. Κάτι ανάλογο έχει αναφερθεί πρόσφατα από τους Li et al οι οποίοι αναφέρουν τη δημιουργία πυριτικών στρωμάτων γύρω από σωματίδια TiO₂ μέσω συμπολυμερισμού TEOS με Ti(OBuⁿ)₄ [*Li et al (2005)*].

Το μέγεθος των σωματιδίων TiO₂ που υπολογίστηκε από το περιθλασόγραμμα στους 900 °C είναι 4.0±0.5 nm, σε συμφωνία με αυτό που υπολογίστηκε από το HRTEM. Συγκρίνοντας το μέγεθος των σωματιδίων όπως αυτά προκύπτουν από το HRTEM πριν και μετά την πύρωση των σωματιδίων, καθώς και το μέγεθος των πυρωμένων σωματιδίων που προκύπτει από το XRD, παρατηρούμε ότι δεν επέρχεται εκτεταμένη συσσωμάτωση με την πύρωση των σωματιδίων, κάτι το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πυριτικό στρώμα που παραμένει από το σταθεροποιητικό μόριο BTME μετά την πύρωση των σωματιδίων τα προστατεύει και αποτρέπει τη συσσωμάτωσή τους. Σε ανάλογο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και οι Li et al [*Li et al (2005)*].

Στο σχήμα 8.16 φαίνεται το περιθλασόγραμμα των πυρωμένων σωματιδίων TiO₂ στους 900 °C μετά την εισαγωγή τους σε πυριτικό υλικό (9% TiO₂), σε σύγκριση με το φάσμα των πυρωμένων σωματιδίων TiO₂ στους 900 °C πριν αυτά μπουν στο πυριτικό υλικό. Παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα των σωματιδίων διατηρείται με την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, παρόλο που δεν είναι διακριτές όλες οι κορυφές περίθλασης μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Το περιθλασόγραμμα λήφθηκε σε γωνίες 2θ>35°, αφού στην περιοχή 2θ μεταξύ 20 και 30° εμφανίζεται η κορυφή της άμορφης πυρίτιας. Το μέγεθος των σωματιδίων, όπως υπολογίστηκε από το φάσμα αυτό ισούται με 5.0±0.2 nm, άρα τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται με την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Το γεγονός αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι το εξωτερικό πυριτικό στρώμα, που δημιουργείται στα σωματίδια από τον υποκαταστάτη BTME μετά την πύρωσή τους, τα προστατεύει από την συσσωμάτωση.



<u>Σχήμα 8.16</u>: Περιθλασογράμματα πυρωμένων σωματιδίων ΤίΟ₂ στους 900 ⁰C πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων TiO₂ μελετηθήκαν με λήψη των φασμάτων απορρόφησης (UV-vis) (στο διάλυμα σύνθεσης) και φθορισμού (στη στερεά κατάσταση). Στο σχήμα 8.17 φαίνονται τα φάσματα UV-vis σωματιδίων TiO₂ στο διάλυμα σε διάφορους χρόνους ανάδευσης πριν και μετά την προσθήκη του σταθεροποιητικού μορίου BTME. Εμφανίζεται ένας ώμος απορρόφησης στα 290 nm που υποδηλώνει το κβαντικό μέγεθος των σωματιδίων τα οποία σχηματίζονται. Από τα φάσματα αυτά δεν ήταν δυνατό να ληφθούν πληροφορίες για το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων TiO₂ αφού το TiO₂ είναι έμμεσος ημιαγωγός και δεν μπορεί να γίνει

υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος με τον τρόπο που παρουσιάστηκε προηγουμένως για τα σουλφίδια.



Σχήμα 8.17: Φάσματα απορρόφησης UV-vis σωματιδίων ΤiO₂ στο διάλυμα σε διάφορους χρόνους ανάδευσης πριν και μετά την προσθήκη του σταθεροποιητικού μορίου

Τα σωματίδια TiO₂ δεν παρουσιάζουν εύκολα ιδιότητες φθορισμού. Ο φθορισμός που παρατηρείται στην παρούσα εργασία οφείλεται στο οξείδιο του πυριτίου, αφού το φάσμα των σωματιδίων συμπίπτει πρακτικά με φάσματα του πυριτικού υλικού στην απουσία και στην παρουσία σωματιδίων TiO₂. (Στο σχήμα E9 του Παραρτήματος E παρατίθενται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων TiO₂ σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, όπου φαίνεται ότι η μορφή των φασμάτων είναι η ίδια με αυτή των φασμάτων φθορισμού της πυρίτιας). Μια επιπλέον ένδειξη ότι ο φθορισμός οφείλεται στο προστατευτικό στρώμα της πυρίτιας αποτελεί το γεγονός ότι σωματίδια, τα οποία συντέθηκαν με προσθήκη περισσότερου σταθεροποιητικού μορίου BTME, παρουσιάζουν ισχυρότερο φθορισμό από σωματίδια που παρασκευάστηκαν με μικρότερη ποσότητα σταθεροποιητικού μορίου (ενδεικτικά φάσματα φαίνονται στο σχήμα E10 του Παραρτήματος E).

Στο σχήμα 8.18 (α) καταγράφονται τα φάσματα φθορισμού των αρχικών σωματιδίων TiO₂, πυρωμένων σωματιδίων και σύνθετων πυριτικών υλικών που περιέχουν TiO₂ σε λex = 330 nm. Με πύρωση των σωματιδίων παρατηρείται μείωση της έντασης του φθορισμού που οφείλεται σε μείωση των ατελειών της πυρίτιας, πιθανώς λόγω ενίσχυσης του επιφανειακού πολυμερισμού του οξειδίου του πυριτίου. Με την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό παρατηρείται αύξηση της έντασης του φθορισμού, που αποτελεί ένδειξη ότι ο παρατηρούμενος φθορισμός οφείλεται στο οξείδιο του πυριτίου και όχι στα σωματίδια TiO₂. Συγκρίνοντας τα φάσματα του σχήματος 8.18 (α) με αυτά του σχήματος 8.1 (β) που λήφθηκαν για το άμορφο πυριτικό πλέγμα, παρατηρούμε ότι είναι ακριβός τα ίδια, κάτι το οποίο ενισχύει τον ισχυρισμό ότι οφθορισμός που παρατηρείται στα σωματίδια TiO₂ είναι ο φθορισμός του άμορφου πυριτικού στρώματος.

Στο σχήμα 8.18 (β) φαίνεται φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού (filter set 02 488002-0000, λex(max)=350 nm) των πυρωμένων σωματιδίων TiO₂ στους 900 °C. Παρατηρείται κυανός φθορισμός, σε συμφωνία με το φθορισμό που παρουσιάζεται στο πυριτικό υλικό στο ίδιο μήκος κύματος διέγερσης (350 nm).



Σχήμα 8.18: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων ΤίΟ₂ σταθεροποιημένων με BTME (λex =330 nm), (β) Φωτογραφία μικροσκοπίου φθορισμού πυρωμένων σωματιδίων ΤίΟ₂ στους 900 °C σε μήτρα TMOS (filter set 02 488002-0000, λex(max)=350 nm)

8.4.2. <u>Νανοσωματιδια ΖηΟ</u>

Η σύνθεση των σωματιδίων ZnO δεν έγινε κατευθείαν στα μικρογαλακτώματα, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις θειούχων σωματιδίων και οξειδίου του τιτανίου. Αρχικά έγινε σύνθεση πρόδρομων σωματιδίων γλυκερολικού ψευδαργύρου (Zn-gly, C₃H₆O₃Zn) σε μικρογαλακτώματα, στα οποία το νερό αντικαταστάθηκε με γλυκερόλη. Η σύνθεση των πρόδρομων σωματιδίων Zn-gly έγινε παρουσία NaOH, αφού η αντίδραση σύνθεσης των σωματιδίων Zn-gly κάτω από βασικές συνθήκες είναι ταχύτερη παρά κάτω από ουδέτερες και επιπλέον τα σωματίδια Zn-gly αποσυντίθενται σε όξινες συνθήκες [*Fairlie et al (1992)*]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η σύνθεση των σωματιδίων ZnO ή του ZnO(OH)₂ [*Hambley et al (1983), Taylor et al (1985), Fairlie at al (1992)*]. Στην παρούσα εργασία έχει επιτευχθεί η σύνθεση σωματιδίων Zn-gly σε θερμοκρασία 40 °C σε μικρογαλακτώματα. Μετά τη σύνθεση των σωματιδίων Ζn-gly κήνε ποροθήκη σταθεροποιητικού

μορίου BTME. Τόσο τα σταθεροποίημενα με BTME σωματίδια, όσο και τα σωματίδια τα οποία δεν περιέχουν το σταθεροποιητικό μόριο, μελετήθηκαν με τις ίδιες μεθοδολογίες, ώστε να βρεθούν οι τυχόν διαφορές μεταξύ τους που οφείλονται στην παρουσία του σταθεροποιητικού μορίου.

Στο σχήμα 8.19 φαίνονται τα περιθλασογράμματα των σωματιδίων Zn-gly τα οποία συντέθηκαν παρουσία και απουσία του σταθεροποιητικού μορίου BTME, όπου σαν πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ο οξικός ψευδάργυρος. Παρατίθεται επίσης το περιθλασόγραμμα των σωματιδίων Zn-gly παρουσία BTME, όπου σαν πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ο χλωριούχος ψευδάργυρος. Σε όλες τις περιπτώσεις τα διαγράμματα είναι αυτά που αναμένονται για το Zn-gly (αριθμός PDF 23-1975). Τα διαγράμματα στην παρουσία ή απουσία του σταθεροποιητικού μορίου είναι τα ίδια, γεγονός που αποδεικνύει ότι η παρουσία του ΒΤΜΕ δεν επηρεάζει τη δομή των σωματιδίων με οποιοδήποτε τρόπο. Στην περίπτωση χρήσης χλωριούχου ψευδαργύρου οι κορυφές στο περιθλασόγραμμα είναι πιο χαμηλές, άρα φαίνεται ότι η απόδοση σε Zn-gly είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση χρήσης οξικού ψευδαργύρου. Όμως όταν χρησιμοποιείται οξικός ψευδάργυρος σαν πηγή ψευδαργύρου προκύπτουν κάποιες επιπλέον κορυφές στο περιθλασόγραμμα στις 5.8, 12.5, 14.3 και 22.2 °, που πιθανώς οφείλονται στον ενυδατωμένο οξικό ψευδάργυρο (αριθμός PDF 33-1464). Η διάμετρος των σωματιδίων που υπολογίστηκε από το περιθλασόγραμμα είναι 10±2 nm.



Σχήμα 8.19: Περιθλασογράμματα σωματιδίων Zn-gly, τα οποία συντέθηκαν παρουσία και απουσία του σταθεροποιητικού μορίου BTME. Σαν πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε είτε ο οξικός ψευδάργυρος (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O) είτε ο χλωριούχος ψευδάργυρος (ZnCl₂)

Στο σχήμα 8.20 φαίνονται εικόνες από μικροσκόπιο HRTEM των σωματιδίων Zn-gly. Τα σωματίδια που εμφανίζονται είναι μικρά και έχουν ομοιόμορφο μέγεθος (η διάμετρος τους είναι 4±1 nm). Τα σωματίδια δεν είναι σφαιρικά αλλά φυλλόμορφα και εξαγωνικά, και ίσως έτσι εξηγείται η διαφορά του μεγέθους που μετρίεται στη μέθοδο HRTEM με το μέγεθος που υπολογίζεται από την εξίσωση Scherrer, η οποία εφαρμόστηκε θεωρώντας τα σωματίδια σφαιρικά. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι μακροσκοπικοί κρύσταλλοι του Zn-gly έχουν επίμηκες εξαγωνικό σχήμα [*Taylor et al* (1985), *Fairlie at al (1992)*], σε συμφωνία με το σχήμα των νανοσωματιδίων Zn-gly που συντίθενται στα μικρογαλακτώματα, όπως αποδεικνύουν οι φωτογραφίες HRTEM.



Σχήμα 8.20: Φωτογραφίες ΗRTEM σωματιδίων Zn-gly τα οποία έχουν σταθεροποιηθεί με BTME (Στο σχήμα έχουν σχεδιαστεί εξάγωνα που περιγράφουν προσεγγιστικά το σχήμα των εξαγωνικών σωματιδίων)

Στο σχήμα 8.21 φαίνεται το φάσμα FTIR σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME, μετά τον καθαρισμό τους με μίγμα μεθανόλης/χλωροφορμίου, όπου σαν πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ο οξικός ψευδάργυρος.



<u>Σχήμα 8.21</u>: Φάσμα FTIR σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME τα οποία συντέθηκαν με οξικό ψευδάργυρο σαν πηγή ψευδαργύρου (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Εκτός από τις κορυφές στα 3400 και 1650 cm⁻¹ που οφείλονται στις δονήσεις των Ο-Η και τις κορυφές στα 2933, 2880, 2845 και 1460 cm⁻¹ που οφείλονται στις δονήσεις του δεσμού C-H, οι υπόλοιπες κορυφές είναι αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν τις δονήσεις του Zn-gly [*Radoslovich et al (1970)*], με πιο χαρακτηριστικές την κορυφή στα 2580 cm⁻¹, που οφείλεται στη δόνηση μεταξύ δυο ατόμων οξυγόνου, τα οποία συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου και την κορυφή στα 1124 cm⁻¹, που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-OZn. Η κορυφή στα 1240 cm⁻¹ που οφείλεται σε πιθανό υπόλειμμα του AOT (δόνηση S=O), καθώς και η κορυφή στα 1050-1100 cm⁻¹, που οφείλεται στη δόνηση Si-O-Si, δεν είναι διακριτές λόγω αλληλεπικάλυψης με τις κορυφές του Zn-gly.

Στο σχήμα E11 του Παραρτήματος Ε φαίνεται το φάσμα FTIR σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων aμ BTME, μετά TOV καθαρισμό τους зų μίγμα μεθανόλης/χλωροφορμίου, όπου σαν πηγή ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ο χλωριούχος ψευδάργυρος. Οι κορυφές που φαίνονται στο φάσμα είναι οι ίδιες όπως στην περίπτωση του οξικού ψευδαργύρου, όμως στην περίπτωση του οξικού ψευδαργύρου αυτές είναι πιο έντονες. Από το περιθλασόγραμμα και από το φάσμα FTIR συμπεραίνεται ότι η απόδοση σε Zn-gly είναι χαμηλότερη στην περίπτωση του χλωριούχου ψευδαργύρου από ότι στην περίπτωση του οξικού ψευδαργύρου.

Παρόλο που στη βιβλιογραφία δεν έχει αναφερθεί ο φθορισμός των σωματιδίων Zngly, τόσο τα σταθεροποιημένα με BTME σωματίδια Zn-gly, όσο και τα μη σταθεροποιημένα σωματίδια Zn-gly φθορίζουν. Στο σχήμα 8.22 (α) φαίνονται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων Zn-gly σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης και στο σχήμα 8.22 (β) συγκρίνονται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων Zn-gly τα οποία είναι σταθεροποιημένα ή όχι με BTME.

Στο σχήμα E12 του Παραρτήματος Ε φαίνονται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων Zn-gly τα οποία δεν είναι σταθεροποιημένα με BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης. Τα σωματίδια παρουσιάζουν δυο κορυφές φθορισμού, μια ευρεία κορυφή στα ~550 nm (πράσινος φθορισμός) και μια κορυφή χαμηλότερης έντασης στα 400-430 nm (κυανός φθορισμός).

Παρόλο που δεν είναι γνωστό από ποιές μεταπτώσεις προέρχεται ο φθορισμός αυτός (αφού στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει καμία αναφορά), εντούτοις το γεγονός ότι τόσο τα σταθεροποιημένα με BTME, όσο και τα μη σταθεροποίημένα σωματίδια Zn-gly, έχουν το ίδιο φάσμα εκπομπής, είναι ένδειξη ότι ο φθορισμός δεν προέρχεται από ασυμπλήρωτους δεσμούς Zn-O-Si στην επιφάνεια των σωματιδίων και από άλλες επιφανειακές ατέλειες, αλλά μάλλον από τις εσωτερικές ενεργειακές στάθμες των σωματιδίων. Γενικά ο φθορισμός των σωματιδίων Zn-gly αξίζει να διερευνηθεί περισσότερο.



Σχήμα 8.22: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (β) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zn-gly παρουσία και απουσία του σταθεροποιητικού μορίου BTME (λex = 320 nm)

Τα σταθεροποιημένα με BTME σωματίδια Zn-gly συμπολυμερίστηκαν με TMOS ώστε να εισαχθούν σε πυριτικό υλικό. Τόσο με XRD όσο και με HRTEM τα σωματίδια δεν μπορούσαν να ανιχνευθούν, παρόλο που η ποσότητά τους στο υλικό ήταν 33% κατά μάζα. (Η πραγματική ποσότητα του ψευδαργύρου στο υλικό είναι 2-3 φορές μικρότερη αφού τα σωματίδια περιέχουν BTME και το Zn-gly περιέχει 40% κατά μάζα ψευδάργυρο).



<u>Σχήμα 8.23</u>: Φάσμα FTIR σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))

Επιπλέον το φάσμα FTIR (σχήμα 8.23) των υλικών που περιέχουν σωματίδια Zn-gly δεν περιέχει κορυφές που να οφείλονται στο Zn-gly. Οι κορυφές στα 1400 και 1040 cm⁻¹ οφείλονται στη γλυκερόλη και όχι στο Zn-gly [*Radoslovich et al (1970)*]. Η τελευταία αλληλεπικαλύπτεται με την κορυφή δόνησης του Si-O-Si. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανό τα σωματίδια Zn-gly να αποσυντίθενται κατά την εισαγωγή τους στο υλικό.

Η ομοιόμορφη παρουσία του ψευδαργύρου στο υλικό διαπιστώθηκε με μικροσκοπία ΤΕΜ σε συνδιασμό με τη φασματοσκοπία EDXS (σχήμα 8.24), η οποία έγινε σε διάφορα σημεία του υλικού και αποδείχθηκε ότι ο ψευδάργυρος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος.



<u>Σχήμα 8.24</u>: Φάσματα EDXS σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό (Η φωτογραφία πάνω αριστερά λήφθηκε σε μικροσκόπιο TEM και σε αυτή περουσιάζονται οι περιοχές/σημεία στα οποία έγινε η ανάλυση με EDXS)

Για να ληφθούν τα τελικά σωματίδια ZnO έγινε πύρωση του υλικού στους 700 °C. Στο σχήμα 8.25 φαίνονται τα περιθλασογράμματα των σωματιδίων Zn-gly με και χωρίς σταθεροποιητικό μόριο BTME, καθώς και των σωματιδίων Zn-gly με BTME σε πυριτικό υλικό μετά από πύρωσή τους στους 700 °C. Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνονται οι κορυφές, οι οποίες οφείλονται στην εξαγωνική δομή zincite του ZnO [αριθμός PDF 05-0664] [*Lu et al (2000), Zhang et al (2003), Andelman et al (2005)*], αλλά και κάποιες επιπρόσθετες κορυφές, οι οποίες στην παρουσία πυριτικών πιθανό να οφείλονται στη δημιουργία φάσεων $Zn_xSi_yO_z$. Από το περιθλασόγραμμα των σωματιδίων ZnO, μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, υπολογίζεται ότι η διάμετρος των σωματιδίων είναι 14±2 nm.



Σχήμα 8.25: Περιθλασογράμματα σωματιδίων Zn-gly με και χωρίς σταθεροποιητικό μόριο BTME και σωματιδίων Zn-gly με BTME σε πυριτικό υλικό μετά από πύρωση τους στους 700 °C

Στο σχήμα 8.26 φαίνεται φωτογραφία από HRTEM των σωματιδίων ZnO στο πυριτικό υλικό μετά από την πύρωση.



<u>Σχήμα 8.26</u>: Φωτογραφία ΗRTEM σωματιδίων ZnO στο πυριτικό υλικό (Τα σωματίδια φαίνονται πιο μαυρισμένα σε σχέση με το πυριτικό υλικό)

Τα σωματίδια είναι διακριτά μέσα στο υλικό σαν περιοχές μεγαλύτερης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το μέγεθός τους δεν μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια, είναι όμως μικρότερα από 10 nm και είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο υλικό. Αυτό φαίνεται και από τα φάσματα EDXS, στα οποία ο Zn ανιχνεύεται σε όλες τις περιοχές του υλικού όπου έγινε η ανάλυση (σχήμα E13 του Παραρτήματος E). Στο σχήμα 8.27 φαίνεται το φάσμα FTIR των σωματιδίων ZnO μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Εκτός από τις κορυφές των O-H (3450 και 1650 cm⁻¹) και του Si-O-Si (1087 και 800 cm⁻¹), στα 460 cm⁻¹ φαίνεται μια κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του O-Si-O, αλλά και τη δόνηση του δεσμού Zn-O [*Zhang et al (2003), Musić et al (2002)*].





Στο σχήμα 8.28 φαίνεται το φάσμα φθορισμού των πυριτικών υλικών που περιέχουν σωματίδια ZnO σε μήκος κύματος διέγερσης 250 nm. Το φάσμα αυτό συγκρίνεται με το φάσμα των αρχικών σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME, καθώς και με αυτό των σωματιδίων Zn-gly μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό. Παρατηρούμε ότι κατά την εισαγωγή των σωματιδίων Zn-gly στο πυριτικό υλικό ο φθορισμός εξαφανίζεται, κάτι το οποίο υποστηρίζει περαιτέρω τη διάλυση των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό, ενώ με πύρωση εμφανίζεται φθορισμός στα ~400 nm που είναι ο αναμενόμενος για τα νανοσωματίδια ZnO (Κεφάλαιο 4.2.6). Η επιλογή του συγκεκριμένου μήκους κύματος για σύγκριση των φασμάτων φθορισμού έγινε διότι σε αυτό το μήκος κύματος δεν φθορίζει το πυριτικό υλικό.



Σχήμα 8.28: Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME πριν και μετά την εισαγωγή τους σε πυριτικό υλικό και μετά από πύρωση τους για δημιουργία σωματιδίων ZnO

Στο σχήμα 8.29 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού σωματιδίων ZnO σταθεροποιημένων με BTME, τα οποία δεν έχουν εισαχθεί σε πυριτικό υλικό, (σχήμα 8.29 (α)). Για τα σωματίδια αυτά παρατηρείται ο αναμενόμενος για νανοσωματίδια ZnO φθορισμός (κορυφές στα ~400 nm και ~540 nm), ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης.



Σχήμα 8.29: Φάσματα φθορισμού σωματιδίων ZnO σταθεροποιημένων με BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης (λex) Στο σχήμα 8.30 (α) παρατίθενται τα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων ZnO τα οποία έχουν εισαχθεί σε πυριτικό υλικό, καθώς επίσης και φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού (σχήμα 8.30 (β)) για τα σωματίδια αυτά. Όταν τα σωματίδια ZnO εισαχθούν σε πυριτικό πλέγμα τότε διαπιστώνεται ενίσχυση του φθορισμού της πυρίτιας. Παρόλα αυτά εξακολουθεί να υφίσταται και ο φθορισμός των σωματιδίων ZnO, αφού στο μικροσκόπιο φθορισμού παρατηρείται πράσινος και κυανός φθορισμός.





8.5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Τα σωματίδια που συντέθηκαν στην εργασία αυτή σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζουν ασθενή ή καθόλου φθορισμό, ενώ με την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό παρατηρείται φθορισμός και από το πυριτικό υλικό, ο οποίος είναι συγκρίσιμος σε ένταση με το φθορισμό των σωματιδίων. Αυτό σημαίνει ότι η εισαγωγή σε πυριτικό υλικό περισσότερων του ενός είδους σωματίδιων, τα οποία να έχουν οπτικές ιδιότητες σε συνεχόμενα μήκη κύματος, ώστε να προκύψουν υλικά με ρυθμιζόμενο φθορισμό σε πολύ μεγάλες περιοχές μήκους κύματος (cascade effect) (σχήμα 4.1), δεν πρόκειται να αποδώσει τα επιθυμητά αποτελέσματα με τέτοιου τύπου σωματίδια. Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται τα σωματίδια να έχουν ισχυρό φθορισμό σε συνεχόμενα μήκη κύματος, ο οποίος να είναι πολύ ισχυρότερος από το φθορισμό του πυριτικού υλικού.

Η λύση είναι να συντεθούν νανοσωματίδια άλλων ημιαγωγών τα οποία παρουσιάζουν ρυθμιζόμενο φθορισμό σε διάφορα μήκη κύματος, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Τέτοιο υλικό είναι για παράδειγμα το CdTe η κορυφή φθορισμού του οποίου μπορεί να φτάσει μέχρι και 700 nm, [*Poznyak et al (2005), Franzl et al (2004), Gao et al (1998)*]

Αντί να χρησιμοποιηθούν μίγματα από διαφορετικού τύπου νανοσωματίδια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν μίγματα σωματιδίων της ίδιας χημικής φύσης, αλλά διαφορετικών μεγεθών και άρα διαφορετικού μήκους κύματος μέγιστου φθορισμού. Με τέτοια σωματίδια θα μπορούσε να μελετηθεί το πιθανό cascade effect στα πυριτικά υλικά. Σωματίδια CdTe με στενή κατανομή μεγεθών και κατάλληλη παθητικοποίηση της επιφάνειας έχουν και φθορισμό πολύ ισχυρότερο από εκείνο του πυριτικού υλικού.

Μια άλλη επέκταση της εργασίας αυτής αφορά τη σύνθεση και άλλων συμπλόκων γλυκερόλης σε μικρογαλακτώματα, όπως Ti-gly ή Cu-gly ώστε να γίνεται ελεγχόμενη εισαγωγή νανοσωματιδίων οξειδίων TiO₂ ή Cu_xO στο πυριτικό υλικό, με σκοπό τη δημιουργία μιας ενιαίας μεθοδολογίας σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίων σε πυριτικό υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9.1. <u>ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ</u> ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ο στόχος της παρούσας εργασίας όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 1.1. ήταν η σύνθεση υβριδικών πυριτικών τα οποία να περιέχουν τους κατάλληλους υποκαταστάτες ώστε να συμπλοκοποιούν τα βορικά ανιόντα από υδατικά διαλύματα. Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μεθοδολογίες. Τα συμεράσματα τα οποία προκύπτουν από τις μεθοδολογίες αυτές συνοψίζονται πιο κάτω.

9.1.1. <u>Σύνοψη αποτελεσμάτων από τη σύνθεση υβριδικών πυριτικών υλικών</u> <u>για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα</u>

9.1.1.1 Υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων στο πυριτικό υλικό

Έγινε μια προκαταρκτική παραμετρική μελέτη για τον τρόπο με τον οποίο διάφορα σιλάνια και διαλύτες επηρεάζουν τη μορφολογία και το χρόνο πήξης των υλικών, ώστε να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες για τη σύνθεση των υλικών για ρόφηση βορίου. Έγινε σύνθεση υλικών, τόσο στην παρουσία όσο και στην απουσία πολυμερών, τα οποία βρέθηκε ότι επηρεάζουν τη μορφολογία των υλικών που λαμβάνονται, ώστε στην παρουσία τους να λαμβάνονται κυρίως υλικά υπό μορφή κόκκων.

Η σύνθεση των υλικών έγινε με συμπολυμερισμό των σιλανίων TEOS με PTMOS ή TMOS με PTMOS. Το PTMOS επιλέχθηκε επειδή περιέχει τη φαινυλομάδα, η οποία, λόγω του μεγέθους της, μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με μεγαλύτερο πορώδες. Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό TMOS με PTMOS βρέθηκε ότι παρουσιάζουν καλύτερες επιφανειακές ιδιότητες (μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων και πραγματικούς μεσοπόρους) από αυτά που συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TEOS με PTMOS (που έχουν μικρή ειδική επιφάνεια και ψευδομεσοπόρους). Για το λόγο αυτό τα υλικά αυτά χρησμοποιήθηκαν για τον εγκλεισμό πολυμερών και σακχάρων και την παρασκευή υλικών για ρόφηση βορικών από υδατικά διαλύματα.

Από τα υλικά που συντέθηκαν με αυτή τη μεθοδολογία, μόνο αυτό που περιέχει τη ΝμεθυλοD-γλυκαμίνη παρουσιάζει ικανοποιητικές ροφητικές ιδιότητες για το βόριο, οι οποίες όμως είναι μειωμένες σε σχέση με τις ρητίνες που περιέχουν Ν-μεθυλοDγλυκαμίνη και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Λόγω της μικρής χωρητικότητας, αλλά και του κινδύνου πιθανής απομάκρυνσης της Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης από το υλικό κατά την επαφή του με υδατικά διαλύματα, δεν μελετήθηκαν περαιτέρω τα υλικά που συντίθενται με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων σε άμορφή πυρίτια.

9.1.1.2 Ομοιοπολική δέσμευση ειδικά σχεδιασμένων αλκόξυ υποκαταστατών σε πυριτικό υλικό

Αρχικά έγινε μια προκαταρκτική παραμετρική μελέτη ως προς το χρόνο πήξης και τη μορφολογία των υλικών τα οποία λαμβάνονται με συμπολυμερισμό των υποκαταστάτών DPAMS ή DEGAMS, με διάφορα σιλάνια (TMOS ή TEOS). Τα υλικά συντέθηκαν είτε χωρίς προϋδρόλυση του υποκαταστάτη, είτε αφού προηγήθηκε προϋδρόλυσή του. Η προϋδρόλυση του υποκαταστάτη βρέθηκε ότι οδηγεί σε σαφώς βελτιωμένες ροφητικές ιδιότητες. Για την αύξηση της χωρητικότητας των υλικών αυτών σε βόριο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική imprinting με βορικά ή μεταβαναδικά ανιόντα.

Τα υλικά τα οποία συντέθηκαν με την τεχνική της μοριακής αποτύπωσης (imprinting) παρουσία βορικών ανιόντων, δεν παρουσίαζουν τόσο καλές ροφητικές ιδιότητες όσο αναμένεται, λόγω της πιθανής αλλοίωσης των πόρων τους κατά τη χρήση
διαλύματος HCI για απομάκρυνση των βορικών ανιόντων, ή λόγω της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης των βορικών με χρήση του σακχάρου D-μανιτόλη.

Τα πιο επιτυχημένα υλικά συντέθηκαν με την τεχνική της μοριακής αποτύπωσης (imprinting) παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων (VO₃⁻). Το μεταβαναδικό ανιόν δημιουργεί κατά την απομάκρυνση του κατάλληλα διάκενα, με το σωστό προσανατολισμό των συμπλεκτικών υδροξυλίων, ώστε να μπορούν να ροφηθούν αποτελεσματικά τα βορικά ανιόντα. Με αρχική συμπλοκοποίηση των υποκαταστατών με μεταβαναδικά ανιόντα έχει επιτευχθεί η σύνθεση υλικών, τα οποία παρουσιάζουν καλές ροφητικές ιδιότητες και υψηλή χωρητικότητα σε βόριο. Συγκεκριμένα, το υλικό το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DEPAMS με TMOS σε pH=11, παρουσιάζει χωρητικότητα 15±3 mg B/g υλικού, που είναι συγκρίσιμη με χωρητικότητες που παρουσιάζουν εμπορικές ρητίνες, κάτι το οποίο δείχνει ότι τα υλικά αυτά αξίζει να μελετηθούν για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές.

Το pH=11 επιλέγηκε λόγω της ευκολότερης απομάκρυνσης των μεταβαναδικών ανιόντων από τα υλικά στο pH αυτό, που οφείλεται στην εξασθένιση του συμπλόκου του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα σε pH=11. Το βαναδοπυριτικό σύμπλοκο V₁Si₁, που κυριαρχεί στο pH αυτό, έχει σαν αποτέλεσμα οι συμπλεκτικές ομάδες του υποκαταστάτη να παραμένουν ελεύθερες για ρόφηση βορικών ανιόντων από το διάλυμα, ενώ συνάμα αποτρέπεται το κλείσιμο των δακτυλίων του υποκαταστάτη μέσω συμπλοκοποίησης του πυριτίου με τα μεταβαναδικά ανιόντα.

Τα υλικά, τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του TMOS με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και LGLAMINE, παρουσιάζουν αισθητά χαμηλότερη χωρητικότητα σε βόριο από αυτή που αναμένεται, αν και οι υποκαταστάτες αυτοί περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό υδροξυλομάδων από τους υποκαταστάτες DPAMS, DEGAMS και DEPAMS. Η χαμηλή χωρητικότητα των υλικών αυτών ίσως να οφείλεται στις συνθήκες συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη με τα μεταβαναδικά ανιόντα, ή στις συνθήκες σύνθεσης των υλικών, κάτι το οποίο πρέπει να διερευνηθεί περισσότερο.

9.1.1.3 Προσθήκη δραστικών ομάδων ρόφησης βορίου σε μεσοπορώδη πυρίτια

Έγινε σύνθεση μεσοπορωδών υλικών: (α) με κατευθείαν συμπολυμερισμό του οργανοσιλανίου με δομικά σιλάνια παρουσία της μήτρας, (β) με τροποποίηση μεσοπορώδους υλικού με το οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της μήτρας.

Κατά τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών δεν χρησιμοποιήθηκαν βοηθητικές συσκευές εργαστηριακής χρήσης (π.χ. συσκευή reflux για απομάκρυνση της μήτρας ή τροποποίηση του υλικού με τον υποκαταστάτη, όπως αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία), αφού ο μακροπρόθεσμος στόχος αυτής της ερευνητικής προσπάθειας είναι η μεταφορά του ροφητικού υλικού στην βιομηχανική εφαρμογή και επομένως η συνθετική μεθοδολογία θα πρέπει να μπορεί εύκολα να μεταφερθεί σε βιομηχανική κλίμακα.

Στην πρώτη περίπτωση συντέθηκαν μεσοπορώδη υλικά HMS με τη χρήση αμινών σαν μήτρα, MCM-41 με CTAB σαν μήτρα και SBA-15 με πολυμερή Pluronics σαν μήτρα για τη δημιουργία των πόρων. Κατά τη σύνθεση της πρώτης ομάδας υλικών, απαιτείται η πλήρης απομάκρυνση της μήτρας κάτω από ήπιες συνθήκες, ώστε ο υποκαταστάτης που βρίσκεται μέσα στους πόρους να μην καταστραφεί και οι συμπλεκτικές του ομάδες να είναι πλήρως διαθέσιμες για δέσμευση του βορίου από τα υδατικά διαλύματα. Ακόμα και ίχνη της μήτρας στους πόρους του υλικού μπορούν να φράξουν μερικώς τους πόρους του υλικού με αποτέλεσμα το υλικό να παρουσιάζει μειωμένες ροφητικές ικανότητες. Η πλήρης απομάκρυνση της μήτρας, χωρίς να αλλοιωθεί ο υποκαταστάτης αποδείχθηκε ότι ήταν δύσκολο να επιτευχθεί κάτω από τις ήπιες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν διδακτορικό, με αποτέλεσμα τα υλικά τα οποία συντέθηκαν να μην παρουσιάζουν τις καλύτερες δυνατές ροφητικές ιδιότητες.

Η μη ικανοποιητική ρόφηση βορικών ανιόντων από τα υλικά αυτά ίσως οφείλεται και στο ότι τα βορικά ανιόντα δεν μπορούν να προσεγγίσουν κάποιες από τις δραστικές ομάδες του υποκαταστάτη, επειδή αυτές εγκλωβίζονται στα τοιχώματα του υλικού κατά το συμπολυμερισμό του δομικού σιλανίου με το οργανοσιλάνιο. Η μέγιστη χωρητικότητα σε βόριο που βρέθηκε για τα υλικά αυτά είναι 4.5±0.5 mgB/g υλικού.

Για να αποφευχθεί το πρόβλημα της μη ικανοποιητικής απομάκρυνσης της μήτρας από το υλικό, έγινε σύνθεση υλικών με την εναλλακτική μέθοδο, κατά την οποία γίνεται τροποποίηση του υλικού με το οργανοσιλάνιο μετά την απομάκρυνση της μήτρας. Σε αυτή την περίπτωση η πλήρης απομάκρυνση της μήτρας μπορεί να γίνει εύκολα με πύρωση του υλικού σε ψηλή θερμοκρασία. Ακολούθως γίνεται τροποποίηση των πόρων του υλικού με ομοιοπολική δέσμευση των οργανοσιλανίων σε αυτούς. Για τη μεθοδολογία αυτή επιλέχθηκαν τα υλικά MSU-X. Έγινε τροποποίηση των υλικών αυτών με τους υποκαταστάτες LGLACTONE και DEPAMS και με το οργανοσιλάνιο GPTMS, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με Ν-μεθυλο-D- γλυκαμίνη. Τα υλικά αυτά παρουσίασαν χωρητικότητες 3-5 mg B/g υλικού και φαίνονται αρκετά ενδιαφέροντα για την επιδιωκόμενη εφαρμογή, αν και απαιτείται ακόμα εκτεταμένη παραμετρική μελέτη για την αριστοποίηση των ιδιοτήτων τους.

Σημαντικό στοιχείο είναι ότι με τη μεθοδολογία αυτή επιτεύχθηκε η τροποποίηση του υλικού με το οργανοσιλάνιο GPTMS και στη συνέχεια με τη Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη, κάτι το οποίο δεν ήταν εφικτό στην προηγούμενη ομάδα υλικών όπου έγινε συμπολυμερισμός του δομικού σιλανίου με το οργανοσιλάνιο. Μάλιστα το υλικό MSU/GPTMS/ Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνη παρουσίασε τις καλύτερες ροφητικές ιδιότητες σε στατικά πειράματα ρόφησης βορικών ανιόντων και τη μεγαλύτερη χωρητικότητα (5±1 mg B/g υλικού) από όλα τα μεσοπορώδη υλικά που συντέθηκαν.

9.1.2. Γενική μελλοντική εργασία για τα ροφητικά υλικά

Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση πυριτικών υλικων για ρόφηση βορικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα. Στο παρόν Διδακτορικό γίνεται μια αρκετά εκτεταμένη έρευνα στις μεθοδολογίες οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση τέτοιων υλικών. Τα άμορφα υλικά τα οποία συντίθενται με τη μέθοδο imprinting, του φαίνεται πως είναι αρκετά ελπιδοφόρα και αξίζουν περαιτέρω διερεύνηση για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές. Κύριο πρόβλημα που μένει να λυθεί είναι η σύνθεση μεγάλων (10-500 μm) σωματιδίων με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους, κατάλληλων για χρήση σε χρωματογραφικές στήλες και σε στήλες ρόφησης.

Επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι όλες οι μεθοδολογίες, οι οποίες μελετήθηκαν για τη σύνθεση ροφητών βορικών ανιόντων μπορούν με κατάλληλη τροποποίηση (π.χ. χρήση άλλων υποκαταστατών) να χρησιμοποιηθούν και για τη σύνθεση υλικών τα οποία να ροφούν άλλα ιόντα από υδατικά και μη διαλύματα.

9.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Ο στόχος του δεύτερου μέρους της παρούσας εργασίας, όπως παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 1.2, ήταν η σύνθεση σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων ημιαγωγών, η μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων, και η ομοιόμορφη διασπορά τους σε πυριτικό υλικό χωρίς αυτά να συσσωματωθούν. Δεύτερος στόχος ήταν η σύνθεση σύνθετων υλικών, μέσω εισαγωγής σε πυριτικό υλικό διαφορετικών ειδών νανοσωματιδίων, ή

ίδιων νανοσωματιδίων με διαφορετικά μεγέθη, ώστε να προκύψουν υλικά, τα οποία να περουσιάζουν ρυθμιζόμενο φθορισμό σε μεγάλες περιοχές μήκους κύματος (cascade effect).

Στο παρόν Διδακτορικό εχουν συντεθεί δυο είδη νανοσωματιδίων ημιαγωγών, σουλφίδια και οξείδια. Πιο κάτω συνοψίζονται τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τη σύνθεση των ημιαγωγών αυτών.

9.2.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων από τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών

9.2.1.1 Σουλφίδια ημιαγωγών

Έχει γίνει επιτυχής σύνθεση νανοσωματιδίων σουλφιδίων CdS, PbS και ZnS σε μικρογαλακτώματα. Ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων έχει επιτευχθεί με τη χρήση του σταθεροποιητή 3-μερκαπτοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃, MPTMS), ο οποίος, αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των σωματιδίων μέσω της ομάδας θειόλης (-SH) και τα σταθεροποιεί, αποτρέποντας τη συσσωμάτωσή τους, ακόμα και μετά την απομόνωσή τους από τα μικρογαλακτώματα. Επιπλέον, το μόριο MPTMS περιέχει μεθόξυ ομάδες, οι οποίες δημιουργούν πυριτικό στρώμα στο εξωτερικό των σωματιδίων και μπορούν να συμπολυμεριστούν με άλλα σιλάνια, όπως το τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS), με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν προστατευτικά πυριτικά στρώματα γύρω από τα σωματίδια. Σε όλες τις περιπτώσεις ο εγκλεισμός των σωματιδίων σε πυριτικό υλικό δεν οδηγεί σε σημαντική συσσωμάτωσή τους, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το MPTMS είναι ένας καλός σταθεροποιητής για τα σωματίδια σουλφιδίων.

Οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων σουλφιδίων (φάσματα απορρόφησης και φθορισμού) υποδηλώνουν ότι σχηματίζονται σωματίδια κβαντικού μεγέθους. Τα σωματίδια CdS και ZnS παρουσιάζουν ιδιότητες φθορισμού στην περιοχή του ορατού, οι οποίες διατηρούνται και μετά την εισαγωγή των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό, κάτι που αποτελεί ένδειξη της μη συσσωμάτωσής τους. Η πυρίτια δεν είναι οπτικά αδρανές υλικό αλλά παρουσιάζει φθορισμό ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης. Κορυφές εκπομπής της πυριτικής μήτρας εμφανίζονται στα φάσματα φθορισμού των σωματιδίων μετά την εισαγωγή τους στο υλικό. Ο φθορισμός των σωματιδίων δεν είναι αρκετά ισχυρός και έχει σχεδόν την ίδια ένταση με το φθορισμό του πυριτικού υλικού. Αυτό δυσχεραίνει την επίτευξη του στόχου της σύνθεσης υλικών με φθορισμό ρυθμιζόμενο σε πολύ ευρείες περιοχές μήκους κύματος με συνδυασμό διαφορετικών σωματιδίων σουλφιδίων στο ίδιο πυριτικό υλικό.

9.2.1.2 Οξείδια ημιαγωγών

Έχει γίνει επιτυχής σύνθεση νανοσωματιδίων TiO₂ σε μικρογαλάκτωμα με τη χρήση του μορίου 1,2-δις(τριμεθοξυσιλυλ)αιθάνιο ((CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(OCH₃)₃, BTME), σαν σταθεροποιητή για τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων. Το διπλό αυτό σιλάνιο αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των σωματιδίων TiO₂ μέσω δεσμών Ti-O-Si και έτσι αποτρέπει τη συσσωμάτωσή τους και την αύξηση του μεγέθούς τους. Επιπλέον μέσω των ελεύθερων μεθοξυπυριτικών ομάδων μπορεί να συμπολυμεριστεί με τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS), ώστε να γίνει εισαγωγή των σωματιδίων σε πυριτικό πλέγμα.

Με την εισαγωγή τους στο πυριτικό πλέγμα τα σωματίδια δεν συσσωματώνονται και επιπλέον βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο πυριτικό υλικό, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες HRTEM. Στην περίπτωση των σωματιδίων TiO₂ τα σωματίδια που λαμβάνονται αρχικά είναι άμορφα και για να αποκτήσουν κρυσταλλικότητα απαιτείται να πυρωθούν σε θερμοκρασία 900 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να καταστρέφεται το οργανικό κομμάτι του σταθεροποιητή BTME, όμως το πυριτικό στρώμα που δημιουργείται γύρω από τα σωματίδια παραμένει, προστατεύοντάς τα από τη συσσωμάτωση.

Με ανάλογη μεθοδολογία έχει γίνει εισαγωγή σωματιδίων ZnO σε πυριτικό υλικό. Η διαφορά είναι ότι σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται γλυκερόλη αντί για νερό για τη δημιουργία των μικρογαλακτωμάτων και λαμβάνονται αρχικά τα πρόδρομα σωματίδια γλυκερολικού ψευδαργύρου (Zn-gly) τα οποία επίσης σταθεροποιούνται με το BTME. Τα σταθεροποιημένα σωματίδια Zn-gly εισάγονται σε πυριτικό υλικό όπως και τα υπόλοιπα σωματίδια, με τη διαφορά ότι τα σωματίδια Zn-gly διαλύονται στο πυριτικό πλέγμα και ο ψευδάργυρος διασπείρεται ομοιόμορφα στην πυρίτια. Με πύρωση του υλικού λαμβάνονται τελικά νανοσωματίδια ZnO, ομοιόμορφα διεσπαρμένα στο πυριτικό πλέγμα.

Ο φθορισμός των σωματιδίων οξειδίων είναι πολύ ασθενής, ενώ στην περίπτωση του TiO₂ παρατηρείται φθορισμός από το πυριτικό πλέγμα και όχι από τα σωματίδια. Συμπεραίνουμε ότι δεν είναι δυνατός ο συνδυασμός των σωματιδίων σουλφιδίων/οξειδίων για τη σύνθεση υλικών με φθορισμό ρυθμιζόμενο σε πολύ μεγάλες περιοχές μήκους κύματος.

9.2.2. Γενική μελλοντική εργασία για νανοσωματίδια ημιαγωγών

Στο σκέλος αυτό της Διδακτορικής Διατριβής έχει επιτευχθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη χρήση μιας ενιαίας μεθοδολογίας σύνθεσης και σταθεροποίησης νανοσωματιδίων ημιαγωγών και εισαγωγής τους σε πυριτικό υλικό χωρίς αυτά να χάσουν το κβαντικό τους μέγεθος. Τα νανοσωματίδια μελετήθηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό, ώστε να διαπιστωθεί η μη συσσωμάτωσή τους με την εισαγωγή στην πυρίτια.

Παρόλα αυτά δεν επιτεύχθηκε η σύνθεση σύνθετων πυριτικών υλικών τα οποία να παρουσιάζουν το cascade effect, λόγω ασθενούς φθορισμού των νανοσωματιδίων τα οποία συντέθηκαν και λόγω συμμετοχής της πυρίτιας στο φθορισμό με ένταση φθορισμού ανάλογη με αυτή των νανοσωματιδίων. Η δυνατότητα παρατήρησης cascade effect σε πυριτικά υλικά μπορεί ωστόσο να διερευνηθεί με εισαγωγή σταθεροπιημένων σωματιδίων CdSe ή CdTe με διάφορα μεγέθη στην πυρίτια. Τα σωματίδια αυτά έχουν πολύ ισχυρό φθορισμό σε μήκη κύματος ανάλογα με το μέγεθός τους. Το γεγονός ότι η παρούσα μεθοδολογία επιτρέπει την ανεξάρτητη εισαγωγή πολλών διαφορετικών τύπων νανοσωματιδίων σε πυριτικά υλικά, δημιουργεί εξαιρετικές προοπτικές για το σχεδιασμό και τη σύνθεση περίπλοκων υλικών με συνδυασμένες ιδιότητες. Εισδοχή π.χ. Fe₂O₃ και CdTe στο ίδιο πυριτικό υλικό μπορεί να δώσει πυριτικά σφαιρίδια με μαγνητικές ιδιότητες σε βιολογικά συστήματα.

9.3. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ SOL-GEL

Στην παρόυσα Διδακτορική Διατριβή η μέθοδος sol-gel έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε δυο εντελώς διαφορετικές εφαρμογές. Και από τις δυο εφαρμογές προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα και νέα ερευνητικά ερωτήματα. Τα αποτελέσματα της εργασίας αποτελούν μια ισχυρή απόδειξη για την τεράστια αξία και τη γενικότητα της μεθόδου sol-gel.

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

- Ø Adair, J.H., Li, T., Kido, T., Havey, K., Moon, J., Mecholsky, J., Morrone, A., Talham, D.R., Ludwig, M.H., Wang, L., *Mater. Scien., Eng. R*, **1998**, 23, 139
- Ø Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5705
- Ø Alivisatos, A.P., J. Phys. Chem., 1996, 100, 13226
- Ø Amtout, A., Leonelli, R., Solid State Communications, 1992, 84, 349
- Ø Andelman, T.; Gong, Y.; Polking, M.; Yin, M.; Kuskovsky, I.; Neumark, G.;
 O'Brien, S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14314
- Ø Anderson, M.T., Martin, J.E., Odinek, J.G., Newcomer, P.P., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 311
- Ø Anpo, M., Shima, T., Kodama, S., Kubokawa, Y., J. Phys. Chem., 1987, 91, 4305
- Ø Ayers, M.R., Hunt, A.J., J. Non-Cryst. Solids, 1997, 217, 229
- Ø Babcock, L., Pizer, R., Inog. Chem., 1980, 19, 56
- Ø Baes Jr., C.F., Mesmer R.E., "The Hydrolysis of Cations", Krieger, Malabar, Florida, **1986**
- Ø Bahnemann, D.W., Kormann, C., Hoffmann, M.R., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 3789
- Ø Bányai, L., Gilliot, P., Hu, Y.Z., Koch, S.W., *Physical Review B*, **1992**, 45, 14136
- Ø Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgings, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834
- Ø Beck, J.S., Vartuli, J.C, Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J., Schramm,
 S.E., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1816
- Ø Becker, W.G., Bard, A.J., J. Phys. Chem., 1983, 87, 4888
- Ø Bekiari, V., Lianos, P., Langmuir, 2000, 16, 3561
- Ø Besson, S., Gacoin, T., Ricolleau, C., Jacquiod, C., Boilot, J., Nanoletters, 2002, 2, 409

- Ø Bibby, A., Mercier, L., Chem. Mater., 2002, 14, 1591
- Ø Biçak, N., Şenkal, B.F., J. Appl. Polym. Sci., 1998, 68, 2113
- Ø Biçak, N., Özbelge, H.Ö., Yilmaz, L., Şenkal, B.F., *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 577
- Ø Biçak, N., Bulutçu, N., Şenkal, B.F., Gazi, M., *Reactive & Functional Polymers*, 2001, 47, 175
- Ø Bogush, G.H., Zukoski IV, C.F., J. Colloids Interface Sci., 1991, 142, 19
- Ø Boissière, C., van der Lee, A., Mansouri, A. E., Larbot, A., Prouzet, E., Chem.
 Commun., **1999**, 2047
- Ø Boissière, C., Larbot, A., Prouzet, E., Chem. Mater., 2000, 12, 1937 (A)
- Ø Boissière, C., Larbot, A., van der Lee, A., Kooyman, P.J., Prouzet, E., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2902 (B)
- Ø Boissière, C., Kümmel, M., Persin, M., Larbot, A., Prouzet, E., Adv. Funct.
 Mater., 2001, 11, 129
- Ø Bourg, S., Broudic, J., Conocar, O., Moreau, J.J.E., Mayer, D., Wong, M., Man, C., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 491
- Ø Boury, B., Ben, F., Corriu, R.J.P., Delord, P., Nobili, M., Schottner, G, Chem.
 Mater., 2002, 14, 730
- Ø Brandon, D., Kaplan, W.D., "Microstructural Characterization of Materials", John Willey & Sons, Chichester, UK, **1999**
- Ø Brinker, C.J., Scherer, G.W., "SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, San Diego, **1989**
- Ø Broudic, J., Conocar, O., Moreau, J.J.E., Meyer, D., Man, M.W.C., J. *Mater. Chem.* **1999**, 9, 2283
- Ø Brown, J., Richer, R., Pinnavaia, T.J, Chem. Commun., 1999, 69
- Ø Brown, J., Richer, R., Mercier, L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37, 41
- Ø Brus, L., J. Phys. Chem., 1986, 90, 2555
- Ø Bullen, C., Mulvaney, P., Sada, C., Ferrari, M., Chiasera, A., Martucci, A., J.
 Mater. Chem., 2004, 14, 1112

- Ø Burleigh, M.C., Dai, S., Hagaman, E.W., Lin, J.S., Chem. Mater., 2001, 13, 2537 (A)
- Ø Burleigh, M.C., Markowitz, M.A., Spector, M.S., Gaber, B.P., *Langmuir*, 2001, 17, 7923 (B)
- Ø Butterwick, L., De Oude, N., Raymond, K., *Ecotoxicol Environ. Saf.*, **1989**,17,
 339
- Ø Cai, Q., Luo, Z., Pang, W., Fan, Y., Chen, X., Cui, F., Chem. Mater., 2001, 13, 258
- Ø Caprasse, F., Leroy, D., Martinot, L., Lambert, S., Pirard, J.P., Guillaume, J., Jérôme, C., Jérôme, R., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 137
- Ø Carrot, G., Scholz, S.M., Plummer, C.J.G., Hilborn, J.G., Hedrick, J.L., Chem.
 Mater., 1999, 11, 3571
- Ø Cassin, G, Badiali, J.P., Pileni, M.P., J. Phys. Chem. B, 1995, 99, 12941
- Ø Cerveau, G., Corriu, R.J.P., Framery, E., Schottner, G, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 3373
- Ø Chakrabarti, S., Das D., Ganguli, S., Chandhuri, S., *Thin Solid Films*, **2003**, 441, 228
- Ø Chakraborty, I., Moulik, S.P., J. of. Nanoparticle Research, 2004, 00, 1
- Ø Chambers, R.C., Jones Jr., W.E., Haruvy, Y., Webber, S.E., Fox, M.A., Chem.
 Mater., 1993, 5, 1481
- Ø Chang, H.J., Chen, Y.F., Lin, H.P., Mou, C.Y., *Applied Physics Letters*, **2001**, 78, 3791
- Ø Chang, S., Liu, L., Asher, S.A., J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 6739
- Ø Chang, S.M., Lee, M., Kim, W., J. Colloid Interface Sci., 2005, 286, 536
- Ø Charinpanitkul, T., Chanagul, A., Dutta, J., Rungsardthong, U., Tanthspsnichskoon, W., *Scien. Technol., Adv. Mater.*, **2005**, 6, 55
- Ø Chen, H.G., Shi, J.L., Chen, H.R., Yan, J.N., Li, Y.S., Hua, Z.L., Yang, Y.,
 Yan, D.S., *Optical Materials*, **2004**, 25, 79
- Ø Chen, S., Truax, L.A., Sommers, J.M., Chem. Mater., 2000, 12, 3864
- Ø Chen, W., Wang, Z., Lin., Z., Lin, L., J. Appl. Phys., **1997**, 82, 3111 (A)

- Ø Chen, W., Wang, Z., Lin., Z., Lin, L., Appl. Phys. Lett., **1997**, 70, 1465 (**B**)
- Ø Cheng, C., Zhou, W., Park, D.H., Klinowski, J., Hargreaves, M., Gladden, L.F.,
 J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1997**, 93, 359
- Ø Cheng, G.X., Shen, F., Yang, L.F., Ma, L.R., Tang, Y., Yao, K.D., Sun, P.C., Mater. Chem. Phys., 1998, 56, 97
- Ø Cheng, H-M., Lin, K-F., Hsu, H-C., Lin, C-J., Lin, L-J., Hsieh, W-F., J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 18385 (A)
- Ø Cheng, H-M., Hsu, H-C., Chen, S-L., Wu, W-T., Kao, C-C., Lin, L-J., Hsieh, W-F., J. of Crystal Growth, 2005, 277, 192 (B)
- Ø Chestnoy, N., Harris, T.D., Hull, R., Brus, L.E., J. Phys. Chem., 1986, 90, 3393
- Ø Chhabra, V., Pillai, V., Mishra, B.K., Morrone, A., Shah, D.O., *Langmuir*, **1995**, 11, 3307
- Ø Choi, K.M., Shea, K.J., J. Phys. Chem., 1994, 98, 3207
- Ø Choi, W., Chen K.Y., Environ. Sci. Technol., 1979, 13, 189
- Ø Cleseri, L.S., Greenbery, A.E., Trusell, R.R., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Published Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1989
- Ø Corma, A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F. Chem. Commun., 1998, 1899
- Ø Corriu, R.J.P., Leclercq, D., Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 1996, 35, 1420
- Ø Costa, C.A.R., Leite, C.A.P., Galembeck, F., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 4747
- Ø Correa-Duarte, M.A., Giersig, M., Liz-Marzán, L.M., Chem. Phys. Lett., 1998, 286, 497
- Ø Curri, M.L., Agostiano, A., Manna, L., Monica, D.M., Catalano, M., Chiavarone, L., Spagnolo, V., Lugara, M., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8391
- Ø Curri, M.L., Agostiano, A., Mavelli, F., Della Minica, M., *Mater. Scien., Eng. C*, 2002, 22, 423
- Ø Dai, S., Shin, Y.S., Barnes, C.E., Toth, L.M., Chem. Mater., 1997, 9, 2521

- Ø Dai, S., Shin, Y., Ju, Y., Burleigh, M.C., Lin, J., Barnes, C.E., Xue, Z., Adv. Mater., 1999, 11, 1226 (A)
- Ø Dai, S., Burleigh, M.C., Shin, S., Morrow, C.C., Barnes, C.E., Xue, Z., Angew.
 Chem. Int. Ed., **1999**, 38, 1235 (B)
- Ø Dai, S., Burleigh, M.C., Ju, Y.H., Gao, H.J., Lin, J.S., Pennycook, S.J., Barnes, C.E., Xue, Z.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 992
- Ø De, G., Karmakar, B., Ganguli, D., J. Mater. Chem., 2000, 10, 2289
- Ø Deb, S.K., Solid State Communications, **1972**, 11, 713
- Ø Denzler, D., Olschewski, M., Sattler, K., J. Appl. Phys., 1998, 84, 2841
- Ø Diaz, D., Rivera, M., Ni, T., Rodriguez, J., Castillo-Blum, S., Nagesha, D., Robles, J., Alvarez-Fregoso, O., Kotov, N.A., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 9854
- Ø van Dijken, A., Meulenkamp, E.A., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A., *J. of Luminescence*, **2000**, 87-89, 454
- Ø Dong, D., Jiang, S., Men, Y., Ji, X., Jiang, B., Adv. Mater., 2000, 12, 646
- Ø de Dood M.J.A., Berkhout, B., van Kats, C.M., Polman, A., van Blaaderen, A., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2849
- Ø Ernsting, N.P., Kaschke, M., Weller, H., Katsikas, L., *J. Opt. Soc. Am. B*, **1990**,
 7, 1630
- Ø Evgeniou, E.M., Pergantis, S.A., Leontidis, E., Keramidas, A.D., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7511
- Ø Fairlie, D.P., Whitehouse, M.W., Taylor, R.M., Agents Actions, 1992, 36, 152
- Ø Feng, X., Fryxell, G.E., Wang, L., Kim, A.Y., Liu, J., Kemner K.M., Science, 1997, 276, 923
- Ø Filho, N.L.D., Gushikem, Y., Rodrigues, E., Moreira, J.C., Polito, W., J. Chem Soc., Dalton Trans., 1994, 1493
- Ø Flodström, K., Wennerström, H., Alfredsson, V., Langmuir, 2004, 20, 680
- Ø Fonoberov, V.A., Balandin, A.A., Appl. Phys. Lett., 2004, 85, 5971
- Ø Forss, L., Schubnell, M., Appl. Phys. B, 1993, 56, 363

- Ø Fox, M., "Optical Properties of Solids", Oxford University Press, New York,
 2001
- Ø Franchetti, A., Williamson, A., Zunger, A., J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 3398
- Ø Franzl, T., Klar, T.A., Schietinger, S., Rogach, A.L., Feldmann, J., Nanoletters, 2004, 4, 1599
- Ø Frasch, J., Lebeau, B., Soulard, M., Patarin, J., Langmuir, 2000, 16, 9049
- Ø Friedman, S., Pizer, R., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6059
- Ø Fritz, J.S., Gjerde, D.T., "Ion Chromatography", Wiley VCH, Germany, 2000
- Ø Fryxell, G.E., Liu, J., Hauser, T.A., Nie, Z., Ferris, K.F., Mattigod, S., Gong,
 M., Hallen, R.T., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2148
- Ø Fyfe, C.A., Aroca, P.P., J. Phys. Chem. B., 1997, 101, 9504
- Ø Gao, F., Lu, Q., Liu, X., Yan, Y., Zhao, D., Nanoletters, 2001, 1, 743
- Ø Gao, F., Lu, Q., Zhao, D., Adv. Mater., 2003, 15, 739
- Ø Gao, M., Kirstein, S., Möhwald, H., Rogach, A.L., Kornowski, A., Eychmüller,
 A., Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8360
- Ø García M., J., Mondragón, M.A., Téllez S., C., Campero, A., Castaño, V.M., Materials Chemistry and Physics, 1995, 41, 15
- Ø Gerion, D., Pinaud, F., Williams, S.C., Parak, W.J., Zanchet, D., Weiss, S., Alivisatos, A.P., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8861
- Ø Gimon-Kinsel, M.E., Groothius, K., Balkus, Jr., K.J., *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 20, 67
- Ø Glinka, Y.D, Lin, S-H., Hwang, L-P., Chen, Y-T., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8652
- Ø Glinka, Y.D., Zyubin, A.S., Mebel, A.M., Lin, S.H., Hwang, L.P., Chen, Y.T., Chemical Physics Letters, 2002, 358, 180
- Ø Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 1982
- Ø Gu, Y., Kuskovsky, I.L., Yin, M., O'Brien, S., Neumark, G.F., *Appl. Phys. Lett.*,
 2004, 85, 3833

- Ø Guglielmi, M., Martucci, A., Menegazzo, E., Righini, G.C., Pelli, S., Fick, J.,
 Vitrant, G., J. Sol-Gel Sci. Tech, 1997, 8, 1017
- Ø Guzzi, M., Martini, M., Mattaini, M., Pio, F., Spinolo, G., *Physical Review B*, 1987, 35, 9407
- Ø DE Haart, L.G.J., Blasse, G., Journal of Solid State Chemistry, **1986**, 61, 135
- Ø Hambley, T.W., Snow, M.R., Aust. J. Chem., 1983, 36, 1249
- Ø Han, S., Hou, W., Dang, W., Xu, J., Hu, J., Li, D., Mater. Lett., 2003, 57, 4520
- Ø Hanaoka, T., Hayashi, H., Tago, T., Kishida, M., Wakabayashi, K., J. Colloid Interface Sci., 2001, 235, 235
- Ø Hankis, M.G., Hayashita, T., Kasprzyk, S.P., Bartsch, R.A., Anal. Chem., 1996, 68, 2811
- Ø Hayakawa, T., Selvan, S.T., Nogami, M., J. Sol-Gel Sci. Tech, 2000, 19, 779
- Ø Hench, L.L., West, J.K., *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33
- Ø Hirai, T., Sato, H., Komasawa, I., Int. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 3014
- Ø Hirai, T., Sato, H., Komosawa, I., Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33, 3262
- Ø Hirai, T., Okubo, H., Komasawa, I., J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 4228
- Ø Hirai, T., Okubo, H., Komasawa, I., J. Mater. Chem., 2000, 10, 2592
- Ø Hirai, T., Nanba, M., Komasawa, I., J. Colloid Interface Sci., 2003, 268, 394
- Ø Hirai, T., Harada, Y., Hashimoto, S., Itoh, T., Ohno, N., *J.I of Luminescence*, 2005, 112, 196
- Ø Hoffman, A.J., Mills, G., Yee, H., Hoffmann, M.R., J. Phys. Chem., 1992, 96, 5546
- Ø Hoheisel, W., Colvin, V.L., Johnson, C.S., Alivisatos, A.P., *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, 8455
- Ø Hu, Z., Oskam, G., Searson, P.C., J. Colloid Interface Sci., 2003, 263, 454
- Ø Huang, J., Sooklal, K., Murphy, C.J., Ploehn, H.J., Chem. Mater., 1999, 11, 3595
- Ø Huh, S., Wiench, J.W., Yoo, J., Pruski, M., Lin, V.S., Chem. Mater., 2003, 15, 4247

- Ø Huo, Q., Margolese, D.I., Ciesla, U., Demuth, D.G., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Firouzi, A., Ghmelka, B.F., Schüth, F., Stucky, G.D, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176
- Ø Huo, Q., Margolese, D.I., Stucky, G.D., Chem. Mater., 1996, 8, 1147
- Ø Huo, Q., Feng, J., Schüth, F., Stucky, G.D, Chem. Mater., 1997, 9, 14
- Ø Hüsing, N., Schubert, U., Misof, K., Fratzl, P., Chem. Mater., 1998, 10, 3024
- Ø Ikari, K., Suzuki, K., Imai, H., *Langmuir*, **2006**, 22, 802
- Ø Iler, R.K., *"The Chemistry of Silica"*, Wiley Interscience Publications, New York, **1979**
- Ø Im, H., Yang, Y., Allain, L.R., Barnes, C.E., Dai, S., Xue, Z., *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2209
- Ø Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 680
- Ø Innocenzi, P., Brusatin, G., Guglielmi, M., Bertani, R., Chem. Mater., 1999, 11, 1672
- Ø Innocenzi, P., Brusatin, G., Licoccia, S., Di Vona, M.L., Babonneau, F., Alonso, B., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4790
- Ø Ischenko, V., Polarz, S., Grote, D., Stavarache, V., Fink, K., Driess, M., *Adv. Funct., Mater.*, **2005**, 15, 1945
- Ø Iwasaki, K. Torimoto, T., Shibayama, T., Takahashi, H., Ohtani, B., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 11946
- Ø Jang, E., Jun, S., Chung, Y., Pu, L., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 4597
- Ø Jezorek J.R., Fresler H., Anal. Chem., 1979, 51, 366
- Ø Jin, Y., Li, G., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, L., J. Phys. D: Appl. Phys., 2002, 35, L37
- Ø Jones, C.E., Embree, D., Journal of Applied Physics, 1976, 47, 5365
- Ø Joselevich, E., Willner, I., J. Phys. Chem., 1994, 98, 7628
- Ø Judeinstein, P., Sanchez, C., J. Mater. Chem., 1996, 6, 511
- Ø Kaneko, D., Shouji, H., Kawai, T., Kon-No, K., Langmuir, 2000, 16, 4086

- Ø Kar, S., Pal, B.N., Chaudhuri, S., Chakravorty, D., J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 4605
- Ø Kaschke, M., Ernsting, N.P., Müller, U., Weller, H., Chem. Phys. Lett., 1990, 168, 543
- Ø Kawaguchi, T., Ono, K., J. Non-Crystalline Solids, 1990, 121, 383
- Ø Khushalani, D., Kuperman, A., Coombs, N., Ozin, G.A., Chem. Mater., 1996,
 8, 2188
- Ø Kim, M.J., Ryoo R., Chem. Mater., 1999, 11, 487
- Ø Kim, M.J., Sakamoto, Y., Hwang, Y.K., Kwon, Y., Terasaki, O., Park, S., Stucky, G.D., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2552
- Ø Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, **1976**
- Ø Kobayashi, M., Kitaoka, Y., Macromol. Symp., 1997, 114, 303
- Ø Koch, U., Fojtik, A., Weller, H., Henglein, A., Chem. Phys. Lett., 1985, 122, 507
- Ø Kohan, A.F., Ceder, G., Morgan, D., Van de Walle, C.G., *Physical Review B.*,
 2000, 61, 15019
- Ø Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5196
- Ø Kortan, A.R., Hull, R., Opila, R.L., Bawendi, M.G., Steigerwald, M.L., Caroll, P.J., Brus, L.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1327
- Ø Kosuge, K., Murakami, T., Kikukawa, N., Takemori, M., Chem. Mater., 2003, 15, 3184
- Ø Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., *Nature*, 359, 1992, 710
- Ø Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C.H., Ryoo, R., Chem. Mater., 2000, 12, 1961
- Ø Kumar, C.S.S.R., Hormes, J., Leuschner, C., "*Nanofabrication Towards Biomedical Applications*", Willey VCH, Weinheim, Germany, **2005**
- Ø Kunin, R., Preuss, A.F., I&EC Product Research and Development, 1964, 3, 304

- Ø Lal, M. Levy, L. Kim, K.S., He, G.S., Wang, X. Min, Y.H., Pakattchi, S., Prasad, P.N, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2632
- Ø Lang, N., Tuel, A., Chem. Mater., 2004, 16, 1961
- Ø Lee, K., Look, J., Harris, M.T., McCormick, A.V., J. Colloid Interface Sci., 1997, 194, 78
- Ø Lei, Y., Zhang, L.D., Meng, G.W., Li, G.H., Zhang, X.Y., Liang, C.H., Chen, W,
 Wang, S.X., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 1125
- Ø Leiter, F., Alves, H., Pfisterer, D., Romanov, N.G., Hofmann, D.M., Meyer, B.K., *Physica B*, **2003**, 340-342, 201
- Ø Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catalysis Today*, **1998**, 41, 207
- Ø Levina, L., Sukhovatkin, V., Musikhin, S., Cauchi, S., Nisman, R., Bazett-Jones, D.P., Sargent, E.H., Adv. Mater., 2005, 17, 1854
- Ø Leyden, D.E., Luttrell, G.H., Anal. Chem., 1975, 47, 1612
- Ø Li, D., Leung, Y.H., Djurišić, A.B., Liu, Z.T., Xie, M.H., Shi, S.L., Xu, S.J., Chan, W.K., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1601
- Ø Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., J. Colloid Interface Sci., 2005, 288, 149
- Ø Lifshitz, E., Sirota, M., Porteanu, H., J. of Crystal Growth, 1999, 196,126
- Ø Lim, M.H., Blanford, C.F., Stein, A., Chem. Mater., 1998, 10, 467
- Ø Lin, B., Fu, Z., Jia, Y., Appl. Phys. Lett., 2001, 79, 943
- Ø Lin, H., Kao, C., Mou, C., Liu, S., J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 7885 (A)
- Ø Lin, J., Baerner, K., *Materials Letters*, **2000**, 46, 86 (**B**)
- Ø Lindlar, B., Kogelbauer, A., Kooyman, P.J., Prins, R., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 44-45, 89
- Ø Liu, M., Kitai, A.H., Mascher, P., J. of Luminescence, **1992**, 54, 35
- Ø Liu, M., Hidajat, K., Kawi, S., Zhao, D.Y., Chem. Commun., 2000, 1145
- Ø Liu, Y., Claus R.O., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 5273

- Ø Liveri, V.T., Rossi, M., Arrigo, G.D., Manno, D., Micocci, G., Appl. Phys. A, 1999, 69, 369
- Ø Lòpez-Quintela, M.A., Curr. Opin., Coll., Inter. Scien., 2003, 8, 137
- Ø Loy, D.A., Baugher, B.M., Baugher, C.R., Schneider, D.A., Rahimian, K., Chem. Mater., 2000, 12, 3624
- Ø Lu, C., Yeh, C., Mater. Lett., 1997, 33, 129
- Ø Lu, C., Yeh, C., Ceram. Int., 2000, 26, 351
- Ø Lu, H-Y., Chu, S-Y., Cheng, S-H., J. of Crystal Growth, 2005, 274, 506
- Ø Lv, R. Cao, C., Zhu, H., Mat. Res. Bull., 2004, 39, 1517
- Ø Machol, J.L., Wise, F.W., Patel, R., Tanner, D.B., *Physical Review* B, **1993**, 48, 2819
- Ø Machol, J.L., Wise, F.W., Patel, R.C., Tanner, D.B., Physica A, 1994, 207, 427
- Ø Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., Hirose, M., Desalination, 1998, 118, 25
- Ø Mahmoud, M.E., Talanta, 1997, 45, 309
- Ø Malik, M.A., O'Brien, P., Revaprasadu, N., J. Mater. Chem., 2001, 11, 2382
- Ø Margolese, D., Melero, J.A., Christiansen, S.C., Chmelka, B.F., Stucky, G.D.
 Chem. Mater., **2000**, 12, 2448
- Ø Markowitz, M.A., Klaehn, J., Hendel, R.A., Qadriq, S.B., Golledge, S.L., Castner, D.G., Gaber, B.P., J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 10820
- Ø Martucci, A., Fick, J., Schell, J., Battaglin, G., Guglielmi, M., *J. Appl. Phys.*, 1999, 86, 79
- Ø Martucci, A., Fick, J., LeBlanc, S., LeCascio, M., Hache, A., J. Non-Cryst. Solids, 2004, 345&346, 639
- Ø Melnik, L., Vysotskaja, O., Kornilovich, B., Desalination, 1999, 124, 125
- Ø Mercier, L., Pinnavaia, T.J., Adv. Mater., **1997**, 9, 500
- Ø Mercier, L., Pinnavaia, T.J., *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2749
- Ø Miyazaki, Y., Yoshimura, K., Miura, Y., Sakashita, H., Ishimaru, K., Polyhedron, 2003, 22, 909

- Ø Mo, C.M., Li, Y.H., Liu, Y.S., Zhang, Y., Zhang, L.D., J. Applied Physics, 1998, 83, 4389
- Ø Mohanan, J.L., Brock, S.L., Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350, 1
- Ø Mokari, T. Sertchook, H., Aharoni, A., Ebenstein, Y., Avnir, D., Banin, U., Chem. Mater., 2005, 17, 258
- Ø Moller, K., Bein, T. Chem. Mater., 1998, 10, 2950
- Ø Monticone, S., Tufeu, R., Kanaev, A.V., J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 2854
- Ø Moreira, W.C., Gushikem. Y., Nascimento, O.R., *J. Colloid Interface Sci.* 1992, 150, 115
- Ø Morey, M., Davidson, A., Eckert, H., Stucky, G., Chem. Mater., 1996, 8, 486
- Ø Moulik, S.P., De, G.C., Panda, A.K., Bhowmik, B.B., Das, A.R., *Langmuir*, 1999, 15, 8361
- Ø Murphy, C.J., Coffer, J.L., Applied Spectroscopy, 2002, 56,16A
- Ø Musić, S., Propović, S., Maljković, M., Dragčević., Đ., J. Alloys and Compounds, 2002, 347, 324
- Ø Nadav, N., Desalination, 1999, 124, 131
- Ø Naskar, M.K., Patra, A., Chatterjee, M., J. Colloid Interface Sci., 2006, 297, 271
- Ø Niemantsverdriet, J.W., "Spectroscopy and Catalysis", Wiley VCH, Weinheim,
 2000
- Ø Nooney R.I., Thirunavukkarasu, D., Chen, Y., Josephs, R., Ostafin, A.E., Chem. Mater., 2002, 14, 4721
- Ø Nozawa, K., Gailhanou, H., Raison, L., Panizza, P., Ushiki, H., Sellier, E., Delville, J.P., Delville, M.H., *Langmuir*, **2005**, 21, 1516
- Ø Okay, O., Güçlü, H., Soner, E., Balkaş, T., Water Research, 1985, 19, 857
- Ø Ottaviani, M.F., Moscatelli, A., Desplantier-Giscard D., Di Renzo, F., Kooyman, P.J., Alonso, B., Galarneau, A., *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 12123
- Ø Oxspring, D.A., McClean, S., O'Kane E., Smyth, W.F., Analytica Chimica Acta, 1995, 317, 295

- Ø Pal, B., Torimoto, T., Iwasaki, K., Shibayama, T., Takahashi, H. Ohtani, B., J.
 Phys. Chem. B, 2004, 108, 18670
- Ø Pan. D., Zhao, N., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., Adv. Mater., 2005, 17, 1991
- Ø Panda, A.K., Moulik, S.P., Bhowmik, B.B., Das, A.R., *J. Colloid Interface Sci.*,
 2001, 235, 218
- Ø Pankove, J.I., "Optical Processes in Semoconductors", Dover Publications, New York, 1971
- Ø Parala, H., WinKler, H. Kolbe, M., Wohlfard, A., Fischer, R.A., Schmechel, R., von Seggern, H., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1050
- Ø Park, E.H., Lee, M.H., Sohn, J.R., Bull.Korean Chem. Soc., 2000, 21, 913
- Ø Patel, A.A., Wu, F., Zhang, J.Z., Torres-Martinez, C.L., Mehra, R.K., Yang, Y.,
 Risbud, S.H., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 11598
- Ø Pecsok R.L., Shields, L.D., Cairns, T., Mcwilliam, I.G., "Σύγχρονες Μεθόδοι στη Χημική Ανάλυση", Πνευματικός Γ.Α., Αθήνα, 1980 (Απόδοση στα ελληνικά: Σταύρος Βολιώτης)
- Ø Perzon, E., Leibler, L., Ricard, A., Lafuma, F., Audebert, R., *Macromolecules*, 1989, 22, 1169 (A)
- Ø Perzon, E., Leibler, L., Lafuma, F., *Macromolecules*, **1989**, 22, 2656 (B)
- Ø Pesika, N.S., Hu, Z., Stebe, K.J., Searson, P.C., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 6985
- Ø Pesika, N.S., Stebe, K.J., Searson, P.C., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 10412
- Ø Petruska, M.A., Bartko, A.P., Klimov, V.I., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 714
- Ø Pileni, M.P., Motte, L., Petit, C., Chem. Mater., 1992, 4, 338
- Ø Pileni, M.P., Langmuir, 1997, 13, 3266
- Ø Pouchert C.J., *"The Aldrich Library of Infrared Spectra"*, Aldrich Chemical Company, Winsconsin, **1981**
- Ø Poznyak, S.K., Osipovich, N.P., Shavel, A., Talapin, D.V., Gao, M., Eychmüller, A., Gaponik, N., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1094
- Ø Pradhan, N., Katz, B., Efrima, S., J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 13843, (A)

- Ø Pradhan, N., Efrima, S, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 2050, (B)
- Ø Prado, A.G.S., Arakaki, L.N.H., Airoldi, C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2206
- Ø Prado, A.G.S., Airoldi, C., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3823
- Ø Prassas, M., Hench, L.L., "Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites", L. L. Hench, D. R. Ulrich, Eds., Wiley–Interscience Publication, New York, **1984**, 100
- Ø Prats, D., Chillon-Arias, M.F., Rodriguez-Pastor, M., *Desalination*, **2000**, 128, 269
- Ø Qi, L., Cölfen, H., Antonietti, M., Nanoletters, 2001, 1, 61
- Ø Radoslovich, E.W., Raupach, M., Slade, P.G., Taylor, R.M., Aust. J. Chem., 1970, 23, 1963
- Ø Ramakrishna, G., Ghosh, H.N., Langmuir, 2003, 19, 505
- Ø Recepoglu, O., Beker, Ü., Geothermics, 1991, 20, 83
- Ø Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., J. Applied Physics, 2001, 89, 6189
- Ø Riegel, B., Plittersdorf, S., Kiefer, W., Hüsing, N., Schubert, U., J. Molecular Structure, 1997, 410-411, 157
- Ø Robertus, C., Joosten, J.G.H., Levine, Y.K., J. Chem. Phys., 1990, 93, 7293
- Ø Rogach, A.L., Nagesha, D., Ostrander, J.W., Giersig, M., Kotov, N.A., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2676
- Ø Rodríguez, S.A., Colón, L.A., Chem. Mater., 1999, 11, 754
- Ø Rodriguez-Adreu, C., Izawa, T., Aramaki, K., Lopez-Quintela, A., Sakamoto,
 K., Kunieda, H., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 20083
- Ø Rossetti, R., Ellison, J.L., Gibson, J.M., Brus, L.E., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 4464
- Ø Rousseau, F., Poinsignon, C., Garcia, J., Popall, M., Chem. Mater., 1995, 7, 828
- Ø Rumb, H.H., Christ, H., "Laboratory Manual for the Examination of Waterwaste and Soil", V.C.H., **1992**

- Ø Sah, R.N., Brown, P.H., Microchemical Journal, 1997, 56, 285
- Ø Sakai, H., Kawahara, H., Shimazaki, M., Abe, M., Langmuir, **1998**, 14, 2208
- Ø Sakohara, S., Tickanen, L.D., Anderson, M.A., J. Phys. Chem., 1992 96, 11086
- Ø Sakohara, S., Ishida, M., Anderson, M.A., J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 10169
- Ø Sallangos, O.V., Kantilaftis, E., Desalination, 2001, 139, 115
- Ø Sapra, S., Prakash, A., Ghangrekar, A., Periasamy, N., Sarma, D.D., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1663
- Ø Sashchiuk, A., Lifshitz, E., Reisfeld, R., Saraidarov, T., Zelner, M., Willenz, A.,
 J. Sol-Gel Sci. Tech., 2002, 24, 31
- Ø Sato, H., Ohtsu, T., Komasawa, I., J. Coll. Inter. Scien., 2000, 230, 200
- Ø Sayari, A., Hamoudi, S., Yang, Y., Chem. Mater., 2005, 17, 212
- Ø Schmidt, H., Scholze, H., Kaiser, A., J. Non-Crystalline Solids, 1984, 63, 1
- Ø Schmidt-Winkel, P., Glinka, C.J., Stucky, G.D., Langmuir, 2000, 16, 356
- Ø Schottner, G, Chem. Mater., 2001, 13, 3422
- Ø Schroedter, A., Weller, H., Eritja, R., Ford, W.E., Wessels, J.M., *Nanoletters*, 2002, 12, 1363
- Ø Schumacher, K., Grün, M., Unger, K.K., *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 201
- Ø Schumacher, K., Ravikovitch, P.I., Chesne, A.D., Neimark, A.V., Unger, K.K., Langmuir, 2000, 16, 4648
- Ø Scolan, E., Sanchez, C., Chem. Mater., **1998**, 10, 3217
- Ø Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3237
- Ø Selvan, S.T., Tan, T.T., Ying, J.Y., Adv. Mater., 2005, 17, 1620
- Ø Seneviratne, J., Cox, J.A., *Talanta*, **2000**, 52, 801
- Ø Senkal, B.F., Biçak, N., Reactive & Functional Polymers, 2003, 55, 27
- Ø Serpone, N., Lawless, D., Khairutdinov, R., J. Phys. Chem., 1995, 99, 16646

- Ø Seshardi, T., Haupt, H., Anal. Chem., 1988, 60, 47
- Ø Sessler, J.L., Král, V., Genge, J.W., Thomas, R.E., Iverson, B.L., Anal. Chem.
 1998, 70, 2516
- Ø Simonnot, M., Castel, C., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H., Water Research, 2000, 34, 109
- Ø Shao, C., Miyazaki, Y., Matsuoka, S., Yoshimura, K., Sakashita, H., *Macromolecules*, **2000**, 33, 19
- Ø Shea, K.J., Loy, D.A., Chem. Mater., 2001, 13, 3306
- Ø Shen, J.L., Chen, P.N., Lee, Y.C., Cheng, C.F., Solid State Communications, 2002, 122, 65
- Ø Silva, C.R., Airoldi, C., J. Colloid Interface Sci., 1997, 195, 381
- Ø Singhal, M, Chhabra, V., Kang, P., Shah, D.O., *Mater. Res. Bull.*, **1997**, 32, 239
- Ø Smith, A.L., Spectrochimica Acta, 1960, 16, 87
- Ø Soller–Illia, G.J. de A.A., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., Chem. Rev.,
 2002, 102, 4093
- Ø Sooklal, K., Hanus, L.H., Ploehn, H.J., Murphy, C.J., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1083
- Ø Spanhel, L., Haase, M., Weller, H., Henglein, A., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 5649
- Ø Spanhel, L., Anderson, M.A., J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2826
- Ø Steigerwald, M.L., Brus, L.E., Acc. Chem. Res., 1990, 23, 183
- Ø Stein, A., Melde, B.J., Schroden, R.C., Adv. Mater., 2000, 12, 1403
- Ø Sturgeon, R.E., Berman, S.S., WIllie, S.N., Desaulniers, J.A.H., Anal. Chem.
 1981, 53, 2337
- Ø Su, H., Xie, Y., Gao, P., Xiong, Y., Qian, Y., J. Mater. Chem., 2001, 11, 684
- Ø Subba Rao, Y.V., De Vos, D.E., Bein, T., Jacobs, P.A., Chem. Commun., 1997, 355
- Ø Sun, J., Shan, Z., Maschmeyer, T., Coppens, M., Langmuir, 2003, 19, 8395

- Ø Suzuki, K., Ikari, K., Imai, H., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 462
- Ø Suzuki, T.M., Tanaka, D.A.P., Yokoyama, T., Miyazaki, Y., Yoshimura, K., J.
 Chem. Soc., Dalton Trans., **1999**, 1639
- Ø Tan, M., Cai, W., Zhang, L., App. Phys. Lett., 1997, 71, 3697
- Ø Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., Science, 1995, 267, 865
- Ø Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., Chem. Mater., 1996, 8, 2068
- Ø Tang, G-Q., Xiong, Y., Zhang, L.Z., Zhang, G-L., Chem. Phys. Lett., 2004, 395, 97
- Ø Tang, H., Berger, H., Schmid, P.E., Lévy, F., Burri, G., Solid State Commun., 1993, 87, 847
- Ø Tang, H., Prasad, K., Sanjinés, R., Schmid, P.E., Lévy, F., J. Appl. Phys., 1994, 75, 2042
- Ø Tani, T., Takatori, K., Pratsinis, S. E., Nanostructure Controls of Functional Powders, 2004, 40, 5
- Ø Taniguchi, M., Kurihara, M., Kimura, S., J. Membr. Sci., 2001, 183, 259
- Ø Taylor, R.M., Brock, A.J., US Patent 4,544,761, Oct. 1, 1985
- Ø Theocharis, C.R., Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids, 1993, 3
- Ø Tiemann, M., Goletto, V., Blum, R., Babonneau, F., Amenitsch, H., Lindén, M., Langmuir, 2002, 18, 10053
- Ø Torimoto, T., Reyes, J. P., Iwasaki, K., Pal, B., Shibayama, T., Sugawara, K., Takahashi, H., Ohtani, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 316
- Ø Trindade, T., O'Brien, P., Pickett, N.L., Chem. Mater., 2001, 13, 3843
- Ø Türk, T., Sabin, F., Vogler, A., Mat. Res. Bull., 1992, 27, 1003
- Ø Ulagappan, N., Rao, C.N.R., Chem. Commun., 1996, 2759
- Ø Van Blaaderen A., Van Geest, J., Vrij A., J. Colloid Interface Sci., 1992, 154, 481
- Ø Vanheusden, K., Seager, C.H., Warren, W.L., Tallant, D.R., Voigt, J.A., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 403 (A)

- Ø Vanheusden, K., Warren, W.L., Seager, C.H., Tallant, D.R., Voigt, J.A., Gnade, B.E., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 79, 7983 (**B**)
- Ø Vartuli, J.C., Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Chu, A.S., McCullen, S.B., Johnson, I.D., Sheppard, E.W., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2070 (A)
- Ø Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., Sheppard, E.W., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2317 (B)
- Ø Velikov, K.P., van Blaaderen, A., Langmuir, 2001, 17, 4779
- Ø Waggott A., Water Research, 1969, 3, 749
- Ø Walcarius, A., Delacote, C., Chem. Mater., 2003, 15, 4181
- Ø Wang, Q., Iancu, N., Seo, D., Chem. Mater., 2005, 17, 4762
- Ø Wang, S., Choi, D., Yang, S., Adv. Mater., 2002, 14, 1311
- Ø Wang, Y., Suna, A., Mahler, W., Kasowski, R., J. Chem. Phys., 1987, 87, 7315, (A)
- Ø Wang, Y., Herron, N., J. Phys. Chem., **1987**, 91, 257, (**B**)
- Ø Wang, Y., Herron, N., Physical Review B, 1990, 42, 7253
- Ø Wang, Y., Herron, N., J. Phys. Chem., 1991, 95, 525
- Ø Weast, R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 54th edition, CRC Press, 1973-1974
- Ø Weinthal, E., Parag, Y., Vengosh, A., Muti, A., Kloppmann, W., *Eur. Env.*, 2005, 15, 1
- Ø Weller, H., Schmidt, H.M., Koch, U., Fojtik, A., Baral, S., Henglein A., Kunath,
 W., Weiss, K., Dieman, E., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 557
- Ø West, A.R., "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & sons Ltd, Chichester, **1984**
- Ø WHO Boron: Environmental health criteria, 204. International Program on Chemical Safety, **1998**
- Ø Wong, E.M., Hoertz, P.G., Liang, C.J., Shi, B., Meyer, G.J., Searson, P.C., Langmuir, 2001, 17, 8362

- Ø Wu, X., Wang, D., Yang, S., J. Colloid Interface Sci., 2000, 222, 37
- Ø Xiong, Y., Zhang, L. Z., Tang, G., Zhang, G., Chen, W., J. of Luminescence, 2004, 110, 17
- Ø Xu, W., Liao, Y., Akins, D. L., J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 11127
- Ø Xu, X., Han, Y., Zhao, L., Yu, Y., Li, D., Ding, H., Li, N., Guo, Y., Xiao, F., Chem. Mater., 2003, 15, 74
- Ø Yamane, M., Inoue, S., Yasumori, A., J. Non-Crystalline Solids, 1984, 63, 13
- Ø Yang, C., Zibrowius B., Schmidt, W., Schüth, F., Chem. Mater., 2004, 16, 2918
- Ø Yang, P., Song, C.F., Lü, M.K., Yin, X., Zhou, G.J., Xu, D., Yuan, D.R., Chem. Phys. Lett., 2001, 345, 429 (A)
- Ø Yang, P, Lü, M., Xü, D., Yuan, D., Zhou, G., Chem. Phys. Lett., 2001, 336, 76
 (B)
- Ø Yang, P., Lü, M.K., Song, C.F., Zhou, G.J., Ai, Z.P., Xu, D., Yuan, D.R., Cheng, X.F., *Materials Science and Engineering*, **2003**, B97, 149
- Ø Yi, D. K., Selvan, S.T., Lee, S.S., Papaefthimiou, G.C., Kundaliya, D., Ying, J.Y., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 4990
- Ø Yizhak, M., "Ion Properties", Marcel Dekker, Inc., New York.Basel, 1997
- Ø Yoffe, A.D., Advances in Physics, 1993, 42, 173
- Ø Yokoi, T., Yoshitake, H., Tatsumi, T., Chem. Mater., 2003, 15, 4536
- Ø Yoshimura, K., Miyazaki, Y., Ota, F., Matsuoka, S., Sakashita, H., *J. Chem.* Soc., Faraday Trans., **1998**, 94, 683
- Ø Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., Chem. Mater., 2002, 14, 4603
- Ø Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., Chem. Mater., 2003, 15, 1713
- Ø Yu, B., Zhu, C., Gan, F. Huang, Y., Mater. Lett., 1998, 33, 247
- Ø Zelner, M., Minti, H., Reisfeld, R., Cohen, H., Feldman, Y., Cohen, S.R., Tenne, R., J. Sol-Gel Sci. Tech, 2001, 20, 153
- Ø Zhang, J., Buxing, H., Liu, J., Zhang, X., Yang, G., Zhao, H., *J. of Supercritical Fluids*, 2004, 30, 89 (A)

- Ø Zhang, J.Z., Acc. Chem. Res., 1997, 30, 423 (B)
- Ø Zhang, S.C., Li, X.G., Colloids Surf. A, 2003, 226, 35
- Ø Zhang, W., Pauly, T.R., Pinnavaia T. J., Chem. Mater., **1997**, 9, 2491 (A)
- Ø Zhang, W., Shi, J., Chen, H., Hua, Z., Yan, D., Chem. Mater., 2001, 13, 648
 (B)
- Ø Zhang, W.F., Zhang, M.S., Yin, Z., Chen, Q., Appl. Phys. B., 2000, 70, 261
- Ø Zhang, Y. Li, Y., J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 17805 (B)
- Ø Zhang, Z., Dai, S., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 9204 (A)
- Ø Zhang, Z., Dai, S., Fan, X., Blom, D. A., Pennycook, S. J., Wei, Y., *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 6755 (Г)
- Ø Zheng, S., Gao, L., Zhang, Q., Guo, J., J. Mater. Chem., 2000, 10, 723
- Ø Zheng, S., Gao, L., Zhang, Q., Zhang, W., Guo, J., *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 578
- Ø Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024
- Ø Zhu, D-M., Feng, K-I., Schelly, Z.A., J.Phys. Chem., 1992, 96, 2382
- Ø Zhu, Y.C., Ding, C.X., J. Solid State Chemistry, 1999, 145, 711
- Ø Zou, B., Xiao, L., Li, T., Zhao, J., Lai, Z., Gu, S., Appl. Phys. Lett., 1991, 59, 1826
- Ø Zou, B.S.; Volkov, V.V.; Wang, Z.L. Chem. Mater. 1999, 11, 3037
- Ø Ευγενίου, Ε., «Δομή και Δραστικότητα Σιλανο-αμινο Αλκοολών με Σύμπλοκα
 Οξοβαναδίου και Βορίου σε Υδατικά Διαλύματα», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα
 Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Φεβρουάριος 2006
- Ο Παναγιώτου Κ., «Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα»,
 Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1995

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



Σχήμα Α1: Παραδείγματα από καμπύλες βαθμονόμησης: (α) Φασματοφωτομέτρου UV-vis για προσδιορισμό του βορίου με τη μέθοδο της αζωμεθίνης-Η, (β) Ιοντικού χρωματογράφου, (γ) Φασματοφωτομέτρου εκπομπής ICP (Δίνεται η εξίσωση της ευθείας και η γραμμικότητα της

 $(R^{2}))$

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΙΛΑΝΙΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΣΤΟ ΧΡΟΝΟ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΤΗ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Μελέτες στην απουσία πολυμερούς

Πίνακας Α1: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό σιλανίων και οργανοσιλανίων

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία</u> <u>σιλανίων</u> (mol) (ml σιλανίων)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> <u>υδρόλυσης</u>	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
TEOS/ APTES	70:30 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	αμέσως
TEOS/ APTES	93:7 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1.5 hr
TEOS/ APTES	95:5 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	-	διαχωρισμός σε 2 φάσεις
TEOS/ APTES	96:4 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	-	διαχωρισμός σε 2 φάσεις
TEOS/ APTES	97:3 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	-	διαχωρισμός σε 2 φάσεις
TEOS/ APTES	70:30 (3)	1	0.9 ml 0.01 M HCI	κόκκοι συσσωματωμένοι	αμέσως
TEOS/ APTES	95:5 (3)	1	0.9 ml 0.01 M HCI	-	διαχωρισμός σε 2 φάσεις
DMTEOS/ APTES	50:50 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	3 hr
DMTEOS/ APTES	70:30 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	~ 24 hr*
DMTEOS/ APTES	80:20 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	~ 24 hr*
DMTEOS/ APTES	90:10 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	< 24 hr*
DMTEOS/ APTES	95:5 (3)	1	0.9 ml 0.01 M NaOH	gel	< 24 hr*
TEOS/ DMTEOS/ APTES	50:20:30 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	5 min
TEOS/ DMTEOS/ APTES	30:40:30 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1 hr
TEOS/ DMTEOS/ APTES	50:30:20 (3)	/	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1.5 hr
TEOS/ APTES	70:30 (3)	2 ml CH₃COOH	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	1.5 hr
TEOS/ APTES	93:7 (3)	2 ml CH₃COOH	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10.6 hr*
TEOS/ APTES	96:4 (3)	2 ml CH₃COOH	0.9 ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10.25 hr*
TEOS/	95:5 (3)	2 ml	0.9 ml 0.01	κόκκοι	10.5 hr*

APTES		CH ₃ COOH	M NaOH	συσσωματωμένοι	
TEOS/	07.2 (2)	2 ml	0.9 ml 0.01	Κόκκοι	10 hr*
APTES	97.3 (3)	CH₃COOH	M NaOH	συσσωματωμένοι	TO TH
TEOS/	00.10 (2)	1 ml	0.9 ml 0.01	Κόκκοι	1 br*
APTES	90.10 (3)	CH₃COOH	M NaOH	συσσωματωμένοι	4 11
TEOS/		1 ml	0.9 ml 0.01	Κόκκοι	1 br*
APTES	95:5 (3)	CH₃COOH	M NaOH	συσσωματωμένοι	4 nr
TEOS/	00.40.(0)	1 ml	0.9 ml 0.1 M	κόκκοι	F 1 4
APTES	90:10 (3)	CH₃COOH	NaOH	συσσωματωμένοι	5 nr*
TEOS/		1 ml	0.9ml 0.1 M	κόκκοι	
APTES	95:5 (3)	CH ₃ COOH	NaOH	συσσωματωμένοι	5 hr*
TEOS/		6 ml	2ml 0 1 M		
APTES	70:30 (3)	CH ³ COOH	NaOH	gel	20 hr*
TEOS/		6 ml	2ml 0 1 M		
	80:20 (3)			gel	10 hr
		6 ml	2ml 0 1 M	κόκκοι	
ADTES	93:7 (3)				3 hr
AFIES	. ,			Ιονσματωματούο	
	96:4 (3)		2mi 0.1 M	KOKKOI	6.5 hr*
APIES	(- <i>)</i>	CH ₃ COOH	NaOH	συσσωματωμενοι	_
IEOS/	97:3 (3)	6 ml	2ml 0.1 M	KÓKKOI	4 hr*
APTES	0110 (0)	CH ₃ COOH	NaOH	συσσωματωμένοι	
TEOS/	70.30 (3)	6 ml CH₂OH	2ml 0.1 M	κόκκοι	20 min
APTES	, 0.00 (0)		NaOH	συσσωματωμένοι	20 11111
TEOS/	80.20 (3)	6 ml CH₃OH	2ml 0.1 M	κόκκοι	35 min
APTES	00.20 (3)		NaOH	συσσωματωμένοι	55 mm
TEOS/	00.10 (2)	6 ml CH₃OH	2ml 0.1 M	Κόκκοι	20 min
APTES	90.10 (3)		NaOH	συσσωματωμένοι	30 mm
TEOS/	00.7 (0)	93:7 (3) 6 ml CH ₃ OH	2ml 0.1 M	ΚΟΚΚΟΙ	
APTES	93:7 (3)		NaOH	συσσωματωμένοι	30 min
TEOS/		6 ml CH₃OH	2ml 0.1 M	κόκκοι	40 ·
APTES	96:4 (3)		NaOH	συσσωματωμένοι	40 min
TEOS/			2ml 0.1 M	κόκκοι	. -
APTES	95:5 (3)	6 ml CH₃OH	NaOH	συσσωματωμένοι	30 min
TEOS/			2ml 0 1 M	κήκκοι	
APTES	97:3 (3)	6 ml CH₃OH	NaOH	συσσωματωμένοι	1 hr
		6 ml	2ml 0 1 M	νάννοι	
	93:7 (3)			συσσωματωμένου	30 min
TEOR		6 ml		νάκκοι	
ADTES	95:5 (3)				30 min
AFIES TEORY				ουσοωματωμενοι	
		6 ml	2ml 0.1 M	κόκκοι	10
DIVITEUS/	00.20:20 (3)	CH ₃ CH ₂ OH	NaOH	συσσωματωμένοι	
APIES	r 				
IEOS/		6 ml	2ml 0.1 M	κόκκοι	40.1
DMILEOS/	50:30:20 (3)	CH ₃ CH ₂ OH	NaOH	συσσωματωμένοι	10 min
APTES					
TEOS/		6 ml	2ml 0 1 M	κόκκοι	
DMTEOS/	40:40:20 (3)			συσσωματωμένοι	10 min
APTES				σοσοωματωμένοι	
TEOS/	10.30.30 (3)	6 ml	2ml 0.1 M	κόκκοι	10min
DMTEOS/	40.30.30 (3)	CH ₃ CH ₂ OH	NaOH	συσσωματωμένοι	

APTES					
TEOS/ DMTEOS/ APTES	45:45:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	2 hr
TEOS/ DMTEOS/ APTES	50:20:30 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10 min
TEOS/ DMTEOS/ APTES	60:20:20 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10 min
TEOS/ DMTEOS/ APTES	60:30:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	25 min
TEOS/ DMTEOS/ APTES	50:40:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	25 min
TEOS/ DMTEOS/ APTES	45:45:10 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.01 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	2 hr
TMOS/ PTMOS	95:5 (3)	6 ml CH₃COOH	2ml 0.1 M NaOH	gel	4.5 hr*
TMOS/ PTMOS	97:3 (3)	6 ml CH₃COOH	2ml 0.1 M NaOH	gel	4 hr*
TMOS/ PTMOS	60:40 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	gel	3 hr
TMOS/ PTMOS	70:30 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	gel	1.5 hr
TMOS/ PTMOS	40:60 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	-	διαχωρισμός σε 2 φάσεις
TEOS/ PTMOS	40:60 (3)	6 ml CH₃CH₂OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	11 hr *
TEOS/ PTMOS	70:30 (3)	6 ml CH ₃ CH ₂ OH	2ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωματωμένοι	10 hr*

* Τα δείγματα αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 2 hr και στη συνέχεια θερμαίνονται στους 50 °C μέχρι να πήξουν

Μελέτες στην παρουσία πολυμερούς

<u>Πίνακας Α2</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν παρουσία του πολυμερών δεξτρίνη, κυτταρίνη και δεξτράνη (Όλα τα υλικά συντέθηκαν σε 6 ml CH₃CH₂OH)

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία</u> <u>σιλανίων</u> (mol) (ml σιλανίων)	<u>g πολυμε-</u> <u>ρούς/ g</u> <u>υλικού</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
TEOS/ APTES	90:10	0.01^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	15 min
TEOS/ APTES	95:5	0.01^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα-	1 hr

				τωμένοι		
TEOS/ PTMOS	95:5 (3)	0.05^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3 hr*	
TMOS/ PTMOS	80:20 (3)	0.04^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 hr	
TEOS/ PTMOS	80:20 (3)	0.05^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M HCl	gel	11 hr *	
TMOS/ PTMOS	95:5 (3)	0.04^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M HCl	gel	3.5 hr *	
TMOS/ PTMOS	80:20 (3)	0.04^ (δεξτρίνη)	2 ml 0.1 M HCl	gel	5.5 hr *	
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.05^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	4 hr*	
TEOS/ PTMOS	95:5 (3)	0.05^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3 hr*	
TEOS/ PTMOS	90:10 (3)	0.05^^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	3 hr*	
TMOS/ PTMOS	80:20 (3)	0.04^^ (δεξτράνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 hr	
TEOS/ OTEOS	90:10 (3)	0.05 ^^ (δεξτράνη)	2 ml 0.1 M NaOH	-	διαχωρι σμός σε 2 φάσεις	
TEOS/ OTEOS	80:20 (3)	0.05 ^^ (δεξτράνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	5 hr*	
TEOS/ OTEOS	90:10 (3)	0.05 ^^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	-	διαχωρι σμός σε 2 φάσεις	
TEOS/ OTEOS	80:20 (3)	0.05 ^^ (κυτταρίνη)	2 ml 0.1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	5 hr*	

*Τα δείγματα αναδεύονται σε θερμοκρασία δωματίου για 2 hr και στη συνέχεια θερμαίνονται στους 50 °C μέχρι να πήξουν ^ Το πολυμερές διασπείρεται στο NaOH ή στο HCl ^^ Το πολυμερές διασπείρεται στην αιθανόλη

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

<u>ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΑ ΟΠΟΙΑ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ</u> <u>ΚΑΙ ΤΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΒΟΡΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ</u> <u>ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</u>

Υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων στο πυριτικό υλικό



<u>Σχήμα B1</u>: Φάσμα FTIR πολυμερούς κυτταρίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))



<u>Σχήμα B2</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο πολυμερές κυτταρίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα Β3: Φάσμα FTIR πολυμερούς δεξτρίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))



<u>Σχήμα B4</u>: Φάσμα FTIR υλικού TEOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο πολυμερές δεξτρίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα <u>B5</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο πολυμερές δεξτρίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



<u>Σχήμα B6</u>: Φάσμα FTIR πολυμερούς δεξτράνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))



<u>Σχήμα B7</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο πολυμερές δεξτράνη (δόνηση τάσης (v), δόνηση κάμψης (γ))



<u>Σχήμα B8</u>: Φάσμα FTIR Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση παραμόρφωσης(s))



<u>Σχήμα B9</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένή Ν-μεθυλο-Dγλυκαμίνη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα B10: Φάσμα FTIR D-μανιτόλης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης(ρ))



<u>Σχήμα B11</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένη D-μανιτόλη (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



<u>Σχήμα B12</u>: Φάσμα FTIR υλικού TMOS (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα B13: Φάσμα FTIR υλικού PTMOS (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα Β14: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με PTMOS παρουσία του πολυμερούς δεξτρίνη (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)


Σχήμα B15: Ισόθερμος BET υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TEOS με PTMOS σε παρουσία του πολυμερούς κυτταρίνη (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα B16: Ισόθερμος BET υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TEOS με PTMOS σε παρουσία του πολυμερούς δεξτρίνη (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα B17: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) υλικού PTMOS (muλ.apx =20 mg)



Σχήμα B18 : Παράγωγος διαγράμματος θερμοσταθμικής ανάλυσης του υλικού PTMOS του σχήματος B17 (Στο σχήμα φαίνονται δυο κορυφές απώλειας βάρους: Η πρώτη αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των μη πολυμερισμένων μεθοξυ κατάλοιπων και η δεύτερη στην απομάκρυνση της φαινυλομάδας)



<u>Σχήμα B19</u>: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) πολυμερούς κυτταρίνης (muλ.apχ.=20 mg)



<u>Σχήμα B20</u> : Παράγωγος διαγράμματος θερμοσταθμικής ανάλυσης του πολυμερούς κυτταρίνη του σχήματος B19



Σχήμα B21: Φάσμα FTIR υλικού TEOS/PTMOS (90:10 (mol)) με πολυμερές δεξτρίνη μετά από θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) (δόνηση τάσης (v), δόνηση κάμψης (γ))

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

<u>ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΗ ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΕΙΔΙΚΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΕΝΩΝ ΑΛΚΟΞΥ</u> <u>ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</u>

Σύνθεση πυριτικών υλικών απουσία βορικών ανιόντων

<u>Πίνακας Γ1</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια (χωρίς προϋδρόλυση του DPAMS)

<u>Σιλάνια</u>	<u>% Αναλογία (</u> mol) TMOS/TEOS : PTMOS:DPAMS (ml, ml, g)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> υδρόλυσης	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
TEOS/ PTMOS	87:9:4 (1.37:0.13:0.05)	1 ml MeOH	2 ml 0.2 M NaOH		διαχωρισμός σε 2 φάσεις
TEOS/ PTMOS	87:9:4 (1.37:0.13:0.05)	1 ml MeOH	2 ml 0.2 M HCl	gel	24 hr
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	2 ml MeOH	1.6 ml 0.06 M NaOH	gel	1 hr
TMOS/ PTMOS	89:7:4 (2.74:0.26:0.2)	8 ml MeOH	6.4 ml 0.06 M NaOH	gel	1 hr
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	2 ml MeOH	1.1 ml 0.09 M NaOH	gel	2 min
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	2 ml MeOH	1 ml 0.1 M NaOH	gel	5 min
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	1 ml MeOH	1.6 ml 0.06 M NaOH	gel	1.2 hr
TMOS/ PTMOS	88:9:3 (1.32:0.18:0.05)	2 ml MeOH	1.1 ml 0.09 M NaOH	gel	3.5 hr
TMOS/ PTMOS	78:19:3 (1.14:0.36:0.05)	2 ml MeOH	1.1 ml 0.09 M NaOH	gel	2 hr
TMOS/ PTMOS	74:8:18 (1.26:0.17:0.5)	1 ml MeOH	2.2 ml 0.3 M HCl	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 hr
TMOS	98:2 (1.5:0.05)	1 ml MeOH	1.6 ml 0.06 M NaOH	gel	10 min
TMOS	98:2 (1.5:0.05)	1 ml MeOH	2.2 ml 0.3 M HCl	gel	3 hr
TMOS	96:4 (0.75:0.05)	2 ml MeOH	1.6 ml 0.06 M NaOH	gel	20 min
TMOS	96:4 (0.75:0.05)	2 ml MeOH	2.2 ml 0.3 M HCl	gel	3 hr
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	4 ml CH₃COOH	1 ml 1 M NaOH	gel	30 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	6 ml CH₃COOH	10 ml 0.1 M NaOH	gel	26 hr
TMOS	72:28	2 ml	1 ml 0.1 M	gel	45 min

	(1.5:0.8)	CH₃COOH	NaOH		
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	2 ml CH₃COOH	1 ml 1 M NaOH	gel	30 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 1 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	20 min
TMOS	70:30 (1.17:0.8)	4 ml CH₃COOH	1 ml 2 M NaOH	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	10 min
TMOS	75:25 (1.63:0.8)	3 ml CH₃COOH	1 ml 1 M NaOH*	gel	1 hr

* Το NaOH προστίθεται 20 hr μετά την ανάμειξη των σιλανίων (DPAMS, TMOS) με το CH₃COOH



Σχήμα Γ1: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό των ΤΕΟS/PTMOS και του υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 85:6:9) σε διαλύτη μεθανόλη σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης με 0.2M NaOH (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα Γ2: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS και του υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 70:30) σε διαλύτη μεθανόλη σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης με 0.2M NaOH (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα Γ3: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS και του υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 90:10) σε διαλύτη μεθανόλη σε όξινες συνθήκες υδρόλυσης με 0.2M HCI σε συσκευή reflux (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα Γ4: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού, το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS και του υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 90:10)σε διαλύτη μεθανόλη σε όξινες συνθήκες υδρόλυσης με 0.2M HCI (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)

<u>Πίνακας Γ2</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια (προηγήθηκε προϋδρόλυση του DPAMS)

<u>% Αναλογία (</u> mol) TMOS/TEOS: DPAMS (ml, g)	<u>Διαλύτης</u>	<u>Τρόπος</u> <u>προϋδρόλυ-</u> <u>σης DPAMS</u>	<u>pΗ</u> <u>(τρόπος</u> <u>ρύθμισης του</u> <u>pH)</u>	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
70 (TMOS):30 (1.17:0.8)	-	3.45 ml 1M HCl^	-	gel	4 hr
75 (TMOS):25 (1.63:0.8)	-	0.57 ml 12.08 M HCl^	-	gel	10 min
75 (TMOS):25	-	0.57 ml 12.08	9	gel	10 min

(1.63:0.8)		M HCI	(2 M NaOH)		
75 (TMOS):25		2.3 ml 3 M	9	aol	1 hr
(1.63:0.8)	-	HCI	(5 M NaOH)	yei	1 111
75 (TMOS):25		2.3 ml 3 M	9	aol	20 min
(1.63:0.8)	-	HCI	(3 M NaOH)	yei	30 11111
67 (TMOS):33		2.54 ml 3.47	9.65		δεν πόζει
(1:0.8)	5 millilleOn	M CF ₃ COOH	(3 M NaOH)	-	υεν πηςει
87(TEOS):13	15 ml 0.001	0.54 ml12.85	9.58		δεν πόζει
(5:0.8)	M NaOH	M CF ₃ COOH	(3 M NaOH)	-	υεν πηςει
87(TEOS):13		6.54 ml1.06	0.4	ael	24 br
(5:0.8)	-	M CF ₃ COOH	0.4	yei	24 11
81(TEOS):19		2.54 ml 3.47	0.4	aol	24 br
(3:0.8)	-	M CF ₃ COOH	0.4	gei	24 11
81(TEOS):19		6.54 ml1.06	8.2		δεν πόζει
(3:0.8)	-	M CF ₃ COOH	(3 M NaOH)	_	υεν πηςει
81(TEOS):19	6 ml NaCl 0.1	0.54 ml12.85	9.75		δεν πόζει
(3:0.8)	M	M CF ₃ COOH	(3 M NaOH)		υεν πηςεί

^Ανάμειξη DPAMS με HCl, ανάδευση για 30 min και στη συνέχεια προσθήκη του TMOS



Σχήμα Γ5: Φάσματα FTIR υλικών που συντέθηκαν με συμπολυμερισμό των TEOS/DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH=9.52 (πράσινη γραμμή) και pH=9.83 (καφέ γραμμή) (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα Γ6: Ισόθερμος BET υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TEOS/DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH= 9.52 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα Γ7: Ισόθερμος BET υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TEOS:DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH=9.83 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)



Σχήμα Γ8: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των ΤΕΟS:DPAMS (σε αναλογία 81:19) σε pH= 10.63(Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)

Σύνθεση πυριτικών υλικών παρουσία μεταβαναδικών ανιόντων

<u>Πίνακας Γ3</u>: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό του υποκαταστάτη DPAMS με άλλα σιλάνια μετά από συμπλοκοποίηση του DPAMS με μεταβαναδικά ανιόντα (προηγήθηκε προϋδρόλυση του DPAMS)

<u>% Αναλογία</u> (mol) TMOS/TEOS: DPAMS (ml, g)	<u>mmol</u> NaVO ₃	<u>Διαλύτης</u>	<u>pΗ</u> <u>διαλύματος</u> *	<u>Μορφή</u>	<u>Χρόνος</u> <u>πήξης</u>
85(TMOS):15 (1:0.28)	1.21	3 ml MeOH	9.5	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
85(TMOS):15 (1:0.28)	1.21	3 ml MeOH	11	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	0.5 ml MeOH	7.4	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	1 ml MeOH	9.5	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	1 ml MeOH	11.1	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	2 min
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	1 ml MeOH	9.5	κόκκοι συσσωμα- τωμένοι	5 min
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	5 ml MeOH	7.4	-	δεν πήζει^
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	5 ml MeOH	9.5	-	δεν πήζει^
54(TMOS):46 (0.21:0.28)	1.21	5 ml MeOH	11	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	8 ml MeOH	9.6	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	8 ml MeOH	7.9	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	8 ml MeOH	10.2	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	8 ml MeOH	11	-	δεν πήζει^
70(TMOS):30 (0.42:0.28)	1.21	5 ml MeOH	7.4	-	δεν πήζει^

 * Η ρύθμιση του pH έγινε με διάλυμα NaOH 3 M
^ Τα υλικά δεν πήζουν και αναδεύονται μέχρι να θολώσουν και ακολούθως αναδεύονται για για 3 hr επιπλέον και διηθούνται υπό κενό



Σχήμα Γ9: Φάσματα FTIR υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/DPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 πριν και μετά την αφαίρεση των VO₃⁻ (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση αιώρησης (ρ))



Σχήμα Γ10: Φάσματα FTIR υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/DPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=9.3 πριν και μετά την αφαίρεση των VO₃⁻ (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



Σχήμα Γ11: (α) Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/ LGLACTONE (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης), (β) Κατανομή πόρων υλικού

Πίνακας Γ4: Επιφανειακές ιδιότητες υλικού του οποίου η ισόθερμος φαίνεται στο σχήμα Γ11

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm ³ /g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>
TMOS/ LGLACTONE (80:20) pH=11	27	0.05	-	τύπου ΙΙΙ	μη πορώδες

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

<u>ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΡΟΦΗΣΗΣ ΒΟΡΙΟΥ ΣΕ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ</u> <u>ΠΥΡΙΤΙΑ</u>

Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών ΗΜS



<u>Σχήμα Δ1</u>: Φάσματα FTIR υλικών HMS τα οποία συντέθηκαν με οκτυλαμίνη σαν μήτρα (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση παραμόρφωσης (s))



Σχήμα Δ2: Περιθλασογράμματα υλικού HMS το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με GPTMS με μήτρα οκτυλαμίνη (C₈NH₂) πριν και μετά την απομάκρυνση της C₈NH₂

Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41



<u>Σχήμα Δ3:</u> Φάσμα FTIR NH₄NO₃



<u>Σχήμα Δ4</u>: Περιθλασογράμματα υλικού MCM-41 το οποίο συντέθηκε με με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (αναλογία 57:43) με μήτρα CTAB πριν και μετά την απομάκρυνση της μήτρας



Σχήμα Δ5: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού MCM-41 που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS (σε αναλογία 60:40) μετά την απομάκρυνση της μήτρας CTAB (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)

Πίνακας Δ1: Επιφανειακές ιδιότητες υλικού του οποίου η ισόθερμος φαίνεται στο σχήμα Δ5

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm ³ /g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>
TEOS/DEPAMS (MCM-41) (60:40)	9	0.01	-	τύπου ΙΙΙ	μη πορώδες



Σχήμα Δ6: Περιθλασογράμματα υλικού MCM-41 το οποίο συντέθηκε με με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS (αναλογία 60:40) με μήτρα CTAB πριν και μετά την απομάκρυνση της μήτρας

Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MSU-X



<u>Σχήμα Δ7:</u> (**a**) Ισόθερμος BET υλικού MSU-X μετά από πύρωση του και τροποποίηση του με τον υποκαταστάτη LGLACTONE, (**β**) Κατανομή πόρων υλικού

Πίνακας Δ2: Επιφανειακές ιδιότητες υλικού του οποίου η ισόθερμος φαίνεται στο σχήμα Δ7

<u>Υλικό</u>	<u>Ειδική</u> <u>επιφάνεια</u> (m²/g)	<u>Συνολικός</u> <u>όγκος πόρων</u> (cm³/g)	<u>Μέση</u> <u>διάμετρος</u> <u>πόρων</u> (nm)	<u>Τύπος</u> Ισοθέρμου	<u>Χαρακτηρι-</u> <u>στικά πόρων</u>
TEOS/ LGLACTONE	267	0.13	1.8	τύπου Ι	όριο μικροπόρων/ μεσοπόρων

<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε</u>

<u>ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΕΙΤΑΙ ΓΙΑ ΠΛΗΡΗ</u> ΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Σαν παράδειγμα θα αναφερθεί ο υπολογισμός της ποσότητας του σταθεροποιητή MPTMS που απαιτείται για πλήρη κάλυψη των σωματιδίων CdS. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 6.2.3 για τη σύνθεση νανοσωματιδίων CdS, λαμβάνονται θεωρητικά 0.17 mmol σωματιδίων CdS. Ο όγκος όλων των σωματιδίων CdS που σχηματίζονται δίνεται από τη σχέση E1: $V_{CdS(all)} = \frac{m_{CdS}}{d_{CdS}} = \frac{n_{CdS}M.B._{CdS}}{d_{CdS}} = \frac{0.17 \times 10^{-3}(mol) \times 144.5(g/mol)}{4.8(g/cm^3)} = 5.18 \times 10^{-3} cm^3$

(m_{CdS}: μάζα CdS, d_{CdS}: πυκνότητα CdS (=4.8 g/cm³))

O όγκος ενός σωματιδίου CdS δίνεται από τη σχέση E2: $V_{CdS} = \frac{4}{3} \pi r_{CdS}^3$ (για σφαιρικά σωματίδια), όπου r_{CdS} : η ακτίνα των σωματιδίων, στην οποία συμπεριλαμβάνεται και η ακτίνα του κελύφους του υποκαταστάτη (d) (r=R+b), r_{CdS} =2+0.7=2.7 nm. V_{CdS} = $\frac{4}{3} \pi (2.7 \times 10^{-7})^3$ (cm³) = 8.24×10⁻²⁰ cm³. Η ακτίνα των σωματιδίων R υπολογίζεται από το φάσμα XRD των σωματιδίων μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό και από τα φάσματα απορρόφησης Uv-vis των σωματιδίων στο διάλυμα. Η ακτίνα του υποκαταστάτη (b) ισούται με το άθροισμα των μηκών των δεσμών της αλυσίδας του υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν διδακτορικό ισχύει: για το MPTMS, b_{MPTMS} =2x(μήκος δεσμού C-C)+ μήκος δεσμού C-C + 2x(μήκος δεσμού C-Si) ≈ 5.5 Å = 0.55 nm.

Αριθμός σωματιδίων CdS που σχηματίζονται = $\frac{V_{CdS(all)}}{V_{CdS}} = \frac{5.18 \times 10^{-3}}{8.24 \times 10^{-20}} = 6.29 \times 10^{16}$ σωματίδια. Η επιφάνεια ενός σωματιδίου CdS δίνεται από τη σχέση: A=4πr² (σφαιρικά σωματίδια) A=4π(27)² = 9161 Å². Ένα μόριο σταθεροποιητή καταλαμβάνει επιφάνεια ~20 Å². Απαιτούνται $\frac{9161}{20} \approx 458$ μόρια σταθεροποιητή για κάλυψη ενός σωματιδίου CdS. Για κάλυψη όλων των σωματιδίων CdS απαιτούνται 458x6.29x10⁶ = 2.88x10¹⁹ μόρια υποκαταστάτη, ή $\frac{2.88 \times 10^{19}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.78 \times 10^{-5}$ mol υποκαταστάτη για πλήρη κάλυψη των σωματιδίων. Ο όγκος του σταθεροποιητή MPTMS (M.B. = 196.34 (g/mol), d = 1.04 (g/cm³)) που απαιτείται για πλήρη κάλυψη των σωματιδίων είναι: $V_{MPTMS} = \frac{n_{MPTMS} \times M.B._{MPTMS}}{d_{MPTMS}} = \frac{4.78 \times 10^{-5} (mol) \times 196.34 (g/mol)}{1.04 (g/cm^3)} =$ 9.02×10⁻³ cm³ = 9.02μl.

(Για το σταθεροποιητή BTME ισχύει: Μ.Β. = 270.43 (g/mol), d = 1.07 (g/cm³))

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΣΕ ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Η σύνθεση πυριτικού υλικού το οποίο περιέχει 19.5 % νανοσωματίδια CdS έγινε ως εξής: 0.04 g σωματιδίων CdS σταθεροποιημένα με MPTMS διασπάρηκαν σε 0.2 ml TMOS, μέσω ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Ακολούθως προστέθηκαν ακόμα 0.2 ml TMOS και 0.5 ml μεθανόλη. Το διάλυμα αναδεύτηκε για ακόμα 10 min και στη συνέχεια προστέθηκαν σε αυτό 0.2 ml διαλύματος αμμωνίας 2%. Το υλικό πήζει σε 20 min. Η ξήρανση του υλικού γίνεται υπό κενό για 20 hr.

Μια εκτίμηση για τη μέση απόσταση των σωματιδίων στο πυριτικό υλικό γίνεται με τη σχέση Ε3: $\frac{m_{\sigma\omega\mu.}}{m_{\upsilon\lambda.}} = \frac{d_{\sigma\omega\mu.}V_{\sigma\omega\mu.}}{d_{\upsilon\lambda.}V_{\upsilon\lambda.}}$, όπου: $m_{\sigma\omega\mu.}$: η ποσότητα των σωματιδίων που εισάχθηκαν στο πυριτικό πλέγμα, $m_{\upsilon\lambda.}$: η μάζα του πυριτικού υλικού που προκύπτει, $d_{\sigma\omega\mu.}$: η πυκνότητα των σωματιδίων, $V_{\sigma\omega\mu.}$: ο όγκος των σωματιδίων, $d_{\upsilon\lambda.}$: η πυκνότητα του υλικού, $V_{\upsilon\lambda.}$: ο όγκος του υλικού. Όταν τα σωματίδια είναι σφαιρικά, ο όγκος τους δίνεται από τη σχέση E4: $V_{\sigma\omega\mu.} = \frac{4}{3} \pi r_{\sigma\omega\mu.}^3$

Ο όγκος του υλικού (V_{υλ}) δίνεται από τη σχέση: V_{υλ} = $3a^3$, αν έχω εξαγωνική διάταξη σωματιδίων στο υλικό και από τη σχέση: V_{υλ} = a^3 , αν έχω κυβική διάταξη σωματιδίων στο υλικό (a: ακτίνα πλέγματος, η οποία λαμβάνεται από το κέντρο του ενός σωματιδίου στο κέντρο του άλλου, a=2r+x, όπου x: η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων). Η διάταξη των σωματιδίων φαίνεται από τα φάσματα XRD, αφού ανάλογα με τη διάταξη των σωματιδίων λαμβάνονται κορυφές σε διαφορετικές γωνίες 2θ. Η πυκνότητα του υλικού (d_{υλ}), υπολογίζεται προσεγγιστικά από τον όγκο του νερού ο οποίος εκτοπίζεται όταν προστεθεί σε αυτό συγκεκριμένη ποσότητα υλικού

(d_{υλ.}= $\frac{m_{_{U\lambda.}}}{V_{_{εκτ.νερ.}}}$). (Το πείραμα γίνεται σε στενό σωλήνα ώστε να μπορεί να βρεθεί η

ποσότητα του νερού που εκτοπίζεται.)

Για το CdS η μέση ακτίνα των σωματιδίων έχει υπολογιστεί στα R_{σωμ}≈2 nm. Τα σωματίδια έχουν εξαγωνική διάταξη και η πυκνότητα του υλικού βρέθηκε στα d=1.5 ± 0.1 g/cm³. Για τον υπολογισμό της μέσης απόστασης των σωματιδίων CdS στο υλικό που παρουσιάστηκε πιο πάνω, η σχέση Ε5 διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{m_{\sigma\omega\mu.}}{m_{\nu\lambda.}} = \frac{d_{\sigma\omega\mu.} \left(\frac{4}{3} \pi r_{\sigma\omega\mu.}^{3}\right)}{d_{\nu\lambda.} \left(3a^{3}\right)} \Rightarrow \frac{0.04(g)}{0.2(g)} = \frac{4.8(g/cm^{3})\left(\frac{4}{3} \pi (2+0.7)^{3}(nm)^{3}\right)}{1.5(g/cm^{3})3a^{3}} \Rightarrow \underline{a = 7.6nm}$$

 $a=2r+x \Rightarrow x = 7.6-2x2.7 \Rightarrow x = 2.2 \text{ nm.}$

Στον πίνακα Ε1 φαίνονται οι πυκνότητες των υλικών που περιείχαν τα διάφορα είδη νανοσωματιδίων που συζητήθηκαν στα Κεφάλαια 4.2.4-4.2.7, καθώς και οι πυκνότητες των σωματιδίων.

Πίνακας Ε1: Πυκνότητες σωματιδίων και υλικών τα οποία συντέθηκαν στα Κεφάλαια 4.2.4-

_ /_	<u>Πυκνότητα</u>	<u>Πυκνότητα</u>
<u>Σωματίδιο</u>	<u>σωματιδίων</u>	<u>υλικού</u>
	(g/cm ³)*	(g/cm ³)
CdS	4.8	1.5 ± 0.1
PbS	7.5	1.8 ± 0.1
ZnS	4.1	1.8± 0.1
TiO ₂	4.0	1.6± 0.1
ZnO	5.6	1.7 ± 0.1

4.2.7

*Weast, R.C. (1973-1974)



ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ CdS



<u>Πίνακας Ε2</u>: Τιμές ενεργειακού χάσματος (E(R)) και ακτίνων (R) που προκύπτουν από τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) του σχήματος Ε1 για τα σωματίδια CdS

<u>Φάσμα</u>	<u>E(R)</u> (eV)	<u>R</u> (nm)
30 min	2.93	2.28
1 hr	2.90	2.35

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ PbS

Πιο κάτω φαίνονται τα φάσματα FTIR σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά τον καθαρισμό τους από το AOT, καθώς και τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) που λήφθηκαν από τα φάσματα Uv-vis. Επίσης φαίνονται φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS, πριν και μετά την εισαγωγή τους στο πυριτικό υλικό.



<u>Σχήμα Ε2</u>: Φάσματα FTIR σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την επεξεργασία τους με εξάνιο (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση σείσης (ω))





Σχήμα Ε3: Διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) που λήφθηκαν από τα φάσματα Uv-vis του <u>σχήματος</u> 8.8 αμέσως μετά την ανάμειξη των αντιδραστηρίων (α) μετά από 1 hr, (β) 2 hr, (γ) και 2 hr μετά την προσθήκη του σταθεροποιητή MPTMS (δ)

<u>Πίνακας E3</u> : Τιμές ενεργειακού χάσματος (E(R)) και ακτίνων (R) που προκύπτουν από τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) του σχήματος E3 για τα σωματίδια PbS

<u>Φάσμα</u>	<u>E(R)</u> (eV)	<u>R</u> (nm)
0 min	1.72	2.31
1 hr	1.77	2.27
2 hr	1.80	2.24
2 hr MPTMS	1.70	2.32



<u>Σχήμα Ε4:</u> Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης (λex)



<u>Σχήμα Ε5:</u> Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με MPTMS μετά την εισαγωγή τους σε πυριτικό υλικό σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης (λex)

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ZnS

Πιο κάτω φαίνονται τα φάσματα FTIR σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την απομάκρυνση του AOT, καθώς και το περιθλασόγραμμα των αρχικών σωματιδίων ZnS και επίσης τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) που λήφθηκαν από τα φάσματα Uv-vis.



<u>Σχήμα Ε6</u>: Φάσματα FTIR σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS πριν και μετά την επεξεργασία τους με εξάνιο (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), δόνηση σείσης (ω))



<u>Σχήμα Ε7:</u> Περιθλασόγραμμα σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS



Σχήμα Ε8: Διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) που λήφθηκαν από τα φάσματα Uv-vis για 1 hr (α) και 2 hr (β) ανάδευσης του σχήματος 8.10

<u>Πίνακας Ε4</u>: Τιμές ενεργειακού χάσματος (E(R)) και ακτίνων (R) που προκύπτουν από τα διαγράμματα (Ahv)²=f(hv) του σχήματος 8.10 για τα σωματίδια ZnS

<u>Φάσμα</u>	<u>E(R)</u> (eV)	<u>R</u> (nm)
1 hr	3.93	1.79
2 hr	3.94	1.74

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΤΙΟ2

Στο σχήμα Ε9 φαίνονται φάσματα φθορισμού των νανοσωματιδίων TiO₂ σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης και στο σχήμα Ε10 φαίνονται φάσματα φθορισμού από νανοσωματίδια TiO₂ που περιέχουν διαφορετική ποσότητα σταθεροποιητικού μορίου BTME.



Σχήμα Ε9: Φάσματα φθορισμού σωματιδίωνΤiO₂ σταθεροποιημένων με BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης (λex)



Σχήμα Ε10: Φάσματα φθορισμού σωματιδίωνΤίΟ₂ τα οποία περιέχουν πενταπλάσια και διπλάσια ποσότητα σταθεροποιητικού μορίου BTME από αυτό που απαιτείται θεωρητικά για πλήρη κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων (λex =330 nm)

ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ZnO

Πιο κάτω παρουσιάζονται επιπρόσθετα φάσματα FTIR, φθορισμού και EDXS τα οποία λήφθηκαν στα διάφορα στάδια της σύνθεσης των σωματιδίων ZnO.



<u>Σχήμα Ε11</u>: Φάσμα FTIR σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME τα οποία συντέθηκαν με χλωριούχο ψευδάργυρο σαν πηγή ψευδαργύρου (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ))



<u>Σχήμα Ε12</u>: Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zn-gly χωρίς BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης (λex)



Σχήμα Ε13: Φάσματα EDXS σωματιδίων ZnO στο πυριτικό υλικό (Η πρώτη φωτογραφία λήφθηκε σε μικροσκόπιο TEM και σε αυτή περουσιάζονται οι περιοχές/σημεία στα οποία έγινε η ανάλυση με EDXS)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Σχήμα 2.1: Εισαγωγή δραστικών ομάδων Χ: (α) σε άμορφη μήτρα, (β) σε μεσοπορώδη μήτρα
Σχήμα 2.2 : Σχηματική διαδικασία σύνθεσης υλικών (μονόλιθων) με τη μεθοδο sol- gel11
Σχήμα 2.3: Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης αλκοξειδίου
Σχήμα 2.4: Μηχανισμός βασικής υδρόλυσης αλκοξειδίου14
<u>Σχήμα 2.5:</u> Μηχανισμός υδρόλυσης αλκοξειδίου καταλυόμενης από πυρηνόφιλο μόριο
<u>Σχήμα 2.6 :</u> Επίδραση του pH στο χρόνο πηκτωματοποίησης (t_g)
<u>Σχήμα 2.7</u> : Επίδραση της ποσότητας νερόυ (r=moles H ₂ O/moles M(OR) ₄) στο χρόνο πηκτωματοποίησης (t _g)23
Σχήμα 2.8: (α) Συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων (β) για παραγωγή σωματιδίων ομοιόμορφου μεγέθους με τη μέθοδο Stober (μέγεθος τελικών σωματιδίων ~90 nm) [Van Blaanderen et al (1992)]
Σχήμα 2.9: Αλληλεπίδραση αμινομάδων οργανοσιλανίου με τις υδροξυλομάδες του υδρολυμένου σιλανίου
<u>Σχήμα 2.10:</u> Δομές δισυποκατεστημένων σιλανίων που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πρόδρομα μόρια για τη σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων υλικών

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</u>

<u>Σχήμα 3.1</u> : Σύμπλοκα 1,2 και 1,3 διολών και 1,2 καρβοξυλικού οξέος με βορικό	οξύ
(Ανάλογα σύμπλοκα μπορούν να ληφθούν και για τα 1,2 και 1,3 καρβοξυλικά α	οξέα.
Στο σχήμα φαίνεται μόνο το 1,2 μονοχηλικό σύμπλοκο)	59
<u>Σχήμα 3.2:</u> Μηχανισμός σύνθεσης χηλικού συμπλόκου 1,2 διόλης - βορικών	60
<u>Σχήμα 3.3:</u> Ενεργειακά σταθερές διαμορφώσεις μονομερών της γλυκοπυρανα	όζης
που απαρτίζουν το μόριο της δεξτράνης	60
Σχήμα 3.4: Δομές πολυμερών τα οποία συμπλοκοποιούν το βόριο	61
<u>Σχήμα 3.5:</u> (α) Δομή ρητίνης Amberlite IRA-743 (Με κόκκινο φαίνεται η Ν-μεθυλ	λoD-
γλυκαμίνη), (β) Τετραενταγμένο σύμπλοκο Ν-μεθυλοD-γλυκαμίνης με βόριο	64
Σχήμα 3.6: Δομές χρωμοτροπικού οξέος και Tiron που χρησιμοποιούνται	σαν
συμπλοκοποιητές σε πολυμερικές ρητίνες για ρόφηση βορίου	66
Σχήμα 3.7: Δομές ρητινών που φαίνονται στον πίνακα 4.1 (Με κόκκινο χρ	ώμα
φαίνεται η ομάδα που ροφά το βόριο)	67
<u>Σχήμα 3.8</u> : Σχηματικό διάγραμμα στήλης ρόφησης βορίου	68
<u>Σχήμα 3.9:</u> Δομές του πολυμερούς δεξτρίνη και του σακχάρου D-μανιτόλη	που
εγκλείστηκαν σε πυριτικό υλικό sol-gel	69
<u>Σχήμα 3.10:</u> Εισαγωγή σακχάρου σε πυριτικό υλικό sol-gel με απλό εγκλεισμό	70
<u>Σχήμα 3.11:</u> Δομές υποκαταστατών που έχουν δεσμευτεί ομοιοπολικά σε πυρ	ιτικά
υλικά sol-gel	70
<u>Σχήμα 3.12</u> : Διαδικασία σύνθεσης τροποποιημένων πυριτικών υλικών με	тоv
υποκαταστάτη DEPAMS μέσω συμπλοκοποίησης με μεταβαναδικά ανιόντα	72
Σχήμα 3.13: Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών MCM-41 με υποκαταστάτες οι οτ	ποίοι
ροφούν βόριο (α) με τροποποίηση του υλικού με το οργανοσιλάνιο μετά	την
απομάκρυνση της μήτρας, (β) με κατευθείαν συμπολυμερισμό του οργανοσιλανία	ου με
δομικά σιλάνια παρουσία της μήτρας	73
Σχήμα 3.14: Τροποποίηση μεσοπορώδους υλικού το οποίο περιέχει το σιλ	άνιο
GPTMS με N-μεθυλοD-γλυκαμίνη	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σχήμα 4.11: Δομές μορίων που χρησιμοποιήθηκαν από τους Pradhan et al (2003), (A), (B) κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών......105

Σχήμα 4.17: Δομές τασιενεργών μορίων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ανάστροφων μικυλίων και φαίνονται στον πίνακα 5.5 (με μωβ χρώμα φαίνεται η υδρόφιλη κεφαλή και με πράσινο η υδροφοβη ουρά του τασιενεργού... 118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σχήμα 5.1: Περίθλαση ακτίνων-Χ από άτομα σε ένα περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε φαίνονται οι προσπίπτουσες και ανακλώμενες ακτίνες οι οποίες ακολουθούν

то vóµо тои Bragg 133

Σχήμα 5.4: Ταξινόμηση ισόθερμων ρόφησης από την IUPAC (Στις ισόθερμες τύπου IV και V και με πράσινο χρώμα φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και μπλε ο βραχίονας εκρόφησης. Στις υπόλοιπες ισόθερμες οι δυο βραχίονες είναι οι ίδιοι).. 137

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Σχήμα 6.4: Πορεία εισαγωγής νανοσωματιδίων ημιαγωγών στο πυριτικό πλέγμα. 172

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σχήμα 7.5: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων από υλικά τα οποία συντέθηκαν με απλό εγκλεισμό συμπλεκτικών μορίων σε πυριτικό υλικό (Τα πειράματα έγιναν με 0.1 g υλικού και 5 ml διαλύματος βορικού οξέος το οποίο περιέχει 3 ppm βόριο) .. 184

Σχήμα 7.8: Καμπύλες ρόφησης βορικών ανιόντων για τα υλικά του πίνακα 7.9..... 191

Σχήμα 7.20: (α) Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού που συντέθηκε με συμπολυμερισμό των TMOS/DEPAMS (σε αναλογία 80:20) σε pH=11 (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8</u>

Σχήμα 8.1: (α), (β), (γ) Φάσματα φθορισμού άμορφου πυριτικού πλέγματος σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (δ) Φωτογραφία από μικροσκόπιο φθορισμού άμορφου πυριτικού πλέγματος (filter set 02 488002-0000, λex(max) =350 nm)..... 241
Σχήμα 8.22: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zn-gly σταθεροποιημένων με BTME σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης, (β) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων Zngly παρουσία και απουσία του σταθεροποιητικού μορίου BTME (λex = 320 nm)....263

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πίνακας 2.1:	Παραδείγματα	σύνθεσης άι	μορφων πυριτικώ	ον υλικών γ	/ια δέσμε	υση	
ιόντων από δ	ιαλύματα					47	
<u>Πίνακας 2.2</u>	<u>:</u> Παραδείγματα	α σύνθεσης	μεσοπορωδών	πυριτικών	υλικών	για	
δέσμευση ιόντων από διαλύματα							

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

<u>Πίνακας</u>	<u>3.1:</u>	Χωρητικότητα	βορίου	για	ρητίνες	που	συντέθηκαν	από	διάφορους
ερευνητέ	ς								66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</u>	
<u>Πίνακας 4.1:</u> Τιμές ακτίνων Bohr, ενεργειακού χάσματος και ανηγμένων μαζών διαφόρων ημιαγωγών [Trindade et al (2001), Weast (1973-1974)]	
<u>Πίνακας 4.2:</u> Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης απουσία σταθεροποιητών	
<u>Πίνακας 4.3:</u> Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία σταθεροποιητικών μορίων	
<u>Πίνακας 4.4:</u> Παραδείγματα σύνθεσης νανοσωματιδίων ημιαγωγών παρουσία πολυμερών	
<u>Πίνακας 4.5:</u> Σύνθεση σωματιδίων ημιαγωγών σε μικρογαλακτώματα	
<u>Πίνακας 4.6:</u> Εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε μεσοπορώδη πυρίτια 122	
<u>Πίνακας 4.7:</u> Εισαγωγή νανοσωματιδίων ημιαγωγών σε άμορφη πυρίτια	
<u>Πίνακας 4.8:</u> Σύνθεση υλικών πυρήνα/κελύφους	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πίνακας 5.2: Κατάταξη βρόχων υστέρησης (με πράσινο χρώμα φαίνεται ο βραχίονας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Πίνακας 7.1: Σύγκριση μετρήσεων προτύπων διαλυμάτων βορίου με τις τρεις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του βορίου σε υδατικά Πίνακας 7.2: Υλικά τα οποία συντέθηκαν με συμπολυμερισμό σιλανίων και

Πίνακας 7.15: Επιφανειακές ιδιότητες υλικών των οποίων οι ισόθερμες φαίνονται στα

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Σχήμα B1: Φάσμα FTIR πολυμερούς κυτταρίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης Σχήμα B2: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο Σχήμα B3: Φάσμα FTIR πολυμερούς δεξτρίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης Σχήμα B4: Φάσμα FTIR υλικού TEOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο Σχήμα B5: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο Σχήμα B6: Φάσμα FTIR πολυμερούς δεξτράνης (δόνηση τάσης (v), δόνηση κάμψης Σχήμα B7: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένο Σχήμα B8: Φάσμα FTIR Ν-μεθυλο-D-γλυκαμίνης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης Σχήμα B9: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένή N-Σχήμα B10: Φάσμα FTIR D-μανιτόλης (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ), Σχήμα B11: Φάσμα FTIR υλικού TMOS/PTMOS (90:10 (mol)) με εγκλωβισμένη D-

Σχήμα B12: Φάσμα FTIR υλικού TMOS (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ)).. 307

Σχήμα B13: Φάσμα FTIR υλικού PTMOS (δόνηση τάσης (ν), δόνηση κάμψης (γ)).307

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Σχήμα Γ2: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS και του υποκαταστάτη DPAMS (αναλογία 70:30)σε διαλύτη μεθανόλη σε βασικές συνθήκες υδρόλυσης με 0.2M NaOH (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας εκρόφησης)......312

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Σχήμα Δ1: Φάσματα FTIR υλικών HMS τα οποία συντέθηκαν με οκτυλαμίνη σαν Σχήμα Δ2: Περιθλασογράμματα υλικού HMS το οποίο συντέθηκε με συμπολυμερισμό του TMOS με GPTMS με μήτρα οκτυλαμίνη (C₈NH₂) πριν και μετά την απομάκρυνση Σχήμα Δ4: Περιθλασογράμματα υλικού MCM-41 το οποίο συντέθηκε με με συμπολυμερισμό TEOS/GPTMS (αναλογία 57:43) με μήτρα CTAB πριν και μετά την Σχήμα Δ5: Ισόθερμος ΒΕΤ υλικού ΜCM-41 που συντέθηκε με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS (σε αναλογία 60:40) μετά την απομάκρυνση της μήτρας CTAB (Με πράσινο φαίνεται ο βραχίονας προσρόφησης και με καφέ ο βραχίονας Σχήμα Δ6: Περιθλασογράμματα υλικού MCM-41 το οποίο συντέθηκε με με συμπολυμερισμό TEOS/DEPAMS (αναλογία 60:40) με μήτρα CTAB πριν και μετά Σχήμα Δ7: (α) Ισόθερμος BET υλικού MSU-X μετά από πύρωση του και τροποποίηση του με τον υποκαταστάτη LGLACTONE, (β) Κατανομή πόρων

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

Σχήμα Ε7: Περιθλασόγραμμα σωματιδίων ZnS σταθεροποιημένων με MPTMS.... 329

Σχήμα Ε10: Φάσματα φθορισμού σωματιδίωνΤiO₂ τα οποία περιέχουν πενταπλάσια και διπλάσια ποσότητα σταθεροποιητικού μορίου BTME από αυτό που απαιτείται θεωρητικά για πλήρη κάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων (λex =330 nm) 330

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

<u>Πίνακας</u>	<u>A1</u> :	Υλικά	тα	οποία	συντέθηκαν	με	συμπολυμερισμό	σιλανίων	και
οργανοσιλανίων									299
<u>Πίνακας Α2</u> : Υλικά τα οποία συντέθηκαν παρουσία του πολυμερών δεξτρίνη (Όλα τα									
υλικά συ\	/τέθηκ	καν σε θ	6 ml	CH ₃ CH	₂OH)				301

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

<u>Πίνακας Δ1</u> :	Επιφανειακές	ιδιότητες	υλικού	TOU	οποίου	η	ισόθερμος	φαίνεται	στο
σχήμα Δ8									321
Πίνακας Δ2:	Επιφανειακές	ιδιότητες	υλικού	του	οποίου	n	ισόθερμη	φαίνεται	στο
σχήμα Δ7								·	322

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

<u>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</u>

Φτάνοντας στο τέλος της Διδακτορικής μου Διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Πρώτο από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διδακτορικής μου διατριβής Αναπληρωτή Καθηγητή Επαμεινώνδα Λεοντίδη, για την ευκαιρία μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του σε ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικό θέμα, μέρος του οποίου χρηματοδοτήθηκε από το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας Κύπρου (ΙΠΕ) (Πρόγραμμα ΡΟΒΑΦ 27/5° ΠΕ-2002) μετά από υποβολή σχετικής πρότασης με συντονιστή τον Δρα Λεοντίδη. Τον ευχαριστώ για τη στήριξη και τη βοήθεια που μου πρόσφερε τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή της Διδακτορικής μου Διατριβής αλλά και για τη γενικότερη στήριξη στις δύσκολες στιγμές κατά τη διάρκεια των πέντε χρόνων. Κατά τη διάρκεια των πέντε αυτών χρόνων ο Δρ Λεοντίδης μου έδωσε επίσης την ευκαιρία να συνεργαστώ με τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών Κύριο Παναγιώτη Λιανό, στου οποίου το εργαστήριο εργάστηκα για 3 μήνες, αλλά και να συμμετάσχω σε επιστημονικά συνέδρια.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πατρών Κύριο Παναγιώτη Λιανό για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και να δουλέψω στο εργαστήριό του για 3 μήνες, καθώς επίσης και τον μεταπτυχιακό συνεργάτη του Δρα Λιανού Δρα Ηλία Σταθάτο, για τη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά την εκεί παραμονή μου.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Κύριο Χάρη Θεοχάρη του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη συνεργασία του στο Πρόγραμμα ΡΟΒΑΦ 27/5° ΠΕ-2002 και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Γεωργία Κυριάκου και Ευρούλα Χαπέσιη του Εργαστηρίου Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου για την εκτέλεση των πειραμάτων Ποροσιμετρίας Ν₂ και Θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Ιδιαίτερες ευχαριστίες στις φοιτήτριες Ευρούλα Χαπέσιη και Χριστοθέα Αττιπά για τη βοήθεια τους στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τα πειράματα

Ακόμα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή Κύριο Αναστάσιο Κεραμιδά και στον Δρα Ευγένιο Ευγενίου του Εργαστηρίου Βιοανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη συνεργασία τους στα πλαίσια του προγράμματος ΡΟΒΑΦ 27/5° ΠΕ-2002. Ο Δρ Ευγένιος Ευγενίου με την καθοδήγηση του Αναπληρωτή Καθηγητή Κύριου Αναστάσιου Κεραμιδά ανέλαβαν τη σύνθεση και τη μελέτη των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Ο Καθηγητής Κύριος Χάρης Θεοχάρης και ο Αναπληρωτής Καθηγητής Κύριος Κώστας Πατρίκιος μαζί με τον Ερευνητή Α Κύριο Δημήτρη Πετρίδη του Ινστιτούτου ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στη Αθήνα και τον Επίκουρο Καθηγητή Κύριο Μιχάλη Καρακασίδη του Τμήματος Επιστήμης υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων είναι οι εξεταστές της Διδακτορικής μου Διατριβής και τους ευχαριστώ για αυτό.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Ανώτερο Γεωλογικό Λειτουργό του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης Κύπρου Δρα Αντώνη Χαραλαμπίδη για τη συνεργασία του στο Πρόγραμμα ΡΟΒΑΦ 27/5° ΠΕ-2002 αλλά και για τη γενικότερη συνεργασία του κατά τη χρήση του φασματοφωτομέτρου εκπομπής ICP, το οποίο βρίσκεται στο Χημείο του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης, του οποίου ο Δρ Χαραλαμπίδης είναι ο Διευθυντής.

Στο σημείο αυτό να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην εταιρεία Καραμοντάνη η οποία συμμετείχε στο Πρόγραμμα ΡΟΒΑΦ 27/5° ΠΕ-2002, σαν ο τελικός χρήστης των υλικών τα οποία συντέθηκαν στο παρόν Διδακτορικό, αλλά και στο Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας Κύπρου (ΙΠΕ) για τη χρηματοδότηση του Προγράμματος.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Κυρία Νιόβη Σανταμά και τον μεταπτυχιακό συνεργάτη Δρα Carsten Lederer του Εργαστηρίου Βιοχημείας και Μοριακής Βιολογίας του τμήματος Βιολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κύπρου, οι οποίοι με βοήθησαν στη χρήση του μικροσκοπίου φθορισμού που βρίσκεται στο εργαστήριό τους.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρα Frank Krumeich του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου ΕΤΗ στη Ζυρίχη (Ελβετία) για τη μελέτη δειγμάτων νανοσωματιδίων ημιαγωγών με HRTEM, STEM και EDXS.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω την ομάδα Φυσικοχημείας και Κολλοειδών του Πανεπιστημίου Κύπρου για την άψογη συνεργασία μας στα πέντε χρόνια στα οποία εργάζομαι στο Εργαστήριο αυτό. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στη Δρ. Άντρια Αρότη και στην Κυρία Ροδούλα Μαλλούρη για τη στήριξή τους στις δύσκολες στιγμές κατά τη διάρκεια της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Κυρία Αγάθη Στυλιανίδου και στον Κύριο Παύλο Αδάμου για τη στήριξη και την ψυχολογική συμπαράσταση που μου πρόσφεραν. Τελειώνοντας θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Γρηγόρη και Νίκη Μολέσκη, για τη στήριξη που μου πρόσφεραν καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αφού χωρίς τη βοήθειά τους δεν θα μπορούσα να φτάσω εδώ που έφτασα.

Σας ευχαριστώ όλους πάρα πολύ!