



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟ- ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Α. ΚΩΣΤΑΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2016



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟ- ΚΑΙ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Α. ΚΩΣΤΑΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2016

*Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν
υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202,
παράγραφος 2*

Ημερομηνία αίτησης του κ. Βασιλείου Κώστα: 03/05/2012

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 06/02/2013

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αθανάσιος Μπουρλίνος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 30/05/2012

«Ανάπτυξη υβριδικών μικρο- και νανοπορωδών υλικών για τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 05/10/2016

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αθανάσιος Μπουρλίνος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μαρία Λουλούδη, Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ιωάννης Κούτσελας, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Πατρών.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 07/12/2016

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής

Ξανθή Τουτουτζόγλου

Περίληψη

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ των ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ

“Ανάπτυξη υβριδικών μικρο- και νανοπορώδων υλικών για τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές”

Βασίλειος Κώστας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετηθήκαν νέα πορώδη υλικά καθώς και μαγνητικά υβριδικά παράγωγά τους και αξιολογήθηκαν σε διάφορες περιβαλλοντικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, πορώδη υλικά άνθρακα με οργανωμένη και μη-οργανωμένη δομή πόρων αναπτύχθηκαν κυρίως με πρώτη ύλη βιομάζα, καθώς και παράγωγα υλικά από άνθρακα και πυριτία. Συγκεκριμένα, μεσοπορώδης άνθρακας τύπου CMK-3 συντέθηκε έχοντας ως πηγή άνθρακα μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης, σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες ανθρακοποίησης, παρουσιάζοντας πολύ υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. Ένα άλλο υλικό με οργανωμένη διάταξη πόρων που παρασκευάστηκε ήταν το μακροπορώδες υλικό τύπου 3-DOM, χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές άνθρακα όπως ρητίνη πεύκου, στέβια και φουρφουρυλική αλκοόλη. Το υλικό 3-DOM από φουρφουρυλική αλκοόλη, αξιολογήθηκε ως προς την καταλυτική του απόδοση για την εποξείδωση αλκενίων. Παράλληλα, υλικά με μη-οργανωμένη δομή πόρων παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν καθώς και μαγνητικά υβρίδια χρησιμοποιώντας τα υλικά αυτά ως πρόδρομες ενώσεις. Συγκεκριμένα, μαγνητικά υβρίδια με βάση πορώδη άνθρακα από άμυλο αναπτύχθηκαν επιτυχώς σε συνδυασμό με νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου. Επιπρόσθετα, πορώδη υλικά άνθρακα μη-οργανωμένης δομής πόρων, αναπτύχθηκαν με χρήση διαφορετικού πολυσακχαρίτη, τη γλυκομαννάνη. Μαγνητικά υβρίδια και στην περίπτωση αυτή παρασκευάστηκαν με την in-situ ανάπτυξη νανοσωματιδίων με βάση το σίδηρο. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε ένα μικροπορώδες υλικό τύπου πολυμερικού οργανικού δικτύωματος και αξιολογήθηκε ως προς την ικανότητά του για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο. Διερευνήθηκε επίσης ο μηχανισμός της κινητικής των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης σε διάφορες συνθήκες και πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση των ιδιοτήτων του υλικού. Τέλος, αναπτύχθηκε μια καινοτόμα μορφή νανοράβδων άνθρακα και δοκιμάστηκαν ως προς τη δυνατότητά τους για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανოსύνθετων υλικών με βάση το πολυστυρένιο. Για την αύξηση της διασποράς των νανοράβδων αυτών στην πολυμερική μήτρα, πραγματοποιήθηκε οξείδωση και επιφανειακή τροποποίησή τους. Όλα τα

προαναφερόμενα δείγματα χαρακτηρίστηκαν πλήρως με ένα συνδυασμό αναλυτικών τεχνικών όπως φασματοσκοπίες FT-IR, Raman, UV-Vis και XPS, περίθλαση ακτίνων-X, θερμικές μετρήσεις, ποροσιμετρίες αζώτου και υδραργύρου, SEM, TEM, AFM, μαγνητικές μετρήσεις Mössbauer και SQUID, μετρήσεις μηχανικής αντοχής και DMA.

Abstract

UNIVERSITY of IOANNINA
DEPARTMENT of MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING

Ph.D. Thesis

“Development of hybrid micro- and nanoporous materials for technological and environmental applications”

Vasilios Kostas

In this PhD thesis new porous materials and their magnetic hybrid derivatives were successfully developed, characterized and tested for various environmental and technological applications. Specifically, carbon porous materials with ordered and non-ordered structure were developed using mainly biomass, as well as derivatives from carbon and silica. More specifically, ordered mesoporous carbon CMK-3 like, was synthesized from a mixture of stevia and maltodextrin as a carbon source and at four different carbonization temperatures, possessing very high surface area. Another ordered carbon material is the 3-Dimensional Ordered Macroporous made from various carbon precursors such as pine resin, stevia and furfuryl alcohol. The latter, was evaluated for its catalytical performance on the oxidation of alkenes. Moreover, non-ordered carbon porous materials were synthesized and studied as well as their magnetic hybrid derivatives. Specifically, magnetic hybrid carbon was successfully developed from starch and combined with iron oxide nanoparticles. Also, non-ordered porous carbon materials were successfully developed using another polysaccharide, glucomannan. The in-situ development of iron-based magnetic nanoparticles was selected for both cases. Moreover, a microporous material with a polymeric organic framework was studied and evaluated for its performance in the purification of solutions contaminated with hexavalent chromium. The mechanism of the photocatalysis reactions, were kinetically investigated, as well as modeling of the materials properties was performed. Finally, a novel form of carbon nanorods has been developed and tested for their ability to enhance the mechanical properties of polystyrene nanocomposites. To increase the dispersion of carbon nanorods in the polymer matrix, they have been oxidized and surface modified. All the above-mentioned samples were fully characterized using a combination of analytical techniques including FT-IR, Raman, UV-Vis and XPS spectroscopies, X-ray Diffraction, thermal measurements, nitrogen and mercury porosimetries, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy, Mossbauer and SQUID magnetic measurements and mechanical testing with DMA.

Vi Veri Veniversum Vivus Vici

Aleister Crowley, *The Vision and the Voice*

Στην οικογένειά μου...

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Με την ολοκλήρωση της Διδακτορικής διατριβής θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. ***Μιχαήλ Καρακασίδη*** του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τον ευχαριστώ βαθύτατα που με εμπιστεύτηκε και μου ανέθεσε την εργασία αυτή, για την εκπόνηση της. Από τα προπτυχιακά μου ακόμα χρόνια μέχρι και το τέλος της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον που έδειχνε με παρότρυνε να συνεχίζω με τον ίδιο ζήλο όλα αυτά τα χρόνια. Τα πέντε σχεδόν αυτά χρόνια που χρειάστηκαν για τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας, οι πολύτιμες συμβουλές του και ο τρόπος σκέψης του με οδήγησαν στο σωστό δρόμο που έπρεπε να ακολουθήσω τόσο για τη διεξαγωγή της έρευνας μου όσο και για να ξεπεράσω τα εμπόδια και τις δυσκολίες που παρουσιάζονταν. Τα ερωτήματα που προέκυπταν από τη διεξαγωγή και την ερμηνεία των πειραμάτων απαντήθηκαν μέσα από τις παρατηρήσεις του και τα σχόλια του.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον κ. ***Κωνσταντίνο Μπέλτσιο*** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για το ενδιαφέρον που επέδειξε, την άποψη συνεργασία και τα σχόλια καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου εργασίας και τον κ. ***Αθανάσιο Μπουρλίνο*** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις πρωτότυπες ιδέες που μου εκμυστηρευόταν αλλά και για τις επικοινωνιακές συζητήσεις που είχαμε την περίοδο της διεξαγωγής της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Επταμελούς Επιτροπής. Τον κ. ***Δημήτρη Γουρνή*** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη στήριξη και τη βοήθεια που μου παρείχε αμέριστα, όλα τα χρόνια που βρίσκομαι στο εργαστήριο. Την κα. ***Μαρία Λουλούδη*** Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη συνεργασία μας ως προς τις καταλυτικές μελέτες. Τον κ. ***Ιωάννη Παναγιωτόπουλο*** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τις

παρατηρήσεις και τις συμβουλές του πάνω στις μαγνητικές μετρήσεις, οι οποίες με οδήγησαν στην εξαγωγή και την κατανόηση των αποτελεσμάτων. Τον κ. **Ιωάννη Κούτσελα** Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην πραγματοποίηση των θεωρητικών υπολογισμών.

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής συνέβαλαν επίσης πολλοί σημαντικοί άνθρωποι, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω για την άριστη συνεργασία μας. Τον Καθηγητή κ. **Radek Zbořil**, Γενικό Διευθυντή του Περιφερειακού Κέντρου Προηγμένων Τεχνολογιών και Υλικών (RCPTM), στο Ολομουτς της Τσεχίας, αλλά και την υποψήφια διδάκτορα **Ελένη Πεταλά** για τη συμβολή τους στην πραγματοποίηση των μαγνητικών μετρήσεων Mössbauer και SQUID αλλά και μετρήσεων TEM. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. **Απόστολο Αυγερόπουλο** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πραγματοποίηση μετρήσεων στο TEM. Ευχαριστώ πολύ την κα. **Νεκταρία Μπάρκουλα** Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη βοήθεια της στην πραγματοποίηση των Μηχανικών Μετρήσεων και τις συμβουλές της.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. **Χριστίνα Παπαχριστοδούλου** για τη διεξαγωγή των μετρήσεων Περίθλασης Ακτίνων-X. Ακόμη ένα ευχαριστώ θα ήθελα να πω στον Δρ. **Κώστα Δήμο** για τις μετρήσεις XPS και SEM καθώς και για κάθε βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια στο εργαστήριο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στην υποψήφια διδάκτορα **Αναστασία Σημαιοφορίδου**, για την υπέροχη συνεργασία όλο αυτό το διάστημα και πιο συγκεκριμένα για την καταλυτική μελέτη.

Ένα ακόμα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στη Δρ. **Μαρία Μπαϊκούση**, που ήταν πάντα δίπλα μου όποτε χρειαζόμουν τη βοήθεια της σε τυχόν προβλήματα που δημιουργούνταν. Με απεριόριστη καλοσύνη μου πρόσφερε γνώσεις και βοήθεια από την πρώτη σχεδόν ημέρα που ήρθα στο εργαστήριο μέχρι και τώρα.

Ευχαριστώ πολύ τον Δρ. **Κώστα Σπύρου** για το χρόνο που μου αφιέρωσε αλλά και τη βοήθειά του. Επιπλέον, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υπέροχη παρέα του **CCL** ξεκινώντας από τη **Σουζάνα Παππά**, τους Δρ. **Μαρία**

Αναστασοπούλου και *Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο* (αν και πλέον δεν ανήκουν), τον *Αντώνη Κουλουμπή* (και για τις μετρήσεις AFM), τη *Χριστίνα Γιώτη*, τη Δρ. *Μυρσίνη Αντωνίου*, τη *Γεωργία Πότση*, την *Ελένη Θώμου*, την *Όλγα Κοτσίνη*, την *Κλαίρη Σοφianoπούλου* και τον *Λευτέρη Μουζουράκη* (πλέον έχουν αποχωρήσει), το *Θεοδόση Γιούση*, την *Εύα Σκούρα*, τη *Νίκη Καρούτα* και τον *Νίκο Χαλμπέ*, που θα είναι δύσκολο να τη βρω οπουδήποτε αλλού και που κάθε ημέρα συνέβαλαν στο υπέροχο αυτό κλίμα του εργαστηρίου και να κυλάει ομορφότερα ο χρόνος.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην *Κυριακή Μαρίνα Λύρα*, στο διπλανό γραφείο, για τη βοήθεια, τη στήριξη, την υπομονή και την επιμονή της τα τελευταία δύο χρόνια που υπάρχει στη ζωή μου τόσο εντός όσο και εκτός του περιήμου CCL. Με την ενθάρρυνση της τα βήματα μου ήταν πιο σταθερά ώστε να αντιμετωπίσω τις δυσκολίες που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Ένα γλυκό ευχαριστώ στον *Νικόλα*, που ομορφαίνει τη ζωή μου κάθε μέρα και με γεμίζει ευτυχία στα διαλείμματα της καθημερινότητας.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει στην *αδερφή* μου, που παρόλο που είναι μακριά με στηρίζει και με εμπνέει πάντα, αλλά και στους *γονείς* μου που με την ανατροφή τους με έκαναν καλύτερο άνθρωπο και μου έδωσαν τα απαραίτητα εφόδια για να πορευτώ στο μέλλον. Με την τεράστια και ανιδιοτελή συμπαράσταση και κατανόηση τους, όλο αυτό το διάστημα, το λιγότερο που τους αξίζει είναι ένα βαθύτατο ***ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ!***

Βασίλης Κώστας

Νοέμβριος 2016, Ιωάννινα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

“Θεωρητικό υπόβαθρο: Βασικές έννοιες - αρχές των υλικών”	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	3
1.2 ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ	5
1.2.1 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	5
1.2.2 Μεσοπορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα	9
1.2.3 Άνθρακας με τρισδιάστατη οργάνωση πόρων – 3-DOM	13
1.3 ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ	17
1.3.1 Πορώδη υλικά άνθρακα για προσρόφηση βαρέων μετάλλων	17
1.3.2 Πορώδη υλικά με πηγή άνθρακα από βιομάζα	17
1.4 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ	21
1.4.1 Γενικά – Ημιαγώγιμοι Φωτοκαταλύτες	21
1.4.2 Πορώδεις φωτοκαταλύτες – TiO_2	22
1.4.3 Πολυμερικά Οργανικά Πλαίσια (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη	23
1.4.4 Νανοσύνθετα υλικά με μήτρα πολυμερούς ενισχυμένα με ανθρακούχα υλικά	24
1.5 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	27
1.5.1 Γενικά	27
1.5.2 Χρώμιο	29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ & ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

“Βιβλιογραφική ανασκόπηση: Καινοτομία Διατριβής”	33
2.1 ΥΛΙΚΑ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	35
2.1.1 Μεσοπορώδη υλικά (OMCs) από διαφορετικές πηγές άνθρακα	35
2.1.2 Διαφορετικές πηγές άνθρακα για τη σύνθεση υλικών 3-DOM	36
2.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ ΠΟΡΩΝ	38
2.2.1 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών άνθρακα χωρίς χρήση εκμαγείων	38
2.2.2 Μαγνητική τροποποίηση υλικών άνθρακα από βιομάζα	39
2.2.3 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα από άλλα υλικά βιομάζας	42
2.3 ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΕΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ / ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ	44
2.4 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
3.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	53
3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	57
3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΣΟ/ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΟΡΩΝ.....	63
3.3.1 Σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3.....	63
3.3.2 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα με πρόδρομη ένωση μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης (OMC-sm).....	64
3.3.3 Σύνθεση μακροπορώδους άνθρακα 3-DOM με πρόδρομη ένωση άνθρακα ρητίνη πεύκου (3-DOM-rs).....	65
3.3.4 Σύνθεση υλικών 3-DOM με πρόδρομες ενώσεις άνθρακα από φουρφουρυλική αλκοόλη και στέβια.....	67
3.3.5 Τροποποίηση υλικού άνθρακα 3-DOM-fa.....	68
3.3.6 Σύνθεση υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου (Mn^{II} -Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II} -L ₃ imid@3DOMfa-ox).....	69
3.3.6.1 Υποκαταστάτης τύπου-acac στην επιφάνεια του οξειδωμένου άνθρακα 3-DOM-fa-ox μέσω ενός οργανοσιλανίου.....	69
3.3.6.2 Υποκαταστάτης τύπου-imid στην επιφάνεια του οξειδωμένου άνθρακα 3-DOM-fa-ox μέσω ενός οργανοσιλανίου.....	70
3.3.7 Καταλυτική εποξείδωση αλκενίων με χρήση των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} -Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II} -L ₃ imid@3DOMfa-ox ως καταλύτες και H ₂ O ₂ ως οξειδωτικού.....	72
3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ..	74
3.4.1 Σύνθεση πορώδους άνθρακα Starbon και τροποποίηση με μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου.....	74
3.4.2 Σύνθεση πορώδους άνθρακα με πρόδρομη ένωση τη γλυκομαννάνη και τροποποίηση με μαγνητικά νανοσωματίδια με βάση τον σίδηρο.....	75
3.5 ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΣΚΕΛΕΤΟΥ (POF) ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΦΛΟΡΟΓΛΥΚΙΝΟΛΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(VI).....	77
3.5.1 Σύνθεση υλικού τύπου πολυμερικού οργανικού σκελετού (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη.....	77
3.5.2 Πειράματα φωτοκαταλυτικής αναγωγής εξασθενούς Χρωμίου.....	78
3.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΝΑΝΟΡΑΒΔΟΙ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	82
3.6.1 Σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού MCM-41.....	82
3.6.2 Σύνθεση νανοράβδων άνθρακα για χρήση ως νανοπρόσθετο.....	82
3.6.3 Χημική οξείδωση και επιφανειακή τροποποίηση νανοράβδων άνθρακα.....	83

3.6.4 Ανάπτυξη νανοσύνθετου υλικού PS-CNRS	84
--	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

“Μεσοπορώδη υλικά με οργανωμένη διάταξη πόρων”	87
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	89
4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ OMC-SM	90
4.2.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR)	90
4.2.2 Φάσματα Raman	93
4.2.3 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ.....	95
4.2.4 Θερμική ανάλυση – DTA/TG	97
4.2.5 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία Αζώτου	99
4.2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	105
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ 3-DOM.....	106
4.3.1 Χαρακτηρισμός 3-DOM από ρητίνη πεύκου	106
4.3.1.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR).....	106
4.3.1.2 Φάσματα Raman	107
4.3.1.3 Περίθλαση ακτίνων-Χ.....	108
4.3.1.4 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%	109
4.3.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	110
4.3.1.6 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία Υδραργύρου	111
4.3.2 Χαρακτηρισμός υλικών 3-DOM από φουρφουρυλική αλκοόλη και στέβια.....	112
4.3.2.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR).....	112
4.3.2.2 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%	114
4.3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	115
4.3.3 Καταλυτικά υβρίδια 3-DOM με σύμπλοκα μαγγανίου	117
4.3.3.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR).....	117
4.3.3.2 Φάσματα Raman	119
4.3.3.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%	120
4.3.3.4 Περίθλαση ακτίνων-Χ.....	122
4.3.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	123
4.3.4 Έλεγχος της απόδοσης αντιδράσεων εποξείδωσης αλκενίων καταλυόμενων από τα υβρίδια	124
4.3.5 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox	127

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	
“Μεσοπορώδη υλικά με μη-οργανωμένη διάταξη πόρων”	131
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	133
5.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ	
ΑΝΘΡΑΚΑ “STARBON”	134
5.2.1 Φάσματα μέσου υπερώθρου (FT-IR)	134
5.2.2 Φάσματα Raman	135
5.2.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%.....	139
5.2.4 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ.....	141
5.2.5 Μαγνητικές μετρήσεις	143
5.3 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΣΙΔΗΡΟ ΚΑΙ	
ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΓΛΥΚΟΜΑΝΝΑΝΗ	148
5.3.1 Φάσματα μέσου υπερώθρου (FT-IR).....	148
5.3.2 Φάσματα Raman	149
5.3.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%.....	150
5.3.4 Περίθλαση ακτίνων-Χ.....	152
5.3.5 Φασματοσκοπία Mössbauer ⁵⁷ Fe.....	156
5.3.6 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία N ₂	157
5.3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	160
5.3.8 Ημι-ποσοτική ανάλυση με SEM-EDS.....	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	
“Παράγωγα πορωδών υλικών άνθρακα και πυριτίας”	163
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	165
6.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ (POF) ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ	
ΦΛΟΡΟΓΛΥΚΙΝΟΛΗ.....	166
6.2.1 Φάσματα μέσου υπερώθρου (FT-IR).....	166
6.2.2 Φάσματα ορατού – υπεριώδους στερεάς κατάστασης (UV-Vis).....	166
6.2.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%.....	168
6.2.4 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία N ₂	168
6.2.5 Καμπύλη βαθμονόμησης για τη συγκέντρωση του Cr(VI)	170
6.2.6 Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (PZC)	173
6.2.7 Μελέτη της ικανότητας του POF για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr ⁶⁺	174
6.2.8 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS)	191

6.2.9 Πειράματα οξειδωσης για τον προσδιορισμό του Cr(III) στα υδατικά διαλύματα ...	193
6.2.10 Επαναχρησιμοποίηση	195
6.2.11 Θεωρητικοί υπολογισμοί	196
6.3 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	200
6.3.1 Χαρακτηρισμός της μήτρας παραγωγής των νανοσύνθετων	200
6.3.2 Χαρακτηρισμός των νανοράβδων άνθρακα (CNRs)	204
6.3.3 Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων PS/CNRs	210
6.3.4 Μετρήσεις μηχανικής αντοχής των νανοσύνθετων PS/CNRs.....	214
6.3.5 Θερμομηχανικές μετρήσεις των νανοσύνθετων PS/CNRs.....	218
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
“ Ανάπτυξη υβριδικών μικρο- και νανοπορωδών υλικών για τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές ”	223
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	229
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	253
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	263
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	267

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

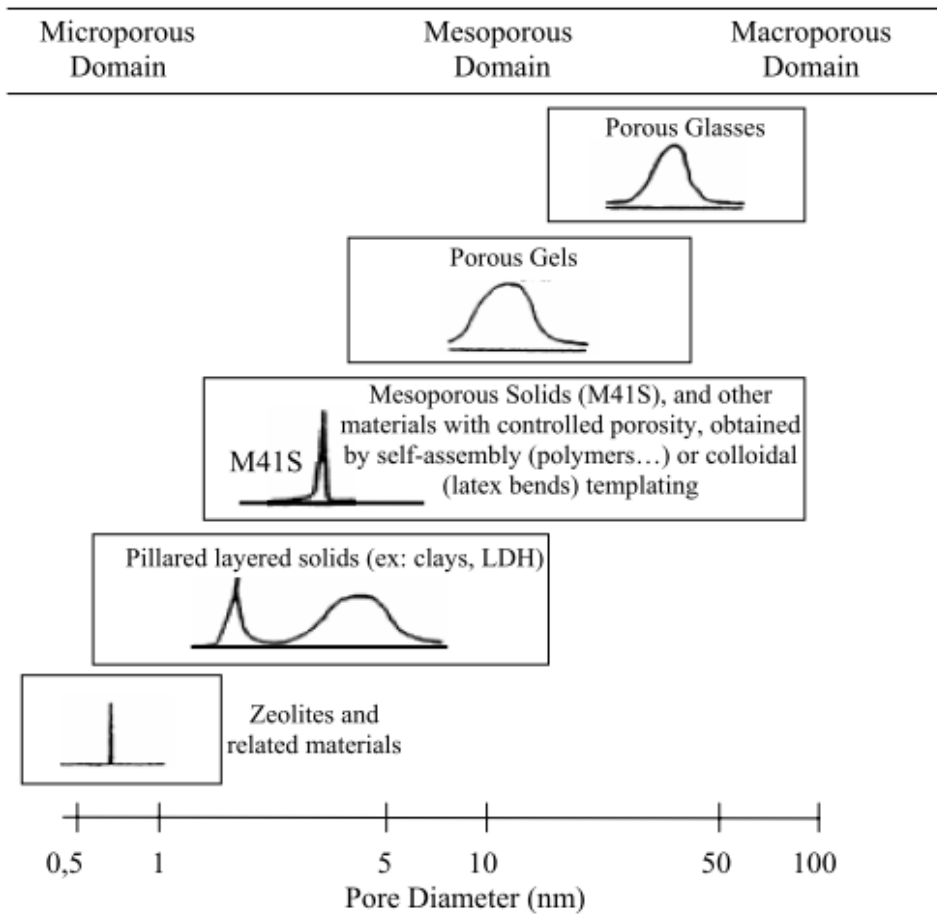
“Θεωρητικό υπόβαθρο: Βασικές έννοιες - αρχές των υλικών”

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Τα πορώδη υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας της πληθώρας εφαρμογών τους. Πιο συγκεκριμένα, κάποιες από τις εφαρμογές που κάνουν τα πορώδη υλικά να ξεχωρίζουν, αφορούν τη χρήση τους ως προσροφητικά υλικά για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων και ως υποστηρικτικά μέσα τόσο στην κατάλυση όσο και στα κελιά καυσίμων. [1-3] Ο λόγος που τα καθιστά ενδιαφέροντα υλικά, είναι η δυνατότητά τους να εμφανίζουν διαφορετικό μέγεθος πόρων, γεωμετρία και ποικίλες επιφανειακές ιδιότητες. [4] Η ειδική τους επιφάνεια μπορεί να φτάσει έως και τα δύο χιλιάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο υλικού. Τα πορώδη υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Στα μικροπορώδη που παρουσιάζουν διάμετρο πόρων $<2\text{nm}$, στα μεσοπορώδη με διάμετρο πόρων μεταξύ 2 και 50nm και τα μακροπορώδη που έχουν διαμέτρους πόρων $>50\text{nm}$. [5] Επιπλέον, τα πορώδη υλικά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες ως προς την οργάνωση των πόρων τους, σε πορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους ή μη. Συνήθως, ο διαχωρισμός αυτός, οφείλεται στη χρήση εκμαγείου που αυτοοργανώνεται σε συγκεκριμένες γεωμετρίες κατά τη σύνθεση του πορώδους υλικού. Η χρήση τέτοιων εκμαγείων (templates), οδηγεί σε υλικά με οργανωμένη διάταξη πόρων (ordered structures). Ανάλογα με την επιλογή του είδους του εκμαγείου, οι μέθοδοι σύνθεσης των πορωδών υλικών διακρίνονται σε αυτές των «σκληρών εκμαγείων» (hard template synthesis) ή «μαλακών εκμαγείων» (soft template synthesis).

Χαρακτηριστικά παραδείγματα μικροπορωδών υλικών είναι οι ενεργοί άνθρακες (activated carbons), οι ζεόλιθοι (zeolites), τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs) και τα μικροπορώδη πολυμερή (microporous polymers). Οι ενεργοί άνθρακες είναι υλικά με βάση τον άνθρακα χωρίς κάποια συγκεκριμένη διάταξη πόρων αλλά με κύριο χαρακτηριστικό τη μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η σύνθεση τους γίνεται με ανθρακοποίηση διαφόρων πρώτων υλών (πυρόλυση απουσία οξυγόνου) και οι τελικές ιδιότητες επιτυγχάνονται μέσω χημικής ή φυσικής ενεργοποίησης. [3] Οι αργιλοπυριτικοί ζεόλιθοι διακρίνονται για τη στενή κατανομή των πόρων τους και το μικρό τους μέγεθος, πράγμα που τους καθιστά κατάλληλους για τον διαχωρισμό αερίων αλλά και ως καταλύτες λόγω της ύπαρξης όξινων θέσεων στην επιφάνεια του υλικού. Τέλος τα MOFs, που παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, είναι ιδανικά

για αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο. [6] Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα πορωδών υλικών και σχηματικά το μέγεθος και η κατανομή των πόρων τους.



Εικόνα 1.1: Αντιπροσωπευτικά μικρο-, μεσο- και μακροπορώδη υλικά και η τυπική κατανομή του μεγέθους των πόρων τους. [5]

1.2 ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ

1.2.1 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

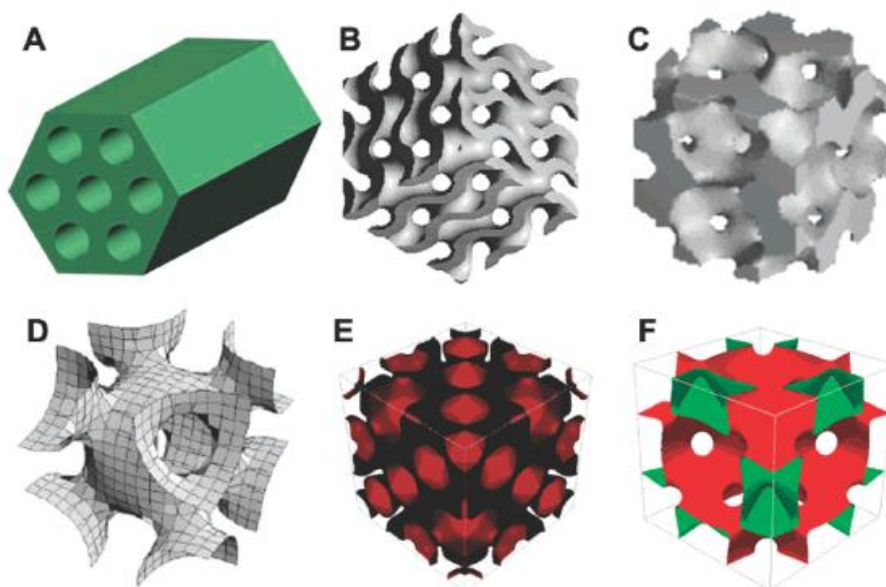
Σήμερα είναι γνωστή σημαντική ποικιλία μεσοπορωδών υλικών και γενικών τρόπων συνθέσεώς τους. Μεταξύ άλλων, υφίστανται πολλά μεσοπορώδη πυριτικά υλικά γνωστά ως αεροπήγματα και ξηροπήγματα (ή ως αερογέλες και ξηρογέλες). Όμως κανένα από αυτά δεν έχει οργανωμένη διάταξη πόρων, χαρακτηριστικό το οποίο συνήθως ευνοεί τη λειτουργικότητα του υλικού στην περίπτωση εφαρμογών όπως η εκλεκτική προσρόφηση και η κατάλυση. Έτσι πολλές προσπάθειες άρχισαν να γίνονται με τις περισσότερες εξ αυτών να έχουν τη λογική της διεύρυνσης του μεγέθους των πόρων των ζεολίθων, χρησιμοποιώντας εκμαγεία κατά τη σύνθεσή τους, μεγάλου μεγέθους οργανικές ενώσεις. Οι δοκιμές δεν είχαν τα επιθυμητά αποτελέσματα [7] μέχρι το 1990, όταν ο Chuzo Kato και η ερευνητική του ομάδα, δημοσίευσαν την παρασκευή ενός μεσοπορώδους πυριτικού υλικού με την κωδική ονομασία (Folded Sheet Materials) FSM-16, χρησιμοποιώντας φυλλόμορφο πολυπυριτικό κανεμίτη. [8]

Πάντως, η έρευνα για τη σύνθεση υλικών με οργανωμένη δομή πόρων γνώρισε τρομερή άνθηση από την ανακάλυψη της οργανωμένης μεσοπορώδους πυριτίας που ανήκει στην οικογένεια υλικών με την ονομασία M41S. Τα υλικά αυτά παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από την εταιρεία πετρελαιοειδών Mobil το 1992 και συγκεκριμένα από την ερευνητική ομάδα του C.T. Kresge. [9, 10] Η σύνθεση των υλικών αυτών γίνεται με εμπλοκή τασιενεργών ενώσεων σε ρόλο εκμαγείων και η σχετική προσέγγιση απέτελεσε τη βάση για την ανάπτυξη νέων μεσοπορωδών υλικών με βάση το πυρίτιο αλλά και τον άνθρακα, στον οποίο θα αναφερθούμε αργότερα.

Τα υλικά της οικογένειας M41S χαρακτηρίζονται από πορώδεις δομές με διάμετρο πόρων από 1 μέχρι 10nm, σημαντικό πορώδες, υψηλή ειδική επιφάνεια (μεγαλύτερη των 700 m²/g) [7] και υψηλή θερμική σταθερότητα. Τα δημοφιλέστερα από τα υλικά αυτά είναι το MCM-41, που παρουσιάζει εξαγωνική διάταξη πόρων (ομάδα συμμετρίας p6mm), το MCM-48 κυβικής δομής (ομάδα συμμετρίας Ia3d) και το φυλλόμορφο MCM-50 (ομάδα συμμετρίας p2). Η βάση της σύνθεσής τους όπως προαναφέρθηκε, είναι ένα πυριτικό δικτύωμα που σχηματίζεται γύρω από αυτοοργανούμενα μικκύλια τασιενεργών ενώσεων. Η σύνθεση αυτή ανήκει στη λογική δημιουργίας υλικού με χρήση μαλακού εκμαγείου (soft templating). Τα

μικκύλια αυτά αποτελούν το εκμαγείο γύρω από το οποίο αναπτύσσεται το πυριτικό δικτύωμα. Τελικά το εκμαγείο αυτό απομακρύνεται με διάφορες τεχνικές όπως η θερμική κατεργασία ή η ιοντανταλλαγή για τον σχηματισμό του τελικού υλικού.

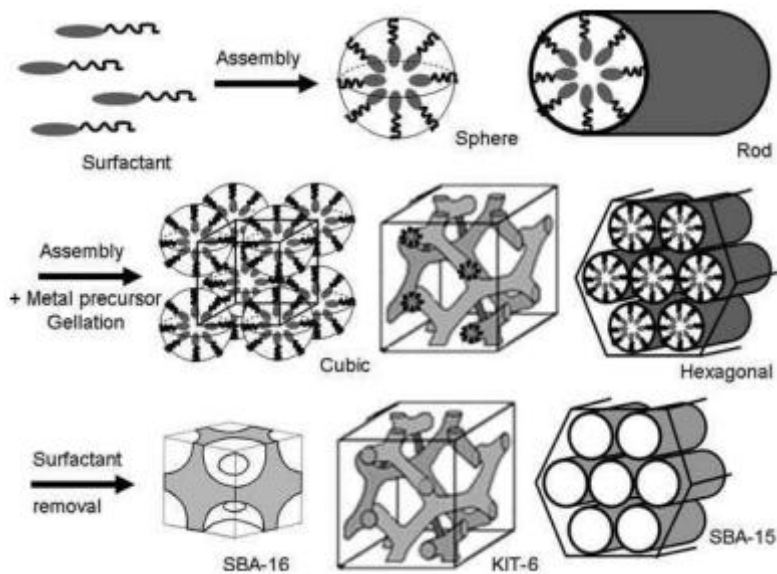
Στην Εικόνα 1.2 απεικονίζονται ορισμένα μοντέλα πορώδους δομής με διαφορετικές συμμετρίες.



Εικόνα 1.2: Μοντέλα πορώδους δομής με συμμετρίες (A) $p6mm$, (B) $Ia3d$, (C) $Pm3n$, (D) $Im3m$, (E) $Fd3m$ και (F) $Fm3m$. [11]

☐ Μέθοδος μαλακού εκμαγείου

Στις αρχές του 1990, δημοσιεύτηκαν οι πρώτες εργασίες για τη σύνθεση μεσοπορώδους πυριτίας με συγκεκριμένη διάταξη πόρων. [8-10, 12] Οι εργασίες αυτές αναφέρουν ότι χρησιμοποιώντας μια διάταξη από οργανικές τασιενεργές ενώσεις ως εκμαγεία, είναι δυνατή η σύνθεση οργανωμένων εξαγωνικών ή κυβικών οργανο-πυριτικών προδρόμων υλικών. Μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων, είναι δυνατή η σύνθεση πυριτίας με οργανωμένη διάταξη πόρων σε εξαγωνική ή κυβική μεσοπορώδη δομή, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 1.3. [13, 14]



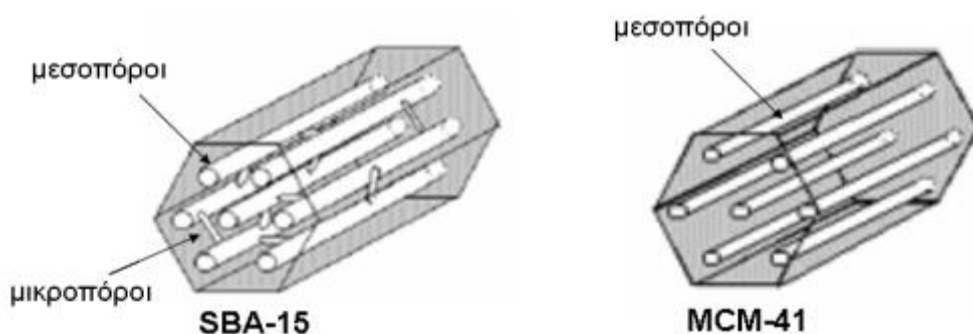
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της «μεθόδου μαλακού εκμαγείου». [15]

Μετά την ανακάλυψη των υλικών της οικογένειας M41S, έγιναν πολλές προσπάθειες για την ανάπτυξη και άλλων μεσοπορώδων υλικών με βάση το SiO_2 . Έτσι, το 1995 στο πανεπιστήμιο του Michigan έγινε η σύνθεση του MSU-1 (Michigan State University) με τη χρήση ως εκμαγείου το πολυαιθυλενοξείδιο [16]. Το 1998, στη Santa Barbara και στο πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια, έγινε η σύνθεση του SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) από την ερευνητική ομάδα του D. Zhao. [17, 18] Για τη σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού με την ονομασία SBA-15 χρησιμοποιήθηκε ως εκμαγείο το συμπολυμερές κατά συστάδες με πρώτη συστάδα το πολυαιθυλενοξείδιο, δεύτερη το πολυπροπυλενοξείδιο και τρίτη το πολυαιθυλενοξείδιο με την εμπορική ονομασία Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$). Τόσο το MSU-1 όσο και το SBA-15 παρασκευάζονται με την τεχνική του μαλακού εκμαγείου (soft templating), όπως δηλαδή και το MCM-41.

☐ SBA-15

Για τη σύνθεση του SBA-15 γίνεται αντίδραση μιας πηγής πυριτίου (ορθο-πυριτικός τετρααιθυλεστέρας) με εκμαγείο από ραβδοειδή μικκύλια. Η κύρια διαφορά που δημιουργείται στη δομή σε σχέση με τα υλικά M41S εκτός του μεγέθους των πόρων είναι η ύπαρξη άτακτα δομημένων μικροπορώδων καναλιών που συνδέουν τους ραβδοειδείς μεσοπόρους (Εικόνα 1.4). Έτσι λοιπόν το τελικό υλικό χαρακτηρίζεται από εξαγωνική διάταξη πόρων με διάμετρο 3-10nm και πάχος πυριτικού τοιχώματος 3-6,4nm. Οι παράμετροι που ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά του

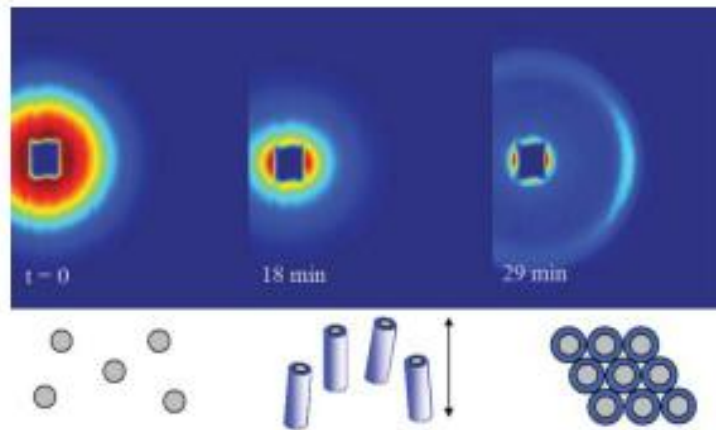
τελικού υλικού είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης του πυριτικού δικτυώματος κατά τη σύνθεση του υλικού. [17]



Εικόνα 1.4: Η δομή του MCM-41 αποτελείται μόνο από κυλινδρικούς μεσοπόρους, ενώ στο SBA-15 υπάρχουν επιπρόσθετα μικροπορώδη κανάλια. [19]

Αναλυτική περιγραφή της σύνθεσης του μεσοπορώδους υλικού με τη μέθοδο του μαλακού εκμαγείου δίνεται παρακάτω. Τα πρώτα πέντε περίπου λεπτά (το πρώτο στάδιο της σύνθεσης) κυριαρχεί ο σχηματισμός του συμπολυμερούς σε σφαιρικά μικκύλια. Ακολούθως, στο δεύτερο στάδιο και για τα επόμενα δεκαπέντε περίπου λεπτά, γίνεται ο σχηματισμός των υβριδικών οργανικών/ανόργανων μικκυλίων που περιλαμβάνουν το συμπολυμερές και την πηγή του πυριτίου. Ταυτόχρονα τα σφαιρικά μικκύλια αρχίζουν να μετασχηματίζονται σε κυλινδρικά. Τέλος, κατά το τρίτο και τελευταίο στάδιο της σύνθεσης τα κυλινδρικά υβριδικά μικκύλια συσσωματώνονται σχηματίζοντας μια δισδιάστατη (2D) εξαγωνική δομή. Καθώς εξελίσσεται η διαδικασία, τα κενά ανάμεσα στα κυλινδρικά μικκύλια πληρώνονται με τις πυριτικές μονάδες, ενώ λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις συμπύκνωσης για τις επόμενες 20 ώρες στη θερμοκρασία των 35-40 °C. Οι αντιδράσεις αυτές τερματίζονται με την έκθεση του δείγματος σε θερμοκρασίες 80-100 °C. Τα παραπάνω στάδια σύνθεσης του SBA-15 μελετήθηκαν αναλυτικά από τον V.L. Zhlobenko και τους συνεργάτες του με τεχνικές περίθλασης ακτίνων-X αλλά και περίθλασης νετρονίων. [20-23] Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης το υλικό υποβάλλεται σε θερμική κατεργασία με σκοπό την απομάκρυνση του πολυμερικού εκμαγείου και τον σχηματισμό της θερμικά σταθερής και υψηλής κρυσταλλικότητας, μεσοπορώδους δομής.

Τα παραπάνω στάδια δημιουργίας των μικκυλίων που περιλαμβάνουν την ανάπτυξη τους σε ραβδοειδή μικκύλια και τέλος την αυτοοργάνωση τους στη δομή του SBA-15, παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.5 μέσω εικόνων TEM.



Εικόνα 1.5: Τα τρία στάδια της σύνθεσης των μικκυλίων: Σφαιρικά μικκύλια από Pluronic παρατηρούνται κατά τα 5 πρώτα λεπτά. Έπειτα, προκύπτει διάλυμα υβριδικών ραβδοειδών μικκυλίων και το μαύρο βέλος είναι ενδεικτικό της κατά μήκος διεύθυνσης ροής. Μετά από 23 λεπτά, τα μικκύλια συναθροίζονται. [23]

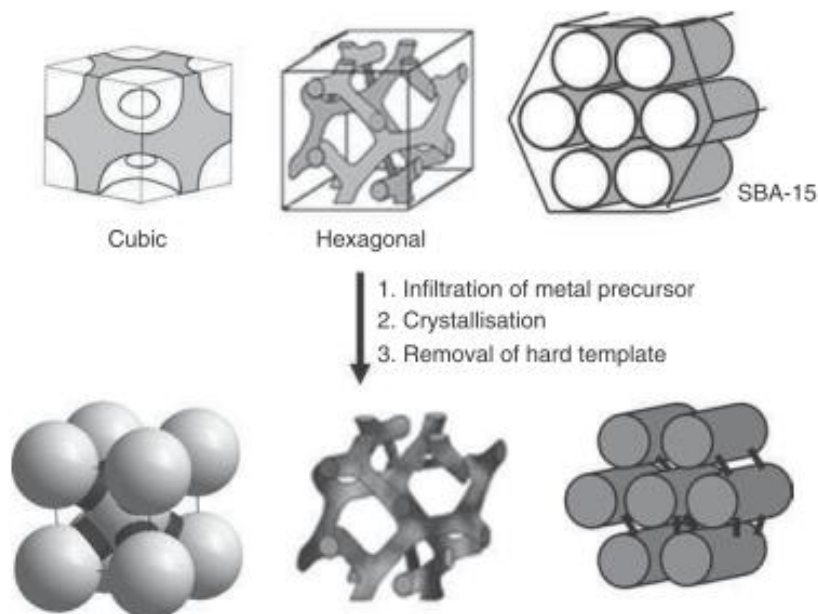
1.2.2 Μεσοπορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα

Την ανακάλυψη των μεσοπορωδών πυριτικών υλικών και τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές, ακολούθησε και η έρευνα για την ανάπτυξη μεσοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα. Η συνθετική μεθοδολογία για την ανάπτυξή τους ήταν παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη μεσοπορωδών πυριτικών υλικών. Η διαφορά ήταν ότι αντί των τασιενεργών εκμαγείων χρησιμοποιούνται τα ίδια τα μεσοπορώδη υλικά ως εκμαγεία (τεχνική του σκληρού εκμαγείου, hard templating). Γενικά, τα πορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα είναι αρκετά ελκυστικά λόγω της εύκολης σύνθεσής τους, των φθηνών πρώτων υλών, της βιοσυμβατότητας τους, χαρακτηρίζονται επίσης από καλή χημική σταθερότητα, έχουν χαμηλή πυκνότητα αλλά και υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι εφαρμογές τους είναι πολλές, όπως για παράδειγμα στον καθαρισμό υδάτων και αέρα από ρύπους, υποστηρικτικά μέσα στην κατάλυση αλλά και στην αποθήκευση υδρογόνου. [24]

☐ Μέθοδος σκληρού εκμαγείου

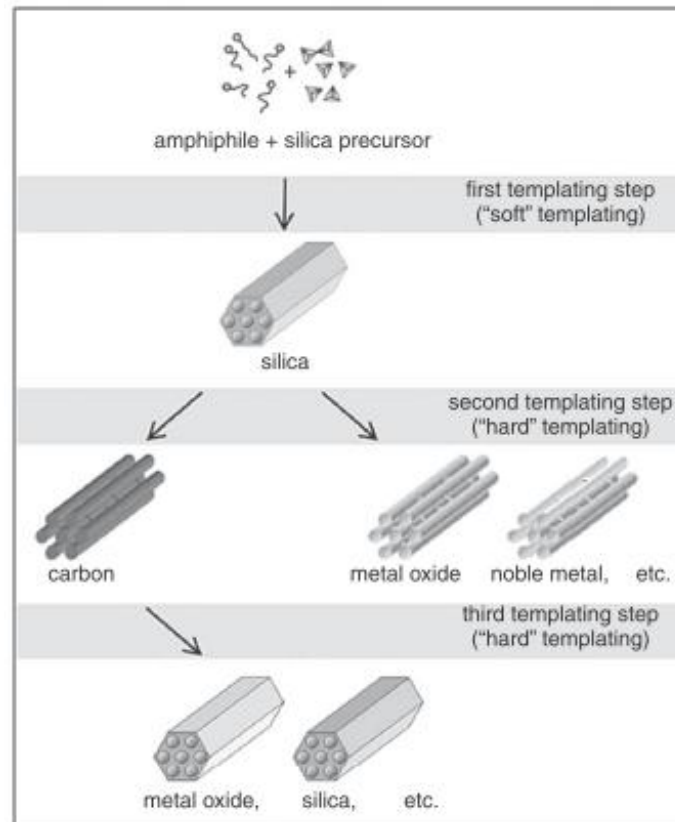
Η άλλη μέθοδος για τη σύνθεση οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών είναι γνωστή ως «μέθοδος σκληρού εκμαγείου» (hard template). Ονομάζεται έτσι λόγω της χρήσης μεσοπορώδους πυριτίας που είναι σκληρότερο υλικό σε σχέση με τον άνθρακα. Αρχικά η πηγή άνθρακα ή μετάλλου γεμίζει τους πόρους του σκληρού εκμαγείου. Ακολουθεί θερμική κατεργασία και τελικά απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Σε αυτή τη μέθοδο, η θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει σε υψηλότερες

θερμοκρασίες χωρίς την κατάρρευση της δομής και μπορούν να συντεθούν υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας (Εικόνα 1.6). [4, 13, 14, 25]



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της «μεθόδου σκληρού εκμαγείου». [15]

Αναλυτικά, τα στάδια σύνθεσης με χρήση αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν: (1) Τη σύνθεση υλικών ως εκμαγεία, τα οποία μπορεί να είναι πυριτικά υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας δύο διαστάσεων, όπως το SBA-15, αλλά και τρισδιάστατα υλικά όπως η μεσοπορώδης πυριτία κυβικής δομής. (2) Η πηγή άνθρακα εισάγεται είτε μέσω τριχοειδούς συμπίκνωσης είτε μέσω υδροφιλικής συγγένειας. (3) Πραγματοποίηση θερμικής κατεργασίας για τον πολυμερισμό και την ανθρακοποίηση της πηγής άνθρακα αλλά και τον σχηματισμό της μεσοπορώδους δομής. (4) Η μήτρα πυριτίας διαλύεται με χρήση υδροφθορικού οξέος ή καυστικού νατρίου προκειμένου να σχηματιστεί ο τελικός μεσοπορώδης άνθρακας.



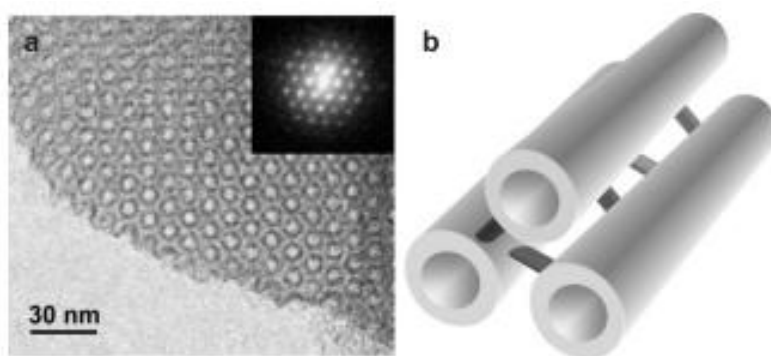
Εικόνα 1.7: Το σχήμα δείχνει την επαναλαμβανόμενη χρήση εκμαγείου (nanocasting) για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με οργανωμένη διάταξη πόρων. Το πρώτο βήμα είναι η χρήση «μαλακού» εκμαγείου με τη χρήση τασιενεργών ενώσεων ως σχηματιστές της δομής. Τα επόμενα βήματα χρησιμοποιούν «σκληρό» εκμαγείο. [26]

Η χρήση άλλων πυριτικών πορωδών υλικών όπως οι ζεόλιθοι ως εκμαγεία [27] για τη σύνθεση οργανωμένης πορώδους δομής άνθρακα, οδηγεί σε άμορφα υλικά με φτωχά δομικά χαρακτηριστικά. Η ανακάλυψη των υλικών της οικογένειας M41S [9, 10] οδηγεί στην ανάπτυξη των μεσοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα τα οποία έχουν οργανωμένη δομή πόρων. Οι πρώτοι που το κατάφεραν ήταν ο R. Ryoo και οι συνεργάτες του [28] που συνέθεσαν τον μεσοπορώδη άνθρακα CMK-1 (Carbon Mesoporous από το KAIST) με «οργανωμένη» κρυσταλλική δομή, χρησιμοποιώντας ως σκληρό εκμαγείο το πυριτικό μεσοπορώδες υλικό MCM-48.

CMK's

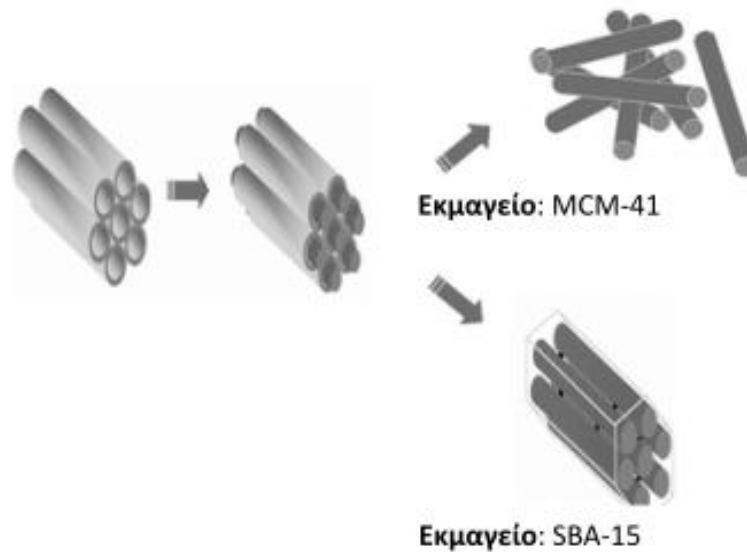
Η ίδια ερευνητική ομάδα, δημοσίευσε τη σύνθεση διαφόρων μεσοπορωδών υλικών οργανωμένης δομής (OMCs, Ordered Mesoporous Carbons) που έγιναν γνωστά με διάφορες κωδικές ονομασίες CMK-x (x=1-9). Η σύνθεσή τους περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: α) την προετοιμασία του σκληρού εκμαγείου, β) την πλήρωση μερικώς ή πλήρως των πυριτικών μεσοπόρων με μια πηγή άνθρακα και τον

πολυμερισμό τους, γ) την ανθρακοποίηση της πηγής άνθρακα και δ) τη διαλυτοποίηση του πυριτικού εκμαγείου. [4] Η δομή των υλικών αυτών αποτελεί το αρνητικό αντίγραφο του πυριτικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση της πλήρους πλήρωσης των πόρων με την πηγή άνθρακα. Στην περίπτωση της μερικής πλήρωσης προκύπτουν νανοαυλοί λόγω της ομοιόμορφης εναπόθεσης υμενίων άνθρακα στα τοιχώματα των πόρων (Εικόνα 1.8). Έτσι για την πρώτη περίπτωση έχουμε τα παραδείγματα της σύνθεσης CMK-2 από το SBA-1, CMK-3 από το SBA-15 και το CMK-4 από το MCM-48. Στη δεύτερη περίπτωση χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της σύνθεσης CMK-5 από το SBA-15.



Εικόνα 1.8: a) Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του CMK-5 δομής νανοαυλού. b) Σχηματική αναπαράσταση της δομής. [29]

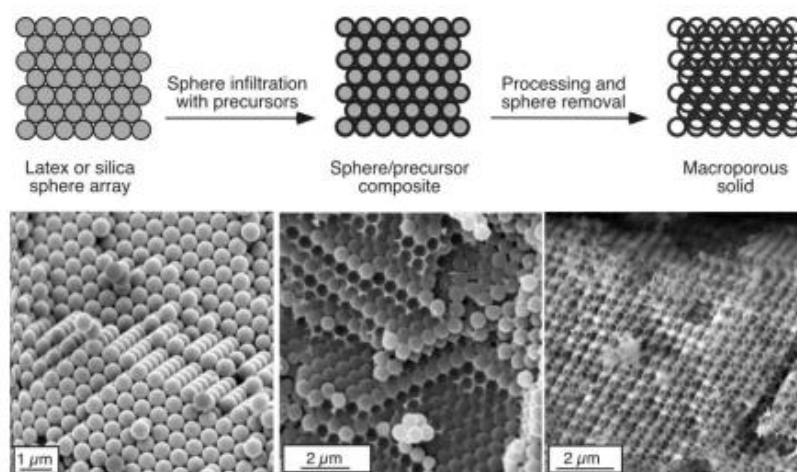
Πιο αναλυτικά τα στάδια της σύνθεσης των CMK's αναλύονται παρακάτω. Το πρώτο στάδιο είναι αυτό της προετοιμασίας του σκληρού εκμαγείου (αναφέρεται στη σύνθεση των πυριτικών μεσοπορωδών υλικών) ή και του καθαρισμού των πόρων του από υπολείμματα υγρασίας ή άλλων προσροφημένων ακαθαρσιών. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η πλήρωση των πόρων και ο πολυμερισμός της κατάλληλης πηγής άνθρακα. Αυτή για παράδειγμα μπορεί να είναι ζάχαρη (σακχαρόζη) ή άλλα σάκχαρα, ρητίνες, αλκοόλες αλλά και κάποια οργανικά αέρια όπως π.χ. ακετυλένιο. Ο πολυμερισμός των πρόδρομων αυτών ενώσεων γίνεται σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ενώ το τρίτο στάδιο αυτό της ανθρακοποίησης γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ανθρακοποίηση γίνεται με πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα ή απουσία οξυγόνου σε κενό. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου είτε με χρήση διαλύματος υδροφθορικού οξέος είτε θερμού καυστικού νατρίου υπό αναρροή. Στην Εικόνα 1.9 παρατηρούνται οι διατάξεις των νανοράβδων που σχηματίζονται ύστερα από την απομάκρυνση δύο παρόμοιων εκμαγείων (MCM-41 και SBA-15).



Εικόνα 1.9: Η διάταξη των ανθρακικών νανοράβδων που σχηματίζονται όταν το πυριτικό εκμαγείο είναι το MCM-41 και το SBA-15. [30]

1.2.3 Άνθρακας με τρισδιάστατη οργάνωση πόρων – 3-DOM

Τρισδιάστατα μέσο/μακροπορώδη υλικά (3-DOM) άνθρακα μπορούν να συντεθούν από σφαιρικά σωματίδια πολυστυρενίου ή πυριτίας τα οποία έχουν δυνατότητα αυτο-οργάνωσης προς σχηματισμό κολλοειδών κρυστάλλων, οι οποίοι είναι γνωστοί ως οπάλλιοι και προσφέρονται ιδιαίτερος για τον ρόλο του εκμαγείου. Η διάμετρος των πόρων του τελικού μέσο/μακροπορώδους υλικού άνθρακα μπορεί να ρυθμιστεί αλλάζοντας απλά τη διάμετρο των σφαιρικών σωματιδίων πυριτίας ή πολυμερούς. Για τον σχηματισμό του υλικού 3-DOM οι κολλοειδείς κρύσταλλοι έχουν τη μορφή δισδιάστατων ή τρισδιάστατων συστοιχιών ομοιόμορφων σφαιρικών σωματιδίων. [31] Στο επόμενο στάδιο της σύνθεσης ακολουθεί η πλήρωση των διάκενων μεταξύ των σωματιδίων με μια πηγή άνθρακα, ο πολυμερισμός, η ανθρακοποίηση και στο τελικό στάδιο η απομάκρυνση των σφαιρικών εκμαγείων. Η όλη διαδικασία οδηγεί στον σχηματισμό μίας συνεχούς δομής άνθρακα στον κενό χώρο μεταξύ των σφαιρών. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από την εισαγωγή της πηγής άνθρακα, συνήθως πραγματοποιείται πυρο-συσσωμάτωση για το σχηματισμό λαιμών/συνδέσεων μεταξύ των σφαιρών πυριτίας, ώστε να προκύψει δίκτυο σφαιρικών πόρων στον τελικό μακροπορώδη άνθρακα. [15]



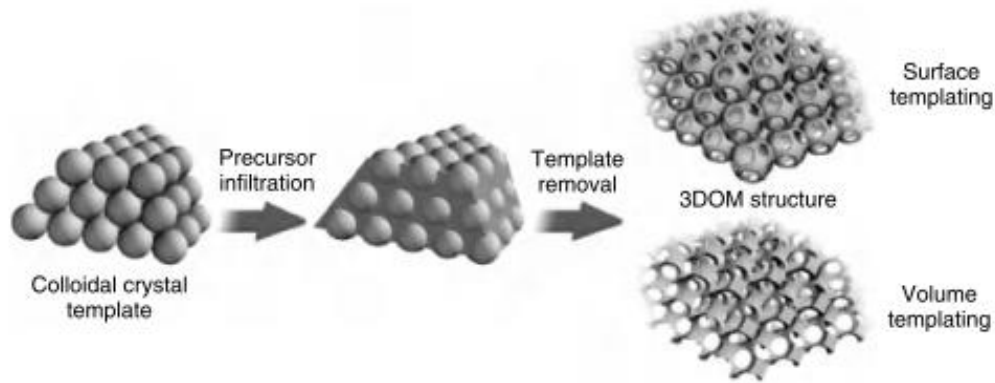
Εικόνα 1.10: Σύνθεση του 3-DOM και οι αντίστοιχες εικόνες SEM του συστήματος PS/SiO₂ με αφετηρία ορθοπυριτικό τετρααιθυλεστέρα. [31, 32]

Η σύνθεση του υλικού 3-DOM πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά από την ερευνητική ομάδα του A.A. Zakhidov το 1998. [33] Στην Εικόνα 1.10 απεικονίζονται αντίστροφες δομές οπάλιου μακροπορωδών υλικών άνθρακα οι οποίες παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας σφαίρες πυριτίας ως σκληρό εκμαγείο και φαινολική ρητίνη και/ή αέριο προπυλένιο ως πηγή άνθρακα. Τα υλικά 3-DOM παράγονται σε ποικιλία δομών που εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και τις συνθήκες σύνθεσης.

Η μορφολογία των ανθρακούχων υλικών τρισδιάστατης οργάνωσης πόρων εξαρτώνται σημαντικά από τον βαθμό διαβροχής στους πόρους του εκμαγείου από την πηγή του άνθρακα. Προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η πλήρωση στα ενδιάμεσα κενά του κolloειδούς κρυστάλλου με την πηγή του άνθρακα, συνήθως επιλέγεται να είναι σε υγρή φάση, όπως είναι οι φαινολικές ρητίνες και το υδατικό διάλυμα σακχαρόζης. [33-37] Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και άλλες πηγές άνθρακα, όπως αέριο προπυλένιο, βενζόλιο και διβινυλοβενζόλιο. [33, 38, 39] Το υλικό 3-DOM έχει μεγάλους όγκους πόρων και υψηλές ειδικές επιφάνειες, πιθανώς λόγω ύπαρξης και μικροπορώδους δομής στο ανθρακικό δικτύωμα. Για παράδειγμα, 3-DOM που συντέθηκε χρησιμοποιώντας φαινολική ρητίνη ως πηγή άνθρακα έδειξε ομοιόμορφη κατανομή σφαιρικών πόρων με διάμετρο 62nm, συνολικό όγκο πόρων 1,68cm³g⁻¹ και ειδική επιφάνεια (S_{BET}) 750m²g⁻¹. [40] Το συγκεκριμένο μακροπορώδες υλικό άνθρακα παρουσιάζει καλές ιδιότητες προσρόφησης αερίων που αποδίδεται στην ύπαρξη μεσοπόρων διαμέτρου μικρότερης των 50nm. Σημαντικό επίσης είναι ότι κατά τις διαδικασίες της ανθρακοποίησης και της

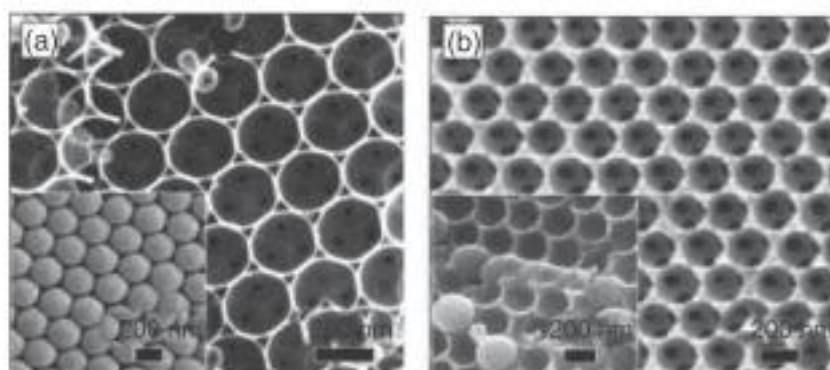
πυρόλυσης, η φάση του άνθρακα μπορεί να συρρικνωθεί σημαντικά. Έτσι, για τη λήψη ικανοποιητικών δομών είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση κύκλων διαβροχής. Η ερευνητική ομάδα του M.W. Perrall αναφέρει τη σύνθεση αντίστροφης δομής άνθρακα από σφαίρες πυριτίας, χρησιμοποιώντας πηγή άνθρακα που δεν συρρικνώνεται σημαντικά όπως είναι το μονομερές BODA (bis-ortho-diynyl arene). [41] Η διαβροχή των σφαιρικών σωματιδίων πυριτίας του εκμαγείου με το τήγμα μονομερούς, ο *in situ* θερμικός πολυμερισμός, η πυρόλυση και η απομάκρυνση των σφαιρών με υδροφθορικό οξύ, δίνει τελικό μακροπορώδες υλικό άνθρακα 3-DOM που διατηρεί στο πορώδες του τις αρχικές διαστάσεις του εκμαγείου.

Οι επιφανειακές ιδιότητες των κολλοειδών σφαιρών και η χημική φύση της πηγής άνθρακα είναι επίσης σημαντικές παράμετροι στην ανάπτυξη της δομής 3-DOM του άνθρακα. Κατά συνέπεια, η μορφολογία των μακροπορώδων υλικών άνθρακα μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας τις επιφανειακές ιδιότητες των σφαιρών και επιλέγοντας κατάλληλες πηγές άνθρακα. Συνήθως, η καλή πρόσφυση της πηγής άνθρακα με τις σφαίρες πυριτίας οδηγεί στον μηχανισμό του επιφανειακού εκμαγείου (surface templating) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.12 (α). Για αυτό το λόγο, η θέση της ανάπτυξης του άνθρακα μπορεί να ελεγχθεί με χημική τροποποίηση της κολλοειδούς επιφάνειας. Η ερευνητική ομάδα του J.S. Yu αναφέρει τη σύνθεση 3-DOM με διάφορες μορφολογίες. [34] Χρησιμοποιήθηκαν ως εκμαγεία σφαίρες πυριτίας με άτομα Al να έχουν αντικαταστήσει μέρος των ατόμων Si. Τα άτομα του αργιλίου, βοηθούν στη συγκεκριμένη εργασία την ανθρακοποίηση της φαινόλης και της φορμαλδεΰδης. Στην περίπτωση αυτή η συνάθροιση των τροποποιημένων σφαιρών λειτουργεί ως εκμαγείο για την ανάπτυξη υλικών 3-DOM μέσω του μηχανισμού επιφανειακού εκμαγείου. Έχει δειχθεί ότι ο πολυμερισμός του άνθρακα αρχίζει στις όξινες περιοχές στις επιφάνειες των σφαιρών.



Εικόνα 1.11: Τα βασικά στάδια για τη σύνθεση 3-DOM υλικού με τις δύο μεθόδους εκμαγείου επιφάνειας και όγκου. [42]

Παρόλα αυτά ο πολυμερισμός θεωρείται ότι συμβαίνει παντού προκειμένου να γεμίσει το κενό μεταξύ των σφαιρών όταν ένας όξινος καταλύτης αναμειγνύεται με την πηγή του άνθρακα. Η Εικόνα 1.12 (β) δείχνει καθαρά τον σχηματισμό τρισδιάστατης οργανωμένης δομής άνθρακα με τον μηχανισμό εκμαγείου όγκου (volume-templating) με το πλήρες γέμισμα όλων των κενών μεταξύ των σφαιρών. Κάθε ένας από τους σφαιρικούς πόρους συνδέονται μεταξύ τους μέσω μικρών καναλιών. Η ερευνητική ομάδα του G.S. Chai αναφέρει τη σύνθεση υλικού 3-DOM με διάμετρο πόρων μεταξύ 10–1000nm χρησιμοποιώντας κρυσταλλικές σφαίρες πυριτίας σαν εκμαγείο και πηγή άνθρακα φαινόλη και φορμαλδεΰδη. [35] Ο πορώδης άνθρακας που παρασκευάζεται, παρουσιάζει ποικιλία μεγέθους πόρων, που μπορούν εύκολα να ελεγχθούν σε μέγεθος, ρυθμίζοντας τη διάμετρο των κolloειδών σφαιρών.



Εικόνα 1.12: Εικόνες SEM 3-DOM υλικών με δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης: (a) εκμαγείου επιφάνειας και (b) εκμαγείου όγκου χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο σφαίρες πυριτίας 250nm. Στις μικρές εικόνες φαίνεται το σύνθετο εκμαγείου-άνθρακα. [34]

1.3 ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ

1.3.1 Πορώδη υλικά άνθρακα για προσρόφιση βαρέων μετάλλων

Πέρα από τα υλικά άνθρακα οργανωμένης δομής που αναφέρθηκαν προηγουμένως υπάρχουν και πορώδη ανθρακούχα υλικά που δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη διάταξη πόρων. Αυτά τα υλικά άνθρακα είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούνταν από τα αρχαία χρόνια για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων αλλά και στην ιατρική. Χαρακτηριστική είναι η χρήση λιθάνθρακα στην αρχαία Ινδία για τον καθαρισμό πόσιμου νερού αλλά και ξυλάνθρακα το 1500 π.Χ. στην αρχαία Αίγυπτο για ιατρικούς λόγους. Ο σύγχρονος βιομηχανικά παραγόμενος ενεργός άνθρακας καθιερώθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα στην Ευρώπη για τον καθαρισμό της ζάχαρης. Σταδιακά άρχισε να εφαρμόζεται και σε προσροφήσεις πολλών ρύπων τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση. Έτσι λοιπόν, ο ενεργός άνθρακας άρχισε να χρησιμοποιείται συστηματικά για την προσρόφιση και την απομάκρυνση διαφόρων βαρέων μετάλλων. Πάντως, η προσρόφιση μεταλλικών ιόντων στον άνθρακα είναι πιο σύνθετη διαδικασία από την προσρόφιση οργανικών ρύπων λόγω των φορτίων που έχουν τα ιόντα επηρεάζοντας έτσι την κινητική της προσρόφισης. [43] Αρκετές έρευνες έχουν γίνει έως σήμερα σχετικά με την απομάκρυνση Cr(III) και Cr(VI). [44-46] Μέχρι στιγμής όμως δεν υπάρχει αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση μικρών συγκεντρώσεων χρωμίου από πηγές πόσιμου νερού.

1.3.2 Πορώδη υλικά με πηγή άνθρακα από βιομάζα

Εκτός από τα παραδοσιακά μικροπορώδη υλικά άνθρακα, υπάρχουν και άλλα πορώδη υλικά τα οποία συνήθως χρησιμοποιούν πηγή άνθρακα η οποία προέρχεται από βιομάζα. Σε αυτά τα υλικά δεν χρησιμοποιούνται εκμαγεία για τη σύνθεση τους. Ρυθμίζοντας τις παραμέτρους της αντίδρασης κατά τη σύνθεση αλλά και επιλέγοντας το είδος της πηγής άνθρακα είναι εφικτή η σύνθεση μικρο και μεσοπορώδους άνθρακα με ειδική επιφάνεια που μπορεί να φτάσει έως και 3000m²/g. [47] Στα υπέρ αυτής της σύνθεσης είναι το χαμηλό κόστος διότι συνήθως η βιομάζα βασίζεται σε βιομηχανικά απόβλητα ή εξαιρετικά φθηνές πρώτες ύλες. Παραδείγματα σύνθεσης μεσοπορώδους άνθρακα με τη χρήση βιομάζας είναι το Starbon (εμπορική ονομασία) που ανακαλύφθηκε από την ερευνητική ομάδα του J.H. Clark το 2006 [48] χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη, πολυσακχαρίτες από άλευρο αραβοσίτου. Επίσης, στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί και η σύνθεση αντίστοιχων υλικών, χρησιμο-

ποιώντας ως πρώτες ύλες κελύφη φιστικιών, περιβλήματα καρύδας, κόκκους αραβοσίτου κ.α. [49-51]



Εικόνα 1.13: Πηγές άνθρακα για τη σύνθεση υλικών από βιομάζα. α) περίβλημα καρύδας, β) κελύφη φιστικιών και γ) απόβλητα από σιτηρά. [6]

Λόγω του ότι οι πολυσακχαρίτες είναι μη πορώδεις, παρουσιάζουν περιορισμένη χρήση σε εφαρμογές όπου η διάχυση και οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις είναι κρίσιμες για να λειτουργήσουν. Σε αυτό το πλαίσιο, ο J.H. Clark και η ερευνητική του ομάδα ανακάλυψε μια απλή και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο για τη δημιουργία υψηλά διογκωμένων μεσοπορωδών υλικών από πολυσακχαρίτη (π.χ. άμυλο) με χαμηλή αρχική ειδική επιφάνεια με διάφορες συνθετικές πορείες. [48, 52] Η ανθρακοποίηση των μεσοπορωδών πολυσακχαριτών υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και θερμοκρασία οδήγησε σε μια νέα οικογένεια μεσοπορωδών υλικών, με βάση τον άνθρακα, με κύριο πλεονέκτημα τη δυνατότητα ρύθμισης της χημείας της επιφάνειας των υλικών.

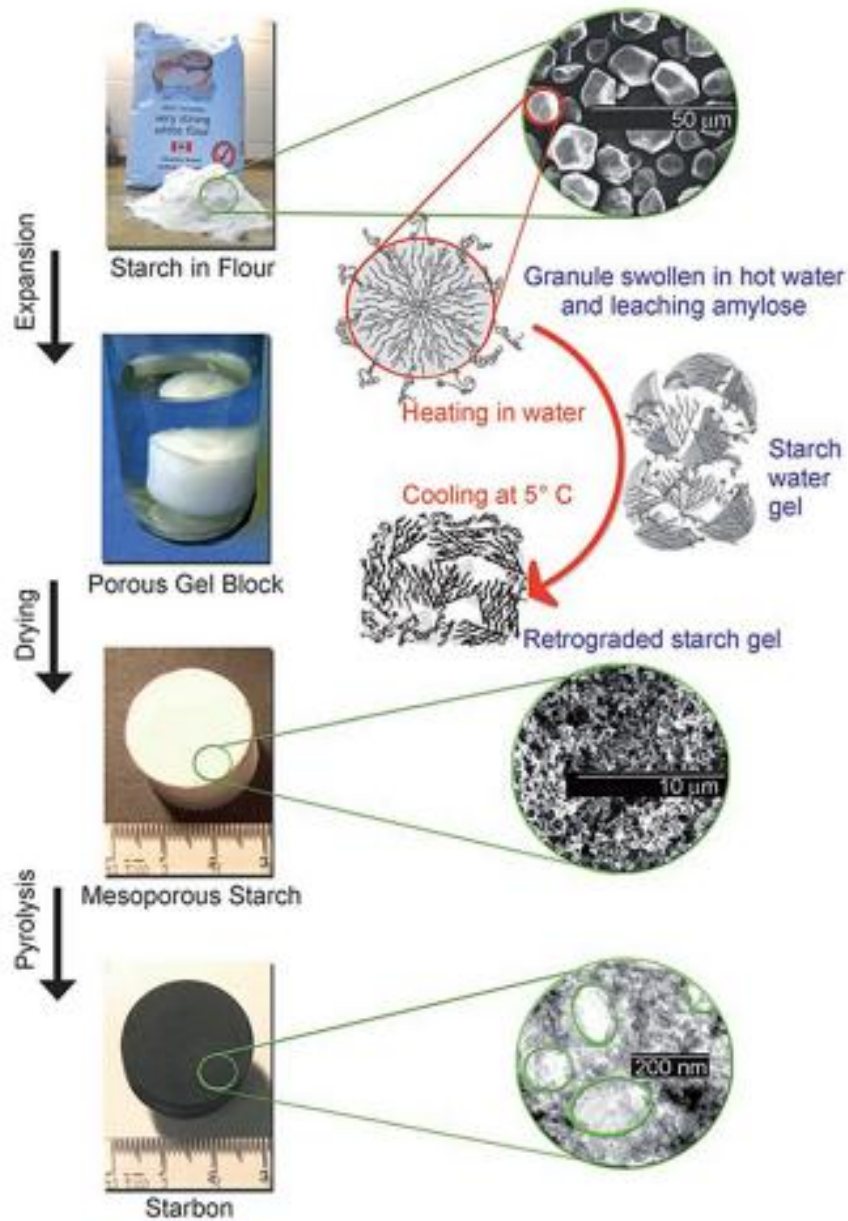
▣ Starbon

Η ονομασία των υλικών αυτών βασίζεται στο λογοπαίγνιο ‘**a star is born / carbon**’. Τα υλικά Starbon προέρχονται από την ελεγχόμενη ανθρακοποίηση διαφόρων πολυσακχαριτών και εμφανίζουν επιφανειακές ιδιότητες μεταξύ αυτών πολυσακχαρίτη και άνθρακα και εξαρτώμενες από τον βαθμό πολυμερισμού. [53] Με αυτό τον τρόπο, η σύνθεση του Starbon αποφεύγει τη χρήση εκμαγείου και μπορεί να συντεθεί σε θερμοκρασία επιλογής (π.χ. 200-1000 °C). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εντυπωσιακά μεσοπορωδή χαρακτηριστικά, με το πορώδες και την κατανομή πόρων να συγκρίνονται με αυτά υλικών που συντίθενται με τις παραδοσιακές μεθόδους σκληρού εκμαγείου ενώ ο βαθμός ανθρακοποίησης (εξανθράκωσης) μπορεί να αξιοποιηθεί για τον έλεγχο, σε κάποιο βαθμό, της υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας του τελικού προϊόντος. Επιπρόσθετα, οι ευρείες θερμοκρασίες ανθρακοποίησης

παρέχουν τη δυνατότητα ρυθμίσιμης επιφανειακής χημείας, οι οποίες δεν είναι δυνατές με τη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου (η οποία κατά βάση χρειάζεται θερμοκρασίες $>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) ή του μαλακού εκμαγείου που βασίζεται σε πολυμερικά οργανικά εκμαγεία (τα οποία περιορίζουν τις διαθέσιμες επιφανειακές τροποποιήσεις). Η απλή σχετικά αυτή σύνθεση οδηγεί σε ένα καινούργιο φάσμα υλικών με βάση τον άνθρακα συμπεριλαμβανομένων άμορφων ανθρακούχων υλικών ως εξαιρετικούς καταλύτες ή υποστηρικτικών μέσων στην κατάλυση. [54]

Η σύνθεση των υλικών Starbon, αποτελείται από τρία βασικά στάδια: 1) σχηματισμός της γέλης με τη θέρμανση αμύλου στο νερό, 2) ανταλλαγή του νερού με έναν άλλο διαλύτη με χαμηλότερη επιφανειακή τάση (π.χ. αιθανόλη) σε χαμηλές θερμοκρασίες ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) και 3) ανθρακοποίηση της σχηματιζόμενης πορώδους γέλης, μετά την ξήρανση, για την επίτευξη του τελικού μεσοπορώδους άνθρακα (Εικόνα 1.14). [55] Λεπτομέρειες της αναφερόμενης συνθετικής πορείας για τη σύνθεση του Starbon αναφέρονται σε πρόσφατη εργασία του J.H. Clark. [52, 55]

Σημειώνεται ότι η ανταλλαγή του νερού με ένα διαλύτη με χαμηλότερη επιφανειακή τάση είναι σημαντική για την αποφυγή της κατάρρευσης του δικτυώματος κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Η αλλαγή αυτή επηρεάζει άμεσα τα δομικά χαρακτηριστικά της γέλης. Εικάζεται ότι η χαμηλή επιφανειακή τάση της αλκοόλης υποστηρίζει τις υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις σε βάρος των δεσμών υδρογόνου, ενώ αποτρέπει την κατάρρευση των αλυσίδων στη φάση της ξήρανσης. [56] Για παράδειγμα, αύξηση του κλάσματος της αιθανόλης στο μέσο της γέλης από 0 στο 70% (v/v) μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας του πορώδους υλικού από τα 120 στα $220\text{m}^2\text{g}^{-1}$.



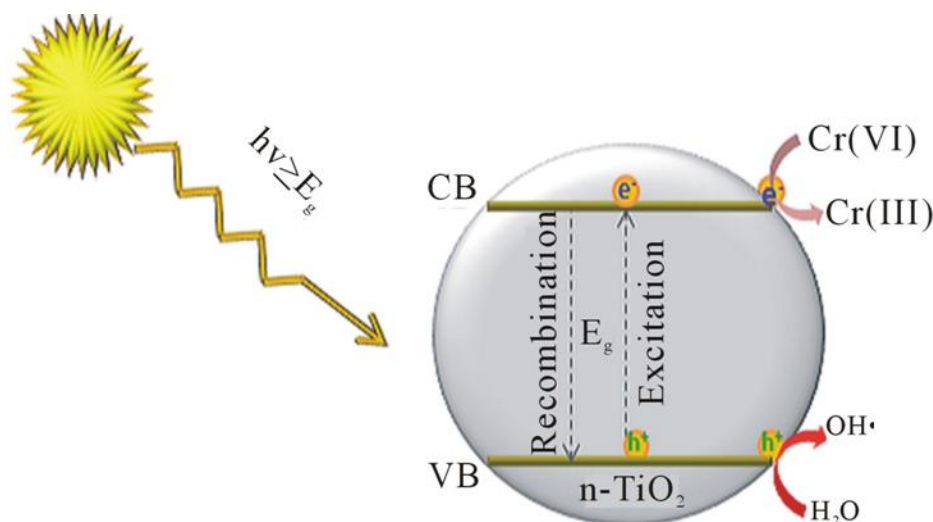
Εικόνα 1.14: Σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα με ελεγχόμενη πυρόλυση διογκωμένου αμύλου. Στη δεξιά στήλη εμφανίζονται μεγεθυμένες εικόνες (SEM και TEM αμύλου από άλευρο και μεσοπορώδους αμύλου για το Starbon, αντίστοιχα). [55]

1.4 ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΥΡΙΤΙΑΣ

1.4.1 Γενικά-Ημιαγώγιμοι Φωτοκαταλύτες

Οι ημιαγώγιμοι φωτοκαταλύτες (SPs), όπως είναι διάφορα οξειδία μετάλλων, τυπικά χρησιμοποιούνται ως ενεργοποιητές που καταλύουν την αλυσιδωτή αντίδραση ριζών στη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Οι ημιαγώγιμοι φωτοκαταλύτες προτιμώνται σε διεργασίες φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας λυμάτων βαρέων μετάλλων, επειδή είναι φθηνοί, περιέχουν χαμηλή έως μηδενική τοξικότητα, παρουσιάζουν ρυθμιζόμενες ιδιότητες που μπορούν να τροποποιηθούν όπως με τη μείωση του μεγέθους, τη νόθευση ή με ευαισθητοποιητές, μπορούν να παρέχουν τη δυνατότητα για διαδικασίες μεταφοράς πολλών ηλεκτρονίων και είναι ικανοί να εκτείνουν τη χρήση τους χωρίς ουσιαστική απώλεια στη φωτοκαταλυτική δράση. [57] Αρκετά οξειδία μετάλλων έχουν αναφερθεί ότι είναι καλοί φωτοκαταλύτες όπως τα: TiO_2 , ZnO , WO_3 , VO_4 , MoO_4 και άλλα. [57]

Μέχρι σήμερα, ο πλέον ευρέως εφαρμοζόμενος φωτοκαταλύτης στην έρευνα της επεξεργασίας των υδάτων είναι ο καταλύτης TiO_2 Degussa P-25. Αυτός ο καταλύτης χρησιμοποιείται ως πρότυπο αναφοράς για συγκρίσεις φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων υπό διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας. [58]



Εικόνα 1.15: Φωτοκαταλυτική αναγωγή Cr(VI) χρησιμοποιώντας TiO_2 υπό την ακτινοβολία του ηλίου. [59]

Η φωτοκατάλυση με ημιαγωγούς περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια: (α) απορρόφηση των φωτονίων με υψηλότερες ενέργειες από το χάσμα του ημιαγωγού,

που οδηγεί στη δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-)-οπής (h^+) στον ημιαγωγό, (β) διαχωρισμός φορτίων που ακολουθείται από μετανάστευση αυτών των φορέων φωτο-ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό, (γ) επιφανειακές χημικές αντιδράσεις μεταξύ αυτών των φορέων με διάφορες ενώσεις: ηλεκτρόνια και οπές μπορούν επίσης να ανασυνδυαστούν μεταξύ τους χωρίς να συμμετέχουν σε οποιεσδήποτε χημικές αντιδράσεις. Μια άλλη κατηγορία μη-οξειδίου ημιαγωγού φωτοκαταλύτη είναι τα ομοιογενή μόρια ευαισθητοποιητών, όπως οργανικές βαφές και μεταλλικά σύμπλοκα. [60]

1.4.2 Πορώδεις φωτοκαταλύτες – TiO_2

Ένα από τα πιο μελετημένα υλικά για χρήση στη φωτοκατάλυση, είναι η φάση της ανατάσης του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2). [61] Το TiO_2 απορροφά φωτόνια που έχουν ενέργεια υψηλότερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 ($h\nu \geq 3,2eV$) και έτσι ωθεί τα ηλεκτρόνια σθένους να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας (e^-_{cb}). Η διαδικασία αυτή αφήνει θετικές οπές στη ζώνη σθένους (h^+_{vb}) όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1.1.



Οι θετικές οπές (h^+_{vb}) μπορεί να αντιδράσουν και με το επιφανειακά δεσμευμένο νερό και με τα επιφανειακά υδροξύλια. Τα τελευταία, λειτουργούν ως κύριοι δέκτες οπών στη φωτοκατάλυση του TiO_2 και παράγουν ρίζες, όπως φαίνονται στις Εξισώσεις 1.2 και 1.3.



Από την άλλη μεριά, τα αναγεννημένα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο προς σχηματισμό υπερόξινων ανιοντικών ριζών, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1.4.



Τα φορτία αυτά μπορεί επίσης να αλληλεπιδράσουν απευθείας με προσροφημένους ρύπους, μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. [62]

Αρκετές πρόσφατες ερευνητικές εργασίες έχουν ως αντικείμενο τον σχεδιασμό μικροσφαιρών TiO_2 με επιθυμητές λειτουργίες, λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν (π.χ. υψηλή ειδική επιφάνεια, καλή χημική και θερμική σταθερότητα, εξαιρετικές ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες). Αυτά τα χαρακτηριστικά, καθιστούν τις μικροσφαίρες οξειδίου του τιτανίου αρκετά ελπιδοφόρες για εφαρμογές όπως στη φωτοκατάλυση, στα ηλιακά κύτταρα, στις μπαταρίες ιόντων λιθίου και στην κατάλυση ως υποστηρικτικά υλικά. [63-65] Πολλές μέθοδοι έχουν αναφερθεί για τη σύνθεση μικροσφαιρών TiO_2 με υδρόλυση και συμπύκνωση, [66] πυρόλυση με σπρέι μέσω υπερήχων (USP), [67] και υδροθερμικών μεθόδων. [68-71] Μέθοδοι εκμαγείου, έχουν επίσης ευρέως χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολλαπλών κοίλων δομών. [72, 73] Μεγάλος είναι ο αριθμός εργασιών που περιλαμβάνουν τη σύνθεση υλικών με χρήση συμβατικών μεθόδων εκμαγείου. Πιο συγκεκριμένα, επικεντρώνονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τασιενεργών ενώσεων και στοιχείων τιτανίου για τον σχεδιασμό συγκεκριμένων μορφολογιών. [74, 75] Το συμπέρασμα που απορρέει, από τις εργασίες αυτές, είναι ότι οι πρόδρομες ενώσεις τιτανίου-τασιενεργούς αυθόρμητα οργανώνονται μέσω της αλληλεπίδρασης οργανικών και ανόργανων στοιχείων. Με προσεκτικό έλεγχο της αυτοοργάνωσης και του ρυθμού συμπύκνωσης του τιτανίου, είναι πιθανό να ελεγχθούν οι διαστάσεις, οι κρυσταλλικές δομές και η μορφολογία των σφαιρών. [75-78]

Ο Y. Zhang και οι συνεργάτες του αναφέρουν τον σχηματισμό κοίλων μεσοπορωδών σφαιρών TiO_2 χρησιμοποιώντας ως πηγή τιτανίου το βουτοξείδιο του τιτανίου παρουσία πυκνού υδατικού διαλύματος αμμωνίας. [78] Η ερευνητική ομάδα του F. Gu αναφέρει τη σύνθεση μεσοπορωδών κοίλων σφαιρών TiO_2 μέσω υδροθερμικής απομάκρυνσης. [79]. Ο H.J. Snaith και οι συνεργάτες του περιγράφουν τη σύνθεση μεσοπορωδών κρυστάλλων TiO_2 χρησιμοποιώντας εκμαγείο μεσοπορώδους πυριτίας και για πηγή τιτανίου το TiF_4 . [80] Στην ερευνητική εργασία του A. Chen και των συνεργατών του αναφέρεται η σύνθεση μικροσφαιρών μικροπορώδους TiO_2 μέσω υδροθερμικής μεθόδου. [81]

1.4.3 Πολυμερικά Οργανικά Πλαίσια (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη

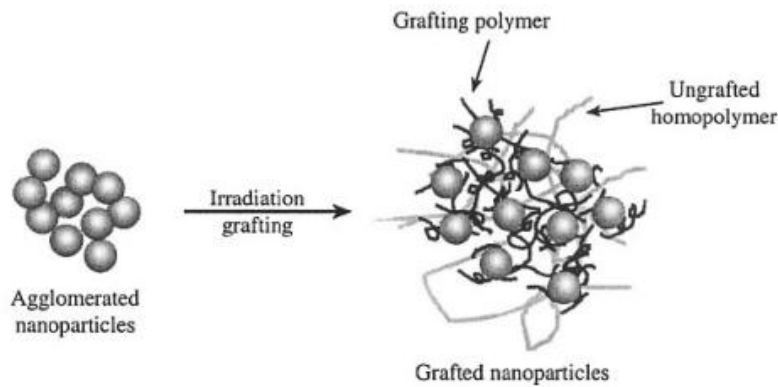
Η ανάπτυξη των υλικών μεταλλικού οργανικού σκελετού (MOFs) άνοιξε τον δρόμο σε μια νέα συνθετική πορεία για υλικά με καλά ορισμένη διάταξη πόρων και ρυθμίσιμα πλαίσια με μικροπορώδες, βασισμένα στη χημεία συντονισμού. [82, 83]

Τα υλικά αυτά έχουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως η αποθήκευση αερίων, στην κατάλυση, στον διαχωρισμό αερίων, στα μικροηλεκτρονικά, στη βιοϊατρική κ.α. [84-86] Υφίσταται επίσης αρκετό ενδιαφέρον για δομές που συντίθενται αποκλειστικά από ελαφρά στοιχεία, όπως τα ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (COFs) και τα υλικά πολυμερικού οργανικού σκελετού (POFs). [87, 88] Τα πρώτα είναι κρυσταλλικά δικτυώματα με υψηλή ειδική επιφάνεια που συντίθενται μέσω πολυμερισμού βορικών οξέων. Τα δεύτερα είναι δικτυώματα χωρίς καλά ορισμένη δομή πόρων - η ακανόνιστη σύνδεση δομικών στοιχείων οδηγεί σε ανοιχτές πορώδεις δομές ενώ ποικιλία τροποποιητικών επεμβάσεων είναι εφικτή. [84] Τα μικροπορώδη πολυμερή έχουν πόρους με διάμετρο <math><2\text{nm}</math>.

1.4.4 Νανοσύνθετα υλικά με μήτρα πολυμερούς ενισχυμένα με ανθρακούχα υλικά

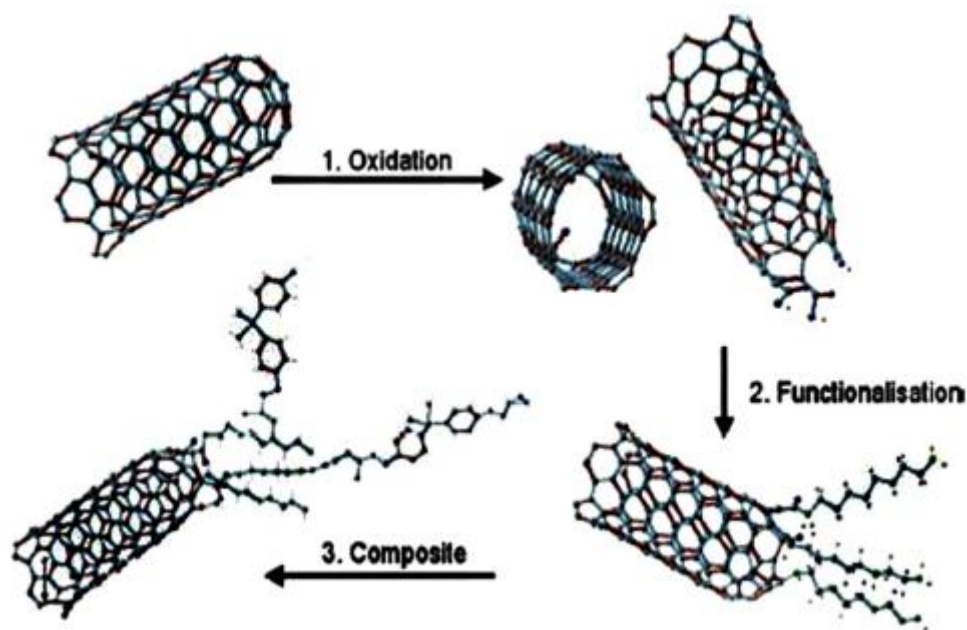
Τα σύνθετα υλικά προκύπτουν από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών / φάσεων και ο συνδυασμός οδηγεί συχνά σε μοναδικές ιδιότητες. Σύνθετα πολυμερικής βάσεως αποτελούνται από πολυμερική (θερμοπλαστική, θερμοσκληρυνόμενη ή ελαστομερική) μήτρα και διάσπαρτες φάσεις που λειτουργούν ως μέσα τροποποίησης / μηχανικής ενισχύσεως.

Ενδεικτικά, σωματίδια πυριτίας ή ίνες άνθρακα προστίθενται σε πολυμερές, οδηγώντας στην ανάπτυξη σύνθετου πολυμερούς το οποίο παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (όπως μέτρο ελαστικότητας και αντοχή στη θραύση). [89] Παρόλα αυτά, υπάρχει ένα όριο στη βελτίωση των ιδιοτήτων των σύνθετων πολυμερών όταν το πρόσθετο ενισχυτικό είναι σε μικροδιαστάσεις. Το συνηθισμένο ποσοστό εισαγωγής της ενισχυτικής φάσης στη μήτρα του πολυμερούς είναι 10-70% κ.β. το οποίο οδηγεί σε σύνθετα υλικά μεγάλης πυκνότητας και υψηλού κόστους. Επιπρόσθετα, αντικείμενο συζήτησης αποτελούν οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων. Πιο συγκεκριμένα δεν έχει οριστικοποιηθεί αν το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή ή αντοχή στη θραύση προσδίδουν καλύτερες ιδιότητες στα σύνθετα. [90]



Εικόνα 1.16: Σχηματική αναπαράσταση της πιθανής δομής συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων πριν και μετά τον εμβολιασμό με πολυμερές. [91]

Τα νανوسύνθετα πολυμερή αναφέρονται σε προσθήκη στην πολυμερική μήτρα ενός οργανικού ή ανόργανου υλικού, στο οποίο η μία τουλάχιστον διάσταση είναι στις διαστάσεις των νανομέτρων. Αυτά τα νανοπρόσθετα μπορεί να είναι μονοδιάστατα, δισδιάστατα ή και τρισδιάστατα. Τα νανοπρόσθετα με βάση τον άνθρακα όπως το γραφένιο και οι νανωσώληνες άνθρακα (CNT) είναι πολύ δημοφιλή νέα υλικά που μπορεί να οδηγήσουν στη βελτίωση των δομικών και λειτουργικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών, όπως καλύτερη μηχανική αντοχή, υψηλές ηλεκτρικές ιδιότητες κ.α. [90, 92-95] Η βελτίωση των ιδιοτήτων των νανوسύνθετων πολυμερών εξαρτάται άμεσα με τις ιδιότητες των νανοπρόσθετων. Για παράδειγμα, το είδος του νανοπρόσθετου, η διασπορά τους στη μήτρα πολυμερούς, οι αλληλεπιδράσεις πρόσθετων-μήτρας και ο προσανατολισμός των νανοπρόσθετων παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες που τα τελικά νανوسύνθετα υλικά παρουσιάζουν. [96] Σε σύγκριση με τα κεραμικά ή τα μέταλλα, η ενίσχυση των πολυμερών με ίνες άνθρακα, έχει υψηλό ενδιαφέρον. [97] Τα CNT θεωρούνται ως έξοχα υλικά ενίσχυσης λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων όπως υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλή αγωγιμότητα κ.α. [94, 95]



Εικόνα 1.17: Διάφορα στάδια τροποποίησης των CNT. Από την οξείδωση, στην ανάπτυξη λειτουργικών ομάδων και στη σύνθεση του τελικού υλικού. [98]

Το πόσο καλό είναι το νανοσύνθετο CNT/πολυμερούς εξαρτάται από τη διασπορά των CNT στη μήτρα και από τη διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης μεταξύ του νανοσωλήνα και του πολυμερούς. Τα άτομα άνθρακα στα τοιχώματα του CNT είναι χημικά σταθερά λόγω αρωματικού χαρακτήρα της δομής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η αλληλεπίδραση των κοινών CNT με την περιβάλλουσα μήτρα να γίνεται μέσω δεσμών Van der Waals αλλά η επιφανειακή τροποποίηση των CNT είναι δυνατόν να επιτρέψει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι επιθυμητές διότι θα διευκολύνουν τη μεταφορά μηχανικού φορτίου από τη μήτρα στην ενίσχυση. Στη βιβλιογραφία βρίσκονται αρκετές περιγραφές που αναλύουν την επιφανειακή χημεία των τροποποιημένων CNT αλλά και τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης μεταξύ CNT και διάφορων λειτουργικών ομάδων. [99-102] Οι μέθοδοι τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις χημικές και τις φυσικές μεθόδους, οι οποίες βασίζονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενεργών μορίων και ατόμων άνθρακα. Στην παρούσα διατριβή θα ασχοληθούμε με την τροποποίηση των νανοράβδων άνθρακα όπως ακριβώς γίνεται και στους νανοσωλήνες άνθρακα, που αναφέρθηκαν παραπάνω.

1.5 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

1.5.1 Γενικά

Στο περιβάλλον έχουν βρεθεί πάνω από 40 στοιχεία τα οποία συγκαταλέγονται στην κατηγορία των μετάλλων. Τα επικίνδυνα είναι τα βαρέα μέταλλα όπως αρσενικό, χρώμιο, υδράργυρος, μόλυβδος, κάδμιο και άλλα.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια μη ορατή αλλά πολύ σημαντική μορφή ρύπανσης για το περιβάλλον λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζουν. Τα βαρέα μέταλλα δεν έχουν συγκεκριμένο γενικά αποδεκτό ορισμό αλλά χρησιμοποιούνται κάποια κριτήρια. Πιο συγκεκριμένα, τα κριτήρια αυτά περιλαμβάνουν την πυκνότητα, το ατομικό βάρος και τον ατομικό αριθμό ή τη θέση που βρίσκεται το στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα. [103] Ενδεικτικά, το σχετικό βιβλιογραφικό όριο πυκνότητας κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 7,0 g/cm³.

Σήμερα, βαρέα μέταλλα στον ζωτικό μας χώρο υφίστανται πλέον συχνά λόγω βιομηχανικής, μεταλλευτικής και γεωργικής δραστηριότητας. Εδώ, για παράδειγμα, εντάσσονται η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων, οι μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, η χρήση λιπασμάτων και η καύση στερεών καυσίμων. Τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται στο έδαφος, στα ύδατα και στα αερομεταφερόμενα σωματίδια. Γενικά, τα μέταλλα δεν είναι πάντα τοξικοί ρύποι αλλά είναι δυνητικά τοξικά αν βρεθούν σε υψηλή συγκέντρωση. Τοξικότητα, είναι η πρόκληση δυσμενών επιπτώσεων στα οικοσυστήματα, όταν εκτεθούν στους ρύπους.

Είναι σημαντικό να τονιστεί πως κάποια μέταλλα είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό, όμως αν βρεθούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις δεν μπορούν εύκολα να αφομοιωθούν. Η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού γίνεται μέσω της αναπνοής, του δέρματος και της διατροφής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κυρίως καρκινογενέσεων.

Όσο αφορά τα βιομηχανικά απόβλητα είναι αποτέλεσμα της χρήσης του νερού στη βιομηχανία, το οποίο εμπλουτίζεται με διάφορα συστατικά σε μικρές ή μεγάλες συγκεντρώσεις. Τα βιομηχανικά απόβλητα μπορούν να διαχωριστούν σε βιολογικά και μη βιολογικά. Συγκεκριμένα, τα βιολογικά αποτελούν τα απόβλητα εργοστασίων παραγωγής τροφίμων, χαρτιού και επεξεργασίας υφαντικών ινών. Αντιθέτως, τα μη βιολογικά περιλαμβάνουν απόβλητα χημικών βιομηχανιών, τα οποία περιέχουν ρυπαντές όπως τα οξέα, οι βάσεις, τα μέταλλα, τα άλατα και πολλά άλλα. Στη

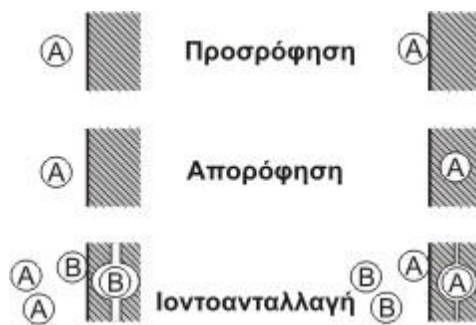
συγκεκριμένη περίπτωση ο όρος τοξικά απόβλητα αναφέρεται σε αυτά που περιλαμβάνουν ουσίες οι οποίες δημιουργούν σοβαρές βλάβες ή ακόμη και θάνατο σε ανθρώπους ή ζώα. Γενικά, τα απόβλητα που είναι βλαβερά διαχωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες [104]:

1. Ανόργανα απόβλητα
2. Οργανικά υδατοδιαλυτά απόβλητα
3. Οργανικά μη υδατοδιαλυτά απόβλητα
4. Παχύρευστα απόβλητα

Η πρώτη κατηγορία αφορά απόβλητα σε διαλύματα ή αιωρήματα τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Η διάδοση των ρύπων εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν, οι οποίες καθορίζουν την κινητικότητα και τη διάχυση τους. Κάποιες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες είναι η πυκνότητα, το ιξώδες, η θερμοκρασία και άλλα. Ένα τεράστιο πλεονέκτημα της φύσης και πιο συγκεκριμένα του εδάφους είναι η διαδικασία του φυσικού αυτοκαθαρισμού που υφίσταται από τους ρύπους. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση ή ακόμα και την εξουδετέρωση του ρυπαντικού φορτίου. Έτσι λοιπόν η φυσική διαδικασία της απορρύπανσης πραγματοποιείται με την αλληλεπίδραση του ρύπου με το έδαφος και αποτελείται από τρεις μηχανισμούς: την προσρόφηση, την απορρόφηση και την ιοντοανταλλαγή. [105]

Συγκεκριμένα, η προσρόφηση (adsorption) είναι μια διαδικασία στην οποία μια χημική ουσία δεσμεύεται στην επιφάνεια στερεών ορυκτών, όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά. Με την προσρόφηση μπορεί να γίνει δέσμευση βαρέων μετάλλων, ιχνοστοιχείων, χημικών ενώσεων και ιόντων. Η απορρόφηση (absorption) πραγματοποιείται όταν η χημική ουσία εισέρχεται στο εσωτερικό των στερεών σωμάτων. Κατά την ιοντοανταλλαγή (ion exchange) ιόντα ανταλλάσσονται μεταξύ των ρύπων και του εδάφους. Οι παραπάνω μηχανισμοί παρουσιάζονται σχηματικά και στην Εικόνα 1.18.



Εικόνα 1.18: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών απορρόπησης. [105]

Παρόλο που η φυσική απορρόπηση είναι εξαιρετικά σημαντική και βοηθάει στην απορρόπηση του εδάφους, παρουσιάζει ένα αξιοσημείωτο μειονέκτημα. Το μειονέκτημα αυτό είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η διαδικασία. Συνήθως, ο χρόνος που απαιτείται για μια φυσική απορρόπηση είναι μεγάλος, με αποτέλεσμα να μην προλαβαίνει να ολοκληρωθεί η διαδικασία. Έτσι για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων είναι απαραίτητη η χρήση υλικών με κύριο χαρακτηριστικό τους το μεγάλο πορώδες. Τέτοια υλικά μπορούν να είναι πορώδη υλικά (προσοροφητές) καθώς επίσης και φωτοκαταλυτικά υλικά με σκοπό την οξειδοαναγωγή των βαρέων μετάλλων.

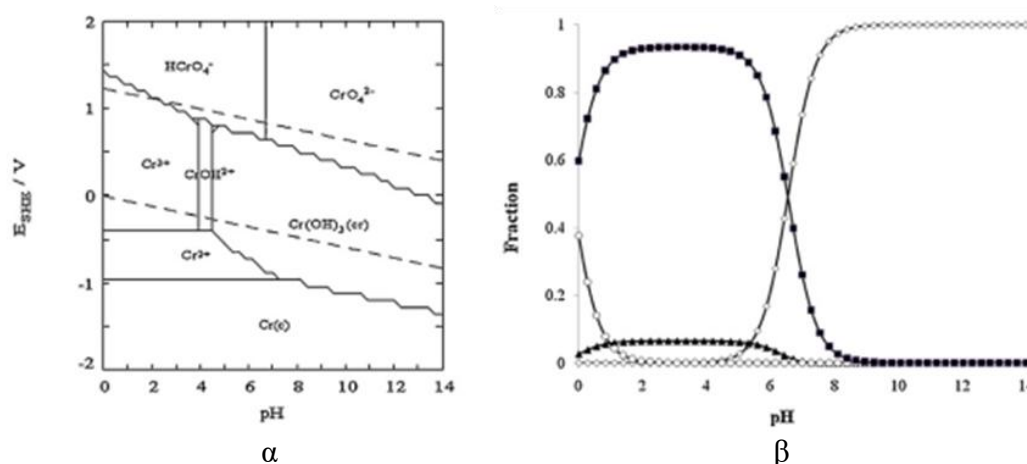
1.5.2 Χρώμιο

Όπως όλα τα μέταλλα μετάβασης, το χρώμιο μπορεί να υπάρξει σε διάφορες οξειδωτικές μορφές, π.χ. από Cr(0) (η μεταλλική μορφή) μέχρι το Cr(VI). Παρόλα αυτά μόνο η τρισθενής και η εξασθενής μορφή είναι σημαντικές για τα φυσικά υδατικά συστήματα.

Το χρώμιο είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τον μεταβολισμό των φυτών και των ζώων (μεταβολισμός γλυκόζης, σύνθεση αμινο- και αμινικού οξέος). Όμως, όταν συσσωρεύεται σε υψηλά επίπεδα, μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα και ασθένειες (ναυτία, εξελκώσεις του δέρματος και καρκίνο του πνεύμονα) και όταν η συγκέντρωση φτάνει τα 0,1mg/g σωματικού βάρους, μπορεί τελικά να γίνει θανατηφόρο. [106] Οι πολιτικές αποφάσεις ορισμένων ρυθμιστικών οργανισμών για τη ρύθμιση της συγκέντρωσης του Cr(VI) με διαφορετικό τρόπο από το Cr(III) έχουν βασιστεί σε χημικά, τοξικολογικά και επιδημιολογικά στοιχεία. [107] Το Cr(VI) είναι τόσο ένα ισχυρό ερεθιστικό επιθηλιακών κυττάρων αλλά και ένα επιβεβαιωμένο καρκινογόνο για τον άνθρωπο. [107] Μπορεί εύκολα να διαπεράσει τα κυτταρικά τοιχώματα και να ασκήσει την επιβλαβή επιρροή του στο ίδιο το

κύτταρο, που είναι επίσης μια πηγή διαφόρων καρκινικών παθήσεων. [108] Σε βραχυπρόθεσμη έκθεση πάνω από το μέγιστο μολυσματικό επίπεδο, προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα και το στομάχι. Μακροχρόνια έκθεση σε επίπεδα πάνω από το μέγιστο μπορεί να προκαλέσει δερματίτιδα, βλάβη στο ήπαρ, στην κυκλοφορία των νεφρών, νευρική βλάβη των ιστών, ακόμη και το θάνατο σε υψηλές δόσεις. [108] Επιπλέον, το Cr(VI) είναι η πιο τοξική μορφή για τα βακτήρια, τα φυτά και τα ζώα. [106]

Σε αντίθεση, το Cr(III) είναι γενικά καλοήθες ακόμη και ένα γνωστό μικροθρεπτικό συστατικό σε οργανισμούς. [107] Ωστόσο, τα Cr(VI) και Cr(III) μπορούν να οξειδοαναγόνται στο περιβάλλον υπό προϋποθέσεις και η συμπεριφορά αυτή θέτει προβλήματα για τη ρυθμιστική πολιτική για το χρώμιο. [107]



Εικόνα 1.19: α) Διάγραμμα Pourbaix για τα χημικά ίχνη Cr σε υδατικό διάλυμα. ($[CrO_4^{2-}] = 2.00mM$, $I = 0.005M$ και $T = 25^\circ C$) και β) Διάγραμμα ζώνης επικράτησης για τα είδη Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα. ($\diamond = CrO_4^{2-}$, $\blacktriangle = Cr_2O_7^{2-}$, $\circ = H_2CrO_4$ και $\blacksquare = HCrO_4^-$). [60]

Τα υδατικά απόβλητα που παράγονται από ορισμένες βιομηχανίες περιέχουν εξασθενές χρώμιο. Οι βιομηχανίες αυτές χρησιμοποιούν το Cr(VI) συνήθως ως οξειδωτικό μέσο. Διαλύματα Cr(VI) χρησιμοποιούνται στη χαρακτηριστική τυπωμένου κυκλώματος, σε διαλύματα επιχρωμίωσης, στην ανοδίωση του αλουμινίου, ως χρωμική επίστρωση μετατροπής του Zn και Al, στην παραγωγή χρωστικών, ως βαφή υφασμάτων, στη συντήρηση του ξύλου, στην παθητικοποίηση του χάλυβα, στην οργανική σύνθεση και στη φαρμακευτική βιομηχανία. [109] Η διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση ιλύος βυρσοδεψείων έχει μεγάλη σημασία, λόγω της συσσώρευσης του Cr(VI) [110] ή άλλων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, το οποίο

είναι τοξικό για τους ζωντανούς οργανισμούς. Το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο βρίσκεται επίσης και στα απόβλητα βυρσοδευείων.

Ως εκ τούτου, η προσρόφηση ή η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) είναι επιβλημένη και χρησιμοποιείται ως βασική διαδικασία για την απομάκρυνση του Cr(VI) από μολυσμένα νερά και υδατικά απόβλητα. [108]

Η ενδομετατροπή των ιόντων Cr(III) και Cr(VI) καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της παρουσίας και της συγκέντρωσης των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του χρωμίου και οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων, τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, το φως, την παρουσία προσροφητών, τις αντιδράσεις οξέος-βάσεως που μπορούν να λάβουν χώρα, τους παράγοντες συμπλοκοποίησης και τις αντιδράσεις καταβύθισης. [107]

Αρκετές τεχνικές απομάκρυνσης του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα έχουν προταθεί και μελετηθεί όπως είναι η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση, η εκχύλιση με διαλύτη, ο διαχωρισμός μεμβράνης και η αντίστροφη διήθηση ώσμωσης. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες τεχνικές όπως η απευθείας αναγωγή του Cr(VI) με παλιοσίδηρα, με αφρό επίπλευσης, η ηλεκτρόλυση, η φωτοκαταλυτική αναγωγή και η ηλεκτρολυτική αναγωγή. [109]

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, υλικά που παράγονται από βιομάζα, απορροφητικές ουσίες βιομηχανικών αποβλήτων και η χιτοζάνη (ή χιτοσάνη, chitosan). Υπάρχουν επίσης και τα υλικά της τεχνικής διήθησης, με το κύριο υλικό της μεμβράνης να μπορεί να είναι ανόργανο, πολυμερές και υγρό. [108]

Αν και όλες οι παραπάνω αναφερόμενες τεχνικές επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση Cr(VI), έχουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς. Η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή της χημικής καταβύθισης. Είναι η συνήθως υιοθετημένη για τη μεταχείριση λυμάτων υψηλής συγκέντρωσης που περιέχουν ιόντα βαρέων μετάλλων αλλά γίνεται αναποτελεσματική, όταν η συγκέντρωση των ρύπων είναι χαμηλή. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μία τεχνική που εφαρμόζεται ευρέως, αλλά οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων πρέπει να αναγεννώνται και η σχετική διαδικασία έχει σημαντικό

κόστος. Η προσρόφηση είναι επίσης μέθοδος που χρησιμοποιείται για λύματα με χαμηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων. Πολλές τροποποιήσεις των προσροφητικών υλικών και μάλιστα χαμηλού κόστους έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί με επιτυχία για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των προσροφητών. Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε υλικά από βιομάζα είναι μια σχετικά νέα τεχνολογία που εμφανίζει ενδιαφέρον. [110] Η τεχνολογία διαχωρισμού με εφαρμογή μεμβράνης μπορεί να απομακρύνει επίσης ιόντα βαρέων μετάλλων με υψηλή αποτελεσματικότητα, αλλά το υψηλό κόστος, η περιπλοκότητα της διαδικασίας, η ρύπανση της μεμβράνης και οι χαμηλές ροές έχουν περιορίσει τη διάδοση της μεθόδου. Η τεχνική της επίπλευσης προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις πιο συμβατικές μεθόδους, όπως η υψηλή μέταλλο-εκλεκτικότητα, η υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση, υψηλά ποσοστά υπερχειλίσης, χαμηλές περιόδους κατακράτησης, χαμηλό κόστος λειτουργίας και παραγωγή συγκεντρωμένης ιλύος. [110] Αλλά τα μειονεκτήματα της συνεπάγονται υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου, υψηλό κόστος συντήρησης και κόστος λειτουργίας. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές επεξεργασίας λυμάτων βαρέων μετάλλων θεωρούνται ως ταχείες και καλά ελεγχόμενες επειδή απαιτούν λιγότερα χημικά, παρέχουν καλές αποδόσεις μείωσης συγκεντρώσεων και παράγουν λιγότερη ιλύ. Ωστόσο, οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν υψηλή αρχική επένδυση κεφαλαίου και την παροχή ακριβού ηλεκτρικού ρεύματος, και έτσι αυτό περιορίζει την ανάπτυξή του. Αν και όλες οι ανωτέρω τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατεργασία λυμάτων βαρέων μετάλλων, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η επιλογή των πλέον κατάλληλων τεχνικών επεξεργασίας εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση, το συστατικό των λυμάτων, τις αρχικές επενδύσεις κεφαλαίου και το λειτουργικό κόστος, την ευελιξία των εγκαταστάσεων και την αξιοπιστία τους και τέλος τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. [110]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ & ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

“Βιβλιογραφική ανασκόπηση: Καινοτομία διατριβής”

2.1 ΥΛΙΚΑ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

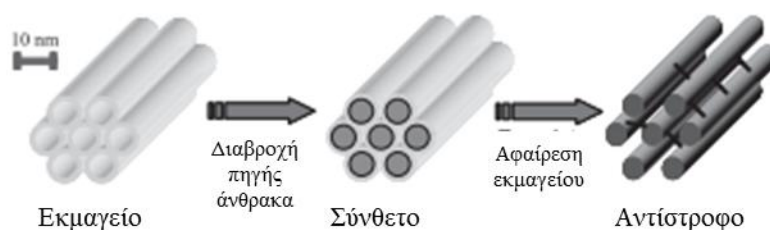
2.1.1 Μεσοπορώδη υλικά (OMCs) από διαφορετικές πηγές άνθρακα

Μετά την ανακάλυψη των μεσοπορωδών υλικών άνθρακα τύπου CMK το 1999 [28] - με χρήση σακχαρόζης ως πηγής άνθρακα, η έρευνα στράφηκε στην εξεύρεση και άλλων πύδρων υλικών, με χαρακτηριστικά παρόμοια αυτών της σακχαρόζης, για τη σύνθεση υλικών άνθρακα οργανωμένης δομής πόρων. Αυτή η πηγή, θα έπρεπε κυρίως να επιτρέπει την καλή διαβροχή των πόρων του πυριτικού εκμαγείου SBA-15, ενώ παράλληλα η δομή του CMK θα έπρεπε, μετά την απομάκρυνση του εκμαγείου, να μην καταρρέει. Στόχος επίσης της έρευνας που ακολούθησε ήταν η σύνθεση του υλικού σε χαμηλότερες θερμοκρασιακές συνθήκες καθώς και η ρύθμιση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του πορώδους άνθρακα, δηλαδή η χημεία της επιφάνειάς του.

Έτσι αναφέρθηκαν διάφορες συνθετικές πορείες που οδηγούν σε οργανωμένες δομές μεσοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα. Οι πρώτες μέθοδοι σύνθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας διάφορες άλλες πηγές άνθρακα πέρα από τη σακχαρόζη [111] βρέθηκαν να οδηγούν στην κατάρρευση της δομής. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με πηγές άνθρακα που είχαν αρωματικούς δακτυλίους, όπως είναι οι πίσσες ή με προσθήκη βενζολίου. Έτσι μεσοπορώδεις δομές άνθρακα με συγκεκριμένη διάταξη πόρων και με ημιγραφιτική δομή τοιχωμάτων παρασκευάστηκαν σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά η μέθοδος περιορίζεται από τα πολύπλοκα στάδια που χρειάζεται για να γίνει η διαβροχή της υγρής πηγής άνθρακα. [112, 113] Οι μέθοδοι της καταλυτικής γραφιτικοποίησης και της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) είναι επίσης επιτυχημένες για τη σύνθεση γραφιτικών δομημένων μεσοπορωδών υλικών άνθρακα. [114-116] Τα μειονεκτήματά τους είναι ότι απαιτούν η μεν πρώτη ένα πρόσθετο βήμα εισαγωγής καταλύτη, η δε δεύτερη απαιτεί την τροποποίηση της επιφάνειας του εκμαγείου.

Η χρήση χημικών μειγμάτων με διαφορετικές πηγές άνθρακα οδηγεί στην ανθρακοποίηση, αλλά παράλληλα επηρεάζει τις ιδιότητες και επομένως τις εφαρμογές του τελικού υλικού. Πέρα από τη σακχαρόζη αναφορές για σύνθεση με διαφορετικές πηγές υπάρχουν επίσης και με ενώσεις όπως η φουρφοφυρλική αλκοόλη

[117-119], το ακρυλονιτρίλιο [120], το πυρρόλιο [121], η φαινολική ρητίνη [122], μεσοφασικές ρητίνες [123-125], το ανθρακένιο [126] κ.α.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης με νανοεκμαγείο. [4]

Στόχος I της παρούσας διατριβής αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της δομής και των ιδιοτήτων, μεσοπορώδους άνθρακα με χρήση ενός μείγματος στέβιας και μαλτοδεξτρίνης ως πηγής άνθρακα. Ως εκμαγείο επιλέχθηκε το πυριτικό υλικό SBA-15. Πιο συγκεκριμένα:

- Στα πλαίσια της επίτευξης του στόχου I, αναζητούνται οι κατάλληλες συνθήκες πολυμερισμού και πυρόλυσης του μείγματος στέβιας-μαλτοδεξτρίνης. Είναι επιθυμητό, όπως ο τελικός μεσοπορώδης άνθρακας διατηρεί τη γεωμετρική διάταξη που έχει σχηματίσει και μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο μείγμα πηγής άνθρακα καθώς είναι μια χαμηλού κόστους, εναλλακτική της σακχαρόζης που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιβλιογραφία.

2.1.2 Διαφορετικές πηγές άνθρακα για τη σύνθεση υλικών 3-DOM

Όπως προαναφέρθηκε για τη σύνθεση των υλικών 3-DOM χρησιμοποιούνται ως εκμαγεία κολλοειδείς κρύσταλλοι από σφαίρες πυριτίας. Η τελική δομή του υλικού έχει συνήθως και μικροπορώδες ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ανθρακοποίησης της πηγής άνθρακα. Η ανθρακοποίηση φαινολικών ρητινών, σακχαρόζης και φουρφουρυλικής αλκοόλης είναι μερικά παραδείγματα των λεγομένων «σκληρών» υλικών άνθρακα. [127] Τα υλικά αυτά περιέχουν φύλλα γραφενίου διατεταγμένων άναρχα, σε αντίθεση με την ομοιόμορφη δόμηση των φύλλων στο γραφίτη. [127] Οι πόροι δημιουργούνται μεταξύ αυτών των φύλλων αλλά συρρικνώνονται μετά την διαδικασία της πυρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες (>900 °C). [127] Η πυρόλυση αρωματικών πηγών άνθρακα μπορεί επίσης να δημιουργήσει μικρο/μεσοπόρους λόγω της απομάκρυνσης των οργανικών ομάδων από το δίκτυο των τοιχωμάτων. [128] Για

αυτό το λόγο, στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές αναφορές υλικών 3-DOM που εμφανίζουν ιεραρχημένο πορώδες. Ο Z.B. Lei και οι συνεργάτες του, για τη σύνθεση του υλικού 3-DOM, χρησιμοποίησαν κολλοειδείς σφαίρες πυριτίας, που ανέπτυξαν με τη μέθοδο Stöber, τις οποίες διέταξαν κάθετα και διοχέτευσαν μείγμα σακχαρόζης και θειικού οξέος. [37] Η πυρόλυση έδωσε υλικό άνθρακα τύπου 3-DOM με ειδική επιφάνεια περίπου $400\text{m}^2\text{g}^{-1}$ που αποδόθηκε στην ύπαρξη μικρομεσοπορώδους. Ο A. Stein και οι συνεργάτες του, έχουν αναφέρει πολλές φορές στη βιβλιογραφία, για τη σύνθεση υλικού 3-DOM που παρουσιάζει μικροπορώδες. Η σύνθεση του 3-DOM χαρακτηρίζεται από τη διαβροχή σφαιρών PMMA με πηγές άνθρακα διαλύματα με ρεσορκινόλη και φορμαλδεΐδη. [129-131] Η φουρφουρυλική αλκοόλη έχει επίσης αναφερθεί ως πηγή άνθρακα για αυτές τις ιεραρχημένες δομές. [132] Η μέθοδος τους χρησιμοποιεί κολλοειδείς σφαίρες πυριτίας, διαβροχή με φουρφουρυλική αλκοόλη και πολυμερισμό με καταλύτη οξαλικό οξύ. Η ανθρακοποίηση και η αφαίρεση του εκμαγείου παράγει υλικό 3-DOM με παρουσία μικροπορώδους στη δομή του. Παρόμοια σύνθεση χρησιμοποιείται και στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

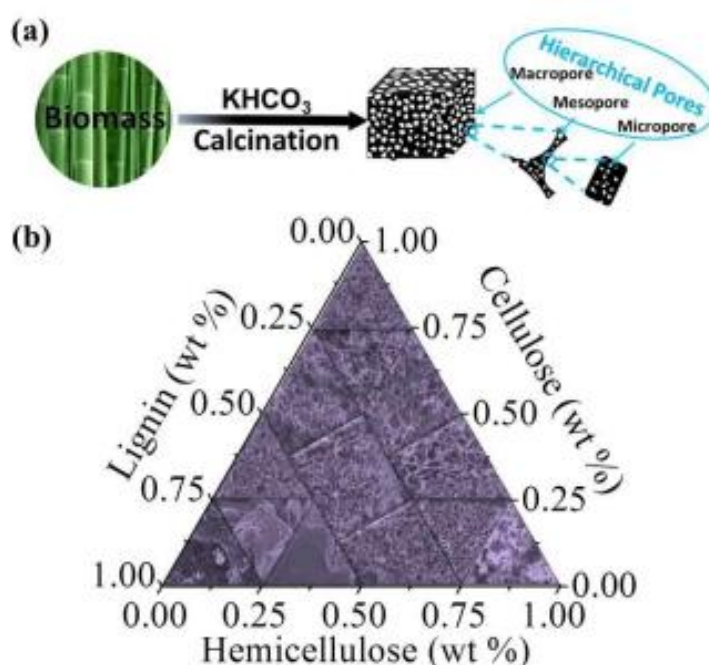
Στόχος II, της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση νέων υλικών άνθρακα τύπου 3-DOM. Για τη σύνθεση επιλέγεται η χρήση εκμαγείων από σφαίρες πυριτίας και ως πηγή άνθρακα ρητίνη πεύκου, μείγμα στέβιας/μαλτοδεξτρίνης και φουρφουρυλικής αλκοόλης. Αναλυτικά:

- Για τη σύνθεση των σφαιρών πυριτίας επιλέγεται η χρήση της μεθόδου Stöber. Επίσης, διερευνούνται οι κατάλληλες συνθήκες για την πλήρη διαβροχή των σφαιρών που έχουν συσσωματωθεί σε κολλοειδή κρυσταλλική διάταξη.
- Μελετάται το υλικό 3-DOM μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου, σε σχέση με τις συνθήκες πλήρωσης των πόρων με τις διάφορες πηγές άνθρακα. Διερευνάται το είδος πλήρωσης (όγκου ή επιφανειακή κάλυψη).
- Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας του υλικού αλλά και των σφαιρών πυριτίας χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπερέθρου (FT-IR) και Raman, θερμικές αναλύσεις DTA/TG, μετρήσεις ειδικής επιφάνειας με ποροσίμετρο υδραργύρου, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

2.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ ΠΟΡΩΝ

2.2.1 Σύνθεση μεσοπορωδών υλικών άνθρακα χωρίς χρήση εκμαγείων

Η πλειονότητα των ανθρακούχων υλικών μη οργανωμένης δομής πόρων που χρησιμοποιείται στις μέρες μας προέρχεται από τη βιομάζα (π.χ. κέλυφος καρύδας, ξύλα και αγροτικά απόβλητα) μέσα από επεξεργασία σε αδρανή ατμόσφαιρα και υψηλή θερμοκρασία. [133] Τα στάδια σύνθεσης είναι σχετικά εύκολα αλλά η πυρόλυση είναι αντίδραση περίπλοκη και δύσκολο να κατανοηθεί πλήρως. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι τα τρία βασικά συστατικά της βιομάζας, η οποία όταν θερμαίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, μπορεί να ακολουθεί διαφορετικές χημικές διαδρομές. Στο πρώτο στάδιο (<math><100\text{ }^\circ\text{C}</math>), η περισσότερη υγρασία εξατμίζεται. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει, η ημικυτταρίνη διασπάται (220-315 $^\circ\text{C}$). Η ανθρακοποίηση της κυτταρίνης γίνεται στους 315-400 $^\circ\text{C}$, ενώ η ανθρακοποίηση της λιγνίνης σε ευρύτερο φάσμα θερμοκρασιών. [134] Κατά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης απομακρύνονται όλα τα πτητικά υλικά συμπεριλαμβανομένων των ετεροατόμων (CO_2 , CH_4 , CO και μερικές οργανικές ενώσεις). Επομένως, το μεγαλύτερο περιεχόμενο του υπολειπόμενου στερεού είναι άνθρακας.



Εικόνα 2.2: α) Σχηματική αναπαράσταση για τον σχηματισμό ιεραρχικά πορώδων υλικών άνθρακα: ανάδευση της βιομάζας με καταλύτη για τη δημιουργία πορώδους που ακολουθείται με πυρόλυση υπό αδρανή ατμόσφαιρα. β) Εικόνες SEM με διαφορετικές αναλογίες κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης. [135]

Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός συζευγμένων ατόμων άνθρακα στον υβριδισμό sp^2 κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης ευνοεί ηλεκτροχημικές εφαρμογές των σχετικών προϊόντων. [135] Η πολύ καλή απόδοση του άνθρακα που προέρχεται από άμεση πυρόλυση (DPCs) στην ηλεκτροχημεία, βασίζεται στα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του π.χ. το πορώδες, η μορφολογία και η φυσικοχημική ιδιότητα, οι οποίες να έχουν πιθανώς σχεδιαστεί από συνετή επιλογή των οργανικών προδρόμων ενώσεων και των συνθηκών σύνθεσης (π.χ. ρυθμός θέρμανσης, χρόνος παραμονής και τελική θερμοκρασία). [136] Για παράδειγμα, σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς DPCs που έχουν περιορισμένους πόρους, πολύ-πορώδης άνθρακας με ιεραρχημένους μικρο-μεσο-μακρο πόρους συντέθηκε με τεχνολογία γρήγορης θέρμανσης ($50\text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$) βιομάζας ξύλου. [137]

2.2.2 Μαγνητική τροποποίηση υλικών άνθρακα από βιομάζα

Η σύνθεση μαγνητικών υλικών σε νανοδιαστάσεις απασχολεί την έρευνα τα τελευταία χρόνια και ιδιαίτερα για την ενσωμάτωση τέτοιων νανοδομών σε μεσοπορώδη υλικά. Όταν αυτές οι νανοδομές μαγνητικών υλικών ενσωματώνονται επιφανειακά στα μεσοπορώδη υλικά, τα τελικά υλικά (υβρίδια) χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται μαγνητικός διαχωρισμός. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ πιο εύχρηστη σε σχέση με τη διήθηση και τη φυγοκέντριση, στην περίπτωση εφαρμογών μεγάλης κλίμακας. [138]

Οι δύο βασικές προϋποθέσεις για τη σύνθεση τέτοιων υβριδικών υλικών είναι: α) να μη φράζονται οι πόροι του μεσοπορώδους υλικού καθώς ενσωματώνονται-αναπτύσσονται τα μαγνητικά νανοσωματίδια και β) να αποφευχθεί ο σχηματισμός μη μαγνητικών φάσεων, όπως ο αιματίτης.

Μεσοπορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα με μαγνητικές ιδιότητες

Μαγνητικά υβριδικά μεσοπορώδη υλικά με βάση τον άνθρακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν υποστηρικτές καταλυτών, στην προσρόφιση βιομορίων και γενικότερα σε εφαρμογές διαχωρισμού παρότι ο άνθρακας διαχωρίζεται δύσκολα από διαλύματα. [139] Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την ανάπτυξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων στα μεσοπορώδη υλικά του άνθρακα ακολουθούνται δύο μέθοδοι.

Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο (A), τα μαγνητικά νανοσωματίδια εναποτίθενται ή αναπτύσσονται στον μεσοπορώδη άνθρακα πριν (I) ή μετά (II) την αφαίρεση του πυριτικού εκμαγείου. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα υγρή εναπόθεση διαλύματος άλατος (σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου) στο υλικό και αναγωγή των αλάτων προς σχηματισμό μαγνητικών νανοσωματιδίων. Ακολουθώντας την πειραματική πορεία I ο A.H. Lu και η ερευνητική του ομάδα ανέπτυξε μαγνητικά νανοσωματίδια κοβαλτίου σε CMK-3. [138] Η ερευνητική ομάδα του Y. Tian, ακολουθώντας την πορεία II, τροποποίησε την εξωτερική επιφάνεια του CMK-3, με μαγνητικά νανοσωματίδια μαγνητίτη Fe_3O_4 . [140] Για να το επιτύχουν αρχικά, εμπότισαν το υλικό με διάλυμα χλωριούχου σιδήρου και καυστικού νατρίου και εν συνεχεία έκαναν αναγωγή του σιδήρου με πυρόλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Υπάρχουν όμως και προσπάθειες ανάπτυξης μη μαγνητικών νανοσωματιδίων αιματίτη σε CMK-1 από τους H. Huwe και M. Fröba. Για να επιτευχθεί αυτό έκαναν υγρή εναπόθεση νιτρικού σιδήρου και ακολούθως έψηση στους 350 °C στον αέρα. [141]

Σύμφωνα με τη δεύτερη μεθοδολογία (B), τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να εναποτεθούν στο μεσοπορώδες πυριτικό εκμαγείο, πριν την πλήρωση των πόρων του με την πηγή άνθρακα ή μιας υγρής εναπόθεσης διαλύματος άλατος των μετάλλων στους πόρους του υλικού ταυτόχρονα με την πηγή άνθρακα. Στη μέθοδο αυτή η αναγωγή των μεταλλικών αλάτων σε μαγνητικά νανοσωματίδια πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης. Ο J. Lee και η ερευνητική του ομάδα χρησιμοποίησαν το μεσοπορώδες SBA-15 σαν πυριτικό εκμαγείο και πυρόλη ως πηγή άνθρακα μαζί με ιόντα τρισθενούς σιδήρου. [139] Έτσι κατάφεραν να αναπτύξουν μεσοπορώδη άνθρακα με εμβόλιμα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια στα τοιχώματά του που αποτελούταν από μεταλλικό σίδηρο και μαγνητίτη. Για να επιτευχθεί η ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων νικελίου σε μεσοπορώδη άνθρακα, οι X. Wang και S. Dai ακολούθησαν τη διαδικασία της ανθρακοποίησης σε αδρανή ατμόσφαιρα φαινολικής ρητίνης και ενός συμπολυμερούς, παρουσία νιτρικού νικελίου. [142] Επίσης, ο I.S. Park και η ερευνητική του ομάδα εναπόθεσαν νιτρικό κοβάλτιο στους πόρους SBA-15 και τους πλήρωσαν με φουρφουρυλική αλκοόλη. Ακολούθησε διαδικασία πολυμερισμού και κατόπιν ανθρακοποίησης στους 900 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ τελικώς απομακρύνθηκε δια εκλεκτικής διαβρώσεως του πυριτικού εκμαγείου. [143] Βασιζόμενοι στην ίδια λογική ο X. Dong και η ερευνητική του ομάδα συνέθεσαν CMK-3 με μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του

σιδήρου στα τοιχώματά του. [144] Παρατήρησαν ότι σε μικρές συγκεντρώσεις γλωριούχου σιδήρου, τα οξειδία του σιδήρου σχηματίζονται σε μαγνητικά νανοσωματίδια. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μειώνεται η κρυσταλλικότητα και η ειδική επιφάνεια του τελικού υλικού, καθώς τα οξειδία του σιδήρου σχηματίζονται σε νανοράβδους, καθότι αναπτύσσονται κατά μήκος των καναλιών του SBA-15.

▣ Άλλα μεσοπορώδη υλικά με μαγνητικές ιδιότητες

Μια άλλη μέθοδος ανάπτυξης μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου σε μεσοπορώδη υλικά που αναφέρεται στη βιβλιογραφία, βασίζεται στον εμποτισμό της μήτρας με άλας τρισθενούς σιδήρου και στην αλληλεπίδραση του με ατμούς οξικού ή προπιονικού οξέος. Συγκεκριμένα, ο A. Bourlinos και οι συνεργάτες του, διέσπειραν αρχικά νιτρικό σίδηρο σε μήτρα MCM-41 και κατόπιν το έψησαν στους 300 °C αφού προηγουμένως το άφησαν να αλληλεπιδράσει με ατμούς προπιονικού οξέος σε κλειστό δοχείο. Παρατήρησαν ότι οι σύμπλοκες ενώσεις του καρβοξυλικού σιδήρου που σχηματίζονται, μετατρέπονται σε νανοσωματίδια μαγκεμίτη μετά την κατεργασία της έψησης. [145] Με τη μέθοδο αυτή παρατηρείται ομοιόμορφη ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων μεγέθους ~15nm στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού αλλά και νανοσωματίδια διαμέτρου <1,5nm εντός των πόρων του, χωρίς να αλλάζουν πολύ τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού. Με την ίδια μέθοδο δοκίμασαν να αναπτύξουν μαγνητικά νανοσωματίδια και σε άλλες πορώδεις μήτρες. Έτσι, το 2000 η ερευνητική ομάδα του A. Bourlinos ανέπτυξε μαγνητικά νανοσωματίδια μαγκεμίτη σε μονιμοριλονίτη [146] ενώ η ερευνητική ομάδα του M.A. Karakassides συνέθεσε μαγνητικά νανοσωματίδια μαγκεμίτη ή μαγνητίτη σε πορώδη μήτρα αλούμινας. [147]

Στόχος III της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υβριδικών πορωδών υλικών άνθρακα από άλευρα και μαγνητικά νανοσωματίδια. Επιλέχθηκε ως πηγή «βιομάζας» άλευρο αραβοσίτου. Η σκόνη αυτή περιέχει άμυλο ο οποίος είναι γνωστός πολυσακχαρίτης. Η πορώδης μήτρα που σχηματίζεται από άνθρακα είναι γνωστή με την εμπορική ονομασία Starbon. Για τη σύνθεση του υβριδικού μαγνητικού υλικού επιλέχθηκε η χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου. Αναλυτικά:

- Στα πλαίσια της επίτευξης του στόχου III γίνεται η σύνθεση της μήτρας και πραγματοποιείται μελέτη ως προς τις τελικές της ιδιότητες.
- Στα πλαίσια της σύνθεσης του υβριδίου αναπτύσσονται στην επιφάνεια και τους πόρους της μήτρας μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή είναι η in-situ ανάπτυξη των νανοσωματιδίων (μέθοδος B) κατά το στάδιο ανθρακοποίησης του τελικού μαγνητικού υλικού υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού.
- Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας της μήτρας αλλά και του μαγνητικού υβριδίου χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπερύθρου (FT-IR) και Raman, θερμικές αναλύσεις DTA/TG, μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και με την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X.

2.2.3 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα από άλλα υλικά βιομάζας

Πέρα από το άμυλο, άλλοι πολυσακχαρίτες οι οποίοι έχουν γραμμική μορφή έχουν δοκιμασθεί από την ερευνητική ομάδα του J.H. Clark για τη σύνθεση υλικών τύπου Starbon. Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό πολυμερές τύπου α(1-4) και που η χρήση του ως προδρόμου υλικού επηρεάζει τις ιδιότητες των πορωδών μορφών των διαφόρων πολυσακχαριτών. Πολυσακχαρίτες με διαφορετικές δομές έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα σε διάφορα ανθρακούχα υλικά με διαφορετικές μορφολογικές και δομικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, το αλγινικό οξύ, ένας φυσικός όξινος πολυσακχαρίτης που προέρχεται από τη βιομάζα φυκιών ή φύκια ήταν ένας από τους πιθανούς υποψήφιους για τη σύνθεση μεσοπορωδών υλικών άνθρακα τα οποία παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια. [148] Για παράδειγμα, καθώς σχηματίζεται ένα πορώδες δίκτυο με πηγή το αλγινικό οξύ και λόγω της υψηλής πυκνότητας πρωτονίων και δεσμών υδρογόνου, είναι πιθανή η αναστολή της δημιουργίας του μικροπορώδους, και παράλληλα ο σχηματισμός μεσοπόρων στα ανθρακούχα υλικά. Σημαντικό ρόλο παίζουν οι ασταθείς ομάδες καρβοξυλικού οξέος οι οποίες είναι παρούσες στην επιφάνεια του αλγινικού οξέος. Η παρουσία των υπόψη ομάδων επιτρέπει την έναρξη της διαδικασίας απανθράκωσης χωρίς την παρουσία οποιουδήποτε άλλου επιπρόσθετου καταλύτη ή εκμαγείου. [52, 55] Πρόσφατα, διαφορετικά είδη μακροφυκών, αλγινικού περιεχόμενου, έχουν διερευνηθεί για τη σύνθεση μεσοπορωδών μονολιθικών υλικών. [149]

Ένας άλλος ενδιαφέρων πολυσακχαρίτης είναι η πηκτίνη, που περιέχεται σε μεγάλες ποσότητες στους φλοιούς εσπεριδοειδών αποβλήτων. Αυτή έχει αποδειχθεί πως είναι μια υποσχόμενη πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση πορώδους ανθρακικού υλικού, λόγω της παρουσίας πολυγαλακτουρονικού οξέος. Λόγω της παρουσίας των καρβοξυλικών ομάδων στο γαλακτουρονικό οξύ, οι γέλες από πηκτίνη μπορούν εύκολα να μετασχηματιστούν σε υλικά με εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα ($\rho = 0,07 \text{gcm}^{-3}$), ή σε αερογέλες με υψηλό όγκο πόρων είτε με θερμική διαλυτοποίηση και αναδιαμόρφωση είτε μειώνοντας το pH του συστήματος. [150]

Διάφοροι άλλοι προσροφητές έχουν μελετηθεί επίσης για την απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικά απόβλητα. Μερικοί από αυτούς είναι οι εψημένοι Mg-AlCO₃ υδροταλκίτες [151, 152], το κάρβουνο [153], τα εξανθρακωμένα οστά [154] και άμμος τροποποιημένη με καρβόνυλοσουλφίδιο του μαγγανίου (MnOCS). [155] Κατά βάση όμως τα υλικά αυτά έχουν δοκιμαστεί εργαστηριακά και όχι στην πράξη.

Στόχος IV της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μαγνητικού υβριδίου μεσοπορώδους άνθρακα με χρήση βιομάζας για τη μήτρα και νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου ως νανοπρόσθετο. Έτσι επιλέγεται σκόνη από τις ρίζες ή/και το στέλεχος του φυτού κονγιάκ (konjac). Η σκόνη αυτού του φυτού περιέχει γλυκομαννάνη η οποία είναι πολυσακχαρίτης.

- Στα πλαίσια λοιπόν της επίτευξης του στόχου αυτού αναζητούνται οι κατάλληλες συνθήκες πολυμερισμού και πυρόλυσης του πολυσακχαρίτη γλυκομαννάνη. Επίσης, πραγματοποιείται η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του μαγνητικού υβριδίου που παράγεται.
- Στα πλαίσια της σύνθεσης του υβριδίου αναπτύσσονται στην επιφάνεια και τους πόρους του υλικού μαγνητικά νανοσωματίδια με βάση το σίδηρο. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή είναι η in-situ ανάπτυξη των νανοσωματιδίων κατά το στάδιο ανθρακοποίησης του τελικού μαγνητικού υλικού (μέθοδος B) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού.
- Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας του αρχικού υλικού αλλά και του υβριδικού παραγώγου χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπερύθρου (FT-IR), Raman και Mössbauer, θερμικές αναλύσεις DTA/TG, μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης (SEM και TEM).

2.3 ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΕΙΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ / ΑΝΑΓΩΓΗ ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου μπορεί να γίνει με χρήση υδροξειδίων Fe(II) και υδατικό Fe(II) . [156] Επίσης, έρευνες υπάρχουν και στη φωτοκαταλυτική επίδραση του Fe(III) παρουσία οργανικών οξέων. Έτσι η ταχύτητα της αναγωγής επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του Fe(III) , τη φύση της διαλυμένης οργανικής ουσίας αλλά και τον τύπο του οργανικού οξέος. Η γρήγορη αντίδραση μεταξύ Cr(VI) και οργανικών οξέων παρουσία Fe(III) γίνεται κυρίως χάρη στα παράγωγα της φωτοαντίδρασης τα οποία προκύπτουν όταν το διάλυμα εκτίθεται στο ηλιακό φως. Τα προϊόντα αυτά, που μπορεί να είναι Fe(II) , HO_2/O_2^- ή CO_2^- , καταλύουν την αναγωγή του Cr(VI) . Τα Fe(II)/Fe(III) δρουν σαν φωτοκαταλύτες, μετακινώντας ηλεκτρόνια από τα οργανικά οξέα στο Cr(VI) . Η αναγωγή του Cr(VI) στα εδάφη, συνοδεύεται από τη προσρόφιση του Cr(III) από το έδαφος. Η ταχύτητα της προσρόφισης εξαρτάται από το είδος του εδάφους, τη σύστασή του και τα φυσικά χαρακτηριστικά του. [157]

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) από το TiO_2 σε τιμή $\text{pH}=3$ παρουσία οργανικών ενώσεων έχει διερευνηθεί εκτενώς χάρη στο μηχανισμό οξειδωσης των οργανικών ενώσεων και αναγωγής των μεταλλικών ιόντων. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου που σχηματίζεται μεταξύ του TiO_2 και των οργανικών οξέων μικρού μοριακού βάρους. [158]

Η νανοτεχνολογία προσφέρει την ανακάλυψη νέων λειτουργικών υλικών για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Έτσι, έχει διερευνηθεί η δυνατότητα αναγωγής του Cr(VI) από νανοσωματίδια TiO_2 και νανοϊνες. [159] Επίσης, έχουν τροποποιηθεί νανοσωματίδια με φουλερένια και έχουν δώσει αποδόσεις αναγωγής ιόντων Cr(VI) 97%. [160]

Επιπλέον, έχουν επιτυχημένα χρησιμοποιηθεί συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 ενισχυμένοι με WO_3 παρουσία κιτρικού οξέος. Το κιτρικό οξύ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοαναγωγή του Cr(VI) καθώς δρα σαν δότης ηλεκτρονίων για τις δημιουργούμενες οπές του TiO_2 και συμμετέχει στην οξειδοαναγωγή του Cr(VI) υπό ακτινοβολία UV αφού είναι πλούσιος σε ηλεκτρόνια. [161]

Σε πρόσφατη εργασία, αναπτύχθηκαν σε μεσοπορώδη μήτρα TiO_2 μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI), για την αναγωγή διαλυμάτων Cr(VI) και το μαγνητικό διαχωρισμό του υλικού. Η αναγωγή του υλικού οφείλεται στη συνέργεια της φωτοκατάλυσης λόγω της πορώδους μήτρας και της οξειδωσης των νανοσωματιδίων. [62]

Άλλα νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων (NiO και ZnO), αξιοποιώντας μια καινοτόμα φωτοκαταλυτική διαδικασία με τη χρήση laser, χωρίς τη χρήση άλλου πρόσθετου, χρησιμοποιούνται για τη φωτοαναγωγή του Cr(VI). Για τα υλικά αυτά, το αναγωγικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χρόνο θέρμανσης τους, την ενέργεια του laser, την ποσότητα του καταλύτη και τη συγκέντρωση του χρωμίου. [162, 163]

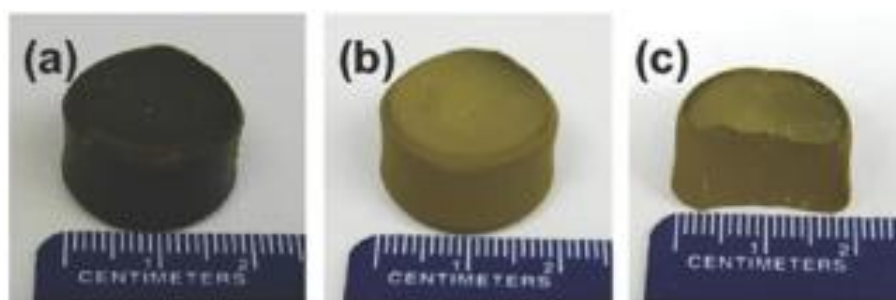
Το $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ είναι ένας ιδιαίτερα ενεργός φωτοκαταλύτης για την αναγωγή του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα με τιμή $\text{pH}=2$, με ακτινοβολία UV και η σταθερότητά του επιτρέπει την επανειλημμένη χρήση του. [164]

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) από υλικά τύπου MOF έχει αποτελέσει αντικείμενο αρκετών πρόσφατων δημοσιεύσεων. Τα υλικά αυτά, έχουν συμπεριφορά παρόμοια με των ημιαγωγών όταν ακτινοβολούνται. [165, 166] Δυστυχώς όμως, τα περισσότερα υλικά MOF λειτουργούν μόνο κάτω από ακτινοβολία UV, περιορίζοντας έτσι την ευρεία εφαρμογή τους. Είναι όμως γνωστό, ότι η εισαγωγή αμινομάδας στα MOF, οδηγεί στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, καθιστώντας τα έτσι ενεργά στο ορατό φάσμα ακτινοβολίας. [167, 168]

Πίνακας 2.1: Απόδοση μερικών τυπικών υλικών MOF σαν φωτοκαταλύτες για την αναγωγή Cr(VI) υπό ορατή ακτινοβολία. [169]

Φωτοκαταλύτης	Ποσότητα (mg)	Συγκέντρωση Cr(VI)/pH (ppm)	Χρόνος (min)	Απόδοση (%)	Αναφορά
$\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$	20	48/2,1	60	97	[170]
$\text{UiO-66(NH}_2\text{)}$	20	10/2,0	80	97	[171]
MIL-53(Fe)	40	20/3,0	40	100	[172]
ZnO@ZIF-8	20	20/7,0	80	100	[173]
$\text{RGO-UiO-66(NH}_2\text{)}$	20	10/2,0	100	100	[174]
HPMo@MIL-100(Fe)	20	20/4,0	8	100	[175]

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο διερευνάται η χρήση μικροπορωδών προϊόντων τα οποία είναι γνωστά ως υλικά πολυμερικού οργανικού σκελετού (POF) για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Η πιο ανεπτυγμένη οικογένεια μικροπορωδών πολυμερών είναι τα υπερδιασταυρωμένα πολυμερή (Hypercross-linked Polymers, HPC) που αναπτύχθηκαν από την ερευνητική ομάδα του V.A. Davankon και αργότερα διερευνήθηκαν περαιτέρω από πολλές ομάδες. [176-181] Το μικροπορώδες στα υλικά HPC δημιουργείται με την εισαγωγή μικρών μορίων μεταξύ των αλυσίδων, διογκωμένων ή διαλυμένων πολυμερών, όπως το πολυστυρένιο, στα οποία γίνεται εισαγωγή διασταυρώσεων με την αλκυλίωση Friedel-Crafts. Σε μια διαφορετική προσέγγιση, τα λεγόμενα πολυμερή με εσωτερικό μικροπορώδες (Polymer Intrinsically Microporous, PIM) συνθέτονται ενώνοντας μη επίπεδες άκαμπτες υπομονάδες που έχουν σπειροκέντρο ή μονομερές τριπτυκένης. [182, 183] Τα συζευγμένα μικροπορώδη πολυμερή (CMP) είναι μια μεγάλη οικογένεια υλικών τα οποία συνδυάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια με φυσικές ιδιότητες σχετικές με διευρυμένες συζεύξεις. Συνθέτονται κυρίως με την εισαγωγή διασταυρώσεων μέσω της χημείας Sonogashira-Hagihara. [184-187] Επιπλέον, αρκετά μικροπορώδη πολυμερή έχουν συντεθεί με σύζευξη [188, 189] και με άλλες αντιδράσεις συμύκνωσης. [190-197] Μεταξύ αυτών, το PAF-1 χαρακτηρίζεται για την πάρα πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια ($5600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [188] ενώ το CTF-1 με βάση την τριαζίνη είναι γνωστό ως κρυσταλλικά μικροπορώδη οργανικά πολυμερή. [190] Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση των N.B. McKeown και P.M. Budd παρουσιάζονται όλες οι γνωστές συνθετικές μέθοδοι για τα μικροπορώδη οργανικά πολυμερή και τις ιδιότητές τους. [197]



Εικόνα 2.3: a) Όπως συντέθηκε, b) μετά την ξήρανση και c) η τομή του υλικού POF. [198]

Στόχος V της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη μικροπορώδους υλικού πολυμερικού οργανικού σκελετού (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη για την αναγωγή/προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Για την παρασκευή του υλικού ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία από την εργασία του A.P. Katsoulides. [199]

- Ο φωτοκαταλύτης που παρασκευάστηκε, εξετάζεται ως προς την ικανότητά του για καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων από εξασθενές χρώμιο.
- Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας του υλικού χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπερύθρου (FT-IR), ορατού-υπεριώδους (UV-Vis), Raman, θερμικές αναλύσεις (DTA/TG) και μετρήσεις ειδικής επιφάνειας.

2.4 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Ένας παραδοσιακός τρόπος για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών, έτσι ώστε να γίνουν κατάλληλα για διαφορετικές εφαρμογές εκεί όπου απαιτείται και μηχανική αντοχή, είναι η ενσωμάτωση μικρού μήκους ινών (π.χ. γυαλιού ή άνθρακα) ή κεραμικών σωματιδίων. Η διάμετρος αυτών των ενισχυτικών, που είναι συνήθως κλίμακας μικρομέτρων και η παρουσία τους παρέχει αύξηση στην θερμική αντοχή, ακαμψία και αντοχή στο πολυμερές που χρησιμοποιείται ως μήτρα. [200] Υπάρχουν όμως, κάποια μειονεκτήματα της χρήσης των πρόσθετων, όπως για παράδειγμα η μείωση στη δυσθραυστότητα, αντοχή στην κρούση και μερικές φορές και στην αντοχή σε θραύση του πολυμερούς. [91, 201] Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα αναζητήθηκαν νέα υλικά που μπορούν να αναπτυχθούν σε νανοδιαστάσεις. Αυτή η προσέγγιση ανοίγει το δρόμο για τη δραστική αλλαγή των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μητρών. Τα δημιουργούμενα νανოსύνθετα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως νέα υλικά τα οποία έχουν μια δομή που χαρακτηρίζεται από ανομοιογένειες στις διαστάσεις των νανομέτρων. [202] Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του S. Komarneni, [203] τα νανοςύνθετα είναι τα υλικά τα οποία περιλαμβάνουν πάνω από μια στερεή φάση και τουλάχιστον η μία φάση έχει διαστάσεις λίγων νανομέτρων (1-20nm). Η ένθεση νανოსωματιδίων μπορεί να δώσει σύνθετα υλικά με καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με το σκέτο πολυμερές που χρησιμοποιείται ως μήτρα, [204, 205] ακόμη και αν η διάμετρος των σωματιδίων υπερβαίνει τα 20nm και φτάνει στην κλίμακα των υπομικρών. Ο βαθμός της ενίσχυσης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των υλικών, όπως οι μηχανικές ιδιότητες της μήτρας και των πρόσθετων που είναι και το πιο σημαντικό. [206] Θεωρείται ότι όταν μεγάλος αριθμός νανοςωματιδίων με μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι σε επαφή με την περιβάλλουσα πολυμερική μήτρα, τότε η συμπεριφορά του τελικού σύνθετου υλικού θα εξαρτάται όλο και περισσότερο από τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις.

Ένα άλλο πρόσθετο που χρησιμοποιείται για τη μηχανική ενίσχυση πολυμερών είναι οι φυλλόμορφες άργιλοι. Μπορούν να αναπτυχθούν νανοςύνθετα υλικά από μοντμοριλονίτη ή οργανικά τροποποιημένες άργιλους με διάφορους τρόπους όπως με in-situ πολυμερισμό [207-211], από διαλύματα [200, 212] ή latex [213, 214]. Παρόλα

αυτά το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι στην κατεργασία με τήγμα [215-221] επειδή θεωρείται πιο οικονομική μέθοδος, ευκολότερη στη διαμόρφωση και περιλαμβάνει την κατασκευή εγκαταστάσεων παρόμοιων με αυτών που χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία. Για τις περισσότερες των περιπτώσεων, απαιτείται πλήρη αποφυλλοποίηση των αργίλων. Όμως, η ιδανική μορφολογία της αργίλου είναι δύσκολο να επιτευχθεί και συνήθως, ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα υλικά, επιτυγχάνονται διαφορετικοί βαθμοί αποφυλλοποίησης.



Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση τριών διαφορετικών θερμοδυναμικά δυνατών μορφών νανοσύνθετων πολυμερούς/φυλλόμορφου υλικού. [222]

Παρότι η μηχανική ενίσχυση του νανοσύνθετου είναι το σημαντικότερο κομμάτι της έρευνας σε αυτόν τον τομέα, πολλές βελτιώσεις χαρακτηριστικών ιδιοτήτων είναι υπό έρευνα στη βιβλιογραφία. Τα πλεονεκτήματα της ένθεσης νανοσωματιδίων μπορούν να οδηγήσουν σε πάρα πολλές εφαρμογές. Οι τομείς αυτών των εφαρμογών περιλαμβάνουν υλικά με ιδιότητες φραγμού, μεμβράνες, οθόνες UV, πυρανθεκτικότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα και βιοϊατρικές εφαρμογές. Παραδείγματα ενσωματωμένων νανοσωματιδίων, νανοφυλλιδίων και νανοϊνών σε πολυμερικές μήτρες παρατίθενται στον Πίνακα 2.2, μαζί με πιθανές χρήσεις και με άλλες ιδιότητες εκτός της μηχανικής ενίσχυσης.

Πίνακας 2.2: Παραδείγματα νανοπρόσθετων σε σύνθετα πολυμερούς για βελτίωση ιδιοτήτων πέρα από μηχανική ενίσχυση. [223]

Νανοπρόσθετο	Ιδιότητα Ενίσχυσης	Εφαρμογή
Αποφυλλοποιημένη άργιλος	Πυρανθεκτικότητα, συμβατότητα για μείγματα πολυμερών	-
SWCNT-MWCNT	Ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεταφορά φορτίου	Ηλεκτρικά/ ηλεκτρονικά/ οπτοηλεκτρονικά
Νανοασήμι	Αντιμικροβιακά	-
ZnO	Απορρόφηση UV	Παράθυρα UV
Πυριτία	Τροποποίηση ιξώδους	Βαφές, κόλλες

CdSe, CdTe	Μεταφορά φορτίου	Φωτοβολταϊκά κελιά
Γραφένιο	Ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεταφορά φορτίου	Ηλεκτρικά/ ηλεκτρολογικά
POSS	Βελτίωση σταθερότητας, πυρανθεκτικότητα	Αισθητήρες, LED

Στόχος VI της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση νανοράβδων άνθρακα χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο μεσοπορώδες υλικό MCM-41 και ως πηγή άνθρακα ζάχαρη εμπορίου. Κύριος σκοπός της σύνθεσης των νανοράβδων άνθρακα είναι η ενσωμάτωσή τους σε μήτρα πολυμερούς για τη μηχανική του ενίσχυση. Το πολυμερές που επιλέγεται είναι το πολυστυρένιο.

- Για την επιτυχή εισαγωγή των νανοράβδων άνθρακα στο πολυμερικό δίκτυο του πολυστυρενίου, με την τεχνική διασταυρούμενης σύνδεσης (cross-linking), πραγματοποιείται οργανοφιλική τροποποίηση της επιφάνειας του άνθρακα. Για το σκοπό αυτό γίνεται οξείδωση της επιφάνειας με τη μέθοδο Staudenmaier και οργανική τροποποίηση με μόρια οκταδεκυλοαμίνης στις λειτουργικές ομάδες των οξειδωμένων νανοράβδων. Το τελικό νανοσύνθετο υλικό συνθέτεται με τη μέθοδο διαλύματος συγκαταβύθισης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προσθήκης νανοράβδων.
- Για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας του τελικού υλικού αλλά και του πρωταρχικού εκμαγείου χρησιμοποιούνται οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπερύθρου (FT-IR) και Raman, θερμικές αναλύσεις DTA/TG%, μετρήσεις με χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) και μετρήσεις ειδικής επιφάνειας. Τέλος, αναλύονται οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού νανοσύνθετου υλικού με χρήση εφελκόμετρου και δυναμικής ανάλυσης μηχανικών ιδιοτήτων (DMA).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια που παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) <i>Πολυ(αιθυλενο γλυκόλη)-block- πολυ(προπυλενο γλυκόλη)-block- πολυ(αιθυλενο γλυκόλη)</i>	Μοριακού βάρους 5800 από την Sigma Aldrich (435465).
H₂O	Απεσταγμένο νερό.
Maltodextrin:Steviol 3:1	Εμπορικό μείγμα στέβιας (στεβιόλης): μαλτοδεξτρίνης = 1:3.
Pine resin	Κομμάτια ρητίνης πεύκου.
HCl <i>Υδροχλωρικό οξύ</i>	Συγκέντρωσης 37% από την Merck (1.00317).
(CH₃CH₂O)₄Si <i>Ορθοπυριτικός τετρααιθυλεστέρας</i>	Καθαρότητα 98+% από την Sigma Aldrich (13,190-3).
C₁₂H₂₂O₁₁ <i>Σακχαρόζη</i>	Κρυσταλλική ζάχαρη εμπορίου.
H₂SO₄ <i>Θειικό οξύ</i>	Συγκέντρωσης 95-97% από την Merck (1.00731).
N₂ (g)	Καθαρότητας 99,999% από την Linde.
Ar (g)	Καθαρότητας 99,999% από την Linde.
NaOH <i>Υδροξείδιο του Νατρίου</i>	Σε πελέτες από την Merck (1.06498).
CH₃CH₂OH <i>Αιθανόλη</i>	Καθαρότητας ≥99,9% από την Merck (100983).
NH₄OH <i>Υδατικό διάλυμα αμμωνίας</i>	Περιεκτικότητας 25%κ.β. από την Merck (105432).
HF <i>Υδροφθορικό οξύ</i>	Περιεκτικότητας 38-40% από την Merck (10329).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

C₆H₆O₃ <i>Φλορογλυκινόλη</i>	Καθαρότητας $\geq 99\%$ από την Sigma Aldrich (79330).
C₆H₄(CHO)₂ <i>Τερεφθαλαλδεΰδη</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (T2207).
C₄H₈O₂ <i>1,4-Διοξάνη</i>	Καθαρότητας $\geq 99,9\%$ από την Sigma Aldrich (360481).
C₄H₈O <i>Τετραϋδροφουράνιο</i>	Καθαρότητας $\geq 99\%$ από την Merck (108184).
Corn starch	Εμπορικό άμυλο αραβοσίτου
CH₃C₆H₄SO₃H <i>π-τολουενοσουλφονικό οξύ</i>	Καθαρότητας $\geq 98\%$ από την Sigma Aldrich (402815).
Fe(NO₃)₃·9H₂O <i>Εννεαένδρος νιτρικός σίδηρος(III)</i>	Καθαρότητας $\geq 98\%$ από την Sigma Aldrich (21,682-8).
CH₃OH <i>Μεθανόλη</i>	Καθαρότητας 99,8% από την Merck (106009).
C₅H₆O₂ <i>Φουρφουρυλική αλκοόλη</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (18,5930).
C₂H₂O₄ <i>Οξαλικό οξύ</i>	Καθαρότητας 98% από την Sigma Aldrich (194131).
C₂₄H₄₂O₂₁ <i>Γλυκομαννάνη</i>	Φαρμακευτικό σκεύασμα από την Lanes.
C₁₉H₄₂BrN <i>βρωμιούχο δεκαέξυλ τριμεθυλ αμμώνιο</i>	Καθαρότητας $\geq 97\%$ από την Merck (8.14119).
K₂Cr₂O₇ <i>Διχρωμικό κάλιο</i>	Καθαρότητας $\geq 99\%$ από την Sigma Aldrich (207802).
H₃PO₄ <i>Φωσφορικό οξύ</i>	Περιεκτικότητας 85% κ.β. από την Sigma Aldrich (215104).
C₁₃H₁₄N₄O <i>1,5 διφαινυλοκαρβαζίδιο</i>	Καθαρότητας $\geq 97\%$ από την Sigma Aldrich (42860).
CH₃COCH₃ <i>Ακετόνη</i>	Καθαρότητας 99,95% από την Fisher Scientific (A/0600/17).

KMnO₄ <i>Υπερμαγγανικό κάλιο</i>	Καθαρότητας 98% από την Alfa Aesar (A12170).
KBr <i>Βρωμιούχο κάλιο</i>	Για φασματοσκοπία υπερύθρου από την Merck (104907).
BaSO₄ <i>Θειούχο βάριο</i>	Της Wako (022-00425).
CH₃(CH₂)₁₇NH₂ <i>Οκταδεκυλαμίνη</i>	Καθαρότητας ≥99% από την Sigma Aldrich (74750).
NH₃ <i>Νιτρικό οξύ</i>	Καθαρότητας 65% από την Fluka (CL001902).
KClO₃ <i>Χλωρικό κάλιο</i>	Καθαρότητας 99+% από την Alfa Aesar (A17075).
H₂O₂ <i>Υπεροξειδίο του υδρογόνου</i>	Καθαρότητας ≥30% από την Sigma Aldrich (31642).
C₉H₂₀O₅Si <i>(3-Γλυκιδυλο-ξυπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο</i>	Καθαρότητας ≥98% από την Sigma Aldrich (440167).
Cl(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ <i>(3-χλωροπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο</i>	Καθαρότητας ≥97% από την Sigma Aldrich (440183).
CH₃CO₂NH₄ <i>Οξικό αμμώνιο</i>	Καθαρότητας ≥98% από την Sigma Aldrich (A1542).
C₆H₅CH₃ <i>Τολουένιο</i>	Αναλυτικής καθαρότητας από την Merck (108325).
[CH₂CH(C₆H₅)]_n <i>Πολυστυρένιο</i>	μέσο M _w ~350.000, μέσο M _n ~170.000 από την Sigma Aldrich (441147).
MnCl₂·4H₂O <i>Τετραένυδρο χλωριούχο μαγγάνιο</i>	Καθαρότητας ≥98% από την Sigma Aldrich (221279).
CH₃COC₆H₅ <i>Ακετοφαινόνη</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (A10701).
C₆H₅Br <i>Βρωμοβενζόλιο</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (B57702).
C₅H₈ <i>Κυκλοπεντένιο</i>	Καθαρότητας 96% από την Sigma Aldrich (344508).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

C₁₀H₁₆ <i>(R)-(+)-Λιμονένιο</i>	Καθαρότητας 97% από την Sigma Aldrich (183164).
C₁₀H₁₆ <i>Πινένιο</i>	Καθαρότητας 98% από την Sigma Aldrich (P45680).
C₆H₅CH=CHCH₃ <i>trans-β-Μεθυλστυρένιο</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (111848).
CH₃(CH₂)₃CH=CH₂ <i>1-Εξένιο</i>	Καθαρότητας ≥99% από την Sigma Aldrich (240761).
C₆H₁₀ <i>Κυκλοεξένιο</i>	Καθαρότητας 99% από την Sigma Aldrich (125431).
C₆H₅CH=CH₂ <i>Στυρένιο</i>	Analytical standard από την Sigma Aldrich (45993).
C₈H₁₄ <i>cis-Κυκλοοκτένιο</i>	Καθαρότητας 95% από την Sigma Aldrich (125482).

3.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω εργαστηριακά σκεύη και αντικείμενα: ποτήρια ζέσεως, σφαιρικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι, δοχεία από πολυαιθυλένιο (PE) των 500ml και 1L, σπάτουλες, λαβίδες, (επικαλυμμένοι με Teflon) μαγνήτες αναδύσεως, πλαστικές πιπέτες Paster, γυάλινα και πλαστικά φιαλίδια των 25ml, χωνευτήρια πορσελάνης, γουδί & γουδοχέρι από αχάτη, ύαλοι ωρολογίου, θερμόμετρα, φίλτρα Gooch, φίλτρο Buchner, ημιπερατές μεμβράνες, μπουκαλάκια φυγοκέντρισης από Teflon, ποτήρια ζέσεως από Teflon, σύριγγες 100μl και μικροπιπέτες των 200μl και 1000μl.

Για τις ανάγκες της σύνθεσης ή το χαρακτηρισμό και τις μετρήσεις αυτών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής εργαστηριακές συσκευές: θερμαινόμενοι αναδευτήρες, πυριαντήριο Venticell 55, αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0,0001g Kern-770, ξηραντήρας, συσκευή υπερήχων της Pranson 3510, πεχάμετρο GLP 21 της Crison, φούρνοι της εταιρείας Termolab, φούρνος κενού της Termolab, σωληνωτός φούρνος της Carbolite, ψυγείο, υδραυλική πρέσα Specac, φυγόκεντροι, αντλία κενού της Edwards.

Για το χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου, φασματοσκοπία μικρο-Raman, φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους υγρών και σκόνης (UV-Visible), περίθλαση ακτίνων-X σκόνης (XRD), θερμικές αναλύσεις (DTA-TGA), μετρήσεις ποροσιμετρίας (προσρόφησης-εκρόφησης N₂ και υδραργύρου), ηλεκτρονική φασματοσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), φασματοσκοπία ⁵⁷Fe Mössbauer, μαγνητικές μετρήσεις SQUID και ημι-ποσοτική ανάλυση SEM/EDS. Οι καταλυτικές μελέτες των αντιδράσεων οξείδωσης των υδρογονανθράκων έλαβαν χώρα σε αέριο χρωματογράφο GC-17A της εταιρείας Shimatzu και στη συνέχεια τα προϊόντα της αντίδρασης ανιχνεύτηκαν από φασματογράφο μάζας MS-QP500 της εταιρείας Shimatzu.

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου ελήφθησαν με φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier, Perkin Elmer Spectrum GX. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή 400-4000cm⁻¹ με διακριτική ικανότητα 4cm⁻¹. Τα δείγματα αναμείχθηκαν με KBr σε ποσοστό περίπου 5% σκόνη δείγματος

και 95% σκόνη KBr. Λειοτριβήθηκαν σε γουδί από αγάτη μέχρι το σχηματισμό ομοιογενούς μείγματος λεπτόκοκκης σκόνης. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε εκμαγείο και συμπίεστηκε μονοαξονικά με την υδραυλική πρέσα (10N) της Specac, μέχρι τη δημιουργία δισκίου διαμέτρου 1,3cm και πάχους μικρότερου του 1mm.

Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με το φασματόμετρο μ -Raman Renishaw 1000 με δέσμη laser 532nm σε ένταση 60mW. Το φασματόμετρο ήταν εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο Leica και αντικειμενικούς φακούς 5x, 20x, 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x, η εστίαση της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1 μ m. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε πριν από κάθε ημερήσια μέτρηση καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm^{-1} .

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους μετρήθηκαν με το φασματόμετρο, UV-2401 (PC) της Shimadzu. Τα προς μέτρηση διαλύματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα από χαλαζία και έγινε καταγραφή των φασμάτων στην περιοχή 700-200nm, με διακριτική ικανότητα 0,5nm και χρήση λάμπας δευτερίου και λάμπας αλογόνου ως πηγές ακτινοβολίας. Για τα προς μέτρηση δείγματα σε μορφή σκόνης χρησιμοποιήθηκε σφαίρα ολοκλήρωσης και αφού μετρήθηκε η διαχεόμενη ανάκλαση ποσότητας του υλικού σε επιφάνεια δισκίου από BaSO₄, μετατράπηκε σε απορρόφηση μέσω του μετασχηματισμού Kubelka-Monk.

Για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X σκόνης χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του δικτύου οριζόντιων δράσεων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ως πηγή, λυχνία Cu 40kV, με $\lambda_{\text{Cu}}=1,54178\text{\AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 0,5° έως 80°, με βήμα 0,02° και σε χρόνο 2 δευτερολέπτων στο κάθε βήμα. Τα δείγματα αρχικά λειοτριβήθηκαν και τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα και πιέστηκαν για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας.

Οι θερμικές αναλύσεις DTA και DTG των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε θερμικό αναλυτή TG/DTA Pyris Diamond της Perkin Elmer σε ατμόσφαιρα αέρα αλλά και N₂. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~10mg από το δείγμα σε χωνευτήρι πλατίνας. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε καθαρή σκόνη αργιλίας (Al₂O₃). Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5 °C/λεπτό.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου καταγράφηκαν με το ποροσίμετρο Sorptomatic 1990 της Thermo Finnigan. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K). Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 150 °C για 18 ώρες μέχρι την επίτευξη υψηλού κενού (10⁻⁶ mbar). Ο υπολογισμός των ειδικών επιφανειών S_{BET} έγινε κυρίως με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P₀= 0,01-0,30. Η κατανομή μεγέθους πόρων έγινε με τη μέθοδο NLDFT, t-plot και με BJH.

Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας υδραργύρου έγιναν χρησιμοποιώντας το όργανο PoreMaster-33 GT της εταιρίας Quantachrome. Η κατανομή πόρων δημιουργήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης Washburn: $D = -(4\gamma\cos\theta)/P$, όπου D είναι η διάμετρος του πόρου σε μm, γ είναι η επιφανειακή τάση του υδραργύρου (480 dyne/cm), θ είναι η γωνία επαφής μεταξύ υδραργύρου και του τοιχώματος του πόρου (140°), και P είναι η εφαρμοζόμενη πίεση σε psi.

Η ανάλυση SEM πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-5600 που είναι εξοπλισμένο με σύστημα X-Act EDS της εταιρείας Oxford Instruments. Το όργανο ανήκει στο τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Στα δείγματα έγινε επικάλυψη με λεπτή στρώση χρυσού πριν από τις μετρήσεις.

Οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) διεξήχθησαν σε μικροσκόπιο JEOL JEM HR 2100, το οποίο λειτουργεί στα 200 kV σε κατάσταση λειτουργίας φωτεινού πεδίου. Το TEM ανήκει στο τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την εναπόθεση των δειγμάτων σε υπόστρωμα άνθρακα, δημιουργήθηκε διάλυμα 1% κ.β. από το υλικό προς μέτρηση. Η έγχυση του διαλύματος στο υπόστρωμα γίνεται με την τεχνική της υγρής εναπόθεσης.

Τα φάσματα ^{57}Fe Mössbauer συλλέχθηκαν με γεωμετρία μετάδοσης στους 77K, χρησιμοποιώντας φασματόμετρο σταθερής επιτάχυνσης, εξοπλισμένο με πηγή ακτινοβολίας γ $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ σε θερμοκρασία δωματίου (RT), της εταιρείας Oxford Instruments. Η βαθμονόμηση της ταχύτητας του φασματόμετρου διεξάγεται χρησιμοποιώντας μεταλλικό $\alpha\text{-Fe}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και όλες οι τιμές των ισομερών που μετατοπίζονται (δ) δίνονται σε σχέση με αυτό το πρότυπο. Το όργανο ανήκει στο τμήμα Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Πανεπιστήμιο Palacky στο Olomouc της Τσεχίας.

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υπεραγώγιμη συσκευή κβαντικής συμβολής SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS XL-7 της εταιρείας Quantum Design στο Centre for Nanomaterial Research του Πανεπιστημίου Palacky στο Olomouc της Τσεχίας. Οι βρόγχοι υστέρησης συλλέγονται σε θερμοκρασία 5K και 300K και σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία που κυμαίνονται από -7T μέχρι $+7\text{T}$. Οι καμπύλες μαγνήτισης μηδενικού πεδίου ψύξης (zero-field-cooled, ZFC) και πεδίου ψύξης (field-cooled, FC) καταγράφηκαν κατά τη θέρμανση των δειγμάτων σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 5 μέχρι 300K υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0,1T, έπειτα από ψύξη στο μηδενικό μαγνητικό πεδίο και ένα πεδίο των 0,1T, αντίστοιχα.

Για τις μηχανικές μετρήσεις των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν μικρά δείγματα από τα αρχικά υλικά ασκώντας τους φορτίο 50N. Για το σκοπό αυτό μετρήθηκαν 3-5 δοκίμια εφελκυσμού (τύπου dog bone, (ASTM 638/95 Type V)) που συγκρατούνται μεταξύ των λαβών (30mm αρχικής απόστασης) και επιμηκύνονται με ταχύτητα της κεφαλής 1mm/min, ακολουθώντας το πρότυπο ASTM D638. Η δύναμη (N) και η παραμόρφωση (mm) τα οποία καταγράφονται καθόλη τη διάρκεια της δοκιμής, μετατρέπονται σε τάση (MPa) και παραμόρφωση (%), με βάση το εμβαδόν διατομής και τα δεδομένα του αρχικού μήκους, αντιστοίχως. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τη μηχανή εφελκυσμού μπορούν μόνο να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση, επειδή οι τιμές της παραμόρφωσης βασίζονται στην περιστροφική κίνηση του κινητήριου άξονα. Πριν από κάθε ομάδα συνθέτων δειγμάτων εξετάζονται για σύγκριση δείγματα αναφοράς (που δεν περιέχουν νανοπρόσθετα).

Για τη θερμομηχανική απόκριση των νανοπρόσθετων δειγμάτων υπό εφελκυσμό, σε συχνότητα 1Hz και θερμοκρασιακό εύρος από 20 – 120°C (ρυθμός 2°C/min), χρησιμοποιήθηκε το όργανο NETZSCH DMA 242C. Η ένταση της παραμόρφωσης ήταν 60μm.

Στις καταλυτικές μελέτες, ο διαχωρισμός των συστατικών πραγματοποιήθηκε με χρήση αναλυτικής τριχοειδούς στήλης SPB5 (30m × 0,25mm i.d. × 0,25μm). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) με γραμμική ταχύτητα 36.8cm/s σε πίεση στήλης 64,5kPa. Ο ποιοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε με βάση πρότυπα δείγματα πιθανών προϊόντων συγκρίνοντας και αναλύοντας τα φάσματα μάζας τους και καθορίζοντας έτσι τον ακριβή χρόνο κατακράτησής τους. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων έγινε βάσει συγκριτικών πειραμάτων μεταξύ καθορισμένων ποσοτήτων από τα πρότυπα δείγματα, τα υποστρώματα και από ενώσεις αναφοράς. Τα αλκένια που χρησιμοποιήθηκαν είναι κυκλοεξένιο, κυκλοοκτένιο, 1-εξένιο, κυκλοπεντένιο, trans-β-μεθυλστυρένιο, στυρένιο, λιμονένιο, α-πινένιο, 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο. Οι συνθήκες για τη χρωματογραφική ανάλυση των υποστρωμάτων κυκλοεξενίου, κυκλοοκτενίου, στυρενίου, λιμονενίου, κυκλοπεντενίου και α-πινενίου είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 80°C διατηρήθηκε για 5 λεπτά και έπειτα αυξήθηκε στους 150°C με ρυθμό 10°C/min, όπου παρέμεινε για 5 λεπτά. Για το υπόστρωμα trans-β-μεθυλστυρένιο: αρχική θερμοκρασία των 80°C διατηρήθηκε για 5 λεπτά και έπειτα αυξήθηκε στους 220°C με ρυθμό 10°C/min, όπου παρέμεινε για 1 λεπτό. Τέλος για το υπόστρωμα 1-εξένιο είχαν ως ακολούθως: αρχική θερμοκρασία των 50°C διατηρήθηκε για 5 λεπτά και έπειτα αυξήθηκε στους 150°C με ρυθμό 10°C/min, όπου παρέμεινε για 5 λεπτά. Στον Πίνακα 3.2 εμφανίζεται ο ακριβής χρόνος κατακράτησης (tR) των προϊόντων. Οι θερμοκρασίες της πηγής (source) και της συσκευής έγχυσης (injector) ορίστηκαν στους 230°C, ενώ η θερμοκρασία της γραμμής διασύνδεσης και μεταφοράς (transfer line) ρυθμίστηκε στους 290°C.

Πίνακας 3.2: Χρόνος κατακράτησης των προϊόντων κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων.

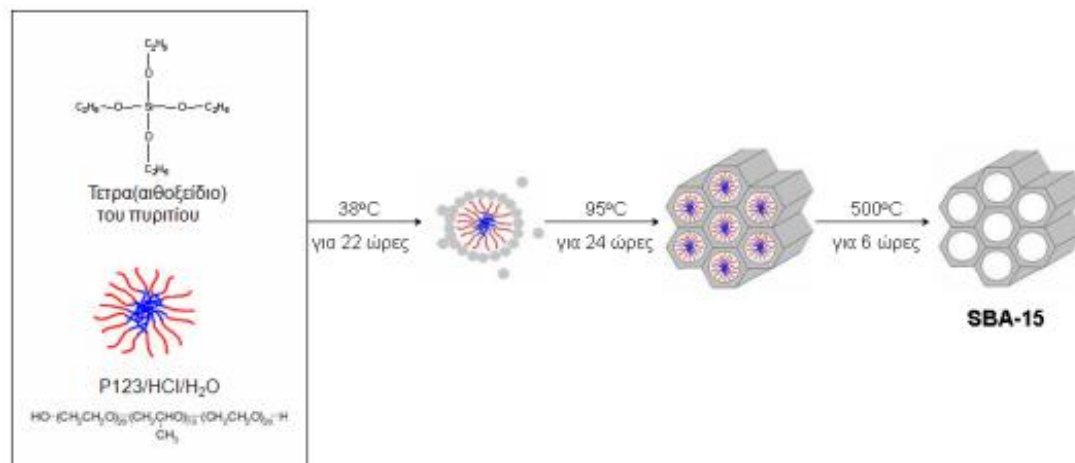
Υποστρώματα	Προϊόντα	Χρόνος Κατακράτησης (tR) (min)
	Εποξείδιο	2,8
Κυκλοεξένιο	2-κυκλοεξενόλη	3,1
	2-κυκλοεξενόνη	3,8
Κυκλοοκτένιο	Εποξείδιο	8,0
	Εποξείδιο	8,6-8,7
Λιμονένιο	Αλκοόλη	9,6-10,4
	Κετόνη	10,8
1-εξένιο	Εποξείδιο	4,0
trans-β-μεθυλστυρένιο	trans-εποξείδιο	8,2
Στυρένιο	Εποξείδιο	3,4
Κυκλοπεντένιο	Εποξείδιο	8,6
α-πινένιο	Εποξείδιο	7,6

Η περιγραφή των παραπάνω μεθόδων παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α.

3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΕΣΟ/ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΠΟΡΩΝ

3.3.1 Σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3

Η σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3 περιλαμβάνει πέντε στάδια. Τη σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15, την πλήρωση των πόρων του με μια πηγή άνθρακα, τον πολυμερισμό της, την ανθρακοποίησή της και τέλος την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου.

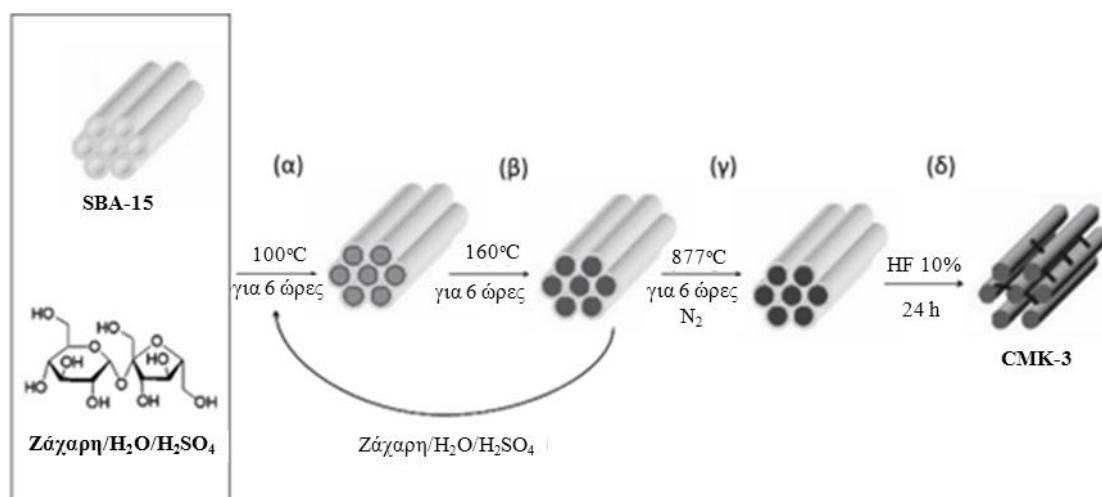


Εικόνα 3.1: Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15.

Τα στάδια της σύνθεσης του μεσοπυριτικού υλικού SBA-15 αναπαρίστανται σχηματικά και στην Εικόνα 3.1. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν 4g του συμπολυμερούς EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123), τα οποία αρχικά διαλύονται σε 30g νερού και υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (19,9ml HCl 37% και 100,1ml H₂O). Στο διάλυμα εν συνεχεία προστίθενται 8,5g ορθοπυριτικού τετρααιθυλεστέρα υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 38°C για 22 ώρες και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους 95°C και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για άλλες 24 ώρες. Το υλικό που προέκυψε διαχωρίστηκε με διήθηση και ξηράθηκε (χωρίς να υποστεί έκπλυση) στην ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το οργανικό μέρος απομακρύνθηκε από τους πόρους του πυριτικού υλικού με καύση στους 500°C για 6 ώρες σε ατμοσφαιρικό αέρα και με ρυθμό θέρμανσης 1,5°C/λεπτό.

Για τη σύνθεση του CMK-3, 1g μεσοπορώδους SBA-15 τοποθετείται σε γυάλινο φιαλίδιο των 25ml και εμποτίζεται με διάλυμα που αποτελείται από 5g νερό, 1,25g ζάχαρης και 0,14g θειϊκού οξέος (H₂SO₄). Το μείγμα παραμένει σε πυριαντήριο για 6 ώρες στους 100°C και για άλλες 6 ώρες στους 160°C. Σε αυτό το στάδιο το πυριτικό

υλικό SBA-15 γεμίζει τους πόρους με μερικώς πολυμερισμένη και ανθρακοποιημένη ζάχαρη. Το βαθύ καστανό υλικό που προέκυψε σε αυτό το στάδιο, εμποτίστηκε ξανά με διάλυμα 5g νερού, 0,8g ζάχαρης και 0,07g θεικού οξέος (H_2SO_4) και τοποθετείται ξανά στο πυριαντήριο στους 100°C και για άλλες 6 ώρες στους 160°C . Η μετατροπή της ζάχαρης σε άνθρακα στους πόρους του SBA-15, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε ροή αερίου αζώτου (N_2) στους 877°C για 6 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$. Το προκύπτον σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό αναμειγνύεται με υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) περιεκτικότητας 10% για 24 ώρες με σκοπό τη διάλυση και απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Το τελικό υλικό CMK-3 εκπλένεται με νερό και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πειραματική πορεία σύνθεσης του μεσοπορώδους CMK-3, αναπαρίσταται στην Εικόνα 3.2.

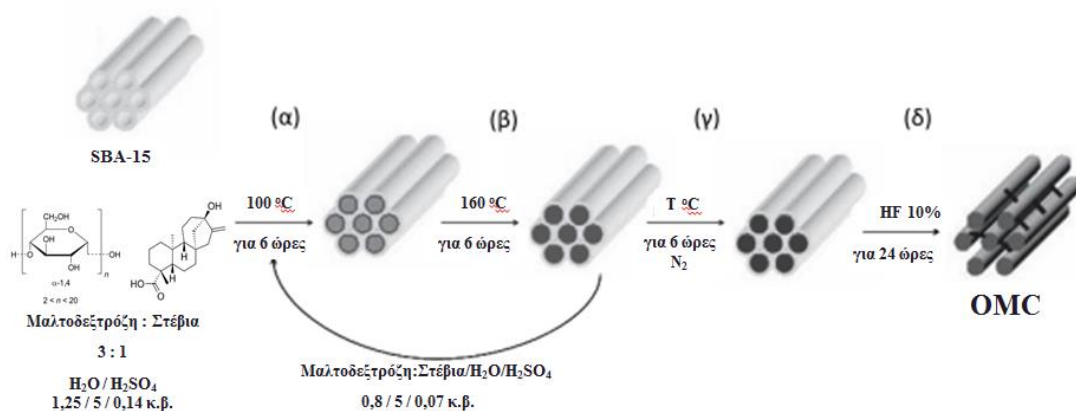


Εικόνα 3.2: Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους ανθρακικού υλικού CMK-3.

3.3.2 Σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα με πρόδρομη ένωση μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης (OMC-sm)

Για τη σύνθεση μεσοπορώδους άνθρακα με πρόδρομη ένωση το μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης, ακολουθείται η ίδια πορεία σύνθεσης του CMK-3 αλλά στη θέση της σακχαρόζης χρησιμοποιείται το μείγμα αυτό σε αναλογία 1:3. Συγκεκριμένα, 1g από το SBA-15 τοποθετείται σε γυάλινο φιαλίδιο των 25ml και εμποτίζεται με διάλυμα που αποτελείται από 5g νερό, 1,25g στέβια-μαλτοδεξτρίνη και 0,14g θεικού οξέος (H_2SO_4). Το μείγμα παραμένει σε πυριαντήριο για 6 ώρες στους 100°C και για άλλες 6 ώρες στους 160°C . Το σκούρο καφέ υλικό που προκύπτει σε αυτό το στάδιο, εμποτίζεται εκ νέου με διάλυμα 5g νερού, 0,8g στέβια-μαλτοδεξτρίνη και 0,07g

θεικού οξέος (H_2SO_4) και τοποθετείται αρχικά στο πυριαντήριο στους $100^\circ C$ και κατόπιν για άλλες 6 ώρες στους $160^\circ C$. Η ανθρακοποίηση στους πόρους του SBA-15, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε ροή αερίου αζώτου (N_2) στους $877^\circ C$ για 6 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ C/λεπτό$. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προκύπτει μετά την πυρόλυση, τοποθετείται σε φιάλη υδατικού διαλύματος υδροφθορικού οξέος (HF) περιεκτικότητας 10% για 24 ώρες υπό ανάδευση για τη διάλυση και απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου. Το τελικό υλικό OMC-sm, προκύπτει με έκπλυση με νερό και ξήρανση στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



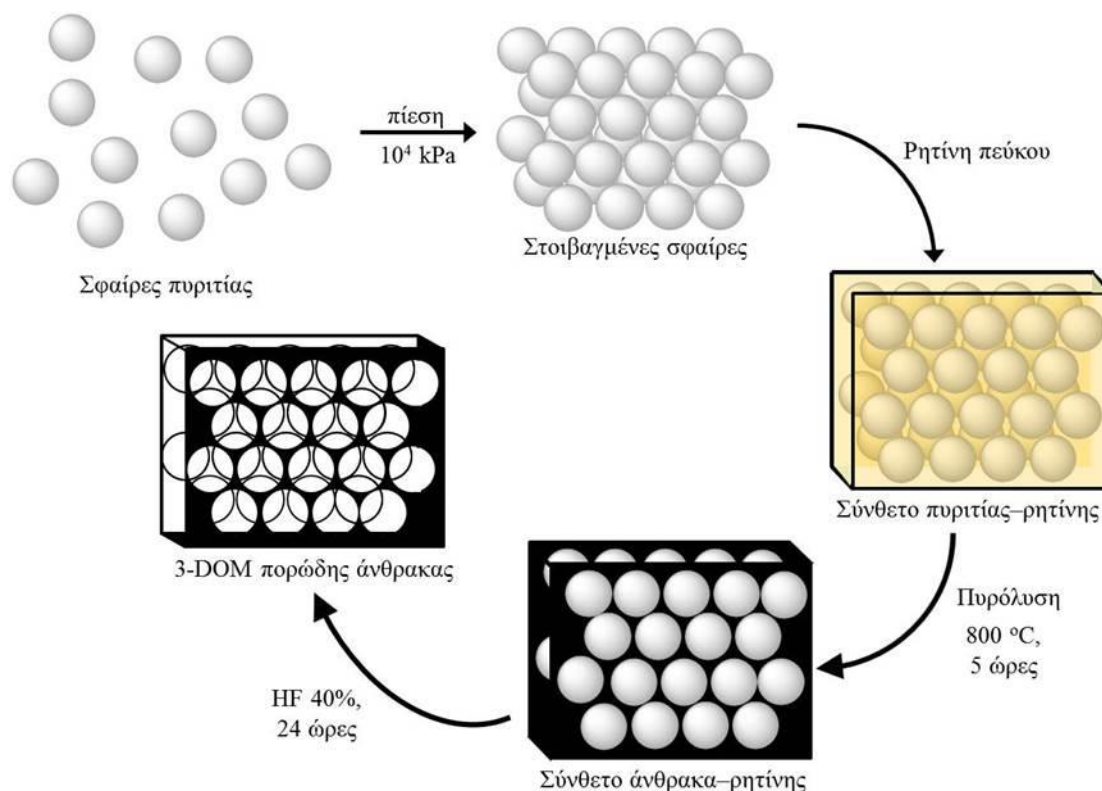
Εικόνα 3.3: Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους ανθρακικού υλικού (OMC) με χρήση ως πρόδρομης ένωσης άνθρακα μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης.

3.3.3 Σύνθεση μακροπορώδους άνθρακα 3-DOM με πρόδρομη ένωση άνθρακα ρητίνη πεύκου (3-DOM-rs)

Η σύνθεση του μακροπορώδους άνθρακα με πρόδρομη πηγή ρητίνη πεύκου αποτελείται από πέντε στάδια. Τη σύνθεση του σκληρού εκμαγείου που είναι πυριτικά σφαιρικά σωματίδια, την οργάνωσή τους σε συγκεκριμένη διάταξη, την πλήρωση των διάκενων με την πηγή άνθρακα, τον πολυμερισμό και την ανθρακοποίησή της και τέλος την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου.

Πιο αναλυτικά, για τη σύνθεση των σφαιρών πυριτίας, παρασκευάζεται διάλυμα με 8,624g NH_4OH 32%, 10,8g νερού και 68,929g αιθανόλης. Στο διάλυμα προστίθενται 5,2304g ορθοπυριτικού τετρααιθυλεστέρα στάγδην και υπό ταχεία ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μείγμα αφήνεται σε χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης για 12 ώρες. Το υλικό που προκύπτει διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση, εκπλένεται με αιθανόλη 4 φορές μέχρι το pH του διαλύματος να είναι

ουδέτερο και αφήνεται για ξήρανση στην ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.4: Στάδια σύνθεσης μακροπορώδους ανθρακικού υλικού τρισδιάστατης δομής (3-DOM) με χρήση ως πρόδρομης ένωσης άνθρακα ρητίνη πεύκου.

Για τη σύνθεση του υλικού 3-DOM, αρχικά γίνεται προετοιμασία της ρητίνης αλλά και μορφοποίηση του σκληρού εκμαγείου. Έτσι, ποσότητα ρητίνης θερμαίνεται στους 200°C ενώ ποσότητα από τις σφαίρες πυριτίας τοποθετείται σε κυλινδρικό καλούπι και πιέζεται στην πρέσα και σε πίεση 10⁴kPa. Σχηματίζεται πελέτα από το υλικό διαμέτρου 1,3cm και πάχους ~1cm η οποία θερμαίνεται στους 100°C. Έπειτα, η θερμή ρητίνη διαβρέχει και εμποτίζει την πελέτα ενώ ταυτόχρονα διηθείται με φίλτρο τύπου Gooch. Η ανθρακοποίηση της πελέτας στα διάκενα των σφαιρών, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε φούρνο κενού στους 800°C για 5 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης 1°C/λεπτό. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προκύπτει μετά την πυρόλυση, αναδεύεται σε υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) περιεκτικότητας 20% για 24 ώρες για την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου και το σχηματισμό του μακροπορώδους υλικού 3-DOM. Το τελικό υλικό εκπλένεται με νερό και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πειραματική πορεία σύνθεσης του 3-DOM-rs, αναπαρίσταται και στην Εικόνα 3.4.

3.3.4 Σύνθεση υλικών 3-DOM με πρόδρομες ενώσεις άνθρακα από φουρφουρυλική αλκοόλη και στέβια

Η σύνθεση των ανθράκων δομής 3-DOM από φουρφουρυλική αλκοόλη (3-DOM-fa) και στέβια (3-DOM-sm) είναι παρόμοια με της σύνθεσης που προαναφέρθηκε για το 3-DOM-rs. Έτσι τα στάδια που ήδη αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι τα ίδια και χρησιμοποιούνται τα ίδια πυριτικά σφαιρικά σωματίδια.

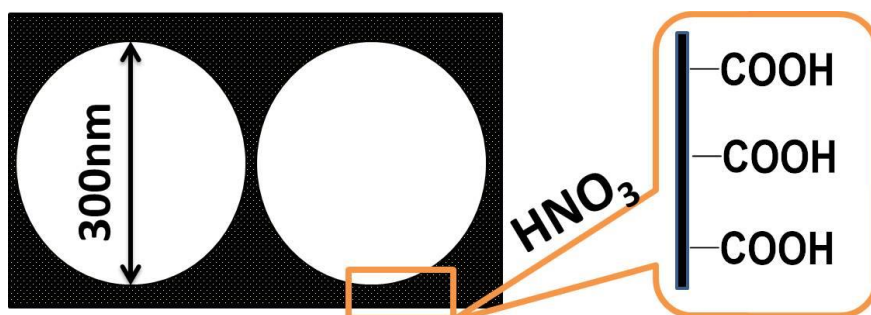
Για τη σύνθεση του υλικού 3-DOM-sm, αρχικά γίνεται προετοιμασία και μορφοποίηση του σκληρού εκμαγείου. Έτσι, 570mg από τις σφαίρες πυριτίας τοποθετούνται σε κυλινδρικό καλούπι και πιέζονται στην πρέσα με πίεση 10^4 kPa. Σχηματίζεται πελλέτα από το υλικό διαμέτρου 1,3cm και πάχους ~1cm, η οποία θερμαίνεται στους 750°C , με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$ και παραμονή 2 ώρες. Έπειτα, δημιουργείται υδατικό διάλυμα από 1,14g στέβια, 5,4g H_2O και 0,114g H_2SO_4 . Το διάλυμα αυτό μαζί με την πελλέτα τοποθετούνται σε γυάλινο δοχείο διαμέτρου 1,3cm. Έπειτα, το δοχείο αυτό τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 80°C για 4 ώρες και ακολούθως για 4 ώρες στους 160°C . Η ανθρακοποίηση της πελλέτας στα διάκενα των σφαιρών, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε φούρνο κενού στους 800°C , για 5 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης $1^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προκύπτει μετά την πυρόλυση, αναδεύεται σε 80ml υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) περιεκτικότητας 10% για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου και τον σχηματισμό του υλικού 3-DOM. Το τελικό υλικό εκπλένεται με νερό και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για τη σύνθεση του υλικού 3-DOM-fa, αρχικά γίνεται προετοιμασία και μορφοποίηση του σκληρού εκμαγείου. Αναλυτικά, 430mg από τις σφαίρες πυριτίας τοποθετούνται σε κυλινδρικό καλούπι και πιέζονται στην πρέσα με πίεση 10^4 kPa. Σχηματίζεται πελλέτα από το υλικό διαμέτρου 1,3cm και πάχους ~1cm η οποία θερμαίνεται στους 750°C , με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$ και παραμονή 2 ώρες. Έπειτα, δημιουργείται διάλυμα από 3g φουρφουρυλική αλκοόλη ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) και 0,1g οξαλικού οξέος ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Το διάλυμα αυτό μαζί με την πελλέτα τοποθετούνται σε γυάλινο δοχείο με διάμετρο 1,3cm. Ύστερα, το δοχείο αυτό τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 80°C για 4 ώρες και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται στους

160°C παραμένοντας για άλλες 4 ώρες. Η ανθρακοποίηση της πελλέτας στα διάκενα των σφαιρών, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε φούρνο κενού στους 800°C, για 5 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης 1°C/λεπτό. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προκύπτει μετά την πυρόλυση, αναδεύεται σε 80ml υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) περιεκτικότητας 10% για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου και τον σχηματισμό του υλικού 3-DOM. Το τελικό υλικό εκπλένεται με νερό και ξηραίνεται στην ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.3.5 Τροποποίηση υλικού άνθρακα 3-DOM-fa

Η τροποποίηση του υλικού άνθρακα 3-DOM-fa μέσω οξείδωσης με νιτρικό οξύ (HNO₃), γίνεται έτσι ώστε να παραχθούν ελεύθερες καρβοξυλομάδες στην επιφάνεια του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες, προσδίδουν στην επιφάνεια του άνθρακα υδροφιλικότητα και δρουν ως συνδετικά μέσα για την ομοιοπολική ένωση του μεταλλικού συμπλόκου στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης (Εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5: Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του υλικού άνθρακα 3-DOM-fa σε οξειδωμένο υλικό άνθρακα 3-DOM-fa-ox.

Αναλυτικά, σε 0.3g 3-DOM-fa προστέθηκαν 30ml HNO₃. Το μείγμα αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) σε θερμοκρασία 110°C για 6 ώρες. Στη συνέχεια το μείγμα παρέμεινε σε ανάδευση και αναρροή (reflux) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 12 ώρες. Ακολούθησε διήθηση ώστε να απομακρυνθεί το οξύ. Συλλέχθηκε το ίζημα και αφέθηκε για ανάδευση με απιονισμένο νερό για 2 ώρες. Πραγματοποιήθηκαν διηθήσεις μέχρι το pH να φτάσει 6.

3.3.6 Σύνθεση υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου

(Mn^{II}-Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II}-L₃imid@3DOMfa-ox)

3.3.6.1 Υποκαταστάτης τύπου-acac στην επιφάνεια του οξειδωμένου άνθρακα 3-DOM-fa-ox μέσω ενός οργανοσιλανίου

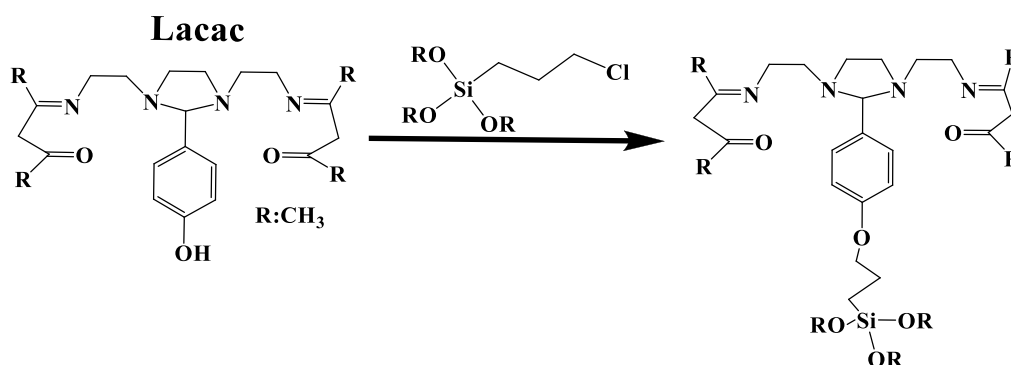
Η συγκεκριμένη διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση του οργανικού υποκαταστάτη Lacac (C₂₃H₃₄N₄O₃) με το (3-chloropropyl)trimethoxysilane και το μέταλλο (MnCl₂•4H₂O) και στη μετέπειτα ακινητοποίηση του νέου σιλανίου στο οξειδωμένο υλικό άνθρακα, δομής 3-DOM.

Οι ποσότητες του οργανικού υποκαταστάτη, του οργανοσιλανίου και του μετάλλου που χρησιμοποιούνται, έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με το ποσοστό των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων (-COOH), που είναι 10%, σύμφωνα με την υποκατάσταση που πραγματοποιήθηκε σε επιφάνεια τροποποιημένου ενεργού άνθρακα (AC). [224] Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε 2,2mmol (-COOH)/g και η αναλογία -COOH/σιλάνιο/υποκαταστάτης/μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε είναι 1:1:1,2:1,2. Η σύνθεση περιλαμβάνει τρία στάδια:

1. Αντίδραση οργανικού υποκαταστάτη και οργανοσιλανίου

Σε 10ml μεθανόλης διαλύονται 1,25mmol οργανικού υποκαταστάτη (Lacac). Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα αργά 1,1mmol (3-chloropropyl)trimethoxysilane. Το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) σε θερμοκρασία 60°C για 48 ώρες, υπό ροή αζώτου.

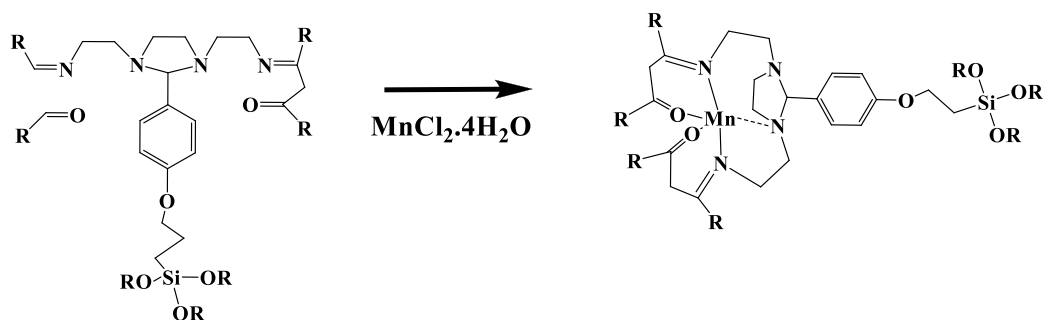
Η νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου που δημιουργείται, σχηματίζεται μέσω της απόσπασης του όξινου φαινολικού πρωτονίου από τον οργανικό υποκαταστάτη και του χλωρίου από το σιλάνιο (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6: Πορεία αντίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη (Lacac) με το (3-chloropropyl)trimethoxysilane.

2. Προσθήκη μετάλλου

Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα 1,25mmol $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 10ml μεθανόλης. Η αντίδραση αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7: Πορεία σύνθεσης του συμπλοκοποιημένου σιλανο-υποκαταστάτη.

3. Προσθήκη άνθρακα 3-DOM-fa-ox και αιθανόλης

Ακολουθεί η προσθήκη του υλικού 3-DOM-fa-ox και 5ml αιθανόλης, στο διάλυμα. Το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες, υπό ροή αζώτου.

Το προκύπτον στερεό υλικό συλλέγεται μέσω φυγοκέντρισης, εκπλένεται με μεθανόλη και αιθανόλη, και αφήνεται να ξηραθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη (Lacac) στην επιφάνεια του 3-DOM-fa-ox, πραγματοποιείται μέσω υδρόλυσης του νέου οργανοσιλανίου και συμπύκνωσης με τις επιφανειακές καρβοξυ-ομάδες του 3-DOM-fa-ox. Συμβολίζεται ως $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$.

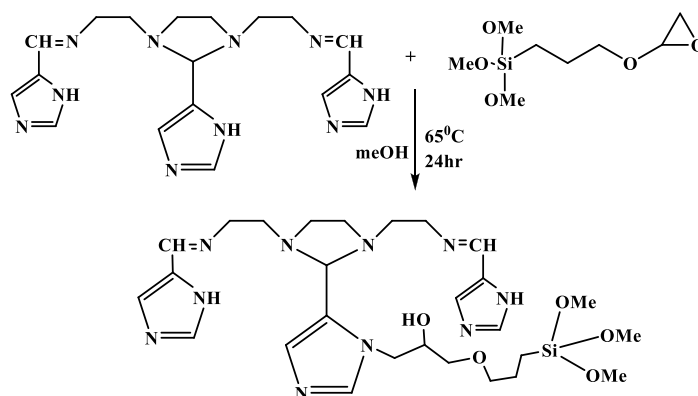
3.3.6.2 Υποκαταστάτης τύπου-imid στην επιφάνεια του οξειδωμένου άνθρακα 3-DOM-fa-ox μέσω ενός οργανοσιλανίου

Η συγκεκριμένη διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση του οργανικού υποκαταστάτη L_{3imid} ($C_{18}H_{24}N_{10}$) με το (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane και το μέταλλο ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) και στη μετέπειτα ακινητοποίηση του νέου σιλανίου στο οξειδωμένο υλικό άνθρακα δομής 3-DOM. Η σύνθεση περιλαμβάνει τρία στάδια:

1. Αντίδραση οργανικού υποκαταστάτη και οργανοσιλανίου

Σε 40ml μεθανόλης διαλύονται αρχικά 1,2mmol (0,304g) του οργανικού υποκαταστάτη L₃imid (C₁₈H₂₄N₁₀) και στη συνέχεια προστίθενται 1mmol (146μl) της ένωσης (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (C₉H₂₀O₅Si). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και αναρροή σε θερμοκρασία 65°C για 24 ώρες.

Η νέα πρόδρομη ένωση σιλανίου που δημιουργείται, σχηματίζεται μέσω της απόσπασης του όξινου φαινολικού πρωτονίου από τον οργανικό υποκαταστάτη και του υποξειδίου από το σιλάνιο (Εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8: Πορεία αντίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη [L₃imid] με το (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane.

2. Προσθήκη μετάλλου

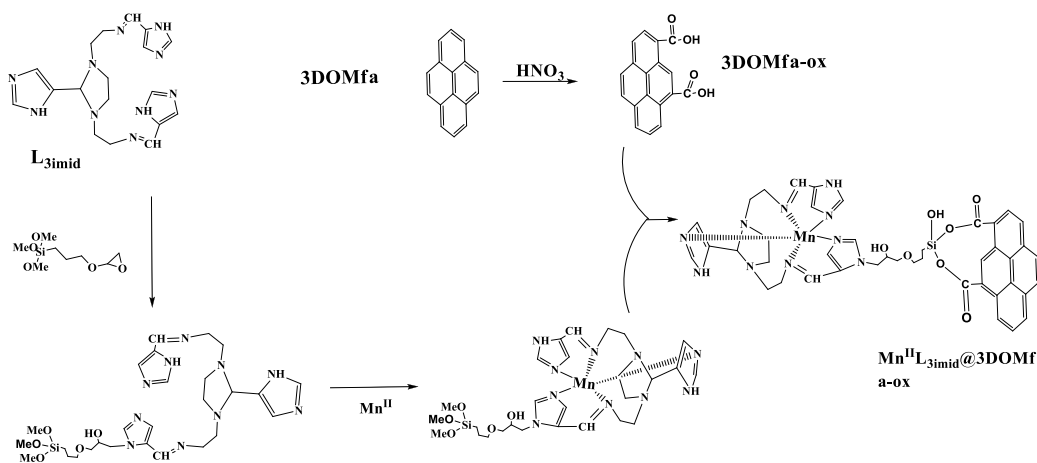
Στη συνέχεια προστίθενται στάγδην στο διάλυμα 1mmol (0,158g) MnCl₂·4H₂O, τα οποία έχουν πρώτα διαλυθεί σε 5ml μεθανόλης και η αντίδραση συνεχίζεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες με σκοπό να σχηματιστεί το σύμπλοκο Mn^{II}-L₃imid-σιλάνιο.

3. Προσθήκη άνθρακα 3-DOM-fa-ox

Ακολουθεί η προσθήκη του υλικού άνθρακα 3-DOM-fa-ox στο διάλυμα. Το μείγμα αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση και αναρροή (reflux) σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες.

Το προκύπτον στερεό υλικό συλλέγεται μέσω φυγοκέντρισης, εκπλένεται με μεθανόλη και αιθανόλη, και αφήνεται να ξηραθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ακινητοποίηση του οργανικού υποκαταστάτη (L₃imid) στην επιφάνεια του υλικού 3-DOM-fa-ox, πραγματοποιείται μέσω υδρόλυσης του νέου οργανοσιλανίου και

συμπύκνωσης με τις επιφανειακές καρβοξυ-ομάδες του 3-DOM-fa-ox. Συμβολίζεται ως Mn^{II} -L₃imid@3DOMfa-ox (Εικόνα 3.9).



Εικόνα 3.9: Πορεία σύνθεσης του συμπλοκοποιημένου Mn^{II} -L₃imid@3DOMfa-ox.

3.3.7 Καταλυτική εποξείδωση αλκενίων με χρήση των υποστηριγμένων συμπλόκων Mn^{II} -Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II} -L₃imid@3DOMfa-ox ως καταλύτες και H₂O₂ ως οξειδωτικό

Στα πειράματα ετερογενούς κατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες τα υποστηριγμένα σύμπλοκα μαγγανίου Mn^{II} -Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II} -L₃imid@3DOMfa-ox ως καταλύτες, το H₂O₂ ως οξειδωτικό, το οξικό αμμώνιο (CH₃COONH₄) ως συγκαταλύτης και εννέα διαφορετικά υποστρώματα αλκενίων. Οι αναλογίες είναι [καταλύτης: H₂O₂: υπόστρωμα: CH₃COONH₄ = 1:2000:1000:1000 (μmol)] και [καταλύτης: H₂O₂: υπόστρωμα: CH₃COONH₄ = 1:2000:1000:2000 (μmol)], σε διάλυμα μεθανόλης/ακετόνης = 400/450μl. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ως ενώσεις αναφοράς, η ακετοφαινόνη και το βρωμοβενζόλιο (αναλόγως την περίπτωση του αλκενίου), σε μοριακή αναλογία ίδια με αυτή των υποστρωμάτων (1000μmol). Για την προσθήκη του H₂O₂ στο διάλυμα μεθανόλης/ακετόνης κατά την προετοιμασία των καταλυτικών συστημάτων, χρησιμοποιήθηκε αντλία τύπου SP101IZ SYRINGE PUMP της WPI.

Η προετοιμασία των καταλυτικών συστημάτων πραγματοποιήθηκε αρχικά με προσθήκη H₂O₂ 30% (w/w) σε διάλυμα μεθανόλης/ακετόνης = 400/450μl μέσω της αντλίας σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών. Ακολούθησε η προσθήκη της ένωσης αναφοράς (ακετοφαινόνη ή βρωμοβενζόλιο 1000μmol), του αλκενίου (1000μmol) και του συγκαταλύτη (CH₃COONH₄) (1000μmol και 2000μmol). Τέλος, προστέθηκε ο

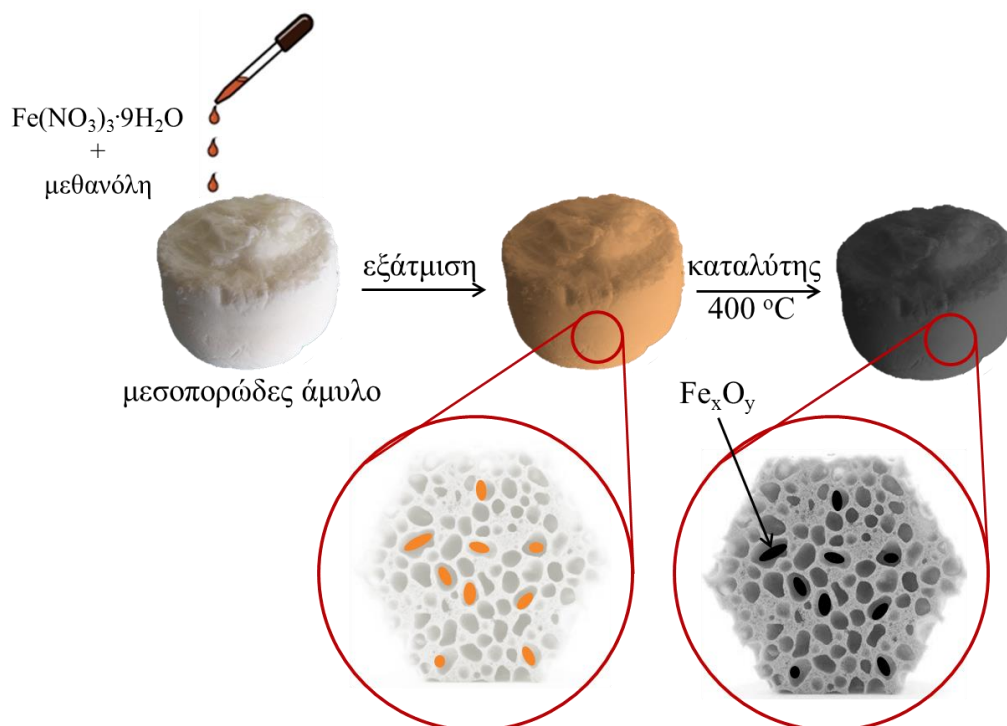
καταλύτης (1μmol) και τα καταλυτικά συστήματα αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες.

Τα καταλυτικά αυτά συστήματα αντιπροσωπεύουν εννέα διαφορετικά υποστρώματα αλκενίων. Για την περίπτωση του κυκλοοκτενίου, του κυκλοεξενίου, του λιμονενίου, α-πινενίου, κυκλοπεντενίου, 1-μέθυλ-1-κυκλοεξενίου και του 1-εξενίου, χρησιμοποιήθηκε η ακετοφαινόνη ως υπόστρωμα αναφοράς. Ενώ στην περίπτωση του trans-β-μεθυλστυρενίου και του στυρενίου, χρησιμοποιήθηκε το βρωμοβενζόλιο ως υπόστρωμα αναφοράς.

3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΜΗ-ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ ΠΟΡΩΝ

3.4.1 Σύνθεση πορώδους άνθρακα Starbon και τροποποίηση με μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου

Για τη σύνθεση του άμορφου άνθρακα τύπου Starbon (εμπορική ονομασία) χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα άμυλο αραβοσίτου. Συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως του 1L προστίθενται 500ml H₂O και 25g αμύλου. Το διάλυμα θερμαίνεται στους 90°C για 24 ώρες ενώ το ποτήρι είναι σκεπασμένο με παραφίλμ. Μετά το σχηματισμό του διαλύματος σε sol ακολουθεί ο σχηματισμός της γέλης με ψύξη του διαλύματος στους 5°C για 2 ημέρες. Στο ποτήρι ζέσεως προστίθεται 500ml αιθανόλη για να γίνει ανταλλαγή διαλυτών στους πόρους της γέλης. Ακολούθως, ποσότητα από τη γέλη τοποθετείται σε φούρνο κενού και θερμαίνεται στους 50°C, για 24 ώρες με ρυθμό ανόδου 5°C/λεπτό για να ξηραθεί. Παρατηρείται ο σχηματισμός λευκού αφρώδους υλικού βάρους περίπου 6g. Στο αφρώδες υλικό προστίθενται 500mg καταλύτη p-τολουενοσουλφονικό οξύ πριν τοποθετηθεί σε φούρνο κενού για έψηση 3 ωρών στους 300°C, με ρυθμό ανόδου 5°C/λεπτό. Το τελικό υλικό έχει βάρος 1,1g.

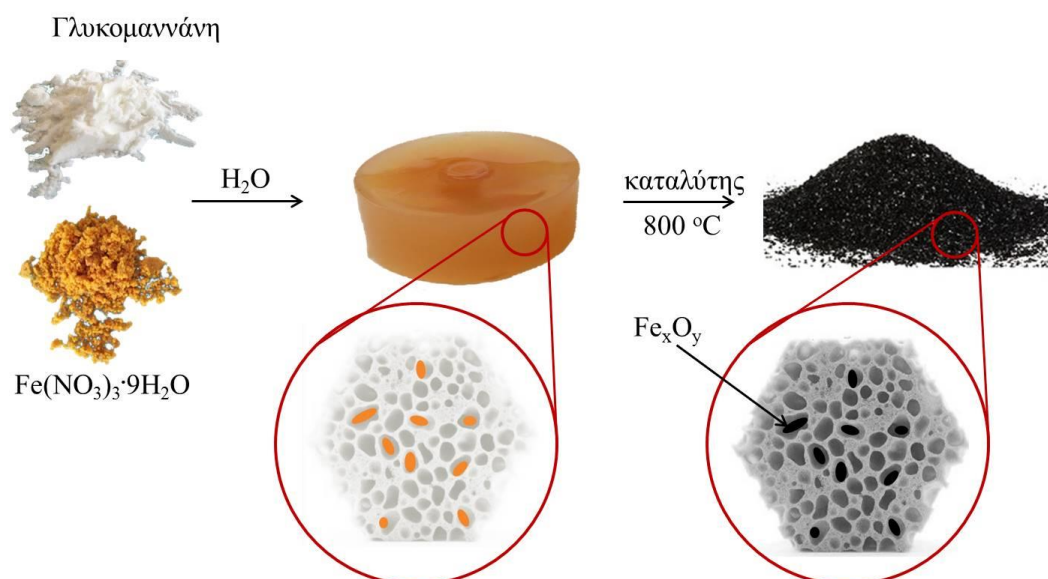


Εικόνα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου σε μεσοπορώδες άμυλο.

Για τη σύνθεση του υβριδικού υλικού Starbon/μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου (Starbon@m), ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Σχηματίζεται διάλυμα 15ml μεθανόλης και διαλύεται σε αυτό ποσότητα 3,5g εννιαένυδρου νιτρικού σιδήρου. Το λευκό αφρώδες υλικό που σχηματίστηκε (800mg) κατά τη διαδικασία σύνθεσης του Starbon, εμποτίζεται με το παραπάνω διάλυμα σιδήρου και αφήνεται για μία ώρα. Ακολουθώς το υλικό τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 80°C για 15 λεπτά, για ταχεία εξάτμιση του διαλύτη. Στο αφρώδες υλικό προστίθεται 66mg καταλύτη p-τολουενοσουλφονικό οξύ και τοποθετείται σε φούρνο κενού και θερμαίνεται στους 400°C, για 2 ώρες και με ρυθμό ανόδου 5°C/λεπτό.

3.4.2 Σύνθεση πορώδους άνθρακα με πρόδρομη ένωση τη γλυκομαννάνη και τροποποίηση με μαγνητικά νανοσωματίδια με βάση το σίδηρο

Για τη σύνθεση του άμορφου άνθρακα με πηγή άνθρακα τη γλυκομαννάνη (konjac) ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία σύνθεσης. Σε ποτήρι ζέσεως των 100ml προστίθενται 34ml H₂O και 1g γλυκομαννάνη. Το διάλυμα υπό γρήγορη ανάδευση τοποθετείται σε θερμαινόμενο αναδευτήρα στους 150 °C. Με την πάροδο 1-2 λεπτών σχηματίζεται πήγμα και ο μαγνήτης αναδεύσεως ακινητοποιείται. Η ανάδευση συνεχίζεται με τη βοήθεια σπάτουλας για ακόμη 5-8 λεπτά. Το gel αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10-12 λεπτά. Ποσότητα από τη σχηματισθείσα γέλη αναμιγνύεται σε αναλογία 50:1 με καταλύτη p-τολουενοσουλφονικό οξύ. Το gel αυτό τοποθετείται σε χωνευτήριο πορσελάνης και υποβάλλεται σε θερμική κατεργασία στους 800°C, για 3 ώρες και με ρυθμό ανόδου 5°C/λεπτό.



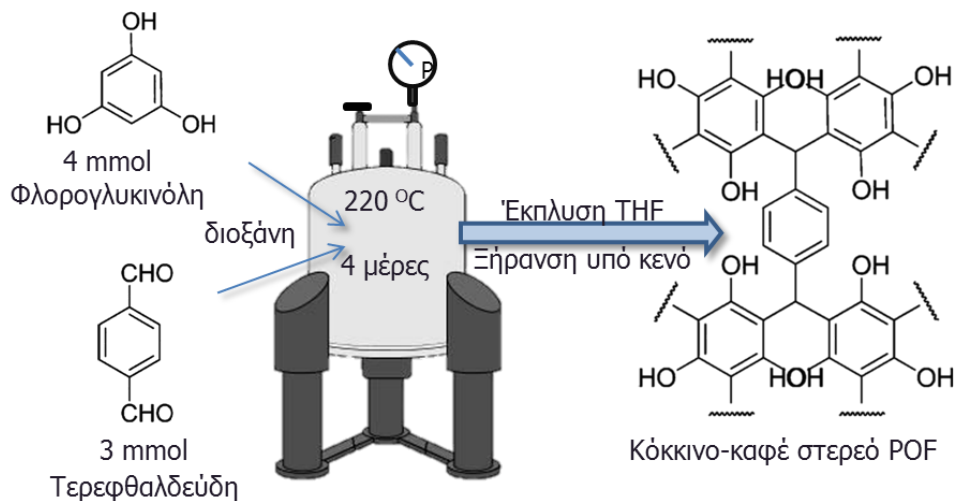
Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου *in-situ* σε υλικό άνθρακα από γλυκομαννάνη.

Για την ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, ακολουθείται η παρακάτω συνθετική πορεία. Διάλυμα 14ml H_2O με 1g εννεαένυδρου νιτρικού σιδήρου προστίθεται σε διάλυμα 15ml H_2O και 1g γλυκομαννάνης. Το διάλυμα υπό γρήγορη ανάδευση τοποθετείται σε θερμαινόμενο αναδευτήρα στους 150°C . Με την πάροδο 1-2 λεπτών σχηματίζεται gel και το μαγνητάκι ακινητοποιείται. Η ανάδευση συνεχίζεται με τη βοήθεια σπάτουλας για ακόμη 5-8 λεπτά. Το gel αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 10-12 λεπτά. Ποσότητα από τη σχηματισθείσα γέλη αναμιγνύεται σε αναλογία 50:1 με καταλύτη p-τολουενοσουλφονικό οξύ. Το gel αυτό τοποθετείται σε χωνευτήριο πορσελάνης και υποβάλλεται σε θερμική κατεργασία στους 800°C , για 3 ώρες και με ρυθμό ανόδου $5^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$. Το τελικό υλικό είναι το υβρίδιο Konjac@m.

3.5 ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΣΚΕΛΕΤΟΥ (POF) ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΦΛΟΡΟΓΛΥΚΙΝΟΛΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟ- ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΝΑΓΩΓΗ Cr(VI)

3.5.1 Σύνθεση υλικού τύπου πολυμερικού οργανικού σκελετού (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη

Η σύνθεση του υλικού τύπου πολυμερικού οργανικού σκελετού (POF) με βάση τη φλορογλυκινόλη έγινε με την ανάδευση 0,504g φλορογλυκινόλης, 0,402g τερεφθαλαδεύδης και 5ml διοξάνης σε ποτήρι ζέσεως των 10ml, μέχρι την πλήρη διαλυτοποίηση των συστατικών. Το διάλυμα έπειτα τοποθετείται σε αυτόκλειστο δοχείο μαζί με το ποτήρι, το οποίο πληρώνεται με αέριο άζωτο (N_2) για την απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα και τη δημιουργία ελαφριάς πίεσεως (3-5bar). Το αυτόκλειστο θερμαίνεται στους $220^{\circ}C$, για 4 ημέρες και με ρυθμό θέρμανσης $5^{\circ}C/λεπτό$. Μετά το τέλος της θερμικής επεξεργασίας γίνεται ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υλικό που προκύπτει έχει χρώμα καφέ προς σκούρο κόκκινο. Ακολουθείται έκπλυση του υλικού με τετραϋδροφουράνιο για 24 ώρες. Το τελικό υλικό προκύπτει με φυγοκέντριση και ξήρανση στους $80^{\circ}C$ για 3 ώρες.



Εικόνα 3.12: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του POF.

3.5.2 Πειράματα φωτοκαταλυτικής αναγωγής εξασθενούς Χρωμίου

☐ Καμπύλη βαθμονόμησης για τη συγκέντρωση του Cr(VI)

Η καμπύλη βαθμονόμησης για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα, προκύπτει από πέντε υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (0,2-0,4-0,6-0,8 και 1,0mg/L). Τα διαλύματα αυτών των συγκεντρώσεων, παρασκευάζονται με κατάλληλες αραιώσεις ενός αρχικού πρότυπου υδατικού διαλύματος Cr(VI), συγκέντρωσης 353mg/L. Το αρχικό αυτό διάλυμα προκύπτει με διάλυση 0,5g διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) σε 500ml απεσταγμένο νερό.

Διάλυμα φωσφορικού οξέος: Το διάλυμα φωσφορικού οξέος, παρασκευάζεται από την αραιώση 0,5ml πυκνού φωσφορικού οξέος (85% κ.β.), σε 10ml απεσταγμένο νερό.

Διάλυμα συμπλοκοποιητή: Ως συμπλοκοποιητής των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου, χρησιμοποιείται η ένωση διφαινυλοκαρβαζίδη ($C_{13}H_{14}N_4O$). Το διάλυμα του συμπλοκοποιητή παρασκευάζεται με διάλυση 0,025g διφαινυλοκαρβαζίδης σε 10ml ακετόνης. Το διάλυμα αυτό, λόγω του ότι είναι πτητικό και ευαίσθητο στη θερμοκρασία και το φως, μπορεί να διατηρηθεί αναλλοίωτο μέχρι 7 ημέρες στο ψυγείο (4°C), σε πολύ καλά κλεισμένο βαθύχρωμο μπουκάλι. Ένδειξη της αλλοίωσης αποτελεί η αλλαγή του χρώματός του σε ροζ.

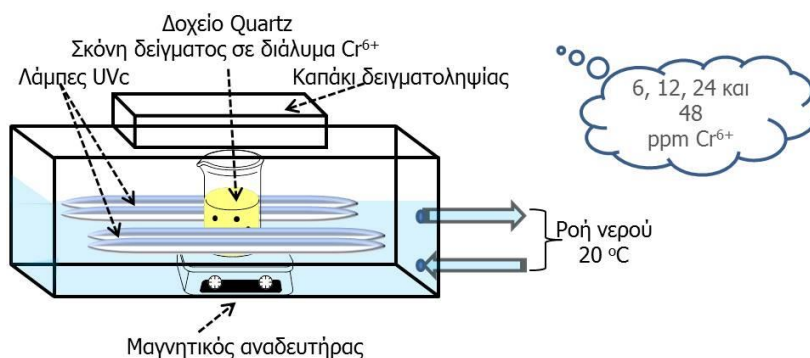
Η αντίδραση του εξασθενούς χρωμίου με τη διφαινυλοκαρβαζίδη, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σύμπλοκων ενώσεων, χρώματος ροζ, που απορροφούν στο ορατό στα 540nm. Για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης του εξασθενούς χρωμίου, παρασκευάζονται διαλύματα σύμπλοκων ενώσεων Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδης, με διαφορετικές συγκεντρώσεις ως προς το Cr(VI), και μετράται η απορρόφηση τους στο ορατό με φασματόμετρο υπεριώδους-ορατού. Τα διαλύματα των σύμπλοκων ενώσεων παρασκευάζονται με την ανάμειξη 5ml διαλύματος Cr(VI) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (τέτοιες ώστε οι τελικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων να είναι 0,2-0,4-0,6-0,8 και 1,0mg/L), με 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη) και 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέος. Πριν τη διαδικασία της μέτρησης, τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία για 10 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και τη σταθεροποίηση του χρώματός τους.

▣ Μελέτη της ικανότητας του POF στη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI)

Για τη μελέτη της ικανότητας του POF να προσροφά και να ανάγει το Cr(VI) από υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων. Για τα πειράματα αυτά, 9mg από το υλικό προς μελέτη, τοποθετείται σε 50ml διαλύματος Cr(VI) διαφόρων συγκεντρώσεων, όπως φαίνεται ακολούθως στον Πίνακα 3.3. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με την προσθήκη υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 1N. Το διάλυμα αυτό τοποθετείται στην ειδική συσκευή φωτοκατάλυσης και ακτινοβολείται με λάμπες εκπομπής UV-c. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα και σε χρόνους 0,25-0,5-0,75-1-1,5-2-3-4-5-6-7-8-9-24 ωρών, αφαιρείται ποσότητα περίπου 1ml από το αιώρημα το οποίο και ακολούθως φυγοκεντρείται. Ποσότητα 300μl από το υπερκείμενο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης σε Cr(VI) ενώ η υπόλοιπη ποσότητα επιστρέφει στο διάλυμα που βρίσκεται στον φωτοκαταλύτη. Για τη μέτρηση στο φασματόμετρο ορατού παρασκευάζεται διάλυμα 3ml, αποτελούμενο από 300μl από το υπερκείμενο της φυγοκέντρωσης, 2,52ml απεσταγμένο νερό, 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη) και 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέος. Η αραιώση αυτή γίνεται για τις περιπτώσεις που το αρχικό διάλυμα Cr(VI), έχει συγκέντρωση 6mg/l. Σε περιπτώσεις μεγαλύτερης αρχικής συγκέντρωσης, η ποσότητα από το υπερκείμενο και η ποσότητα του απεσταγμένου νερού αναπροσαρμόζονται για να επιτευχθεί η συγκέντρωση των 6mg/l. Πριν τη διαδικασία της μέτρησης, τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία για 10 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και τη σταθεροποίηση του χρώματός τους.

Πίνακας 3.3: Το είδος της ακτινοβολίας, η συγκέντρωση και οι συνθήκες pH, για τα πειράματα των αντιδράσεων του υλικού με υδατικά διαλύματα εξασθενούς χρωμίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

	Ακτινοβολία	[Cr(VI)] ₀	pH
Επίδραση του pH	UV-c	6 mg/L	3 και 5
Επίδραση της ακτινοβολίας	UV-c και σκοτάδι	6 mg/L	3
Σύγκριση συγκεντρώσεως	UV-c	6, 12, 24 και 48 mg/L	3



Εικόνα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοαναγωγής.

▣ Επαναχρησιμοποίηση του POF για τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI)

Η μελέτη της ικανότητας του POF να προσροφά και ανάγει το Cr(VI) κατ' επανάληψη, γίνεται με τη διεξαγωγή του παρακάτω πειράματος σε πολλαπλούς κύκλους. Πιο συγκεκριμένα, για τη μελέτη της επαναχρησιμοποίησης του POF σε 50mL από υδατικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ (συγκέντρωση Cr(VI): 6mg/L), προστίθενται 9mg POF και αναδύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 70 λεπτά υπό ακτινοβολία UV. Μετά την πάροδο του παραπάνω χρονικού διαστήματος, το διάλυμα φυγοκεντρείται και 300μl από το υπερκείμενο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της συγκέντρωσης σε Cr(VI). Για τη μέτρηση στο φασματόμετρο ορατού παρασκευάζεται διάλυμα 3ml, αποτελούμενο από 300μl από το υπερκείμενο της φυγοκέντρισης, 2,52ml απεσταγμένο νερό, 120μl διαλύματος του συμπλοκοποιητή (διφαινυλοκαρβαζίδη) και 60μl διαλύματος φωσφορικού οξέος. Πριν τη διαδικασία της μέτρησης, τα διαλύματα αφήνονται σε ηρεμία για 10 λεπτά προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις και τη σταθεροποίηση του χρώματός τους. Μετά τη μέτρηση το υλικό εκπλένεται με H_2O για 2 ώρες, φυγοκεντρείται και ξηραίνεται στους 80°C για 18 ώρες. Έτσι ολοκληρώνεται ένας κύκλος και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για δέκα (10) ακόμη κύκλους.

▣ Οξείδωση υδατικών διαλυμάτων για τον προσδιορισμό της ποσότητας Cr(III)

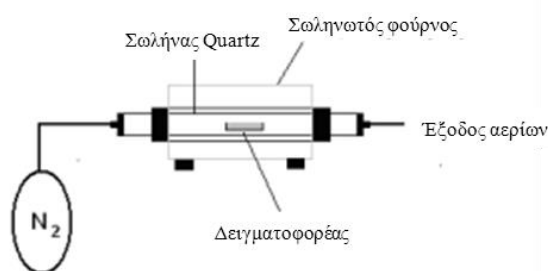
Η εναπομένουσα ποσότητα του Cr^{3+} στα υδατικά διαλύματα, μετά τα πειράματα μείωσης της συγκέντρωσης Cr(VI), μπορεί να προσδιοριστεί με πειράματα οξειδοαναγωγής μεταξύ Cr^{3+} και MnO_4^- . Με αυτή τη μέθοδο, πραγματοποιείται οξείδωση όλων των ειδών χρωμίου, που έχουν απομείνει στο διάλυμα, προς σχηματισμό Cr^{6+} , τα οποία στη συνέχεια ανιχνεύονται με τη μέθοδο της

διφαινυλοκαρβαζίδης. Αναλυτικά, μια μικρή περίσσεια ($1.2\times$) από MnO_4^- χρησιμοποιείται – σε σύγκριση με τη μέγιστη πιθανή συγκέντρωση Cr^{3+} για το διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 48ppm – έτσι ώστε να είναι σίγουρη η οξείδωση Cr^{3+} προς Cr^{6+} . Σε μια τυπική διαδικασία, 100 μL από υδατικό διάλυμα KMnO_4 (35mg KMnO_4 σε 10mL H_2O) αντιδρούν με 1,9mL από το υπερκείμενο διάλυμα Cr, για 30 λεπτά. Η συγκέντρωση του Cr^{6+} ανιχνεύθηκε με τη μέθοδο της διφαινυλοκαρβαζίδης που περιγράφηκε παραπάνω.

3.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΝΑΝΟΡΑΒΔΟΙ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.6.1 Σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού MCM-41

Η σύνθεση του MCM-41 πραγματοποιείται με υδρόλυση και συμπύκνωση 50g τετρα(αιθοξειδίου) του πυριτίου (TEOS) σε διάλυμα 417,5g H₂O, 268,5g NH₄OH (25 wt%) και 10,5g βρωμιούχου εξαδέκυλο-τριμέθυλο αμμωνίου (CTABr) σε δοχείο 1L από PE. Το διάλυμα πριν και μετά την προσθήκη του TEOS αναδεύτηκε για 30 λεπτά. Το δοχείο μετά την ανάδευση τοποθετείται σε πυριαντήριο στους 80°C, για 4 ημέρες και υπό συνθήκες που μπορούν να θεωρηθούν υδροθερμικές, σχηματίζεται το υλικό MCM-41. Το στερεό υλικό απομονώνεται με χρήση φίλτρου Buchner και αφού εκπλένεται με αιθανόλη, τοποθετείται σε υάλινη επίπεδη επιφάνεια για ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υλικό αυτό έπειτα κατεργάζεται θερμικά στους 550°C, για 5 ώρες και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 2°C/λεπτό.

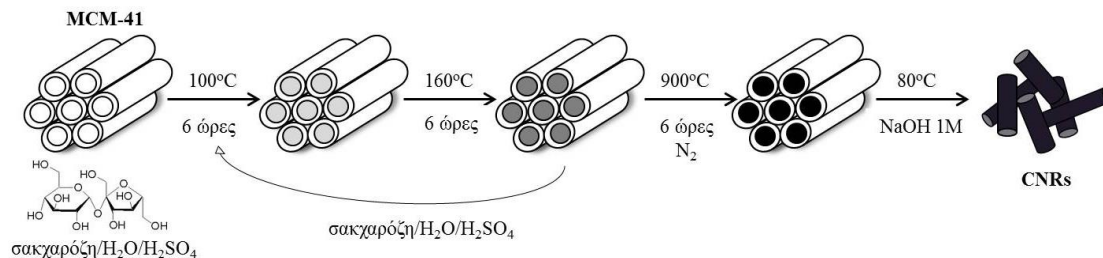


Εικόνα 3.14: Σωληνωτός φούρνος σε αδρανή ατμόσφαιρα (ροή αδρανούς αερίου N₂). [19]

3.6.2 Σύνθεση νανοράβδων άνθρακα για χρήση ως νανοπρόσθετο

Για τη σύνθεση νανοράβδων άνθρακα ακολουθήθηκε η συνθετική πορεία για τη δημιουργία μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3, αλλά χρησιμοποιώντας ως πυριτικό εκμαγείο το MCM-41 αντί του SBA-15 και ως πηγή άνθρακα τη σακχαρόζη. Συγκεκριμένα, 1g MCM-41 τοποθετείται σε γυάλινο φιαλίδιο των 25ml και εμποτίζεται με διάλυμα που αποτελείται από 5g νερό, 1,25g σακχαρόζης και 0,14g θεικού οξέος (H₂SO₄). Το μείγμα παραμένει σε πυριαντήριο για 6 ώρες στους 100°C και για άλλες 6 ώρες στους 160°C. Σε αυτό το στάδιο το πυριτικό υλικό MCM-41 περιέχει στους πόρους του μερικώς πολυμερισμένη και ανθρακοποιημένη σακχαρόζη. Το σκούρο καφέ υλικό που προέκυψε σε αυτό το στάδιο, εμποτίζεται ξανά με

διάλυμα 5g νερού, 0,8g σακχαρόζης και 0,07g θεικού οξέος (H_2SO_4) και τοποθετείται εκ νέου στο πυριαντήριο, αρχικά στους $100^\circ C$ και κατόπιν για 6 ώρες στους $160^\circ C$. Η ανθρακοποίηση της σακχαρόζης στους πόρους του MCM-41, ολοκληρώνεται με πυρόλυση του υλικού σε ροή αερίου αζώτου (N_2) στους $877^\circ C$ για 6 ώρες και με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ C/λεπτό$. Το σύνθετο ανθρακούχο-πυριτικό υλικό που προκύπτει μετά την πυρόλυση, εκπλένεται 3 φορές με 100ml διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 1M (50% αιθανόλη-50% νερό κατ' όγκο) στους $80^\circ C$ με αναρροή, για να απομακρυνθεί το πυριτικό εκμαγείο και το σχηματισμό των νανοράβδων άνθρακα. Το τελικό υλικό προκύπτει μετά από έκπλυση αρκετές φορές με αιθανόλη (καθαρότητας 99,9%) και ξήρανση για 3 ώρες στους $120^\circ C$.

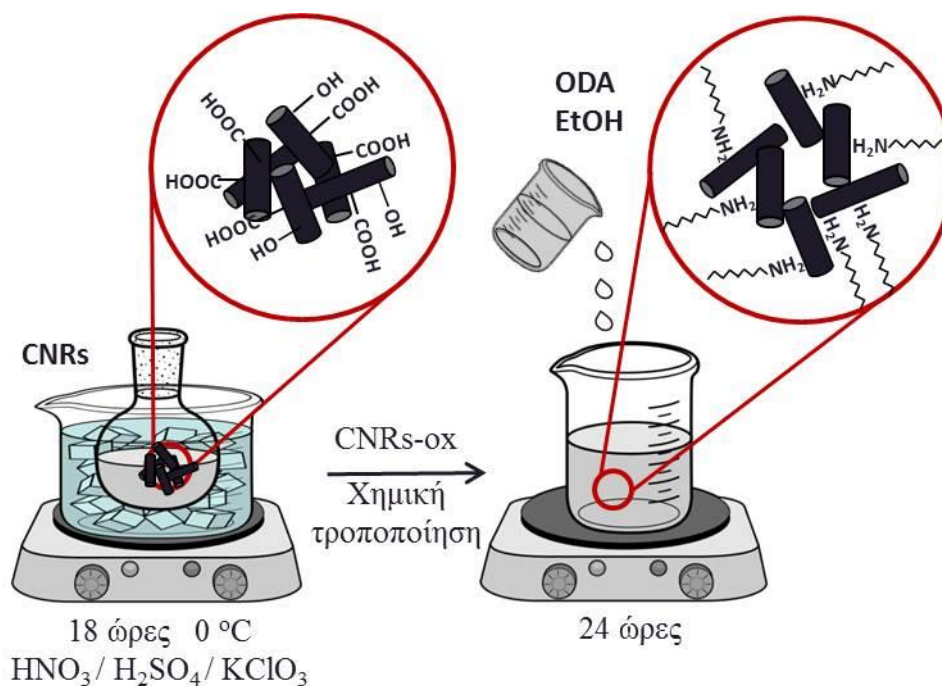


Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των νανοράβδων άνθρακα.

3.6.3 Χημική οξείδωση και επιφανειακή τροποποίηση νανοράβδων άνθρακα

Για την επιφανειακή τροποποίηση και τη δημιουργία οργανόφιλης επιφάνειας στις νανοράβδους άνθρακα ακολουθούνται δύο στάδια τροποποίησης. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη χημική οξείδωση της επιφάνειας σύμφωνα με τη μέθοδο Staudenmaier. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προσκόλληση ατόμων οκταδεκυλοαμίνης, στην οξειδωμένη πλέον επιφάνεια.

Ειδικά, κατά το πρώτο στάδιο 10g νανοράβδων άνθρακα προστίθενται σε διάλυμα 400ml πυκνού θεικού οξέος και 200ml νιτρικού οξέος το οποίο βρίσκεται σε λουτρό πάγου. Κατόπιν, στο παραπάνω διάλυμα 200g χλωρικού καλίου προστίθενται σε μικρές ποσότητες υπό ανάδευση και ψύξη. Μετά την πάροδο 18 ωρών οι αντιδράσεις ολοκληρώνονται με την προσθήκη του διαλύματος σε απεσταγμένο νερό και την έκπλυση του υλικού που προκύπτει. Το στερεό που προκύπτει αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

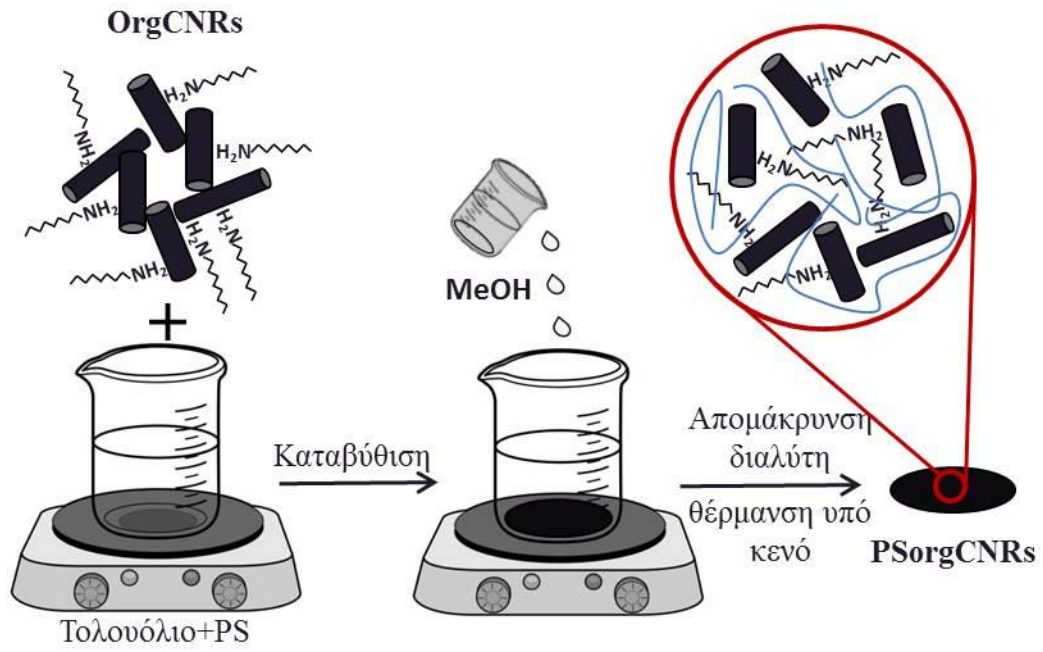


Εικόνα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης των νανοράβδων άνθρακα.

Το δεύτερο στάδιο αναλυτικά περιλαμβάνει τη διασπορά 200mg από τις οξειδωμένες νανοράβδους άνθρακα σε 10ml απεσταγμένου νερού. Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται διάλυμα 40ml θερμής αιθανόλης με 600mg της οκταδέκυλο αμίνης. Το διάλυμα αναδεύεται υπό αναρροή για 90 ώρες ενώ ακολουθεί φυγοκέντριση, έκπλυση με θερμή αιθανόλη και ξήρανση των χημικά τροποποιημένων νανοράβδων άνθρακα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.6.4 Ανάπτυξη νανοςύνθετου υλικού PS-CNRs

Το τελικό νανοςύνθετο υλικό πολυστυρενίου και χημικά τροποποιημένων νανοράβδων άνθρακα (PS-CNRs-ODA) γίνεται με τη μέθοδο του διαλύματος-συγκαταβύθισης σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοπρόσθετου (1, 3 και 5% κ.β.). Έτσι έχουμε τη διαλυτοποίηση κατάλληλης ποσότητας πολυστυρενίου σε μορφή κόκκων σε 10ml τολουενίου αλλά και την κατάλληλη ποσότητα από τις νανοράβδους να διαλύονται σε 5ml τολουενίου. Οι ποσότητες επιλέγονται έτσι ώστε να έχουμε τις αναλογίες που επιθυμούμε στα τελικά προϊόντα. Τα δύο διαλύματα αναδεύονται υπό αναρροή για 3 ώρες, συγκαταβυθίζονται με προσθήκη μεθανόλης και αφήνονται για ξήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, τα στερεά δείγματα ξηραίνονται υπό κενό για 2 ώρες στους 140°C για την αποτελεσματική απομάκρυνση του διαλύτη. Τα τελικά δείγματα μορφοποιούνται μεταξύ θερμαινόμενων μεταλλικών πλακών για τον σχηματισμό μεμβρανών.



Εικόνα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης του νανοσύνθετου υλικού PS-CNRs.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

“Μεσοπορώδη υλικά με οργανωμένη διάταξη πόρων”

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

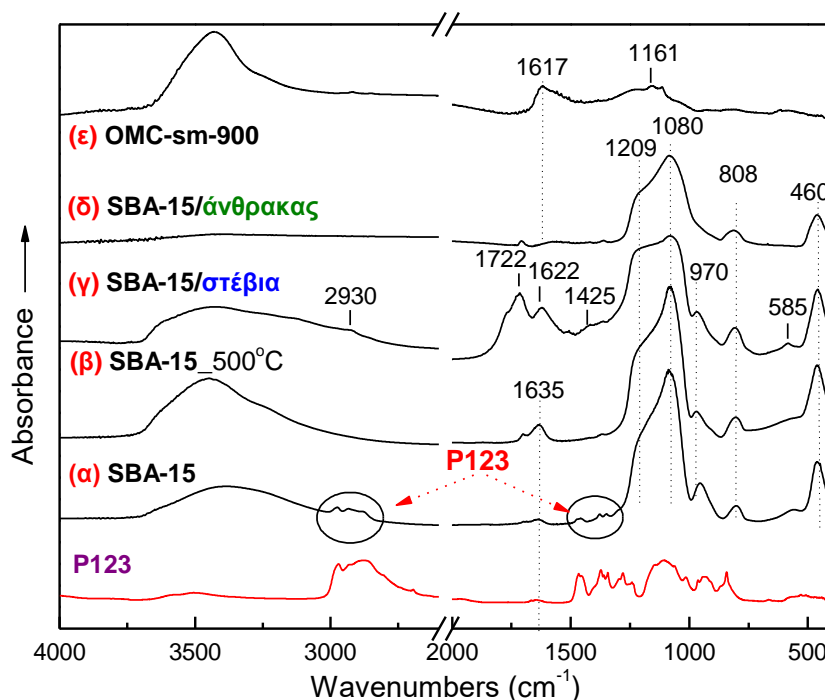
Στο παρόν κεφάλαιο μελετώνται η δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών υλικών με οργανωμένη διάταξη πόρων. Συγκεκριμένα, τα υλικά αυτά είναι το OMC-sm και το 3-DOM-rs με πρόδρομη πηγή άνθρακα το μείγμα στέβιας-μαλτοδεξτρίνης και τη ρητίνη πεύκου αντίστοιχα. Επίσης, εξετάζονται και υλικά τύπου 3-DOM με πρόδρομη πηγή άνθρακα τη φουρφουρυλική αλκοόλη (3-DOM-fa) και μείγμα στέβιας-μαλτοδεξτρίνης (3-DOM-sm). Για τη μελέτη της δομής τους και τον έλεγχο κατά τη διάρκεια της πειραματικής πορείας, χρησιμοποιήθηκαν οι φασματοσκοπίες Fourier-transform υπερύθρου (FT-IR) και μικρο-φασματοσκοπία μ-Raman. Η ανάλυση των φασμάτων οδηγεί στην ανίχνευση των ενεργών ομάδων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια της πορώδους μήτρας των υλικών. Επίσης, γίνονται μετρήσεις θερμικής ανάλυσης για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των τελικών υλικών και την επιβεβαίωση της επιτυχούς απομάκρυνσης του σκληρού εκμαγείου. Δεδομένα για τη μορφολογία και τη γεωμετρία της δομής σε νανοδιαστάσεις αλλά και για το πορώδες των υλικών αξιοποιούνται μέσω ανάλυσης ισοθέρμων προσρόφησης – εκρόφησης N_2 και υδραργύρου, των γραφημάτων περιθλασης ακτίνων-X και από τις εικόνες μικροσκοπίας σάρωσης και διέλευσης (SEM και TEM).

Πριν τη μελέτη των τελικών υλικών που αναπτύσσονται, σκόπιμη θεωρείται η ανάλυση των δεδομένων που προκύπτουν και αφορούν τη δομή και τις ιδιότητες κατά τα στάδια σύνθεσης των πυριτικών εκμαγείων SBA-15 και των σφαιρών πυριτίας.

4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ OMC-SM

4.2.1 Φάσματα μέσου υπερέρυθρου (FT-IR)

Τα διάφορα στάδια της σύνθεσης του υλικού OMC-sm μελετήθηκαν με φασματοσκοπία FT-IR (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1: Φάσματα απορρόφησης υπερέρυθρου των υλικών στα διάφορα στάδια της σύνθεσης των OMC.

Στα φάσματα υπερέρυθρου του πυριτικού υλικού, πρόδρομου SBA-15 πριν (α) και μετά την έψηση στους 500 °C (β) (Εικόνα 4.1), παρατηρούνται κοινές χαρακτηριστικές ταινίες στους 460, 808, 970, 1080 cm^{-1} καθώς επίσης και ένας ώμος στους 1209 cm^{-1} . Η έντονη κορυφή στους 1057 cm^{-1} μαζί με τον ώμο στους 1195 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης του δεσμού Si-O (όπου O, γεφυρωμένο οξυγόνο), μονάδων Si-O-Si. Η πρώτη από αυτές αποδίδεται στην εγκάρσια διέγερση του δεσμού Si-O που βρίσκεται κάθετα στην ακτινοβολία διέγερσης (TO, Transverse-Optical mode), ενώ η δεύτερη στη διαμήκη διέγερση του δεσμού Si-O που βρίσκεται παράλληλα προς την ακτινοβολία διέγερσης (LO, Longitudinal-Optical mode). [225, 226] Η ταινία στους 460 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση αιώρησης του ατόμου του οξυγόνου γύρω από έναν άξονα που συνδέει τα δύο άτομα πυριτίου, ενώ η ταινία στους 789 cm^{-1} οφείλεται στη συμμετρική δόνηση

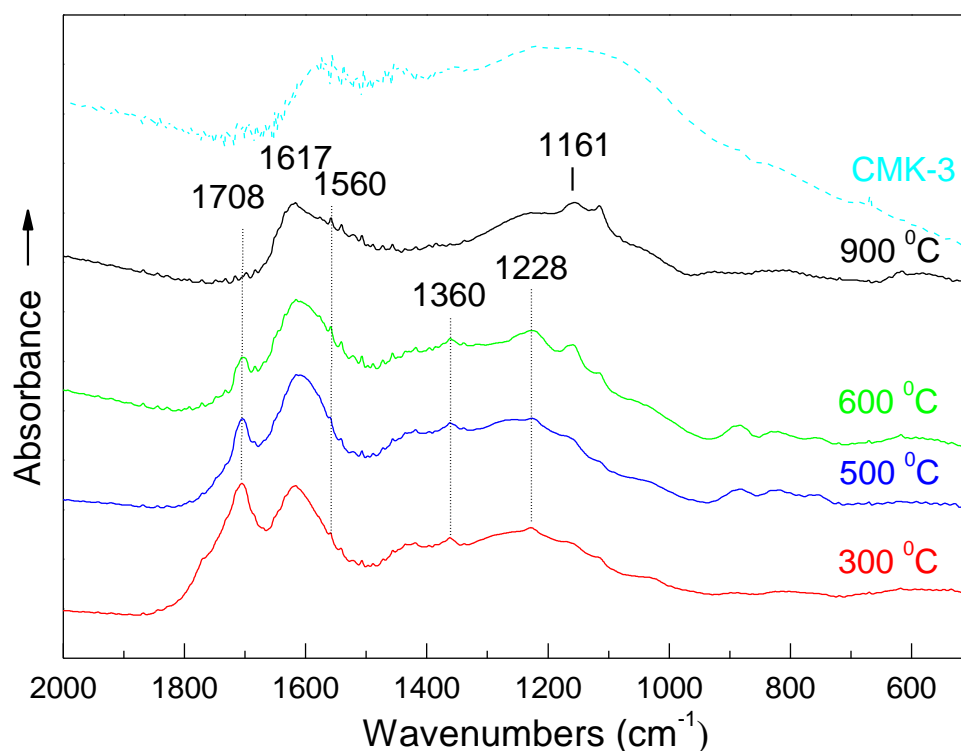
έκτασης του ατόμου του οξυγόνου κατά μήκος ενός άξονα που τέμνει τον άξονα που σχηματίζεται από τα δύο άτομα πυριτίου.

Η ταινία στους 970 cm^{-1} , οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-OH [227] ενώ τέλος η ταινία στους 1630 cm^{-1} καθώς και η ευρεία κορυφή απορρόφησης στην περιοχή $3450\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις κάμψης και έκτασης, αντίστοιχα, μορίων του νερού. Η ύπαρξη του νερού δικαιολογείται ως υγρασία της αδρανούς μήτρας του KBr που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δισκίων είτε ως νερό που προσροφήθηκε φυσικά στο SBA-15. Στα δύο αυτά φάσματα οι διαφορές παρατηρούνται στις περιοχές συχνοτήτων $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ και $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Πιο αναλυτικά, στο φάσμα του SBA-15 πριν την έψηση στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ εμφανίζονται ασθενείς και ευδιάκριτες δονήσεις οργανικών ομάδων του πολυμερούς P123 (Εικόνα 4.1-P123) στο υλικό. Στο φάσμα του υλικού μετά την έψηση, οι κορυφές αυτές δεν παρατηρούνται, αποδεικνύοντας την επιτυχή απομάκρυνση του πολυμερικού εκμαγείου από τους πόρους του υλικού.

Η εισαγωγή στέβιας στη μήτρα του SBA-15 έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων ταινιών στους 2930 , 1722 , 1622 , 1425 και 585 cm^{-1} , ενδεικτικό της πλήρωσης των μεσοπόρων του SBA-15 και το σχηματισμό ενός πολυμερικού προδρόμου δικτύου για τη δημιουργία των νανοράβδων του άνθρακα.

Μετά το στάδιο της πυρόλυσης στις διάφορες θερμοκρασίες και καθώς σχηματίζεται το σύνθετο υλικό SBA-15/άνθρακα, στο αντίστοιχο φάσμα απορρόφησης υπερέθρου διακρίνονται μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών του πυριτικού πλέγματος του SBA-15. Ο λόγος είναι ότι δονήσεις Si-O δίνουν ισχυρότερες ταινίες από αυτές του άνθρακα με συνέπεια οι τελευταίες να μην είναι ορατές. Το φάσμα απορρόφησης του τελικού υλικού άνθρακα, το οποίο προκύπτει μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος, επίσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1. Παρατηρείται ότι απουσιάζουν οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών Si-O του πυριτικού πλέγματος, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή απομάκρυνσή του από τον μεσοπορώδη άνθρακα. Το φάσμα του OMC-sm-900, είναι χαρακτηριστικό των ανθρακούχων υλικών. Εμφανίζονται δύο κύριες κορυφές, μια στους 1617 cm^{-1} και μία μεγάλου εύρους απορρόφησης με κορυφή στους 1161 cm^{-1} .

Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C και C-H αντίστοιχα, που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους. [228]



Εικόνα 4.2: Φάσματα απορρόφησης υπερέυθρου σε διάφορες θερμοκρασίες ανθρακοποίησης των OMC.

Τα φάσματα υπερέυθρου των υλικών OMC μετά από έψηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.2. Το φάσμα του CMK-3 δείχνεται επίσης στην ίδια εικόνα. Παρατηρείται ότι το δείγμα των 900 °C του OMC-sm παρουσιάζει ομοιότητες με το φάσμα του CMK-3. Η κορυφή στους 1617 cm^{-1} σχετίζεται με τον διπλό δεσμό C=C των γραφιτικών νανοδομών, ενώ ο ώμος στους 1228 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των μονάδων C-O. [229] Η κορυφή στους 1161 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις έκτασης των μονάδων C-H που υπάρχουν σε αρωματικούς δακτυλίους. [228]

Το φάσμα του OMC-300 εμφανίζει μια ισχυρή κορυφή στα 1708 cm^{-1} . Η πιθανότητα η κορυφή αυτή να οφείλεται στις δονήσεις σουλφονικών ομάδων [230, 231] δεν φαίνεται πιθανή, καθώς παρατηρείται ότι η ένταση της αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης αντί να μειώνεται (η διάσπαση των σουλφονομάδων αναμένεται κοντά στους 800 °C). Αυτή η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις των COOH μονάδων. [232] Είναι γνωστό ότι οι καρβονυλικές μονάδες ($-\text{COO}^-$), οι οποίες είναι αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες,

εμφανίζουν απορροφήσεις στους 1560 και 1360 cm^{-1} (ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων). [233, 234] Αντίθετα η πρωτονιωμένη μορφή (-COOH) εμφανίζει μια ισχυρή κορυφή στους 1716 cm^{-1} . Παρατηρώντας τα φάσματα των OMC μετά από θερμική επεξεργασία στους 300, 500 και 600°C διαπιστώνεται η παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων (πρωτονιωμένων ή μη) των οποίων η συγκέντρωση φαίνεται να μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ομάδες αυτές φαίνεται ότι απουσιάζουν από το OMC-sm που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία στους 900°C. Η ευρεία κορυφή στους 1228 cm^{-1} της οποίας η ένταση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες αιθέρα/υδροξυλίων της γραφιτικής δομής των δειγμάτων.

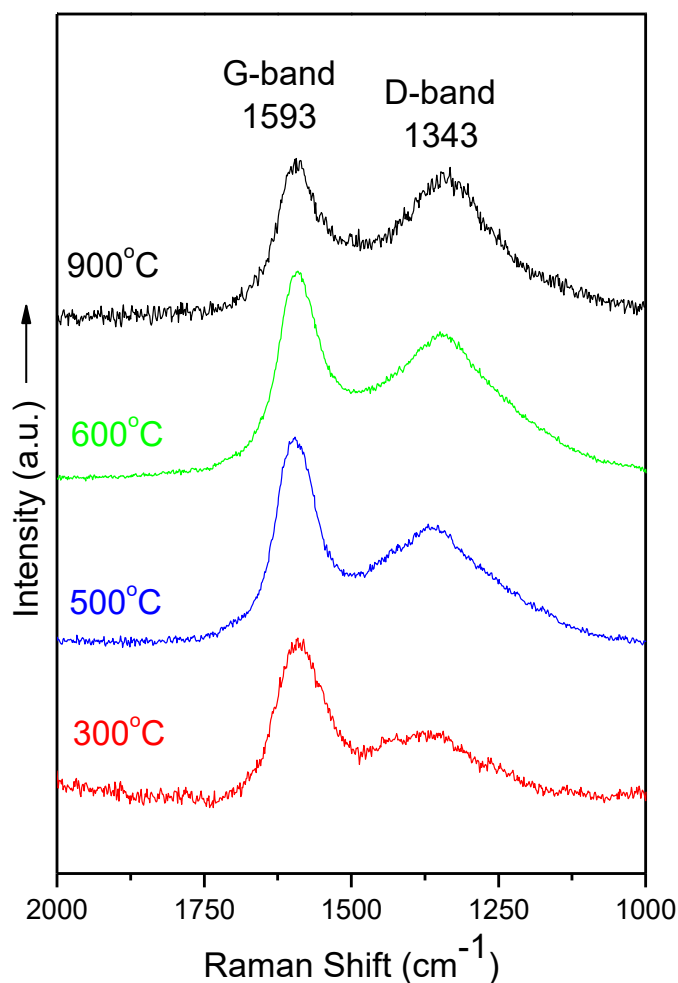
4.2.2 Φάσματα Raman

Με τη φασματοσκοπία Raman μελετούνται γενικά τα γραφιτικά χαρακτηριστικά των υλικών άνθρακα OMC. Τα φάσματα υλικών OMCs στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης, παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.3. Γενικά, ο άνθρακας σχηματίζεται σε δύο κρυσταλλικές δομές, αυτές του διαμαντιού και γραφίτη ενώ παρουσιάζει και ένα ευρύ φάσμα άμορφων-άτακτων δομών. Το φάσμα Raman του διαμαντιού, εμφανίζει μόνο μια κορυφή στους 1332 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στην τριπλά εκφυλισμένη δόνηση έκτασης των απλών δεσμών C-C μεταξύ των sp^3 ατόμων της κυβικής δομής του. [235, 236] Αντιθέτως, το φάσμα Raman της εξαγωνικής δομής του γραφίτη, παρουσιάζει μία κορυφή στη συχνότητα των 1580 cm^{-1} , η οποία είναι γνωστή και ως G-band και οφείλεται στις δονήσεις των ατόμων άνθρακα στα εξαγωνικά φύλλα του. [236] Συχνά, εμφανίζεται στο φάσμα του γραφίτη και μια δεύτερη κορυφή στη συχνότητα των 1355 cm^{-1} , η οποία είναι γνωστή ως D-band και σε μικρές γραφιτικές κρυσταλλικές δομές και είναι χαρακτηριστική της αταξίας των γραφιτικών δομών. [235-238]

Στα φάσματα των OMCs (Εικόνας 4.3) εμφανίζονται δύο κύριες κορυφές στους 1593 και 1343 cm^{-1} οι οποίες μπορεί να αποδοθούν στις κορυφές G και D αντίστοιχα. Η κορυφή G (G-band), οφείλεται στις δονήσεις έκτασης (E_{2g}) της γραφιτικής δομής και είναι χαρακτηριστική της κρυσταλλικότητας/γραφιτικότητας του υλικού. Η κορυφή D (D-band) μπορεί να προέρχεται από ατέλειες στα γραφιτικά φύλλα των ατόμων του άνθρακα με sp^2 υβριδισμό καθώς και την ύπαρξη ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 . [239] Η κορυφή G εμφανίζεται μετατοπισμένη σε

υψηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}$) σε σύγκριση με το γραφίτη, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών. [236] Ο λόγος των σχετικών εντάσεων των δύο ταινιών G και D (I_D/I_G) [240] εκφράζει τον βαθμό της αταξίας του γραφιτικού πλέγματος. Στην περίπτωση του δείγματος OMC-sm-900 (Εικόνα 4.3, φάσμα 900°C) υπολογίζεται ίσος με 0,89.

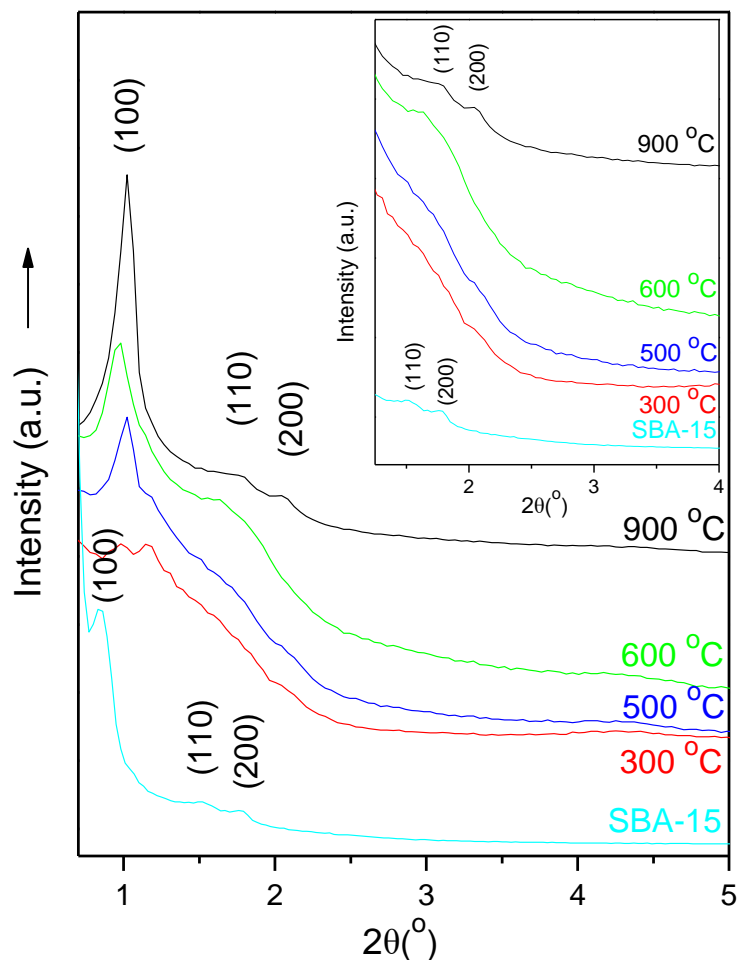
Η τιμή αυτή είναι χαμηλή και είναι ανάλογη με τις τιμές I_D/I_G που έχουν υπολογιστεί στη βιβλιογραφία [239] σε φάσματα Raman νανοσωλήνων άνθρακα υψηλής γραφιτικότητας ($I_D/I_G=0,85-1,3$), γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή γραφιτικότητα των τοιχωμάτων του OMC-sm-900. [235] Το γεγονός ότι η κορυφή G είναι αρκετά οξεία, αποτελεί μία ακόμη ένδειξη της ύπαρξης χαμηλού ποσοστού ατελειών στη γραφιτική δομή των τοιχωμάτων του. [238] Σημειώνεται επίσης ότι όσο πιο στενές και υψηλής έντασης είναι οι κορυφές G και D, τόσο εντονότερος είναι ο γραφιτικός χαρακτήρας των αντιστοιχών υλικών. [241]



Εικόνα 4.3: Φάσματα Raman των μεσοπορωδών υλικών OMC.

4.2.3 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης σε μικρές γωνίες 2θ , του SBA-15 και των μεσοπορωδών υλικών άνθρακα OMC. Σε όλα τα διαγράμματα περίθλασης εμφανίζονται χαρακτηριστικές ανακλάσεις των μεσοπορωδών υλικών που ανήκουν στην ομάδα χώρου $r\bar{6}mm$ με εξαγωνική συμμετρία. Η ισχυρότερη από αυτές για τα υλικά OMCs βρίσκεται σε χαμηλές γωνίες και κάτω από γωνία $2\theta=1^\circ$ και αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο Miller (100). Επιπλέον, διαφέρει ως προς την ένταση και εύρος από τα υλικά OMC σε διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης. Οι υπόλοιπες ανακλάσεις αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα Miller (110) και (200), είναι ασθενέστερης έντασης και εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta=1,7^\circ$ και $1,9^\circ$. Για το SBA-15 εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta=1,5^\circ$ και $1,7^\circ$. Παρακάτω με βάση τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X γίνεται προσδιορισμός των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της κρυσταλλικής δομής των υλικών.



Εικόνα 4.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες των μεσοπορωδών υλικών SBA-15 και OMC.

Η αύξηση των εντάσεων των κορυφών και η ελάττωση του εύρους τους με την αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής των OMC, είναι ενδεικτικό ότι η υψηλότερη θερμοκρασία ευνοεί το σχηματισμό της εξαγωνικής μικροδομής. Επιπλέον, η απουσία καλά ορισμένων ανακλάσεων (110) και (200) (παρουσιάζονται ως ευρείες κορυφές) στις χαμηλότερες θερμοκρασίες παρασκευής, αποδίδεται επίσης στο ότι τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν μια παραμορφωμένη εξαγωνική πορώδη δομή με σημαντικό βαθμό αταξίας.

Με χρήση του νόμου του Bragg (Εξίσωση 4.1) υπολογίζονται οι αποστάσεις (d) των κρυσταλλογραφικών ή όποιων άλλων κανονικά επαναλαμβανομένων επιπέδων. Στην παρούσα περίπτωση, οι αποστάσεις των επιπέδων που σχηματίζουν οι πόροι και οι νανοράβδοι. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Εξίσωση 4.1}$$

Στο νόμο του Bragg, η παράμετρος n μπορεί να πάρει τις τιμές 0,1,2,3,..., με την περίπτωση της 1^{ης} ανάκλασης να ισούται με 1, λ είναι το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας που είναι ίσο με 1,5406Å (εδώ για πηγή χαλκού), d όπως αναφέρθηκε είναι η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων και θ η γωνία ανάκλασης της ακτινοβολίας από τα επίπεδα. Από την κύρια ανάκλαση $d_{(100)}$ μπορεί να υπολογιστεί επίσης η πλεγματική παράμετρος α_0 των υλικών που αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο πόρων οι οποίοι βρίσκονται σε γειτονικά πλεγματικά επίπεδα, καθώς επίσης και το πάχος (π) του τοιχώματος του υλικού.

Πίνακας 4.1: Απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων για τα υλικά OMC.

Υλικό	$d_{(100)}$ (nm)	$d_{(110)}$ (nm)	$d_{(200)}$ (nm)	α_0 (nm)
OMC-sm-900	9,05	7,85	8,68	10,45
OMC-sm-600	9,31	7,72	-	10,75
OMC-sm-500	9,05	-	-	10,45
OMC-sm-300	9,31	-	-	10,75
SBA-15	10,5	5,9	5,2	12,12

Στην περίπτωση του SBA-15 (Εικόνα 4.4) με κρυσταλλική απόσταση $d_{(100)}=10,5\text{nm}$ η πλεγματική παράμετρος α_0 υπολογίζεται από την σχέση $\alpha_0=(2/\sqrt{3}) \cdot d_{(100)}$ ίση με $\alpha_0=12,12\text{nm}$. Από την ποροσιμετρία αζώτου, (παρουσιάζεται στην συνέχεια) υπολογίστηκε η ακτίνα των μεσοπόρων του SBA-15 ίση με $r=3,1\text{nm}$.

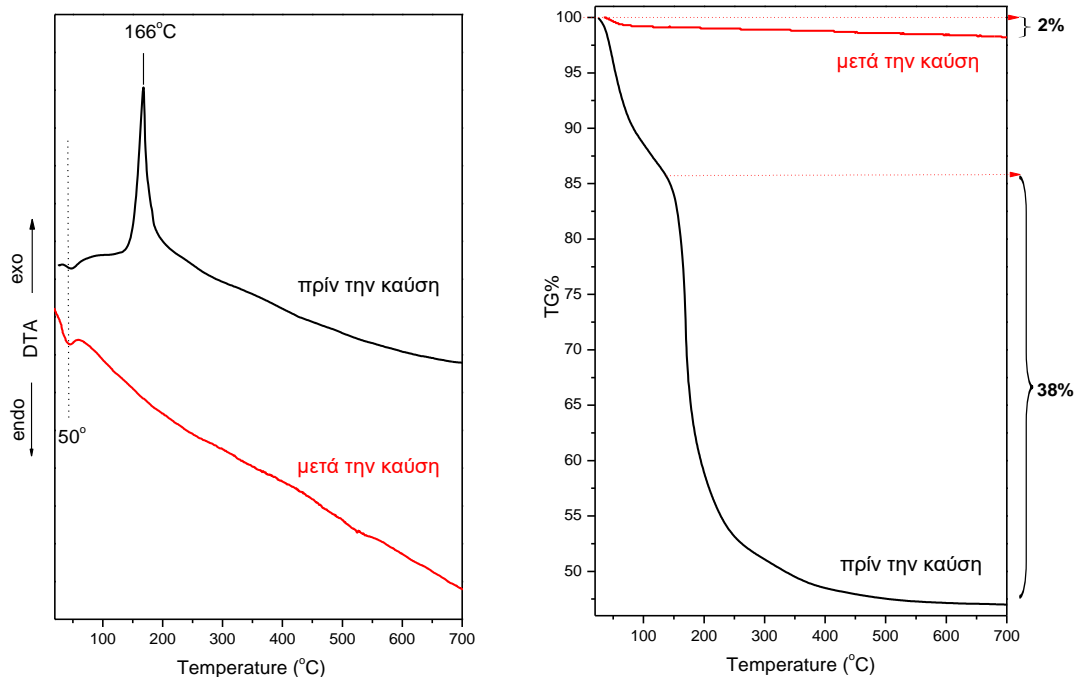
Συνεπώς από τη σχέση $\pi = \alpha_0 - 2r$, το πάχος του πυριτικού τοιχώματος υπολογίζεται ίσο με $\pi = 5,88\text{nm}$.

Ενδεικτικά, για την περίπτωση του OMC-sm-900, με κρυσταλλική απόσταση $d_{(100)} = 9,05\text{nm}$, η πλεγματική παράμετρος α_0 υπολογίζεται ίση με $\alpha_0 = 10,45\text{nm}$. Η μέση ακτίνα των μεσοπόρων του είναι ίση με $1,71\text{nm}$ (Κεφάλαιο 4.2.5, Εικόνα 4.11) και το πάχος του τοιχώματος υπολογίζεται ίσο με $\pi = 7,03\text{nm}$. Αντιστοίχως, γίνεται ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών και στα υπόλοιπα υλικά τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα αναμενόταν οι πόροι των OMCs να έχουν μέγεθος ίσο με το πάχος του SBA-15 ($5,88\text{nm}$) και όχι $\sim 3,4\text{nm}$ που υπολογίζεται για τα υλικά αυτά μέσω της ποροσιμετρίας αζώτου (Κεφάλαιο 4.2.5). Η διαφορά αυτή οφείλεται στη συρρίκνωση του πυριτικού πλέγματος κατά την πυρόλυση.

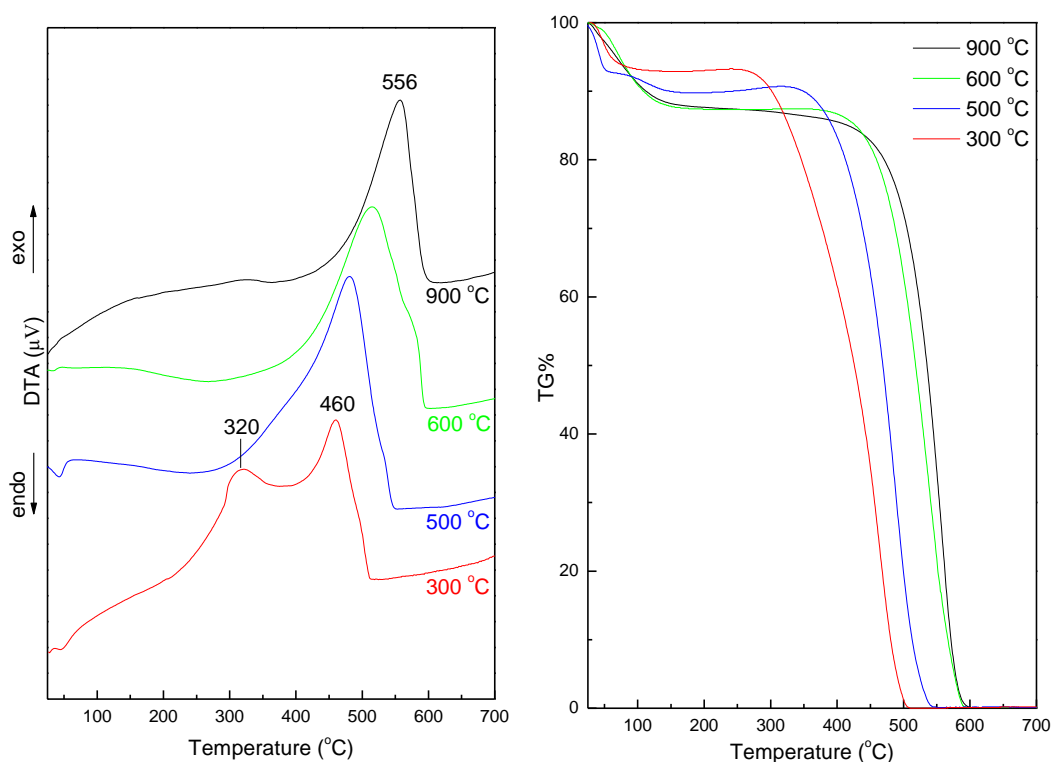
4.2.4 Θερμική ανάλυση-DTA/TG%

Στην Εικόνα 4.5α παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15 πριν και μετά την καύση του πολυμερικού εκμαγείου. Στην Εικόνα 4.5β δείχνεται η επί τις εκατό απώλεια μάζας (TG%) του ίδιου υλικού στις ίδιες συνθήκες.



Εικόνα 4.5: (α) Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης και (β) Διαγράμματα θερμοβαρυστρικής ανάλυσης SBA-15.

Η καμπύλη DTA του SBA-15 μετά του πολυμερικού εκμαγείου εμφανίζει μια ενδόθερμη ασθενή κορυφή στους $\sim 50^{\circ}\text{C}$ και μια εξώθερμη ισχυρή κορυφή στους 166°C . Η ενδόθερμη κορυφή οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού στο υλικό, και συνοδεύεται από μια απώλεια βάρους περίπου 2% η οποία αρχίζει στους 30°C και ολοκληρώνεται στους 110°C . Η εξώθερμη αντίδραση αποδίδεται στην καύση του συμπολυμερούς P123 και συνοδεύεται από απώλεια βάρους $\sim 38\%$ του υλικού η οποία αρχίζει στους 140°C και ολοκληρώνεται στους 600°C . Μετά τη θερμική κατεργασία του υλικού στους 500°C , στο διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης εμφανίζεται μόνο η κορυφή στους 50°C , η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση προσροφημένου νερού λόγω προσρόφησης στους πόρους του υλικού. Η εξώθερμη κορυφή απουσιάζει, γεγονός που συνεπάγεται την επιτυχή καύση του συμπολυμερούς. Το αποτέλεσμα αυτό, είναι σε συμφωνία με αυτό της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου και αποδεικνύει την επιτυχή απομάκρυνση του πολυμερικού εκμαγείου από τους πόρους του SBA-15.



Εικόνα 4.6: (α) Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης και (β) Διαγράμματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης των υλικών OMCs.

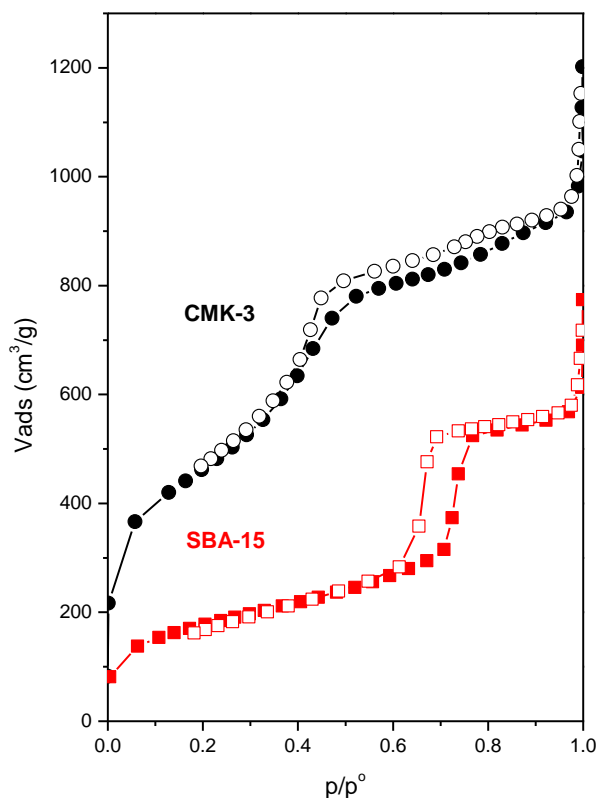
Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης. Παρατηρείται ότι το διάγραμμα DTA του OMC-sm που έχει παρασκευαστεί στους 300°C παρουσιάζει δύο εξώθερμες κορυφές στους 320 και 460°C , αντίστοιχα. Το

γεγονός αυτό αποδίδεται στη σταδιακή καύση του δείγματος, αποτέλεσμα της μη ομοιόμορφης ανθρακοποίησης και της ύπαρξης διαφορετικών δομικών μονάδων άνθρακα στο OMC-sm-300.

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής η κορυφή στους 320°C μειώνεται σε ένταση (ώμος στο OMC-sm-500) ή μηδενίζεται στα δείγματα OMC-sm-600 και OMC-sm-900. Η εξώθερμη στους 460°C μετατοπίζεται σταδιακά στους 480°C (OMC-sm-500), 513°C (OMC-sm-600) και 556°C (OMC-sm-900). Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε δημιουργία άνθρακα πλέον σταθερής δομής στα υλικά OMCs με αύξηση της θερμοκρασίας παρασκευής. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από τη μελέτη των διαγραμμάτων TG της Εικόνας 4.6, όπου παράλληλα η εκατό τοις εκατό απώλεια βάρους τους παρατηρείται για όλα τα δείγματα, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου SBA-15 για το σχηματισμό του πορώδους άνθρακα.

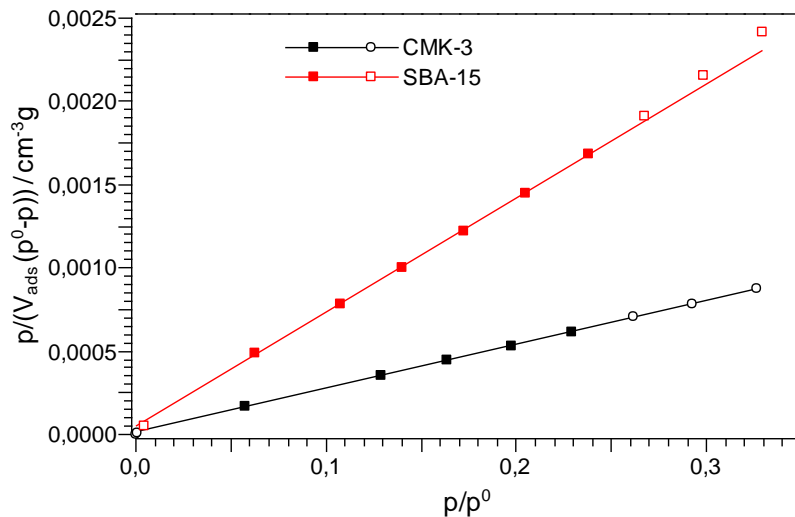
4.2.5 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας-Ποροσιμετρία Αζώτου

Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ (σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, 77K) του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε ως εκμαγείο των OMC μαζί με αυτές του υλικού CMK-3 που προέκυψε. Οι ισόθερμες και στα δύο υλικά ταυτοποιούνται ως τύπου IV, οι οποίες χαρακτηρίζουν τα μεσοπορώδη υλικά [242] ενώ εμφανίζουν και βρόχο υστέρησης τύπου H1. Για το SBA-15 το σχήμα του βρόχου είναι ενδεικτικό μεσοπόρων κυλινδρικού σχήματος [242] και το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα σε τιμές σχετικών πιέσεων $P/P_0=0,6-0,8$. Ο βρόχος υστέρησης του CMK-3 είναι λιγότερο ευδιάκριτος και η υστέρηση ξεκινά από μεγάλες σχετικά πιέσεις για να μεγιστοποιηθεί κοντά σε τιμή $P/P_0=0,4-0,5$.

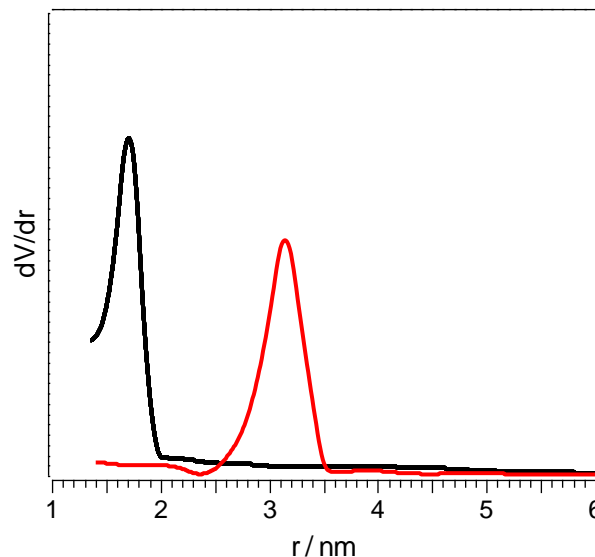


Εικόνα 4.7: Ισόθερμες προσρόφησης (■, ●)- εκρόφησης (□, ○) του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε ως εκμαγείο για την παρασκευή CMK-3.

Οι τιμές του προσροφημένου όγκου N_2 σε σχετικές πιέσεις $P/P_0=0-0,34$, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του διαγράμματος $P/(V_{ads}(P_0-P))$ συναρτήσεως σχετικής πίεσης P/P_0 (εξίσωση BET). Η προσομοίωση ευθείας των δεδομένων με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων δίνει την ειδική επιφάνεια του υλικού (επιφάνεια BET). Συγκεκριμένα στην Εικόνα 4.8, από την κλίση της ευθείας που αντιστοιχεί στο κλάσμα $A=(c-1)/(cV_m)$ και το σημείο τομής της με τον άξονα των τεταγμένων που είναι το κλάσμα $B=1/(cV_m)$, υπολογίζεται ο όρος V_m που αντιστοιχεί στον όγκο του προσροφημένου αερίου ανά μονάδα μάζας του υλικού για τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος N_2 στην επιφάνεια του υλικού. [242] Δεδομένου ότι ένα μόριο N_2 καταλαμβάνει επιφάνεια $\omega_{N_2} = 16,27 \times 10^{-20} m^2$, υπολογίστηκε η ειδική επιφάνεια του SBA-15 ίση με $S_{BET}=631 m^2/g$ και του CMK-3 ίση με $S_{BET}=1650 m^2/g$.



Εικόνα 4.8: Διάγραμμα που προκύπτει από την εξίσωση BET των υλικών SBA-15 και CMK-3. Δείχνεται η γραμμική προσομοίωση των δεδομένων.



Εικόνα 4.9: Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων (PSD) των μεσοπορωδών υλικών SBA-15 (κόκκινο) και CMK-3 (μαύρο).

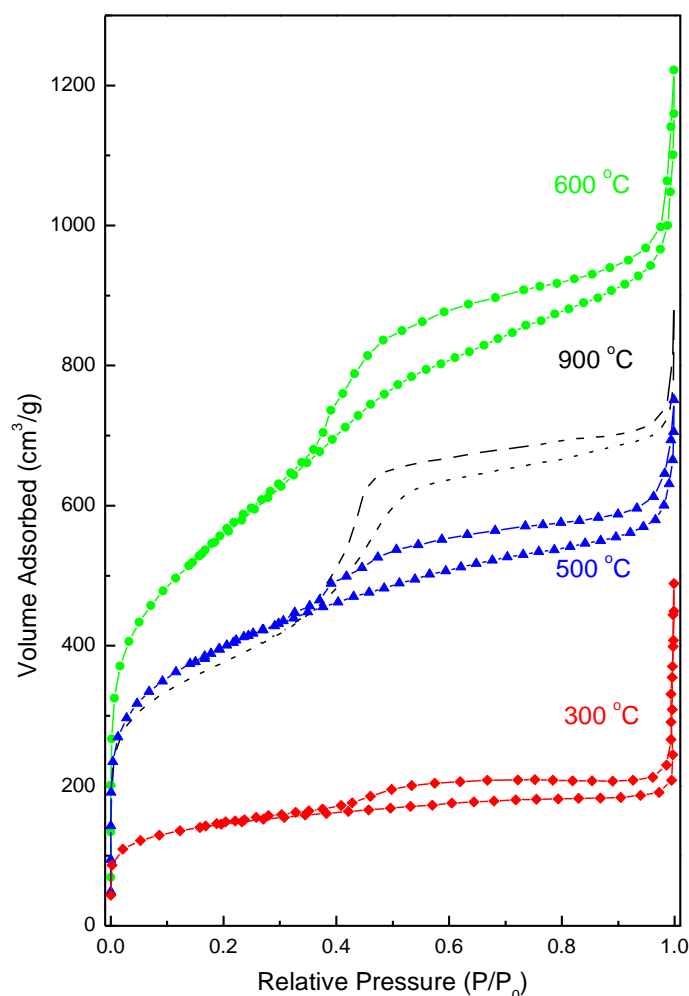
Οι ισόθερμες εκρόφησης χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία της κατανομής του μεγέθους των πόρων (PSD) με τη μέθοδο των Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [243] και στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες που προέκυψαν από την κατανομή του μεγέθους των πόρων των δύο υλικών. Παρατηρείται ότι ο μεγαλύτερος πληθυσμός των κυλινδρικών μεσοπόρων του SBA-15 έχουν ακτίνα 3,1nm, ενώ για το CMK-3 η κατανομή μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές με μέγιστο για ακτίνα 1,7nm. Επιπλέον ο συνολικός όγκος των πόρων τους είναι $0,83cm^3/g$ και $1,06cm^3/g$, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.2: Δεδομένα τα οποία προέκυψαν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N_2 για τα υλικά SBA-15 και CMK-3.

Υλικό	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	r (nm)
SBA-15	631	0,83	3,1
CMK-3	1650	1,06	1,7

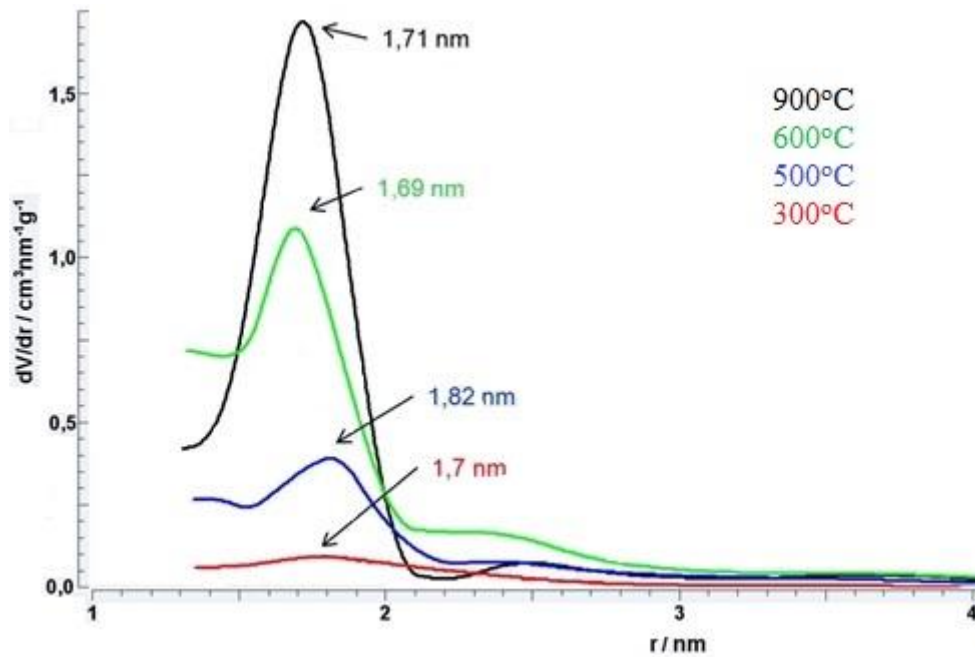
Τα δεδομένα που προέκυψαν είναι σε απόλυτη συμφωνία με αυτά παλαιότερων μελετών των ιδίων υλικών. [235, 241, 244-246]

Με παρόμοια μεθοδολογία υπολογίστηκαν τα πορώδη χαρακτηριστικά των υλικών OMCs που παρασκευάστηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης της Εικόνας 4.10. Στην Εικόνα 4.11 παρουσιάζονται οι κατανομές των υλικών OMC και τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.



Εικόνα 4.10: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών OMC.

Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια BET και ο μεγαλύτερος όγκος πόρων μεγιστοποιούνται στην περίπτωση του δείγματος OMC-sm-600. Το μέγεθος της ακτίνας (r) των κυλινδρικών μεσοπόρων είναι από 1,69 έως 1,82nm.

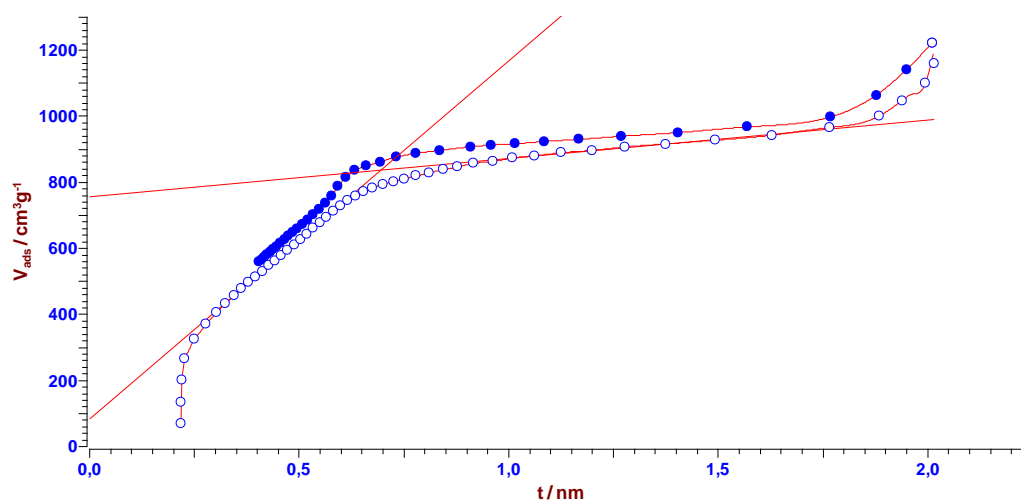


Εικόνα 4.11: Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών OMC.

Πίνακας 4.3: Δεδομένα προσρόφησης τα οποία προέκυψαν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών OMC και του δείγματος αναφοράς CMK-3.

Υλικό	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	r (nm)
OMC-sm-900	1350	1,08	1,71
OMC-sm-600	1942	1,45	1,69
OMC-sm-500	1372	0,88	1,82
OMC-sm-300	475	0,26	1,81
CMK-3	1342	1,06	1,70

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο t-plot, υπολογίστηκαν εκ νέου η ειδική επιφάνεια των υλικών OMC και πρόσθετα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής όπως ο όγκος των μικροπόρων V_{micro} , των μεσοπόρων V_{meso} και η ειδική επιφάνεια των μεσοπόρων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.



Εικόνα 4.12: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του υλικού OMC-sm-600, σύμφωνα με τη μέθοδο t-plot και πρότυπη εξίσωση de Boer.

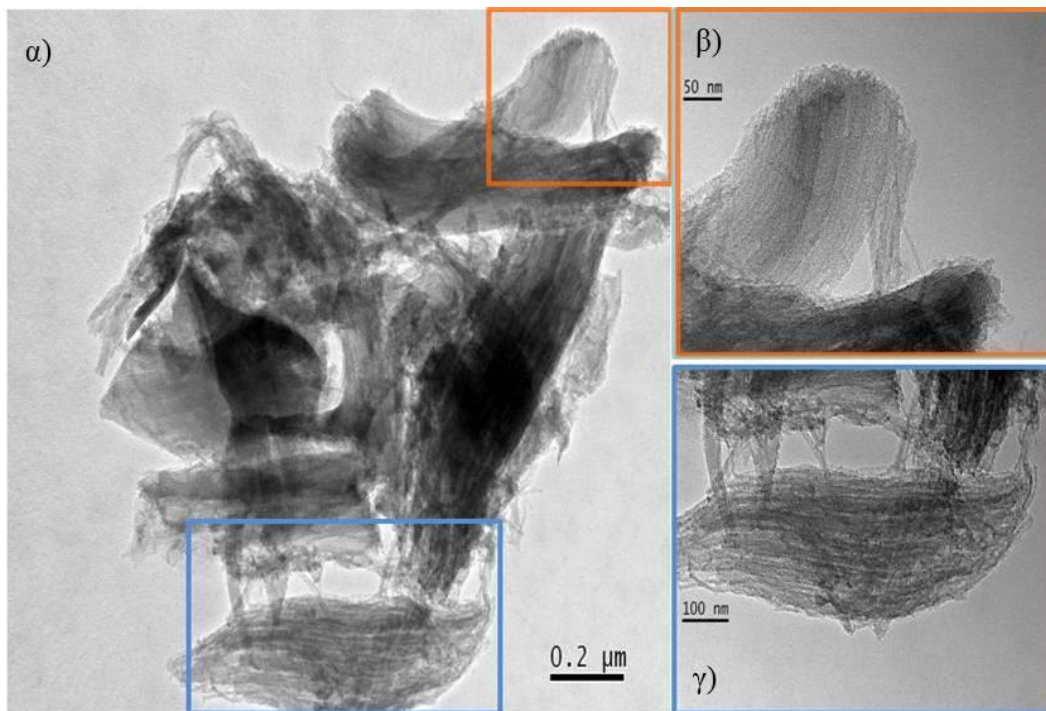
Για τον υπολογισμό των παραμέτρων με τη μέθοδο t-plot, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση De Boer και οι κλίσεις (V_{ads}/t) στα μικρά (lower) και μεγάλα (upper) γόνατα των σχετικών πιέσεων P/P_0 . Συγκεκριμένα, με τη βοήθεια της ευθείας στις χαμηλές τιμές πιέσεων P/P_0 , υπολογίζεται η τιμή V_{micro} , ενώ από την ευθεία στις υψηλές τιμές πιέσεων P/P_0 , υπολογίζονται οι τιμές V_{meso} και S_{meso} .

Πίνακας 4.4: Δεδομένα προσρόφησης των υλικών OMCs που προέκυψαν με τη μέθοδο t-plot.

Υλικό	$S_{\text{t-plot}}$ (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	S_{meso} (m^2/g)
OMC-sm-900	1092	0,10	0,89	134
OMC-sm-600	1687	0,20	1,05	289
OMC-sm-500	986	0,18	0,71	112
OMC-sm-300	220	0,12	0,12	21

4.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στην Εικόνα 4.13, παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM για το δείγμα OMC-sm-600 σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στην Εικόνα 4.13α το δείγμα φαίνεται να έχει μορφολογία ράβδων μήκους 0,8-1 μm και διαμέτρου 300nm με κυρτές άκρες. Στις Εικόνες 4.13β και γ σε μεγέθυνση, διακρίνονται η γραμμική και παράλληλη διάταξη των νανοράβδων του άνθρακα (μαύρες γραμμές) και η γραμμική συστοιχία των μεσοπόρων (άσπρες γραμμές) που αποτελούν τυπικό χαρακτηριστικό μεσοπορώδους υλικού άνθρακα με εξαγωνική διάταξη. Επίσης, διακρίνονται και ράβδοι άνθρακα απομονωμένες και διαχωρισμένες από την κεντρική, συστοιχία.



Εικόνα 4.13: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του OMC-sm-600 σε διάφορες μεγεθύνσεις.

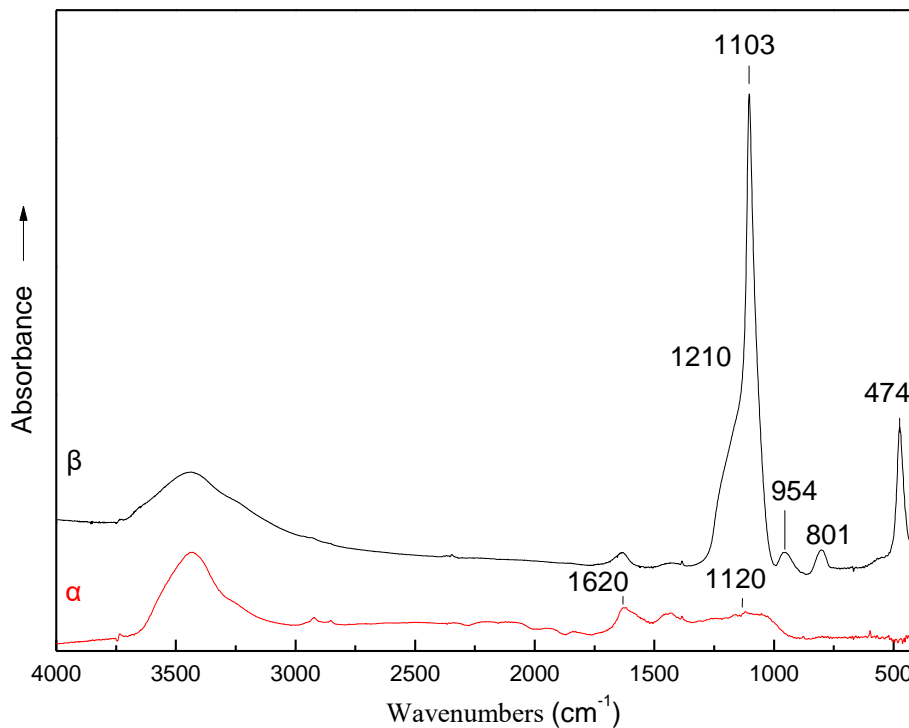
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΑΚΡΟΠΟΡΩΔΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΑ 3-DOM

4.3.1 Χαρακτηρισμός 3-DOM από ρητίνη πεύκου

4.3.1.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR)

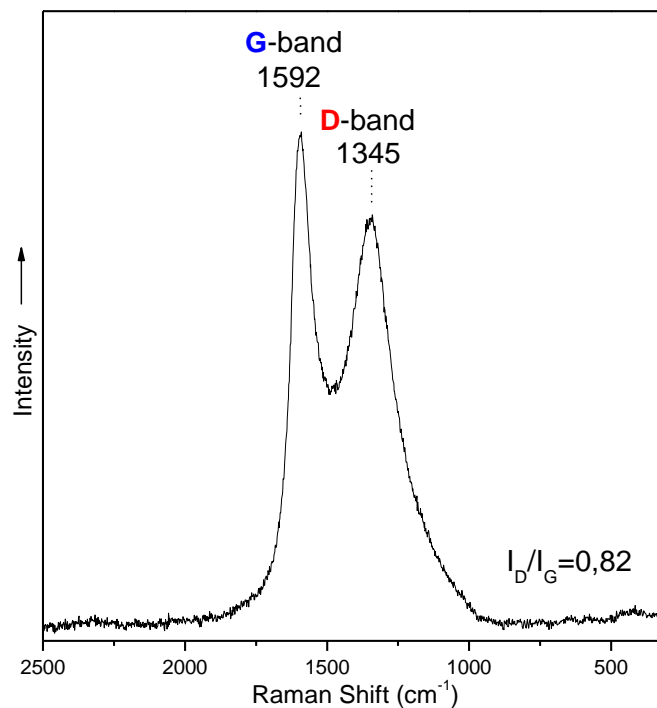
Με φασματοσκοπία FT-IR μελετούνται τα διάφορα στάδια της σύνθεσης του υλικού 3-DOM-rs. (Εικόνα 4.14). Το πρώτο στάδιο σύνθεσης του μακροπορώδους άνθρακα 3-DOM-rs περιλαμβάνει τη σύνθεση των σφαιρών πυριτίας. Στην Εικόνα 4.14α δείχνεται το φάσμα υπερύθρου των σφαιριδίων πυριτίας. Παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης στους 474, 801, 954 και 1103 cm^{-1} όπως και ένας ώμος στους 1210 cm^{-1} . Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.2.1, αποδίδονται σε δονήσεις των τετραέδρων των πυριτίων. [247] Συγκεκριμένα, στους 474 cm^{-1} αντιστοιχούν οι δονήσεις αιώρησης των γεφυρών Si-O-Si μεταξύ δύο τετραέδρων. Στους 801 cm^{-1} αντιστοιχούν οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ίδιων δεσμών ενώ οι ασύμμετρες δονήσεις Si-O, σχετίζονται με την ταινία στους 1103 cm^{-1} και τον ώμο στους 1210 cm^{-1} . Τέλος, η ταινία στους 954 cm^{-1} , οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-OH. [227] Η ταινία στους 1630 cm^{-1} και η ευρεία ταινία στην περιοχή συχνοτήτων από 3200 cm^{-1} έως 3600 cm^{-1} , οφείλονται αντίστοιχα, στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των μορίων νερού, που είτε έχουν προσροφηθεί φυσικά στα υλικά είτε στο KBr που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανής μήτρα για την παρασκευή των δισκίων.

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στο φάσμα των σωματιδίων πυριτίας απουσιάζουν στο τελικό υλικό 3-DOM-rs, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή απομάκρυνση των σωματιδίων πυριτίας από το υλικό. Οι ταινίες που παρατηρούνται στους 1120 και 1620 cm^{-1} , μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H και C=C των αρωματικών δακτυλίων του άνθρακα. [228] Ο ώμος στα 1230 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των μονάδων C-O. [229]



Εικόνα 4.14: Φάσματα απορρόφησης υπερέυθρου από τα διάφορα στάδια της σύνθεσης του 3-DOM-rs (α). Το φάσμα (β) είναι από τα σωματίδια πυριτίας.

4.3.1.2 Φάσματα Raman



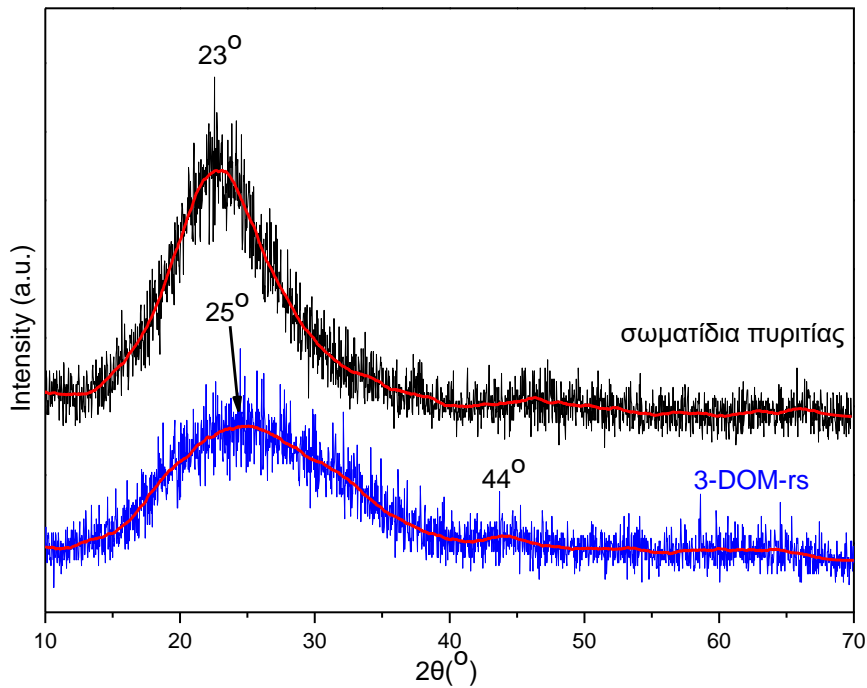
Εικόνα 4.15: Φάσμα Raman που προέκυψε από το υλικό 3-DOM-rs.

Τα γραφικά χαρακτηριστικά του μακροπορώδους υλικού άνθρακα 3-DOM-rs, μελετήθηκε με τη φασματοσκοπία Raman και το φάσμα που προέκυψε από τις

μετρήσεις παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.15. Εμφανίζονται οι G και D-ταινίες, στην περιοχή των 1592 και 1345 cm^{-1} , αντίστοιχα. Όπως αναλύθηκε και στην παράγραφο 4.2.2 οι ταινίες αυτές χαρακτηρίζουν τις γραφιτικές δομές με ατέλειες στο πλέγμα τους. Η τιμή του λόγου I_D/I_G του τελικού δείγματος παραμένει χαμηλή [235, 239] και η ταινία G που αντιστοιχεί στις E_{2g} δονήσεις έκτασης του γραφίτη παραμένει οξεία. [238] Συμπεραίνεται ότι το δείγμα διατηρεί υψηλή γραφιτικότητα.

4.3.1.3 Περίθλαση ακτίνων-X

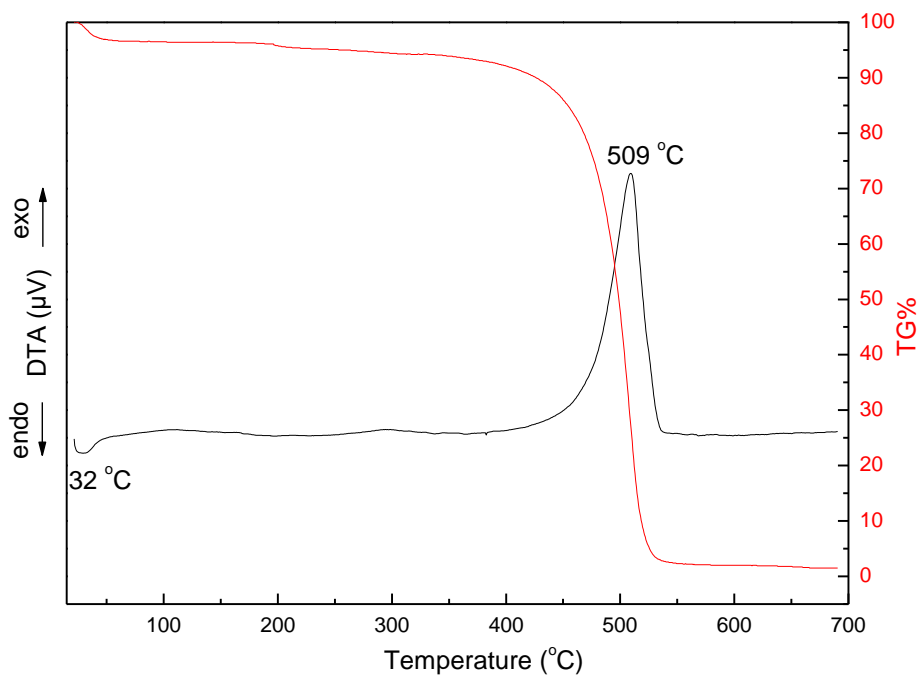
Από το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X (Εικόνα 4.16) των σφαιρών πυριτίας και του 3-DOM-rs σε μεγάλες γωνίες ($2\theta=10^\circ-70^\circ$), προκύπτουν επιπλέον πληροφορίες για τα γραφιτικά χαρακτηριστικά του υλικού. Το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X της Εικόνας 4.16 για το τελικό υλικό μακροπορώδους άνθρακα, είναι χαρακτηριστικό των υλικών που αποτελούνται από άνθρακα με γραφιτική δομή μερικώς άμορφη. Οι ευρείες κορυφές με κέντρο στις 25° και 44° αντιστοιχούν στις (002) και (100) ανακλάσεις της δομής του γραφίτη. Όσο πιο οξεία και μετατοπισμένη προς τις 26° είναι η 002 ανάκλαση, τόσο λιγότερο άμορφη είναι η γραφιτική δομή. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με όσα σχολιαστήκαν στην παράγραφο 4.3.1.2 από την ανάλυση του φάσματος Raman του 3-DOM. Έτσι, αποδεικνύεται ο μερικός σχηματισμός άμορφου άνθρακα με τυρβοστατική διάταξη γραφιτικών φύλλων. Επίσης, από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για τα σωματίδια πυριτίας αποδεικνύεται η άμορφη φύση του υλικού και του πλέγματος πυριτίου. Από την ανάλυση της κορυφής (002) με τη χρήση της εξίσωσης Scherrer υπολογίζεται ο μέσος όρος της απόστασης μεταξύ των φύλλων γραφενίου, στα 3,59Å. [248]



Εικόνα 4.16: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-*X* σε μεγάλες γωνίες των σφαιρών πυριτίας και του τελικού υλικού άνθρακα 3-DOM-rs.

4.3.1.4 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 4.17 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για το τελικό υλικό άνθρακα 3-DOM-rs.



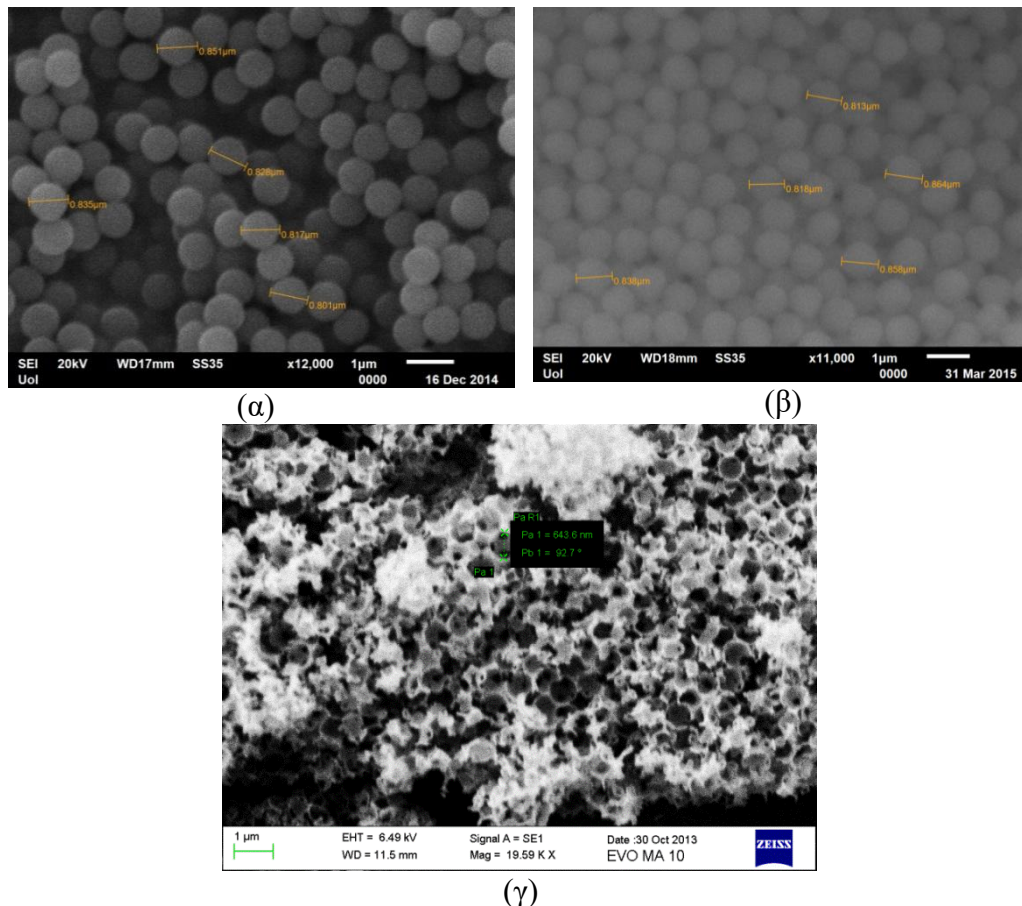
Εικόνα 4.17: Διαγράμματα DTA/TG% του 3-DOM-rs στον αέρα, μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου.

Στο διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του 3-DOM-rs, εμφανίζονται μια ασθενής έντασης ενδόθερμη κορυφή στους 32°C και μία ισχυρή έντασης εξώθερμη στους 509°C, που αντιστοιχούν η πρώτη στην απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό και η δεύτερη στην καύση του μακροπορώδους άνθρακα. Παρατηρώντας την καμπύλη της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους του υλικού, συμπεραίνεται ότι το ποσοστό της υγρασίας που είχε προσροφηθεί φυσικά στο υλικό ήταν ~4%. Μετά την καύση του υλικού το ποσοστό βάρους που απέμεινε είναι ~1%, γεγονός που αποδίδεται στην παραμένουσα πυριτία μετά την διαδικασία διάλυσης του εκμαγείου με υδροφθορικό οξύ.

4.3.1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 4.18 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τα δείγματα των σφαιρών πυριτίας καθώς και του τελικού μακροπορώδους υλικού 3-DOM-rs με διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Στην Εικόνα 4.18α το δείγμα φαίνεται να αποτελείται από παρομοίου μεγέθους σφαιρίδια διαμέτρου ~820nm. Στην Εικόνα 4.18β δείχνεται το δείγμα μετά τη διαδικασία σχηματισμού του δισκίου. Όπως φαίνεται, το δείγμα αποτελείται από στιβάδες σφαιριδίων με παρόμοια διάμετρο (~820nm). Στην Εικόνα 4.18γ παρουσιάζεται το δείγμα μετά την απομάκρυνση του εκμαγείου της πυριτίας. Παρατηρείται ο σχηματισμός σφαιρικών πόρων (διαμέτρου ~640nm), οι οποίοι δεν είναι καλά οργανωμένοι, ενώ πολλοί από αυτούς έχουν καλυφθεί από τοιχώματα που έχουν καταστραφεί κατά την εξαγωγή των σφαιριδίων της πυριτίας.

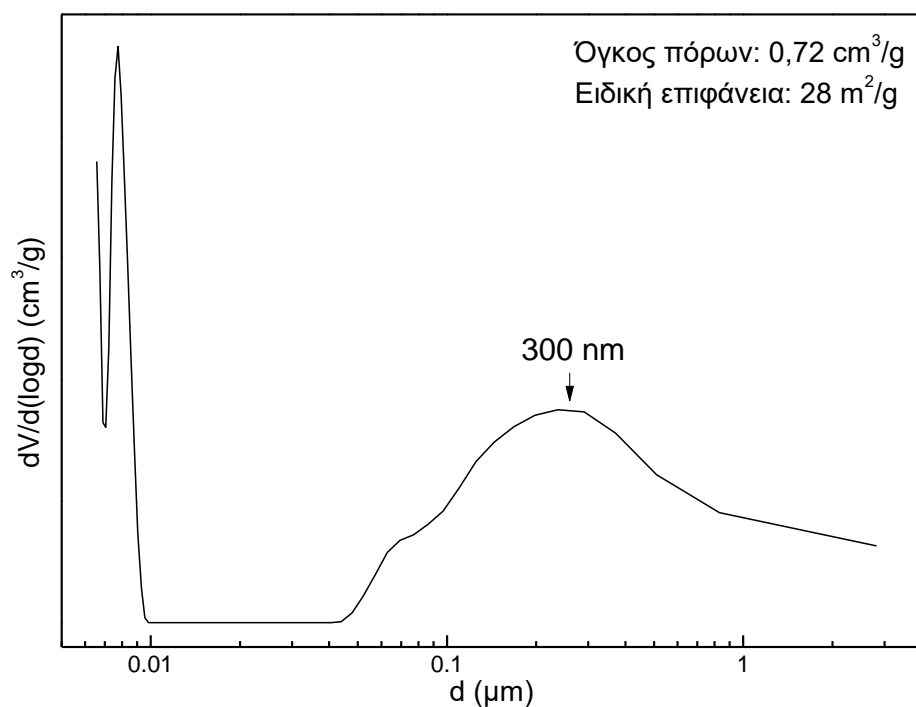


Εικόνα 4.18: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σφαιρών πυριτίας (πάνω σειρά) και του τελικού υλικού άνθρακα 3-DOM-rs (κάτω σειρά).

4.3.1.6 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Στην Εικόνα 4.19 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων του μακροπορώδους υλικού άνθρακα 3-DOM-rs όπως προέκυψε από την επεξεργασία των μετρήσεων ποροσιμετρίας υδραργύρου.

Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 4.19, το υλικό παρουσιάζει μια ευρεία κατανομή πόρων με μέγεθος στα 300nm καθώς και μια στενή κατανομή μεσοπόρων με μέγιστο στα 8nm. Ο όγκος των πόρων υπολογίστηκε στα $0,72\text{cm}^3/\text{g}$ και η ειδική επιφάνεια του υλικού, στα $28\text{m}^2/\text{g}$.



Εικόνα 4.19: Κατανομή του μεγέθους των πόρων του 3-DOM-rs.

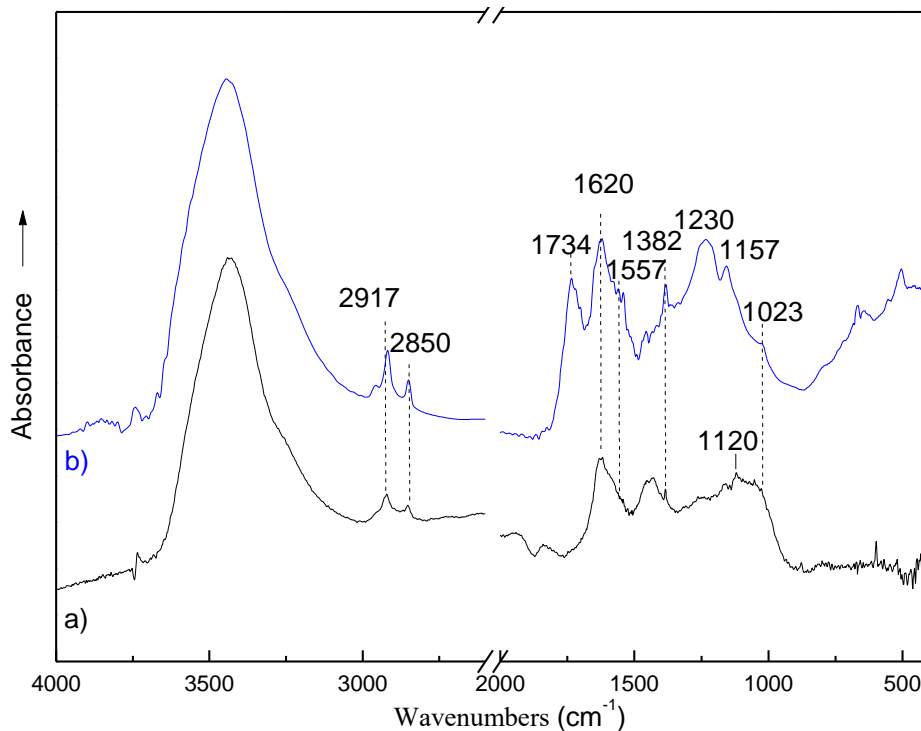
Από την ανάλυση των παραπάνω αποτελεσμάτων αλλά και τη μελέτη των φωτογραφιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, είναι φανερό ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν αποδίδει υλικό άνθρακα τύπου 3-DOM με στενή κατανομή πόρων και λοιπά επιθυμητά χαρακτηριστικά. Εναλλακτικά αναζητήθηκαν άλλες πηγές άνθρακα και διαφορετικές μέθοδοι σύνθεσης του υλικού 3-DOM. Επιλέχθηκε η χρήση μείγματος στέβιας-μαλτοδεξτρίνης 1:3 (stevia-maltodextrin) και φουρφουρυλικής αλκοόλης (furfuryl alcohol) ως πηγών άνθρακα. Τα αποτελέσματα και η ανάλυση τους παρουσιάζονται στα παρακάτω κεφάλαια. Στα υλικά που παρασκευάστηκαν δόθηκαν οι κωδικές ονομασίες 3-DOM-sm και 3-DOM-fa, αντίστοιχα.

4.3.2 Χαρακτηρισμός υλικών 3-DOM από φουρφουρυλική αλκοόλη και στέβια

4.3.2.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR)

Τα φάσματα των υλικών 3-DOM-sm και 3-DOM-fa παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.20 και είναι χαρακτηριστικά των ανθρακούχων υλικών. Τα δύο φάσματα εμφανίζουν ταινίες σε παρόμοιες συχνότητες αλλά έχουν και σημαντικές διαφορές που υποδηλώνουν διαφορετική χημεία επιφάνειας. Για παράδειγμα, κοινή είναι η χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στους 1620 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στις

δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C [228], όπως και οι ταινίες στους 2917 και 2850 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H. [249]

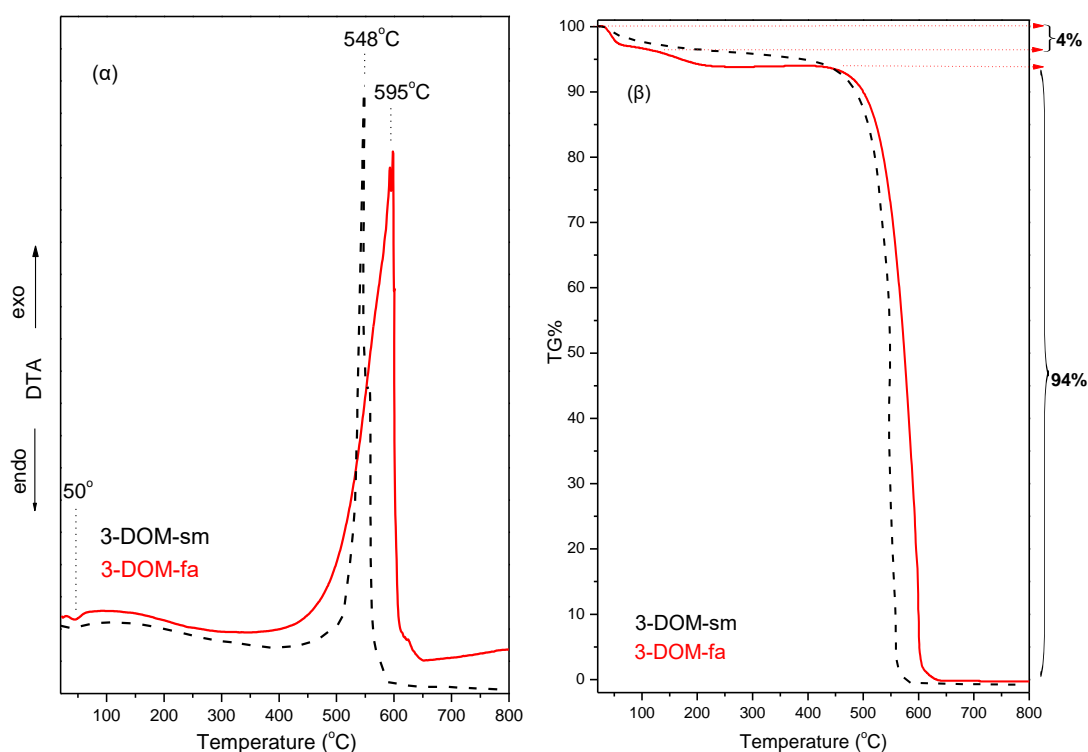


Εικόνα 4.20: Φάσματα απορρόφησης υπερώθρου των υλικών *a)* 3-DOM-sm και *b)* 3-DOM-fa.

Από την άλλη μεριά το φάσμα του 3-DOM-fa εμφανίζει επιπλέον μια σαφή χαρακτηριστική ταινία στους 1734 cm^{-1} . Αυτή η ταινία μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις των μονάδων COOH. [232] Είναι γνωστό ότι οι καρβονυλικές μονάδες ($-\text{COO}^-$), οι οποίες είναι αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες, εμφανίζουν απορροφήσεις στους 1557 και 1382 cm^{-1} (ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων). [233, 234] Αντίθετα η πρωτονιωμένη μορφή ($-\text{COOH}$) εμφανίζει μια ισχυρή κορυφή στους 1734 cm^{-1} . Παρατηρώντας τα φάσματα των 3-DOM διαπιστώνεται η παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων (πρωτονιωμένων ή μη) των οποίων η συγκέντρωση φαίνεται να είναι σημαντική μόνο στο υλικό 3-DOM-fa. Η ευρεία ταινία στους 1230 cm^{-1} , που επίσης παρουσιάζεται μόνο στο υλικό 3-DOM-fa, μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες αιθέρα/υδροξυλίων της γραφιτικής δομής του 3-DOM-fa. Η ταινία στους 1620 cm^{-1} και η ευρεία ταινία στην περιοχή συχνοτήτων από 3200 cm^{-1} έως 3600 cm^{-1} , οφείλονται αντίστοιχα, στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των μορίων νερού, που είτε έχουν προσροφηθεί φυσικά στα υλικά είτε στο KBr που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανής μήτρα για την παρασκευή των δισκίων.

4.3.2.2 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 4.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για τα υλικά 3-DOM, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα το μείγμα στέβιας-μαλτοδεξτρίνης και τη φουρφουρυλική αλκοόλη.



Εικόνα 4.21: Διαγράμματα (α) DTA και (β) TGA των υλικών 3-DOM-fa (συνεχής γραμμή) και 3-DOM-sm (διακεκομμένη γραμμή).

Τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υλικών 3-DOM, εμφανίζουν και τα δύο μια ενδόθερμη κορυφή στους 50°C, που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας από το υλικό. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες και τα δύο υλικά εμφανίζουν μια ισχυρή εντάσεως κορυφή που για το μεν δείγμα 3-DOM-sm παρουσιάζει μέγιστο στους 548°C ενώ για το δείγμα 3-DOM-fa στους 595°C, αντίστοιχα. Οι εξώθερμες αυτές αποδίδονται στην καύση του μακροπορώδους άνθρακα. Παρατηρώντας την καμπύλη της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους των υλικών, συμπεραίνεται ότι το ποσοστό της υγρασίας που είχε φυσικά προσροφηθεί στα υλικά ήταν ~4%, ενώ μετά την καύση των υλικών το βάρος τους μηδενίστηκε, υποδεικνύοντας την πλήρη καύση τους. Στην καμπύλη της φουρφουρυλικής αλκοόλης παρατηρείται επίσης μια μεταβολή του βάρους ~2% στην θερμοκρασία

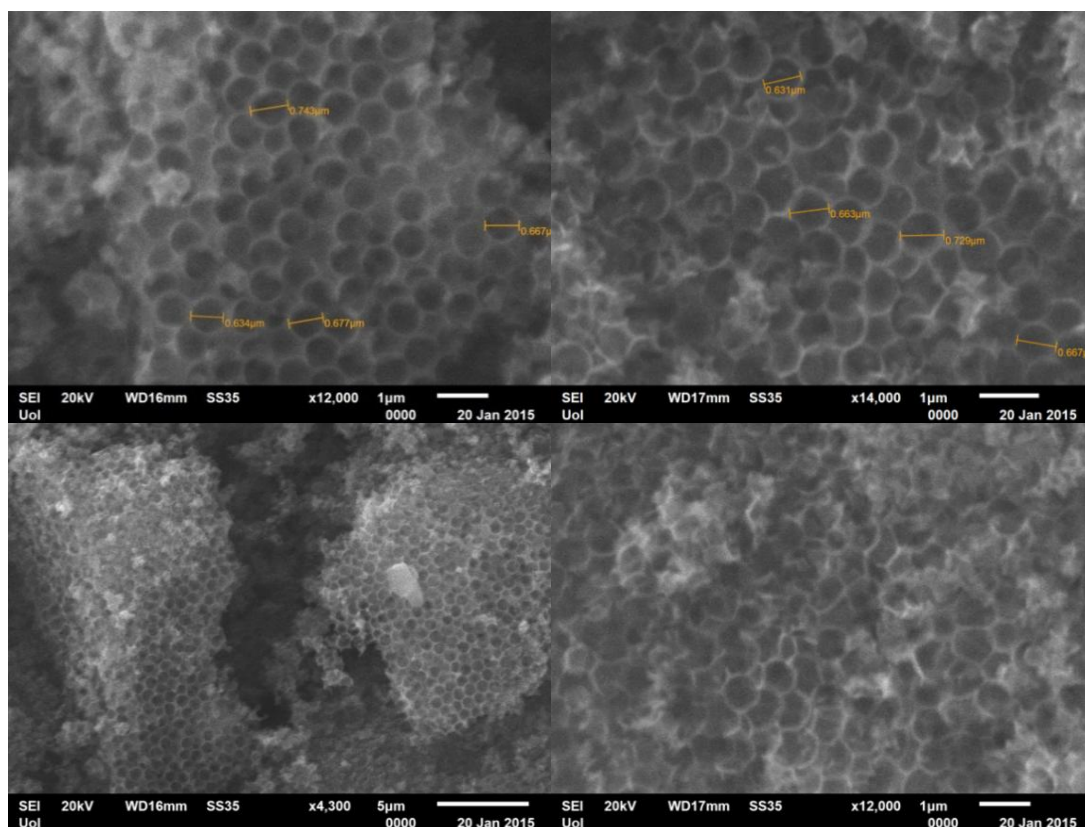
200°C περίπου. Η μεταβολή του βάρους που παρατηρείται στους 100-200°C αποδίδεται στην διάσπαση των καρβοξυλικών ομάδων. [250]

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας τα διαγράμματα των θερμικών αναλύσεων των υλικών 3-DOM (πηγές άνθρακα: φουρφουρυλική αλκοόλη, μείγμα στέβιας αλλά και τη ρητίνη πεύκου που χρησιμοποιήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο), διαπιστώνεται η καλύτερη θερμική σταθερότητα που παρουσιάζει το δείγμα 3-DOM-fa. Αμέσως μετά, είναι σταθερότερο θερμικά το υλικό 3-DOM-sm και ακολουθεί το υλικό 3-DOM-rs.

4.3.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 4.22 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τα δείγματα των τελικών μακροπορωδών υλικών 3-DOM έχοντας ως πηγή άνθρακα την φουρφουρυλική αλκοόλη και το μείγμα στέβιας/μαλτοδεξτρίνης με διαφορετικές μεγεθύνσεις. Οι σφαίρες πυριτίας που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ίδιες με αυτές που απεικονίζονται στις Εικόνες 4.18α και β.

Στην Εικόνα 4.22α (πάνω αριστερά) μεγέθυνσης x12.000 διακρίνονται οι σφαιρικοί πόροι του υλικού 3-DOM-fa που έχουν διάμετρο ~680nm. Στην Εικόνα 4.22β (κάτω αριστερά) με μεγέθυνση x4.300 διακρίνονται οι ομοιόμορφοι πόροι του υλικού σε μεγαλύτερη κλίμακα, οι οποίοι είναι καλά οργανωμένοι και σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο άνθρακα. Στην Εικόνα 4.22γ (πάνω δεξιά) με μεγέθυνση x14.000 διακρίνονται οι σφαιρικοί πόροι του υλικού 3-DOM-sm οι οποίοι έχουν παρόμοια διάμετρο ~680nm σε σχέση με το υλικό 3-DOM-fa. Στην Εικόνα 4.22δ (κάτω δεξιά) με μεγέθυνση x12.000 διακρίνονται οι πόροι του υλικού 3-DOM-sm να μην είναι και τόσο καλά σχηματισμένοι αλλά να εξακολουθούν να σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο άνθρακα.



Εικόνα 4.22: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών άνθρακα 3-DOM-fa (αριστερή στήλη) και 3-DOM-sm (δεξιά στήλη).

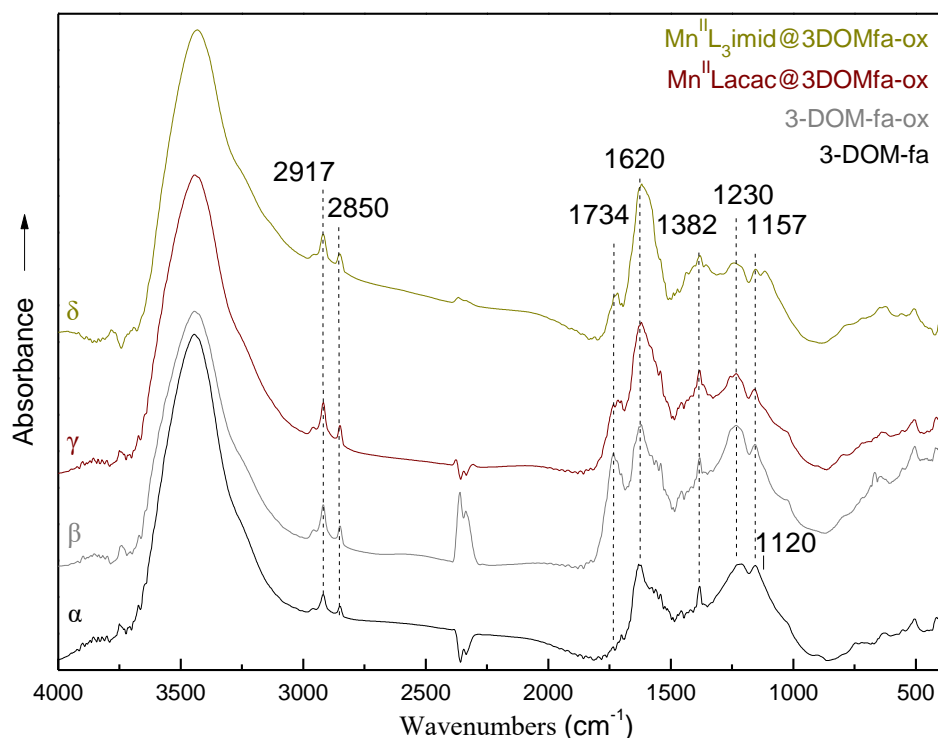
Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM των μακροπορωδών υλικών άνθρακα 3-DOM, δηλαδή από πηγές άνθρακα όπως, τη φουρφουρυλική αλκοόλη, μείγμα στέβιας αλλά και ρητίνη πεύκου (στο προηγούμενο κεφάλαιο), συμπεραίνουμε ότι την καλύτερη οργάνωση και την καλύτερα σχηματισμένη δομή δίνει η φουρφουρυλική αλκοόλη (3-DOM-fa). Συγκριτικά, τα αμέσως καλύτερα δομικά χαρακτηριστικά δίνει η στέβια (3-DOM-sm) και τα υποδεέστερα η ρητίνη πεύκου (3-DOM-rs). Για το σκοπό αυτό προτιμήθηκε η χρήση του 3-DOM υλικού με πηγή άνθρακα τη φουρφουρυλική αλκοόλη για τη διεξαγωγή πειραμάτων κατάλυσης. Η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών, πραγματοποιείται μέσω επιφανειακής χημικής τροποποίησης του υλικού 3-DOM-fa. Συγκεκριμένα, μεσοπορώδης άνθρακας χρησιμοποιείται ως μήτρα πάνω στην οποία αναπτύσσονται σύμπλοκα Mn που συνδέεται ομοιοπολικά στην επιφάνεια του 3-DOM-fa. Τα υβριδικά υλικά μελετούνται και αξιολογούνται ως καταλύτες οξειδωσης αλκενίων παρουσία H_2O_2 .

4.3.3 Καταλυτικά υβρίδια 3-DOM με σύμπλοκα μαγγανίου

4.3.3.1 Φάσματα μέσου υπερέθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 4.23 παρουσιάζονται τα φάσματα των υλικών 3-DOM-fa (α), το οξειδωμένο παράγωγο του 3-DOM-fa-ox (β) καθώς και τα υβρίδια με μεταλλο-υποκατεστημένα σύμπλοκα του μαγγανίου $Mn^{II}Lacac@3DOMfaox$ (γ) και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfaox$ (δ). Το φάσμα IR του υλικού 3-DOM-fa, είναι χαρακτηριστικό ανθρακούχου υλικού και αναλύθηκε στην παράγραφο 4.3.2.1. Το φάσμα IR του υλικού 3-DOM-fa-ox εμφανίζει δύο κύριες ταινίες, μια στους 1620 cm^{-1} και μία με κορυφή στους 1157 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C και C-H, αντίστοιχα, που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους. [228] Η ταινία στους 1230 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των μονάδων C-O. [229]

Το φάσμα του 3-DOM-fa-ox εμφανίζει μια ισχυρή ταινία στα 1734 cm^{-1} . Αυτή η ταινία μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις των COOH μονάδων. [232] Είναι γνωστό ότι οι καρβονυλικές μονάδες ($-COO^-$), οι οποίες είναι αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες, εμφανίζουν απορροφήσεις στους 1557 και 1382 cm^{-1} (ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων). [233, 234] Αντίθετα η πρωτονιωμένη μορφή ($-COOH$) εμφανίζει μια ισχυρή ταινία στους 1734 cm^{-1} . Παρατηρώντας τα φάσματα των 3-DOM διαπιστώνεται η παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων (πρωτονιωμένων ή μη) των οποίων η συγκέντρωση φαίνεται να είναι μεγαλύτερη στο υλικό 3-DOM-fa-ox. Η ευρεία ταινία στους 1230 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες αιθέρα/υδροξυλίων της γραφιτικής δομής του 3-DOM-fa-ox. Η ταινία στους 1620 cm^{-1} και η ευρεία ταινία στην περιοχή συχνοτήτων από 3200 cm^{-1} έως 3600 cm^{-1} , οφείλονται αντίστοιχα, στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των μορίων νερού, που είτε έχουν προσροφηθεί φυσικά στα υλικά είτε στο KBr που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανής μήτρα για την παρασκευή των δισκίων. Τέλος, η ασθενής έντασης ταινία στους 2917 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των ομάδων CH_3 . [249]



Εικόνα 4.23: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υλικών α) 3-DOM-fa β) 3-DOM-fa-ox, γ) $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και δ) $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$.

Όπως φαίνεται από το φάσμα του $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$, οι ασθενείς ταινίες που παρατηρούνται αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης της βάσης Schiff $C=N$ και του δεσμού $C=O$ του οργανικού υποκαταστάτη [Lacac]. [251] Συγκεκριμένα, η ταινία που αντιστοιχεί στο δεσμό $C=N$ υπάρχει στους 1669 cm^{-1} και η ταινία που αντιστοιχεί στο δεσμό $C=O$ βρίσκεται στους 1677 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές υποδεικνύουν ένταξη του μετάλλου στον υποκαταστάτη [Lacac].

Οι υπόλοιπες ταινίες εμφανίζονται στα ίδια μήκη κύματος με τις αντίστοιχες ταινίες του υλικού $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$. Η ταινία στους 1230 cm^{-1} οφείλεται στη συμβολή της δόνησης του δεσμού $C-O$ του υποκαταστάτη [Lacac], καθώς και στην δόνηση του δεσμού $Si-O-C$, λόγω της ακινητοποίησης του οργανοσιλανίου στις επιφανειακές καρβοξυλικές ομάδες του οξειδωμένου μακροπορώδους άνθρακα [3DOM-fa-ox]. Επίσης ο όμως στους 3246 cm^{-1} αντιστοιχεί στην παρουσία υδροξυλικών ομάδων $-OH$. Η δόνηση του δεσμού $C=C$ στους 1620 cm^{-1} αντιστοιχεί τόσο στους φαινολικούς δακτυλίους του οξειδωμένου μακροπορώδους άνθρακα [3DOM-fa-ox], όσο και στους δεσμούς $C=C$ του υποκαταστάτη [Lacac]. Οι δονήσεις που αντιστοιχούν στους 2917 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} , αποδίδονται στους δεσμούς $C-H$ του οξειδωμένου μακροπορώδους άνθρακα και του υποκαταστάτη [Lacac].

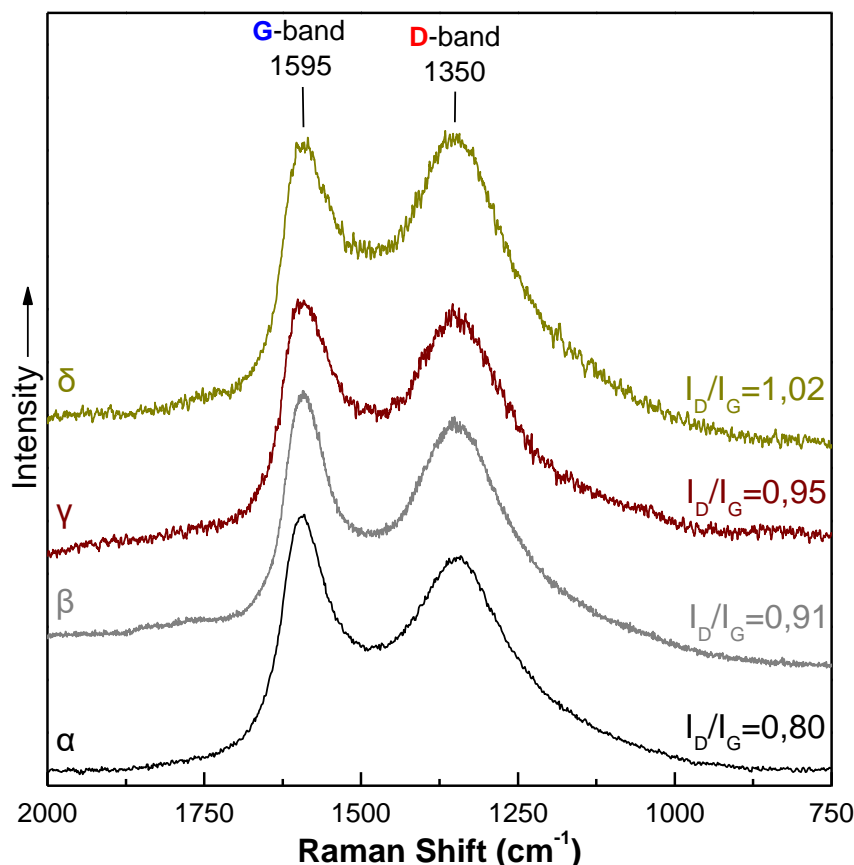
Στο φάσμα του $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$, η ταινία στους 1679 cm^{-1} αντιστοιχεί στο δεσμό $C=N$ και η ταινία στους 1541 cm^{-1} που αντιστοιχεί στο δεσμό $N-H$. [252] Η ταινία στους 1106 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $C-O$. Αυτές οι ασθενείς ταινίες που παρατηρούνται, αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης της βάσης Schiff $C=N$ και του δεσμού $N-H$ του οργανικού υποκαταστάτη [L_3imid]. [253]

Με την εφαρμογή της μεθόδου συμπλοκοποίησης (grafting), επιτυγχάνεται η σύνθεση των υποστηριγμένων συμπλόκων μαγγανίου μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης ενός οργανοσιλανίου στις επιφανειακές καρβοξυλικές ομάδες του οξειδωμένου μακροπορώδους άνθρακα. Το μέταλλο εντάσσεται, όπως διαπιστώθηκε, στα άτομα αζώτου των βάσεων Schiff ($C=N$), καθώς και στα άτομα οξυγόνου των δεσμών $C=O$ του οργανικού υποκαταστάτη για το σύμπλοκο $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$. Τέλος, για το σύμπλοκο $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ το μαγγάνιο εντάσσεται στα άτομα του αζώτου του αμινικού δεσμού της βάσης Schiff ($C=N$) καθώς και στους ιμιδαζολικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη.

4.3.3.2 Φάσματα Raman

Τα γραφικά χαρακτηριστικά του υλικού 3-DOM-fa, του οξειδωμένου παράγωγου, καθώς και των καταλυτικών υβριδίων, μελετήθηκαν μέσω των φασμάτων Raman που παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.24. Παρατηρούνται οι ταινίες G και D, στις συχνότητες 1592 και 1350 cm^{-1} αντίστοιχα, για όλα τα δείγματα. Όπως αναλύθηκε προηγουμένως (παράγραφος 4.2.2) οι ταινίες αυτές χαρακτηρίζουν γραφικές δομές με ατέλειες στο πλέγμα τους.

Στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας του υλικού, παρατηρείται ότι η τιμή του λόγου αυξάνεται. Συγκεκριμένα, για το υλικό 3-DOM-fa-ox, το οποίο έχει υποστεί οξείδωση, η τιμή του λόγου I_D/I_G υπολογίζεται ίση με 0,91. Αυτό συμβαδίζει με την ανάπτυξη ομάδων $-OH$ στην επιφάνεια λόγω της οξείδωσης και τη δημιουργία ατελειών στην επιφάνεια του υλικού. Με την εισαγωγή του Mn η τιμή του λόγου αυτού αυξάνεται περαιτέρω στα δείγματα με οργανικούς υποκαταστάτες. Ο υπόψη λόγος για το Lacac και το L_3imid ισούται με 0,95 και 1,02, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές αντανakλούν περαιτέρω ανάπτυξη ατελειών στην επιφάνεια του υλικού λόγω της υποστήριξης του μετάλλου.

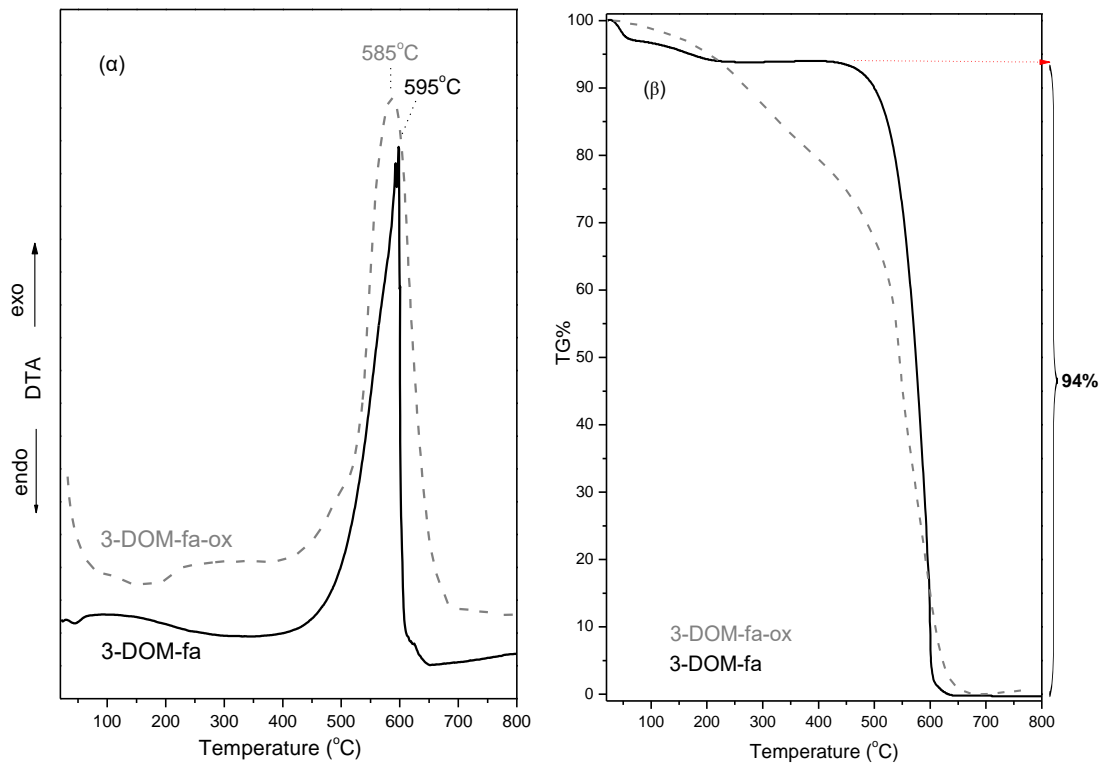


Εικόνα 4.24: Φάσματα Raman των υλικών α) 3-DOM-fa β) 3-DOM-fa-ox, γ) Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox και δ) Mn^{II}L₃imid@3DOMfa-ox.

4.3.3.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 4.25 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για το υλικό άνθρακα 3-DOM-fa και το οξειδωμένο υλικό 3-DOM-fa-ox.

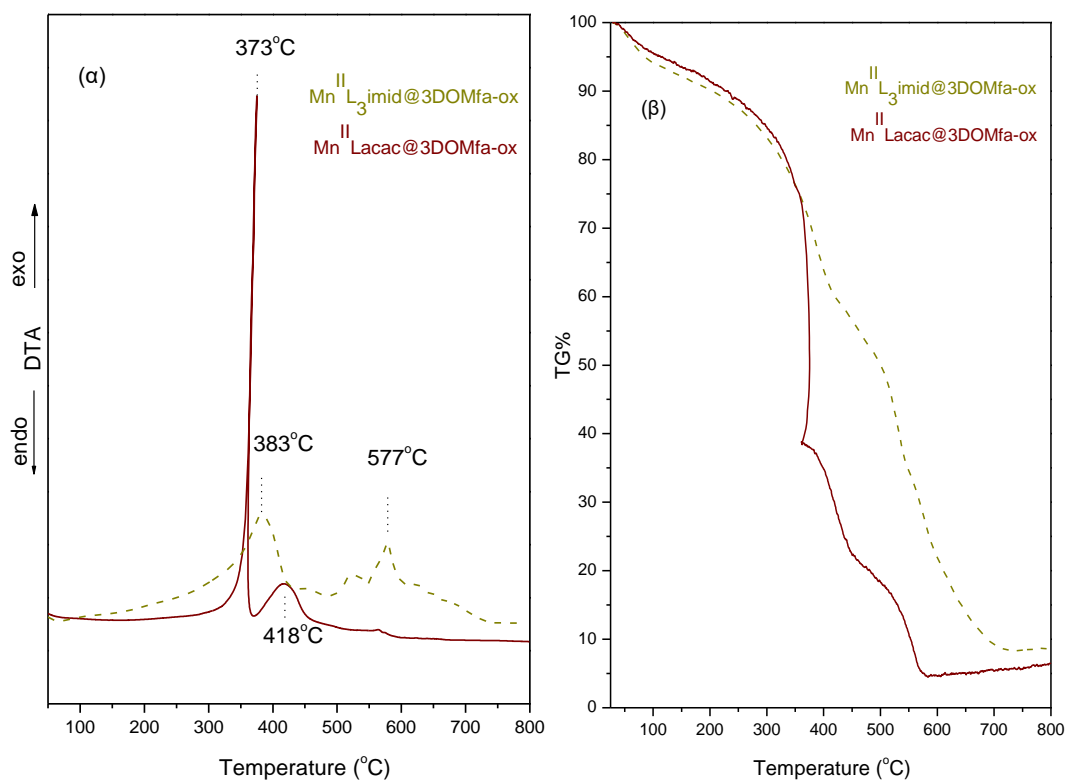
Στα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του υλικού 3-DOM-fa και του οξειδωμένου παραγώγου 3-DOM-fa-ox (Εικόνα 4.25α), παρατηρούνται εξώθερμες κορυφές στους 595°C (3-DOM-fa) και στους 585°C (3-DOM-fa-ox). Οι κορυφές αυτές οφείλονται στην καύση της μήτρας του μεσοπορώδους άνθρακα. Παρατηρείται ότι το υπόλειμμα μετά την ολοκλήρωση της καύσεως είναι αμελητέο. Στην καμπύλη απώλειας βάρους για το οξειδωμένο υλικό, παρατηρείται επίσης μια μεταβολή του βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών 156-380°C. Η μεταβολή αυτή του βάρους οφείλεται στη διάσπαση των καρβοξυλικών ομάδων που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του υλικού. [250]



Εικόνα 4.25: Διαγράμματα DTA (α) και TGA (β) των υλικών 3-DOM-fa (συνεχής γραμμή) και 3-DOM-fa-ox (διακεκομμένη γραμμή).

Στην Εικόνα 4.26 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για τα καταλυτικά υβρίδια $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ και $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$.

Στις καμπύλες της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους του $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ (μπορντό καμπύλη) και του $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$ (λαδί) παρατηρείται σταδιακή απώλεια μάζας, που οφείλεται στην αποσύνθεση των υλικών. Το ολικό ποσοστό απώλειας μάζας για το υποστηριγμένο σύμπλοκο $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ είναι 93,4%, ενώ για το σύμπλοκο $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$ ισούται με 91%. Η απώλεια βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών από 90-380°C αντιστοιχεί στον οργανικό υποκαταστάτη [Lacac] και το οργανικό μέρος του οργανοσιλανίου. Στο διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρατηρούνται επίσης μία εξώθερμη μεταβολή στη θερμοκρασία 418°C, που οφείλεται στην καύση του υλικού υποστήριξης.

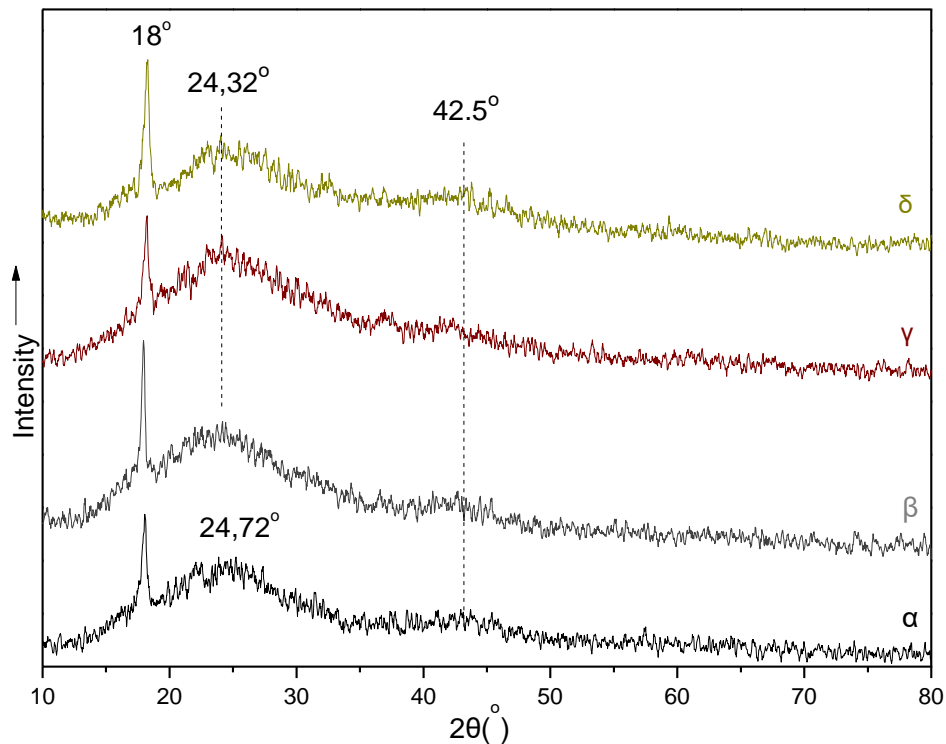


Εικόνα 4.26: Διαγράμματα DTA (α) και TGA (β) των υβριδίων $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ (συνεχής γραμμή) και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ (διακεκομμένη γραμμή).

Η απώλεια βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών από 90-432°C αντιστοιχεί στον οργανικό υποκαταστάτη [L₃imid] και το οργανικό μέρος του οργανοσιλανίου. Στο διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρατηρούνται επίσης μία εξώθερμη μεταβολή στη θερμοκρασία 577°C, που οφείλεται στην καύση του υλικού υποστήριξης.

4.3.3.4 Περίθλαση ακτίνων-X

Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X του υλικού 3-DOM-fa (Εικόνα 4.27), του οξειδωμένου παραγώγου του καθώς και τα καταλυτικά υβρίδια (με οργανικούς υποκαταστάτες Lacac και L₃imid), είναι χαρακτηριστικά των υλικών που αποτελούνται από άνθρακα με γραφιτική δομή μερικώς άμορφη. Οι ευρείες κορυφές με κέντρο στις ~24,5° και 42,5° αντιστοιχούν στις (002) και (100) ανακλάσεις της δομής του γραφίτη. Όσο πιο οξεία και μετατοπισμένη προς τις 26° είναι η 002 ανάκλαση, τόσο λιγότερο άμορφη είναι η γραφιτική δομή. Έτσι, αποδεικνύεται ο μερικός σχηματισμός άμορφου άνθρακα με τυρβοστατική διάταξη γραφιτικών φύλλων.

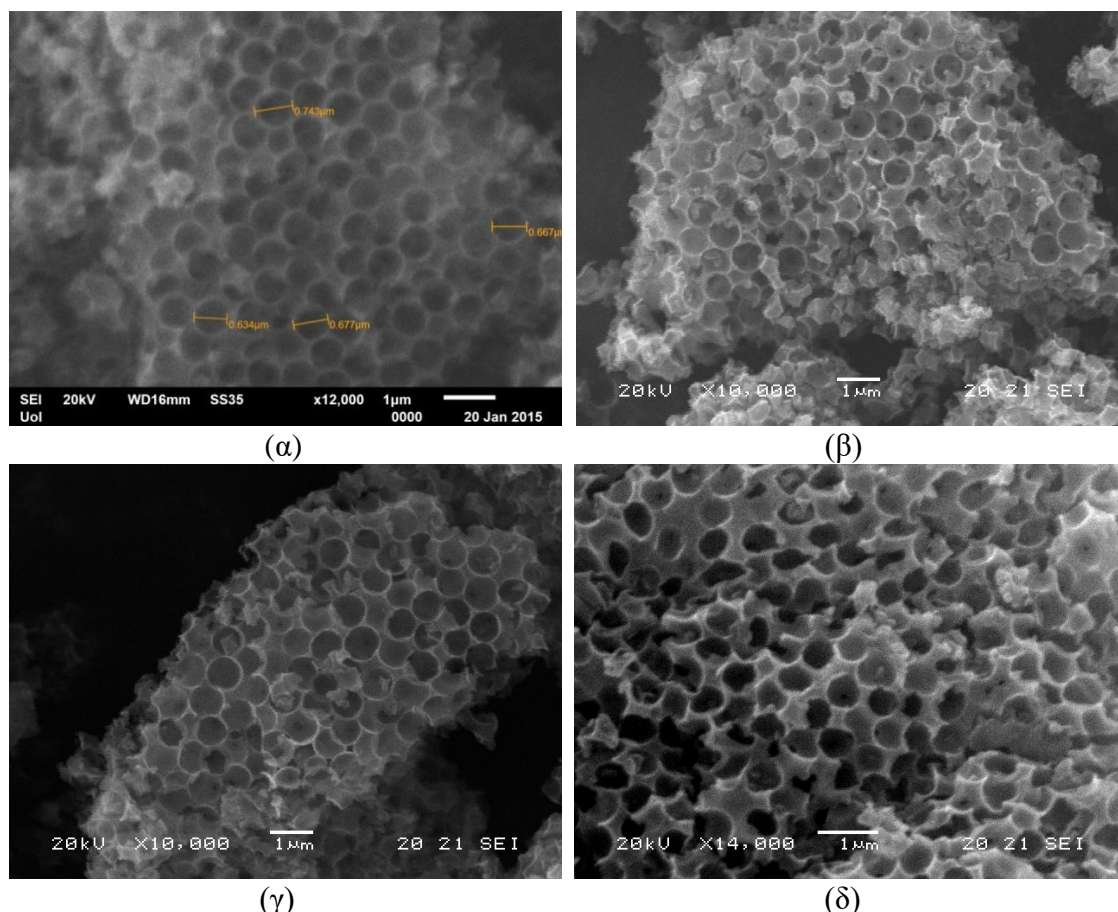


Εικόνα 4.27: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες των υλικών άνθρακα α) 3-DOM-fa, β) 3-DOM-fa-ox, γ) $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και δ) $Mn^{II}L_{3imid}@3DOMfa-ox$.

Διακρίνεται ότι η κορυφή της ανάκλασης (002) στις $24,32^\circ$ για το οξειδωμένο παράγωγο 3-DOM-fa-ox παραμένει σε παρόμοια γωνία και για τα καταλυτικά υβρίδια. Επίσης, από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ, παρατηρείται και μια κορυφή στις 18° . Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε σχηματισμένες δομές C_{70} (JCPDS 048-1449). [254]

4.3.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 4.28 παρουσιάζονται οι εικόνες που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για τα δείγματα του υλικού 3-DOM-fa, του οξειδωμένου παραγώγου του 3-DOM-fa-ox καθώς και τα δύο καταλυτικά υβρίδια. Οι σφαίρες πυριτίας που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ίδιες με αυτές που απεικονίζονται στις Εικόνες 4.18α και β.



Εικόνα 4.28: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών άνθρακα (α) 3-DOM-fa, (β) 3-DOM-fa-ox, (γ) $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και (δ) $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$.

Όλες οι Εικόνες είναι σε παρόμοια μεγέθυνση (x10.000-x14.000). Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM των υλικών άνθρακα, βλέπουμε ότι όλα τα δείγματα διατηρούν την ίδια δομή σε όλες τις φάσεις της οξείδωσης και της σύνθεσης των υβριδίων. Έτσι, οι σφαιρικοί πόροι των υλικών διατηρούνται, με παρόμοια διάμετρο ~680nm και δεν έχει καταστραφεί το σχήμα τους από την οξείδωση. Οι πόροι αυτοί είναι αρκετά μεγάλης διαμέτρου και δεν είναι δυνατόν να φράξουν από τους οργανικούς υποκαταστάτες και το οργανοσιλάνιο. Επίσης, δεν παρατηρούνται συσσωματώματα λόγω της συμπλοκοποίησης και οι τιμές όγκου πόρων και ειδικής επιφάνειας παραμένουν οι αυτές.

4.3.4 Έλεγχος της απόδοσης αντιδράσεων εποξειδωσης αλκενίων καταλυόμενων από τα υβρίδια

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την καταλυτική εποξειδωση αλκενίων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτες τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$.

Τα καταλυτικά αποτελέσματα για τα διαφορετικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Εποξείδωση αλκενίων που καταλύονται από τα υποστηριγμένα σύμπλοκα $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ [καταλύτης: H_2O_2 ; υπόστρωμα: $CH_3COONH_4 = 1:2000:1000:1000$ (μmol)] και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ [καταλύτης: H_2O_2 ; υπόστρωμα: $CH_3COONH_4 = 1:2000:1000:2000$ (μmol)].

Υπόστρωμα	Προϊόντα	Απόδοση (%)	
		$Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox^a$	$Mn^{II}-L_3imid@3DOMfa-ox^b$
Κυκλοεξένιο ^γ	cis-εποξείδιο	52.2	43.4
	2-κυκλοξενόλη	7	7.7
	2-κυκλοξενόνη	9.1	7.8
Κυκλοοκτένιο ^γ	cis-εποξείδιο	56.8	57.1
	1-εξένιο ^γ	9	7.8
Κυκλοπεντένιο ^γ	Εποξείδιο	52.1	53.2
	Κετόνη		4.8
trans-β-μεθυλστυρένιο ^δ	trans-εποξείδιο	38.4	34.4
1-μεθυλ-κυκλοεξένιο ^γ	Εποξείδιο	59	43.6
	Αλκοόλη	7.8	7.7
	Κετόνη	2	2.1
Στυρένιο ^δ	Εποξείδιο	27.5	25.1
	Εποξείδιο	78 (47.9/30.1)	72.3 (46.3/26.0)
Λιμονένιο ^γ	Αλκοόλη	12.5	14
	Κετόνη	3.4	2.8
	Εποξείδιο	35.3	41.5
α-πινένιο ^γ	Αλκοόλη	4.5	0.7
	Κετόνη	1.8	6.3

^a Συνθήκες: [καταλύτης: H_2O_2 ; υπόστρωμα: $CH_3COONH_4 = 1:2000:1000:1000$ (μmol)] σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

^b Συνθήκες: [καταλύτης: H_2O_2 ; υπόστρωμα: $CH_3COONH_4 = 1:2000:1000:2000$ (μmol)] σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

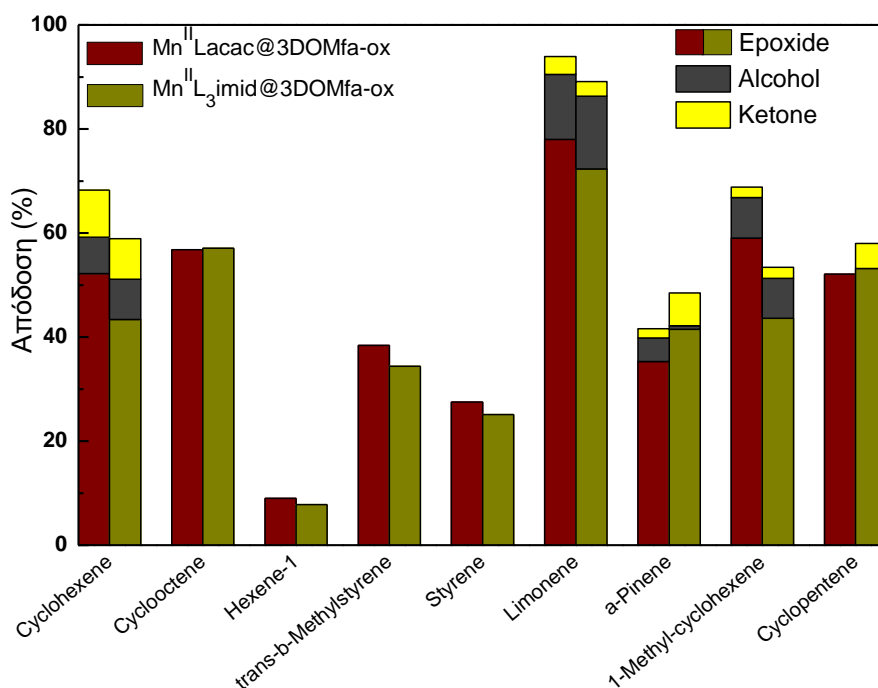
^γ Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση ακετοφαινόνης ως εσωτερικό πρότυπο.

^δ Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση βρωμοβενζολίου ως εσωτερικό πρότυπο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5 και του συγκριτικού ιστογράμματος (Εικόνα 4.29) η οξείδωση αλκενίων οδηγεί στις περισσότερες περιπτώσεις σε υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα ως προς τον σχηματισμό του αντίστοιχου εποξειδίου με χρήση του H_2O_2 ως οξειδωτικού μέσου. Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση του κυκλοοκτενίου από τους καταλύτες $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ παρέχει cis-εποξείδιο με 100% εκλεκτικότητα και απόδοση 56,8% και 57,1% αντίστοιχα. Στην περίπτωση οξείδωσης του trans-β-μεθυλστυρενίου και του στυρενίου τα ποσοστά απόδοσης

σηματισμού των αντίστοιχων εποξειδίων είναι 38,4% – 34,4% και 27,5% – 25,1% αντίστοιχα με εκλεκτικότητα 100%. Ομοίως το 1-εξένιο παρουσιάζει εκλεκτικότητα 100% ως προς τον σχηματισμό του εποξειδίου του και για τους δύο παραπάνω καταλύτες. Εμφανίζουν χαμηλές αποδόσεις της τάξης του 9,0% και 7,8% καθώς είναι ένα φτωχό υπόστρωμα λόγω της μικρής ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διπλού δεσμού.

Στην περίπτωση οξείδωσης του κυκλοεξενίου αλλά και του λιμονενίου το συνολικό ποσοστό απόδοσης με τον καταλύτη $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ φτάνει το 68,3% - 93,9%, ενώ με τον καταλύτη $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$ η συνολική απόδοση είναι της τάξης του 58,9% – 89,1%, αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, κατά την εποξείδωση του κυκλοεξενίου από τους δύο καταλύτες ανιχνεύονται ταυτόχρονα προϊόντα αλλυλικής οξείδωσης όπως 2-κυκλοεξεν-1-όλη (7% – 7,7%) και 2-κυκλοεξεν-1-όνη (9,1% – 7,8%). Τέλος, τα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν κατά την οξείδωση λιμονενίου είναι τα εποξείδια -cis και -trans από την εποξείδωση του διπλού δεσμού της θέσης 1,2 σε ποσοστό 47,9% – 30,1% με τον $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ και 46,3% – 26,0% με τον $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$, αντίστοιχα. Ακόμη ανιχνεύτηκε παράγωγο κυκλοεξεν-1-όλης σε ποσοστό 12,5% και 14% αντίστοιχα, η οποία προέρχεται από αλλυλική οξείδωση του δακτυλίου του λιμονενίου. Κατά την εποξείδωση του απινενίου το ποσοστό του εποξειδίου ήταν 35,3% – 41,5% ενώ ανιχνεύτηκαν και μικρές ποσότητες αλκοόλης (4,5%–0,7%) και κετόνης (1,8% – 6,3%). Για το 1-μεθυλ-κυκλοεξένιο ο καταλύτης $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ παρουσίασε μεγαλύτερο ποσοστό απόδοσης του αντίστοιχου εποξειδίου (59%). Τέλος, ο καταλύτης $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Lacac}@3\text{DOMfa-ox}$ κατά την εποξείδωση του κυκλοπεντενίου παρουσίασε 100% εκλεκτικότητα με συνολική απόδοση 52,1% ενώ με τον καταλύτη $\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_3\text{imid}@3\text{DOMfa-ox}$ ανιχνεύτηκαν ταυτόχρονα προϊόντα αλλυλικής οξείδωσης.



Εικόνα 4.29: Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης της οξείδωσης αλκενίων από τους ετερογενείς καταλύτες $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ παρουσία H_2O_2 . Συνθήκες όμοιες με εκείνες του Πίνακα 4.5.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5 αλλά και του συγκριτικού ιστογράμματος της Εικόνας 4.29, παρατηρείται αρχικά ότι και οι δύο ετερογενείς καταλύτες ($Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$) εμφανίζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα στην οξείδωση αλκενίων με χρήση H_2O_2 ως οξειδωτικού. Σε όλα τα υποστρώματα τα ποσοστά οξείδωσης είναι αρκετά υψηλά. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του κυκλοεξενίου, κυκλοοκτενίου και λιμονενίου το ποσοστό εποξειδωσης κυμαίνεται μεταξύ 56,8% – 93,9%. Αυτό αποδεικνύει ότι υπάρχει μια προτίμηση των καταλυτών, όπως αναμενόταν, προς τις πλουσιότερες ηλεκτρονιακά κυκλικές ενώσεις των αλκενίων.

4.3.5 Ανακύκλωση των ετερογενών καταλυτών $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανακύκλωσης των υποστηριγμένων καταλυτών Mn^{II} σε μακροπορώδους δομής υλικά άνθρακα με τη χρήση του κυκλοοκτενίου ως υπόστρωμα. Έχοντας ολοκληρωθεί οι καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου οι δύο καταλύτες αρχικά απομονώνονται με φυγοκέντριση από το διάλυμα της αντίδρασης και στη συνέχεια υφίστανται πλύσεις τουλάχιστον 3 φορές με μεθανόλη. Ακολουθεί ξήρανση αυτών υπό κενό για 30 λεπτά σε θερμοκρασία

40°C και επαναχρησιμοποιούνται για την οξείδωση νέας ποσότητας κυκλοοκτενίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές και τα καταλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται είναι: $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ [καταλύτης: H_2O_2 : υπόστρωμα: CH_3COONH_4 =1:2000:1000:1000 (μmol)] και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ [καταλύτης: H_2O_2 : υπόστρωμα: CH_3COONH_4 =1:2000:1000:2000 (μmol)].

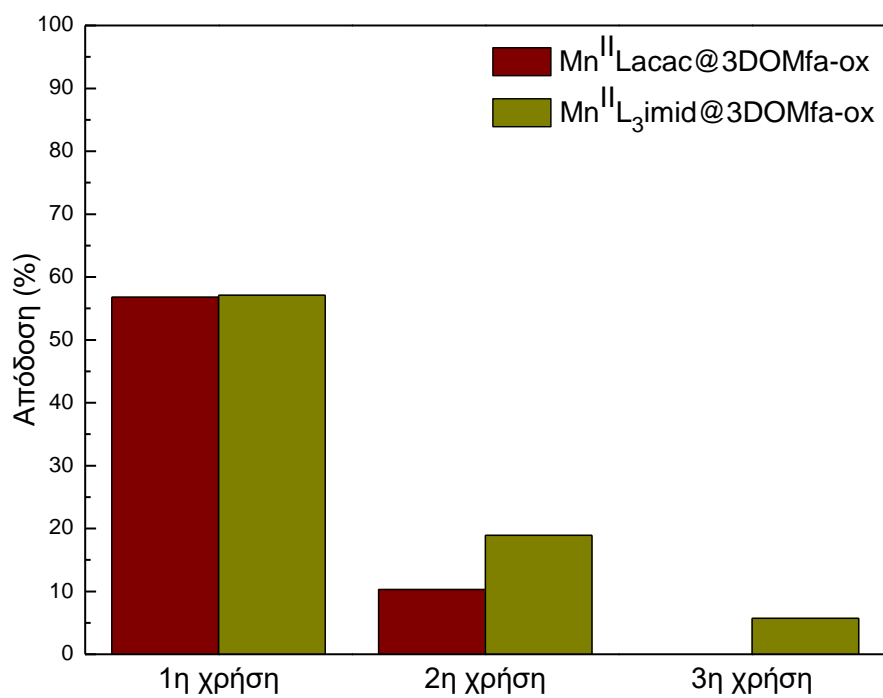
Πίνακας 4.6: Απόδοση (%) των ανακυκλωμένων καταλυτών $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$.

Αριθμός ανακυκλώσεων	Απόδοση (%)	
	$Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox^a$	$Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox^b$
1	56,8	57,1
2	10,3	18,9
3	-	5,7

^a Συνθήκες: [καταλύτης: H_2O_2 : υπόστρωμα: CH_3COONH_4 =1:2000:1000:1000 (μmol)] σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

^b Συνθήκες: [καταλύτης: H_2O_2 : υπόστρωμα: CH_3COONH_4 =1:2000:1000:2000 (μmol)]σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση προϊόντων έγινε με GC-MS και σύγκριση με πρότυπα δείγματα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.6 παρατηρείται ότι οι ετερογενής καταλύτες $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ και $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ χρησιμοποιούνται συνολικά 1 και 2 φορές, αντίστοιχα. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση του ετερογενούς καταλύτη $Mn^{II}Lacac@3DOMfa-ox$ μετά την πρώτη χρήση η δραστηκότητα του μειώνεται με τελική απόδοση 10,3%. Αντίθετα, ο ετερογενής καταλύτης $Mn^{II}L_3imid@3DOMfa-ox$ μετά την δεύτερη χρήση παρουσιάζει απόδοση 18,9% ενώ μετά την τρίτη χρήση η συνολική του απόδοση μειώνεται στο 5,7%, γεγονός που αποδεικνύει επίσης την απενεργοποίησή του. Οι αποδόσεις αυτές αποδίδονται και γραφικά στην Εικόνα 4.30.



Εικόνα 4.30: Απόδοση ανακύκλωσης των καταλυτών Mn^{II}-Lacac@3DOMfa-ox και Mn^{II}-L₃imid@3DOMfa-ox σε αντιδράσεις οξείδωσης του κυκλοοκτενίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

“Μεσοπορώδη υλικά με μη-οργανωμένη διάταξη πόρων”

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετώνται αρχικά η δομή και τα πορώδη χαρακτηριστικά υβριδικών μαγνητικών υλικών άνθρακα που αναπτύχθηκαν με μήτρα / υπόστρωμα μεσοπορώδη άνθρακα τύπου Starbon (MC-Starbon) και μαγνητικά νανοσωματίδια από οξειδία του σιδήρου. Η ανάπτυξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του άνθρακα Starbon, πραγματοποιήθηκε in-situ στο στάδιο παρασκευής του υβριδικού υλικού και μελετήθηκε με φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου (FT-IR), μ-Raman, περίθλαση ακτίνων-X και τεχνικές θερμικής ανάλυσης (DTA/TGA). Οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού προσδιορίστηκαν με μαγνητικές μετρήσεις (SQUID).

Στη συνέχεια του Κεφαλαίου, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν, από τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του μεσοπορώδους άνθρακα (MC-Konjac) που παρασκευάστηκε επίσης από βιομάζα, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση τη γλυκομαννάνη (konjac). Η σύνθεση του υλικού αυτού περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος (Παράγραφος 3.4.2). Η σύνθεση καθώς και η in-situ ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του μεσοπορώδους άνθρακα MC-Konjac, περιγράφεται επίσης στην ίδια παράγραφο (MC-Konjac@m). Η χημεία της επιφάνειας των υλικών μελετάται με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου με βάση την κατανομή των ενεργών ομάδων. Με φασματοσκοπία Raman και περίθλαση ακτίνων-X, μελετώνται τα γραφίτικα χαρακτηριστικά του μεσοπορώδους άνθρακα αλλά και το είδος των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Πληροφορίες για το πορώδες των υλικών, λαμβάνονται με ανάλυση των ισοθέμων προσρόφησης-εκρόφησης N₂. Πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα των υλικών, λαμβάνονται με μετρήσεις θερμικής ανάλυσης DTA/TGA. Η δομή των υλικών, πριν και μετά την ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, μελετήθηκαν με την τεχνική ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας διέλευσης (TEM). Ημιοσοτική ανάλυση του υβριδίου πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS). Τέλος, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά του υβριδίου επιβεβαιώνονται με μετρήσεις Mössbauer ⁵⁷Fe.

5.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΑΝΘΡΑΚΑ “STARBON”

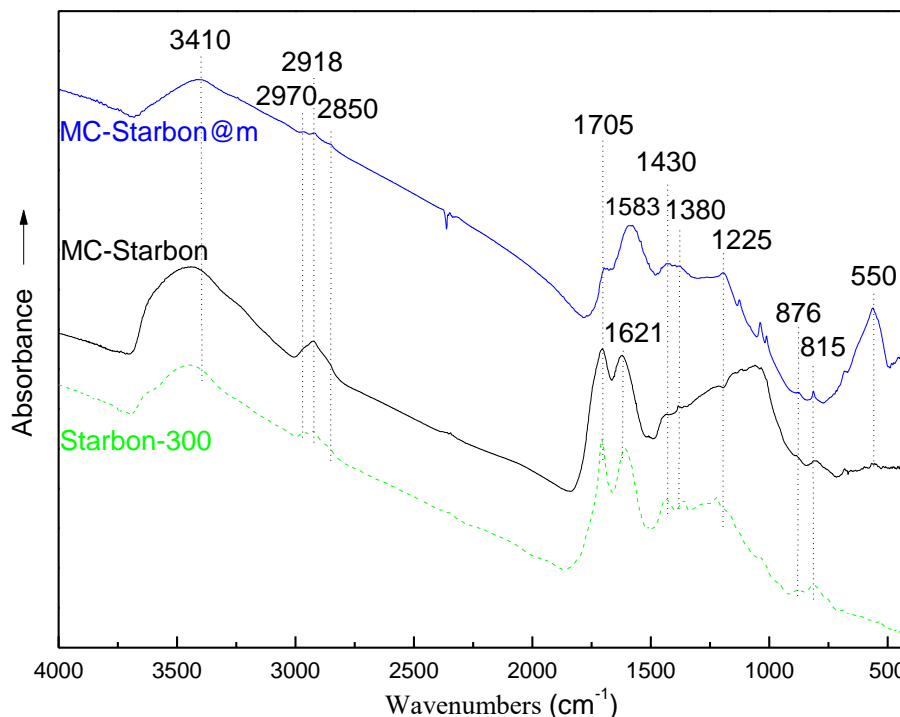
5.2.1 Φάσματα μέσου υπερύθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 5.1 δείχνεται το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του υλικού MC-Starbon@m που προέκυψε μετά τη διαδικασία της in-situ ανάπτυξης νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, στην επιφάνεια του υλικού MC-Starbon. Στην ίδια Εικόνα δείχνεται επίσης το φάσμα του αρχικού υλικού MC-Starbon και το ανάλογο εμπορικό υλικό Starbon-300 της εταιρείας Aldrich.

Στα φάσματα των ανθρακούχων υλικών τύπου Starbon εμφανίζονται χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης, με ισχυρότερες αυτές στους 1621 cm^{-1} και 1705 cm^{-1} . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η πρώτη ταινία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C που βρίσκονται σε αρωματικούς δακτυλίους, ενώ η δεύτερη ταινία απορρόφησης αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των –COOH καρβοξυλίων. [55, 249, 255-261] Η ταινία στους $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ομάδων COO^- (αποπρωτονιωμένα COOH) ενώ η ταινία στους 1225 cm^{-1} οφείλεται στην ασύμμετρη έκταση των –C-C-C γεφυρών στις κετονικές ομάδες και/ή στις δονήσεις παραμόρφωσης των O-H στις όξινες καρβοξυλικές ομάδες. Η ταινία στους 1430 cm^{-1} αποδίδεται στη συμμετρική έκταση των –COO καρβονυλίων. Οι ταινίες στους $750, 815$ και 876 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις κάμψης των ομάδων C-H (σείσης ή αιώρησης) αρωματικών δακτυλίων [55, 262], ενώ οι ασθενής έντασης ταινίες στους 2918 και 2970 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των ομάδων CH_3 και CH_2 . [249]

Το φάσμα του υβριδίου MC-Starbon@m παρουσιάζει τις σημαντικότερες διαφορές με αυτά των μητρών Starbon στις περιοχές συχνοτήτων $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ και $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων παρατηρείται μια σημαντική μείωση της απορρόφησης στους $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$, ενδεικτική της ελάττωσης των μονάδων COOH και μια μετατόπιση του μεγίστου από τους $\sim 1621\text{ cm}^{-1}$ με παράλληλη διεύρυνση του εύρους της κορυφής στις χαμηλές συχνότητες. Η μείωση των καρβοξυλικών ομάδων δικαιολογείται λόγω της παρουσίας κατιόντων σιδήρου, καθώς στο στάδιο του εμποτισμού του Starbon με διάλυμα νιτρικού σιδήρου, δημιουργούνται δεσμοί COO-Fe^{3+} αντικαθιστώντας σημαντικό αριθμό κατιόντων υδρογόνου H^+ . Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων στο τελικό στάδιο της θερμικής

επεξεργασίας οδηγεί επίσης σε σχηματισμό ομάδων καρβονυλίων COO^- , όπως δείχνει η διεύρυνση της ταινίας από 1620 προς 1583 cm^{-1} (μέγιστο ώμου που μπορεί να αποδοθεί σε ασύμμετρες δονήσεις των COO^-).



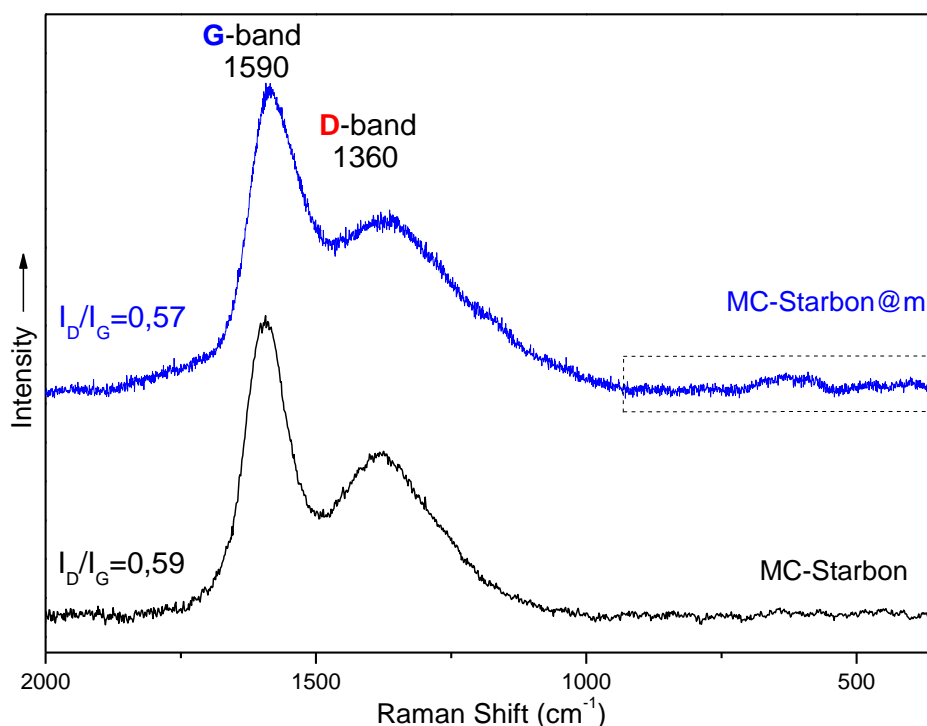
Εικόνα 5.1: Φάσματα απορρόφησης υπερόυθρου των υλικών α) Starbon-300, β) MC-Starbon και γ) MC-Starbon@m.

Επιπρόσθετα, δεν υπάρχουν άλλες σημαντικές αλλαγές στο φάσμα του υβριδικού υλικού γεγονός που υποδηλώνει ότι τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά του ανθρακικού σκελετού παραμένουν παρόμοια. Παράλληλα, παρατηρείται η ανάπτυξη μιας ισχυρής απορρόφησης με μέγιστο στους $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών Fe-O των τετραεδρικών μονάδων των σωματιδίων του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ή σε ανάλογες δονήσεις μιας ατελούς φάσης σπινελίου του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [263, 264], από τα μαγνητικά νανοσωματίδια που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης.

5.2.2 Φάσματα Raman

Τα φάσματα Raman του αρχικού υλικού MC-Starbon καθώς και του μαγνητικού υβριδίου MC-Starbon@m παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.2. Και τα δύο φάσματα είναι παρόμοια και παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές ταινίες των ανθρακούχων υλικών στους 1590 cm^{-1} και 1360 cm^{-1} . Η ταυτόχρονη παρουσία των ταινιών G και D αντίστοιχα, χαρακτηρίζουν γραφιτικές δομές με ατέλειες στο πλέγμα τους. Η ταινία G

η οποία αντιστοιχεί στις E_{2g} δονήσεις έκτασης του γραφίτη, γίνεται πιο ευρεία μετά την ανάπτυξη των μαγνητικών σωματιδίων, ενώ ο λόγος των σχετικών εντάσεων των δύο ταινιών (I_D/I_G) παραμένει σταθερός ή μειώνεται ελαφρώς από 0,59 (MC-Starbon) σε 0,57 (MC-Starbon@m). Η διατήρηση της τιμής του λόγου αυτού δείχνει την μη αλλαγή των γραφιτικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Επιπρόσθετα, αν θεωρήσουμε αξιόπιστη τη μικρή παρατηρούμενη μείωση της τιμής του λόγου, αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, στην επιφάνεια του υβριδίου λόγω της αναγωγικής αντίδρασης σχηματισμού των μαγνητικών οξειδίων.



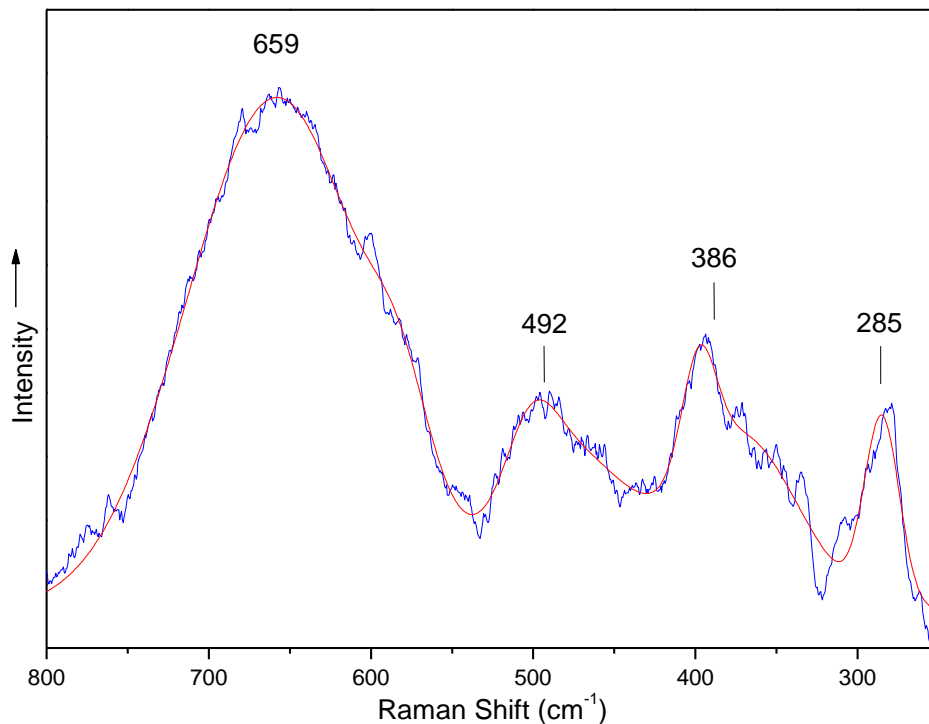
Εικόνα 5.2: Φάσματα Raman του MC-Starbon (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου MC-Starbon@m (μπλε).

Από τη σύγκριση της συχνότητας και της έντασης των ταινιών για τα δύο υλικά, συμπεραίνεται η παρουσία κυρίως μη οργανωμένης δομής άνθρακα και άμορφων περιοχών με ελάχιστη γραφιτική τάξη. Η χρήση πρόδρομης ένωσης, η οποία είναι πλούσια σε γειτονικά οξυγόνα και οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των υλικών, οδηγούν σε υδρόφιλο τελικό προϊόν, όπως υποδηλώνουν και τα δεδομένα φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Η διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή συχνοτήτων $800\text{--}250\text{ cm}^{-1}$, όπου στο φάσμα του MC-Starbon@m εμφανίζεται αριθμός ασθενούς έντασης ταινιών. Η ισχυρότερη ταινία που παρατηρείται στους

$\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου, του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ή του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [251, 263, 265] Ως προς την ένταση, η υπόψη ταινία συγκρινόμενη με τις ταινίες του άνθρακα εμφανίζεται αρκετά ασθενής, κυρίως λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων που έχουν σχηματιστεί. Προκειμένου λοιπόν, να αποδοθούν με ασφάλεια οι δονήσεις του οξειδίου του σιδήρου που παρατηρούνται, το τμήμα του φάσματος στην περιοχή $800\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ μελετάται αναλυτικά παρακάτω.

Στην Εικόνα 5.3 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση το φάσμα Raman του MC-Starbon σε χαμηλές τιμές συχνότητας. Στο φάσμα εμφανίζονται οι ταινίες στους 659 , 492 , 386 και 285 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές είναι χαρακτηριστικές του φάσματος μαγνητίτη (Fe_3O_4).



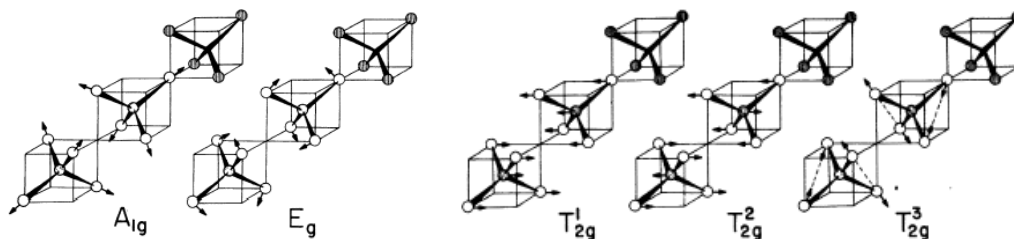
Εικόνα 5.3: Φάσμα Raman του μαγνητικού υβριδίου MC-Starbon@m πριν (μπλε) και μετά την εξομάλυνση (κόκκινο).

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί που αφορούν τα φάσματα δονήσεων του μαγνητίτη και ιδιαίτερα στα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου και σκέδασης Raman. [252, 253, 263, 266] Για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 119 K ο μαγνητίτης εμφανίζει ορθορομβική δομή ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζει κυβική δομή αντίστροφου σπινελίου που ανήκει στην $O_h^7 (Fd3m)$ ομάδα συμμετρίας. Από τα τρισθενή ιόντα του σιδήρου (Fe^{3+}) τα μισά από αυτά καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις ενώ τα υπόλοιπα μισά μαζί με τα δισθενή ιόντα του σιδήρου

(Fe²⁺) μοιράζονται τυχαία σε θέσεις οκταέδρου. Η μοναδιαία κυψελίδα του μαγνητίτη έχει συνολικά 14 άτομα. [263] Αποτελείται από μια μονάδα Fe₄^{2.5+} στην οποία τα άτομα του σιδήρου είναι διευθετημένα οκταεδρικά (D_{3d} ομάδα συμμετρίας) και δύο μονάδες Fe³⁺O₄²⁻ με τετραεδρική διευθέτηση (T_d ομάδα συμμετρίας). Με βάση τη θεωρία ομάδων στη περίπτωση της κυβικής δομής του μαγνητίτη, αναμένονται οι τρόποι δόνησης που παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

Από τους πιο πάνω τρόπους δόνησης, αυτοί που είναι ανενεργοί στο Raman αλλά και στο υπέρυθρο είναι οι T_{1g}, A_{2u}, E_u, και T_{2u}. Αντιθέτως οι A_{1g}, E_g και 3T_{2g} είναι ενεργοί μόνο στο Raman και οι 5T_{1u} ενεργοί μόνο στο υπέρυθρο. Η Εικόνα 5.4 δείχνει τους πέντε κανονικούς τρόπους δόνησης οι οποίοι είναι ενεργοί στο Raman και συμβαίνουν στη κυβική δομή του μαγνητίτη στα δύο τετράεδρα FeO₄. [263]



Εικόνα 5.4: Οι πέντε κανονικοί τρόποι δόνησης που συμβαίνουν στην κυβική δομή του μαγνητίτη στα δύο τετράεδρα FeO₄, που είναι ενεργοί στο Raman.

Ουσιαστικά, η A_{1g} είναι συμμετρική δόνηση έκτασης των ατόμων του οξυγόνου κατά μήκος των δεσμών Fe–O, οι E_g και T₃^{2g} είναι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των οξυγόνων ως προς τον Fe, αντίστοιχα. Η T₂^{2g} είναι ασύμμετρη δόνηση έκτασης ως προς τον Fe και τα O. Τέλος, η T₁^{2g} είναι η μη ομογενής κίνηση όλου του τετράεδρου FeO₄. Υπάρχει κοντινή σχέση μεταξύ των ενεργών δονήσεων στο Raman του μαγνητίτη με αυτές του μαγκεμίτη (γ-Fe₂O₃). Αφού ο μαγκεμίτης είναι προϊόν οξείδωσης του μαγνητίτη και εμφανίζει επίσης δομή αντίστροφου σπινελίου με 2,67 κενά κατιόντος στις οκταεδρικές πλευρές του σπινελίου. [251] Γενικά, ο μαγνητίτης εμφανίζει κορυφές στο Raman σε περιοχές περίπου στους 670 cm⁻¹ (A_{1g}), 550 cm⁻¹ (T₂^{2g}), 420 cm⁻¹ (E_g), 320 cm⁻¹ (T₃^{2g}) και 298 cm⁻¹ (T₁^{2g}). Ενώ ο μαγκεμίτης εμφανίζει τρεις ευρείες κορυφές στις περιοχές περίπου στους 700 cm⁻¹ (A₁), 500 cm⁻¹ (E) και 350 cm⁻¹ (T₁). [251] Οι κορυφές που εμφανίζονται ισχυρότερες στα φάσματα Raman σε σχέση με τις υπόλοιπες είναι η A_{1g} του μαγνητίτη και η A₁ του μαγκεμίτη. Επιπλέον, σε αυτούς τους κυματάριθμους οι κορυφές του μαγκεμίτη δεν είναι επακριβώς καθορισμένες και συχνά είναι μετατοπισμένες ελάχιστα πιο πάνω ή κάτω

από αυτές τις τιμές. Το γεγονός αυτό εξαρτάται από τη διαδικασία σύνθεσης του δείγματος. [251] Στην επόμενη φάση όπου συμπεριλαμβάνεται ο μαγνητίτης (μετά τον μαγκεμίτη) με περαιτέρω οξείδωση, είναι η μη μαγνητική φάση του αιματίτη που ανήκει στην D_{3d}^6 ομάδα συμμετρίας. Όσον αφορά τον αιματίτη αναμένονται επτά ενεργές δονήσεις στο Raman και συγκεκριμένα δύο A_{1g} (225 και 498 cm^{-1}) και πέντε E_g (247, 293, 299, 412 και 613 cm^{-1}). [251]

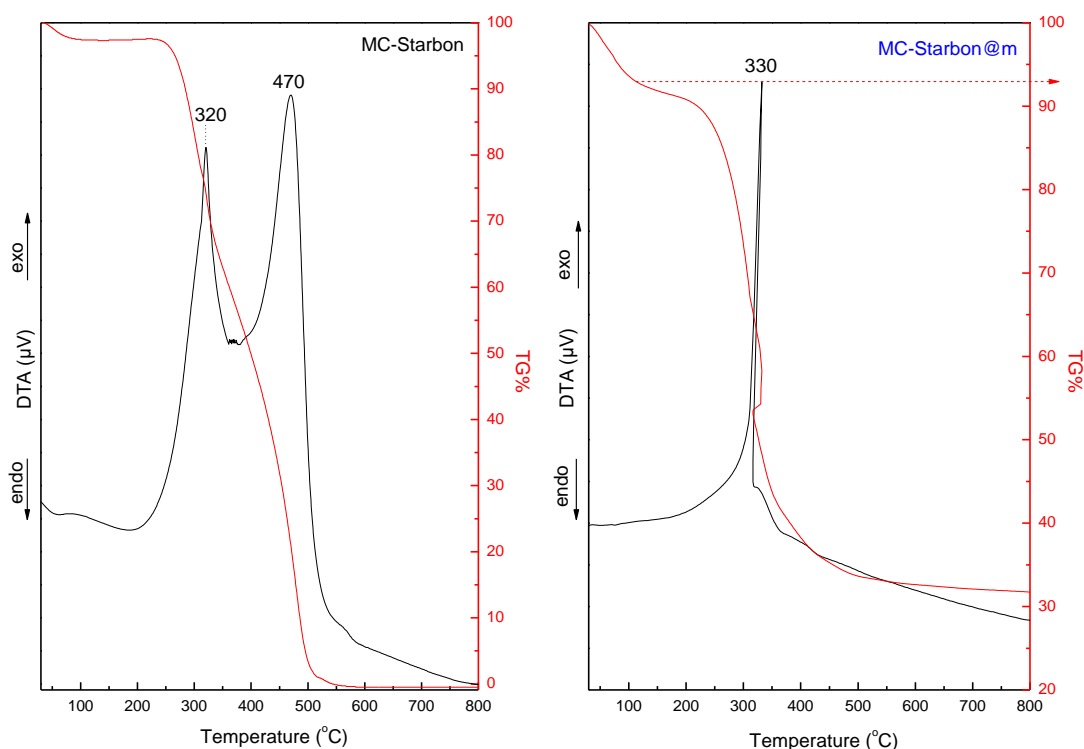
Με βάση τα παραπάνω, στο φάσμα Raman του υβριδίου MC-Starbon@m η ταινία στους 659 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις A_{1g} δονήσεις του μαγνητίτη. Επίσης, η ταινία στους 492 cm^{-1} οφείλεται στις E_g δονήσεις της δομής του μαγκεμίτη. Παράλληλα, η ταινία στους 386 cm^{-1} και ο ώμος οφείλονται στις T_1 δονήσεις του μαγκεμίτη και στις T_{2g}^3 του μαγνητίτη, αντίστοιχα. Τέλος, η ταινία στους 320 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις E_g του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Είναι σημαντικό να επισημάνουμε πως οι ταινίες του μαγνητίτη στα φάσματα Raman, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ένταση του laser με την οποία μετράται το κάθε φάσμα. Καθώς προσπίπτει η δέσμη του laser στον μαγνητίτη, η απορρόφηση της ακτινοβολίας οδηγεί στην τοπική αύξηση της θερμοκρασίας κατά μερικές εκατοντάδες °C, αν είναι αρκετά ισχυρή. Παράλληλα, κατά τη διάρκεια της μέτρησης το δείγμα είναι σε μη αδρανή ατμόσφαιρα. Συνεπώς, προκαλούνται αλλαγές στη δομή του μαγνητίτη όπως οξείδωση, ανακρυστάλλωση, ανακατατάξεις των κατιόντων κ.α. [265] Αυτό το φαινόμενο προκαλεί μετατόπιση, διεύρυνση των ταινιών του μαγνητίτη, όπως και την εμφάνιση νέων ταινιών σε περιοχές κοντινές με αυτές του μαγκεμίτη και του αιματίτη. [265] Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα που προκύπτουν έπειτα από δέσμη laser έντασης $< 1\text{ mW}$, εκτιμάται ότι είναι αξιόπιστα (με μικρό ποσοστό οξείδωσης των δειγμάτων) και αντιπροσωπεύουν κυρίως τη φύση των σωματιδίων που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια του Starbon, και όχι την οξειδωμένη φάση τους.

5.2.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν από το υλικό MC-Starbon και το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m.

Η καμπύλη DTA για το υλικό MC-Starbon, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5, αρχικά παρουσιάζει μια ασθενής έντασης ενδόθερμη κορυφή στους 80 °C η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Εν συνεχεία, η καμπύλη DTA παρουσιάζει δύο ισχυρές εξώθερμες κορυφές στους 320 °C και στους 470 °C που αποδίδονται στη διάσπαση των λειτουργικών ανθρακούχων ομάδων που περιέχουν οξυγόνο [55] και στην καύση της μήτρας του άνθρακα, αντίστοιχα. Αντίθετα, στην αντίστοιχη καμπύλη DTA του υβριδίου MC-Starbon@m, παρατηρείται μόνο μία εξώθερμη κορυφή και η οποία αποδίδεται στην καύση της μήτρας του άνθρακα. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (~330 °C), γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου στη μήτρα του άνθρακα. Τα σωματίδια του σιδήρου (κυρίως $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και μαγνητίτης) έχει παρατηρηθεί [267] ότι λειτουργούν ως καταλύτες που οξειδώνονται προς σχηματισμό αιματίτη, οδηγώντας έτσι σε πρόωρη έναρξη της καύσης του άνθρακα (έναρξη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες).



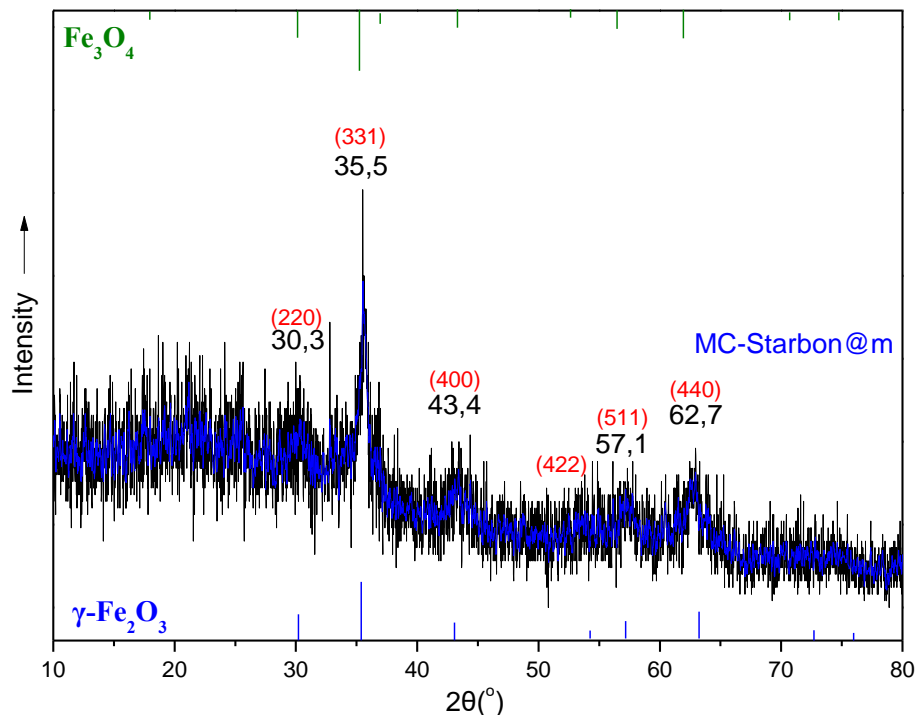
Εικόνα 5.5: Διαγράμματα DTA/TG% του υλικού MC-Starbon (αριστερά) και του υβριδικού υλικού MC-Starbon@m (δεξιά).

Παράλληλα, η καμπύλη απώλειας βάρους (TG%) για το υλικό MC-Starbon παρουσιάζει μια διαβαθμισμένη ολική απώλεια μάζας μεταξύ 300 °C και 500 °C, λόγω της διάσπασης των λειτουργικών ομάδων και καύσης του άνθρακα. Αντίθετα,

στην περίπτωση του υβριδικού υλικού MC-Starbon@m, η απώλεια μάζας πραγματοποιείται σε ένα στάδιο και σε χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή μεταξύ 230 °C και 480 °C. Η εναπομένουσα μάζα (~32% της αρχικής) αποδίδεται στο σχηματισμό αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). [268] Υπολογίζεται με βάση το ποσοστό αυτό ότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του σιδήρου που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια του Starbon είναι της τάξης των 4,5mmol/g της συνολικής μάζας του υβριδικού υλικού.

5.2.4 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X

Με τη βοήθεια της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X, ταυτοποιήθηκε η φύση των σωματιδίων του σιδήρου που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια του MC-Starbon@m. Στην Εικόνα 5.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του υβριδικού υλικού σε μεγάλες γωνίες ενώ σημειώνονται και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS No.24-0081) και του μαγνητίτη (Fe_3O_4 , JCPDS No.86-1338). Στο διάγραμμα ακτίνων-X του MC-Starbon@m παρατηρούνται ανακλάσεις στις 30,3°, 35,5°, 43,4°, 57,1° και στις 62,7° οι οποίες μπορεί να αποδοθούν στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων οξειδίων του σιδήρου (Fe_xO_y). Οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (που σημειώνονται στην Εικόνα 5.6) του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) αποδεικνύοντας έτσι το σχηματισμό μιας ή και των δύο μαγνητικών κρυσταλλικών φάσεων στην επιφάνεια του MC-Starbon@m. Ωστόσο, είναι αρκετά δύσκολο να διακρίνουμε με ασφάλεια σε ποια από τις δύο μαγνητικές φάσεις οφείλεται η κάθε ανάκλαση. Ο λόγος είναι ότι τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και του μαγνητίτη (Fe_3O_4) πρακτικώς ταυτίζονται, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6. Επίσης, η κακή ποιότητα του διαγράμματος ακτίνων-X του MC-Starbon@m δυσχεραίνει την ταυτοποίηση.



Εικόνα 5.6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες του υλικού MC-Starbon@m. Στη βάση και στην κορυφή του διαγράμματος αναγράφονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγνητίτη (Fe_3O_4 , JCPDS No.86-1338) και του μαγκεμίτη ($\gamma-Fe_2O_3$, JCPDS No.24-0081).

Με βάση την εξίσωση Scherrer (Εξίσωση 5.1) μπορεί να γίνει εκτίμηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων των οξειδίων του σιδήρου που σχηματίστηκαν. Χρησιμοποιώντας την πρώτη κορυφή του διαγράμματος, η οποία είναι σε γωνία $2\theta=30,3^\circ$ ($\theta=15,15^\circ$) υπολογίζεται το μέγεθος των σωματιδίων στα 6,49 nm.

$$\text{Scherrer: } D = \frac{0,9 \cdot \lambda_{Cu}}{B \cdot \cos\theta_B} = \frac{1,3865}{0,022 \cdot \cos(15,15^\circ)} \approx 6,49nm \quad \text{Εξίσωση 5.1}$$

Όπου: λ_{Cu} : το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ (1,54 Å),

B: το πλάτος-εύρος της κορυφής σε ακτίνια (στο μισό του ύψους της κορυφής),

θ_B : η γωνία της κορυφής.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίζεται και μέσω της μεθόδου Williamson-Hall (Εικόνα 5.7). Για τη δημιουργία των σημείων υπολογίζουμε τις τιμές $\sin\theta$ και $B\cos\theta$ για κάθε κορυφή του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ. Το διάγραμμα παρακάτω, δημιουργείται έχοντας ως άξονα x το $\sin\theta$ και ως άξονα y το $B\cos\theta$. Υπολογίζεται η βέλτιστη ευθεία των σημείων που προκύπτει και έπειτα με χρήση της Εξίσωσης 5.2 εξάγεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων (d).

$$B \cdot \cos\theta = 0,9\lambda/d + \varepsilon \cdot \sin\theta$$

Εξίσωση 5.2

Όπου: B: το πλάτος-εύρος της κορυφής σε ακτίνια (στο μισό του ύψους της κορυφής),

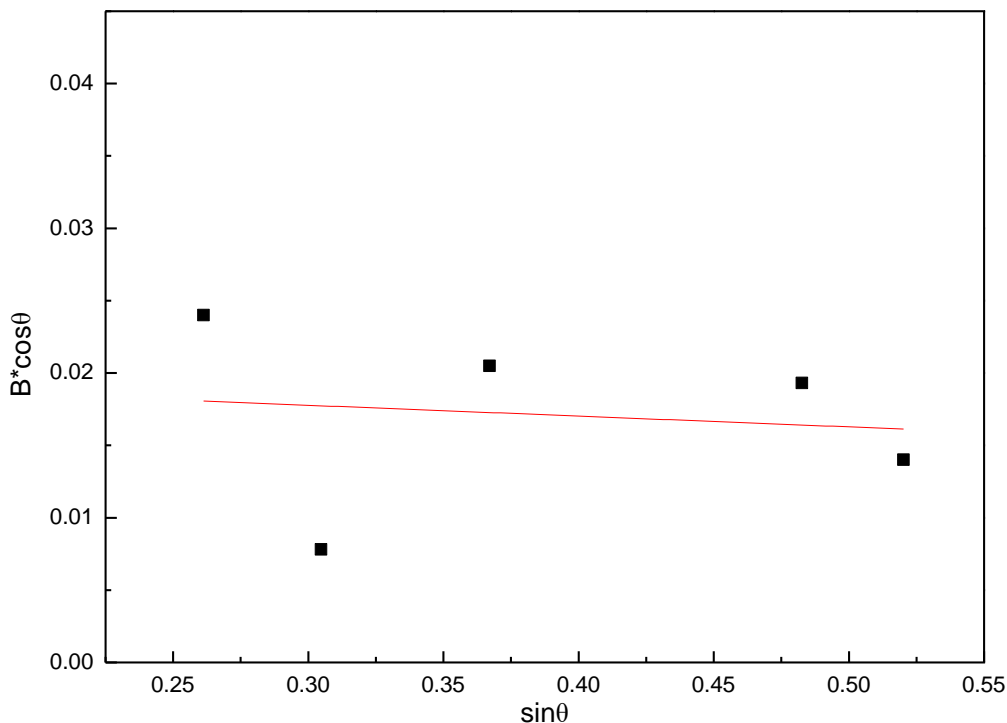
θ : η γωνία της κορυφής σε ακτίνια,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (1,54 Å),

d: η διάμετρος των νανοσωματιδίων σε nm και

ε : η κλίση της βέλτιστης ευθείας.

Έτσι, προσδιορίζοντας την τιμή του λόγου $0,9\lambda/d=0,02001$, γίνεται ο υπολογισμός του μεγέθους των νανοσωματιδίων στα 6,93 nm.

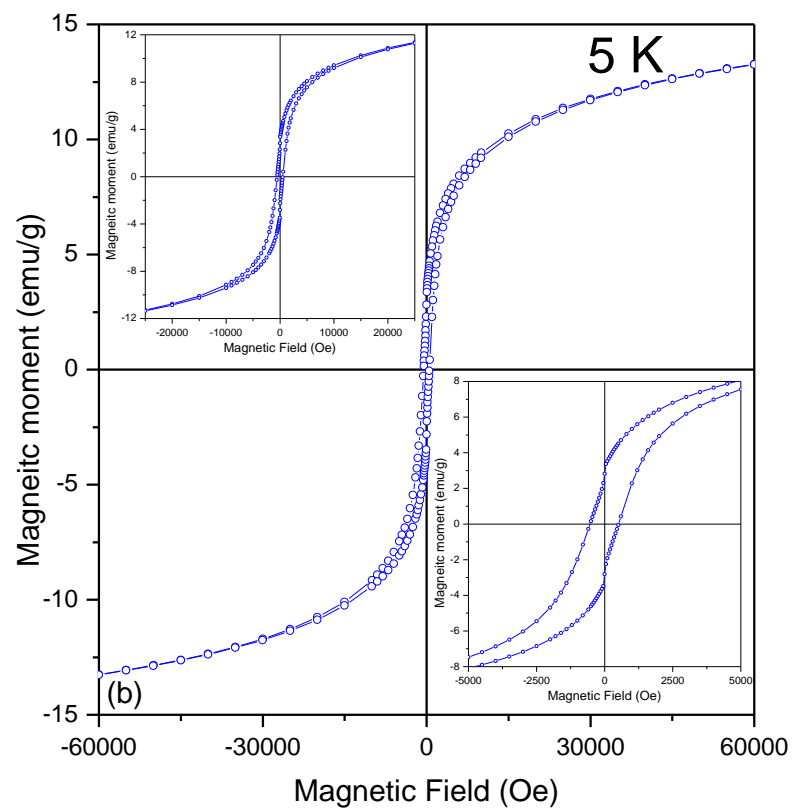
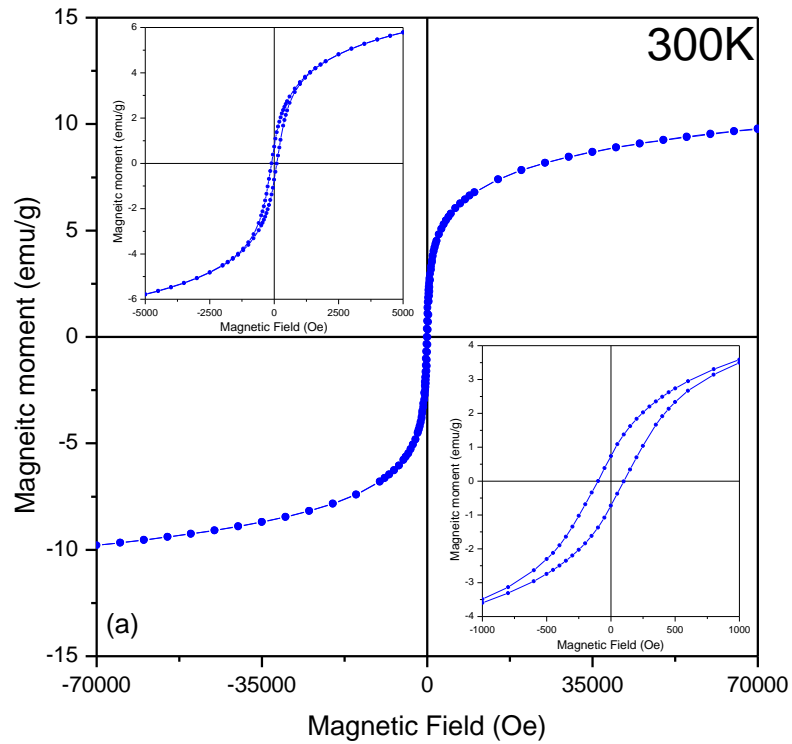


Εικόνα 5.7: Διάγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων με τη μέθοδο Williamson-Hall για το δείγμα MC-Starbon@m.

Παρατηρείται ότι και με τους δύο τρόπους η τιμή που υπολογίζεται για τη διάμετρο των νανοσωματιδίων είναι μεταξύ 6,5 και 7 nm.

5.2.5 Μαγνητικές μετρήσεις

Οι μαγνητικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού MC-Starbon@m, μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας υπεραγώγιμη συσκευή κβαντικής συμβολής SQUID (Superconducting QUantum Interference Device).



Εικόνα 5.8: Καμπύλες της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, για το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m α) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 300 K και β) σε θερμοκρασία 5 K. Στα ένθετα σχήματα απεικονίζονται σε μεγέθυνση οι βρόχοι.

Οι καμπύλες της μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, οι οποίες προέκυψαν από τις μαγνητικές μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (300 K) και σε θερμοκρασία 5 K, για το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.8.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 5.8, α), η καμπύλη της μαγνήτισης του υβριδικού υλικού σε χαμηλές τιμές του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (ένθετη εικόνα, κάτω δεξιά), εμφανίζει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Από το σημείο που εμφανίζει πλατό, καθώς το πεδίο H ελαττώνεται αντιστρέφοντας τη φορά του, η καμπύλη δεν ακολουθεί την αρχική διαδρομή (όπως φαίνεται σε μεγέθυνση στις ένθετες εικόνες). Καταγράφεται φαινόμενο υστέρησης κατά το οποίο η μαγνήτιση M υστερεί σε σχέση με το πεδίο H ή ελαττώνεται με μικρότερο ρυθμό. Η κλίση που εμφανίζουν οι καμπύλες στις υψηλές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου (δεν εμφανίζεται σημείο κόρου), οφείλεται στο υπέρλεπτο μέγεθος των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε μηδενικό πεδίο ($H=0$) παρατηρείται παραμένουσα μαγνήτιση M_R ίση με 0,74 emu/g. Το σχήμα των βρόχων σε θερμοκρασία 300 K δηλώνει σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με μέγιστη τιμή μαγνήτισης για το υβριδικό υλικό σε εφαρμοζόμενο πεδίο 6 T, ίση με $M_{\max}(6T)=9,55$ emu/g. Το συνεκτικό πεδίο (η τιμή του πεδίου που η μαγνήτιση του υλικού είναι μηδενική) υπολογίστηκε στα $H_c=100,48$ Oe. Οι τιμές της μέγιστης τιμής της μαγνήτισης σε εφαρμοζόμενο πεδίο 6 T ($M_{\max}(6T)$), του συνεκτικού πεδίου (H_c) και της παραμένουσας μαγνήτισης (M_R) φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.1.

Σε θερμοκρασία 5 K (Εικόνα 5.8, β), το φαινόμενο της αταξίας του μαγνητικού προσανατολισμού των σωματιδίων σταματάει (παγώνει) και το υβριδικό υλικό εμφανίζει συνεκτικότητα με τιμές χαρακτηριστικές των οξειδίων του σιδήρου. Σε μηδενικό πεδίο ($H=0$) παρατηρείται παραμένουσα μαγνήτιση $M_R=2,82$ emu/g. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή μαγνήτισης που εμφανίζει το υβριδικό υλικό σε εφαρμοζόμενο πεδίο 6 T, είναι ίση με $M_{\max}(6T)=13,27$ emu/g. Το συνεκτικό πεδίο (η τιμή του πεδίου που η μαγνήτιση του υλικού είναι μηδενική) υπολογίστηκε στα $H_c=509,89$ Oe. Οι τιμές της μέγιστης τιμής της μαγνήτισης σε εφαρμοζόμενο πεδίο 6T ($M_{\max}(6T)$), του συνεκτικού πεδίου (H_c) και της παραμένουσας μαγνήτισης (M_R) φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.1. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η τιμή της μαγνήτισης κόρου για τα μαζικά υλικά (bulk) μαγνητίτη και $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ είναι 95 emu/g και 85 emu/g αντίστοιχα, ένα υλικό με ~34% κ.β. σε τέτοια σωματίδια (σύμφωνα με

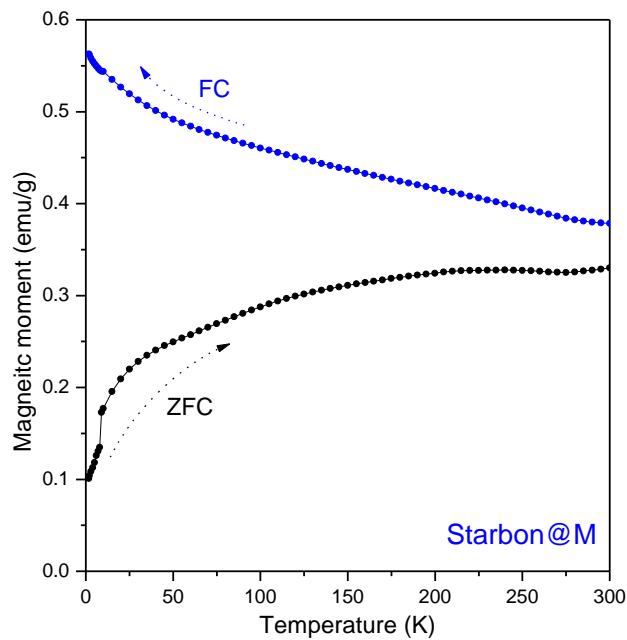
τις καμπύλες τις ποσοστιαίας απώλειας μάζας) θα έπρεπε να έχει τιμή μαγνήτισης κόρου περίπου 29-32 emu/g. Η χαμηλότερη μέγιστη τιμή που προέκυψε από αυτή που αναμένεται θεωρητικά αλλά και η απουσία του κορεσμού, οφείλονται στο πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. [269, 270]

Πίνακας 5.1: Τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από τις καμπύλες μαγνήτισης του υλικού MC-Starbon@m σε θερμοκρασίες 5 K και 300 K.

T (K)	M _{max} (6T) (emu/g)	H _c (Oe)	M _R (emu/g)
5	13,27	509,89	2,82
300	9,55	100,48	0,74

Οι μαγνητικές μετρήσεις με χρήση SQUID, δίνουν επίσης πληροφορίες που αφορούν το μέγεθος και τις αλληλεπιδράσεις των μαγνητικών σωματιδίων. Οι μετρήσεις της μαγνήτισης με αυτή την τεχνική, συναρτήσει της θερμοκρασίας εκτελούνται με δύο μεθόδους (modes). Στην πρώτη μέθοδο, το δείγμα ψύχεται απουσία πεδίου και στη συνέχεια η μαγνήτιση μετράται παρουσία πεδίου καθώς η θερμοκρασία αυξάνει (Zero Field Cooling mode). Στη διαδικασία αυτή, στην αρχή και σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι μαγνητικές ροπές των σωματιδίων κατανομούνται τυχαία. Όταν εφαρμοστεί μικρό στατικό πεδίο, οι μαγνητικές ροπές τείνουν να ευθυγραμμιστούν κατά μήκος του πεδίου και η μαγνήτιση αυξάνεται. Καθώς όμως η θερμοκρασία αυξάνεται, η ανάπτυξη των φαινομένων χαλάρωσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής μαγνήτισης και την εμφάνιση μέγιστου στη μαγνήτιση. Η θερμοκρασία T_{max}, που αντιστοιχεί στο μέγιστο της καμπύλης ZFC, είναι η θερμοκρασία φραγμού (blocking temperature) και σχετίζεται με το μέσο όρο, του όγκου των σωματιδίων.

Κατά τη δεύτερη διαδικασία το δείγμα ψύχεται με την ταυτόχρονη εφαρμογή μαγνητικού πεδίου (ψύξη σε πεδίο, Field Cooling mode). Θεωρητικά [147], σε μία τέτοια διαδικασία για μια τυχαία κατανομή από μικρά σωματίδια, οι μαγνητικές ροπές των σωματιδίων τείνουν να γίνουν παράλληλες (παγώσουν) με τη φορά του πεδίου. Όταν μειώνεται η θερμοκρασία, η μαγνήτιση αυξάνει εξαιτίας της ύφεσης των φαινομένων χαλάρωσης.



Εικόνα 5.9: Καμπύλες της διακύμανσης της μαγνήτισης (ZFC και FC), σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 50 Oe για το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m.

Στην Εικόνα 5.9 απεικονίζονται οι καμπύλες της διακύμανσης της μαγνήτισης (FC και ZFC) του υβριδικού υλικού MC-Starbon@m συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (H_{ext}) έχει ένταση 50 Oe. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.9, τα νανοσωματίδια του υλικού, δεν εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά. Δηλαδή, σε καμία θερμοκρασία οι καμπύλες ZFC και FC δεν συμπίπτουν. Η αύξηση των τιμών της μαγνήτισης στην καμπύλη FC, όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία και ειδικά από τους 50 K και μετά, επιβεβαιώνει την έναρξη της καταστολής των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων, που ξεκινά για τα μεγαλύτερα σωματίδια και συνεχίζεται για τα μικρότερα, όσο η θερμοκρασία μειώνεται. Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι οι μαγνητικές καμπύλες αντιστοιχούν σε νανοσωματίδια μικρού μεγέθους.

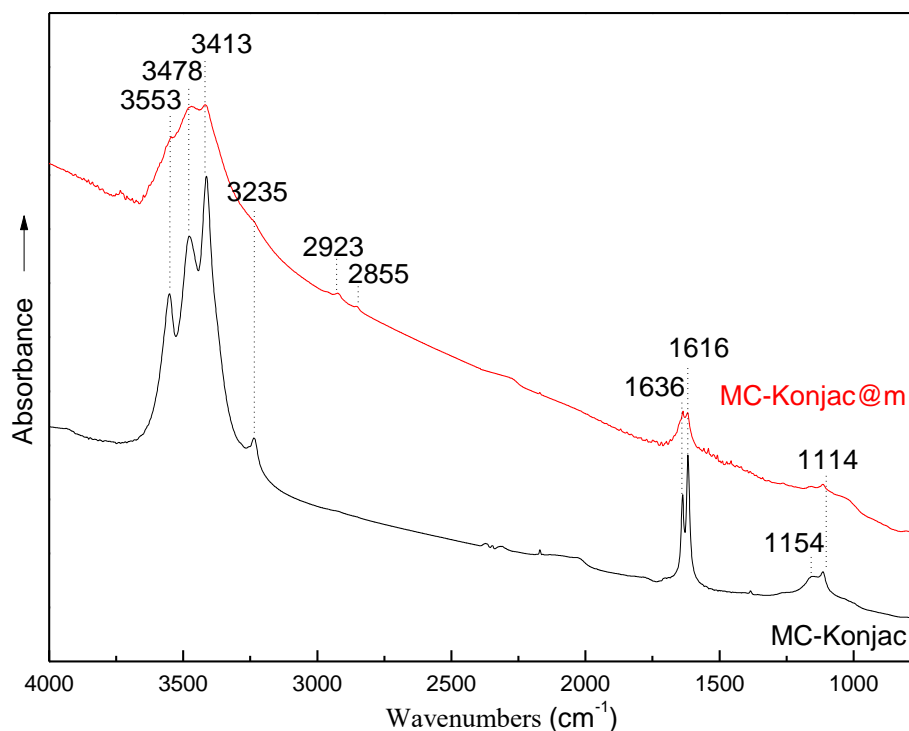
Το λεπτόκοκκο μέγεθος μαγνητικών νανοσωματιδίων εμφανίζει φαινόμενα υπερπαραμαγνητισμού (όπως πιστοποιείται από την κλίση στα υψηλά πεδία των βρόχων). Όταν το μέγεθος των μαγνητικών σωματιδίων είναι μικρότερο από ένα κρίσιμο μέγεθος, τα σωματίδια χάνουν την σιδηρομαγνητική τους συμπεριφορά και έρχονται σε μια μόνιμη υπερπαραμαγνητική κατάσταση αλλά και δεν παρουσιάζουν φαινόμενα υστέρησης. Όταν συμβαίνει αυτό το φαινόμενο, οι τιμές τις παραμένουσας μαγνήτισης και του συνεκτικού πεδίου είναι πολύ μικρές και αγγίζουν το μηδέν. Στην περίπτωση μας αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συσσωμάτωση των κόκκων του υλικού.

5.3 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΒΡΙΔΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΣΙΔΗΡΟ ΚΑΙ ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΓΛΥΚΟΜΑΝΝΑΝΗ

5.3.1 Φάσματα μέσου υπερόθρου (FT-IR)

Τα φάσματα απορρόφησης υπερόθρου των υλικών MC-Konjac (μεσοπορώδης άνθρακας με πρόδρομη ένωση την γλυκομαννάνη) και MC-Konjac@m (υβρίδιο του MC-Konjac με νανοσωματίδια με βάση τον σίδηρο) παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.10.

Οι πιο χαρακτηριστικές κοινές ταινίες, διαφορετικής όμως έντασης, οι οποίες εμφανίζονται και στα δύο φάσματα, είναι στους 1616 cm^{-1} και 1636 cm^{-1} . Η πρώτη ταινία αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους, ενώ η δεύτερη ταινία απορρόφησης μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης καρβονυλικών ομάδων -COO^- ή ομάδων -C=O . [55, 249, 255-261] Η ταινία στους 3413 cm^{-1} αποδίδεται στις O-H δονήσεις έκτασης των -COOH και των φαινολικών ομάδων OH. Οι ασθενούς έντασης ταινίες στους 2855 και 2923 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των CH_3 και CH_2 . [249]

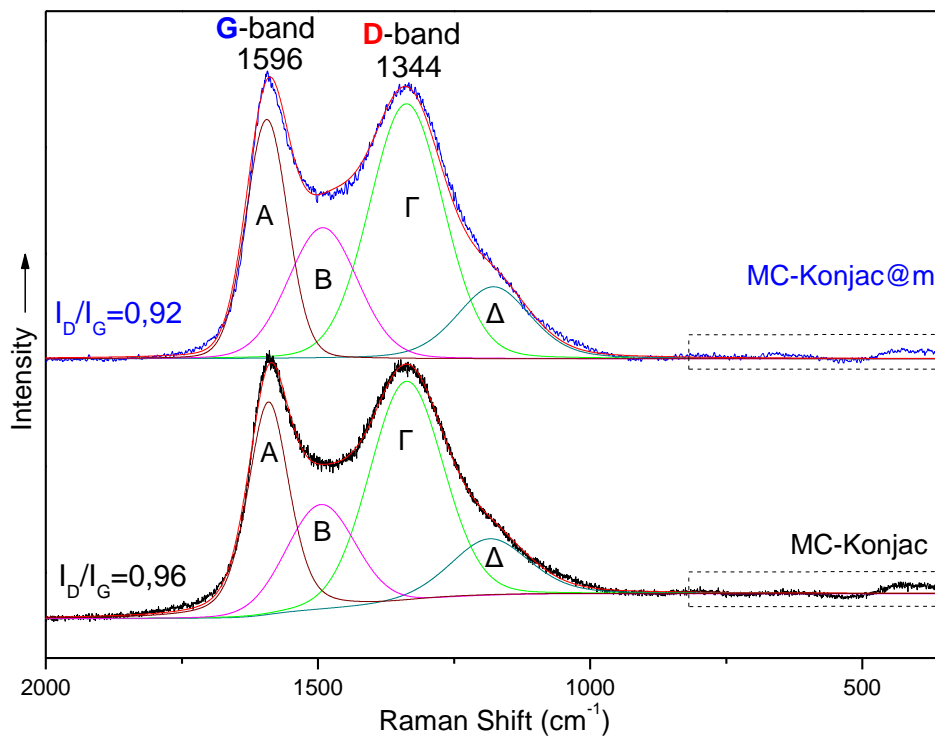


Εικόνα 5.10: Φάσματα απορρόφησης υπερόθρου των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.

Επιπρόσθετα, δεν υπάρχουν σημαντικές αλλαγές στο φάσμα του υλικού μετά την in-situ ανάπτυξη των νανοσωματιδίων με βάση τον σίδηρο στην επιφάνεια του μεσοπορώδους άνθρακα Starbon. Αυτό αποδεικνύει ότι τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά του δικτύου άνθρακα στο τελικό υβριδικό υλικό παραμένουν ανεπηρέαστα.

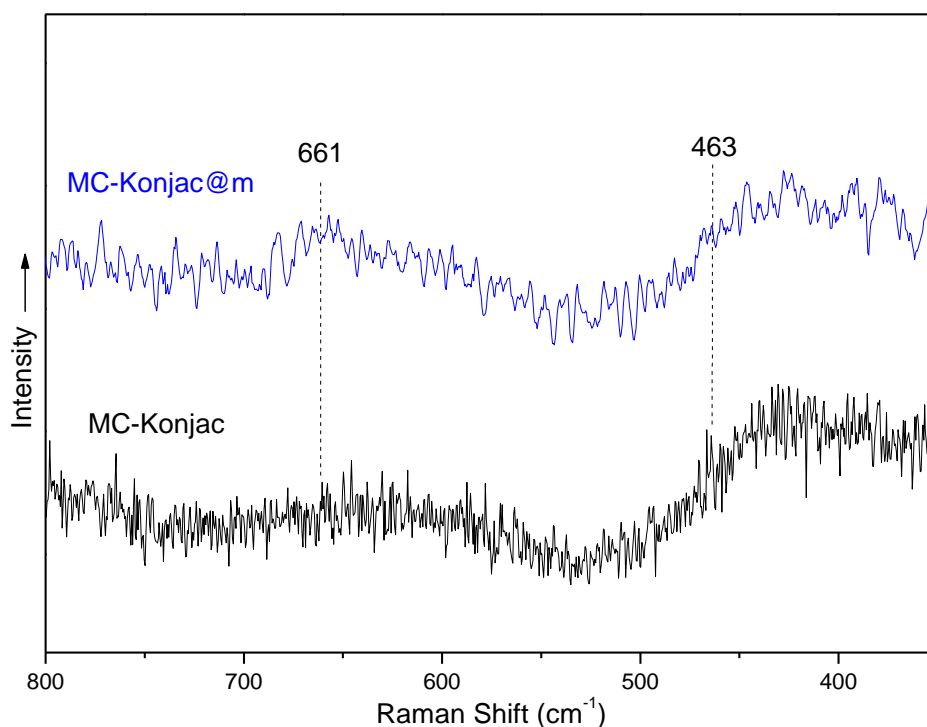
5.3.2 Φάσματα Raman

Στην Εικόνα 5.11 παρουσιάζεται το φάσμα Raman που προέκυψε από το μαγνητικά τροποποιημένο υλικό (MC-Konjac@m) σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του μικροπορώδους άνθρακα MC-Konjac. Η ανάλυση των φασμάτων σε γκαουσιανές κατανομές αποκαλύπτει την ύπαρξη συνιστωσών ταινιών στους 1174, 1351, 1521 και 1601 cm^{-1} . Από τις συνιστώσες αυτές ταινίες η Α και η Γ μπορούν να αποδοθούν στις γνωστές ταινίες των ανθρακούχων υλικών G και D, αντίστοιχα. Σχετικά με τις ταινίες Β και Δ, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ταινία στους 1174 cm^{-1} (Δ) αποδίδεται σε νανοκρυσταλλική φάση [271] ή σε φάση εξαγωνικού διαμαντιού [271, 272] ή σε φάση πλούσια με υβριδισμό sp^3 . [272, 273] Η ταινία στους 1521 cm^{-1} (Β) αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών C-H σε αρωματικούς δακτυλίους. [273]



Εικόνα 5.11: Φάσματα Raman του MC-Konjac (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου MC-Konjac@m (μπλε).

Με τη βοήθεια του φάσματος Raman του υβριδικού υλικού σε χαμηλές τιμές συχνοτήτων, μπορεί να γίνει ταυτοποίηση των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου. Στο φάσμα εμφανίζονται οι ταινίες στους 661 και 463 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές είναι χαρακτηριστικές φάσματος μαγνητίτη (Fe_3O_4). Η διακριτική ικανότητα είναι χαμηλή λόγω της χαμηλής έντασης laser που χρησιμοποιήθηκε ($<0,9 \text{ mW}$) για την αποφυγή της οξείδωσης των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 5.12: Φάσματα Raman του MC-Konjac (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου MC-Konjac@m (μπλε) σε περιοχή μικρών συχνοτήτων.

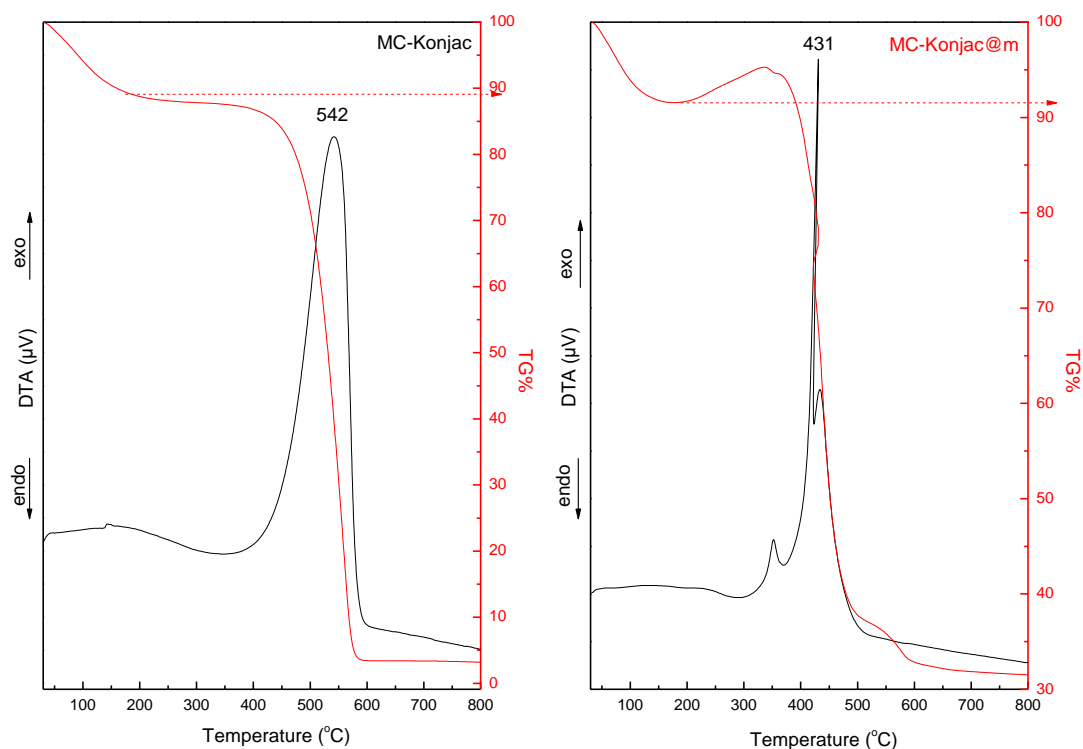
Η δυσκολία ταυτοποίησης των κορυφών, πέρα από τη χαμηλή έντασης δέσμη που επιλέχθηκε, έγκειται και στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια είναι μικρού μεγέθους. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας είναι ότι τα νανοσωματίδια, λόγω της συνθετικής πορείας που επιλέχθηκε, δημιουργήθηκαν κυρίως στο εσωτερικό του υλικού. Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως επιφανειακή φασματική τεχνική, οπότε η ανίχνευσή τους καθιστάτε δύσκολη.

5.3.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 5.13 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για τα υλικά MC-Konjac και MC-Konjac@m.

Η καμπύλη DTA για το υλικό MC-Konjac παρουσιάζει μία μόνο εξώθερμη κορυφή στους 542 °C που αποδίδεται στην καύση του άνθρακα που αποτελεί το υλικό. Το βάρος του υπολείμματος μετά την καύση είναι 4% του αρχικού και αντιστοιχεί σε άκαυστες ακαθαρσίες. Η αρχική απώλεια βάρους ~11% μεταξύ 50-150 °C, αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Από την άλλη μεριά η καμπύλη DTA του υβριδικού υλικού MC-Konjac@m, παρουσιάζει μια τριπλή εξώθερμη κορυφή, που αντιστοιχεί επίσης στην καύση του άνθρακα, η οποία όμως εμφανίζεται γενικά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, με μέγιστη ένταση στους 431 °C. Η διαφορετική συμπεριφορά αποδίδεται στην παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου. [267] Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η εξώθερμη οξείδωση των νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου και ο μετασχηματισμός τους σε αιματίτη, λαμβάνει χώρα σε αυτή την περιοχή και μπορεί να συμβάλει στην έναρξη της καύσης του άνθρακα μέσω θερμικού φαινομένου. Η ύπαρξη των τριών κορυφών αποδίδεται στην ύπαρξη διαφορετικών ομάδων άνθρακα στην επιφάνεια του MC-Konjac@m που εμφανίζει λίγο διαφορετική θερμοκρασία καύσης. Στην περίπτωση του υβριδικού MC-Konjac@m, παρατηρείται επίσης απώλεια μάζας ~9% μέχρι τους 100 °C λόγω της υγρασίας και απώλεια μάζας κατά την καύση του υλικού ~60%. Παρατηρείται επίσης μια σημαντική αύξηση του βάρους μεταξύ 150-300 °C, η οποία αποδίδεται στην προσρόφηση οξυγόνου και την οξείδωση των νανοσωματιδίων του σιδήρου. Αντιστοιχώντας την εναπομένουσα μάζα (~30%) στο σχηματισμό αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [268], υπολογίζεται ότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υβριδίου είναι ~4,5 mmol/g της συνολικής μάζας του MC-Starbon@m.

Η παραπάνω τιμή είναι ενδεικτική καθώς η εναπομένουσες φάσεις είναι διάφορες (όπως θα αποδειχθεί στο επόμενο κεφάλαιο) καθώς και η παρουσία πυρροτίτη που δεν οξειδώνεται. Ακριβέστερος προσδιορισμός μπορεί να γίνει γνωρίζοντας την ακριβή αναλογία των φάσεων, όπως ενδεικτικά μέσω της μεθόδου Rietveld με ανάλυση του φάσματος ακτίνων-X.

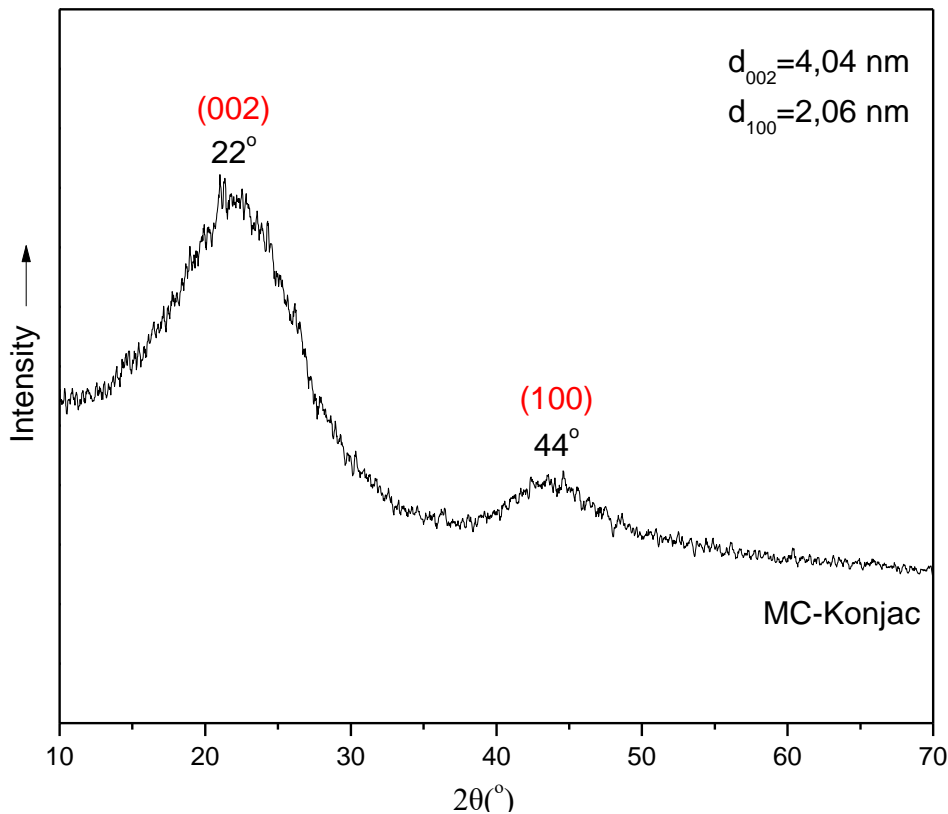


Εικόνα 5.13: Διαγράμματα DTA/TG% των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.

5.3.4 Περίθλαση ακτίνων-X

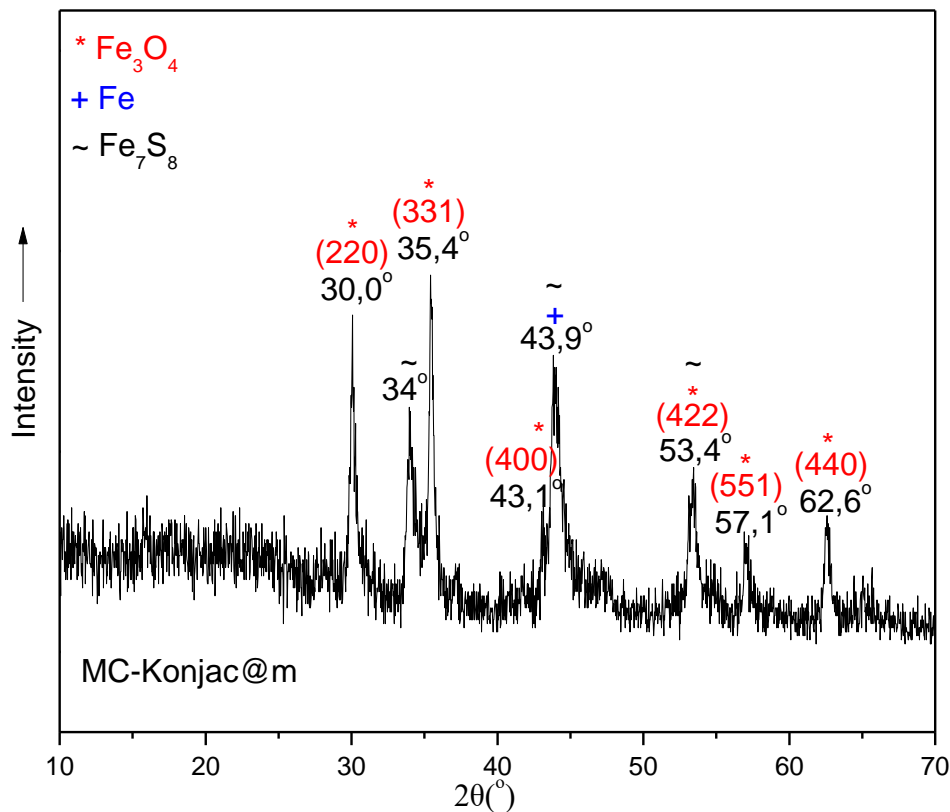
Το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X σε μεγάλες γωνίες ($2\theta=10-70^\circ$) του μικροπορώδους άνθρακα MC-Konjac, παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.14.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X είναι χαρακτηριστικό υλικών που αποτελούνται από άνθρακα με γραφιτική δομή μερικώς άμορφη. Οι ευρείες κορυφές με κέντρο στις 22° και 44° , αντιστοιχούν στις ανακλάσεις 002 και 100 της δομής του γραφίτη. Όσο πιο οξεία και μετατοπισμένη προς τις 26° είναι η ανάκλαση 002, τόσο λιγότερη άμορφη είναι η γραφιτική δομή. Έτσι, αποδεικνύεται ο μερικός σχηματισμός άμορφου άνθρακα με τυρβοστατική διάταξη γραφιτικών φύλλων. Από την ανάλυση της κορυφής (002) με τη χρήση της εξίσωσης Scherer υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των φύλλων γραφενίου, στα $4,04 \text{ \AA}$ με μέση τιμή αριθμού φύλλων 3.



Εικόνα 5.14: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-*X* του μικροπορώδους άνθρακα MC-Konjac.

Στην Εικόνα 5.15 παρουσιάζονται τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων-*X* σε μεγάλες γωνίες του υβριδικού υλικού MC-Konjac@m μαζί με τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγνητίτη (Fe_3O_4 , JCPDS No.86-1338), του σιδήρου (Fe, JCPDS No.01-1252) και πυρροτίτη (Fe_7S_8 , JCPDS No.29-0723) για σύγκριση. Το διάγραμμα χαρακτηρίζεται από πλήθος ανακλάσεων που αποδίδονται στον σχηματισμό διαφόρων φάσεων πέρα της γραφιτικής δομής του άνθρακα. Συγκεκριμένα εμφανίζονται ανακλάσεις κοντά στις 30.0° , 34.0° , 35.4° , 43.1° , 43.9° , 53.4° , 57.1° και στις 62.6° , οι οποίες οφείλονται στον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων οξειδίων του σιδήρου. Οι ανακλάσεις αυτές αντιστοιχούν στα hkl επίπεδα (που σημειώνονται στην Εικόνα 5.15) του μαγνητίτη (Fe_3O_4). Επίσης, η ανάκλαση κοντά στις 34° , οφείλεται στον σχηματισμό κρυσταλλικής φάσης θειούχου σιδήρου πυρροτίτη (Fe_7S_8) που είναι ασθενώς μαγνητική φάση του σιδήρου. Η ανάκλαση στις 43.9° , αποδίδεται στον σχηματισμό κρυσταλλικής φάσης μεταλλικού σιδήρου (Fe). Τα παραπάνω τεκμηριώνουν τον σχηματισμό μαγνητικών κρυσταλλικών φάσεων στην επιφάνεια του MC-Konjac@m.



Εικόνα 5.15: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X του υλικού MC-Konjac@m.

Με χρήση της εξίσωσης Scherrer (Εξίσωση 5.3) ακολουθεί μια πρώτη εκτίμηση για το μέγεθος των νανοσωματιδίων των οξειδίων του σιδήρου που σχηματίστηκαν. Συγκεκριμένα, από τη δεύτερη κορυφή του διαγράμματος, που είναι σε γωνία $2\theta=35,4^\circ$ ($\theta=17,7^\circ$) υπολογίζεται το μέγεθος των σωματιδίων $\sim 23,19$ nm.

$$\text{Scherrer: } D = \frac{0,9 \cdot \lambda_{Cu}}{B \cdot \cos\theta_B} = \frac{0,13865}{0,006283185 \cdot \cos(17,7^\circ)} \approx 23,19 \text{ nm} \quad \text{Εξίσωση 5.3}$$

Όπου: λ_{Cu} : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (0,154 nm),

B: το πλάτος - εύρος της κορυφής σε ακτίνια (στο μισό του ύψους της κορυφής),

θ_B : η γωνία της κορυφής.

Η τιμή αυτή επιβεβαιώνεται και από τη γραφική παράσταση εύρεσης μεγέθους μέσω της μεθόδου Williamson-Hall (Εικόνα 5.16). Για τη δημιουργία των σημείων υπολογίζουμε τις τιμές $\sin\theta$ και $B\cos\theta$ για κάθε κορυφή του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X. Το διάγραμμα παρακάτω, δημιουργείται έχοντας ως άξονα x το $\sin\theta$ και ως άξονα y το $B\cos\theta$. Υπολογίζεται η βέλτιστη ευθεία των σημείων που

προκύπτει και έπειτα με χρήση της Εξίσωσης 5.4 εξάγεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων (d).

$$B \cdot \cos\theta = 0,9\lambda/d + \varepsilon \cdot \sin\theta \quad \text{Εξίσωση 5.4}$$

Όπου: B: το πλάτος - εύρος της κορυφής σε ακτίνια (στο μισό του ύψους της κορυφής),

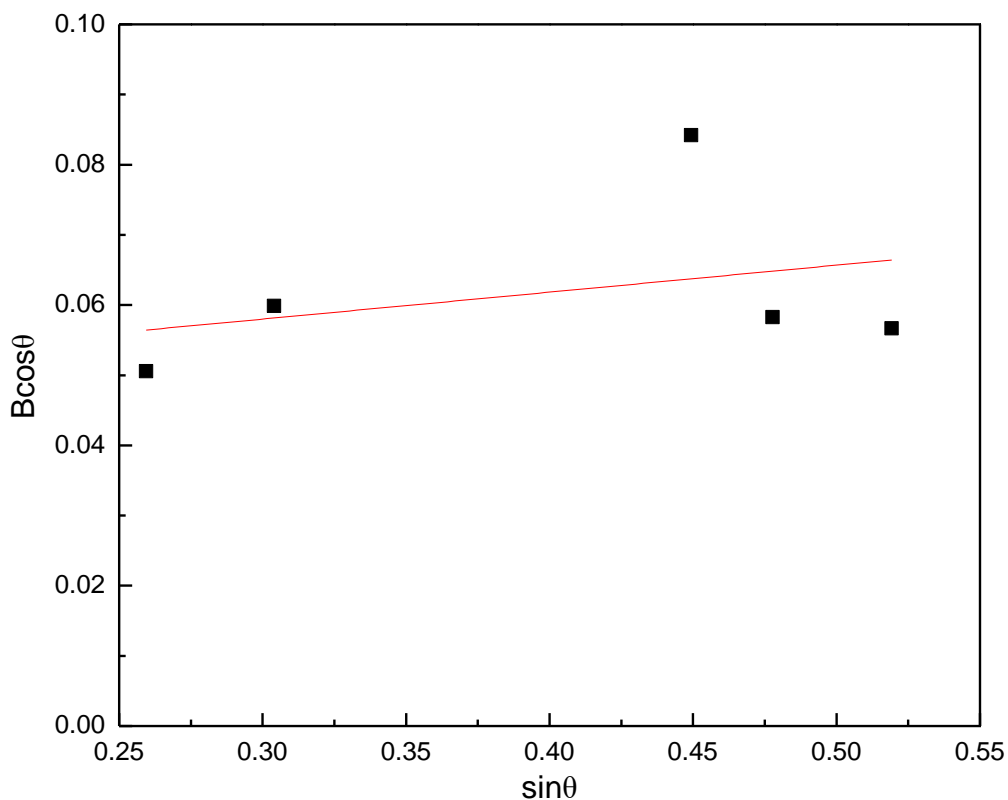
θ : η γωνία της κορυφής σε ακτίνια,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (1,54 Å),

d: η διάμετρος των νανοσωματιδίων σε nm,

ε : η κλίση της βέλτιστης ευθείας.

Έτσι, βρίσκοντας την τιμή του λόγου $0,9\lambda/d=0,04647$, το μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίζεται στα 29,86 nm.



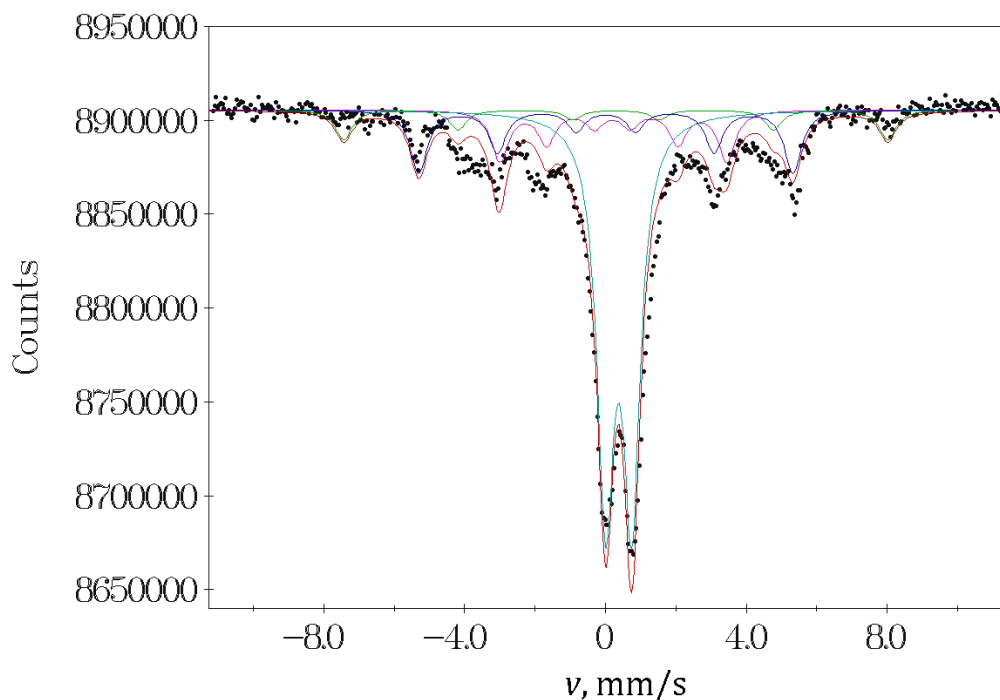
Εικόνα 5.16: Διάγραμμα για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων με τη μέθοδο Williamson-Hall για το δείγμα MC-Konjac@m.

Παρατηρείται ότι και με τους δύο τρόπους η τιμή για τη διάμετρο των νανοσωματιδίων είναι παραπλήσια στα ~26,5 nm.

5.3.5 Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Η φύση των μαγνητικών νανοσωματιδίων του MC-Konjac@m, μελετήθηκε με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe . Το φάσμα που καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου (RT) παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.17. Με τελείες παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία και με συνεχή γραμμή το θεωρητικό συνολικό φάσμα και η κάθε μια από τις συνιστώσες. Η ανάλυση του φάσματος Mössbauer γίνεται με προσαρμογή ενός συνόλου θεωρητικών συνιστωσών, κάθε μία από τις οποίες έχει τη μορφή συνάρτησης Lorentz. Κάθε συνιστώσα χαρακτηρίζεται από μία πεντάδα παραμέτρων που περιγράφονται στο Παράρτημα Α: 1. Ισομερής ή χημική μετατόπιση (δ), 2. τετραπολική διάσπαση (ΔE_Q) ή μετατόπιση (2ϵ), 3. υπέρλεπτο μαγνητικό πεδίο (H), 4. πλάτος γραμμών ($\Gamma/2$) και 5. σχετικό εμβαδόν απορρόφησης (A). Οι παράμετροι αυτές σημειώνονται στον Πίνακα 5.2.

Στο φάσμα του υβριδικού υλικού σε θερμοκρασία δωματίου (RT) υπάρχουν τέσσερις συνιστώσες.



Εικόνα 5.17: Φάσμα Mössbauer ^{57}Fe του υβριδικού υλικού MC-Konjac@m που καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η μία συνιστώσα του φάσματος Mössbauer (συνιστώσα 1) έχει τη μορφή παραμαγνητικής δυάδας (2 κορυφές συντονισμού) με μηδενική τιμή πεδίου (H). Για τη συνιστώσα αυτή οι τιμές των παραμέτρων

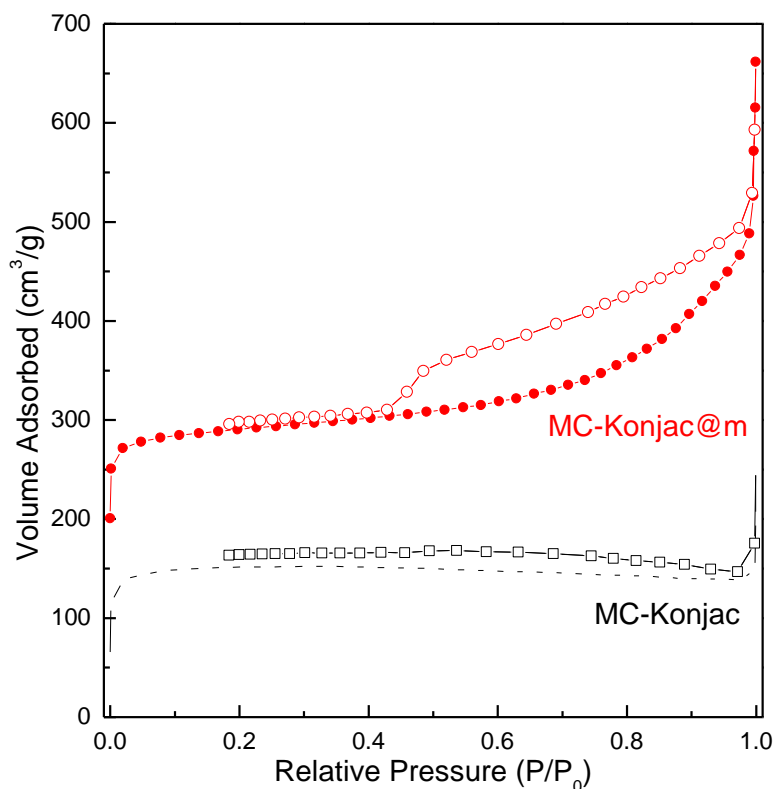
Mössbauer, ισομερούς μετατόπισης $\delta_{\text{Fe}}^1=0,36$ mm/s και τετραπολική διάσπαση $\Delta E_Q=0,75$ mm/s, δηλώνουν υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) Εικόνα 5.17. Η μαγνητική συνιστώσα 2, είναι μια καθαρά μαγνητική εξάδα (έξι κορυφές συντονισμού) και έχει τιμή πεδίου $H=33$ T. Η συνιστώσα 3 του ίδιου φάσματος, τείνει να μοιάσει σε μαγνητική εξάδα, με ευρείες κορυφές συντονισμού (γεγονός που φανερώνει την ύπαρξη κατανομής), η οποία έχει τιμή πεδίου $H=20$ T, σχεδόν μηδενική τετραπολική μετατόπιση $2\varepsilon=0,03$ mm/s και τιμή ισομερούς μετατόπισης $\delta_{\text{Fe}}=0,20$ mm/s. Τέλος, η συνιστώσα 4 του ίδιου φάσματος, τείνει να μοιάσει σε μαγνητική εξάδα, με ευρείες κορυφές συντονισμού, η οποία έχει τιμή πεδίου $H=48$ T και τιμή ισομερούς μετατόπισης $\delta_{\text{Fe}}=0,28$ mm/s. Οι συνιστώσες αυτές, δηλώνουν την ύπαρξη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0), καρβιδίου του σιδήρου (Fe_3C) και μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), αντίστοιχα.

Πίνακας 5.2: Τιμές των παραμέτρων του φάσματος Mössbauer (των συνιστωσών) σε θερμοκρασία δωματίου (RT), για το υλικό MC-Konjac@m.

	δ (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	ΔE_Q ή 2ε (mm/s)	H (T)	A (%)
Συνιστώσα 1	0,36	0,58	0,75	0,00	57,4
Συνιστώσα 2	0,00	0,58	0,00	33,00	18,7
Συνιστώσα 3	0,20	0,58	0,03	20,00	15,0
Συνιστώσα 4	0,28	0,58	0,00	48,00	8,8

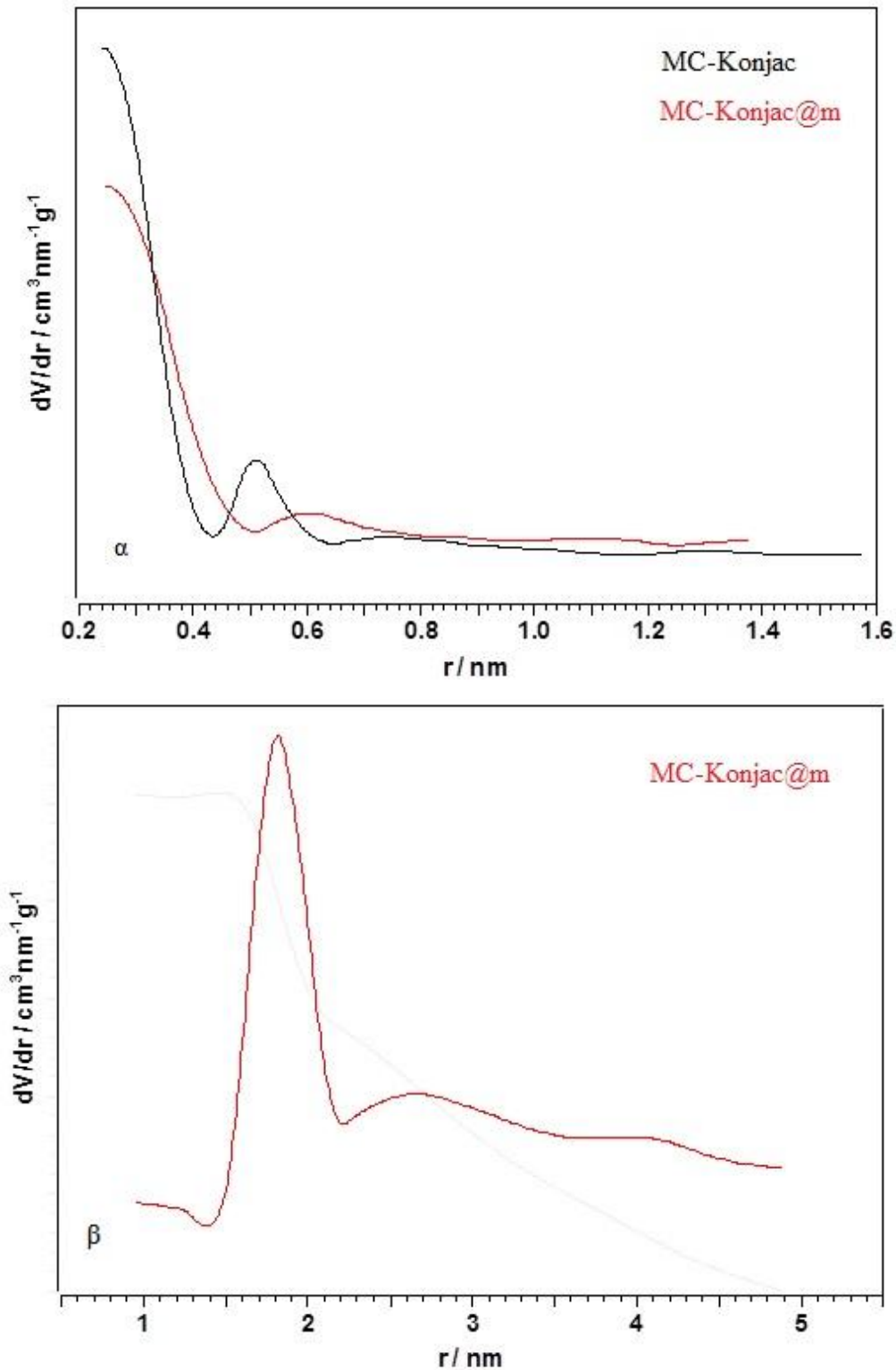
5.3.6 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία N_2

Στην Εικόνα 5.18 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου του υλικού MC-Konjac (μαύρο) καθώς και του υβριδικού υλικού MC-Konjac@m (κόκκινο, μετατοπισμένη στον άξονα y κατά 150). Η ισόθερμη του MC-Konjac είναι τύπου I, που χαρακτηρίζει τα μικροπορώδη υλικά. Η ισόθερμη του MC-Konjac@m είναι τύπου IV, που γενικά χαρακτηρίζει τα μεσοπορώδη υλικά με ταυτόχρονη παρουσία μικροπορώδους. [274] Η ισόθερμη εμφανίζει βρόχο υστέρησης H_4 και το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα σε τιμές σχετικών πιέσεων $P/P_0=0,00-0,08$.



Εικόνα 5.18: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των υλικών α) MC-Konjac και β) MC-Konjac@m.

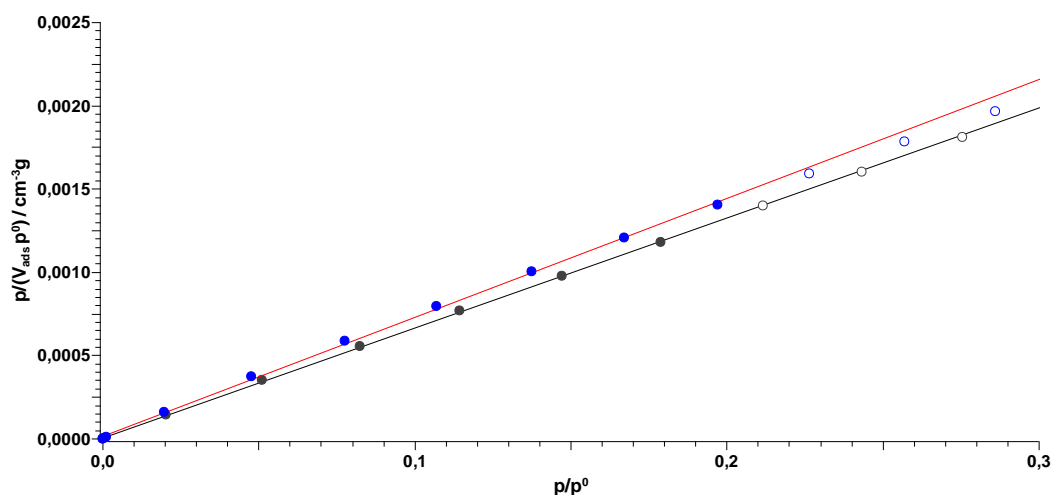
Από τα δεδομένα των ισόθερμων εκρόφησης υπολογίστηκαν οι κατανομές του μεγέθους των πόρων του MC-Konjac και του MC-Konjac@m, με τη βοήθεια της μεθόδου των Horvath και Kawazoe για μικροπορώδη υλικά. Το MC-Konjac@m παρουσιάζει και μεσοπορώδη χαρακτηριστικά οπότε χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BJH για την κατανομή των πόρων του με ακτίνα 1-5 nm. Στην Εικόνα 5.19α παρουσιάζονται οι κατανομές του μεγέθους των μικροπόρων για τα δύο υλικά. Από την κατανομή προκύπτει ότι το μέγιστο της κατανομής των μεσοπόρων του MC-Konjac αντιστοιχεί σε διάμετρο 1 nm. Ο συνολικός όγκος των πόρων του υλικού υπολογίζεται σε 0,2151 cm³/g. Οι αντίστοιχες τιμές για το υβριδικό υλικό MC-Konjac@m, είναι πόροι με διάμετρο 1,2 nm και συνολικό όγκο πόρων να υπολογίζεται σε 0,4567 cm³/g. Επιπλέον, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.19β η κατανομή του υβριδικού δείγματος, εμφανίζει ένα δεύτερο μέγιστο για διάμετρο πόρων ίση με 3,5 nm. Συγκριτικά, λοιπόν, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι με την ανάπτυξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερης ακτίνας στο υβριδικό υλικό.



Εικόνα 5.19: Κατανομές μεγέθους πόρων για α) τη μικροπορώδη και β) τη μεσοπορώδη περιοχή των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.

Από τις τιμές του προσροφημένου όγκου N_2 σε σχετικές πιέσεις $P/P_0=0-0,2$, δημιουργείται η ισόθερμη BET, $P/(V_{\text{ads}}(P_0-P))$ συναρτήσεως των σχετικών πιέσεων P/P_0 , των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m. Η ευθεία-ισόθερμη BET που προέκυψε παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.20 και από την κλίση της ευθείας,

υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια BET (S_{BET}) των υλικών. Οι τιμές αυτές βρέθηκαν ίσες με $S_{BET}= 660\text{m}^2/\text{g}$ για το MC-Konjac και για το MC-Konjac@m ίση με $S_{BET}= 610\text{m}^2/\text{g}$. Παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υβριδικού υλικού μειώνεται ελαφρώς μετά την ανάπτυξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνειά του. Αυτό δηλώνει ότι το ποσοστό φόρτωσης με νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου ήταν ικανοποιητικό και η ειδική επιφάνεια του υλικού παραμένει σε υψηλές τιμές, χωρίς οι πόροι του υβριδικού υλικού να φράζουν.



Εικόνα 5.3: Ισόθερμες BET των α) MC-Konjac (μαύρο) και β) MC-Konjac@m (κόκκινο).

Στον Πίνακα 5.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.

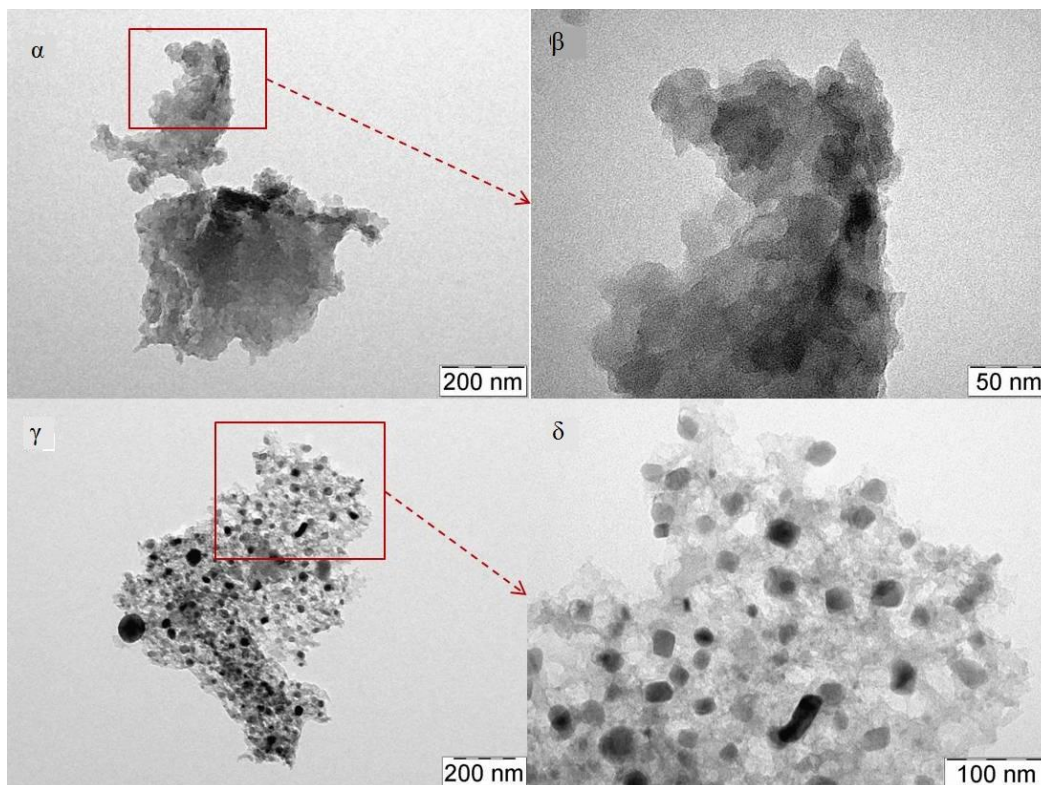
Πίνακας 5.3: Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N_2 για τα υλικά MC-Konjac και MC-Konjac@m.

Υλικό	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	r_{max} (nm)	r_{mean} (nm)
MC-Konjac	660	0,2151	0,51	0,51
MC-Konjac@m	610	0,4567	1,75	0,61

5.3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στην Εικόνα 5.21 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM που καταγράφονται από τα δείγματα MC-Konjac και MC-Konjac@m. Στην Εικόνα 5.21α παρουσιάζονται φωτογραφίες από το δείγμα MC-Konjac, όπου κύριο χαρακτηριστικό είναι οι παρατηρούμενες επικαλύψεις των

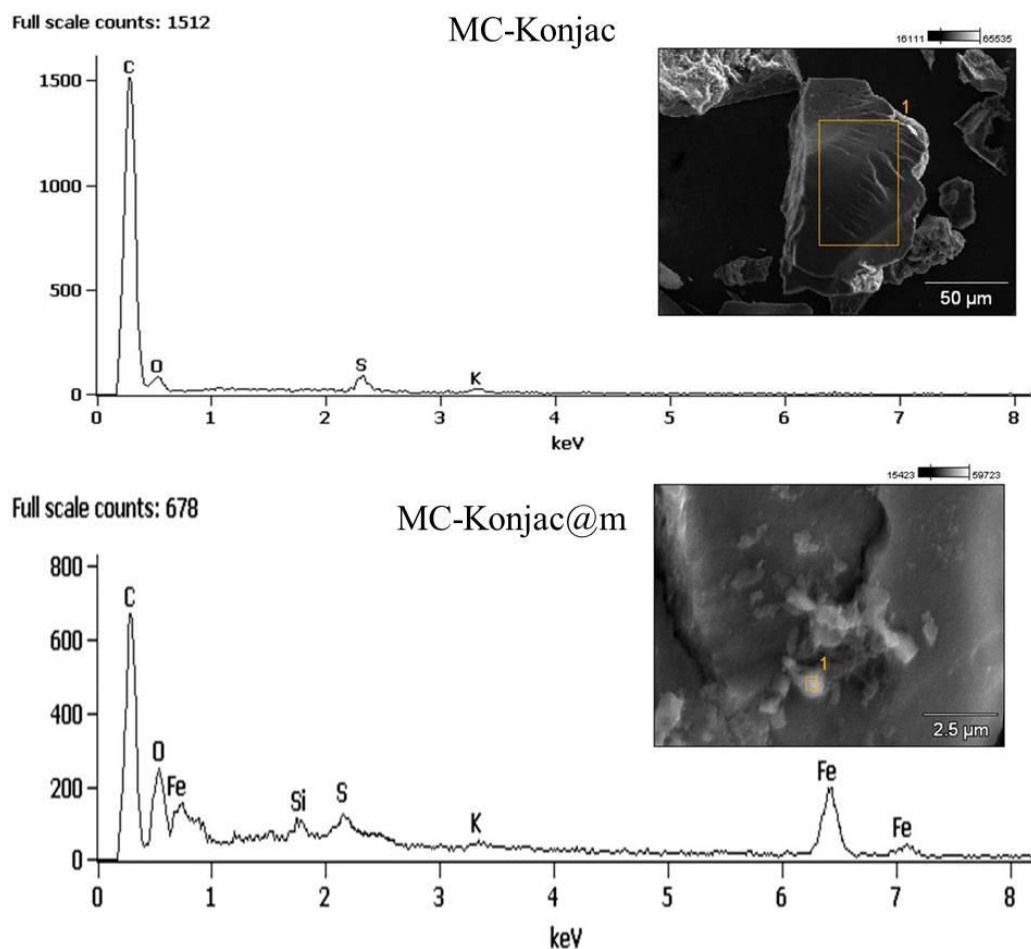
φύλλων του άνθρακα στις άκρες του υλικού. Στην Εικόνα 5.21β, διακρίνεται καλύτερα ο διαχωρισμός των φυλλιδίων στις πτυχώσεις του υλικού. Στην Εικόνα 5.21γ, το δείγμα MC-Konjac@m διακρίνεται με επικαλύψεις των φύλλων του άνθρακα στις άκρες του, όπως και στο αρχικό υλικό MC-Konjac. Ταυτόχρονα όμως, διακρίνονται και τα μαγνητικά νανοσωματίδια με σφαιρική και πυραμιδοειδής μορφή. Τα νανοσωματίδια αυτά διακρίνονται να έχουν ομοιογενή διασπορά. Στη μεγέθυνση της, στην Εικόνα 5.21δ, διακρίνονται καλύτερα τα σωματίδια αυτά, με τις διαμέτρους τους να υπολογίζονται στα 20-50 nm. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την τιμή που υπολογίστηκε από τις εξισώσεις Scherrer και Williamson-Hall στο ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X των υλικών αυτών.



Εικόνα 5.4: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των δειγμάτων: MC-Konjac και MC-Konjac@m, σε διάφορες μεγεθύνσεις.

5.3.8 Ημι-ποσοτική ανάλυση με SEM-EDS

Στην Εικόνα 5.22 παρουσιάζονται τα φάσματα που προκύπτουν από την ημιποσοτική ανάλυση EDS και η αντίστοιχη εικόνα του υλικού από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.



Εικόνα 5.22: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM και φάσματα ημιποσοτικής ανάλυσης EDS των δειγμάτων MC-Konjac και MC-Konjac@m.

Στην περίπτωση του υλικού MC-Konjac, το φάσμα εμφανίζει κορυφές που αντιστοιχούν στα στοιχεία άνθρακα (C), θείο (S) και κάλιο (K). Στην περίπτωση όμως του φάσματος του MC-Konjac@m, εκτός από τα προαναφερθέντα στοιχεία, εμφανίζονται τα στοιχεία σίδηρος (Fe) και πυρίτιο (Si). Η εμφάνιση σιδήρου στο φάσμα αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού και της δέσμευσης του μετάλλου αυτού στην επιφάνεια του υβριδικού υλικού, μέσω του σχηματισμού οξειδίων του σιδήρου.

Αν και τα αποτελέσματα είναι κυρίως ενδεικτικά, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η σχετική ένταση της κορυφής του καλίου αλλά κυρίως η σχετική ένταση της κορυφής του άνθρακα μειώνεται, λόγω της δημιουργίας κορυφών που αντιστοιχούν στον σίδηρο. Η αύξηση της σχετικής έντασης της κορυφής του οξυγόνου μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου, αλλά η ανάλυση του ποσοστού του οξυγόνου μέσω EDS δεν είναι αξιόπιστη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

“Παράγωγα πορωδών υλικών άνθρακα και πυριτίας”

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

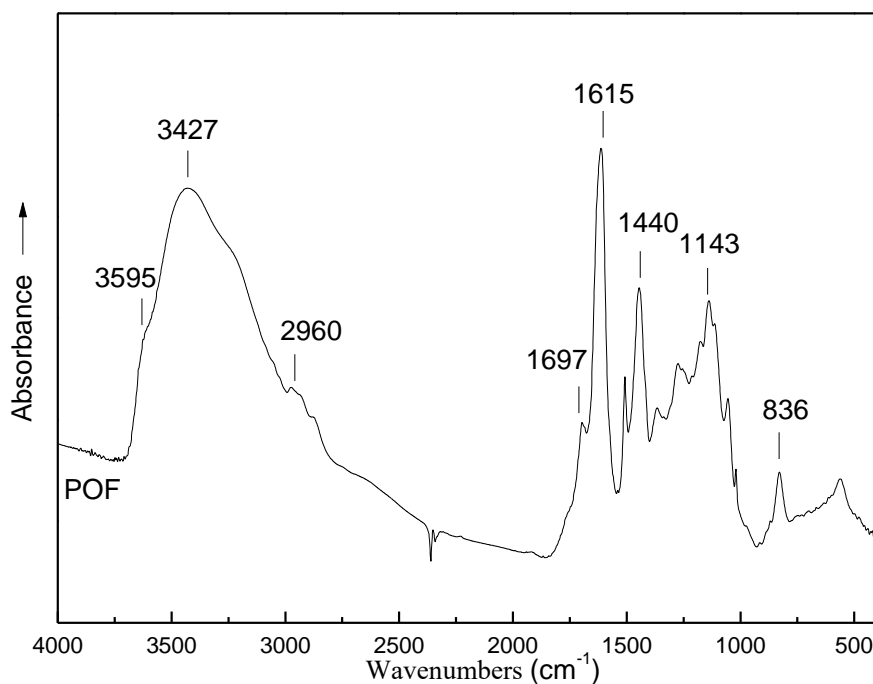
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση για περιβαλλοντικές εφαρμογές, ενός μικροπορώδους υλικού, τύπου πολυμερικού οργανικού δικτύωματος (POF). Η σύνθεση του υλικού βασίστηκε στις αντιδράσεις φλορογλυκινόλης με τερεφθαλαλδεΐδη. Για το χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου IR, ορατού – υπεριώδους UV-Vis και φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), ποροσιμετρία αζώτου και θερμική ανάλυση. Το υλικό μελετήθηκε επίσης ως προς την καταλληλότητά του για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο [Cr(VI)] καθώς επίσης πραγματοποιήθηκαν και θεωρητικοί υπολογισμοί και μοντελοποίηση των ιδιοτήτων του POF.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των νανοράβδων άνθρακα (CNR), που παρήχθησαν με χρήση πυριτικής μήτρας MCM-41, ως εκμαγείου. Στόχος της έρευνας ήταν η αξιολόγηση των νανοράβδων ως υλικού μηχανικής ενίσχυσης του πολυστυρενίου (PS-CNRs). Για τον σκοπό αυτό οι νανοράβδοι άνθρακα, αρχικά οξειδώθηκαν (CNRs-ox) και εν συνεχεία τροποποιήθηκαν με οκταδεκυλοαμίνη (CNRs-ODA). Πληροφορίες για το πορώδες του πυριτικού εκμαγείου MCM-41, ελήφθησαν με ανάλυση των ισοθέμων προσρόφησης-εκρόφησης N₂ καθώς και με χρήση περίθλασης ακτίνων-X. Η χημεία της επιφάνειας των αρχικών υλικών αλλά και των νανοσύνθετων, μελετήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου. Με φασματοσκοπία Raman μελετήθηκαν επίσης τα γραφικά χαρακτηριστικά των νανοράβδων άνθρακα και των νανοσύνθετων. Πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα των υλικών, ελήφθησαν με μετρήσεις θερμικής ανάλυσης DTA/TGA. Η δομή των νανοράβδων άνθρακα, μελετήθηκε με τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Τέλος, η μηχανική συμπεριφορά των νανοσύνθετων αξιολογήθηκε μέσω μηχανικών μετρήσεων εφελκυσμού καθώς και με δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA).

6.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ (POF) ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΦΛΟΡΟΓΛΥΚΙΝΟΛΗ

6.2.1 Φάσματα μέσου υπερώθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζεται το φάσμα του μικροπορώδους υλικού POF. Παρατηρούνται χαρακτηριστικές απορροφήσεις σε συχνότητες αντίστοιχες του φάσματος της φλορογλυκινόλης. [275] Συγκεκριμένα οι απορροφήσεις στις υψηλές συχνότητες (3595 και 3427 cm^{-1}) αποδίδονται σε δονήσεις του υδροξυλίου (OH) των δακτυλίων της φλορογλυκινόλης ενώ οι απορροφήσεις στους 2960 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} σε δονήσεις C-H. Η απορρόφηση στους 1615 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις C=C των αρωματικών δακτυλίων ενώ η ταινία στους 1697 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις COH της αλυσίδας που δεν έχει αντιδράσει. Οι υπόλοιπες απορροφήσεις στην περιοχή συχνοτήτων $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται επίσης σε δονήσεις των αρωματικών δακτυλίων που φέρουν υδροξυλομάδες.

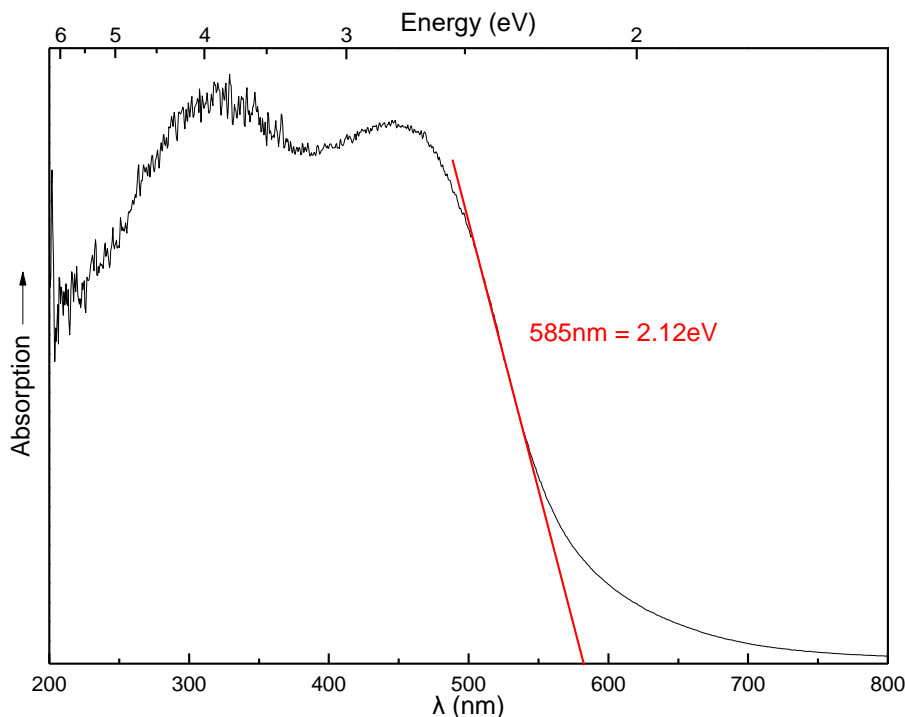


Εικόνα 6.1: Φάσμα απορρόφησης υπερώθρου του POF.

6.2.2 Φάσματα ορατού – υπεριώδους στερεάς κατάστασης (UV-Vis)

Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού του δείγματος POF. Οι οπτικές μετρήσεις δίδουν πληροφορίες για τη φύση του ημιαγωγικού υλικού, όπως την ενέργεια ενεργοποίησης (E_g), τον τύπο του κβαντικού

περιορισμού του ηλεκτρονίου και της οπής, τα κέντρα ατελειών και παγίδων, το μέγεθος και την επίδραση του περιβάλλοντος. Όσον αφορά το τελευταίο, τα φαινόμενα που παρατηρούνται, εξαρτώνται από φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας ή από διαφοροποίηση των οπτικών ιδιοτήτων, εξαιτίας της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου που το περιβάλλει. Σε αυτή την κατεύθυνση είναι δυνατό να ρυθμιστούν οι κβαντικές ψηφίδες και το περιβάλλον που τις φιλοξενεί για συγκεκριμένες ιδιότητες ή εφαρμογές. Συνεπώς, είναι απαραίτητο αρχικώς, να χαρακτηριστούν οπτικά οι ημιαγωγικές ιδιότητες των κβαντικών ψηφίδων εντός της αδρανούς μήτρας.



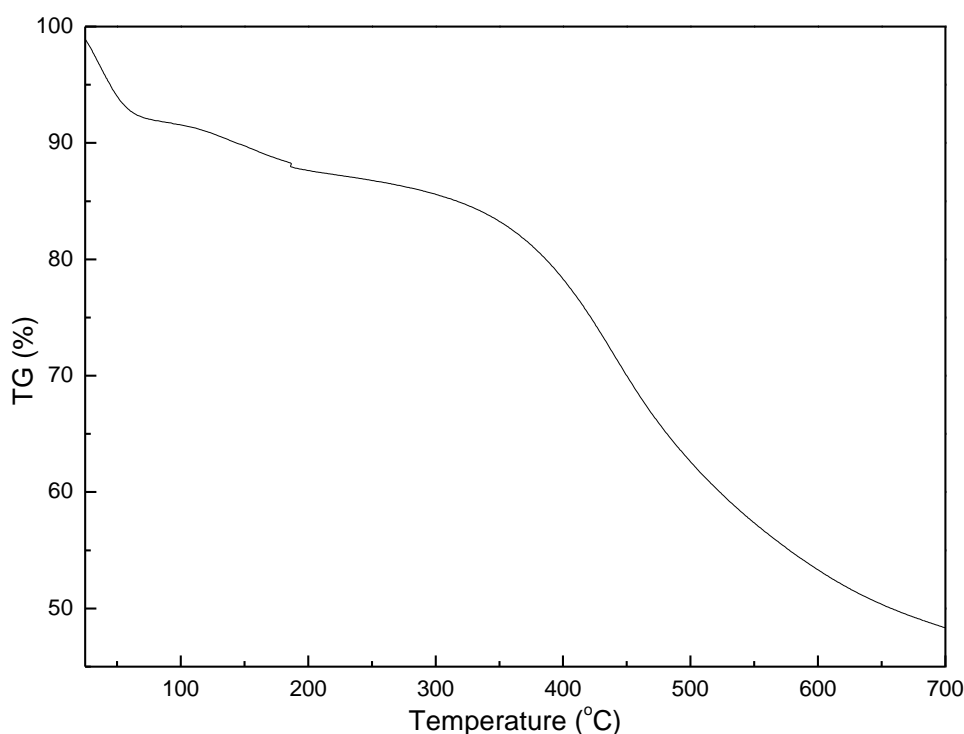
Εικόνα 6.2: Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού στους 25 °C του υλικού POF. Με ευθεία γραμμή που τέμνει τον άξονα x και εφάπτεται της απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης του ημιαγωγού (E_g).

Στο φάσμα του υλικού POF δεν παρατηρείται απορρόφηση στην περιοχή 800-600 nm, αλλά μόνο από ~585nm και προς την περιοχή του υπεριώδους (200 nm). Το ενεργειακό χάσμα του υλικού POF, στην ορατή περιοχή των συχνοτήτων, υπολογίζεται με τη βοήθεια εφαπτόμενης γραμμής (Εικόνα 6.2) και καταγράφεται ~2,12 eV. Το υλικό, εμφανίζει χρώμα καφέ-κόκκινο – ενδεικτικό του ότι έχει ιδιότητες ημιαγωγικού υλικού – το οποίο δικαιολογεί το παρατηρούμενο φάσμα οπτικής απορρόφησης. Καθώς η απορρόφηση είναι έντονη για μήκη κύματος μικρότερα των 580 nm, το χρώμα που παρατηρείται οπτικά είναι κυρίως κόκκινο. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ως αποτέλεσμα εκτεταμένου απεντοπισμού ηλεκτρονίων

εντός του πολυμερικού δικτυώματος του POF, ώστε το δίκτυο δρα συνολικά σαν ημιαγωγός. [199]

6.2.3 Θερμική ανάλυση – DTA/TG%

Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζεται η καμπύλη της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) συναρτήσει της θερμοκρασίας που προέκυψε για το υλικό POF σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Παρατηρείται αρχικά ελάττωση του βάρους του υλικού (~10%) μέχρι τους 150°C η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της υγρασίας, της διοξάνης και του τετραϋδροφουρανίου από τους μικροπόρους του υλικού. Οι διαλύτες αυτοί δεν είχαν απομακρυνθεί από το υλικό κατά τη διαδικασία της ξήρανσης υπό κενό, λόγω του ότι παγιδεύτηκαν στους μικροπόρους του POF. Μέχρι τους 350 °C παρατηρείται επίσης ότι το υλικό είναι θερμικά σταθερό. Κατά την περαιτέρω θέρμανση έως και τη θερμοκρασία των 700°C (σε αδρανή ατμόσφαιρα) το υλικό υφίσταται ποικιλία αλλοιώσεων αλλά πάντως διατηρεί άνω του 50% του βάρους που εμφάνιζε στους 350°C. [199]

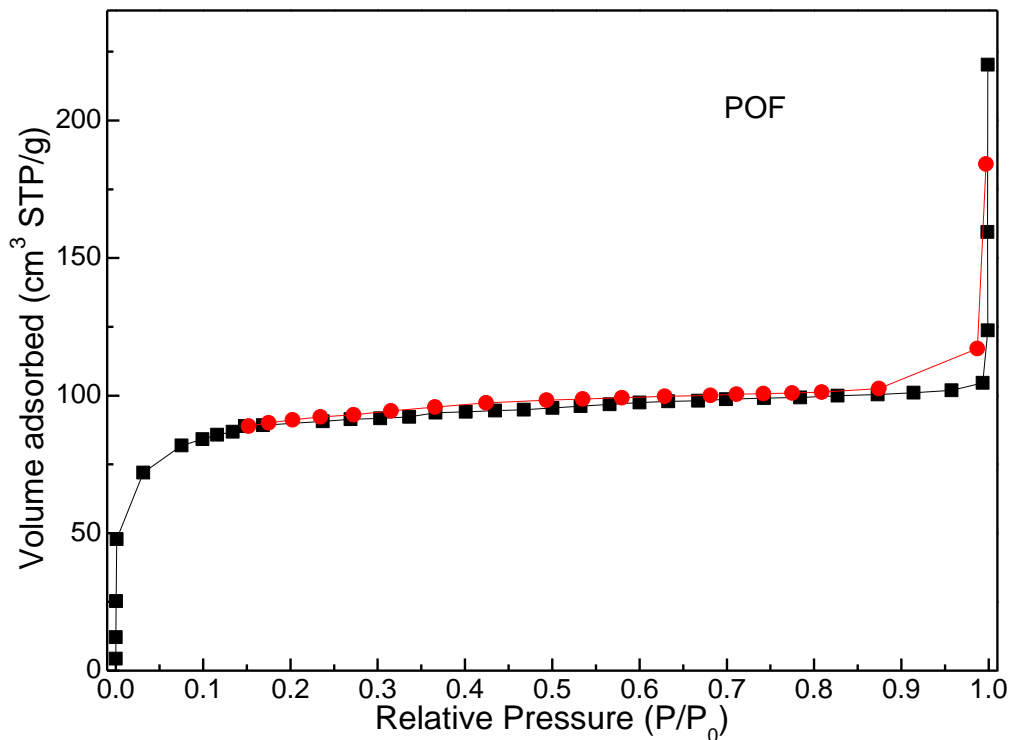


Εικόνα 6.3: Διάγραμμα TG% του POF σε αδρανή ατμόσφαιρα.

6.2.4 Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία N₂

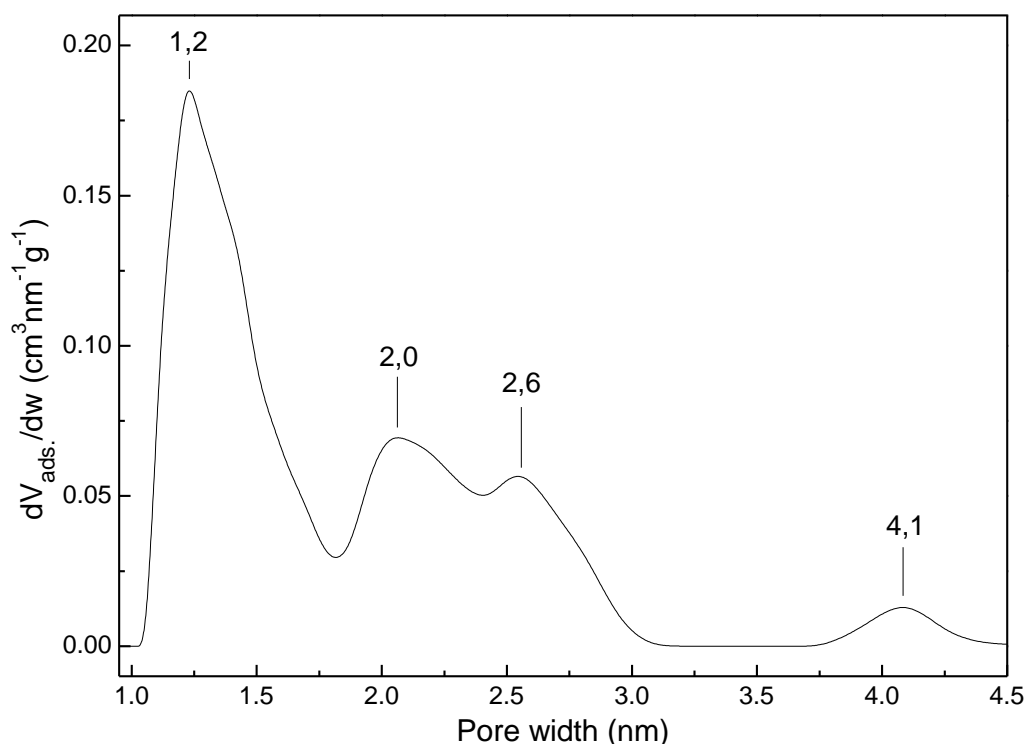
Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης-εκρόφησης N₂ του μικροπορώδους υλικού POF. Από την ισόθερμη της προσρόφησης φαίνεται

ότι το υλικό προσροφά άζωτο σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αλλά δεν παρατηρείται να σχηματίζει ξεκάθαρο πλατό, αποδεικνύοντας έτσι και την ύπαρξη κάποιων μεσοπόρων. Επομένως, η ισόθερμη είναι μικτή τύπου I και τύπου IV, σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC, που είναι χαρακτηριστική για μικροπορώδη υλικά με την ταυτόχρονη ύπαρξη μεσοπόρων. Φαινόμενα συμύκνωσης εμφανίζονται σε σχετικές πιέσεις $P/P_0 > 0,98$, που ερμηνεύεται και από την ύπαρξη μακροπόρων.



Εικόνα 6.4: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης του POF.

Από τις τιμές του προσροφημένου όγκου N_2 και με χρήση της μεθόδου BET για μικροπορώδη υλικά [276-278], υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια BET (S_{BET}) του υλικού. Προκύπτει ότι η ειδική επιφάνεια του POF είναι ίση με $331 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων (V_{tot}) για σχετικές πιέσεις $P/P_0=0,95$ (πόροι με διάμετρο μέχρι περίπου 40nm) είναι ίσος με $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$. Τέλος, ο αθροιστικός όγκος των μικροπόρων (V_{mDFT}), που υπολογίστηκε με την DFT μέθοδο μέχρι τα 2nm , υπολογίστηκε ίσος με $0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ (δηλαδή περίπου 56% του πορώδους έως τη διάμετρο των 4 nm είναι μικροπορώδες).



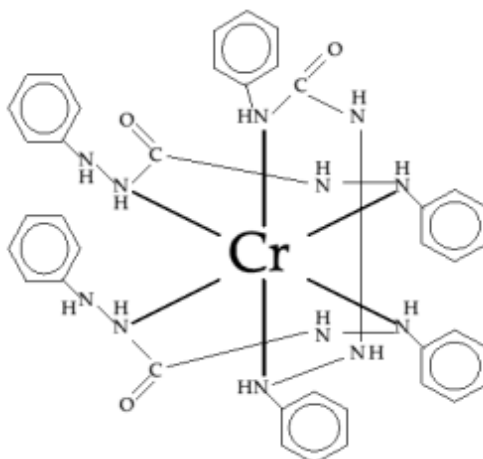
Εικόνα 6.5: Κατανομή μεγέθους πόρων του POF.

Από την ισόθερμη εκρόφησης δημιουργήθηκε η κατανομή του μεγέθους των πόρων του μικροπορώδους POF, με τη βοήθεια της μεθόδου NLDFT για υλικά άνθρακα. Στην Εικόνα 6.5 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων για το POF όπου είναι ξεκάθαρος ο μικροπορώδης χαρακτήρας του υλικού. Από την κατανομή προκύπτει ότι ο μεγαλύτερος πληθυσμός των μικροπόρων του POF έχουν ακτίνα 0,6 nm. Υπάρχουν επίσης μεσοπόροι στην περιοχή διαμέτρου πόρων 2-3 nm με δύο μέγιστα στα 2,0 και 2,6 nm. Τέλος, υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό πόρων με διάμετρο 4,1 nm.

6.2.5 Καμπύλη βαθμονόμησης για τη συγκέντρωση του Cr(VI)

Με σκοπό τη μελέτη της ικανότητας του POF για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, τα οποία είναι μολυσμένα με εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)), αναζητείται μια αξιόπιστη και παράλληλα απλή μέθοδος για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στα διαλύματα αυτά. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση ιόντων εξασθενούς χρωμίου με μια οργανική ένωση, τη διφαινυλοκαρβαζίδη (1,5-Diphenylcarbazine) υπό την παρουσία φωσφορικού οξέος, ώστε να σχηματιστεί ένα σύμπλοκο χρώματος μωβ-ροζ, το οποίο απορροφά στην περιοχή των 540 nm, δηλαδή στο ορατό φάσμα.

Το εξασθενές χρώμιο μπορεί να σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα έχοντας ως υποκαταστάτες τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης. Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 6.6 απεικονίζεται η δομή των συμπλόκων, κατά την οποία τρία μόρια διφαινυλοκαρβαζίδης ενώνονται με ένα κέντρο χρωμίου οδηγώντας στον σχηματισμό μιας σύμπλοκης ένωσης με αριθμό ένταξης έξι.



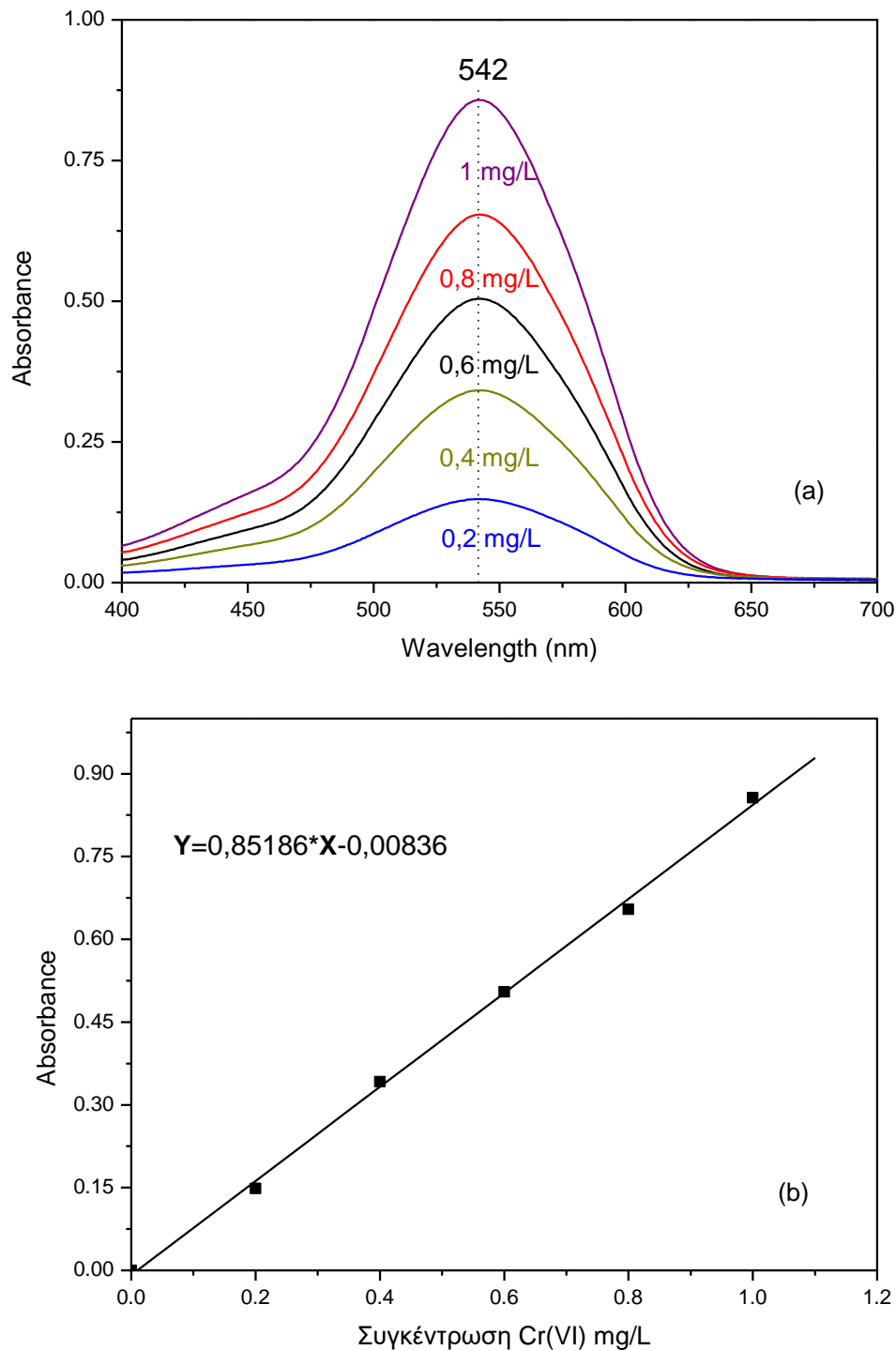
Εικόνα 6.6: Αναπαράσταση της δομής του συμπλόκου που σχηματίζει το εξασθενές χρώμιο με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης.

Το σύμπλοκο που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.6, σχηματίζει δεσμό με το εξασθενές και όχι με το τρισθενές χρώμιο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η μέθοδος αυτή να θεωρείται κατάλληλη για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, όταν στο διάλυμα υπάρχουν και ιόντα τρισθενούς χρωμίου, αφού αυτά δεν μπορούν να επηρεάσουν την απορρόφηση του συμπλόκου στο ορατό.

Αρχικά, μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, πέντε διαλυμάτων του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου με τη διφαινυλοκαρβαζίδη, τα οποία έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) : 0,2 mg/L - 0,4 mg/L - 0,6 mg/L - 0,8mg/L και 1 mg/L. Έτσι δημιουργείται η καμπύλη βαθμονόμησης από την οποία προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των αγνώστων διαλυμάτων σύμφωνα με τις αντιδράσεις των υβριδικών υλικών με τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου (Εικόνα 6.7).

Από τα φάσματα της Εικόνας 6.7α, σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης (Εικόνα 6.7β) της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου. Η καμπύλη, όπως αποδεικνύεται στην Εικόνα 6.7β παρουσιάζει τέλεια γραμμικότητα στην περιοχή των συγκεντρώσεων 0,2 – 1 mg/L, το οποίο σημαίνει

πως η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

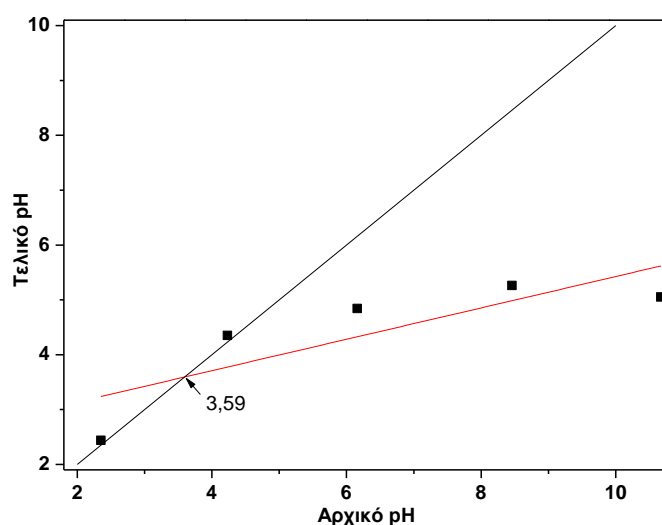


Εικόνα 6.7: (α) Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδη, από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (0,2 – 1 mg/L) και (β) η καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr(VI) που προκύπτει από τα φάσματα.

6.2.6 Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (PZC)

Το σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) αντιστοιχεί στις επιφανειακές ιδιότητες του φορτίου και είναι η τιμή του pH στην οποία το καθαρό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδέν. Κάτω από αυτή την τιμή ($pH < pH_{PZC}$), η επιφάνεια έχει ένα καθαρά θετικό φορτίο, ενώ πάνω από την τιμή αυτή ($pH > pH_{PZC}$), η επιφάνεια αποκτά αρνητικό φορτίο. Επομένως, το pH_{PZC} του POF παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του χρωμίου.

Ο υπολογισμός του pH_{PZC} για το POF πραγματοποιείται εφαρμόζοντας τη μέθοδο drift με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται NaCl ως αδρανής ηλεκτρολύτης. Συγκεκριμένα, διάλυμα 0,005 M NaCl βράζει προς απομάκρυνση του διαλυμένου CO₂ και έπειτα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το pH ρυθμίζεται σε τιμές 2, 4, 6, 8 και 10 με τη χρήση 0,5 M HCl ή 0,5 M NaOH. Σταθερή ποσότητα από το υλικό (0,06g) προστίθεται σε 20mL διαλύματος από τα ρυθμισμένα pH, σε σφραγισμένα δοχεία και αφήνονται σε ισορροπία για 24 ώρες. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, τα διαλύματα ελέγχονται πάλι ως προς την τιμή του pH τους.



Initial pH	Final pH
2,35	2,44
4,23	4,35
6,16	4,84
8,46	5,26
10,67	5,05

α

β

Εικόνα 6.8: Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου pH_{PZC} του POF με τη μέθοδο drift. α) Το διάγραμμα προσδιορισμού της τιμής από το σημείο τομής των ευθειών και β) πίνακας με τις αρχικές και τελικές τιμές του pH των διαλυμάτων ύστερα από 24 ώρες σε ισορροπία.

Στην Εικόνα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του τελικού σε σύγκριση με το αρχικό pH. Το pH_{PZC} είναι το σημείο όπου η καμπύλη αυτή τέμνει την ευθεία $pH_{Final} = pH_{Initial}$ και συγκεκριμένα για το POF υπολογίζεται στα 3,59. Αυτό

ερμηνεύεται ότι για τιμές $\text{pH} < 3,59$ η επιφάνεια του υλικού έχει θετικό φορτίο και για τιμές υψηλότερες από αυτή η επιφάνεια του υλικού φορτίζεται αρνητικά.

Η προσρόφηση του Cr(VI) στην επιφάνεια του υλικού, αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα για τη διαδικασία της αναγωγής του, καθώς το Cr(VI) πρώτα δεσμεύεται στην επιφάνεια του υλικού (μέσω των φαινολικών δακτυλίων) και στη συνέχεια ανάγεται σε Cr(III) . Η δέσμευση του Cr(VI) στην επιφάνεια του υλικού, εξαρτάται από το φορτίο, τόσο του Cr(VI) όσο και από το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητή. Τα δύο αυτά φορτία, είναι άμεσα συνδεδεμένα με την τιμή του pH . Είναι γνωστό ότι σε χαμηλές τιμές pH , η επικρατέστερη μορφή του Cr(VI) είναι τα ανιόντα HCrO_4^- , ενώ όσο αυξάνεται το pH , τα ανιόντα αυτά παίρνουν τις μορφές CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. [279] Πιο αναλυτικά, επειδή οι τιμές pK_{a1} και pK_{a2} του H_2CrO_4 είναι 0,86 και 6,51 αντίστοιχα, για $0,86 < \text{pH} < 6,51$ η επικρατέστερη μορφή του Cr(VI) είναι HCrO_4^- , και για $\text{pH} > 6,51$, CrO_4^{2-} . [280, 281] Έτσι αυτό σημαίνει ότι, σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, η επιφάνειά του POF φορτίζεται θετικά και μπορεί να έλκει τα ιόντα HCrO_4^- του εξασθενούς χρωμίου ενώ όσο μεγαλώνει η τιμή του pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), η επιφάνεια του POF αρχίζει να φορτίζεται αρνητικά και οι ηλεκτροστατικές αυτές ελκτικές αλληλεπιδράσεις μειώνονται [282], με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση και κατ' επέκταση η αναγωγή του Cr(VI) . Το φορτίο του POF, σχετίζεται με κάποιες ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στην επιφάνεια του υλικού (υδροξυλομάδες ή καρβοξυλομάδες όπως παρατηρήθηκε από τα φάσματα υπερύθρου) και που ανάλογα με την τιμή του pH , πρωτονιώνονται ή αποπρωτονιώνονται. Για τον λόγο αυτό, το POF θα παρουσιάζει σε $\text{pH}=3$ αρκετά υψηλή μείωση στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

6.2.7 Μελέτη της ικανότητας του POF για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, από ιόντα Cr^{6+}

Στην παρούσα παράγραφο μελετάται, συναρτήσει του pH και του χρόνου κατεργασίας, η ικανότητά του πολυμερικού οργανικού δικτύωματος με βάση τη φλορογλυκινόλη (POF) να καθαρίζει υδατικές μάζες ρυπασμένες με εξασθενές χρώμιο μέσω προσρόφησης και αναγωγής του χρωμίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα σχετικών ελέγχων. Επιπλέον, πραγματοποιείται σύγκριση, ως προς την ικανότητα του υλικού να καθαρίζει υδατικά

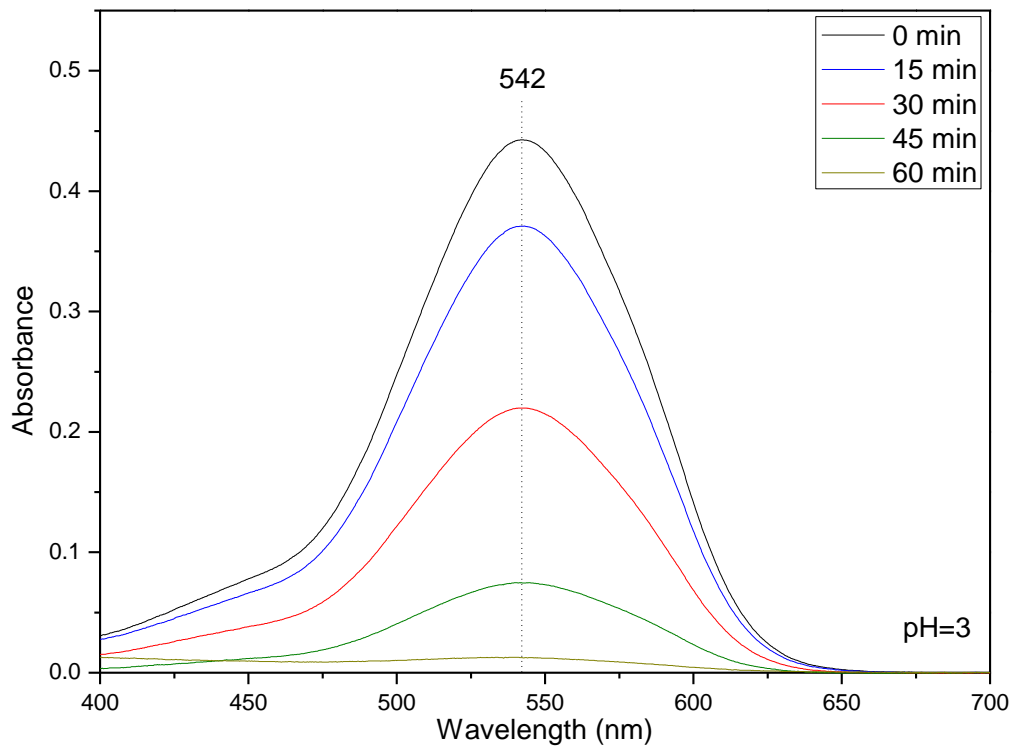
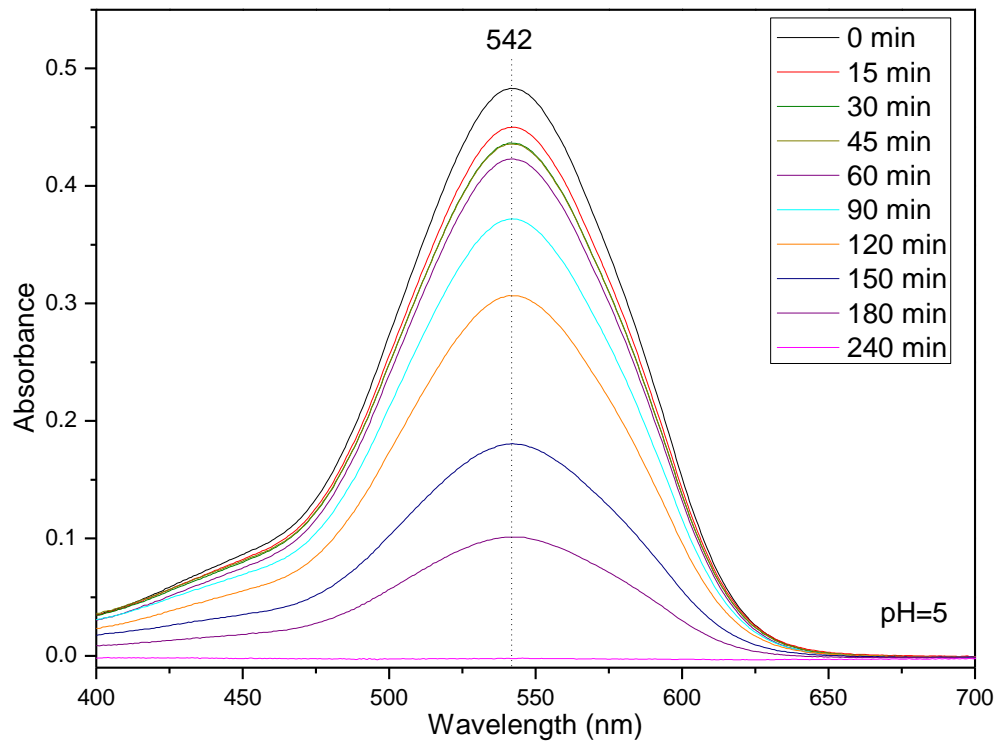
διαλύματα και της αντίστοιχης συμπεριφοράς του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2), που επιλέγεται ως υλικό αναφοράς.

▣ Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH του διαλύματος κατά τη μείωση του Cr(VI), παρατηρήθηκε σε σύγκριση με τη χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης ενός υδατικού διαλύματος Cr(VI) με αρχική συγκέντρωση 6 mg/L, παρουσία του υλικού POF με συγκέντρωση 180 mg/L, έχοντας δύο διαφορετικές τιμές pH (5 και 3). Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των συμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης που προέκυψαν από τα διαλύματα αυτά, για τις διαφορετικές τιμές pH σε διαφορετικούς χρόνους.

Κάνοντας σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης του συμπλόκου Cr^{6+} -διφαινυλοκαρβαζίδη στο ορατό, για τις διαφορετικές τιμές pH, παρατηρείται ότι ύστερα από 60 λεπτά, η μεγαλύτερη μείωση της απορρόφησης στα 542 nm, εμφανίζεται για τη χαμηλότερη τιμή pH=3 (τιμή απορρόφησης μετά από 60 λεπτά=0). Αντιθέτως, η μικρότερη μείωση της απορρόφησης στα 542 nm του συμπλόκου, παρουσιάζεται στη μεγαλύτερη τιμή pH=5 (τιμή απορρόφησης μετά από 60 λεπτά=0,4226).

Στην Εικόνα 6.7 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης, από την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε εξασθενές χρώμιο, στους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης με το υλικό POF, για τις διαφορετικές τιμές pH. Οι τιμές που προκύπτουν δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.1.



Εικόνα 6.9: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης για το POF σε διαφορετικές τιμές pH (α) pH=5 και (β) pH=3.

Από τις τιμές των συγκεντρώσεων $[Cr(VI)]_t$ στους διαφορετικούς χρόνους t , υπολογίστηκε ο λόγος $[Cr(VI)]_t/[Cr(VI)]_0$. Η γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων γίνεται συναρτήσεως του χρόνου, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.10. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα είναι εμφανές πως ο λόγος αυτός μειώνεται όσο μικραίνει η τιμή του pH.

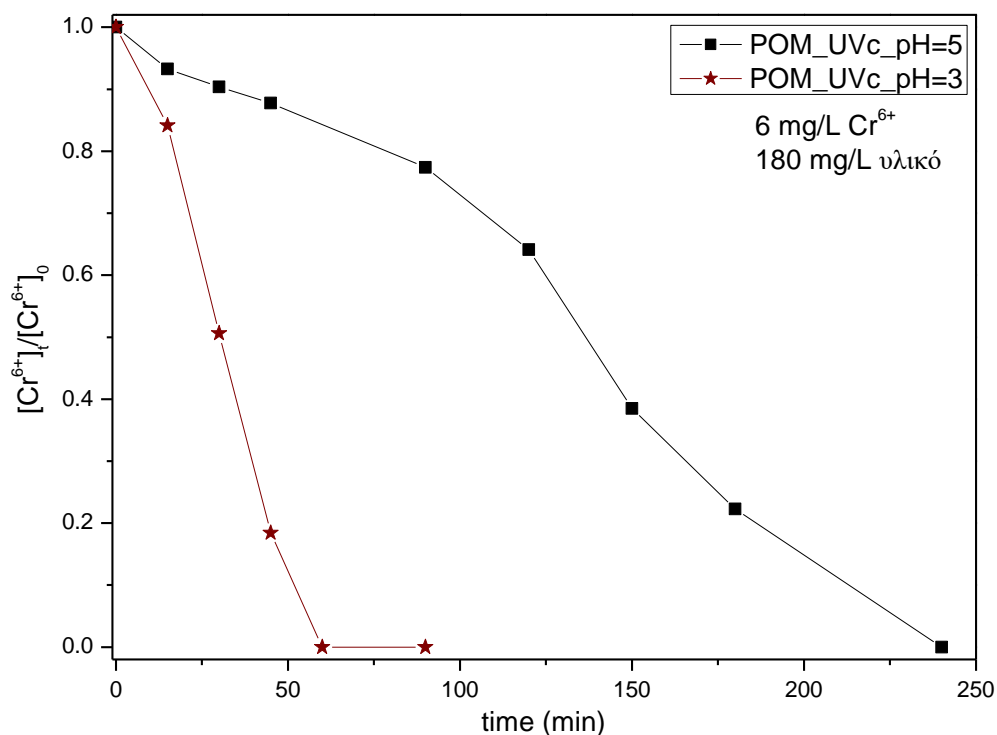
Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, σε διαφορετικές τιμές pH, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου $[Cr(VI)]_0=6mg/L$ και συγκέντρωση του υλικού $[POF]=180mg/L$.

Χρόνος t	pH=5	pH=3
0 min	0,576926	0,529383
15 min	0,538187	0,445331
30 min	0,521283	0,267837
45 min	0,506374	0,097504
60 min	0,521283	0
90 min	0,446505	-
120 min	0,36985	-
150 min	0,221938	-
180 min	0,128613	-
240 min	0	-

$$E\% = \frac{[Cr^{6+}]_0 - [Cr^{6+}]_t}{[Cr^{6+}]_0} * 100\% \quad \text{Εξίσωση 6.1}$$

Όπου: $[Cr(VI)]_0$ η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του εξασθενούς χρωμίου και $[Cr(VI)]_t$ η συγκέντρωση του διαλύματος μετά από t -ώρες αντίδρασης με το αναγωγικό υλικό.

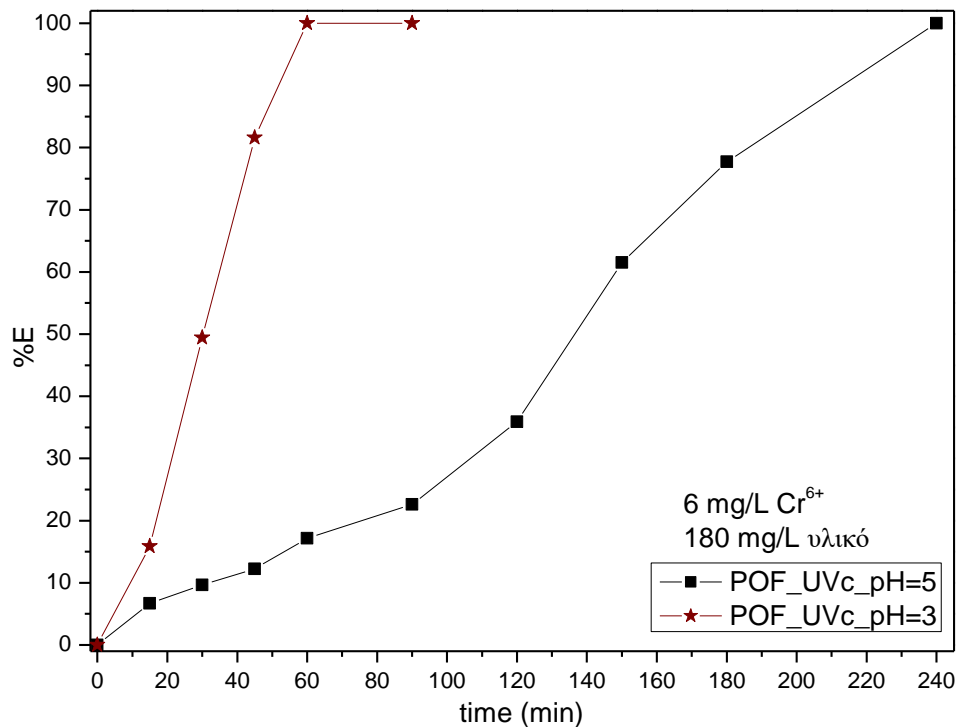
Από την Εξίσωση 6.1 υπολογίζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου $E\%$ για τους διάφορους χρόνους στις διαφορετικές συνθήκες pH. Στην Εικόνα 6.10 αναπαρίστανται γραφικά συναρτήσεως του χρόνου οι τιμές $E\%$ που προέκυψαν από την ανωτέρω σχέση.



Εικόνα 6.10: Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $[Cr(VI)]_0=6mg/L$ και του υλικού $[POF]=180mg/L$.

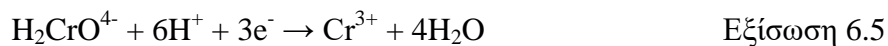
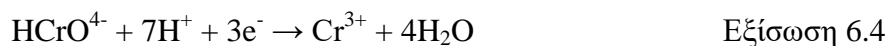
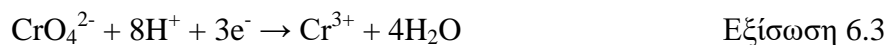
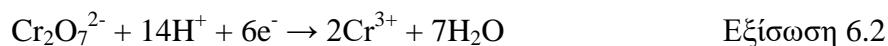
Η καμπύλη της Εικόνα 6.11 δημιουργείται από την τελική (μετά από 240 λεπτά) ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου E% στις διαφορετικές τιμές του pH. Η καμπύλη αυτή αποδίδει την εξάρτηση της ποσοστιαίας μείωσης του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα από την τιμή του pH. Αυτό που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι πως όταν αυξάνεται η τιμή του pH από 3 σε 5, μειώνεται γραμμικά η τιμή E%.

Από τις τιμές του μηδενικού σημείου προκύπτει ότι οι όξινες συνθήκες οδηγούν σε αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής Cr(VI)/Cr(III). Σε όξινες συνθήκες η επιφάνεια του υλικού αποκτά θετικό φορτίο ενδυναμώνοντας έτσι την προσρόφηση και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου.



Εικόνα 6.11: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διαφόρους χρόνους στις διαφορετικές συνθήκες pH αντίδρασης με το POF.

Οι αντιδράσεις αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου ευνοούνται από την ύπαρξη των πρωτονίων στο διάλυμα αφού οι αντιδράσεις αυτές, όπως φαίνεται παρακάτω, καταναλώνουν πρωτόνια. [283]

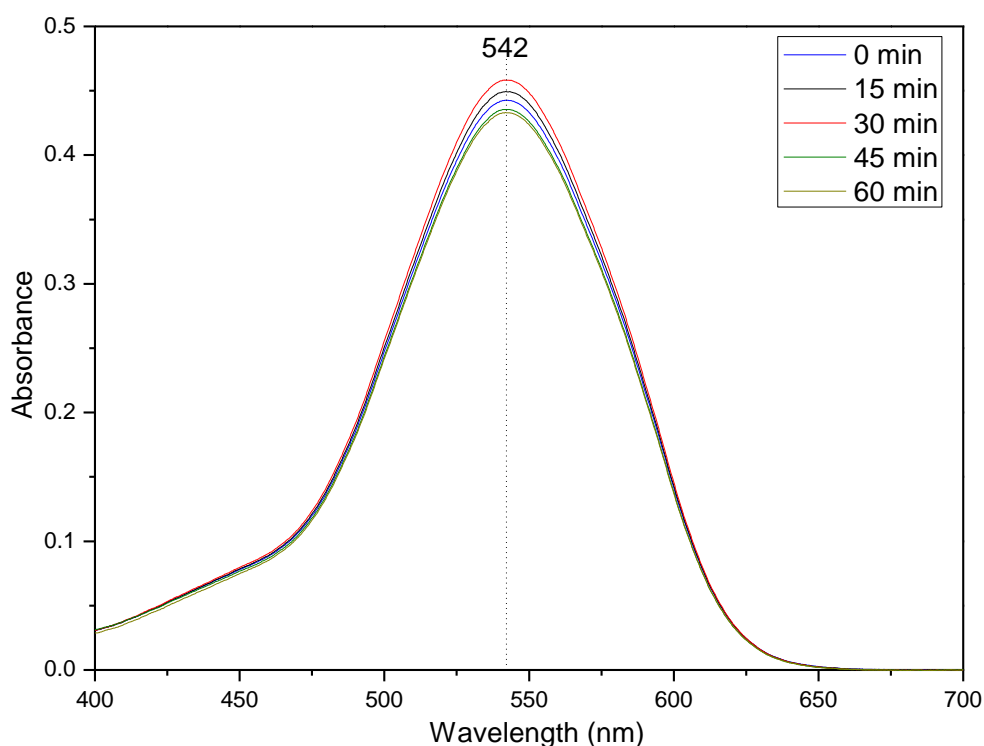


▣ Επίδραση ακτινοβολίας UV

Για τη μελέτη της επίδρασης του POF στην ακτινοβολία UV και κατά πόσο το υλικό δρα ως φωτοκαταλύτης ή ως προσροφητής, μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης, ενός υδατικού διαλύματος Cr(VI) με αρχική συγκέντρωση 6 mg/L και παρουσία του υλικού σε συγκέντρωση 180 mg/L. Για το σκοπό αυτό, οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία ακτινοβολίας UV και απουσία ακτινοβολίας (στο σκοτάδι). Επίσης, γίνεται και

σύγκριση του POF με έναν γνωστό φωτοκαταλύτη, το TiO_2 παρουσία ακτινοβολίας UV και κάτω υπό τις ίδιες συνθήκες. Στην Εικόνα 6.12 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των συμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, που προέκυψαν από τα διαλύματα αυτά, για τα δύο υλικά, και στις δύο διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας, σε διαφορετικούς χρόνους.

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε $\text{pH}=3$ και η απορρόφηση στα 542 nm του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, για την περίπτωση του POF (Εικόνα 6.12) απουσία ακτινοβολίας, δε μεταβλήθηκε ιδιαίτερα με την πάροδο του χρόνου, μέσα σε 180 λεπτά. Αντίθετα, όπως παρουσιάστηκε και προηγουμένως, για την περίπτωση του POF υπό ακτινοβολία UV και με ίδιες τις υπόλοιπες συνθήκες, η απορρόφηση του συμπλόκου στα 542 nm, μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, και μετά από 60 λεπτά δεν εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης και μηδενίζει (Εικόνα 6.9β). Στη περίπτωση της αντίδρασης σε $\text{pH}=3$, για το υλικό TiO_2 , η απορρόφηση του συμπλόκου, μειώνεται σταδιακά με το χρόνο και μετά από 180 λεπτά μηδενίζει την τιμή της απορρόφησης. [62]



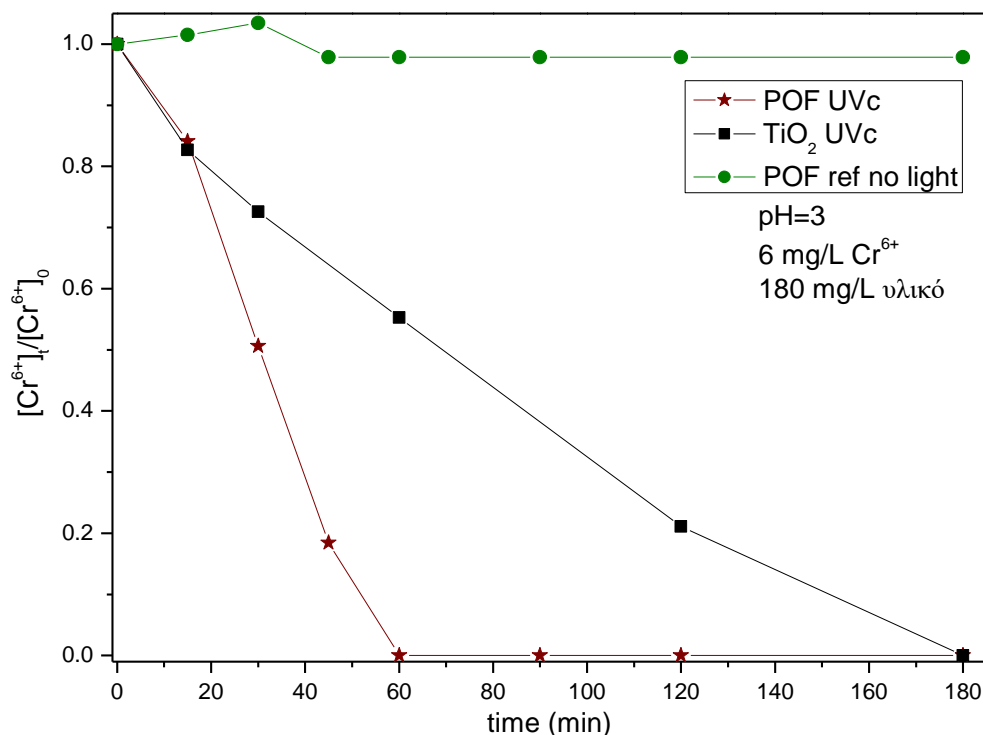
Εικόνα 6.12: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης για το POF στο σκοτάδι και υπό UV ακτινοβολία.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της Εικόνας 6.7, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμάτων του εξασθενούς χρωμίου, για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης με τα υλικά POF και TiO₂ καθώς και του POF στο σκοτάδι. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, για το POF και το TiO₂ καθώς και για το POF στο σκοτάδι, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με τη καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου $[Cr(VI)]_0=6 \text{ mg/L}$ και συγκέντρωση του υλικού $[POF]=[TiO_2]=180 \text{ mg/L}$.

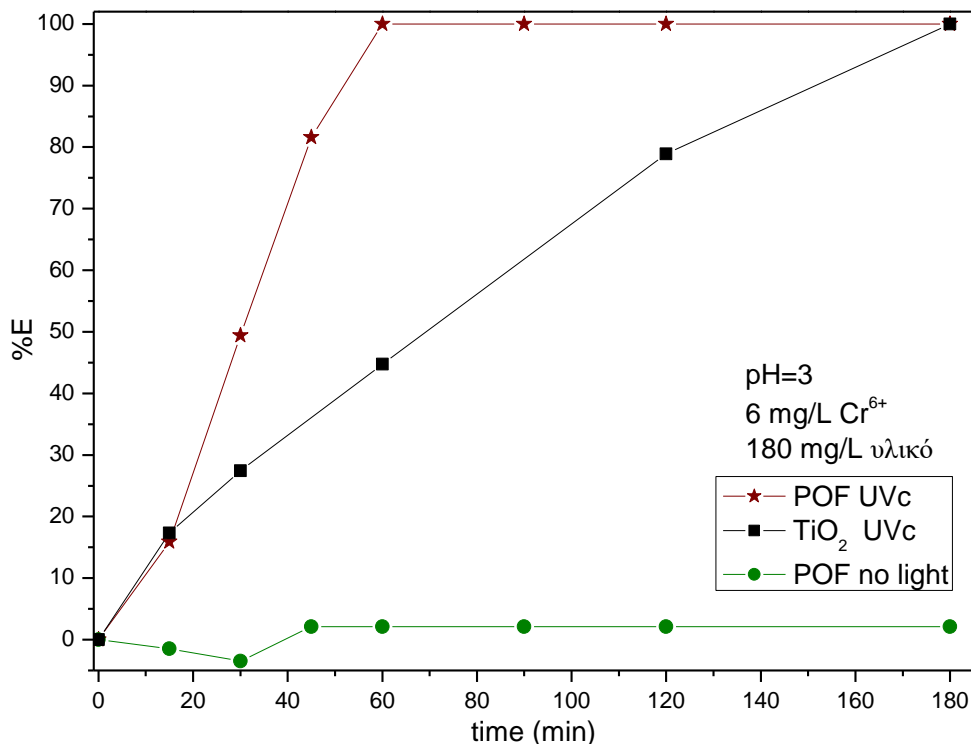
Χρόνος t	TiO ₂ UV	POF UV	POF dark
0 min	0,576926	0,529383	0,529383
15 min	0,538187	0,445331	0,537248
30 min	0,521283	0,267837	0,547696
45 min	0,521283	0,097504	0,518113
60 min	0,505905	0	0,518113
90 min	0,446505	-	-
120 min	0,369850	-	-
150 min	0,221938	-	-
180 min	0,128613	-	-
240 min	0	-	-

Από τις τιμές των συγκεντρώσεων $[Cr(VI)]_t$ στους διαφορετικούς χρόνους t, υπολογίστηκε ο λόγος $[Cr(VI)]_t/[Cr(VI)]_0$ για τα δύο υλικά και για τις διαφορετικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τον χρόνο στην Εικόνα 6.13. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι ο λόγος μειώνεται με τη χρήση ακτινοβολίας UV και στα δύο υλικά, ενώ ταυτόχρονα η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη και πιο γρήγορη για την περίπτωση της αντίδρασης του διαλύματος Cr(VI) με το υλικό POF.



Εικόνα 6.13: Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $[Cr(VI)]_0=6 \text{ mg/L}$ και των υλικών $[POF]=[TiO_2]=180 \text{ mg/L}$.

Η ποσοστιαία μείωση του εξασθενούς χρωμίου E%, για τα δύο υλικά, υπολογίστηκε για τους διάφορους χρόνους καθώς και για το POF στις διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας, από την Εξίσωση 6.1. Οι τιμές του E% που προέκυψαν από αυτή τη σχέση, αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τον χρόνο, στην Εικόνα 6.14. Η ποσοστιαία μείωση του εξασθενούς χρωμίου για το POF και το TiO₂ υπό ακτινοβολία UV μετά από 60 λεπτά είναι 0% και 45%, αντίστοιχα, ενώ για το POF στο σκοτάδι, παραμένει περίπου στο 2%.



Εικόνα 6.14: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διαφόρους χρόνους στις διαφορετικές συνθήκες pH αντίδρασης με το POF και το TiO₂.

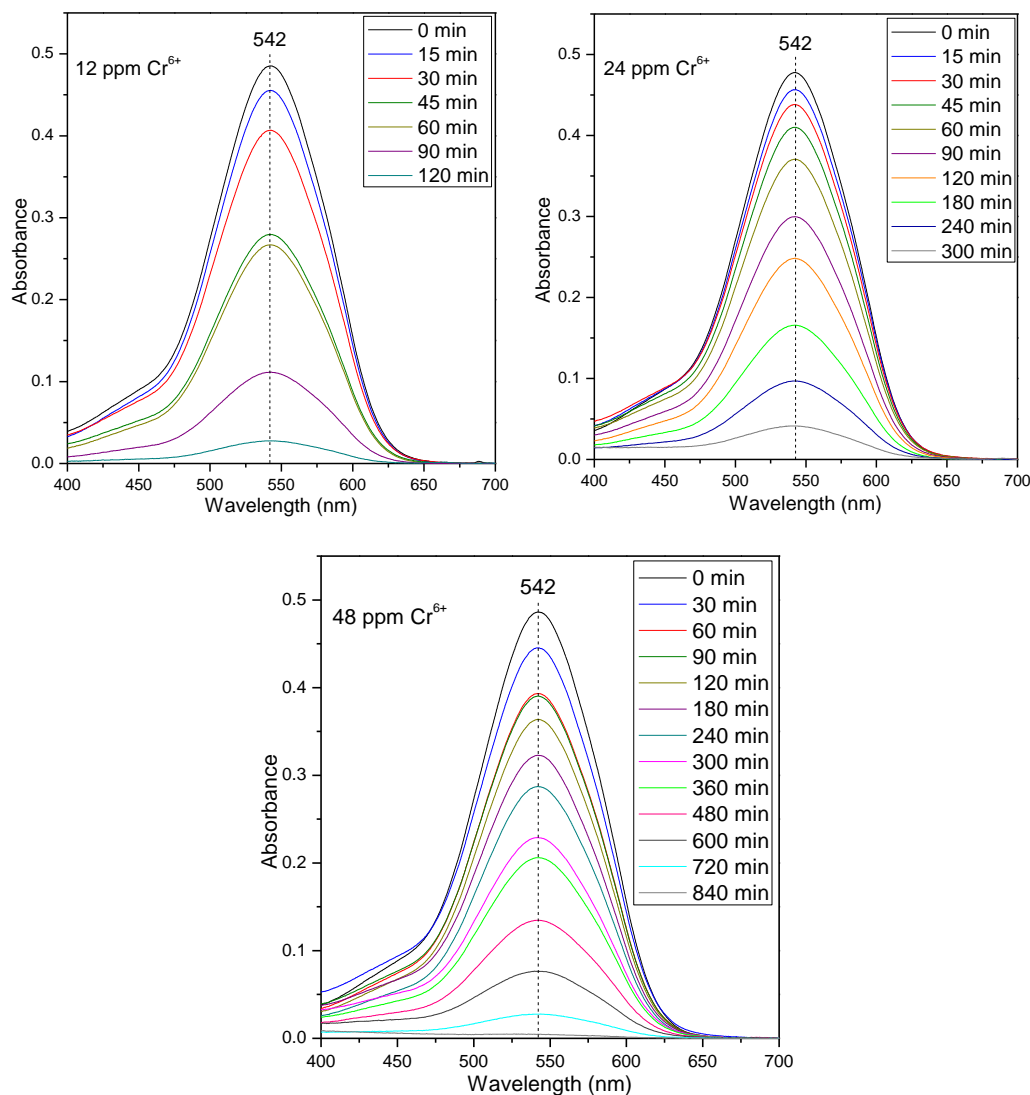


Μελέτη του POF σε διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr⁶⁺

Αφού καταλήξαμε στις βέλτιστες συνθήκες μέτρησης για το υλικό, πραγματοποιείται μελέτη απόδοσης του POF σε υδατικά διαλύματα Cr(VI) διαφορετικών συγκεντρώσεων. Για το σκοπό αυτό, μελετάται η μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης, υδατικών διαλυμάτων Cr(VI) με αρχικές συγκεντρώσεις 6, 12, 24 και 48 mg/L και παρουσία του υλικού σε συγκέντρωση 180 mg/L. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία ακτινοβολίας UV. Στην Εικόνα 6.15 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, που προέκυψαν από τα διαλύματα αυτά για το POF, σε διαφορετικούς χρόνους.

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε pH=3 και παρατηρείται ότι η απορρόφηση στα 542 nm του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, γίνεται πιο γρήγορα όσο η συγκέντρωση του Cr(VI) παραμένει χαμηλή. Αναλυτικά, όσον αφορά τη συγκέντρωση των 12 mg/L, διακρίνεται η σταδιακή μείωση με την πάροδο του χρόνου, και μετά από ~135 λεπτά η απορρόφηση στα 542 nm μηδενίζεται (Εικόνα 6.15α). Στη περίπτωση της αντίδρασης σε συγκέντρωση 24 mg/L, η

απορρόφηση του συμπλόκου, μειώνεται σταδιακά με τον χρόνο και μετά από ~340 λεπτά η απορρόφηση μηδενίζεται (Εικόνα 6.15β). Τέλος, για την αντίδραση σε συγκέντρωση 48 mg/L, η απορρόφηση του συμπλόκου, μειώνεται σταδιακά με τον χρόνο και μηδενισμός της απορροφήσεως παρατηρείται μετά από ~840 λεπτά (Εικόνα 6.15γ).



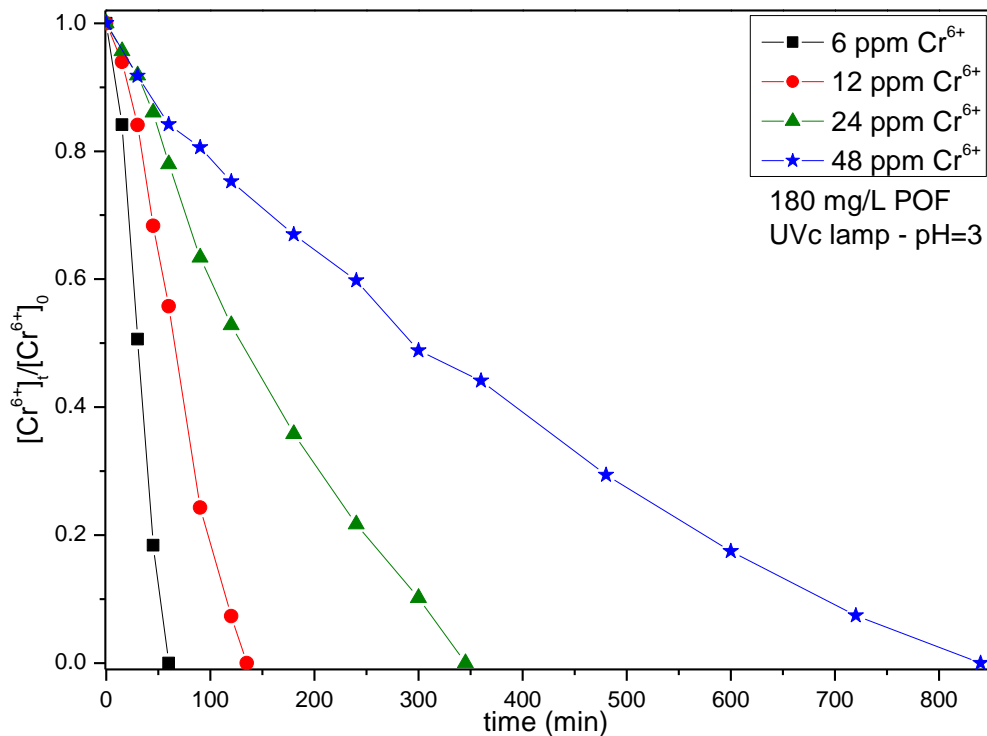
Εικόνα 6.15: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-δифαινυλοκαρβαζίδη σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης για συγκέντρωση Cr(VI): (α) 12 mg/L (β) 24 mg/L και (γ) 48 mg/L.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης της Εικόνας 6.7, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμάτων του εξασθενούς χρωμίου, για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης με το POF. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης για το POF, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Συγκέντρωση του υλικού $[POF]=180 \text{ mg/L}$.

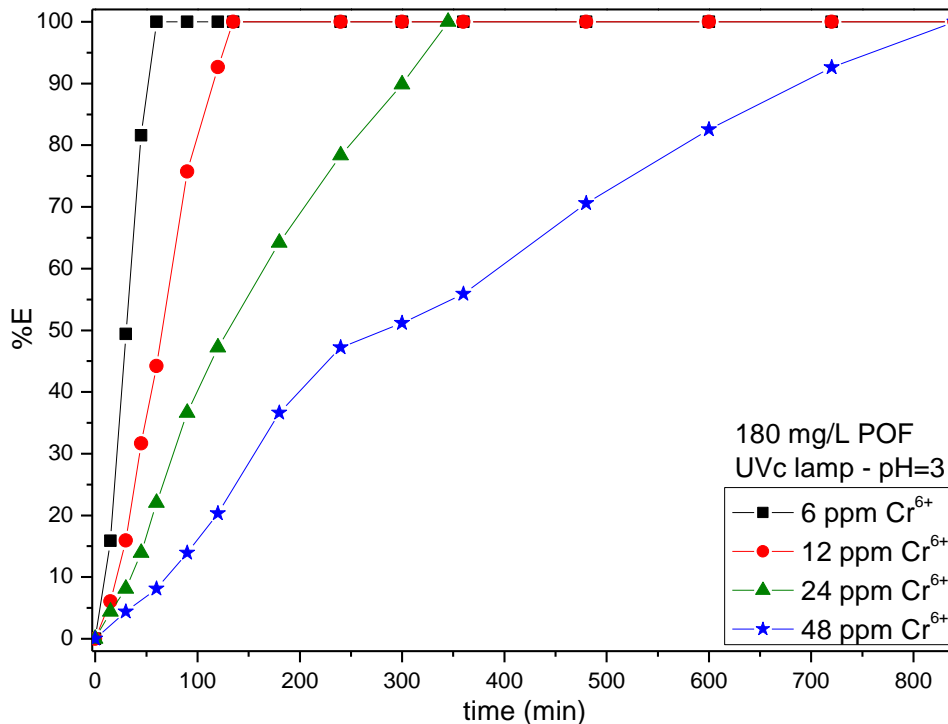
Χρόνος t	12 ppm	24 ppm	48 ppm
0 min	0,579626	0,570704	0,570704
15 min	0,544643	0,5457	-
30 min	0,487357	0,524335	0,5457
45 min	0,396000	0,491231	-
60 min	0,323246	0,444979	0,524335
90 min	0,140704	0,36175	0,491231
120 min	0,042448	0,301294	0,444979
135 min	0	-	-
180 min	-	0,204329	0,36175
240 min	-	0,123682	0,301294
300 min	-	0	0,278637
360 min	-	-	0,251755
480 min	-	-	0,167821
600 min	-	-	0,099735
720 min	-	-	0,042331
840 min	-	-	0

Από τις τιμές των συγκεντρώσεων $[Cr(VI)]_t$ στους διαφορετικούς χρόνους t, υπολογίστηκε ο λόγος $[Cr(VI)]_t/[Cr(VI)]_0$ για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του Cr(VI). Τα αποτελέσματα αναπαρίστανται γραφικά συναρτήσει του χρόνου, στην Εικόνα 6.16. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι ο λόγος μειώνεται (έως μηδενισμού του) τόσο ταχύτερα όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Cr(VI) με το υλικό POF.



Εικόνα 6.16: Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $[Cr(VI)]_0=6, 12, 24$ και 48mg/L και για το υλικό $[POF]=180\text{ mg/L}$.

Η ποσοστιαία μείωση του εξασθενούς χρωμίου E%, για το POF, υπολογίστηκε για τους διάφορους χρόνους στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI), από την Εξίσωση 6.1. Οι τιμές του E% που προέκυψαν από αυτή τη σχέση, αναπαρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τον χρόνο, στην Εικόνα 6.17. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, για αρχική συγκέντρωση 6 mg/L με το POF, ύστερα από 60 λεπτά παρατηρείται η 100% μείωση του εξασθενούς χρωμίου. Στο ίδιο χρονικό διάστημα η ποσοστιαία μεταβολή της συγκέντρωσης είναι 44%, 22% και 8% για τις αρχικές συγκεντρώσεις 12, 24 και 48 mg/L, αντίστοιχα. Για το διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 12 mg/L με το POF η 100% μείωση του εξασθενούς χρωμίου, παρατηρείται ύστερα από 135 λεπτά, ενώ για το διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 24 mg/L η 100% μείωση παρατηρείται στα 345 λεπτά. Τέλος, το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την 100% μείωση του Cr(VI), απαιτείται για το διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 48 mg/L και είναι ίσο με 14 ώρες.



Εικόνα 6.17: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διαφορετικούς χρόνους και τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) με το POF.



Κινητική μελέτη του μηχανισμού απομάκρυνσης Cr⁶⁺ από το POF

Για τη μελέτη της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, από το POF, χρησιμοποιήθηκε η “μέθοδος της ολοκληρώσεως” [274] σε τρεις εξισώσεις (0^{ης}, 1^{ης} και 2^{ης} τάξης [283]) προκειμένου να προσδιοριστεί πιο κινητικό μοντέλο περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα. Με βάση αυτό το μοντέλο θα εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την κινητική της αντίδρασης. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις επιλέχθηκαν ως τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα μοντέλα για υλικά τύπου ημιαγωγού.

Το κινητικό μοντέλο μηδενικής τάξης εκφράζεται από την Εξίσωση 6.6, όπου $[Cr(VI)]_0$ και $[Cr(VI)]_t$ είναι η συγκέντρωση, σε mg/L, του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα μετά από 0 και t ώρες αντίδρασης με το υλικό και k_{obs} είναι η σταθερά του ρυθμού (της ταχύτητας) της μείωσης της συγκέντρωσης σε $L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η τιμή k_{obs} είναι το αποτέλεσμα του γινομένου $k_{SA} \cdot \rho_m \cdot a_s$, όπου k_{SA} είναι ο συντελεστής κανονικοποίησης του ποσοστού επιφάνειας ($L/h \cdot m^2$), ρ_m είναι η συγκέντρωση μάζας (g/L) και a_s είναι η ειδική επιφάνεια (m^2/g) του υλικού,

αντιστοίχως. Εφόσον οι τιμές αυτές είναι σταθερές για τη συγκεκριμένη αντίδραση, το γινόμενο τους μπορεί να εκφραστεί με μία μόνο παράμετρο (k_{obs}).

$$\frac{d([Cr(VI)]_t)}{dt} = -k_{obs} \quad \text{Εξίσωση 6.6}$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης αυτής, με όρια ολοκλήρωσης $t=0$ έως $t=t$ και $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_0$ έως $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_t$, προκύπτει η Εξίσωση 6.7.

$$[Cr(VI)]_t = [Cr(VI)]_0 - k_{obs}t \quad \text{Εξίσωση 6.7}$$

Η γραφική απεικόνιση των τιμών $[Cr(VI)]_t - [Cr(VI)]_0$ που προκύπτουν από τις τιμές των συγκεντρώσεων του Πίνακα 6.3 για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης των διαλυμάτων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με το POF, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, φαίνεται στην Εικόνα 6.18α. Αν η 0^η τάξης εξίσωση είναι κατάλληλη για την περιγραφή της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI), θα πρέπει η γραφική αυτή απεικόνιση να δίνει μια γραμμική σχέση του $[Cr(VI)]_t - [Cr(VI)]_0$ με τον χρόνο t και η κλίση της εκφράζει την σταθερά k_{obs} . Επιπλέον ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται από τη σχέση: $t_{1/2}=[Cr(VI)]_0/2k_{obs}$.

Το κινητικό μοντέλο πρώτης τάξης εκφράζεται από την Εξίσωση 6.8, όπου $[Cr(VI)]_0$ και $[Cr(VI)]_t$ είναι η συγκέντρωση, σε mg/L, του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα μετά από 0 και t ώρες αντίδρασης με το υλικό και k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού (της ταχύτητας) της μείωσης της συγκέντρωσης σε h^{-1} .

$$\frac{d([Cr(VI)]_t)}{dt} = -k_1[Cr(VI)]_t \quad \text{Εξίσωση 6.8}$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης αυτής, με όρια ολοκλήρωσης $t=0$ έως $t=t$ και $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_0$ έως $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_t$, προκύπτει η Εξίσωση 6.9.

$$\ln([Cr(VI)]_t) = -k_1t + \ln([Cr(VI)]_0) \quad \text{Εξίσωση 6.9}$$

Η γραφική απεικόνιση των τιμών $\ln([Cr(VI)]_t)$ που προκύπτουν από τις τιμές των συγκεντρώσεων του Πίνακα 6.3 για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης των διαλυμάτων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με το POF, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, φαίνεται στην Εικόνα 6.18β. Αν η 1^η

τάξης εξίσωση είναι κατάλληλη για την περιγραφή της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI), θα πρέπει η γραφική αυτή απεικόνιση να δίνει μια γραμμική σχέση του $\ln([Cr(VI)]_t)$ με τον χρόνο t και η κλίση της εκφράζει την σταθερά k_1 . Επιπλέον ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται από τη σχέση: $t_{1/2}=\ln(2)/k_1$.

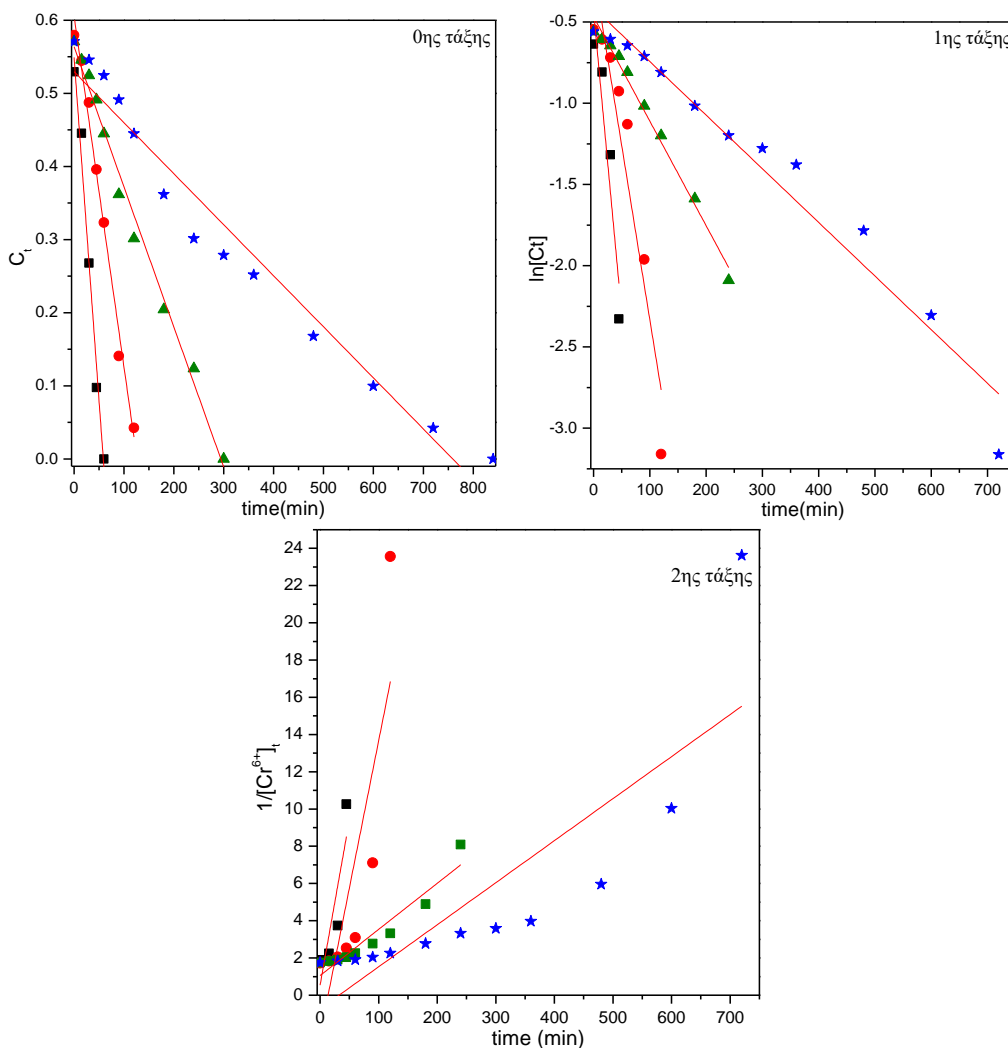
Το κινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης εκφράζεται από την Εξίσωση 6.10, όπου $[Cr(VI)]_0$ και $[Cr(VI)]_t$ είναι η συγκέντρωση, σε mg/L, του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα μετά από 0 και t ώρες αντίδρασης με το POF και k_2 είναι η σταθερά του ρυθμού (της ταχύτητας) της μείωσης της συγκέντρωσης σε $L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$.

$$\frac{d(Cr(VI))_t}{dt} = -k_2 ([Cr(VI)]_t)^2 \quad \text{Εξίσωση 6.10}$$

Από την ολοκλήρωση της σχέσης αυτής, με όρια ολοκλήρωσης $t=0$ έως $t=t$ και $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_0$ έως $[Cr(VI)]_t=[Cr(VI)]_t$, προκύπτει η Εξίσωση 6.11.

$$\frac{1}{[Cr(VI)]_t} = k_2 t + \frac{1}{[Cr(VI)]_0} \quad \text{Εξίσωση 6.11}$$

Η γραφική απεικόνιση των τιμών $1/[Cr(VI)]_t$ που προκύπτουν από τις τιμές των συγκεντρώσεων του Πίνακα 6.3 για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης των διαλυμάτων διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου με το POF, συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, φαίνεται στην Εικόνα 6.18γ. Αν η 2^{ης} τάξης εξίσωση είναι κατάλληλη για την περιγραφή της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI), θα πρέπει η γραφική αυτή απεικόνιση να δίνει μια γραμμική σχέση του $1/[Cr(VI)]_t$ με τον χρόνο t και η κλίση της εκφράζει την σταθερά k_2 . Επιπλέον, στην περίπτωση αυτού του μοντέλου, ο χρόνος ημιζωής υπολογίζεται από τη σχέση: $t_{1/2}=1/(k_2 \cdot [Cr(VI)]_0)$.



Εικόνα 6.18: Γραφική απεικόνιση των κινητικών της μείωσης της συγκέντρωσης του $Cr(VI)$ από διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του, μετά την αντίδραση του διαλύματος με το POF σε $pH=3$. Οι κόκκινες γραμμές είναι ευθείες προσαρμογής που προκύπτουν από τα δεδομένα αυτά, χρησιμοποιώντας α) εξίσωση 0^{ης} τάξης, β) εξίσωση 1^{ης} τάξης και γ) εξίσωση 2^{ης} τάξης.

Συγκρίνοντας τις ευθείες προσαρμογής της Εικόνας 6.18, παρατηρείται ότι η 0^{ης} τάξης εξίσωση είναι η πιο κατάλληλη για την περιγραφή της κινητικής της αντίδρασης της μείωσης της συγκέντρωσης του $Cr(VI)$ από το POF καθώς οι τιμές στην περίπτωση της 1^{ης} τάξης και ειδικά στις 2^{ης}, απέχουν αρκετά από τη γραμμική σχέση. Αυτό φαίνεται και από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 που προκύπτουν από τις ευθείες για τις τρεις εξισώσεις (Πίνακας 6.4), οι οποίες για την εξίσωση 0^{ης} τάξης προσεγγίζουν περισσότερο τη μονάδα σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις $Cr(VI)$, απ' ό,τι οι αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από τις εξισώσεις 1^{ης} και 2^{ης} τάξης.

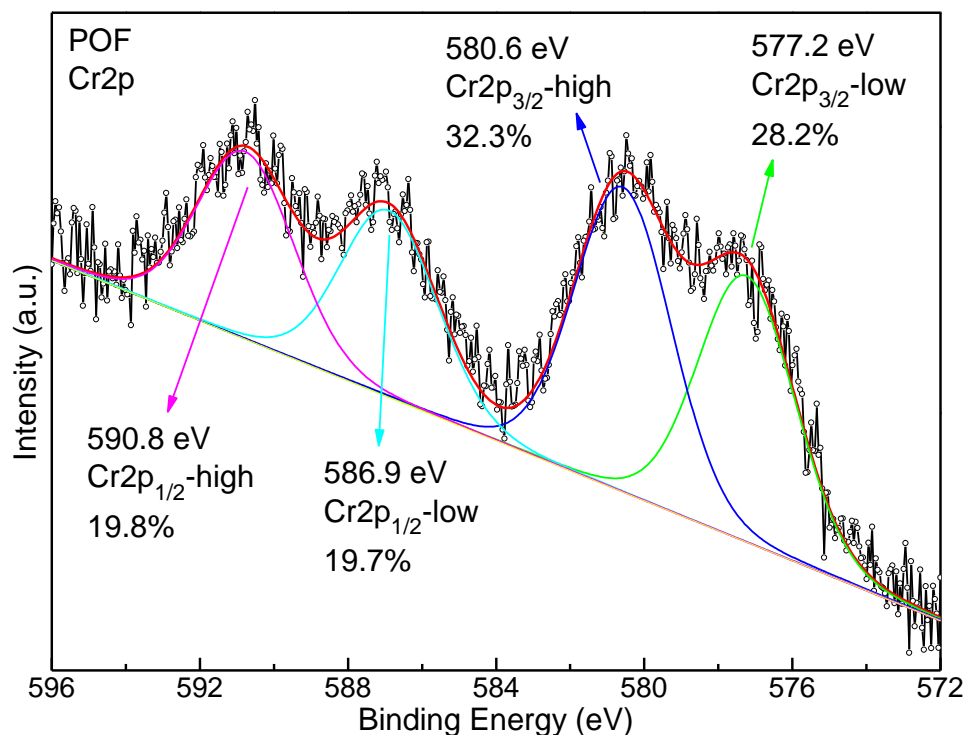
Πίνακας 6.4: Οι τιμές των σταθερών και του χρόνου ημιζωής που προκύπτουν από τα τρία μοντέλα κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) από το POF σε pH=3, και οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης.

Συγκέντρωση (mg/L)		6	12	24	48
0 ^{ης} τάξης εξίσωση	k_{obs} (L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,00938	0,00480	0,00192	0,00070
	R^2	0,98133	0,98667	0,98903	0,95918
	$t_{1/2}$ (min)	28,21855	72,202831	180,50708	495,10513
1 ^{ης} τάξης εξίσωση	k_1 (min ⁻¹)	0,03723	0,02146	0,00643	0,00330
	R^2	0,84724	0,88908	0,98691	0,95364
	$t_{1/2}$ (min)	9,3089871	16,149748	53,89947	105,0223
2 ^{ης} τάξης εξίσωση	k_2 (L·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,17726	0,15837	0,02479	0,02257
	R^2	0,66241	0,64759	0,89827	0,68638
	$t_{1/2}$ (min)	10,65661	10,8938	70,68261	77,63499

Συνεπώς για το POF, οι αντιδράσεις για τη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI), είναι 0^{ης} τάξης. Η σταθερά k_{obs} της αντίδρασης, που εκφράζει τον ρυθμό της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI), για το υλικό είναι ίση με 0.00938, 0.0048, 0.00192 και 0.0007 L·mg⁻¹·min⁻¹, για τις αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος 6, 12, 24 και 48 mg/L, αντίστοιχα. Παρατηρείται, ότι η σταθερά της ταχύτητας της μεταβολής της συγκέντρωσης του Cr(VI), μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση. Επιπλέον ο χρόνος ημιζωής για την αντίδραση της αναγωγής του Cr(VI) από το υλικό είναι ~28 λεπτά.

6.2.8 Χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Η ανίχνευση του φορτίου του χρωμίου στην επιφάνεια του POF παρουσιάζεται στο φάσμα του XPS στην Εικόνα 6.19. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή των 570-600 eV αντιστοιχούν στην ενέργεια δέσμευσης του χρωμίου στην ηλεκτρονιακή δομή 2p (Cr2p) και αποκαλύπτουν την παρουσία δύο διαφορετικών ειδών με τέσσερις διαφορετικές συνιστώσες.



Εικόνα 6.19: Φάσμα του ατόμου του χρωμίου (Cr) μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X.

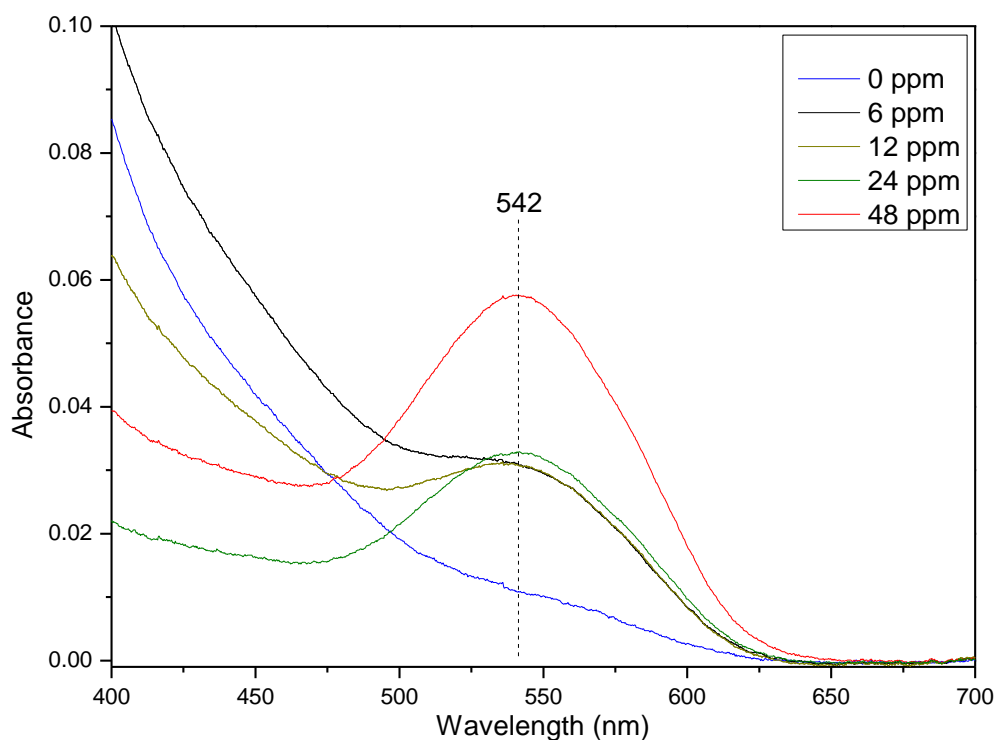
Συγκεκριμένα στα 590,8 eV και στα 580,6 eV παρατηρούνται οι κορυφές που οφείλονται στο Cr(VI) και συγκεκριμένα στην Cr2p_{1/2}-υψηλή και Cr2p_{3/2}-υψηλή κατάσταση. Το ποσοστό της κάθε φάσης υπολογίζεται στα 19,8% και 32,3%, αντίστοιχα. Στα 586,9 eV και στα 577,2 eV παρατηρούνται οι κορυφές που οφείλονται στο Cr(III) και συγκεκριμένα στην Cr2p_{1/2}-χαμηλή και Cr2p_{3/2}-χαμηλή κατάσταση. Το ποσοστό της κάθε φάσης υπολογίζεται στα 19,7% και 28,2%, αντίστοιχα. [284] Αθροιστικά λοιπόν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στην επιφάνεια του υλικού, το χρώμιο ανιχνεύεται σε δύο οξειδωμένες καταστάσεις, σαν Cr(VI) σε ποσοστό 52,1% και σαν Cr(III) σε ποσοστό 47,9%. Τα δύο ποσοστά κρίνονται ως σχεδόν ίσα και επομένως, το POF έχει διπλή δράση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Ενεργεί τόσο ως προσροφητής (προσροφά Cr(VI) λόγω της πορώδους μικροδομής του) όσο και ως φωτοκαταλύτης (ανάγει το Cr(III) σε Cr(VI) και το συγκρατεί/ακινητοποιεί).

6.2.9 Πειράματα οξείδωσης για τον προσδιορισμό του Cr(III) στα υδατικά διαλύματα

Η εναπομένουσα ποσότητα του Cr(III) στο διάλυμα, μετά τα πειράματα απομάκρυνσης του Cr(VI), μπορεί να υπολογιστεί με την ίδια μέθοδο (φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης) μετά από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ Cr^{3+} και MnO_4^- . Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα του χρωμίου που προσροφάται και ακινητοποιείται στο υλικό μετά τα πειράματα. Χρησιμοποιείται περίσσεια MnO_4^- (x1,2), σε σύγκριση με τη μέγιστη πιθανή συγκέντρωση Cr^{3+} στο διάλυμα (48 ppm), για την οξείδωση του Cr^{3+} προς Cr^{6+} . Σε μια τυπική διαδικασία, 35 mg KMnO_4 διαλύονται σε 10 mL H_2O και 100 μL από αυτό το υδατικό διάλυμα KMnO_4 , αντιδρούν με 1,9 mL από το υπερκείμενο διάλυμα που προκύπτει μετά το τέλος των πειραμάτων, για 30 λεπτά. Η συγκέντρωση Cr^{3+} προκύπτει με τη μέθοδο του συμπλόκου διφενυλοκαρβαζίδης-χρωμίου.

Στην Εικόνα 6.20 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, που προέκυψαν από τα διαλύματα αυτά για το POF, σε διαφορετικούς χρόνους.

Όλες οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης πραγματοποιήθηκαν μετά την πάροδο 30 λεπτών για την πλήρη οξείδωση του Cr(III) προς Cr(VI) και παρατηρείται η απορρόφηση στα 542 nm του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης. Η χαμηλότερη απορρόφηση, όπως αναμενόταν, παρατηρείται για το δείγμα αναφοράς (μπλε καμπύλη) που υποβλήθηκε στην ίδια διαδικασία, χωρίς όμως να υπάρχει χρώμιο στο αρχικό διάλυμα. Το δείγμα αυτό χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς στην απορρόφηση, του οξειδωμένου δείγματος. Η πιο υψηλή απορρόφηση, αντιστοιχεί στη συγκέντρωση των 48 mg/L. Τα υπόλοιπα φάσματα παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές απορρόφησης.



Εικόνα 6.4: Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διδαινυλοκαρβαζίδη για τις αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI): 0 mg/L, (β) 6 mg/L, (γ) 12 mg/L, (δ) 24 mg/L και (ε) 48 mg/L.

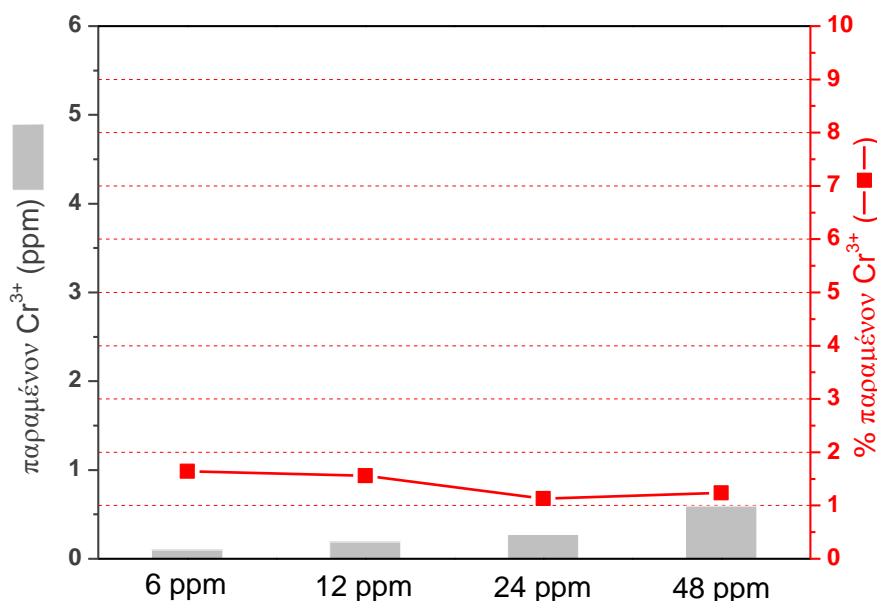
Από την καμπύλη βαθμονόμησης της Εικόνας 6.7, υπολογίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμάτων του εξασθενούς χρωμίου, για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5: Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, ύστερα από την οξείδωση τους, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση υλικού [POF]=180 mg/L.

Συγκέντρωση	0 ppm	6 ppm	12 ppm	24 ppm	48 ppm
Απορρόφηση	0,022609	0,04597	0,046087	0,048435	0,685981
Διορθωμένη απορρόφηση με αφαίρεση background	0	0,023361	0,023478	0,025826	0,459891

Βασιζόμενοι στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ Cr^{3+} και MnO_4^- , η εναπομένουσα ποσότητα Cr^{3+} στο διάλυμα μετά τα πειράματα σε συγκεντρώσεις 6, 12, 24 και 48 ppm παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.21. Παρατηρείται ότι η ποσότητα του Cr^{3+} που παραμένει στο διάλυμα αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Όμως, σε όλες τις περιπτώσεις, η εναπομένουσα ποσότητα Cr^{3+} είναι ~1-2%, αποδεικνύοντας ότι το χρώμιο έχει απορροφηθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό από

την επιφάνεια του υλικού. Η τιμή της ποσοστιαίας μεταβολής, είναι στα όρια ανίχνευσης της μεθόδου.



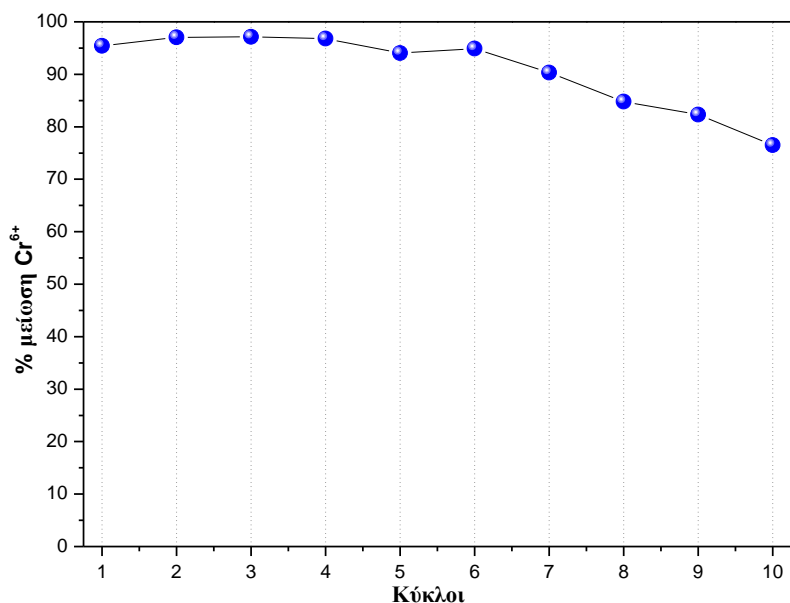
Εικόνα 6.51: Η εναπομένουσα ποσότητα Cr³⁺ στο διάλυμα μετά τα πειράματα απομάκρυνσης του Cr για αρχικές συγκεντρώσεις 6, 12, 24 και 48ppm.

6.2.10 Επαναχρησιμοποίηση

Η επαναχρησιμοποίηση των υλικών φωτοκατάλυσης, συγκεκριμένα του POF, είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα που σχετίζεται με την πρακτική εφαρμογή του υλικού αυτού στις τεχνολογίες αποκατάστασης υδατικών αποβλήτων. Για τον σκοπό αυτό έγιναν πειράματα μελέτης της ικανότητας μίας μάζας POF να απομακρύνει επανειλημμένως (μετά από αναγέννηση) Cr(VI).

Στην Εικόνα 6.22 παρουσιάζεται η ποσοστιαία απόδοση της απομάκρυνσης Cr(VI) σε δέκα συνεχόμενους κύκλους χρήσης. Ο χρόνος της αντίδρασης που επιλέχθηκε είναι ίσος με 70 λεπτά, χρόνος επαρκής για τη σχεδόν 100% απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 6 mg/L και σε συνθήκες pH=3 με ποσότητα υλικού 180 mg/L.

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 6.22 η απόδοση του POF (ποσοστό απομάκρυνσης Cr(VI)) βαθμιαία μειώνεται αλλά μέχρι και τον 6ο κύκλο επαναχρησιμοποίησης ξεπερνά το 95% της απόδοσης. Στο τέλος του 10ου κύκλου η απόδοση έχει μειωθεί στο 78%. Πάντως μέρος της παρατηρούμενης μείωσης είναι δυνατόν να αντανακλά μείωση της απόλυτης ποσότητας του POF υλικού λόγω παρεμβολής φυγοκέντρωσης.



Εικόνα 6.62: Ποσοστιαία απόδοση της απομάκρυνσης Cr⁶⁺ σε σχέση με τον αριθμό των κύκλων επαναχρησιμοποίησης. Συνθήκες: pH=3, [POF]=180 mg/L, [Cr(VI)]=6 mg/L και UV ακτινοβολία.

6.2.11 Θεωρητικοί υπολογισμοί

Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού κατάλυσης και αναγωγής του Cr(VI) έγινε αντιληπτή η ανάγκη της μοντελοποίησης των ιδιοτήτων του POF, καθώς η επακριβής ηλεκτρονική και γεωμετρική δομή του είναι άγνωστη, αφού δεν μπορεί να συντεθεί σε μορφή κρυστάλλου. Για αυτό το σκοπό, έγιναν υπολογισμοί της γεωμετρίας καθώς και των ενεργειακών καταστάσεων του POF. Αυτό έγινε για μικρά πολυμερικά δίκτυα που λογικά προσομοιώνουν το POF καθώς αυξάνει το μέγεθος τους. Οι ενεργειακοί υπολογισμοί κάλυψαν τις γεωμετρικές δομές που υπολογίσθηκαν σαν αυτές χαμηλής ενέργειας και εστίασαν στην HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Καθώς αυξάνει το μέγεθος του πολυμερικού δικτύου αυτές οι ενεργειακές ζώνες πρέπει να προσομοιάζουν την ζώνη αγωγιμότητας και σθένους του απείρου μεγέθους POF. Το μοντέλο για το εκτεταμένο μόριο του POF βασίστηκε στα μόρια της φλορογλυκινόλης (P) και της τερεφθαλαλδεΐδης (T), όπου οι αντιδράσεις τους οδηγούν στη βασική μονάδα τεσσάρων μορίων P να συνδέονται με ένα T, ενώ αυτή η πενταμελής ομάδα ενώνεται για τη δημιουργία μεγαλύτερων μορίων. Ειδικότερα, αναπτύχθηκαν πολυμερικά δίκτυα όπως φαίνονται στον Πίνακα 6.6 α) με τη συνδεσμολογία ενός μορίου T να συνδέεται με τέσσερα μόρια P, β) με την

συνδεσμολογία δυο μορίων (α) αλλά με ένα κοινό μόριο P και γ) μοντέλο δύο μορίων όπως το β) να συνδέονται με ένα κοινό μόριο P.

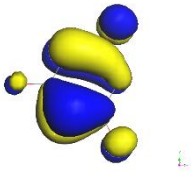
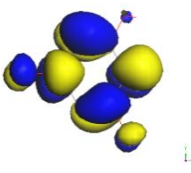
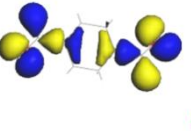
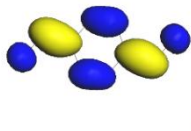
Προ του υπολογισμού των ηλεκτρονιακών καταστάσεων έγινε βελτιστοποίηση της γεωμετρίας της δομής των πρόδρομων μορίων και των τελικών πολυμερικών δικτύων το οποίο είναι σημαντικό για την πρόβλεψη της δομής του POF. Η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας έγινε με διάφορες υπορουτίνες των υπολογιστικών προγραμμάτων SCIGRESS [285] και Materials Studio [286] (VASP, DMOL). Ανάλογα με την ακρίβεια της υπολογιστικής μεθόδου ή/και των παραμέτρων παρατηρήθηκαν σχετικά διαφορετικά αποτελέσματα και για αυτό το λόγο θεωρούμε ότι τα πειραματικά δεδομένα κυρίως όσο αφορά το ενεργειακό χάσμα είναι άθροισμα ιδιοτήτων πολλών διαφορετικών νανοδομών βασισμένων στα μόρια P και T. Παρατηρήθηκε ότι τα σχετικά επίπεδα μόρια P και T αποκτούν, όταν ενωθούν σε διάφορες πολυμερικές αλυσίδες, (Πίνακας 6.6 α , β και γ) πολύπλοκη δομή με περίπλοκα κενά τα οποία λογικά χαρακτηρίζουν το υλικό ως μικροπορώδες. Η στερεοχημική δομή των μορίων αλλάζει με τη χρήση διαφορετικών βάσεων τροχιακών, δήλωση διηλεκτρικού μέσου, χρήση ψευτο-δυναμικών αλλά και παραμέτρων, οπότε σε αυτό το στάδιο δεν είναι εφικτή η εκτίμηση της απόλυτης δομής. Οι υπολογισμοί που παρουσιάζονται βασίζονται στη μέθοδο DFT με τη χρήση της μεθόδου BLYP για τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων.

Παρόλη την ποικιλία των παραμέτρων που μπορούν να βελτιστοποιηθούν, ο υπολογισμός των HOMO και LUMO καταστάσεων αποδεικνύουν ότι οι διεγερμένες καταστάσεις των πολυμερικών δικτύων είναι απεντοπισμένες καθώς όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.6 με τις αναπαραστάσεις των κυματοσυναρτήσεων HOMO και LUMO. Ακόμη φαίνεται ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές που δημιουργούνται κατά τη διέγερση τους βρίσκονται σε διαφορετικά σημεία του πολυμερικού δικτύου POF. Το ίδιο συμβαίνει με όλες τις ανώτερες και κατώτερες ενεργειακές στάθμες από τη HOMO και τη LUMO. Σε περίπτωση που το POF (θεωρώντας το σαν μια δομή α , β ή γ) μπορεί να λάβει υδρογόνα λόγω του όξινου περιβάλλοντος σε κάποιες από τις ελεύθερες θέσεις, τότε ο απεντοπισμός των διεγερμένων ηλεκτρονίων ισχύει όπως και ο φυσικός διαχωρισμός των ηλεκτρονίων από τις οπές. Το γεγονός ότι το POF συμπεριφέρεται σαν ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, όπου τα ηλεκτρόνια καθώς διεγείρονται απομακρύνονται από την αρχική τους θέση, καθιστά το POF ένα χαμηλοδιάστατο ημιαγωγό, όπου οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν μεγάλο χρόνο

ζωής αλλά και είναι δυνατό να μεταφερθούν σε οποιοδήποτε σημείο του πλέγματος. Με αυτό τον τρόπο τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οπές έχουν άμεση κάλυψη όλου του πορώδους του πολυμερικού δικτύου για την κατάλυση του Cr(VI).

Σε όλες τις περιπτώσεις των υπολογισμών των κυματοσυναρτήσεων υπολογίστηκε και το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού το οποίο βρίσκεται περίπου στα 3,3 eV, δηλαδή απαιτείται φωτόνιο ενέργειας με μεγαλύτερη ενέργεια για τη διέγερση ηλεκτρονίου, το οποίο και παρατηρήθηκε πειραματικά. Ενώ το ενεργειακό χάσμα εμφανίζεται σε μικρότερες ενέργειες, περίπου 2,1 eV, θεωρείται ότι αυτό είναι αποτέλεσμα άλλων δομών που συνυπάρχουν με το POF, ενώ το πραγματικό ενεργειακό χάσμα που υπολογίζεται συμπίπτει με τη δεύτερη μεγάλης ενέργειας κορυφή στο φάσμα οπτικής απορρόφησης.

Πίνακας 6.6: Η στερεοχημική δομή των μορίων που υπολογίστηκαν καθώς και οι ενέργειες *homo* και *lumo*.

Δομή/ E_{homo}/E_{lumo}	Κυματοσυνάρτηση HOMO	Κυματοσυνάρτηση LUMO
Phloroglucinol (P)		
Terephthalaldehyde (T)		

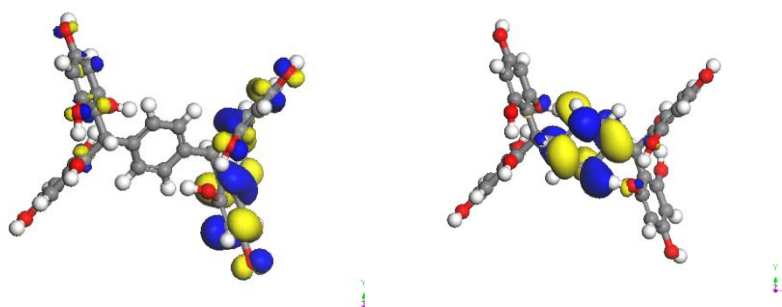
(α)

P P

T

P P

-5.419eV / -2.142eV



(β)

P P

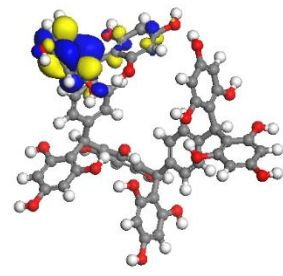
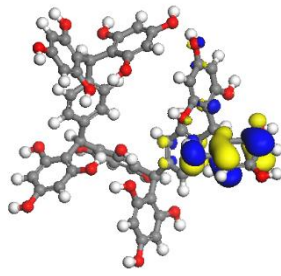
T

P P P

T

P P

-3.661eV / -0.417eV



(γ)

P P

T

P P P

T

P P P

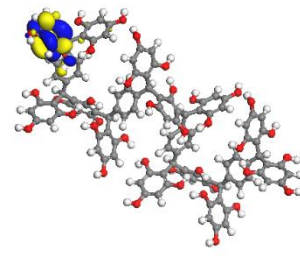
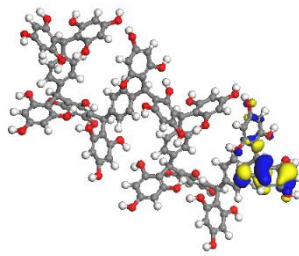
T

P P P

T

P P

-4.241eV / -0.923eV

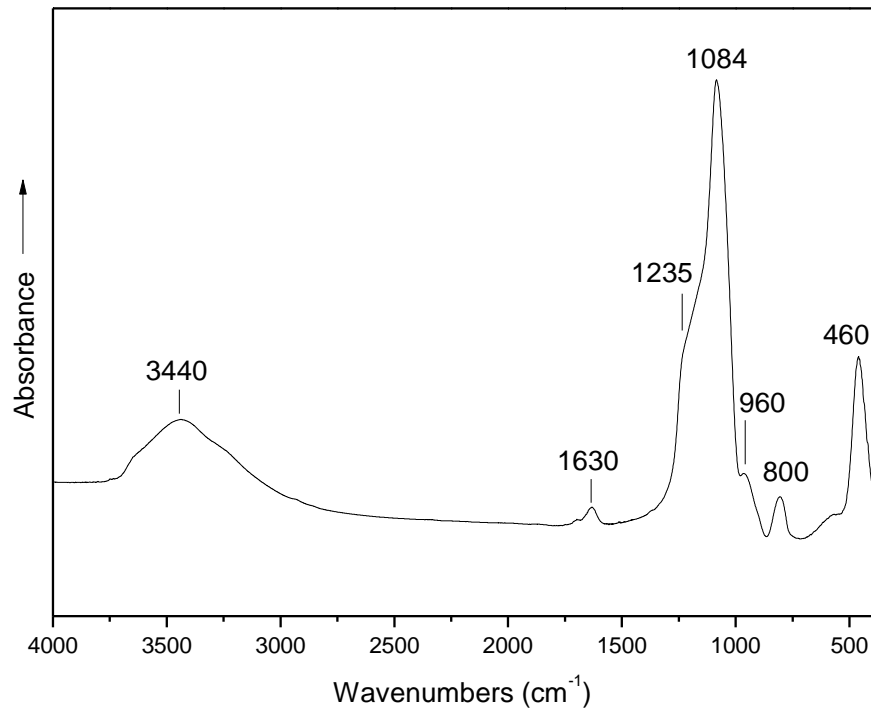


6.3 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΩΣ ΜΗΤΡΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΡΑΒΔΩΝ ΓΙΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

6.3.1 Χαρακτηρισμός της μήτρας παραγωγής των νανοσύνθετων

Το πρώτο στάδιο σύνθεσης του άνθρακα CNR περιλαμβάνει τη σύνθεση του σκληρού εκμαγείου MCM-41. Στην Εικόνα 6.23 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του MCM-41 που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα παραγωγής των νανοράβδων. Παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης στους 460, 800, 960 και 1084 cm^{-1} καθώς και ένας ώμος στους 1235 cm^{-1} . Όλες οι ταινίες οφείλονται στις δονήσεις του ανόργανου πυριτικού πλέγματος, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4.2.1. [247] Συγκεκριμένα, στους 460 cm^{-1} αντιστοιχούν οι δονήσεις αιώρησης των μονάδων Si-O-Si, ενώ στους 800 cm^{-1} αντιστοιχούν οι συμμετρικές δονήσεις κάμψης των ίδιων μονάδων. Οι ασύμμετρες δονήσεις Si-O, σχετίζονται με την ταινία στους 1084 cm^{-1} και τον ώμο στους 1235 cm^{-1} . Αναλυτικά, η πρώτη από τις ανωτέρω ταινίες αποδίδεται στην εγκάρσια διέγερση του δεσμού Si-O που βρίσκεται κάθετα στην ακτινοβολία διέγερσης (TO), ενώ η δεύτερη ταινία αποδίδεται στη διαμήκη διέγερση του δεσμού που βρίσκεται κάθετα στην ακτινοβολία διέγερσης (LO). [225, 226] Ο διαχωρισμός των δύο αυτών κορυφών αποτελεί σαφή ένδειξη σε ένα MCM-41 υλικό για την υψηλή κρυσταλλικότητά του και κατ' επέκταση την εξαγωνική διάταξη των πόρων του σε μικροκλίμακα. Τέλος, η ταινία στους 960 cm^{-1} , οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-OH. [227]

Η ταινία στους 1630 cm^{-1} και η ευρεία ταινία στην περιοχή συχνοτήτων από 3200 cm^{-1} έως 3600 cm^{-1} , οφείλονται αντίστοιχα, στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των μορίων νερού. Η ύπαρξη του νερού μπορεί να οφείλεται είτε στη φυσική προσρόφηση του υλικού είτε από το KBr που χρησιμοποιήθηκε ως αδρανής μήτρα για την παρασκευή των δισκίων.



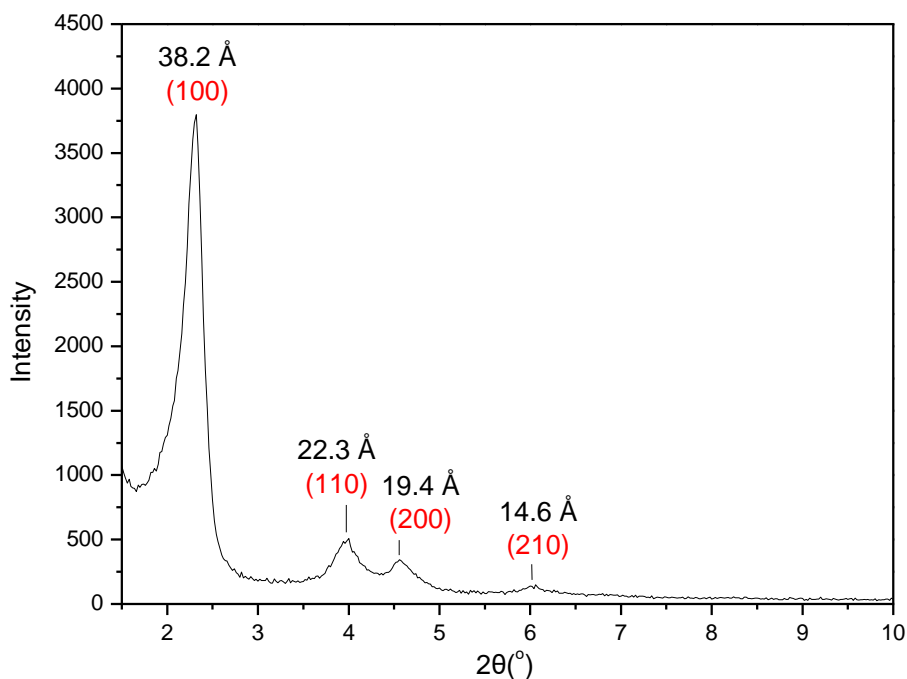
Εικόνα 6.23: Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του MCM-41 μετά τη θερμική κατεργασία.

Στην Εικόνα 6.24 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X του MCM-41 σε μικρές γωνίες ($2\theta=1^{\circ}-10^{\circ}$). Το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X της Εικόνας 6.24, είναι χαρακτηριστικό του μεσοπορώδους υλικού MCM-41. [9, 10] Το MCM-41 ανήκει στην ομάδα χώρου $r6mm$ και έχει εξαγωνική συμμετρία. Αυτό σημαίνει ότι η κύρια κορυφή ανάκλασης σε γωνία 2θ στις $\sim 2,3^{\circ}$ οφείλεται στα επίπεδα Miller (100) και με χρήση του νόμου του Bragg μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ τους. Έτσι,

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Εξίσωση 6.12

όπου $n=0,1,2,3,\dots$, που σε αυτή την περίπτωση ισούται με 1, λ είναι το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας ($1,54\text{\AA}$), d είναι η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων και θ είναι η γωνία ανάκλασης της ακτινοβολίας από τα επίπεδα.



Εικόνα 6.24: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες του MCM-41. Οι αριθμοί στην παρένθεση είναι οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.

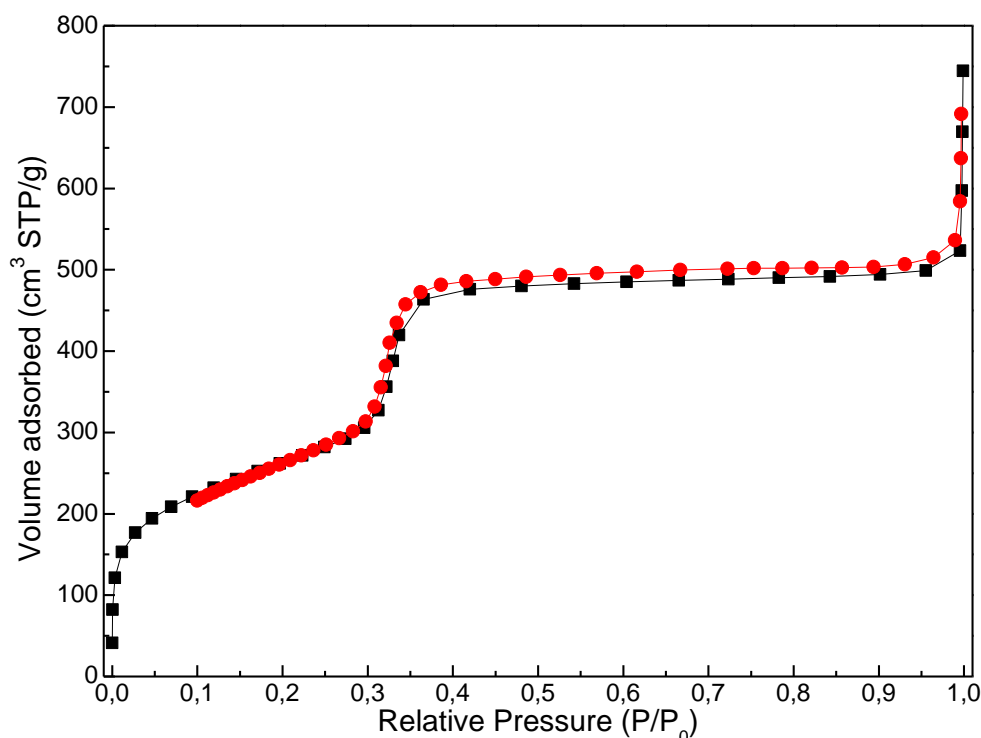
Από την πρώτη ανάκλαση στις $\sim 2,2^\circ$ και την Εξίσωση 6.12, η απόσταση για το επίπεδο (100) υπολογίζεται στα 38,2Å. Είναι τυπική απόσταση d_{100} για το MCM-41 με τασιενεργή ένωση την αλυσίδα των 16 ατόμων άνθρακα με αμμώνιο και έπειτα από θερμική κατεργασία στους 550°C. Πέρα της βασικής κορυφής ανάκλασης, εμφανίζονται και τρεις μικρότερης έντασης κορυφές ανάκλασης που οφείλονται στα κρυσταλλικά επίπεδα (110), (200) και (210). Οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε γωνίες 2θ 3,9°, 4,4° και 5,7° αντίστοιχα, και υποδηλώνουν ότι τα υλικά διατηρούν την εξαγωνική διάταξη των πόρων τους σε μακροσκοπική κλίμακα, προσδίδοντας τους οργανωμένη δομή και επομένως, ελεγχόμενες ιδιότητες.

Από την κρυσταλλική απόσταση d_{100} που προέκυψε με εφαρμογή του νόμου Bragg, μπορεί να υπολογιστεί η πλεγματική παράμετρος a_0 που αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο πόρων που βρίσκονται σε γειτονικά πλεγματικά επίπεδα. Έτσι για το δείγμα MCM-41 χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 6.13,

$$a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3} \qquad \text{Εξίσωση 6.13}$$

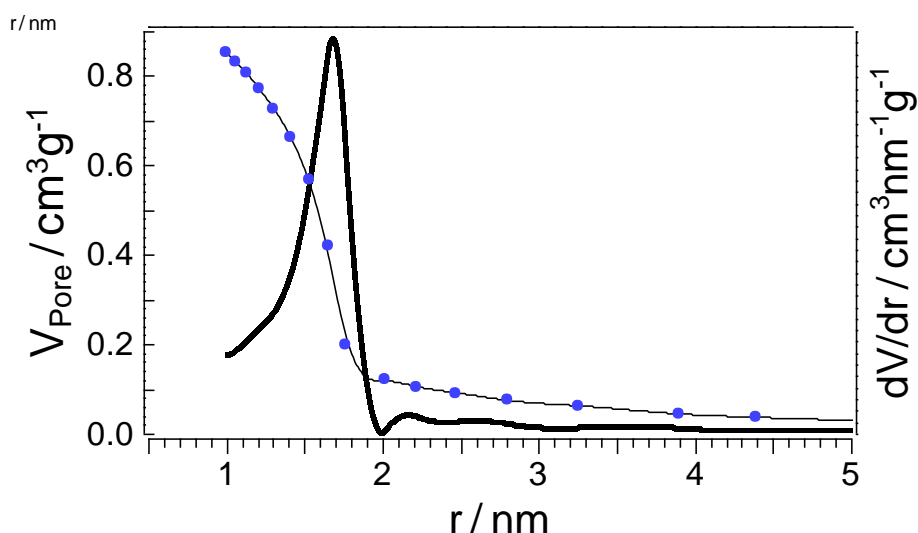
προκύπτει ότι $a_0 = 45 \text{ \AA}$. Από την τιμή αυτή και τα δεδομένα της ποροσιμετρίας αζώτου, που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο, μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του ανόργανου πλέγματος του υλικού MCM-41.

Στην Εικόνα 6.25 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 του υλικού MCM-41. Η ισόθερμες είναι τύπου IV, που γενικά χαρακτηρίζει τα μεσοπορώδη υλικά MCM-41. [5] Η απότομη αύξηση που παρατηρείται σε σχετική πίεση $P/P_0=0,4-0,5$ υποδηλώνει πως το συγκεκριμένο υλικό εμφανίζει μια στενή κατανομή του μεγέθους των μεσοπόρων του. Η τιμή της ειδικής επιφάνειας του συγκεκριμένου MCM-41 υπολογίζεται με χρήση της εξίσωσης BET $\sim 1033 \text{ m}^2/\text{g}$.



Εικόνα 6.25: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης του MCM-41.

Από την ισόθερμη εκρόφησης υπολογίστηκε η κατανομή του μεγέθους των πόρων του μεσοπορώδους υλικού MCM-41, με τη βοήθεια της μεθόδου των Barrett-Joyner-Halenda (BJH). [243] Στην Εικόνα 6.26 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων και από την οποία προκύπτει ότι ο μεγαλύτερος πληθυσμός των μεσοπόρων του MCM-41 εμφανίζει ακτίνα $\sim 1,6 \text{ nm}$. Ο συνολικός όγκος των πόρων του υλικού υπολογίζεται ίσος με $0,86 \text{ cm}^3/\text{g}$, από την ισόθερμη για $P/P_0 \sim 0,45$.



Εικόνα 6.26: Κατανομή μεγέθους πόρων του MCM-41.

Το πάχος π , του ανόργανου πυριτικού πλέγματος του MCM-41, μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την Εξίσωση:

$$\pi = \alpha_0 - 2r = \alpha_0 - d \quad \text{Εξίσωση 6.14}$$

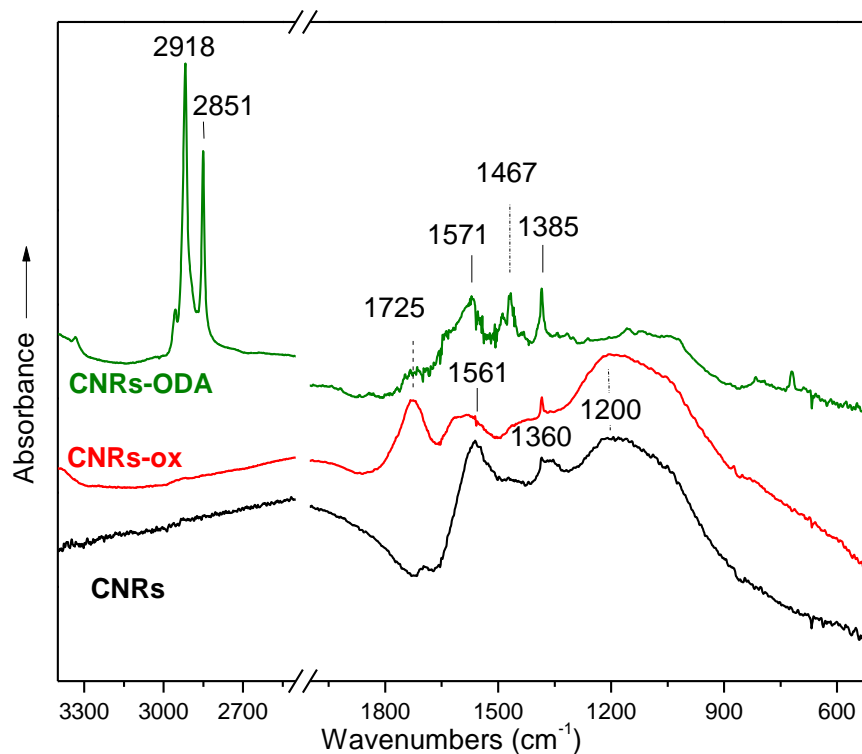
Όπου α_0 η πλεγματική παράμετρος, r η ακτίνα του πόρου και d η διάμετρος του πόρου. Έτσι για το MCM-41, το πάχος του τοιχώματος υπολογίζεται $\pi=13 \text{ \AA}$.

6.3.2 Χαρακτηρισμός των νανοράβδων άνθρακα (CNRs)

Τα φάσματα FT-IR των νανοράβδων άνθρακα (CNRs), όπως και των παραγώγων τους μετά από οξείδωση (CNRs-ox) και επιφανειακή τροποποίηση (CNRs-ODA) δείχνονται στην Εικόνα 6.27. Το φάσμα IR των νανοράβδων CNRs χαρακτηρίζεται από ταινίες απορρόφησης στους 1561 , 1360 και 1200 cm^{-1} . Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως, οι δύο πρώτες ταινίες μπορεί να αποδοθούν σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των μονάδων $-\text{COO}^-$ που βρίσκονται κοντά σε αρωματικούς δακτυλίους. [18, 287] Οι ταινίες αυτές είναι ενδεικτικές της παρουσίας καρβονυλικών ομάδων στις νανοράβδους άνθρακα CNRs. Η τρίτη ταινία στους 1200 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O, αιθερικών ή υδροξυλικών ομάδων.

Το φάσμα των νανοράβδων μετά την οξείδωση τους (CNRs-ox) διαφέρει σε σημαντικό βαθμό από αυτό των νανοράβδων CNRs. Οι παρατηρούμενες αλλαγές εστιάζονται στην εμφάνιση μιας νέας ταινίας απορρόφησης στους 1725 cm^{-1} , μετατόπιση της απορρόφησης από τους 1561 στους 1580 cm^{-1} και ελαχιστοποίηση

της απορρόφησης στους 1360 cm^{-1} . Ταυτόχρονα παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της απορρόφησης με μέγιστο στους 1200 cm^{-1} . Οι αλλαγές αυτές αποδίδονται στην πρωτονίωση των καρβονυλικών ομάδων. Συγκεκριμένα, η ταινία στους 1725 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των καρβοξυλομάδων (COOH) ενώ η ταινία απορρόφησης στους 1580 cm^{-1} στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ίδιων ομάδων. Η ενίσχυση της απορρόφησης με μέγιστο στους 1200 cm^{-1} αποδίδεται επίσης στην αύξηση του αριθμού των καρβοξυλίων.

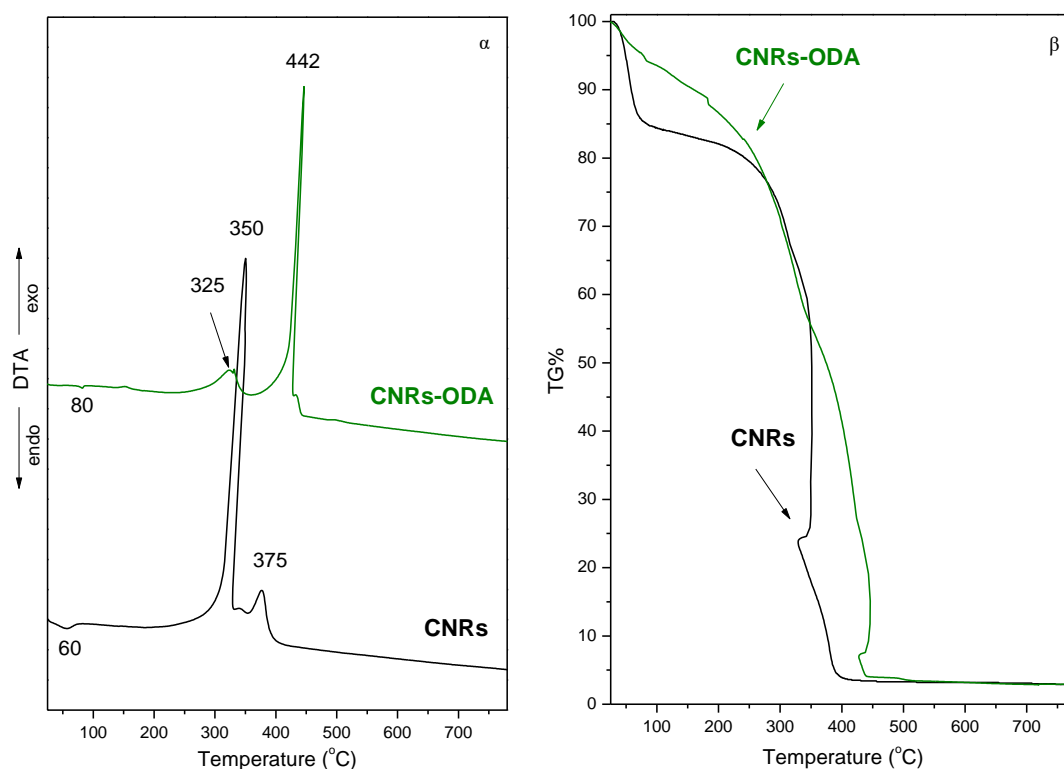


Εικόνα 6.27: Φάσματα απορρόφησης υπερόυθρου των υλικών *a)* CNRs, *b)* CNRs-ox και *c)* CNRs-ODA.

Το φάσμα των τροποποιημένων νανοράβδων (CNRs-ODA) που δείχνεται στην Εικόνα 6.27, είναι επίσης χαρακτηριστικό της παρουσίας των ομάδων της οκταδεκυλοαμίνης που έχουν διακοσμήσει την επιφάνεια των ράβδων του άνθρακα. Οι παρατηρούμενες χαρακτηριστικές ταινίες στους 2918 και 2851 cm^{-1} στο φάσμα των CNRs-ODA, αποδίδεται στις δονήσεις C-H της αλκυλικής αλυσίδας της ODA (δονήσεις των ομάδων CH_2 και CH_3) όπως και οι απορροφήσεις στους 1467 και 1385 cm^{-1} . Η ταινία απορρόφησης στους 1571 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών N-H των ομάδων NH_2 της ODA επίσης. Στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ίδιων ομάδων NH_2 αποδίδεται επίσης η ασθενής ταινία στους $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ που παρατηρείται στις υψηλές συχνότητες των φασμάτων. Η ισχυρή απορρόφηση που εμφανίζουν οι ανθρακικές αλυσίδες της ODA καλύπτει σε μεγάλο βαθμό τα υπόλοιπα

χαρακτηριστικά του φάσματος των νανοράβδων με εξαίρεση τις προηγούμενες απορροφήσεις κοντά στους 1571 και 1610 cm^{-1} . [288, 289]

Στην Εικόνα 6.28 παρουσιάζονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν για το αρχικό υλικό CNRs, καθώς και για το τροποποιημένο CNRs-ODA.



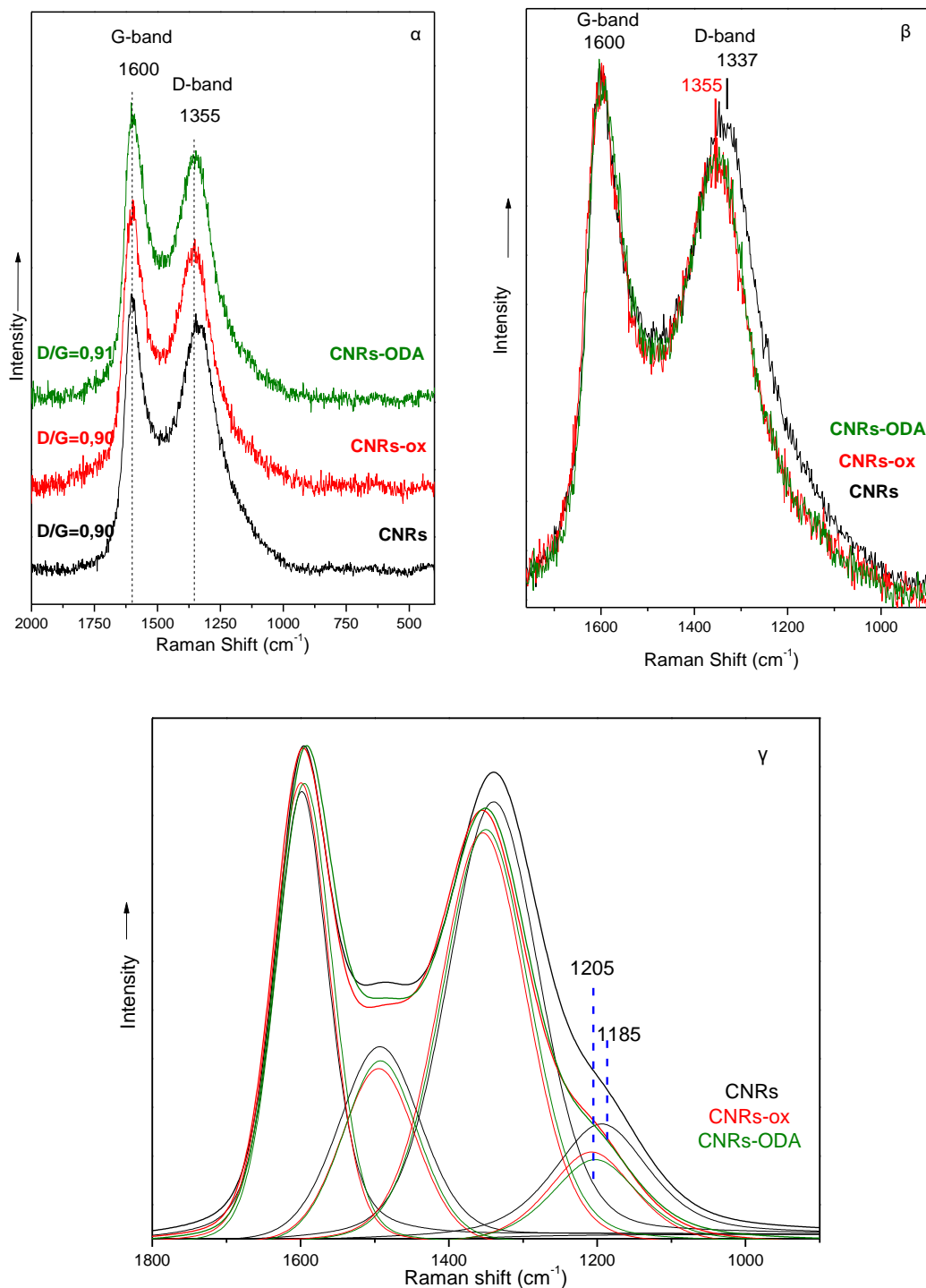
Εικόνα 6.28: Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (α) και διαγράμματα θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (β) των υλικών CNRs (μαύρο) και CNRs-ODA (πράσινο).

Το διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των νανοράβδων CNRs, παρουσιάζει μια ενδόθερμη κορυφή στους $\sim 60^\circ\text{C}$ και δύο εξώθερμες κορυφές στους 350 και 375°C. Η πρώτη στους 60°C αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα ενώ οι δύο εξώθερμες αποδίδονται στην καύση του άνθρακα. Η κορυφή στους 350°C είναι ιδιαίτερα ισχυρής έντασης, υποδηλώνοντας ότι η καύση είναι έντονα εξώθερμη. Η ύπαρξη και δεύτερης κορυφής, όπως αυτής στους 375°C, υποδηλώνει επίσης την ύπαρξη διαφορετικών ομάδων άνθρακα στην επιφάνεια των νανοράβδων CNRs. Η αντίστοιχη καμπύλη των τροποποιημένων νανοράβδων CNRs-ODA, εμφανίζει επίσης δύο εξώθερμες κορυφές, σε διαφορετικές όμως θερμοκρασίες: 325 και 442°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται επίσης στην καύση του άνθρακα και των ενεργών ομάδων του στην επιφάνεια. Παρατηρείται ότι δεν

εμφανίζεται ενδόθερμη κορυφή σε θερμοκρασίες κοντά στους $\sim 100^{\circ}\text{C}$, υποδηλώνοντας την αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού: π.χ. από υδρόφιλο (CNRs) σε υδρόφοβο (CNRs-ODA). [290]

Παρατηρώντας την καμπύλη της ποσοστιαίας μεταβολής βάρους των υλικών, συμπεραίνεται ότι το ποσοστό της υγρασίας που είχε φυσικά προσροφηθεί στο υλικό CNRs ήταν $\sim 15\%$, ενώ μετά την πλήρη καύση του υλικού το ποσοστό βάρους που απέμεινε είναι $\sim 0\%$. Στην καμπύλη του υλικού CNRs-ODA παρατηρείται πολύ μικρή μεταβολή του βάρους μέχρι την θερμοκρασία 100°C . Τέλος, είναι εμφανής η αύξηση της θερμικής σταθερότητας του υλικού μετά την τροποποίηση με ODA.

Τα γραφικά χαρακτηριστικά των νανοράβδων άνθρακα CNRs, CNRs-ox και CNRs-ODA μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία Raman. Τα φάσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις δείχνονται στην Εικόνα 6.29α. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται οι ταινίες G και D, οι οποίες γενικά χαρακτηρίζουν τις γραφικές δομές με ατέλειες στο πλέγμα τους. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 6.29β, όπου τα φάσματα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την ένταση της ταινίας G στους 1600 cm^{-1} , τα φάσματα των υλικών CNRs-ox και CNRs-ODA ταυτοποιούνται πλήρως. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η τροποποίηση με την προσθήκη της ODA στους νανοσωλήνες δεν μεταβάλλει σημαντικά τη γραφικότητα του υλικού, λόγω πιθανόν της συνένωσης τους μέσω δεσμών στις υπάρχουσες ατέλειες (πχ COOH^- ομάδες). Από την άλλη μεριά τα δύο φάσματα διαφέρουν σε σχέση με τη θέση της συχνότητας και του εύρους της ταινίας D. Η ταινία αυτή στα φάσματα των υλικών CNRs-ox και CNRs-ODA παρουσιάζει μέγιστο στους 1355 cm^{-1} και είναι εμφανώς στενότερη στις χαμηλές συχνότητες, ενώ στο φάσμα των CNRs η ταινία D έχει μέγιστο στους 1337 cm^{-1} και φαίνεται να παρουσιάζει ώμο περίπου στους 1195 cm^{-1} .



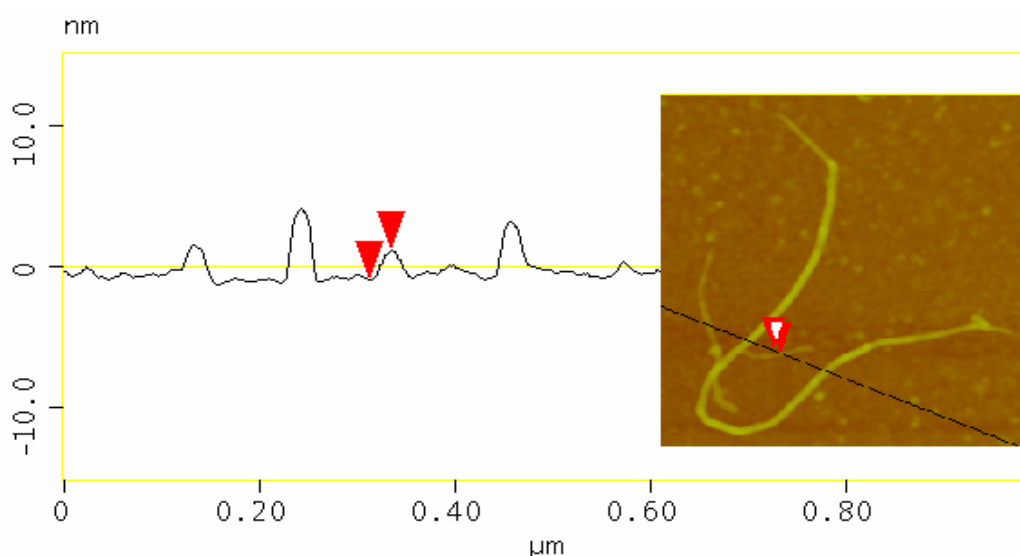
Εικόνα 6.29: Φάσματα Raman που προέκυψαν από τα υλικά CNRs, CNRs-ox και CNRs-ODA.

Στην Εικόνα 6.29γ όπου τα φάσματα των CNRs και CNRs-ODA έχουν αναλυθεί σε συνιστώσες ταινίες, ανιχνεύεται ότι οι διαφορές που αναφέρονται παραπάνω οφείλονται στην ύπαρξη πέραν των ταινιών D και G μιας επιπλέον ταινίας στους $\sim 1195 \text{ cm}^{-1}$. Η ταινία αυτή όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Παράγραφος 5.3.2) μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη ναοκρυσταλλικών φάσεων [271] ή φάσεις

πλούσιες σε υβριδισμό sp^3 . [272, 273] Είναι αρκετά πιθανό η οξείδωση που πραγματοποιήθηκε στις αρχικές νανοράβδους CNRs να οδήγησε στην απομάκρυνση αυτών των φάσεων, καθώς αυτές ήταν λογικά χαλαρά συνδεδεμένες με το υπόλοιπο τμήμα του υλικού που ήταν οι νανοράβδοι.

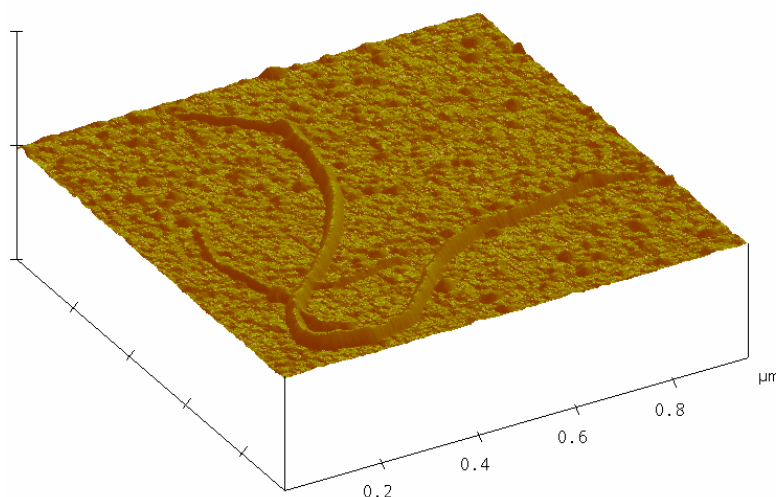
Η υπολογισμένη τιμή του λόγου I_D/I_G για το CNRs είναι σχετικά χαμηλή [235, 239] και η ταινία G που αντιστοιχεί στις E_{2g} δονήσεις έκτασης του γραφίτη παρατηρείται οξεία. [238] Έπεται ότι το δείγμα διατηρεί υψηλή γραφιτικότητα. Στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας του υλικού, παρατηρείται ότι η τιμή του λόγου παραμένει σταθερή. Συγκεκριμένα, στο CNRs-ox, το οποίο έχει υποστεί οξείδωση, η τιμή του λόγου I_D/I_G υπολογίζεται ίση με 0,90. Ακόμη, για το υλικό CNRs-ODA, το οποίο είναι το τροποποιημένο, η τιμή του λόγου I_D/I_G υπολογίζεται ίση με 0,91. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες και έπεται ότι η γραφιτικότητα των CNRs μένει ανεπηρέαστη σε όλα τα στάδια της τροποποίησης.

Στην Εικόνα 6.30 παρουσιάζονται εικόνες από μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) που ελήφθησαν από το δείγμα CNRs. Όπως φαίνεται από το τοπογραφικό προφίλ των CNRs μπορεί να υπολογιστεί η διάμετρος των νανοράβδων στα 2,2 nm. Η τιμή αυτή της διαμέτρου της νανοράβδου είναι μικρότερη από τη θεωρητική διάμετρο με βάση τις διαστάσεις των πόρων του MCM-41 (3,2 nm) και αποδίδεται στη συρρίκνωση που λαμβάνει χώρα κατά τη θερμική επεξεργασία, για την ανθρακοποίηση των πρώτων υλών.



Εικόνα 6.30: Εικόνα AFM του υλικού CNRs και η εικόνα τοπογραφικού προφίλ.

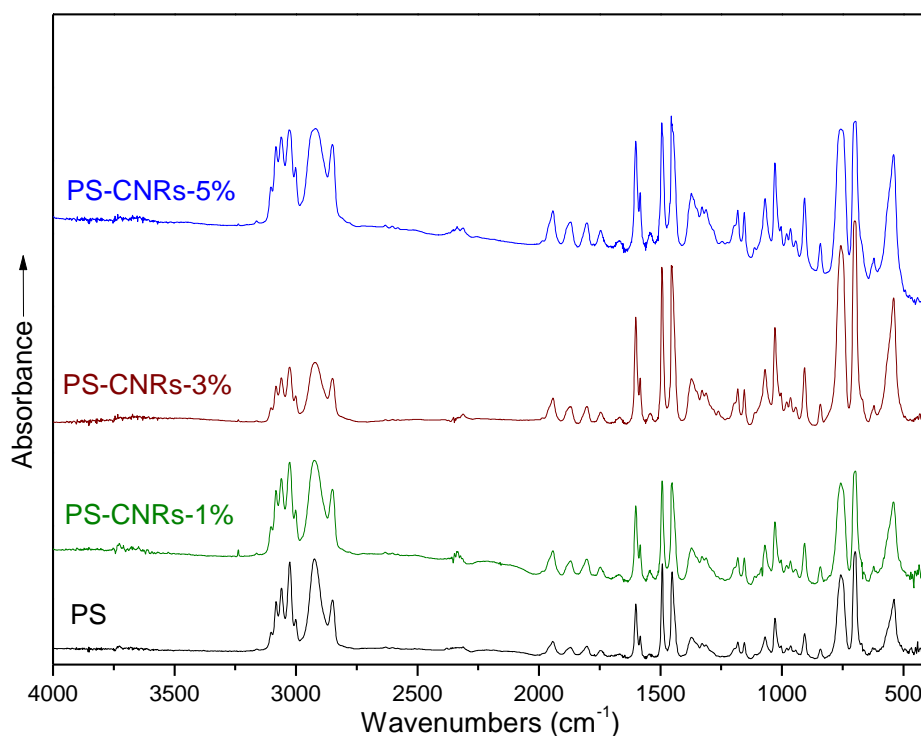
Από την τρισδιάστατη απεικόνιση της Εικόνας 6.31 των CNRs μπορούμε να διακρίνουμε δύο νανοράβδους. Στην εικόνα τοπογραφικού προφίλ, η δεύτερη νανοράβδος εμφανίζει την διπλάσια διάμετρο 4,5 nm ενώ το μήκος φτάνει τα ~2 μm. Οι νανοράβδοι φαίνεται επίσης να έχουν κοπεί κατά την έκθεσή τους στη συσκευή των υπερήχων.



Εικόνα 6.31: Εικόνα AFM του υλικού CNRs σε τρισδιάστατη απεικόνιση.

6.3.3 Χαρακτηρισμός νανοςύνθετων PS/CNRs

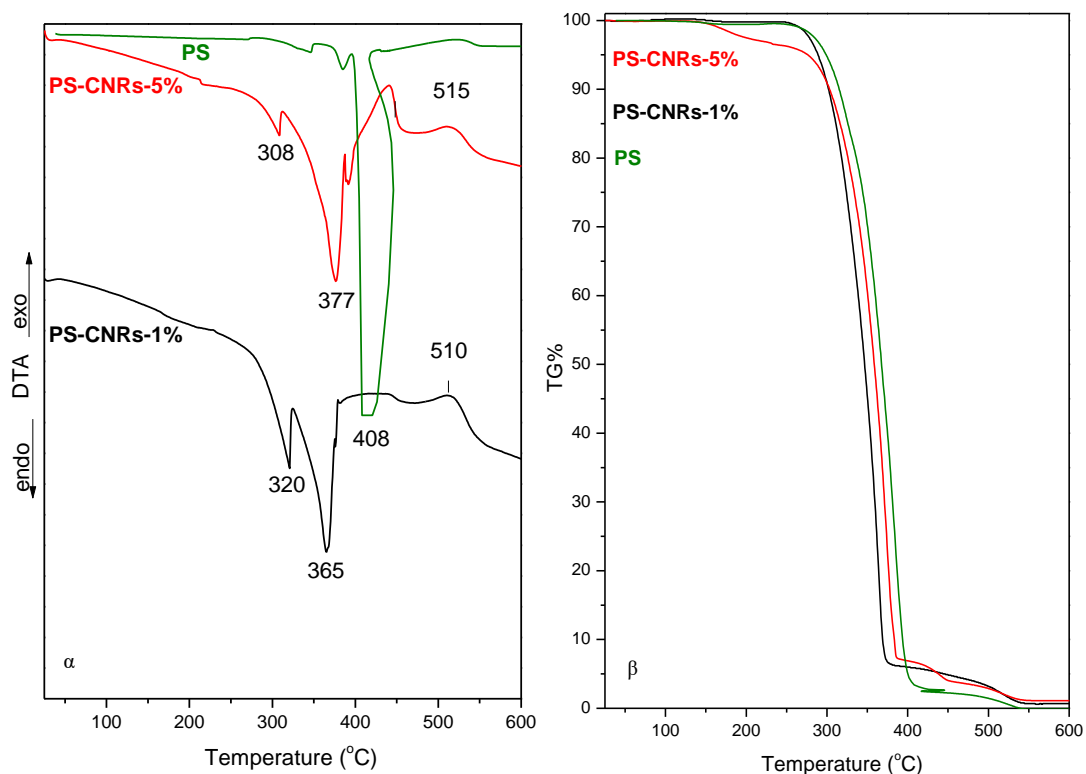
Με τη χρήση της φασματοσκοπίας FT-IR μελετήθηκαν τα νανοςύνθετα υλικά πολυστυρενίου – νανοράβδων άνθρακα (PS-CNRs) που παρασκευάστηκαν σε τρεις διαφορετικές αναλογίες. Οι αναλογίες αυτές είναι για 1, 3 και 5% κατά βάρος προσθήκη νανοπρόσθετου CNRs. Τα φάσματα αυτών των υλικών παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.32 μαζί με το φάσμα του πολυμερούς PS για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται ότι όλα τα φάσματα των νανοςύνθετων εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά με το φάσμα του πολυστυρενίου (PS). Αυτό επιβεβαιώνει την παρουσία της πολυμερικής μήτρας στα τελικά νανοςύνθετα υλικά. Δεν παρατηρείται η εμφάνιση ταινιών οφειλομένων στις νανοράβδους CNRs, λόγω της μικρής έντασης απορρόφησης των ταινιών που παρουσιάζουν τα ανθρακούχα υλικά αλλά και του χαμηλού κλάσματος των νανοράβδων στο τελικό υλικό.



Εικόνα 6.32: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου των νανοσύνθετων υλικών PS-CNRs και πολυστυρενίου (PS).

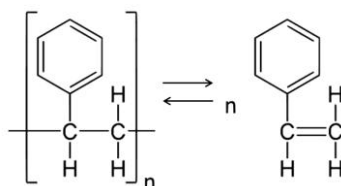
Από τις χαρακτηριστικές ταινίες που εμφανίζουν τα φάσματα στην Εικόνα 6.32 σημειώνονται οι ταινία στους 3025 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H αρωματικών δακτυλίων, η ταινία στους 2921 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη των ίδιων δονήσεων έκτασης σε ανθρακικές αλυσίδες, ταινίες που βρίσκονται στους 1600 , 1492 και 1451 cm^{-1} και αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των αρωματικών δεσμών C-H, όπως και ταινίες στους 1260 , 1017 , 796 , 749 και 695 cm^{-1} οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών C-H σε βενζολικούς δακτυλίους. [291]

Στην Εικόνα 6.33 παρουσιάζονται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (TG%) που προέκυψαν από τα νανοσύνθετα υλικά PS-CNRs, με 1 και 5% κατά βάρος προσθήκη του νανοπρόσθετου.



Εικόνα 6.33: Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (α) και διαγράμματα θερμοβαρυστρικής ανάλυσης (β) των υλικών PS-CNRs-1% (μαύρο) και PS-CNRs-5% (κόκκινο). Τα διαγράμματα του PS (πράσινο) δείχνονται για σύγκριση.

Στα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των νανοσύνθετων PS-CNRs-1% και PS-CNRs-5% εμφανίζονται ενδόθερμες κορυφές στους 308, 377 και 400°C ή 320 και 365°C, αντίστοιχα καθώς και μια εξώθερμη κορυφή στους 515°C. Αντίθετα η καμπύλη DTA του πολυστυρενίου παρουσιάζει μια ισχυρής έντασης εξώθερμη κορυφή κοντά στους 408°C. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη διάσπαση της πολυμερικής δομής μέσω αποπολυμερισμού της μορφής:



Η διάσπαση αυτή καταλύεται από το χρησιμοποιούμενο χωνευτήριο λευκόχρυσου και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το σήμα του DTA. [292-294]

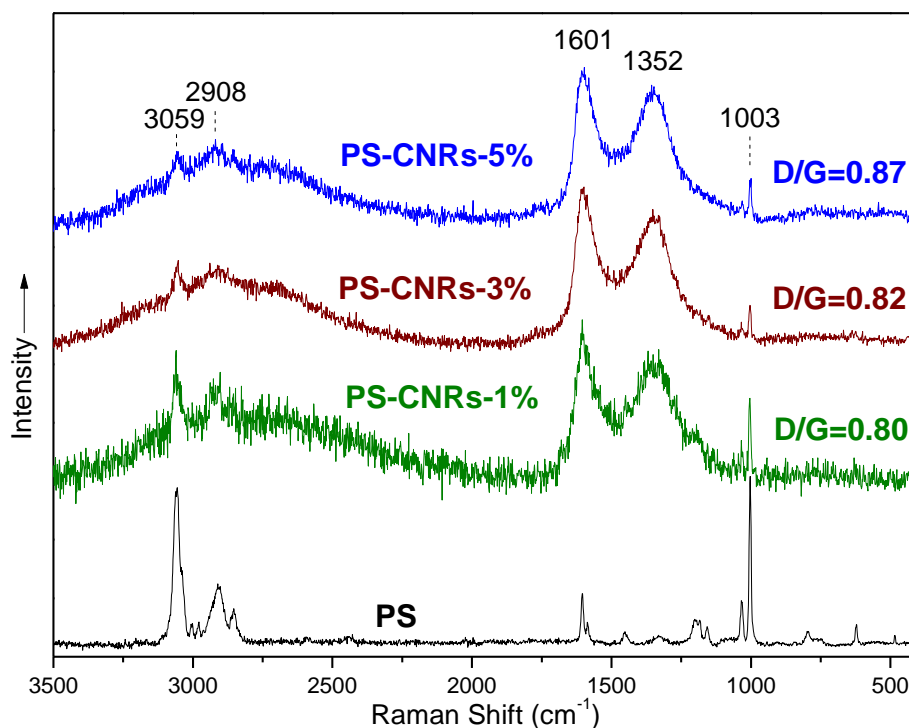
Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στις καμπύλες των νανοσυνθέτων αποδίδεται στην ύπαρξη των νανοράβδων που επιφανειακά είναι τροποποιημένα με μόρια της ODA. Είναι γνωστό ότι η διάσπαση των αμινομάδων γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερης των 400°C και σε περισσότερα του ενός σταδίου. Επομένως, με δεδομένο ότι η γραφική δομή στα CNRs δεν πρέπει λογικά να

επηρεάζεται σημαντικά σε θερμοκρασίες $<350^{\circ}\text{C}$, οι ενδόθερμες κορυφές στους 308 και 320°C στα φάσματα των νανοσύνθετων, αποδίδονται στη διάσπαση των αμινομάδων με αποτέλεσμα την καταλυτική διάσπαση του PS και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (365 και 377°C). Οι εξώθερμες κορυφές κοντά στους 515°C αποδίδεται στην καύση των νανοράβδων και του υπόλοιπου οργανικού της μήτρας του νανοσύνθετου.

Από τα διαγράμματα θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TG%) διαπιστώνεται ότι το PS είναι θερμικά σταθερότερο από τα νανοσύνθετα υλικά. Το νανοσύνθετο με 5% CNRs είναι κατά 10°C πιο θερμικά σταθερό σε σχέση με το υλικό που έχει 1% προσθήκη CNRs, σε συμφωνία με το διάγραμμα DTA. Παρόλα αυτά είναι και κατά 10°C λιγότερο θερμικά σταθερό από το υλικό που χρησιμοποιήθηκε σαν πολυμερική μήτρα (PS).

Τα γραφίτικα χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων υλικών άνθρακα PS-CNRs, μελετήθηκαν με τη φασματοσκοπία Raman και τα φάσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.34. Επίσης, στην ίδια Εικόνα παρουσιάζεται και το φάσμα Raman του πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα. Στα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζονται οι γνωστές ταινίες G και D, με μέγιστο στους 1601 και 1352 cm^{-1} αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές χαρακτηρίζουν όπως αναφέρθηκε τις γραφίτικές δομές με ατέλειες στο πλέγμα τους. Για τα διάφορα νανοσύνθετα υλικά, παρατηρείται ότι η τιμή του λόγου I_D/I_G παραμένει σταθερή. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα με 1, 3 και 5% κατά βάρος προσθήκη CNRs, η τιμή του λόγου I_D/I_G υπολογίζεται ίση με 0,80, 0,82 και 0,87, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες, αποδεικνύοντας ότι η γραφικότητα των CNRs μένει ανεπηρέαστη σε όλα τα στάδια της τροποποίησης.

Παράλληλα, σε όλα τα φάσματα των νανοσύνθετων παρατηρούνται και οι χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στην παρουσία του πολυστυρενίου. Ταινίες που καταγράφονται στους 3059 και 2908 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις του δεσμού C-H. Συγκεκριμένα, η πρώτη από αυτές τις ταινίες οφείλεται στους δεσμούς C-H που βρίσκονται στις ανθρακικές αλυσίδες, ενώ η δεύτερη οφείλεται στους αντίστοιχους δεσμούς C-H που βρίσκονται στους αρωματικούς δακτυλίους. Επίσης, παρατηρείται η ισχυρή ταινία στους 1003 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στη δόνηση αναπνοής των αρωματικών δακτυλίων στο PS. Τέλος, η μικρής έντασης κορυφή στους $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, αποδίδεται στις δονήσεις του διπλού δεσμού C=C. [295]

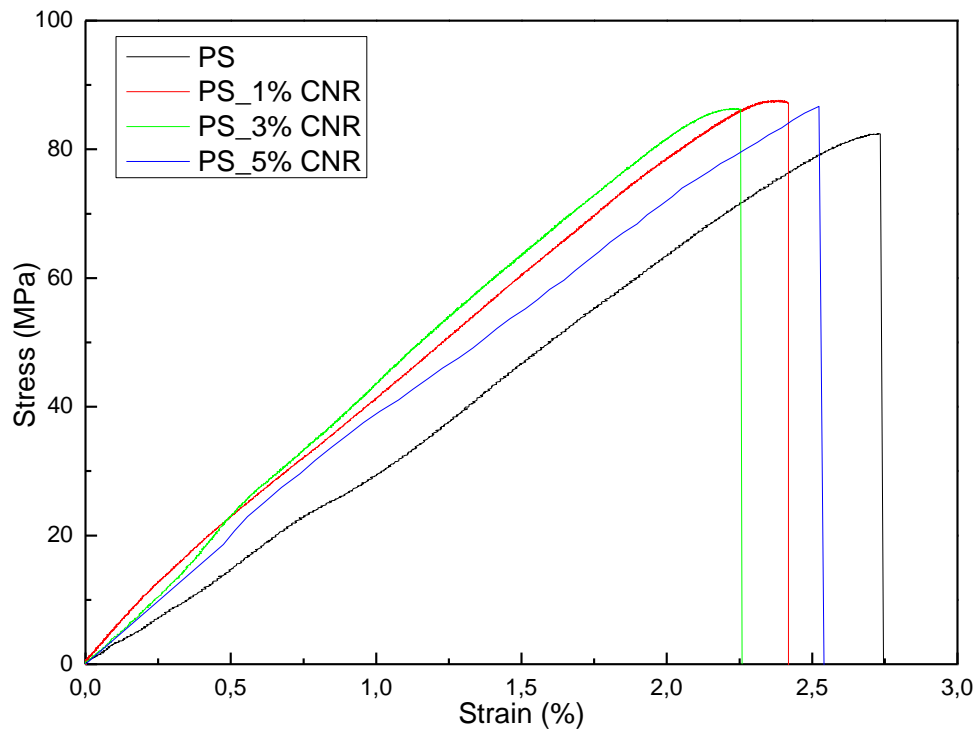


Εικόνα 6.34: Φάσματα Raman που προέκυψαν από τα υλικά CNRs, CNRs-ox και CNRs-ODA.

6.3.4 Μετρήσεις μηχανικής αντοχής των νανοσύνθετων PS/CNRs

Οι μηχανικές ιδιότητες του αρχικού πολυμερούς (PS) και των αντίστοιχων νανοσύνθετων, αξιολογήθηκαν με μετρήσεις εφελκυσμού και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 6.35 καθώς και οι τιμές τους, στον Πίνακα 6.8. Το κάθε δείγμα μετρήθηκε πέντε φορές για την αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων και τον προσδιορισμό του σφάλματος στη μέτρηση του κάθε δείγματος.

Πιο αναλυτικά, υπολογίζονται οι μέσες τιμές του μέτρου ελαστικότητας (E), οι τιμές της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (σ) και οι τιμές της παραμόρφωσης στη θραύση (%). Επιπρόσθετα, καταγράφεται και η τυπική απόκλιση από τις μετρήσεις των παραμέτρων για τα νανοσύνθετα, σε σύγκριση με το μη-τροποποιημένο πολυμερές.

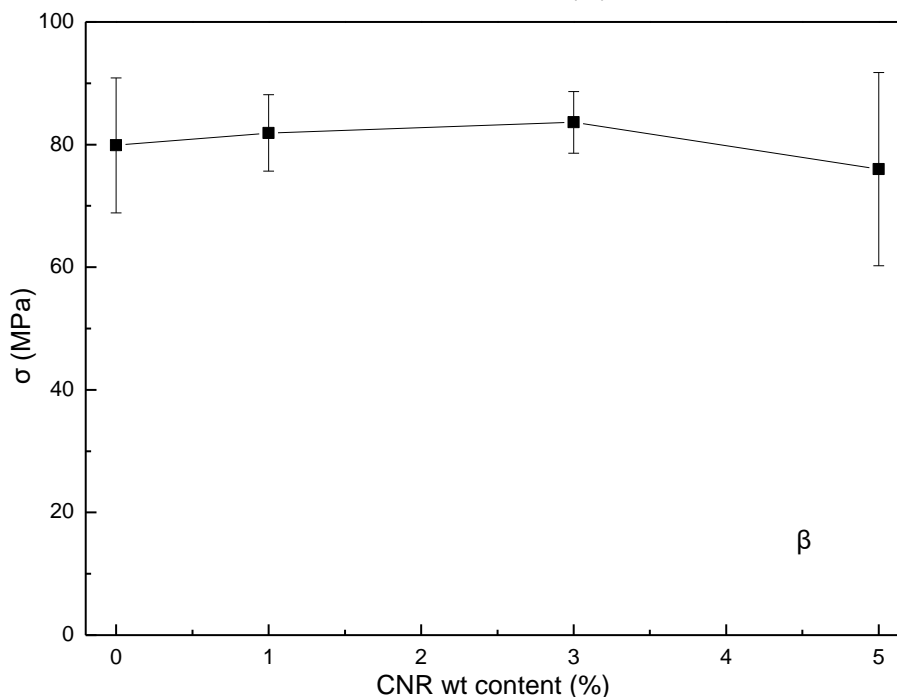
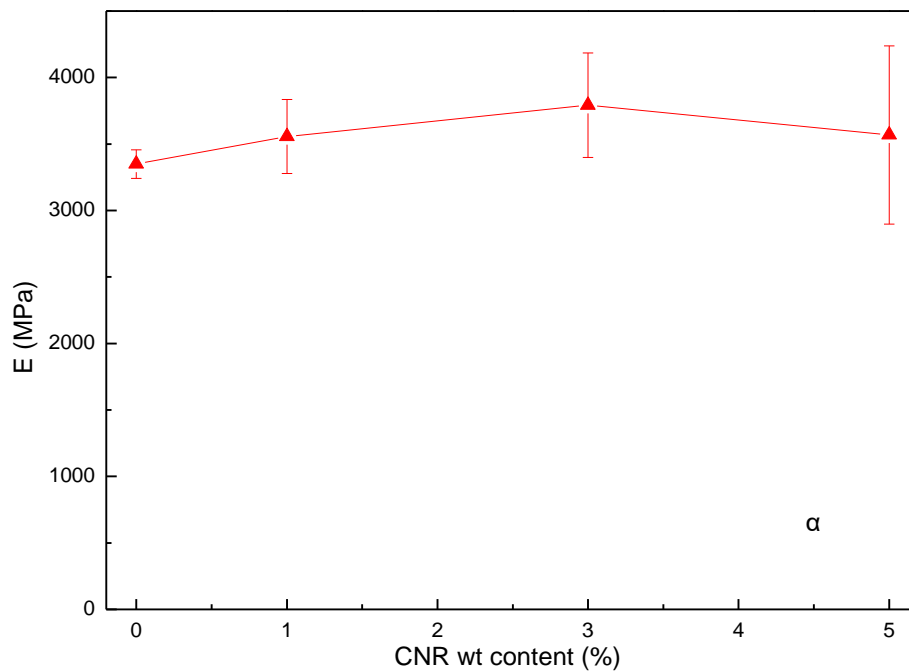


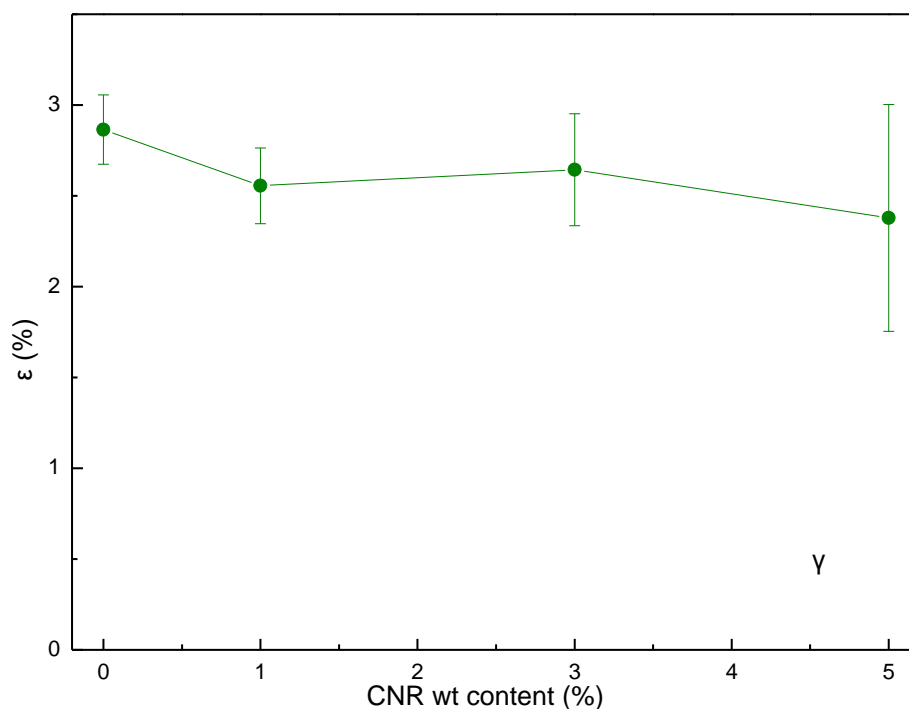
Εικόνα 6.35: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για τα νανοσύνθετα υλικά καθώς και για το αρχικό πολυμερές.

Οι ενδεικτικές καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης (Εικόνα 6.35) για το μητροποποιημένο πολυμερές καθώς και για τα νανοσύνθετα του, είναι τυπικές ψαθυρών υλικών. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές αλλά και τις τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.8, παρατηρείται αύξηση (έως και περίπου 10 %) της δυσκαμψίας (μέτρου ελαστικότητας στον εφελκυσμό) των υλικών με την προσθήκη των CNRs στο πολυμερές ενώ η παραμόρφωση στη θραύση μειώνεται από 2,75% σε 2,25% για ποσοστό ενίσχυσης 3% ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό παρουσιάζει αυξομειώσεις. Τα προαναφερθέντα είναι τυπικά ενισχύσεως πολυμερικής μήτρας με χαμηλά κλάσματα (1-5 %) δεύτερης φάσεως.

Πλέον σαφή εικόνα της επιδράσεως του κλάσματος της δεύτερης φάσεως στις μηχανικές ιδιότητες προσφέρουν τα γραφήματα των Εικόνων 6.36 (α-γ) για το μέτρο ελαστικότητας (Εικόνα 6.36 α), την αντοχή στον εφελκυσμό (Εικόνα 6.36 β) και τη μέγιστη ανηγμένη παραμόρφωση (Εικόνα 6.36 γ). Εξέταση των τριών γραφημάτων υποδεικνύει συνολικώς καλύτερα αποτελέσματα για 3% νανοράβδους. Η αντοχή στον εφελκυσμό και η μέγιστη ανηγμένη παραμορφώση είναι συχνά μη μονότονες συναρτήσεις του κλάσματος του φορτίου ενώ ιδιαίτερη ερμηνεία απαιτείται στην περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας (το οποίο συνήθως είναι μονότονη συνάρτηση του κλάσματος όγκου της δεύτερης φάσεως). [296] Εάν οι νανοράβδοι εμφανίζουν

σταθερό λόγο ασυμμετρίας και σταθερή μικροδομή τότε η μείωση του μέτρου ελαστικότητας για το 5% δείγμα σε σχέση με το 3% δείγμα πρέπει να οφείλεται είτε σε λιγότερο αποτελεσματική διασπορά των νανοράβδων είτε σε υποδεέστερες διεπιφάνειες μήτρας–ενισχύσεως (τα αυτά δε χαρακτηριστικά ευκόλως είναι δυνατόν να οδηγήσουν και σε μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό και μείωση της μέγιστης ανηγμένης παραμορφώσεως). Για λόγους πληρότητας, σημειώνεται ότι για λόγο ασυμμετρίας των ράβδων της τάξεως του 10^2 , το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται και σε περίπτωση σημαντικής μείωσης του λόγου ασυμμετρίας.





Εικόνα 6.36: Διαγράμματα α) δυσκαμψίας, β) αντοχής σε εφελκυσμό και γ) παραμόρφωσης στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό νανοπρόσθετου στα υλικά.

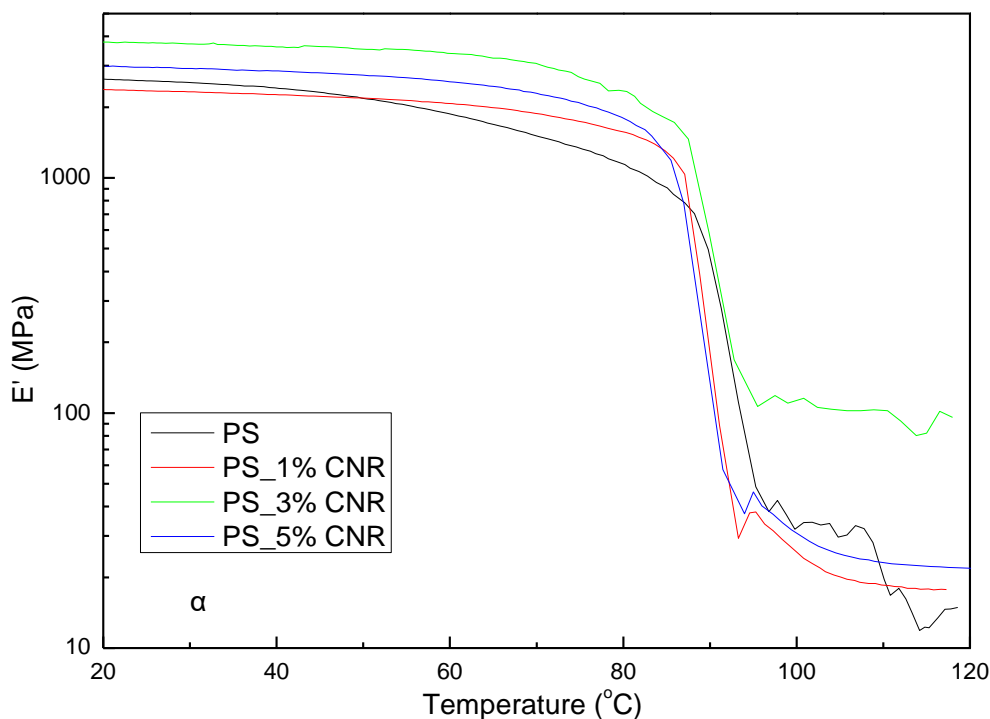
Όπως έχει συζητηθεί και σε άλλα συστήματα πολυμερών/νανοσωματιδίων, η προσθήκη δύσκαμπτων νανοσωματιδίων φαίνεται να επηρεάζει θετικά το μέτρο ελαστικότητας (δυσκαμψία) ενώ οι τιμές της αντοχής και της παραμόρφωσης στη θραύση εξαρτώνται πολύ περισσότερο από την επίδραση της νανοενίσχυσης στη μορφολογία του δείγματος (αλλαγή στην κρυσταλλικότητα, προσανατολισμό της άμορφης φάσης κλπ) και λιγότερο από τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Από όλα τα παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη 3% CNRs στο νανοςύνθετο υλικό προσδίδει τη μέγιστη αύξηση στη δυσκαμψία γεγονός που συνδέεται με ικανοποιητική διασπορά και έλλειψη μεγάλου όγκου συσσωματωμάτων. Για μεγαλύτερα ποσοστά νανοενίσχυσης υπάρχει πολύ μεγαλύτερη δυσκολία επίτευξης ικανοποιητικής διασποράς γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το μεγάλο εύρος τιμών που εμφανίζεται σε ποσοστό ενίσχυσης 5%. Η μικρή αλλαγή στην αντοχή των νανοςύνθετων υλικών μπορεί να δικαιολογηθεί μέσα από δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα, το φαινόμενο της ενίσχυσης της αντοχής λόγω της προσθήκης των CNRs και της αλλαγής στη μορφολογία, όπου οι νανοράβδοι οδηγούν στην απώλεια της κρυσταλλικής διάταξης των αλυσίδων του πολυστυρενίου, υποβαθμίζοντας την αντοχή.

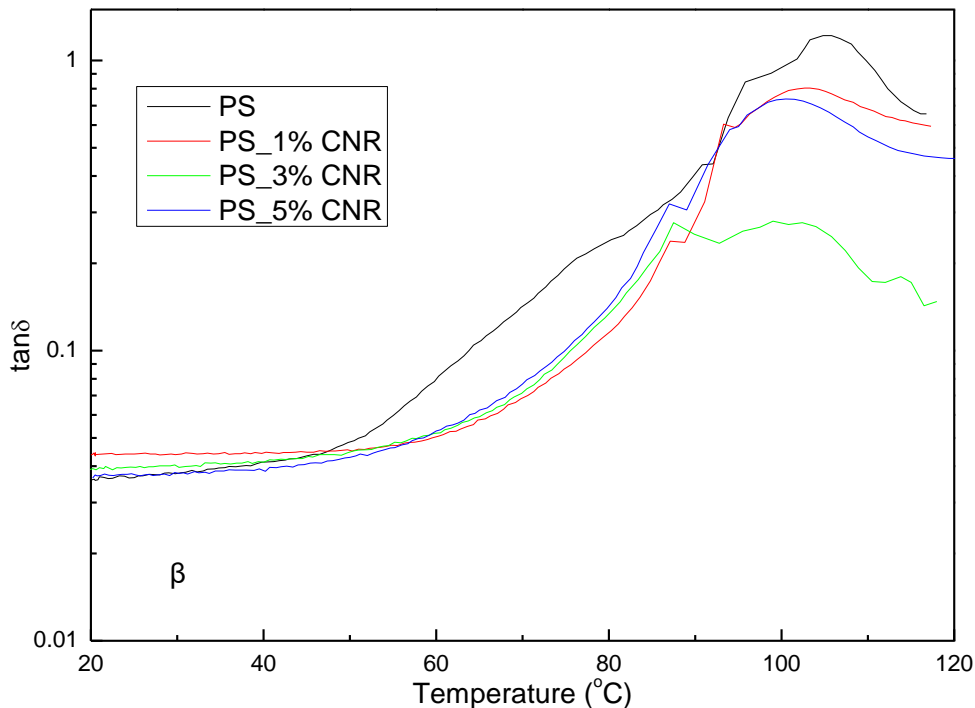
Πίνακας 6.7: Δυσκαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό και παραμόρφωση στη θραύση των νανοσύνθετων PS-CNRs με διαφορετικά ποσοστά νανοπρόσθετων, καθώς και του αρχικού υλικού PS. Παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις αυτών.

Δείγμα	Συγκέντρωση CNRs (%)	Δυσκαμψία (MPa)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
PS	0	3349 ± 107	79,87±11,02	2,86 ± 0,19
PS-CNRs-1%	1	3557 ± 278	81,90± 6,23	2,56 ± 0,21
PS-CNRs-3%	3	3792 ± 394	83,63± 5,04	2,64 ± 0,31
PS-CNRs-5%	5	3568 ± 669	76,00±15,77	2,38 ± 0,62

6.3.5 Θερμομηχανικές μετρήσεις των νανοσύνθετων PS/CNRs

Από τις μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA), μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της νανοενίσχυσης στην κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς, στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) καθώς και στη δυσκαμψία και απόσβεση του πολυμερούς πάνω και κάτω από αυτήν. [297] Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δυναμικής μηχανικής ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.37 και στον Πίνακα 6.9.





Εικόνα 6.37: Διαγράμματα α) μέτρου αποθήκευσης και β) συντελεστή απωλειών των διαφόρων νανοσύνθετων και του αρχικού υλικού.

Το μέτρο αποθήκευσης των υλικών παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.37α. Συγκρίνοντας τα E' για τα διάφορα υλικά, είναι φανερό ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης νανοράβδων στο νανοσύνθετο υλικό, τόσο μεγαλύτερη είναι και αυτή η τιμή στην υαλώδη περιοχή. Η αύξηση αυτή είναι περισσότερο έντονη για ποσοστά ενίσχυσης 3% και 5%. Πρακτικά, η εδώ τιμή του E' είναι τιμή του E αλλά για διάφορες θερμοκρασίες, οπότε η αύξηση για $T < T_g$ ερμηνεύεται όπως και στην προηγούμενη παράγραφο.

Πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι το μη-ενισχυμένο PS εμφανίζει πτώση στο μέτρο αποθήκευσης από τους 50°C, ενώ τα νανοενισχυμένα πολυμερή διατηρούν σταθερές τιμές μέτρου αποθήκευσης και εμφανίζουν περισσότερο απότομη μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας στην υαλώδη μετάβαση. Χαρακτηριστικό είναι επίσης ότι το PS-CNRs-3%, ακόμη και μετά το σημείο υαλώδους μετάβασης (κομμωδής περιοχή) εμφανίζει πολύ υψηλότερες τιμές στο E' (~100 MPa) σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, που έχουν $E' \sim 20-30$ MPa. Η σαφής αύξηση του E' τόσο στην υαλώδη όσο και στην κομμωδή περιοχή για ποσοστό ενίσχυσης 3% καταδεικνύει την καλή αλληλεπίδραση των νανοράβδων με τη μήτρα PS, άρα και τη δημιουργία μίας ισχυρής διεπιφάνειας η οποία οδηγεί σε σαφή μείωση της κινητικότητας των αλυσίδων κάτω και πάνω από την T_g . Η αύξηση του E' για

$T < T_g$, όσο δηλαδή η μήτρα είναι καθαρό στερεό από μηχανική άποψη, ερμηνεύεται απλά με βάση τα όσα συμβαίνουν γενικώς κατά την ενίσχυση στερεών μητρών με ίνες, νανοράβδους κλπ. Το αυξημένο μέτρο ελαστικότητας στην κομμωδή περιοχή, όταν δηλαδή η μήτρα είναι μία ιξωδοελαστική μάζα, σημαίνει ότι υφίστανται και κάποιες αρκετά ισχυρές συνδέσεις μήτρας νανοράβδων και οι συνδέσεις αυτές συμβάλλουν στο μέτρο ελαστικότητας του υλικού ως ισοδύναμες διασταυρώσεων της μήτρας.

Η $\tan\delta$ (εφαπτομένη απωλειών) της Εικόνας 6.37β είναι ίση με E'/E'' , με το E' να μειώνεται στο T_g και το E'' (μέτρο απωλειών) να εμφανίζει μέγιστο στο T_g . Ως εκ τούτου, πρακτικά, το μέγιστο της $\tan\delta$ αντιστοιχεί τυπικά σε 'κάποια' θερμοκρασία ελαφρά μεγαλύτερη του T_g – ως εκ τούτου το μέγιστο της $\tan\delta$ δεν συνιστά ενδεδειγμένο απλό οδηγό για την 'ακριβή' θέση του T_g .

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 6.37β, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) για το PS πριν την προσθήκη των νανοράβδων άνθρακα είναι δυνατόν να τοποθετηθεί στους 105°C (κύρια μετάβαση) ή ίσως λίγο χαμηλότερα (βλέπε προηγουμένως για τη σχέση μεγίστου του $\tan\delta$ με το T_g), σε σχετικά ικανοποιητική συμφωνία με τη βιβλιογραφία. [298] Διαπιστώνεται όμως ότι αύξηση της απόσβεσης του μη-ενισχυμένου υλικού (βλέπε επίσης έναρξη μείωσης του E' στην Εικόνα 6.37α) αρχίζει να εμφανίζεται στην περιοχή των 60-80°C, δηλαδή σε θερμοκρασίες σαφώς χαμηλότερες από την T_g του PS, γεγονός που συνδέεται με κάποια τοπική κίνηση πλευρικών αλυσίδων, όπως οι φαινυλομάδες. Εκ παραλλήλου, η προσθήκη CNRs φαίνεται να ταπεινώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κατά ~3 °C, τουλάχιστον εάν δεχθούμε ότι διαφορές στις θερμοκρασίες των μεγίστων της $\tan\delta$ αντικατοπτρίζουν διαφορές στην τιμή του T_g (Πίνακας 6.9). Στην περίπτωση αυτή κάποιος συνήθως καταφεύγει, για να ερμηνεύσει την εικαζόμενη ταπείνωση του T_g , σε αναφορές σε εξάρτηση του T_g από το μοριακό βάρος των αλυσίδων (το οποίο εδώ ίσως μειώνεται, για ασαφείς λόγους, παρουσία των νανοράβδων) και την πιθανή παρουσία μικρομοριακών προσμίξεων. [299] Όμως στην παρούσα περίπτωση είναι προτιμότερο να αποφύγουμε την αναφορά σε υποθετικό ειδικό λόγο «ταπείνωσης του T_g » διότι:

- (α) η ακριβής σχέση του μεγίστου της $\tan\delta$ με τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως είναι περίπλοκη (βλέπε προηγουμένως),

(β) η διαφορά θερμοκρασίας των 3 °C (Πίνακας 6.9) συνδυαζόμενη με το πολύ μεγαλύτερο εύρος της κορυφής της tanδ επιτρέπουν ποικιλία ερμηνειών όσον αφορά τα της χαλαρώσεως των αλυσίδων και του T_g και

(γ) ο υπολογισμός του T_g βάσει προεκβολών των μέτρων ελαστικότητας (του τμήματος χαμηλών θερμοκρασιών και του τμήματος με υψηλή κλίση) στην Εικόνα 6.37α, υποδεικνύει ότι η εισαγωγή των νανοράβδων δεν οδηγεί σε συστηματική μείωση του T_g .

Πίνακας 6.8: Τιμές της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης (T_g) και μέτρο αποθήκευσης στους 40 °C και 110 °C, των νανοσύνθετων PS-CNRs με διαφορετικά ποσοστά νανοπρόσθετων, καθώς και του αρχικού υλικού PS.

Δείγμα	Συγκέντρωση CNRs (%)	T_g (°C)	Μέτρο αποθήκευσης @ 40°C (MPa)	Μέτρο αποθήκευσης @ 110°C (MPa)
PS	0	105	2418	20
PS-CNRs-1%	1	102	2261	19
PS-CNRs-3%	3	101	3608	102
PS-CNRs-5%	5	100	2848	23

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

*“Ανάπτυξη υβριδικών μικρο- και νανοπορωδών υλικών
για τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές”*

Στην διατριβή αυτή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νέα υβριδικά υλικά με οργανωμένες και μη-οργανωμένες δομές. Η μέθοδος σύνθεσης των υλικών βασίστηκε σε τροποποίηση γνωστών μεθόδων παραγωγής πορωδών υλικών άνθρακα και ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν διάφορες πηγές βιομάζας. Επίσης, αναπτύχθηκαν υλικά από παράγωγα του άνθρακα και της πυριτίας και αξιολογήθηκε η χρήση τους σε διαφορετικές περιβαλλοντικές και τεχνολογικές εφαρμογές.

Η σύνθεση μεσοπορωδών υλικών άνθρακα οργανωμένης δομής (OMC), πραγματοποιήθηκε με πρώτες ύλες μείγματα στέβιας-μαλτοδεξτρίνης ακολουθώντας τη συνθετική μέθοδο παρασκευής του γνωστού μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3. Η σύνθεση των υλικών αυτών (OMC-sm) πραγματοποιήθηκε επιτυχώς σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες ανθρακοποίησης. Από την ανάλυση των φασμάτων παρατηρήθηκε η ύπαρξη διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των υλικών, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υδρόφιλες έως υδρόφοβες σε εξάρτηση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Ως προς την πορώδη δομή παρατηρείται ότι αυτή επιτυγχάνεται σε όλα τα δείγματα με μερική κατάρρευση για το δείγμα OMC-sm-300 κάτι που επιβεβαιώνεται κυρίως από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου. Από τις μετρήσεις αυτές διαπιστώνονται πολύ υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας, ειδικά για το δείγμα OMC-sm-600 ($1942 \text{ m}^2/\text{g}$). Εξάρτηση της θερμικής σταθερότητας, παρατηρείται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης με βάση τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης.

Στα πλαίσια της σύνθεσης των υλικών άνθρακα οργανωμένης δομής τύπου 3-DOM, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές πηγές άνθρακα, όπως ρητίνη πεύκου (3-DOM-rs), μείγμα στέβιας-μαλτοδεξτρίνης (3-DOM-sm) αλλά και φουρφουρυλική αλκοόλη (3-DOM-fa). Παρατηρήθηκε ότι την καλύτερη γεωμετρική δομή εμφάνισαν κατά σειρά τα υλικά 3-DOM-fa, 3-DOM-sm και 3-DOM-rs. Την ίδια σειρά φαίνεται να διατηρούν τα δείγματα και ως προς τη βέλτιστη θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, η μακροπορώδης δομή των υλικών (300 – 500 nm) επιβεβαιώνεται μέσω μετρήσεων μικροσκοπίας SEM και ποροσιμετρίας υδραργύρου. Τέλος, το υλικό με την καλύτερη γεωμετρικής τάξης δομή (3-DOM-fa) χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη υβριδίων με σύμπλοκα μαγγανίου και αξιολογήθηκε ως προς την καταλυτική του απόδοση για την εποξειδωση αλκενίων. Το καταλυτικό υλικό φαίνεται επίσης να διατηρεί την ίδια απόδοση και για δεύτερη τουλάχιστον χρήση.

Η μαγνητική τροποποίηση του πρώτου υλικού άνθρακα μη-οργανωμένης δομής, (πηγή άνθρακα το άμυλο), πραγματοποιήθηκε με την ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου στην εξωτερική του επιφάνεια αλλά και στο εσωτερικό των πόρων του. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια σχηματίστηκαν μετά από υγρό εμποτισμό της μήτρας του άνθρακα με διάλυμα σιδήρου και με θέρμανση του μείγματος υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-X και φασματοσκοπίας Raman αποδείχθηκε ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μαγνητίτη μικρού μεγέθους (6,5 – 7,0 nm). Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων αυτών υπολογίστηκε στα 4,5 mmol/g υβριδικού υλικού με χρήση θερμικής ανάλυσης, ενώ τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων (SQUID) έδειξαν την σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με στοιχεία υπερπαραμαγνητισμού του υβριδικού υλικού. Ένα νέο υλικό άνθρακα μη-οργανωμένης δομής αναπτύχθηκε επίσης στα πλαίσια της παρούσας μελέτης. Για τη σύνθεση του νέου υλικού χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άνθρακα ο πολυσακχαρίτης γλυκομαννάνη από το φυτό konjak. Η μικροπορώδης δομή όπως και η μεγάλη ειδική επιφάνεια (660 m²/g) του υλικού διαπιστώθηκε με μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου, ενώ μέσω μικροσκοπίας TEM διαπιστώθηκε ο σχηματισμός φυλλιδίων άνθρακα. Για τη μαγνητική τροποποίηση του υλικού και τη δημιουργία ενός νέου υβριδίου, επιλέχθηκε η in-situ ανάπτυξη νανοσωματιδίων με βάση το σίδηρο κατά τη σύνθεση του υλικού. Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο υβρίδιο εκτιμήθηκε ~4,5 mmol/g. Τα νανοσωματίδια αυτά ταυτοποιήθηκαν ως οξείδια δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (μαγκεμίτης-μαγνητίτης), καρβίδια του σιδήρου και πυρροτίτη. Το μέσο μέγεθός τους υπολογίστηκε ~26,5 nm ενώ παρατηρήθηκε ικανοποιητική διασπορά και χωρίς την ύπαρξη πολλών συσσωματωμάτων. Το υβρίδιο φαίνεται να διατηρεί μεγάλη επιφάνεια (610 m²/g), ενώ παρατηρήθηκε και η ανάπτυξη μεσοπόρων.

Όσον αφορά την αξιοποίηση υλικών από παράγωγα του άνθρακα, μικροπορώδες υλικό τύπου πολυμερικού οργανικού δικτύωματος (POF) μελετήθηκε ως προς την ικανότητά του για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο. Το υλικό παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα 2,12 eV και έτσι προτάθηκε η χρήση του ως φωτοκαταλύτης. Το υλικό εμφάνισε και σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (331 m²/g). Επειδή η επιφάνεια του υλικού POF φορτίζεται θετικά για χαμηλές τιμές pH, αξιολογήθηκε για απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου κυρίως σε όξινες τιμές pH. Η φωτοκαταλυτική του δράση αποδείχθηκε εξαιρετική σε όξινες

συνθήκες υπό ακτινοβολία με UV, όπου το υλικό δοκιμάστηκε σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου. Από την κινητική μελέτη φαίνεται ότι η μηδενικής τάξης αντίδραση περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση/αναγωγή του Cr(VI). Επίσης, το υλικό POF αποδείχθηκε ότι έχει τη δυνατότητα προσρόφησης όλων των ειδών χρωμίου από το διάλυμα (Cr^{3+} και Cr^{6+}) με σχεδόν 100% απόδοση μέχρι και 6 κύκλους επαναχρησιμοποίησης. Τέλος, έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί και μοντελοποίηση των ιδιοτήτων του υλικού, σύμφωνα με την οποία αποδείχτηκε ότι το POF είναι ένας χαμηλοδιάστατος ημιαγωγός και οι διεγερμένες καταστάσεις του έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

Τέλος, στα πλαίσια της αξιοποίησης υλικών από παράγωγα της πυριτίας, αναπτύχθηκε ένα νέο υλικό από νανοράβδους άνθρακα και δοκιμάστηκε ως προς την αύξηση της μηχανικής αντοχής νανοςύνθετων υλικών με βάση το πολυστυρένιο. Για τη σύνθεση των νανοράβδων αυτών επιλέχθηκε η χρήση εκμαγείου του πυριτικού υλικού MCM-41. Προκειμένου να αυξηθεί η διαλυτότητα των νανοράβδων στα τελικά νανοςύνθετα υλικά, οι νανοράβδοι οξειδώθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο Staudenmaier και τροποποιήθηκαν επιφανειακά με οκταδεκυλαμίνη. Η επιτυχής οξείδωση και τροποποίηση τους επιβεβαιώθηκε με τις μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου και θερμικής ανάλυσης. Η διατήρηση της γραφικότητας των δειγμάτων στα διάφορα στάδια της τροποποίησης αποδεικνύεται μέσω των μετρήσεων Raman. Η διάμετρος των νανοράβδων μετρήθηκε στα 2,2 nm μέσω της μικροσκοπίας AFM. Η επιτυχής δημιουργία των νανοςύνθετων υλικών με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοράβδων άνθρακα (1, 3 και 5 %) επιβεβαιώνεται μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου και Raman καθώς και μέσω της θερμικής ανάλυσης των υλικών, όπου διακρίνεται η μείωση της θερμικής σταθερότητας σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Από τις μετρήσεις μηχανικής αντοχής συμπεραίνεται η αύξηση της δυσκαμψίας, η διατήρηση της αντοχής σε εφελκυσμό και η μείωση της παραμόρφωσης και επομένως η ενισχυτική δράση των νανοεγκλεισμάτων στο πολυμερές. Σημαντικό είναι επίσης το συμπέρασμα της δυσκολίας επίτευξης ικανοποιητικής διασποράς για το δείγμα με 5 % CNRs με συνέπεια την αύξηση της τυπικής απόκλισης όλων των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος. Τέλος, από τις θερμομηχανικές μετρήσεις των νανοςύνθετων, το μέτρο αποθήκευσης των υλικών αυξάνει ενώ αντίθετα η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται, με την αύξηση του ποσοστού των νανοράβδων άνθρακα στα νανοςύνθετα υλικά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Φασματοσκοπία Μέσου Υπερύθρου (FT-IR)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρου (μήκη κύματος από 1 έως 100nm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν κινήσεις ταλάντωσης και περιστροφής στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως και έχουμε μετασχηματισμό φωτονίου σε φωνόνιο.

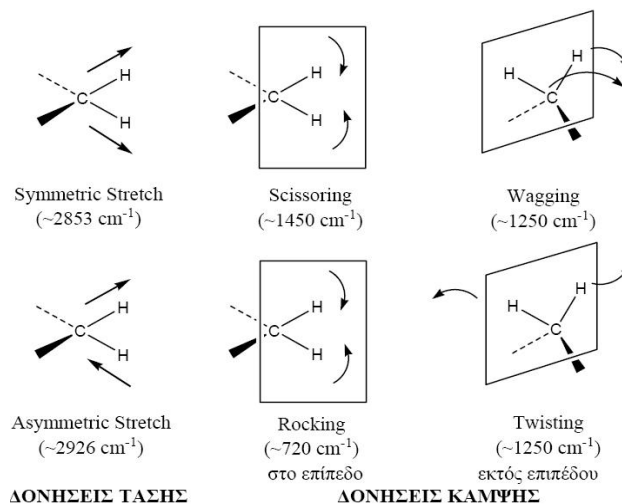
Η φασματική περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές:

- Στο εγγύς υπέρυθρο, με εύρος $12500-4000\text{ cm}^{-1}$, παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεγαλύτερης τάξης σκεδάσεις,
- Στο μέσο υπέρυθρο, με εύρος $4000-400\text{ cm}^{-1}$, στο οποίο διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις,
- Στο μακρινό υπέρυθρο, με εύρος $400-5\text{ cm}^{-1}$, το οποίο καλύπτει τις συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.

Γενικά, τα φάσματα IR βασίζονται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας και μπορούν να ερμηνευθούν θεωρώντας ότι οφείλονται σε μια ποικιλία ενεργειακών μεταβολών. Κάθε μόριο έχει εσωτερική ενέργεια $E_{εσ}$ (επιπλέον της κινητικής ενέργειας E_k), η οποία είναι το άθροισμα τριών κβαντισμένων ενεργειών, δηλαδή της ηλεκτρονικής ενέργειας E_n , της δονητικής ενέργειας (ενέργειας ταλάντωσης) E_δ και της περιστροφικής ενέργειας E_π . Οι ενέργειες αυτές οφείλονται στη δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων και στη δόνηση και την περιστροφή των μορίων, αντίστοιχα, δηλαδή: $E_{εσ}=E_n+E_\delta+E_\pi$. Κατά τη δίοδο πολυχρωματικής ακτινοβολίας μέσα από μια ουσία απορροφούνται μόνο οι ακτινοβολίες των οποίων τα φωτόνια έχουν ενέργειες που αντιστοιχούν στις ενεργειακές απαιτήσεις του μορίου, προκειμένου αυτό να διεγερθεί και να μεταβεί από μια κατάσταση εσωτερικής ενέργειας σε άλλη με υψηλότερη ενέργεια. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην

υπερύθρη περιοχή δεν προκαλεί μεταβολή στην δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων, αλλά προκαλεί μόνο διεγέρσεις δόνησης και περιστροφής των μορίων.

Στα φάσματα του υπερύθρου εμφανίζονται δυο βασικές μορφές δονήσεων: δονήσεις τάσης ή έκτασης (ν) και δονήσεις κάμψης (δ). Η δόνηση τάσης χαρακτηρίζεται από συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική ή αντισυμμετρική. Η δόνηση κάμψης χαρακτηρίζεται από μεταβολή στη γωνία που σχηματίζουν δύο δεσμοί μεταξύ τους και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη ή συστρεφόμενη (wagging). Για ένα μόριο που αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα, είναι δυνατά όλα τα είδη των δονήσεων. Στην Εικόνα ΠΑ 1 παρουσιάζονται οι τρόποι δόνησης των μορίων.



Εικόνα ΠΑ 1: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπερύθρη περιοχή.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου Fourier (FT-IR) χρησιμοποιεί τη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier με τη βοήθεια της οποίας μελετά ολόκληρο το φάσμα στην περιοχή του υπερύθρου, με μια μόνο σάρωση. Η ανάλυση Fourier είναι μια διεργασία κατά την οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημίτονων και συνημίτονων, που ονομάζονται σειρές Fourier. Συγκεκριμένα, στο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στον ανιχνευτή και την έξοδο του ιντερφερομέτρου. Το ιντερφερόμετρο περιέχει το φάσμα της πηγής μείον το φάσμα του δείγματος. Έπειτα, αφού το δείγμα έχει διασπαρθεί σε σκόνη KBr (βρωμιούχου καλίου) λαμβάνεται το φάσμα του.

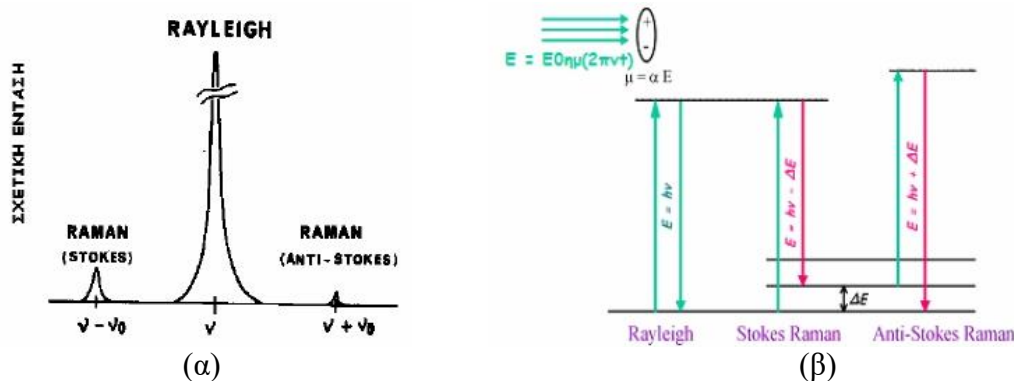
Η πιο συχνή και απλή τεχνική που χρησιμοποιείται για την καταγραφή του φάσματος υπερύθρου οποιουδήποτε στερεού ανόργανου ή οργανικού είναι η τεχνική των πιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κατά την παρασκευή των δισκίων, περίπου 1 mg κονιοποιημένου δείγματος αναμειγνύεται με 100 mg KBr, συμπιέζονται σε υδραυλική πρέσα με υψηλή πίεση μέχρι 10 τόνων. Έτσι λαμβάνεται ένα δισκίο υψηλής διαπερατότητας, που τοποθετείται σε ειδική υποδοχή στο φασματοόμετρο υπερύθρου. Οι λόγοι που χρησιμοποιείται το KBr για την παρασκευή των δισκίων, είναι γιατί το KBr είναι χημικά αδρανές και δεν αντιδρά συνήθως με τις ουσίες του δείγματος. Επιπλέον, το KBr δεν απορροφά στην περιοχή του μέσου υπερύθρου και παρουσιάζει την ιδιότητα της «ψυχρής ροής», δηλαδή, εάν εφαρμοστεί σε αυτό αρκετή πίεση, αποκτά ιδιότητες διαφανούς ή ημιδιαφανούς υλικού όπως η ύαλος.

Τέλος, το φασματοφωτόμετρο (FT-IR) υπερτερεί της φασματοσκοπίας (IR) αφού είναι ευαίσθητο, παρέχοντας βελτιωμένη αναλογία σήματος-θορύβου και ταυτόχρονα λαμβάνεται το φάσμα εξαιρετικά γρήγορα. [300]

Φασματοσκοπία μικρο-Raman

Σε μια από τις πιο σημαντικές φασματοσκοπικές τεχνικές συγκαταλέγεται η Φασματοσκοπία Raman, η οποία προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. Όπως όλες οι φασματοσκοπίες βασίζεται στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και συγκεκριμένα στο φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας από την ύλη. [301]

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται μια ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Όταν η ακτινοβολία αυτή περάσει μέσα από το δείγμα υπόκειται σε δύο είδη σκέδασης, τη Rayleigh και τη Raman, εκτός των άλλων ειδών σκέδασης όπως η απορρόφηση, η ανάκλαση κτλ. Η ενέργεια που σκεδάζεται αποτελείται σχεδόν στο μεγαλύτερο ποσοστό της (98%) από ακτινοβολία συχνότητας ίδιας με της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Rayleigh). Ένα μέρος αυτής της ενέργειας αποτελείται από μερικές συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας (σκέδαση Raman). Η σκέδαση Raman [302] διακρίνεται στις σκεδάσεις Stokes και anti-Stokes. Το μήκος κύματος της σκέδασης Rayleigh είναι αυτό της πηγής κι συνεπώς είναι σημαντικά πιο ισχυρή από τα άλλα δύο είδη όπως φαίνεται στην Εικόνα ΠΑ 2α.



Εικόνα ΠΑ 2: (α) Στο σχήμα φαίνεται ότι η σκέδαση Rayleigh είναι ισχυρότερη από τις σκεδάσεις Raman, (β) προέλευση της σκέδασης Rayleigh και Raman.

Από κβαντομηχανική άποψη, όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας ν και ενέργειας $h\nu$ (h , σταθερά Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης αυτά διεγείρονται σε ενεργειακές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας από την αρχική τους ενέργεια κατά $h\nu$. Κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων, αν τα μόρια επανέλθουν στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ενέργεια $h\nu$ (ίδια με την ενέργεια της πηγής), οι συγκρούσεις μεταξύ φωτονίου και μορίων χαρακτηρίζονται ως ελαστικές (χωρίς απώλεια ενέργειας) και πρόκειται για τη σκέδαση Rayleigh. Αντιθέτως, οι συγκρούσεις χαρακτηρίζονται ανελαστικές και ουσιαστικά μιλάμε για τη σκέδαση Raman. Στη δεύτερη περίπτωση, τα μόρια αρχικά μπορεί να βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση και επανέλθουν στην πρώτη διεγερμένη εκπέμποντας ενέργεια $h\nu - \Delta E$, είναι σκέδαση Stokes, ενώ αν βρίσκονταν σε κάποια διεγερμένη κατάσταση και επιστρέψουν σε κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας από την αρχική τους εκπέμποντας ενέργεια $h\nu + \Delta E$, είναι σκέδαση anti-Stokes (Εικόνα ΠΑ 2β). Σε αυτή την περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Η διαφορά ενέργειας (ΔE) μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Όσο αφορά το φαινόμενο Raman, οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. [301] Με βάση την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση

των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου δίπολου (μ), εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 1})$$

όπου α είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης (polarizability) του μορίου (ή πολωσιμότητα). Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας (ν) τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = E_0 \eta \mu (2\pi \nu t) \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 2})$$

κα το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας ν :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \eta \mu (2\pi \nu t) \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 3})$$

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση σκέδασης Rayleigh. Επιπλέον, αν το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση.

Γενικά, ένα φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου είναι ότι στα τελευταία η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας.

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν χρησιμοποιώντας ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί να υπολογιστεί το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το οξυγόνο ή το υδρογόνο, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή. Συνεπώς, εξετάζονται με φασματοσκοπία Raman γιατί εμφανίζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα

περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες. Ο πρώτος κανόνας αναφέρει πως οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς δονήσεις. Ο δεύτερος κανόνας σχετίζεται με τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού, που επισημαίνει πως αν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας, τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

Περίθλαση Ακτίνων-Χ Σκόνης (XRD)

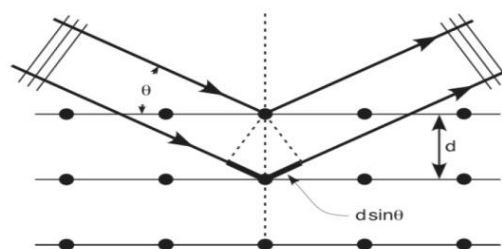
Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-Χ ανακαλύφθηκε το 1912 από τον von Laue και παρέχει μια απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction) παίρνουμε πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή των υλικών, χωρίς να καταστρέφονται. [303] Επιπλέον, μπορεί να γίνει ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων αλλά και να προσδιορίσουμε το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων (κρυσταλλιτών). Αναλυτικά, η ποιοτική ανάλυση (προσδιορισμός των στοιχείων του παρόντος) συνεπάγεται την καταγραφή του φάσματος μέσω ενός φασματόμετρου ακτίνων-Χ, σε εκείνο το εύρος μηκών κύματος ή ενέργειας, εντός του οποίου οι σχετικές γραμμές μπορούν να είναι παρούσες. Οι γραμμές ταυτοποιούνται με τη βοήθεια βάσεων δεδομένων. Στην ποσοτική ανάλυση οι εντάσεις των γραμμών των ακτίνων-Χ από το δείγμα συγκρίνονται με εκείνες των πρότυπων, των οποίων η σύνθεση είναι γνωστή.

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξεως των 10^{-10} m και παράγεται κατά την πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων πάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τρόποι παραγωγής ακτίνων-Χ: α) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, β) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη ακτίνων-Χ, ώστε να

παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων-X, γ) με χρήση ραδιενεργού πηγής της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων-X και δ) από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων-X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια ενεργειακά υψηλότερων εξωτερικών στοιβάδων. Η επιπλέον ενεργεία, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες-X).

Η παραγωγή ακτίνων-X, από το περιθλασίμετρο, γίνεται από μια λυχνία. Συγκεκριμένα, από τη λυχνία μια δέσμη ηλεκτρονίων με μεγάλη τάση προσκρούει σε μεταλλικό στόχο, την άνοδο που συνήθως είναι χαλκός. Από την άνοδο παράγεται ένα συνεχές φάσμα, η λευκή ακτινοβολία (K_α) και η μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος (K_β). Τα μήκη κύματος είναι διαφορετικά ανάλογα με το υλικό (μέταλλο) της ανόδου. Οι ακτίνες, λοιπόν, διέρχονται από ένα διάφραγμα και μια σχισμή εστίασης και καταλήγουν στο δείγμα. Η δέσμη ανακλάται από το δείγμα και περνάει από δύο σχισμές και ένα λεπτό έλασμα, απομακρύνοντας τις ακτινοβολίες K_α και K_β πριν φτάσουν στον ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής κινείται σε τόξο γωνιών (2θ) συλλέγοντας ανακλώμενες ακτίνες-X, οι οποίες περιθλώνται από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα Miller. Παράλληλα ο ανιχνευτής μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς, οι οποίοι αναλύονται και μετρούνται. Έτσι παράγεται ένα διάγραμμα έντασης σαν συνάρτηση της γωνίας (2θ). Ο νόμος Bragg θεωρεί πως ο κρύσταλλος είναι μια διάταξη κρυσταλλογραφικών επιπέδων τα οποία περιέχουν τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα (επίπεδα Miller). Οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες-X, αφού τα μήκη κύματος είναι ίδιας τάξεως με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά.



Εικόνα ΠΑ 3: Περίθλαση ακτίνων-X από τον κρύσταλλο.

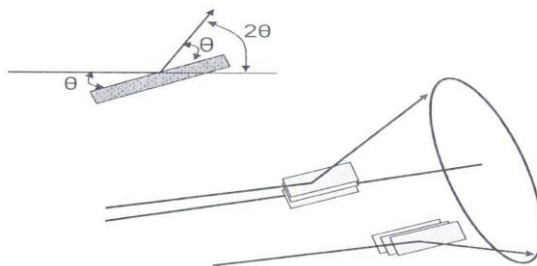
Στην Εικόνα ΠΑ 3 παρατηρείται πως η δέσμη ακτίνων-Χ πέφτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται και για τα επόμενα επίπεδα. Έτσι με βάση την Εικόνα καταλαβαίνουμε ότι πραγματοποιείται το φαινόμενο της συμβολής και η μαθηματική έκφραση του νόμου του Bragg δίνεται από την εξίσωση:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 4})$$

Σε περίπτωση που δεν είναι διαθέσιμοι μεγάλοι μονοκρύσταλλοι στο υλικό, εφαρμόζεται η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης. Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε από τους Peter Debyu και Paul Scherrer [303], στην οποία μελετώνται μονοκρυσταλλικά στερεά με τη χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Μπορούμε λοιπόν, να πάρουμε σημαντικές πληροφορίες, για το μέγεθος του κόκκου των νανοσωματιδίων, από το εύρος και το σχήμα των κορυφών. Οι παραπάνω πληροφορίες αντλούνται από την εξίσωση Scherrer [303]:

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 5})$$

όπου D: το μέγεθος κόκκου του νανοσωματιδίου, λ: το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ (nm), β: το πλάτος στο μέσο της κορυφής (2θ), θ: η γωνία ανάμεσα στην εισερχόμενη δέσμη και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση (σε ραδόνια).



Εικόνα ΠΑ 4: Περίθλαση ακτίνων-Χ σύμφωνα με την μέθοδο Scherrer.

Διαδικασία μέτρησης και καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης

Η περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε με το περιθλασιόμετρο D8 Advance Bruker του Τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολία Fe με $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$. Η κλασική μέθοδος καταγραφής των διαγραμμάτων περίθλασης είναι η φωτογραφική. Το συνηθέστερο όργανο για τον σκοπό αυτό είναι η κάμερα σκόνης Debye – Scherrer. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ)

από 2° έως 80° , με βήμα 0.02° και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Όλα τα δείγματα ήταν σε μορφή σκόνης, λειοτριβονται σε γουδί από αχάτη όπου οι μικροκρύσταλλοι προσανατολίζονται τυχαία, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg. Έπειτα τοποθετούνται σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέζονται ώστε η επιφάνεια τους να είναι επίπεδη. Οι ακτίνες-X από μια λυχνία Coolidge περνάν από ένα φίλτρο και παράγουν μονοχρωματική δέσμη. Το μέρος της μη περιθλώμενης δέσμης απορροφάται, ενώ οι περιθλώμενες ακτίνες παίρνουν ένα κωνικό σχήμα. Μέρος αυτής της δέσμης πέφτει σ' ένα φωτογραφικό φιλμ που βρίσκεται τυλιγμένο κυκλικά στο εσωτερικό τοίχωμα της κάμερας. Έτσι το διάγραμμα περίθλασης εμφανίζεται σε μια σειρά από ομόκεντρα τόξα, που οι ακτίνες τους προσδιορίζονται από τη γωνία περίθλασης θ , και τη δικτυωτή απόσταση d . Αν λ και θ είναι γνωστά, οι τιμές του d υπολογίζονται από την εξίσωση του Bragg. Συνήθως η ταυτοποίηση των κρυστάλλων βασίζεται στη σύγκριση των αποστάσεων d και των σχετικών εντάσεων με τις καρτέλες γνωστών ενώσεων.

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) και Σταθμική Ανάλυση (TG)

Γενικά, όταν μια ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασης της, όπως για παράδειγμα αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ) και διάσπαση. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στη θερμοκρασία ή/και τη μάζα του δείγματος και μελετώνται χρησιμοποιώντας μια ή περισσότερες από τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Ο όρος 'θερμική ανάλυση' είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται οι φυσικές ιδιότητες ενός σώματος ή των προϊόντων της διάσπασης του, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση ενός δείγματος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, φυσικά και χημικά.

Ορισμένες από τις σημαντικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA). Αρχικά, στη διαφορική θερμική ανάλυση μετράται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ του δείγματος κι ενός υλικού αναφοράς (συνήθως α-αλούμινα), καθώς και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας. Αντιθέτως, στην διαφορική θερμική σταθμική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος καθώς αυξάνει η θερμοκρασία του. Παρόλα αυτά και οι δύο τεχνικές χρησιμο-

ποιούνται ευρύτατα τόσο στον ποιοτικό έλεγχο, όσο και σε ερευνητικές εφαρμογές σε βιομηχανικά προϊόντα.

Αρχικά, υπάρχει μια μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, αφού το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία μεταβολή, είτε φυσική είτε χημική. Λαμβάνοντας χώρα οποιαδήποτε διεργασία, τότε ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔT .

Συγκεκριμένα, για τη διαφορική θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται ένα υλικό αναφοράς που είναι μια αδρανής ουσία όπως οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υάλινα σφαιρίδια. Μερικά mg από το δείγμα και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε κυψελίδες από πλατίνα. Οι κυψελίδες αυτές τοποθετούνται πάνω σε δύο θερμοζεύγη, του δείγματος και του υλικού αναφοράς αντίστοιχα, μέσα σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο θάλαμο. Με τη βοήθεια μικροϋπολογιστή τα σήματα εξόδου από τα δύο θερμοζεύγη μετατρέπονται σε θερμοκρασία και σε διαφορά θερμοκρασίας ΔT ($T_{\text{υλικού αναφοράς}} - T_{\text{δείγματος}}$). Το λεγόμενο θερμογράφημα προκύπτει από την θερμοκρασία του δείγματος (τετμημένη του θερμογραφήματος) και τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT (τεταγμένη του θερμογραφήματος).

Στα θερμογραφήματα οι κορυφές που εμφανίζονται μπορεί να οφείλονται τόσο σε φυσικές διεργασίες όσο και σε χημικές αντιδράσεις, που οι οποίες προκαλούνται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας του δείγματος. Τα μέγιστα του θερμογραφήματος δηλώνουν εξώθερμες διεργασίες ή αντιδράσεις ενώ τα ελάχιστα ενδόθερμες. Στις φυσικές εξώθερμες διεργασίες είναι συνήθως η κρυστάλλωση και η προσρόφηση, ενώ ενδόθερμες η τήξη, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση. Αντίστοιχα στις χημικές αντιδράσεις, εξώθερμες είναι η οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις, και ενδόθερμες η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση.

Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας – Ποροσιμετρία αζώτου (N_2)

Υπάρχουν διάφορα υλικά, φυσικά ή συνθετικά τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (προσροφούν) πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Τα υλικά λοιπόν αυτά χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20 – 50kJ/mole), ονομάζεται φυσική προσρόφηση. Όταν δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί (200 – 400

kJ/mole) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση. [304]

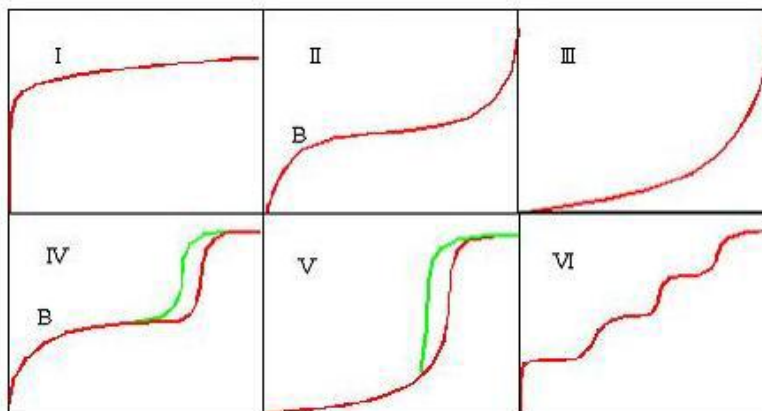
Συγκεκριμένα, το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό κι συνεπώς εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού. Όσο μεγαλώνει η επιφάνεια τόσο περισσότερη ποσότητα προσροφημένου δεσμεύεται σε αυτή. Όταν γίνεται αναφορά στην επιφάνεια εννοείται η εσωτερική επιφάνεια των πόρων ενός υλικού και όχι η εξωτερική. Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων γίνεται η παρακάτω ταξινόμηση: μακροπόροι (με διάμετρο > 50nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2nm). Η διάμετρος των πόρων καθορίζει αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Για να προσδιοριστεί η επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων ενός υλικού, είναι απαραίτητη μια διαδικασία η οποία βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Πιο συγκεκριμένα, όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η τιμή της επιφάνειας ενός υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, αφού το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του. Όσο αφορά το μέγεθος των πόρων υπολογίζεται από τον συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

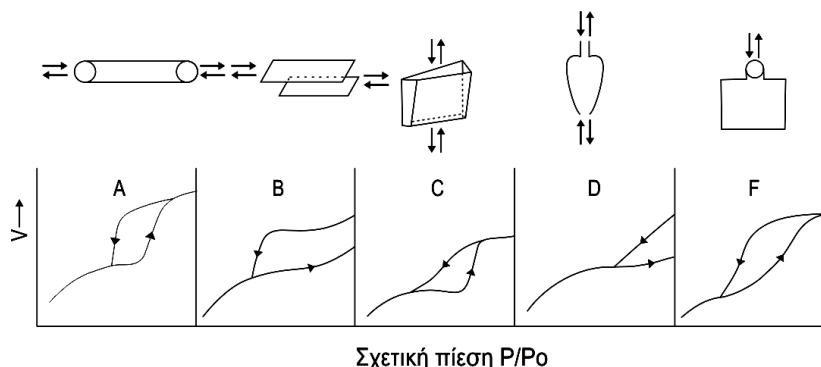
Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Συνεπώς, η ισορροπία μπορεί να δοθεί σε μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θα θεωρηθεί σταθερή. Οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον και οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσης, με σταθερή θερμοκρασία. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων κατά IUPAC, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα ΠΑ 5.

Γενικά, στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης (Εικόνα ΠΑ 5, IV και V). Η μορφή που εμφανίζει ο βρόχος εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων, όπως αναπαριστάται στην Εικόνα ΠΑ 6.

Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο, εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_0 από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφηση του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Εικόνα ΠΑ 5: (I) Τυπική ισόθερμη μικροπορώδων στερεών με σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος, (II) φυσική προσρόφηση από μη πορώδη στερεά, αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονοστρώματος, (III) παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου-προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος, (IV) παρατηρείται στη περίπτωση όπου μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος (B) σχηματίζεται και δεύτερο, (V) είναι σχετική με την III μόνο που αυτή τείνει σε κάποιο σημείο κορεσμού, (VI) εμφανίζεται στη περίπτωση προσρόφησης αζώτου πάνω σε special carbon. Στις IV και V εμφανίζεται βρόχος υστέρησης ο οποίος υποδηλώνει την παρουσία μεσοπόρων. [305-307]



Εικόνα ΠΑ 6: Γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισόθερμου προσρόφησης – εκρόφησης. [305-307]

Για τον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια), των υλικών και των πόρων των στερεών, έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα. Αυτά τα μοντέλα προβλέπουν και τους έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων.

Μέθοδος BJH

Με βάση τη μέθοδο των Barret, Joyner και Halenda (BJH) και το φαινόμενο της υστέρησης που εμφανίζεται στην ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης προκύπτουν πληροφορίες για το μέγεθος (ακτίνα r_p , επιφάνεια S_p , όγκος V_p) και την κατανομή του μεγέθους των πόρων. Οι μακροπόροι προσδιορίζονται με ποροσιμετρία υδραργύρου (Hg) ενώ οι μεσοπόροι με ποροσιμετρία αζώτου (N_2). Στην ποροσιμετρία N_2 από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισοθέρμου.

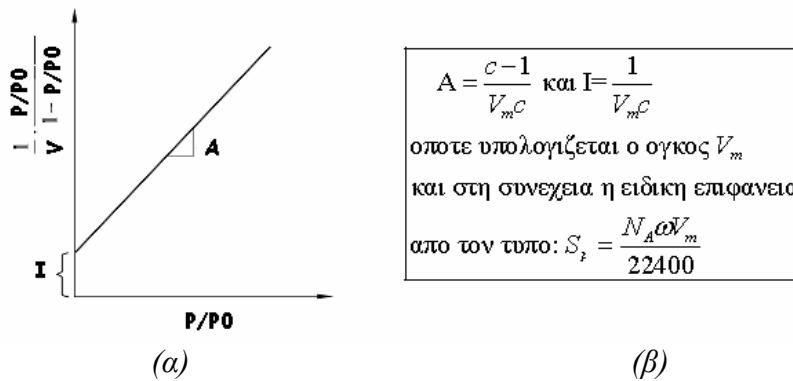
Μέθοδος BET

Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι ένα μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η θεωρία στην οποία βασίζεται είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir και η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος. Δεδομένου λοιπόν ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η

εξίσωση του Langmuir ($\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$), προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\epsilon 1) \quad (\text{ΠΑ.6})$$

όπου P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P_0 = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Σχεδιάζοντας τη γραφική παράσταση που παρουσιάζεται στην Εικόνα ΠΑ 7α υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια, με βάση τη μέθοδο που εμφανίζεται στην Εικόνα ΠΑ 7β.



Εικόνα ΠΑ 7: (α) Παράδειγμα ισόθερμου BET, (β) Η μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N_A ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους υγρών και σκόνης (UV-Visible)

Η φασματοσκοπία UV-Vis, αναφέρεται σε περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος του υπεριώδους (100-400nm) αλλά και του ορατού (400-750nm). Το υπεριώδες διακρίνεται σε δύο περιοχές. Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί στο εγγύς υπεριώδες όπου κυμαίνεται από 400nm μέχρι 190nm ενώ η δεύτερη περιοχή είναι το άπω υπεριώδες που κυμαίνεται από 190nm μέχρι 100nm. Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες γιατί η απορρόφηση από το διοξείδιο του πυριτίου (οπτικά εξαρτήματα και κυψελίδες) και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο κάτω από τα 190nm, δεν επιτρέπουν μετρήσεις στο άπω υπεριώδες. Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ή ορατό, είναι γνωστές ως «χρωμοφόρες ομάδες».

Οι ενώσεις που απορροφούν στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζονται έγχρωμες και συγκεκριμένα με ακτινοβολία μήκους κύματος 380-780nm.

Αναλυτικά, όταν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος του ορατού φάσματος πέσει πάνω σε ένα υλικό, τότε μέρος της απορροφάται και το υπόλοιπο ανακλάται ή διαπερνά τη μάζα του υλικού. Έτσι το υλικό εμφανίζεται έγχρωμο και το χρώμα του προκύπτει από τη συνισταμένη όλων των ακτινοβολιών που το διαπερνούν ή που ανακλώνται, δίνοντας στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του ανθρώπινου οφθαλμού την αίσθηση του συμπληρωματικού χρώματος αυτού που απορροφήθηκε. Όλες οι απορροφημένες ακτινοβολίες και αυτές που διαπερνούν ή

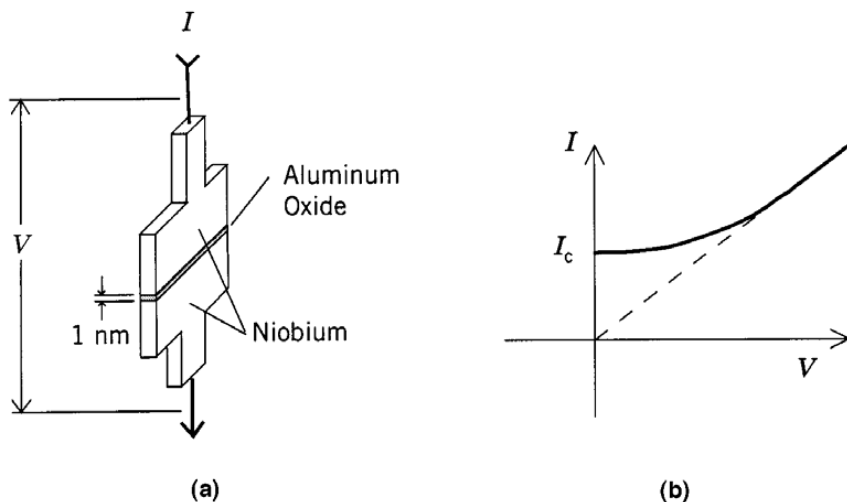
ανακλώνται αποτελούν ένα ζεύγος συμπληρωματικών χρωμάτων σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. [308, 309]

Η φασματοσκοπία αυτή, παρουσιάζει άμεση σύνδεση με τις μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών. Η ακτινοβολία της συγκεκριμένης περιοχής συνδέεται με αρκετά μεγαλύτερες ενέργειες απ' ό,τι η υπέρυθη ακτινοβολία, η οποία προκαλεί μόνο δονητικές και περιστροφικές μεταβολές. Συνεπώς η ακτινοβολία είναι ικανή να διεγείρει ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κάποια διεγερμένη με αποτέλεσμα να οδηγεί το σύστημα σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Σε ένα φασματόμετρο UV-Vis η πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από μία λάμπα δευτερίου για το υπεριώδες και μία λάμπα νήματος βολφραμίου για το ορατό. Η ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος. Στη συνέχεια η ακτινοβολία διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα (χρησιμοποιείται για τη μέτρηση διαλυμάτων) που περιέχει το προς μέτρηση δείγμα (διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη) και η δεύτερη μέσα από μια ίδια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά.

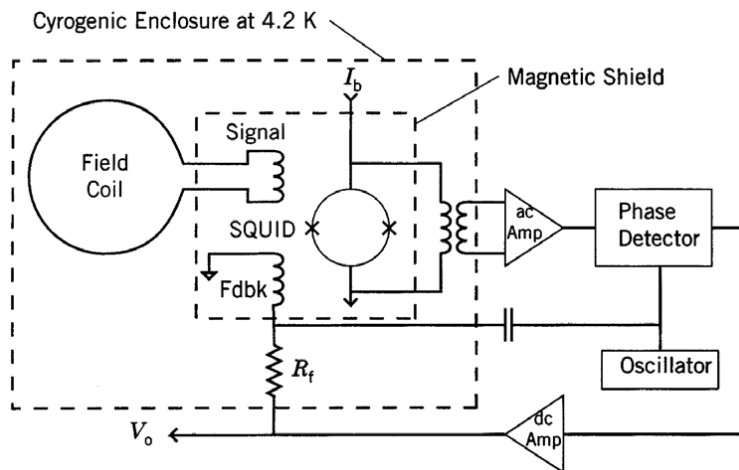
Μαγνητικές μετρήσεις SQUID

Το μαγνητόμετρο τύπου SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) βασίζεται σε ένα φαινόμενο που παρατηρείται, όταν δυο υπεραγώγιμα υλικά που χωρίζονται μεταξύ τους, με μια πολύ λεπτή επιφάνεια, ψυχθούν στους $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η παραπάνω διάταξη παρίσταται σχηματικά στην Εικόνα ΠΑ 8. Τότε το φαινόμενο που παρατηρείται είναι ότι ένα ρεύμα ρέει μεταξύ των δύο υπεραγωγών ακόμα και με 0 volts διαφορά δυναμικού στα άκρα τους. Το μέγεθος του ρεύματος που ονομάζεται κρίσιμο ρεύμα είναι μια περιοδική συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου που υπάρχει στους δύο υπεραγωγούς. Το υλικό των δύο υπεραγωγών συνήθως είναι το νιόβιο ενώ το μονωτικό υλικό είναι οξείδιο του αργιλίου. Το φαινόμενο που αναφέρεται παραπάνω, παρατηρήθηκε πρώτα από τον B. D. Josephson και για τον λόγο αυτόν η διάταξη ονομάστηκε «Josephson junction».



Εικόνα ΠΑ 8: Σχηματική παράσταση της διάταξης «Josephson junction» στην οποία βασίζεται η κατασκευή του μαγνητόμετρου SQUID.

Στην Εικόνα ΠΑ 9 φαίνεται το χονδρικό διάγραμμα ενός μαγνητομέτρου τύπου SQUID που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα πολύ μεγάλο πεδίο μετρήσεων. Όπως παρατηρείται υπάρχει ένας χώρος όπου όλα τα υλικά βρίσκονται σε θερμοκρασία 4,2K. Στον χώρο αυτό υπάρχει μία μεγάλη σπείρα από καλώδιο που είναι συνδεδεμένη με ένα πηνίο πολλών στροφών το οποίο είναι μαγνητικά συζευγμένο με το SQUID. Σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες η σπείρα και το πηνίο σχηματίζουν ένα πηνίο, έτσι ένα εξωτερικό πεδίο θα δημιουργήσει ένα ρεύμα στο πηνίο. Οι σπείρες του πηνίου μεγεθύνουν τη μαγνητική ροή που εφαρμόζεται στο SQUID. Εκτός από αυτό το πεδίο εφαρμόζεται στο SQUID και ακόμη ένα μικρής έντασης μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από ένα ξεχωριστό πηνίο. Η έξοδος στα άκρα του SQUID είναι ένα διαμορφωμένη κατά πλάτος. Με κατάλληλη επεξεργασία του σήματος εξόδου μπορεί να μετρηθεί η τιμή του μαγνητικού πεδίου, που εφαρμόζεται στην σπείρα.

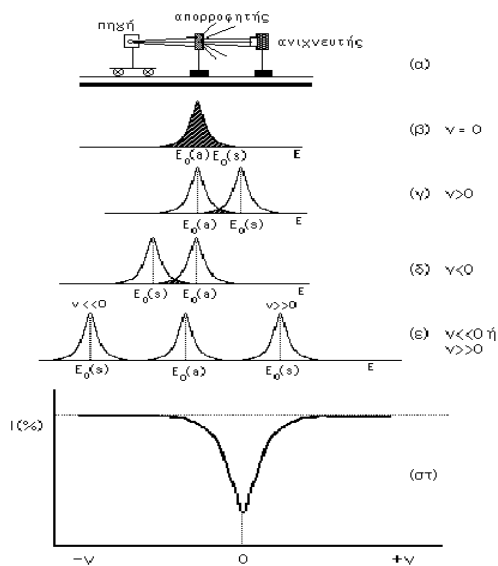


Εικόνα ΠΑ 9: Χονδρικό διάγραμμα ενός μαγνητομέτρου τύπου SQUID.

Φασματοσκοπία ^{57}Fe Mössbauer

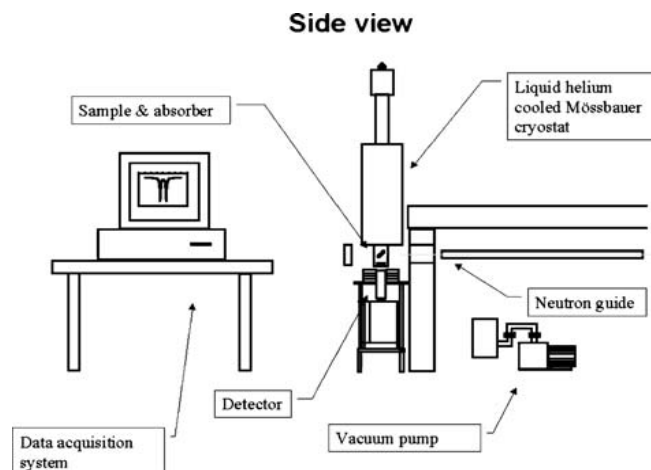
Το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις, οδήγησε στην φασματοσκοπία Mössbauer. Ο πυρήνας που εκπέμπει και εκείνος που απορροφά βρίσκονται καλά δεμένοι στο πλέγμα του στερεού. Με τη συγκεκριμένη φασματοσκοπία είναι δυνατό να μετρηθούν ενέργειες χαμηλών πυρηνικών σταθμών με μεγάλη ακρίβεια (10^{-9}eV). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που κυμαίνονται από 10^{-8} έως 10^{-6}eV μετρούνται με ακρίβεια. Από αυτές τις μετρήσεις μπορούμε να πάρουμε σπουδαίες πληροφορίες για τη φυσική της στερεάς κατάστασης.

Ορισμένες σημαντικές παράμετροι της φασματοσκοπίας Mössbauer είναι η ισομερής μετατόπιση (δ), η τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_Q) και η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, H). Η ισομερής μετατόπιση (δ) είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Από τον υπολογισμό της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, για παράδειγμα το σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει. Η τετραπολική αλληλεπίδραση (ΔE_Q) αναφέρεται στο γεγονός ότι σε πολλούς πυρήνες η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι πλήρως σφαιρική. Από την τιμή της ΔE_Q παίρνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer. Η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, H) μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο H του πυρήνα. Η τιμή αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer. Ο πυρήνας που μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι αυτός του ^{57}Fe , αλλά και οι πυρήνες του ^{119}S και του ^{151}Eu . Οι ενέργειες των ακτίνων- γ που απαιτούνται για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer είναι συνήθως μικρότερες από 100KeV .



Εικόνα ΠΑ 10: Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου Mössbauer.

Στην Εικόνα ΠΑ 10 περιγράφεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματομέτρου Mössbauer. Η διάταξη που χρησιμοποιείται πειραματικά, περιλαμβάνει μια ραδιενεργό πηγή, έναν απορροφητή (δείγμα) και ένα σύστημα καταγραφής των φασμάτων. Για την επίτευξη μονοχρωματικής ακτινοβολίας η πηγή είναι κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας. Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή που έχει τα άτομα Mössbauer στη βασική τους κατάσταση μετράται σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής. Πειραματικά μετράται κάθε στιγμή t η ένταση $I(t)$ των ακτίνων που δεν απορροφήθηκαν από τον απορροφητή ενώ είχαν ενέργεια $E = E_\gamma + \Delta E(t)$. Όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα ΠΑ 10, όταν η ταχύτητα της πηγής είναι $v=0$ στη γραμμή απορρόφησης (Εικόνα 10.στ) υπάρχει ελάχιστο. Στις περιπτώσεις όπου η ταχύτητα είναι $v>0$ ή $v<0$ η επικάλυψη των φασματικών γραμμών πηγής και απορροφητή είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο (Εικόνα 10.στ). Όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, Εικόνα 10.ε) τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και πειραματικά καταγράφεται η βασική γραμμή (base line).



Εικόνα ΠΑ 11: Φασματομέτρο Mössbauer.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρωτικής δέσμης (SEM) προσφέρει τη δυνατότητα για χαρακτηρισμό σαρώνοντας την επιφάνεια. [310] Συνήθως, το μικροσκόπιο έχει και την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας συγκεκριμένης περιοχής του δείγματος. Η ενέργεια της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσβάλλει το δείγμα κυμαίνεται 5-40keV. Κατά την έκθεση του δείγματος στη δέσμη, δημιουργούνται δευτερογενή ηλεκτρόνια, σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες-X. Στη συγκεκριμένη μελέτη σημασία έχουν τα δύο πρώτα είδη ηλεκτρονίων αφού αυτά συμβάλουν στην σύνθεση της εικόνας που παρατηρούμε. Κατά τη διαδικασία της μέτρησης μέσω της σάρωσης του δείγματος, γίνεται μετατόπιση της δέσμης σε δύο διαστάσεις X και Y ώστε να γίνει μικροσκοπική μελέτη του δείγματος. Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει με τη μετακίνηση του ηλεκτρονίου από υψηλότερες ενεργειακά στοιβάδες σε χαμηλότερες, ισοσταθμίζεται με την εκπομπή φωτονίων (ακτίνες-X) και των ηλεκτρονίων Auger, που έχουν ορισμένο μήκος κύματος λ (nm) και το οποίο προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\lambda = \frac{hc}{eE} \quad (\text{Εξίσωση ΠΑ 7})$$

όπου, h είναι η σταθερά του Plank, c η ταχύτητα του φωτός, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και E η ενέργεια (keV).

Διαδικασία διεξαγωγής της μέτρησης

Το SEM τύπου JEOL JSM-5600 ανήκει στο Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά την εξέταση του δείγματος γίνεται παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του από εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται από το δείγμα προσφέρουν πληροφορίες για τη μορφολογία του. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία μέχρι την ολοκλήρωση της σάρωσης της περιοχής της επιφάνειας. Ακολουθώντας την διαδικασία αυτή, λαμβάνονται οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι από αυτά προκύπτει και αναλύεται το σήμα που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο σημείο της προς μέτρηση επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Μία από τις καλύτερες μεθόδους για την μελέτη νανοϋλικών είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. [311] Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, όταν μία δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο υπό ανάλυση δείγμα, λαμβάνονται εικόνες του υλικού σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις (>100 φορές). Απαραίτητη συνθήκη για την μελέτη του υλικού είναι στον θάλαμο του μικροσκοπίου να επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού και αυτό γιατί τα ηλεκτρόνια της δέσμης του μικροσκοπίου σκεδάζονται από τα μόρια που βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι τάσεις επιτάχυνσης που χρησιμοποιούνται συνήθως κυμαίνονται από 80-20KV.

Σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο, με την συγκεκριμένη τεχνική η ικανότητα λήψης εικόνων είναι έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σε σχέση με το φως το οποίο χρησιμοποιείται στα οπτικά μικροσκόπια. Αναλυτικότερα, δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από το προς εξέταση υλικό και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα προκύπτουν μονοχρωματικές αντιθέσεις που αντιπροσωπεύουν την διαφορετική σύσταση του υλικού. Υπάρχει πιθανότητα, τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα να μην αλληλεπιδράσουν με αυτό, να εκτραπούν χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση) ή να εκτραπούν με απώλεια ενέργειας (ανελαστική σκέδαση) με ταυτόχρονη έκλυση δευτερογενούς ακτινοβολίας

ηλεκτρονίων (εκπομπή ακτίνων-X). Συνεπώς, σημαντικό ρόλο έχει ο διαχωρισμός μεταξύ των ηλεκτρονίων που δεν σκεδάζονται με αυτά που σκεδάζονται.

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης η δέσμη των ηλεκτρονίων προκύπτει από ένα νήμα εξαβοριούχου λανθανίου (LaB_6) ή βολφραμίου. [312] Το πρώτο προτιμάται καθώς προσφέρει μεγαλύτερη φωτεινότητα σε σχέση με το δεύτερο ενώ και τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε εύρος δυναμικού 80-200KV. Όσο μεγαλύτερη αυτή η τιμή και άρα η επιτάχυνση των ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια μπορούν να αποκτήσουν. Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια θα παρουσιάζουν μεγαλύτερη διεισδυτική ικανότητα. Ακολούθως, τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από έναν αντικειμενικό φακό που επιτρέπει να διέλθουν μόνο τα ηλεκτρόνια με γωνία σκέδασης μικρότερη των 0,5 μοιρών. Στο τέλος της πορείας της δέσμης, βρίσκεται μία σειρά από συγκεντρωτικούς φακούς οι οποίοι συγκεντρώνουν και κατευθύνουν τη δέσμη στο δείγμα καθώς και διαφράγματα που ρυθμίζουν την ένταση της δέσμης.

Τα δείγματα προς χαρακτηρισμό, διαλύονται σε αιθανόλη 1-5% και σταγόνες από αυτό το διάλυμα προστίθενται σε ειδικά λεπτά υποστρώματα με υπόστρωμα άνθρακα και μεταλλικό πλέγμα από χαλκό (carbon grids, 100-600 οπές-mesh). Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι προετοιμασίας του δείγματος και εφαρμογής του επάνω στους κατάλληλους υποδοχείς:

- Η τεχνική drop-casting (Η οποία και χρησιμοποιήθηκε)
- Η τεχνική δημιουργίας υμενίου σε κεραμικό πλακίδιο και
- Η τεχνική εμφύσησης του υποδοχέα στο διάλυμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Αντιπροσωπευτικά μικρο-, μεσο- και μακροπορώδη υλικά σε σύγκριση ως προς το μέγεθος των πόρων τους και την κατανομή του πορώδους που παρουσιάζουν.	4
Εικόνα 1.2. Μοντέλα πορώδους δομής με συμμετρίες (A) $r\bar{6}mm$, (B) $Ia\bar{3}d$, (C) $Pm\bar{3}n$, (D) $Im\bar{3}m$, (E) $Fd\bar{3}m$ και (F) $Fm\bar{3}m$.	6
Εικόνα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση της «μεθόδου μαλακού εκμαγείου».	7
Εικόνα 1.4. Η δομή του MCM-41 αποτελείται μόνο από κυλινδρικούς μεσοπόρους, ενώ στο SBA-15 υπάρχουν επιπρόσθετα μικροπορώδη κανάλια.	8
Εικόνα 1.5. Τα τρία στάδια της σύνθεσης των μικκυλίων: Σφαιρικά μικκύλια από Pluronic παρατηρούνται κατά τα 5 πρώτα λεπτά. Έπειτα, προκύπτει διάλυμα υβριδικών ραβδοειδών μικκυλίων και το μαύρο βέλος είναι ενδεικτικό της κατά μήκος διεύθυνσης ροής. Μετά από 23 λεπτά, τα μικκύλια συναθροίζονται.	9
Εικόνα 1.6. Σχηματική αναπαράσταση της «μεθόδου σκληρού εκμαγείου».	10
Εικόνα 1.7. Το σχήμα δείχνει την επαναλαμβανόμενη χρήση εκμαγείου (nanocasting) για την σύνθεση μεσοπορωδών υλικών με οργανωμένη διάταξη πόρων. Το πρώτο βήμα είναι η χρήση «μαλακού» εκμαγείου με τη χρήση τασιενεργών ενώσεων ως σχηματιστές της δομής. Τα επόμενα βήματα χρησιμοποιούν «σκληρό» εκμαγείο.	11
Εικόνα 1.8. a) Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του CMK-5 δομής νανοαυλού. b) Σχηματική αναπαράσταση της δομής.	12
Εικόνα 1.9. Η διάταξη των ανθρακικών νανοράβδων που σχηματίζονται όταν το πυριτικό εκμαγείο είναι το MCM-41 και το SBA-15.	13
Εικόνα 1.10. Σύνθεση του 3-DOM και οι αντίστοιχες εικόνες SEM του συστήματος PS/SiO ₂ συντεθειμένες με τετραεθυλο-ορθοπυρίτιο.	14
Εικόνα 1.11. Τα βασικά στάδια για την σύνθεση 3-DOM υλικού με τις δύο μεθόδους εκμαγείου επιφάνειας και όγκου.	16
Εικόνα 1.12. Εικόνες SEM 3-DOM υλικών με δύο διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης: (a) εκμαγείου επιφάνειας και (b) εκμαγείου όγκου χρησιμοποιώντας ως εκμαγείο σφαίρες síλικας 250nm. Στις μικρές εικόνες φαίνεται το σύνθετο εκμαγείου-άνθρακα.	16
Εικόνα 1.13. Πηγές άνθρακα για την σύνθεση υλικών από βιομάζα. α) Κέλφος καρύδας, β) τσόφλια φυσιτικών και γ) απόβλητα από σιτηρά.	18
Εικόνα 1.14. Σύνθεση του μεσοπορώδους άνθρακα με ελεγχόμενη πυρόλυση διογκωμένου αμύλου. (Μεγεθυμένες εικόνες αμύλου από αλεύρι και μεσοπορώδες άμυλο από SEM και TEM για το Starbon)	20
Εικόνα 1.15. Φωτοκαταλυτική αναγωγή Cr(VI) χρησιμοποιώντας TiO ₂ υπό την ακτινοβολία του ήλιου.	21
Εικόνα 1.16. Σχηματική αναπαράσταση της πιθανής δομής συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων πριν και μετά τον εμβολιασμό με πολυμερές.	25
Εικόνα 1.17. Διάφορα στάδια τροποποίησης των CNTs. Από την οξειδωση στην ανάπτυξη λειτουργικών ομάδων και στην σύνθεση του τελικού υλικού.	26
Εικόνα 1.18. Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών απορρύπανσης.	29
Εικόνα 1.19. α) Διάγραμμα Pourbaix για τα χημικά ίχνη Cr σε υδατικό διάλυμα. ($[CrO_4^{2-}] = 2.00mM$, $I = 0.005M$ και $T = 25^\circ C$) και β) Διάγραμμα ζώνης επικράτησης για τα είδη Cr(VI) σε υδατικό διάλυμα. ($\phi = CrO_4^{2-}$,	30

▲= $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ○= H_2CrO_4 και ■= HCrO_4^-).	
Εικόνα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης με νανοεκμαγείο.	36
Εικόνα 2.2. α) Σχηματική αναπαράσταση για τον σχηματισμό ιεραρχικά πορώδων υλικών άνθρακα: ανάδευση της βιομάζας με καταλύτη για την δημιουργία πορώδους που ακολουθείται με πυρόλυση υπό αδρανή ατμόσφαιρα. β) Εικόνες SEM με διαφορετικές αναλογίες κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης.	38
Εικόνα 2.3. α) Όπως συντέθηκε, β) μετά την ξήρανση και γ) τομή του υλικού POF.	46
Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση τριών διαφορετικών θερμοδυναμικά δυνατών μορφών νανოსύνθετων πολυμερούς/φυλλόμορφου υλικού.	49
Εικόνα 3.1. Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους πυριτικού υλικού SBA-15	63
Εικόνα 3.2. Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους ανθρακικού υλικού CMK-3	64
Εικόνα 3.3. Στάδια σύνθεσης μεσοπορώδους ανθρακικού υλικού (OMC) με χρήση ως πρόδρομης ένωσης άνθρακα μείγμα στέβιας και μαλτοδεξτρίνης.	65
Εικόνα 3.4. Στάδια σύνθεσης μακροπορώδους ανθρακικού υλικού τρισδιάστατης δομής (3-DOM) με χρήση ως πρόδρομης ένωσης άνθρακα ρητίνη πεύκου.	66
Εικόνα 3.5. Σχηματική απεικόνιση της τροποποίηση του υλικού άνθρακα 3-DOM-fa σε οξειδωμένο υλικό άνθρακα 3-DOM-fa-ox.	68
Εικόνα 3.6. Πορεία αντίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη (Lacac) με το (3-chloropropyl)trimethoxysilane.	69
Εικόνα 3.7. Πορεία σύνθεσης του συμπλοκοποιημένου σιλανο-υποκαταστάτη.	70
Εικόνα 3.8. Πορεία αντίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη [L3imid] με το (3-glycidylxyproporyl)trimethoxysilane.	71
Εικόνα 3.9. Πορεία σύνθεσης του συμπλοκοποιημένου MnII-L3imid@3DOMfa-ox.	72
Εικόνα 3.10. Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης μαγνητικών νανოსωματιδίων σιδήρου σε μεσοπορώδες άμυλο.	74
Εικόνα 3.11. Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης μαγνητικών νανοςωματιδίων σιδήρου in-situ σε υλικό άνθρακα από γλυκομανάνη.	76
Εικόνα 3.12. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του POF.	77
Εικόνα 3.13. Σχηματική αναπαράσταση του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοαναγωγής.	80
Εικόνα 3.14. Σωληνωτός φούρνος σε αδρανή ατμόσφαιρα (ροή αδρανούς αερίου N_2).	82
Εικόνα 3.15. Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των νανοράβδων άνθρακα.	83
Εικόνα 3.16. Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης των νανοράβδων άνθρακα.	84
Εικόνα 3.17. Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης του νανοςύνθετου υλικού PS-CNRs.	85
Εικόνα 4.1. Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υλικών στα διάφορα στάδια της σύνθεσης των OMC.	90
Εικόνα 4.2. Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου σε διάφορες θερμοκρασίες ανθρακοποίησης των OMC.	92

Εικόνα 4.3. Φάσματα Raman των μεσοπορωδών υλικών OMCs.	94
Εικόνα 4.4. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες των μεσοπορωδών υλικών SBA-15 και OMCs.	95
Εικόνα 4.5. (α) Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης και (β) Διαγράμματα θερμοβαρυνμετρικής ανάλυσης SBA-15.	97
Εικόνα 4.6. (α) Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης και (β) Διαγράμματα θερμοβαρυνμετρικής ανάλυσης των υλικών OMCs.	98
Εικόνα 4.7. Ισόθερμες προσρόφησης (■, ●)- εκρόφησης (□, ○) του μεσοπορωδούς πυριτικού υλικού SBA-15 που χρησιμοποιήθηκε ως εκμαγείο για την παρασκευή CMK-3.	100
Εικόνα 4.8. Διάγραμμα που προκύπτει από την εξίσωση BET των υλικών SBA-15 και CMK-3. Δείχνεται η γραμμική προσομοίωση των δεδομένων.	101
Εικόνα 4.9. Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων (PSD) των μεσοπορωδών υλικών SBA-15 (κόκκινο) και CMK-3 (μαύρο).	101
Εικόνα 4.10. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών OMCs.	102
Εικόνα 4.11. Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών OMCs.	103
Εικόνα 4.12. Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης του υλικού OMC-sm-600, σύμφωνα με την μέθοδο t-plot και πρότυπη εξίσωση de Boer.	104
Εικόνα 4.13. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του OMC-sm-600 σε διάφορες μεγεθύνσεις.	105
Εικόνα 4.14. Φάσματα απορρόφησης υπεριώθρου από τα διάφορα στάδια της σύνθεσης του 3-DOM-rs (α). Το φάσμα (β) είναι από τα σωματίδια σίλικας.	107
Εικόνα 4.15. Φάσμα Raman που προέκυψε από το υλικό 3-DOM-rs.	107
Εικόνα 4.16. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μεγάλες γωνίες των σφαιρών σίλικας και του τελικού υλικού άνθρακα 3-DOM-rs.	109
Εικόνα 4.17. Διαγράμματα DTA/TG% του 3-DOM-rs στον αέρα, μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου.	109
Εικόνα 4.18. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σφαιρών σίλικας (πάνω σειρά) και του τελικού υλικού άνθρακα 3-DOM-rs (κάτω σειρά).	111
Εικόνα 4.19. Κατανομή του μεγέθους των πόρων του 3-DOM-rs.	112
Εικόνα 4.20. Φάσματα απορρόφησης υπεριώθρου των υλικών α) 3-DOM-rs και β) 3-DOM-fa.	113
Εικόνα 4.21. Διαγράμματα (α) DTA και (β) TGA των υλικών 3-DOM-fa (συνεχής γραμμή) και 3-DOM-sm (διακεκομμένη γραμμή).	114
Εικόνα 4.22. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών άνθρακα 3-DOM-fa (αριστερή στήλη) και 3-DOM-sm (δεξιά στήλη).	116
Εικόνα 4.23. Φάσματα απορρόφησης υπεριώθρου των υλικών α) 3-DOM-rs β) 3-DOM-fa, γ) Mn ^{II} Lacac@3-DOM-faox και δ) Mn ^{II} L ₃ imid@3-DOM-faox.	118
Εικόνα 4.24. Φάσματα Raman των υλικών α) 3-DOM-rs β) 3-DOM-fa, γ) Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και δ) Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox.	120
Εικόνα 4.25. Διαγράμματα DTA (α) και TGA (β) των υλικών 3-DOM-fa (συνεχής γραμμή) και 3-DOM-fa-ox (διακεκομμένη γραμμή).	121
Εικόνα 4.26. Διαγράμματα DTA (α) και TGA (β) των υβριδίων Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox (συνεχής γραμμή) και Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox (διακεκομμένη γραμμή).	122

Εικόνα 4.27. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες των υλικών άνθρακα α) 3-DOM-fa, β) 3-DOM-fa-ox, γ) Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και δ) Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox.	123
Εικόνα 4.28. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των υλικών άνθρακα (α) 3-DOM-fa, (β) 3-DOM-fa-ox, (γ) Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και (δ) Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox.	124
Εικόνα 4.29. Συγκριτικό ιστόγραμμα απόδοσης της οξειδωσης αλκενίων από τους ετερογενείς καταλύτες Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και Mn ^{II} -L ₃ imid@3DOMfa-ox παρουσία H ₂ O ₂ .	127
Εικόνα 4.30. Απόδοση ανακύκλωσης των καταλυτών Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και Mn ^{II} L ₃ imid@3DOMfa-ox σε αντιδράσεις οξειδωσης του κυκλοοκτενίου.	129
Εικόνα 5.1. Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υλικών α) Starbon-300, β) MC-Starbon και γ) MC-Starbon@m.	135
Εικόνα 5.2. Φάσματα Raman του MC-Starbon (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου MC-Starbon@m (μπλε).	136
Εικόνα 5.3. Φάσμα Raman του μαγνητικού υβριδίου MC-Starbon@m πριν (μπλε) και μετά την εξομάλυνση (κόκκινο).	137
Εικόνα 5.4. Οι πέντε κανονικοί τρόποι δόνησης που συμβαίνουν στη κυβική δομή του μαγνητίτη στα δύο τετράεδρα FeO ₄ που είναι ενεργοί στο Raman.	138
Εικόνα 5.5. Διαγράμματα DTA/TG% του υλικού MC-Starbon (αριστερά) και του υβριδικού υλικού MC-Starbon@m (δεξιά).	140
Εικόνα 5.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες του υλικού MC-Starbon@m. Στη βάση και στη κορυφή του διαγράμματος αναγράφονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγνητίτη (Fe ₃ O ₄ , JCPDS No.86-1338) και του μαγκεμίτη (γ-Fe ₂ O ₃ , JCPDS No.24-0081).	142
Εικόνα 5.7. Διάγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων με την μέθοδο Williamson-Hall για το δείγμα MC-Starbon@m.	143
Εικόνα 5.8. Καμπύλες της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, για το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m α) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 300K και β) σε θερμοκρασία 5K. Στα ένθετα σχήματα απεικονίζονται σε μεγέθυνση οι βρόχοι.	144
Εικόνα 5.9. Καμπύλες της διακύμανσης της μαγνήτισης (ZFC και FC), σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 50Oe για το υβριδικό υλικό MC-Starbon@m.	147
Εικόνα 5.10. Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.	148
Εικόνα 5.11. Φάσματα Raman του konjac (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου konjac@m (μπλε).	149
Εικόνα 5.12. Φάσματα Raman του konjac (μαύρο) και του μαγνητικού υβριδίου konjac@m (μπλε) σε περιοχή μικρών συχνοτήτων.	150
Εικόνα 5.13. Διαγράμματα DTA/TG% των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.	152
Εικόνα 5.14. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-Χ του μικροπορώδους άνθρακα MC-Konjac.	153
Εικόνα 5.15. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-Χ του υλικού MC-Konjac@m.	154

Εικόνα 5.16. Διάγραμμα για τον υπολογισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων με την μέθοδο Williamson-Hall για το δείγμα MC-Konjac@m.	155
Εικόνα 5.17. Φάσμα Mössbauer ^{57}Fe του υβριδικού υλικού MC-Konjac@m που καταγράφηκε σε θερμοκρασία δωματίου.	156
Εικόνα 5.18. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου των υλικών α) MC-Konjac και β) MC-Konjac@m.	158
Εικόνα 5.19. Κατανομές μεγέθους πόρων για α) μικροπορώδη και β) μεσοπορώδη των υλικών MC-Konjac και MC-Konjac@m.	159
Εικόνα 5.20. Ισόθερμες BET των α) konjac (μαύρο) και β) konjac@m (κόκκινο).	160
Εικόνα 5.21. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των δειγμάτων: MC-Konjac και MC-Konjac@m, σε διάφορες μεγεθύνσεις.	161
Εικόνα 5.22. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM και φάσματα ημιποσοτικής ανάλυσης EDS των δειγμάτων MC-Konjac και MC-Konjac@m.	162
Εικόνα 6.1. Φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του POF.	166
Εικόνα 6.2. Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού στους 25 °C του υλικού POF. Με ευθεία γραμμή που τέμνει τον άξονα x και εφάπτεται της απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης του ημιαγωγού (E_g).	167
Εικόνα 6.3. Διάγραμμα TG% του POF σε αδρανή ατμόσφαιρα.	168
Εικόνα 6.4. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης του POF.	169
Εικόνα 6.5. Κατανομή μεγέθους πόρων του POF.	170
Εικόνα 6.6. Αναπαράσταση της δομής του συμπλόκου που σχηματίζει το εξασθενές χρώμιο με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης.	171
Εικόνα 6.7. (α) Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδη, από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (0,2-1 mg/L) και (b) η καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr(VI) που προκύπτει από τα φάσματα.	172
Εικόνα 6.8. Προσδιορισμός του σημείου μηδενικού φορτίου pH_{PZC} του POF με την μέθοδο drift. α) Το διάγραμμα προσδιορισμού του σημείου από το σημείο τομής των ευθειών και β) πίνακας με τις αρχικές και τελικές τιμές του pH των διαλυμάτων ύστερα από 24 ώρες σε ισορροπία.	173
Εικόνα 6.9. Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου- διφαινυλοκαρβαζίδη σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης για το POF σε διαφορετικές τιμές pH (α) pH=5 και (β) pH=3.	176
Εικόνα 6.10. Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $[\text{Cr(VI)}]_0=6 \text{ mg/L}$ και του υλικού $[\text{POF}]=180 \text{ mg/L}$.	178
Εικόνα 6.11. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διάφορους χρόνους στις διαφορετικές συνθήκες pH αντίδρασης με το POF.	179
Εικόνα 6.12. Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου- διφαινυλοκαρβαζίδη σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης για το POF στο σκοτάδι και υπό UV ακτινοβολία.	180
Εικόνα 6.13. Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων $[\text{Cr(VI)}]_0=6 \text{ mg/L}$ και των υλικών $[\text{POF}]=[\text{TiO}_2]=180 \text{ mg/L}$.	182

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Εικόνα 6.14. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διαφόρους χρόνους στις διαφορετικές συνθήκες pH αντίδρασης με το POF και το TiO ₂ .	183
Εικόνα 6.15. Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου- διφαινυλοκαρβαζίδη σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης για συγκέντρωση Cr(VI): (α) 12 mg/L (β) 24 mg/L και (γ) 48 mg/L.	184
Εικόνα 6.16. Αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων [Cr(VI)] ₀ =6, 12, 24 και 48 mg/L και για το υλικό [POF]=180 mg/L.	186
Εικόνα 6.17. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του χρωμίου %E που υπολογίστηκε για τους διαφορετικούς χρόνους και τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) με το POF.	187
Εικόνα 6.18. Γραφική απεικόνιση των κινητικών της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) από διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του, μετά την αντίδραση του διαλύματος με το POF σε pH=3. Οι κόκκινες γραμμές είναι ευθείες προσαρμογής που προκύπτουν από τα δεδομένα αυτά, χρησιμοποιώντας α) εξίσωση 0 ^{ης} τάξης, β) εξίσωση 1 ^{ης} τάξης και γ) εξίσωση 2 ^{ης} τάξης.	190
Εικόνα 6.19. Φάσμα του ατόμου του χρωμίου (Cr) μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X.	192
Εικόνα 6.20. Φάσματα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου- διφαινυλοκαρβαζίδη για τις αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI): 0 mg/L, (β) 6 mg/L, (γ) 12 mg/L, (δ) 24 mg/L και (ε) 48 mg/L.	194
Εικόνα 6.21. Η εναπομένουσα ποσότητα Cr ³⁺ στο διάλυμα μετά τα πειράματα απομάκρυνσης του Cr για αρχικές συγκεντρώσεις 6, 12, 24 και 48 ppm.	195
Εικόνα 6.22. Ποσοστιαία απόδοση της απομάκρυνσης Cr ⁶⁺ σε σχέση με τον αριθμό των κύκλων επαναχρησιμοποίησης. Συνθήκες: pH=3, [POF]=180 mg/L, [Cr(VI)]=6 mg/L και UV ακτινοβολία.	196
Εικόνα 6.23. Φάσμα απορρόφησης υπεριώθρου του MCM-41 μετά την θερμική κατεργασία.	201
Εικόνα 6.24. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες του MCM-41. Οι αριθμοί στην παρένθεση είναι οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.	202
Εικόνα 6.25. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης του MCM-41.	203
Εικόνα 6.26. Κατανομή μεγέθους πόρων του MCM-41.	204
Εικόνα 6.27. Φάσματα απορρόφησης υπεριώθρου των υλικών α) CNRs, b) CNRs-ox και c) CNRs-ODA.	205
Εικόνα 6.28. Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (α) και διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (β) των υλικών CNRs (μαύρο) και CNRs-ODA (πράσινο).	206
Εικόνα 6.29. Φάσματα Raman που προέκυψαν από τα υλικά CNRs, CNRs-ox και CNRs-ODA.	208
Εικόνα 6.30. Εικόνα AFM του υλικού CNRs και η εικόνα τοπογραφικού προφίλ.	209
Εικόνα 6.31. Εικόνα AFM του υλικού CNRs σε τρισδιάστατη απεικόνιση.	210
Εικόνα 6.32. Φάσματα απορρόφησης υπεριώθρου των νανοσύνθετων υλικών PS-CNRs και πολυστυρενίου (PS).	211

Εικόνα 6.33. Διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (α) και διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (β) των υλικών PS-CNRs-1% (μαύρο) και PS-CNRs-5% (κόκκινο). Τα διαγράμματα του PS (πράσινο) δείχνονται για σύγκριση.	212
Εικόνα 6.34. Φάσματα Raman που προέκυψαν από τα υλικά CNRs, CNRs-ox και CNRs-ODA.	214
Εικόνα 6.35. Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης για τα νανοσύνθετα υλικά καθώς και για το αρχικό πολυμερές.	215
Εικόνα 6.36. Διαγράμματα α) δυσκαμψίας, β) αντοχής σε εφελκυσμό και γ) παραμόρφωσης στη θραύση σε σχέση με το ποσοστό νανοπρόσθετου στα υλικά.	217
Εικόνα 6.37. Διαγράμματα α) μέτρου αποθήκευσης και β) συντελεστή απωλειών των διαφόρων νανοσύνθετων και του αρχικού υλικού.	219

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Απόδοση μερικών τυπικών υλικών MOFs σαν φωτοκαταλύτες για την αναγωγή Cr(VI) υπό ορατή ακτινοβολία.	45
Πίνακας 2.2. Παραδείγματα νανοπρόσθετων σε σύνθετα πολυμερούς για βελτίωση ιδιοτήτων πέρα από μηχανική ενίσχυση.	49
Πίνακας 3.1. Χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.	53
Πίνακας 3.2. Χρόνος κατακράτησης των προϊόντων κατά την καταλυτική οξείδωση αλκενίων.	62
Πίνακας 3.3. Το είδος της ακτινοβολίας, η συγκέντρωση και οι συνθήκες pH, για τα πειράματα των αντιδράσεων του υλικού με υδατικά διαλύματα εξασθενούς χρωμίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	79
Πίνακας 4.1. Απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων για τα υλικά OMCs.	96
Πίνακας 4.2. Δεδομένα τα οποία προέκυψαν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N ₂ για τα υλικά SBA-15 και CMK-3.	102
Πίνακας 4.3. Δεδομένα προσρόφησης τα οποία προέκυψαν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης των υλικών OMCs και του δείγματος αναφοράς CMK-3.	103
Πίνακας 4.4. Δεδομένα προσρόφησης των υλικών OMCs που προέκυψαν με τη μέθοδο t-plot.	104
Πίνακας 4.5. Εποξείδωση αλκενίων που καταλύονται από τα υποστηριγμένα σύμπλοκα Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox [καταλύτης:H ₂ O ₂ : υπόστρωμα: CH ₃ COONH ₄ =1:2000:1000:1000 (μmol)] και Mn ^{II} -L ₃ imid@3DOMfa-ox [καταλύτης:H ₂ O ₂ : υπόστρωμα: CH ₃ COONH ₄ =1:2000:1000:2000 (μmol)].	125
Πίνακας 4.6. Απόδοση (%) των ανακυκλωμένων καταλυτών Mn ^{II} Lacac@3DOMfa-ox και Mn ^{II} -L ₃ imid@3DOMfa-ox.	128
Πίνακας 5.1. Τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από τις καμπύλες μαγνήτισης του υλικού MC-Starbon@m σε θερμοκρασίες 5K και 300K.	146
Πίνακας 5.2. Τιμές των παραμέτρων του φάσματος Mössbauer (των συνιστωσών) σε θερμοκρασία δωματίου (RT), για το υλικό MC-Konjac@m.	157
Πίνακας 5.3. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης N ₂ για τα υλικά Konjac και Konjac@m.	160
Πίνακας 6.1. Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, σε διαφορετικές τιμές pH, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] ₀ =6mg/L και συγκέντρωση του υλικού [POF]=180mg/L.	177
Πίνακας 6.2. Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, για το POF και το TiO ₂ καθώς και για το POF στο σκοτάδι, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου [Cr(VI)] ₀ =6mg/L και συγκέντρωση του υλικού [POF]=[TiO ₂]=180mg/L.	181
Πίνακας 6.3. Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης για το POF, από τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Συγκέντρωση του υλικού [POF]=180mg/L.	185

Πίνακας 6.4. Οι τιμές των σταθερών και του χρόνου ημιζωής που προκύπτουν από τα τρία μοντέλα κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) από το POF σε pH=3, και οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης.	191
Πίνακας 6.5. Συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, που υπολογίστηκαν για τους διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, ύστερα από την οξείδωση τους, σύμφωνα με την καμπύλη βαθμονόμησης. Αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου $[Cr(VI)]_0=6mg/L$ και συγκέντρωση του υλικού $[POF]=[TiO_2]=180mg/L$.	194
Πίνακας 6.6: Η στερεοχημική δομή των μορίων που υπολογίστηκαν καθώς και οι ενέργειες homo και lumo.	198
Πίνακας 6.7. Δυσκαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό και παραμόρφωση στη θραύση των νανοσύνθετων PS-CNRs με διαφορετικά ποσοστά νανοπρόσθετων, καθώς και του αρχικού υλικού PS. Παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις αυτών.	218
Πίνακας 6.8: Τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (Tg) και μέτρου αποθήκευσης στους 40°C και 110°C, των νανοσύνθετων PS-CNRs με διαφορετικά ποσοστά νανοπρόσθετων, καθώς και του αρχικού υλικού PS.	221

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Subramoney, S., *Novel nanocarbons - Structure, properties, and potential applications*. *Advanced Materials*, 1998. **10**(15): p. 1157-1171.
2. Kyotani, T., *Control of pore structure in carbon*. *Carbon*, 2000. **38**(2): p. 269-286.
3. Lee, J., J. Kim, and T. Hyeon, *Recent progress in the synthesis of porous carbon materials*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(16): p. 2073-2094.
4. Lu, A.H. and F. Schüth, *Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(14): p. 1793-1805.
5. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. *Pure and Applied Chemistry*, 1985. **57**(4): p. 603-619.
6. Johnson, D.J.Z.J., *Porous Materials-Metal Organic Frameworks*. 2012, department of chemistry: NCMN, UNL.
7. Corma, A., *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*. *Chemical Reviews*, 1997. **97**(6): p. 2373-2419.
8. Yanagisawa, T., et al., *The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1990. **63**(4): p. 988-992.
9. Kresge, C.T., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. *Nature*, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
10. Beck, J.S., et al., *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(27): p. 10834-10843.
11. Wan, Y. and D. Zhao, *On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates*. *Chemical Reviews*, 2007. **107**(7): p. 2821-2860.
12. Inagaki, S., Y. Fukushima, and K. Kuroda, *Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1993(8): p. 680-682.
13. Schüth, F., *Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2003. **42**(31): p. 3604-3622.
14. Taguchi, A. and F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **77**(1): p. 1-45.
15. Bruce, D.W., ed. *Porous Materials*. *Inorganic Materials Series*. 2010, Wiley.
16. Bagshaw, S.A., E. Prouzet, and T.J. Pinnavaia, *Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants*. *Science*, 1995. **269**(5228): p. 1242-1244.
17. Zhao, D., et al., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. *Science*, 1998. **279**(5350): p. 548-552.
18. Zhao, D., et al., *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(24): p. 6024-6036.
19. Baikousi, M., *Synthesis and Characterization of Porous Hybrid Materials for Technological Applications*, in *Materials Science and Engineering*. 2011, University of Ioannina: Ioannina.
20. Zholobenko, V.L., et al., *Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008. **142**(1-2): p. 67-74.

21. Zholobenko, V.L., A.Y. Khodakov, and D. Durand, *Synchrotron X-ray diffraction-diffusion studies of the preparation of SBA-15 materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **66**(2-3): p. 297-302.
22. Khodakov, A.Y., et al., *Characterization of the initial stages of SBA-15 synthesis by in situ time-resolved small-angle X-ray scattering*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22780-22790.
23. Imperor-Clerc, M., et al., *New insights into the initial steps of the formation of SBA-15 materials: an in situ small angle neutron scattering investigation*. Chemical Communications, 2007(8): p. 834-836.
24. Foley, H.C., *CARBOGENIC MOLECULAR-SIEVES - SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS*. Microporous Materials, 1995. **4**(6): p. 407-433.
25. Kondo, J.N. and K. Domen, *Crystallization of mesoporous metal oxides*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 835-847.
26. Tiemann, M., *Repeated templating*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 961-971.
27. Kyotani, T., et al., *Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(2): p. 609-615.
28. Ryoo, R., S.H. Joo, and S. Jun, *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(37): p. 7743-7746.
29. Joo, S.H., et al., *Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles*. Nature, 2001. **412**(6843): p. 169-172.
30. Van der Voort, P., et al., *Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non-siliceous variants*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(3): p. 347-360.
31. Stein, A., *Sphere templating methods for periodic porous solids*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **44-45**: p. 227-239.
32. Li, Z.J., et al., *High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesised by a colloidal imprinting method*. Chemical Communications, 2002(13): p. 1346-1347.
33. Zakhidov, A.A., et al., *Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths*. Science, 1998. **282**(5390): p. 897-901.
34. Yu, J.S., et al., *Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(32): p. 9382-9383.
35. Chai, G.S., et al., *Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(22): p. 7074-7079.
36. Yu, J.S., S.B. Yoon, and G.S. Chai, *Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars*. Carbon, 2001. **39**(9): p. 1442-1446.
37. Lei, Z.B., et al., *Fabrication of well-ordered macroporous active carbon with a microporous framework*. Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(8): p. 1975-1977.
38. Su, F.B., et al., *Synthesis of graphitic ordered macroporous carbon with a three-dimensional interconnected pore structure for electrochemical applications*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(43): p. 20200-20206.
39. Chai, G.S., I.S. Shin, and J.S. Yu, *Synthesis of ordered, uniform, macroporous carbons with mesoporous walls templated by aggregates of polystyrene*

- spheres and silica particles for use as catalyst supports in direct methanol fuel cells. *Advanced Materials*, 2004. **16**(22): p. 2057-+.
40. Kang, M., et al., *Reversible replication between ordered mesoporous silica and mesoporous carbon*. *Chemical Communications*, 2002(17): p. 1944-1945.
 41. Perpall, M.W., et al., *Novel network polymer for templated carbon photonic crystal structures*. *Langmuir*, 2003. **19**(18): p. 7153-7156.
 42. Stein, A., F. Li, and N.R. Denny, *Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(3): p. 649-666.
 43. Tripathi, P.K., et al., *Mesoporous carbon nanomaterials as environmental adsorbents*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014. **14**(2): p. 1823-1837.
 44. Sorg, T.J., *Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. Part 4*. *American Water Works Association Journal*, 1979. **71**(8): p. 454-466.
 45. Selomulya, C., V. Meeyoo, and R. Amal, *Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999. **74**(2): p. 111-122.
 46. Mohan, D. and C.U. Pittman Jr, *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. **137**(2): p. 762-811.
 47. Wang, J.C. and S. Kaskel, *KOH activation of carbon-based materials for energy storage*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(45): p. 23710-23725.
 48. Budarin, V., et al., *Starbons: New starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006. **45**(23): p. 3782-3786.
 49. Wu, F.C., et al., *Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2005. **144**(1): p. 302-309.
 50. Sun, L., et al., *From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. **1**(21): p. 6462-6470.
 51. Balathanigaimani, M.S., et al., *Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors*. *Electrochemistry Communications*, 2008. **10**(6): p. 868-871.
 52. White, R.J., et al., *Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(2): p. 481-494.
 53. De, S., et al., *Biomass-derived porous carbon materials: Synthesis and catalytic applications*. *ChemCatChem*, 2015. **7**(11): p. 1608-1629.
 54. Budarin, V.L., et al., *Versatile mesoporous carbonaceous materials for acid catalysis*. *Chemical Communications*, 2007(6): p. 634-636.
 55. Budarin, V., et al., *Starbons: New starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2006. **45**(23): p. 3782-3786.
 56. Clayer, A., et al., *Atypical Polysaccharide Physical Gels: Structure/Property Relationships*. *Macromolecular Symposia*, 2003. **200**: p. 1-8.
 57. Chan, S.H.S., et al., *Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye*

- waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011. **86**(9): p. 1130-1158.
58. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. *Water Research*, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
59. Shaban, Y., *Effective Photocatalytic Reduction of Cr(VI) by Carbon Modified (CM)-n-TiO₂ Nanoparticles under Solar Irradiation*. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2013. **3**(4): p. 154-160.
60. Barrera-Díaz, C.E., V. Lugo-Lugo, and B. Bilyeu, *A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction*. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. **223-224**: p. 1-12.
61. An, T., et al., *Structural and photocatalytic degradation characteristics of hydrothermally treated mesoporous TiO₂*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **350**(2): p. 237-243.
62. Petala, E., et al., *Synthesis, physical properties and application of the zero-valent iron/titanium dioxide heterocomposite having high activity for the sustainable photocatalytic removal of hexavalent chromium in water*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(15): p. 10637-10646.
63. Li, W., et al., *A Versatile Kinetics-Controlled Coating Method To Construct Uniform Porous TiO₂ Shells for Multifunctional Core-Shell Structures*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(29): p. 11864-11867.
64. Chen, A. and P. Holt-Hindle, *Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications*. *Chemical Reviews*, 2010. **110**(6): p. 3767-3804.
65. Rawal, S.B., H.J. Kim, and W.I. Lee, *Enhanced visible-light photocatalytic properties of Fe³⁺-grafted N-doped TiO₂ nanoporous spheres*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. **142-143**: p. 458-464.
66. Wang, J., et al., *Facile synthesis of nanocrystalline TiO₂ mesoporous microspheres for lithium-ion batteries*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(5): p. 2529-2536.
67. Naldoni, A., et al., *Porous TiO₂ microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013. **20**(1): p. 445-451.
68. Lee, K.H. and S.W. Song, *One-step hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂ microsphere and interfacial control for enhanced lithium storage performance*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011. **3**(9): p. 3697-3703.
69. Cai, J., et al., *Rapid synthesis of a TiO₂ hollow microsphere assembly from hollow nanoparticles with enhanced photocatalytic activity*. *RSC Advances*, 2013. **3**(35): p. 15273-15281.
70. Yang, W.G., et al., *Controlling synthesis of well-crystallized mesoporous TiO₂ microspheres with ultrahigh surface area for high-performance dye-sensitized solar cells*. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(14): p. 2870-2876.
71. Pan, H., et al., *Hollow anatase TiO₂ porous microspheres with V-shaped channels and exposed (101) facets: Anisotropic etching and photovoltaic properties*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(13): p. 6002-6009.
72. Wang, B., et al., *Self-supported construction of uniform Fe₃O₄ hollow microspheres from nanoplate building blocks*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 2013. **52**(15): p. 4165-4168.

73. Koo, H.J., et al., *Nano-embossed hollow spherical TiO₂ as bifunctional material for high-efficiency dye-sensitized solar cells*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(1): p. 195-199.
74. Wu, S.H., C.Y. Mou, and H.P. Lin, *Synthesis of mesoporous silica nanoparticles*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(9): p. 3862-3875.
75. Suteewong, T., et al., *Multicompartement mesoporous silica nanoparticles with branched shapes: An epitaxial growth mechanism*. *Science*, 2013. **340**(6130): p. 337-341.
76. Ren, T.Z., Z.Y. Yuan, and B.L. Su, *Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO₂*. *Chemical Physics Letters*, 2003. **374**(1-2): p. 170-175.
77. Yu, J., W. Liu, and H. Yu, *A one-pot approach to hierarchically nanoporous titania hollow microspheres with high photocatalytic activity*. *Crystal Growth and Design*, 2008. **8**(3): p. 930-934.
78. Zhang, Y., et al., *The formation of mesoporous TiO₂ spheres via a facile chemical process*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(12): p. 5478-5481.
79. Leshuk, T., et al., *Mesoporous hollow sphere titanium dioxide photocatalysts through hydrothermal silica etching*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012. **4**(11): p. 6062-6070.
80. Crossland, E.J.W., et al., *Mesoporous TiO₂ single crystals delivering enhanced mobility and optoelectronic device performance*. *Nature*, 2013. **495**(7440): p. 215-219.
81. Yan, K., et al., *Facile synthesis of porous microspheres composed of TiO₂ nanorods with high photocatalytic activity for hydrogen production*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **148-149**: p. 281-287.
82. Yaghi, O.M., et al., *Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids*. *Accounts of Chemical Research*, 1998. **31**(8): p. 474-484.
83. Eddaoudi, M., et al., *Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks*. *Accounts of Chemical Research*, 2001. **34**(4): p. 319-330.
84. Eddaoudi, M., et al., *Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage*. *Science*, 2002. **295**(5554): p. 469-472.
85. Czaja, A.U., N. Trukhan, and U. Muller, *Industrial applications of metal-organic frameworks*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1284-1293.
86. Lee, J., et al., *Metal-organic framework materials as catalysts*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1450-1459.
87. Yaghi, O.M., et al., *Reticular synthesis and the design of new materials*. *Nature*, 2003. **423**(6941): p. 705-714.
88. Maly, K.E., *Assembly of nanoporous organic materials from molecular building blocks*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(13): p. 1781-1787.
89. Ajayan P., S.L., Braun P., *Nanocomposite Science and Technology*. 2003.
90. Liu, Y.D. and S. Kumar, *Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review*. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(9): p. 6069-6087.
91. K. Friedrich, S.F., Z. Zhang, *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*. 2005: Springer US.
92. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. *Science*, 2008. **321**(5887): p. 385-388.

93. Stoller, M.D., et al., *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Letters, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
94. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
95. Ebbesen, T.W., et al., *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **382**(6586): p. 54-56.
96. Song, K.A., et al., *Structural Polymer-Based Carbon Nanotube Composite Fibers: Understanding the Processing-Structure-Performance Relationship*. Materials, 2013. **6**(6): p. 2543-2577.
97. Bakshi, S.R., D. Lahiri, and A. Agarwal, *Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review*. International Materials Reviews, 2010. **55**(1): p. 41-64.
98. Schulte, K., et al., *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: a State of the Art Review*, in *Polymer Composites: From Nano- to Macro-Scale*. 2005, Springer US: Boston, MA. p. 3-23.
99. Hirsch, A., *Functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Angewandte Chemie-International Edition, 2002. **41**(11): p. 1853-1859.
100. Balasubramanian, K. and M. Burghard, *Chemically functionalized carbon nanotubes*. Small, 2005. **1**(2): p. 180-192.
101. Hirsch, A. and O. Vostrowsky, *Functionalization of carbon nanotubes*, in *Functional Molecular Nanostructures*, A.D. Schluter, Editor. 2005, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 193-237.
102. Tasis, D., et al., *Chemistry of carbon nanotubes*. Chemical Reviews, 2006. **106**(3): p. 1105-1136.
103. Duffus, J.H., *"heavy metals" - A meaningless term? (IUPAC technical report)*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(5): p. 793-807.
104. Καββαδάς, Μ., *Στοιχεία Περιβαλλοντικής Γεωτεχνικής*, ΕΜΠ, Editor. 1996: Αθήνα.
105. Appelo, C.A.J. and D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*. Geochemistry, groundwater and pollution, 1993.
106. Richard, F.C. and A.C.M. Bourg, *Aqueous geochemistry of chromium: A review*. Water Research, 1991. **25**(7): p. 807-816.
107. Kimbrough, D.E., et al., *A critical assessment of chromium in the environment*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999. **29**(1): p. 1-46.
108. Owlad, M., et al., *Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review*. Water, Air, and Soil Pollution, 2009. **200**(1-4): p. 59-77.
109. Zaki, M., I. Nirdosh, and G. Sedahmed, *Removal of Hexavalent Chromium from Effluents by Indirect Reduction in a Redox Flow Galvanic Cell with Mesh Electrodes*. International Journal of Environmental Protection, 2013. **3**(2): p. 14-19.
110. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
111. Fuertes, A.B. and S. Alvarez, *Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates*. Carbon, 2004. **42**(15): p. 3049-3055.
112. Kim, C.H., D.K. Lee, and T.J. Pinnavaia, *Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors*. Langmuir, 2004. **20**(13): p. 5157-5159.

113. Yang, H.F., et al., *A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(45): p. 17320-17328.
114. Ji, X.L., et al., *Carbon/MoO₂ composite based on porous semi-graphitized nanorod assemblies from in situ reaction of tri-block polymers*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(3): p. 374-383.
115. Zhang, W.H., et al., *Synthesis of ordered mesoporous carbons composed of nanotubes via catalytic chemical vapor deposition*. Advanced Materials, 2002. **14**(23): p. 1776-+.
116. Kim, T.W., I.S. Park, and R. Ryoo, *A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls*. Angewandte Chemie-International Edition, 2003. **42**(36): p. 4375-4379.
117. Niebrzydowska, P., et al., *A simplified route to the synthesis of CMK-3 replica based on precipitation polycondensation of furfuryl alcohol in SBA-15 pore system*. Carbon, 2013. **64**: p. 252-261.
118. Farzin Nejad, N., et al., *Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **168**: p. 239-246.
119. Peng, X. and D. Fu, *Preparation of ordered mesoporous carbons with ammonia modification for Orange II adsorption*. Desalination and Water Treatment, 2014. **54**(1): p. 255-264.
120. Lu, A., et al., *Synthesis of Polyacrylonitrile-Based Ordered Mesoporous Carbon with Tunable Pore Structures*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(1): p. 100-103.
121. Yang, C.M., et al., *Facile template synthesis of ordered mesoporous carbon with polypyrrole as carbon precursor*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(2): p. 355-358.
122. Gao, Q., et al., *A simple method to synthesize graphitic mesoporous carbon materials with different structures*. Journal of Porous Materials, 2013. **20**(4): p. 983-988.
123. Gierszal, K.P. and M. Jaroniec, *Novel pitch-based carbons with bimodal distribution of uniform mesopores*. Chem Commun (Camb), 2004(22): p. 2576-7.
124. Vix-Guterl, C., et al., *Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(10): p. 2535.
125. Gierszal, K.P., et al., *Adsorption and structural properties of ordered mesoporous carbons synthesized by using various carbon precursors and ordered siliceous P 6mm and Ia 3d mesostructures as templates*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(49): p. 23263-23268.
126. Peng, X., et al., *Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetics*. J Colloid Interface Sci, 2014. **430**: p. 272-82.
127. Buiel, E.R., A.E. George, and J.R. Dahn, *Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose*. Carbon, 1999. **37**(9): p. 1399-1407.
128. Al-Muhtaseb, S.A. and J.A. Ritter, *Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. Advanced Materials, 2003. **15**(2): p. 101-+.

129. Lee, K.T., et al., *Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(4): p. 547-556.
130. Lai, C.Z., et al., *Ion-selective electrodes with three-dimensionally ordered macroporous carbon as the solid contact*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(12): p. 4621-4626.
131. Fierke, M.A., et al., *Effects of Architecture and Surface Chemistry of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Solid Contacts on Performance of Ion-Selective Electrodes*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(2): p. 680-688.
132. Tabata, S., Y. Isshiki, and M. Watanabe, *Inverse opal carbons derived from a polymer precursor as electrode materials for electric double-layer capacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(3): p. K42-K49.
133. Noked, M., A. Soffer, and D. Arubach, *The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011. **15**(7-8): p. 1563-1578.
134. Yang, H., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
135. Deng, J., m. li, and Y. Wang, *Biomass-derived Carbon: Synthesis and Application on Energy Storage and Conversion*. Green Chemistry, 2016.
136. Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 797-828.
137. Kurosaki, F., et al., *Shape-controlled multi-porous carbon with hierarchical micro-meso-macro pores synthesized by flash heating of wood biomass*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 850-857.
138. Lu, A.H., et al., *Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst*. Angewandte Chemie - International Edition, 2004. **43**(33): p. 4303-4306.
139. Lee, J., et al., *Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods*. Carbon, 2005. **43**(12): p. 2536-2543.
140. Tian, Y., et al., *A facile route to mesoporous carbon catalyst support modified with magnetic nanoparticles*. Chemistry Letters, 2007. **36**(3): p. 422-423.
141. Huwe, H. and M. Fröba, *Iron (III) oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous carbon CMK-1: Intra-pore synthesis and characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **60**(1-3): p. 151-158.
142. Wang, X. and S. Dai, *A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles*. Adsorption, 2009. **15**(2): p. 138-144.
143. Park, I.S., et al., *Synthesis of magnetically separable ordered mesoporous carbons using furfuryl alcohol and cobalt nitrate in a silica template*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(33): p. 3409-3416.
144. Dong, X., et al., *Synthesis and magnetic properties of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon composites by a co-casting method*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(14): p. 3484-3490.
145. Bourlinos, A.B., et al., *Magnetic modification of the external surfaces in the MCM-41 porous silica: Synthesis, characterization, and functionalization*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(31): p. 7432-7437.
146. Bourlinos, A.B., et al., *Synthesis and characterization of magnetically modified clay composites*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(9): p. 2640-2645.

147. Karakassides, M.A., et al., *Magnetic Fe₂O₃-Al₂O₃ composites prepared by a modified wet impregnation method*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(4): p. 871-876.
148. White, R.J., et al., *Polysaccharide-derived carbons for polar analyte separations*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(11): p. 1834-1841.
149. Dodson, J.R., et al., *Shaped mesoporous materials from fresh macroalgae*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(17): p. 5203-5207.
150. White, R.J., V.L. Budarin, and J.H. Clark, *Pectin-derived porous materials*. Chemistry - A European Journal, 2010. **16**(4): p. 1326-1335.
151. Zouboulis, A.I., K.A. Kydros, and K.A. Matis, *Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines*. Water Research, 1995. **29**(7): p. 1755-1760.
152. Lazaridis, N.K. and D.D. Asouhidou, *Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite*. Water Research, 2003. **37**(12): p. 2875-2882.
153. Lakatos, J., S.D. Brown, and C.E. Snape, *Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams*. Fuel, 2002. **81**(5): p. 691-698.
154. Dahbi, S., M. Azzi, and M. De La Guardia, *Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999. **363**(4): p. 404-407.
155. Guha, H., et al., *Chromium transport, oxidation, and adsorption in manganese-coated sand*. Journal of Contaminant Hydrology, 2001. **49**(3-4): p. 311-334.
156. Agrawal, S.G., R.L. Fimmen, and Y.P. Chin, *Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by Fe(II) in the presence of fulvic acids and in lacustrine pore water*. Chemical Geology, 2009. **262**(3-4): p. 364-371.
157. Sun, J., et al., *Fe(III) photocatalytic reduction of Cr(VI) by low-molecular-weight organic acids with α -OH*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(2-3): p. 1569-1574.
158. Wang, N., et al., *Reconsideration to the deactivation of TiO₂ catalyst during simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of salicylic acid*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009. **201**(2-3): p. 121-127.
159. Mu, R., et al., *On the photocatalytic properties of elongated TiO₂ nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 495-502.
160. Mu, S., et al., *Surface modification of TiO₂ nanoparticles with a C60 derivative and enhanced photocatalytic activity for the reduction of aqueous Cr(VI) ions*. Catalysis Communications, 2010. **11**(8): p. 741-744.
161. Yang, L., et al., *Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO₃ doped long TiO₂ nanotube arrays in the presence of citric acid*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **94**(1-2): p. 142-149.
162. Qamar, M., M.A. Gondal, and Z.H. Yamani, *Laser-induced efficient reduction of Cr(VI) catalyzed by ZnO nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1-3): p. 258-263.
163. Qamar, M., M.A. Gondal, and Z.H. Yamani, *Synthesis of nanostructured NiO and its application in laser-induced photocatalytic reduction of Cr(VI) from water*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **341**(1-2): p. 83-88.

164. Yang, Q.L., et al., *La₂Ti₂O₇: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water*. *Desalination*, 2011. **266**(1-3): p. 149-153.
165. Wang, C.-C., et al., *Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks: A mini review*. *Journal of Molecular Structure*, 2015. **1083**: p. 127-136.
166. Zhang, T. and W. Lin, *Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**(16): p. 5982-5993.
167. Shi, L., et al., *An Amine-Functionalized Iron(III) Metal-Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Cr(VI) Reduction*. *Advanced Science*, 2015. **2**(3): p. n/a-n/a.
168. Wang, J.-L., C. Wang, and W. Lin, *Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis*. *ACS Catalysis*, 2012. **2**(12): p. 2630-2640.
169. Wang, C.C., et al., *Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. **193**: p. 198-216.
170. Wang, H.-Q., et al., *Surfactant effect on synthesis of core-shell LiFePO₄/C cathode materials for lithium-ion batteries*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. **19**(1): p. 187-194.
171. Shen, L., et al., *Multifunctional NH₂-mediated zirconium metal-organic framework as an efficient visible-light-driven photocatalyst for selective oxidation of alcohols and reduction of aqueous Cr(vi)*. *Dalton Transactions*, 2013. **42**(37): p. 13649-13657.
172. Liang, R., et al., *MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes*. *Journal of Hazardous Materials*, 2015. **287**: p. 364-372.
173. Wang, X., et al., *Rapid Construction of ZnO@ZIF-8 Heterostructures with Size-Selective Photocatalysis Properties*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016. **8**(14): p. 9080-9087.
174. Shen, L., et al., *Electrostatically derived self-assembly of NH₂-mediated zirconium MOFs with graphene for photocatalytic reduction of Cr(vi)*. *RSC Advances*, 2014. **4**(5): p. 2546-2549.
175. Liang, R., et al., *Multifunctional polyoxometalates encapsulated in MIL-100(Fe): highly efficient photocatalysts for selective transformation under visible light*. *Dalton Transactions*, 2015. **44**(41): p. 18227-18236.
176. Davankov, V.A. and M.P. Tsyurupa, *STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE - THE 1ST REPRESENTATIVE OF A NEW CLASS OF POLYMER NETWORKS*. *Reactive Polymers*, 1990. **13**(1-2): p. 27-42.
177. Davankov, V.A., A.V. Pastukhov, and M.P. Tsyurupa, *Unusual mobility of hypercrosslinked polystyrene networks: Swelling and dilatometric studies*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2000. **38**(11): p. 1553-1563.
178. Tsyurupa, M.P. and V.A. Davankov, *Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials*. *Reactive & Functional Polymers*, 2002. **53**(2-3): p. 193-203.
179. Wood, C.D., et al., *Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(8): p. 2034-2048.

180. Germain, J., F. Svec, and J.M.J. Frechet, *Preparation of Size-Selective Nanoporous Polymer Networks of Aromatic Rings: Potential Adsorbents for Hydrogen Storage*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(22): p. 7069-7076.
181. Schwab, M.G., et al., *High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system*. Soft Matter, 2009. **5**(5): p. 1055-1059.
182. McKeown, N.B., et al., *Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials*. Chemistry-a European Journal, 2005. **11**(9): p. 2610-2620.
183. Ghanem, B.S., et al., *Triptycene-Based Polymers of Intrinsic Microporosity: Organic Materials That Can Be Tailored for Gas Adsorption*. Macromolecules, 2010. **43**(12): p. 5287-5294.
184. Jiang, J.X., et al., *Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(24): p. 7710-7720.
185. Schmidt, J., et al., *Microporous Conjugated Poly(thienylene arylene) Networks*. Advanced Materials, 2009. **21**(6): p. 702-+.
186. Stockel, E., et al., *High surface area amorphous microporous poly(aryleneethynylene) networks using tetrahedral carbon- and silicon-centred monomers*. Chemical Communications, 2009(2): p. 212-214.
187. Choi, J.H., et al., *Acetylene Gas Mediated Conjugated Microporous Polymers (ACMPs): First Use of Acetylene Gas as a Building Unit*. Macromolecules, 2010. **43**(13): p. 5508-5511.
188. Ben, T., et al., *Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(50): p. 9457-9460.
189. Chaikittisilp, W., et al., *Hybrid Porous Materials with High Surface Area Derived from Bromophenylethenyl-Functionalized Cubic Siloxane-Based Building Units*. Chemistry-a European Journal, 2010. **16**(20): p. 6006-6014.
190. Kuhn, P., M. Antonietti, and A. Thomas, *Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis*. Angewandte Chemie-International Edition, 2008. **47**(18): p. 3450-3453.
191. Uribe-Romo, F.J., et al., *A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(13): p. 4570-+.
192. Schwab, M.G., et al., *Catalyst-free Preparation of Melamine-Based Microporous Polymer Networks through Schiff Base Chemistry*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(21): p. 7216-+.
193. Farha, O.K., et al., *Synthesis, Properties, and Gas Separation Studies of a Robust Diimide-Based Microporous Organic Polymer*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(14): p. 3033-3035.
194. Zhang, B.F. and Z.G. Wang, *Building ultramicropores within organic polymers based on a thermosetting cyanate ester resin*. Chemical Communications, 2009(33): p. 5027-5029.
195. Ren, H., et al., *Targeted synthesis of a 3D porous aromatic framework for selective sorption of benzene*. Chemical Communications, 2010. **46**(2): p. 291-293.
196. Pandey, P., et al., *Imine-Linked Microporous Polymer Organic Frameworks*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(17): p. 4974-4979.
197. McKeown, N.B. and P.M. Budd, *Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based Materials*. Macromolecules, 2010. **43**(12): p. 5163-5176.

198. Katsoulidis, A.P., J. He, and M.G. Kanatzidis, *Functional monolithic polymeric organic framework aerogel as reducing and hosting media for Ag nanoparticles and application in capturing of iodine vapors*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(10): p. 1937-1943.
199. Kanatzidis, A.P.K.a.M.G., *Phloroglucinol Based Microporous Polymeric Organic Frameworks with - OH Functional Groups and High CO₂ Capture Capacity*. Chem. Mater., 2011. **23**: p. 1818-1824.
200. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
201. Walter, R., et al., *On modulus and fracture toughness of rigid particulate filled high density polyethylene*. Journal of Adhesion, 1997. **64**(1-4): p. 87-109.
202. Roy, R., *Purposive Design of Nanocomposites: Entire Class of New Materials*, in *Ceramic Microstructures '86: Role of Interfaces*, J.A. Pask and A.G. Evans, Editors. 1987, Springer US: Boston, MA. p. 25-32.
203. Komarneni, S., *Nanocomposites*. Journal of Materials Chemistry, 1992. **2**(12): p. 1219-1230.
204. Ash, B.J., et al., *Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites*. Polymer Composites, 2002. **23**(6): p. 1014-1025.
205. Ou, Y., F. Yang, and Z.Z. Yu, *A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(5): p. 789-795.
206. Laine, R.M., J. Choi, and I. Lee, *Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions*. Advanced Materials, 2001. **13**(11): p. 800-803.
207. Kojima, Y., et al., *Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 983-986.
208. Kawasumi, M., *The discovery of polymer-clay hybrids*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(4): p. 819-824.
209. Fukushima, Y. and S. Inagaki, *Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide*. Journal of Inclusion Phenomena, 1987. **5**(4): p. 473-482.
210. Biasci, L., et al., *Functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations*. Polymer, 1994. **35**(15): p. 3296-3304.
211. Huang, X., et al., *Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers*. Macromolecules, 2000. **33**(6): p. 2000-2004.
212. Hussain, F., et al., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*. Journal of Composite Materials, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
213. Goldberg, H.A., et al., *Elastomeric barrier coatings for sporting goods*. Rubber World, 2002. **226**(5): p. 15-20+37.
214. Takahashi, S., et al., *Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings*. Polymer, 2006. **47**(9): p. 3083-3093.
215. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*. Chemistry of Materials, 1993. **5**(12): p. 1694-1696.

216. Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, and E.P. Giannelis, *Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(7): p. 1017-1022.
217. Vaia, R.A., et al., *Kinetics of polymer melt intercalation*. Macromolecules, 1995. **28**(24): p. 8080-8085.
218. Giannelis, E.P., *Polymer layered silicate nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**(1): p. 29-35.
219. Zeng, Q.H., et al., *Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2005. **5**(10): p. 1574-1592.
220. Vaia, R.A., et al., *Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(11): p. 2628-2635.
221. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis, *Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment*. Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 8000-8009.
222. Ray, S.S., K. Okamoto, and M. Okamoto, *Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites*. Macromolecules, 2003. **36**(7): p. 2355-2367.
223. Paul, D.R. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: Nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
224. Yu, Q., et al., *Synthesis and characterization of magnetically separable Ag nanoparticles decorated mesoporous Fe₃O₄@carbon with antibacterial and catalytic properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **457**(1): p. 288-296.
225. Karakassides, M.A., D. Petridis, and D. Gournis, *Infrared reflectance study of thermally treated Li- and Cs-montmorillonites*. Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(5): p. 648-658.
226. Almeida, R.M., T.A. Guiton, and C.G. Pantano, *Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3): p. 193-197.
227. Κ., Δ., *ΝΑνοσύνθετα υλικά με βάση φυσικά φυλλόμορφα ή/και συνθετικά μεσοδομημένα πορώδη μέσα*, in *Μηχανικών Επιστήμης Υλικών*. 2009, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ιωάννινα.
228. Σ., Β., *Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση*. 1980, Αθήνα: Γ.Α.Πνευματικός.
229. Tani, T., N. Mizoshita, and S. Inagaki, *Luminescent periodic mesoporous organosilicas*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(26): p. 4451-4456.
230. Xing, R., et al., *Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **105**(1-2): p. 41-48.
231. Mirkhani, V., et al., *Preparation of an improved sulfonated carbon-based solid acid as a novel, efficient, and reusable catalyst for chemoselective synthesis of 2-oxazolines and bis-oxazolines*. Monatshefte für Chemie, 2009. **140**(12): p. 1489-1494.
232. Roy-Mayhew, J.D., et al., *Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells*. ACS Nano, 2010. **4**(10): p. 6203-6211.
233. Ajayan, P.M., *Nanotubes from Carbon*. Chemical Reviews, 1999. **99**(7): p. 1787-1799.

234. Suuronen, J., et al., *Formation of the main gas compounds during thermal analysis and pyrolysis. Betaine and betaine monohydrate*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. **69**(1): p. 359-369.
235. Vinu, A., et al., *Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **100**(1-3): p. 20-26.
236. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(3): p. 1280-1281.
237. Wang, Y., D.C. Alsmeyer, and R.L. McCreery, *Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis of observed spectra*. Chemistry of Materials, 1990. **2**(5): p. 557-563.
238. Matthews, M.J., et al., *Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 1999. **59**(10): p. R6585-R6588.
239. Jankovic, L., et al., *Catalytic production of carbon nanotubes over first row transition metal oxides supported on montmorillonite*. Journal of Physics: Conference Series, 2005. **10**(1): p. 178-181.
240. Maldonado-Hódar, F.J., et al., *Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals*. Langmuir, 2000. **16**(9): p. 4367-4373.
241. Nam, J.H., et al., *Direct methanol fuel cell Pt-carbon catalysts by using SBA-15 nanoporous templates*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(7): p. 737-741.
242. Φ.Ι.Πομώνης, *Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας*. 2002, Ιωάννινα.
243. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
244. Jun, S., et al., *Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(43): p. 10712-10713.
245. Vinu, A., et al., *Adsorption of l-histidine over mesoporous carbon molecular sieves*. Carbon, 2006. **44**(3): p. 530-536.
246. Vinu, A. and M. Hartmann, *Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 189-196.
247. Kirk, C.T., *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Physical Review B, 1988. **38**(2): p. 1255-1273.
248. McIntosh, G.J. and J.B. Metson, *Surface area characteristics of furfuryl-alcohol-derived inverse opal carbons produced from silica inverse opal templates*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(5): p. 2573-2584.
249. Aldana-Pérez, A., et al., *Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid*. Fuel, 2012. **100**: p. 128-138.
250. Men, X.H., et al., *Functionalization of carbon nanotubes to improve the tribological properties of poly(furfuryl alcohol) composite coatings*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(3-4): p. 1042-1049.
251. Stamatias, A., et al., *Epoxidation of olefins with H₂O₂ catalyzed by new symmetrical acetylacetonate-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **297**(1-2): p. 44-53.

252. Simaioforidou, A., et al., *Activated vs. Pyrolytic Carbon as Support Matrix for Chemical Functionalization: Efficient Heterogeneous non-Heme Mn(II) Catalysts for Alkene Oxidation with H₂O₂*. Molecular Catalysis A: Chemical, 2016.
253. Stamatidis, A., C. Vartzouma, and M. Louloudi, *A biomimetic tris-imidazole/Mn(II) system for homogeneous catalytic epoxidation of olefins with H₂O₂*. Catalysis Communications, 2011. **12**(6): p. 475-479.
254. Kawamura, H., et al., *Orientational ordering in solid C70 under high pressure*. Solid State Communications, 1992. **83**(8): p. 563-565.
255. Dandekar, A., R.T.K. Baker, and M.A. Vannice, *Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS*. Carbon, 1998. **36**(12): p. 1821-1831.
256. Bazuła, P.A., et al., *Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **108**(1-3): p. 266-275.
257. Kathi, J. and K.Y. Rhee, *Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(1): p. 33-37.
258. Kuznetsova, A., et al., *Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: Opening the entry ports*. Chemical Physics Letters, 2000. **321**(3-4): p. 292-296.
259. Roggenbuck, J., T. Waitz, and M. Tiemann, *Synthesis of mesoporous metal oxides by structure replication: Strategies of impregnating porous matrices with metal salts*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **113**(1-3): p. 575-582.
260. Velasco-Santos, C., et al., *Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane*. Nanotechnology, 2002. **13**(4): p. 495-498.
261. Baikousi, M., et al., *Synthesis and characterization of robust zero valent iron/mesoporous carbon composites and their applications in arsenic removal*. Carbon, 2015. **93**: p. 636-647.
262. Lua, A.C. and T. Yang, *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 594-601.
263. Verble, J.L., *Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite*. Physical Review B, 1974. **9**(12): p. 5236-5248.
264. Nasrazadani, S. and A. Raman, *The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃)*. Corrosion Science, 1993. **34**(8): p. 1355-1365.
265. Shebanova, O.N. and P. Lazor, *Raman study of magnetite (Fe₃O₄): Laser-induced thermal effects and oxidation*. Journal of Raman Spectroscopy, 2003. **34**(11): p. 845-852.
266. De Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. De Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. **28**(11): p. 873-878.
267. Baikousi, M., et al., *Synthesis and characterization of γ-Fe₂O₃/carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions*. Langmuir, 2012. **28**(8): p. 3918-3930.

268. Ennas, G., et al., *Characterization of nanocrystalline γ -Fe₂O₃ prepared by wet chemical method*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(4): p. 1570-1575.
269. Chakrabarti, S., S.K. Mandal, and S. Chaudhuri, *Cobalt doped γ -Fe₂O₃ nanoparticles: Synthesis and magnetic properties*. Nanotechnology, 2005. **16**(4): p. 506-511.
270. Shendruk, T.N., et al., *The effect of surface spin disorder on the magnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticle dispersions*. Nanotechnology, 2007. **18**(45).
271. Tan, S., et al., *Facile fabrication of copper-supported ordered mesoporous carbon for antibacterial behavior*. Materials Letters, 2010. **64**(20): p. 2163-2166.
272. Rinki, K., et al., *Chitosan aerogels exhibiting high surface area for biomedical application: Preparation, characterization, and antibacterial study*. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2011. **60**(12): p. 988-999.
273. P'Yanova, L.G., et al., *Studies of the effect of surface modification of carbon sorbents by poly-N-vinylpyrrolidone using a complex of physicochemical and microbiological methods*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2013. **49**(4): p. 430-439.
274. Φ.Ι., Π., *Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας*. 2002, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
275. Triana, K., et al., *Ethyl-2-(3,5-Dihydroxyphenol): Phloroglucinol derivatives as potential anticancer material*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016. **107**(1): p. 012059.
276. ISO, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*, in *Second Edition of ISO 9277*. 2010: Geneva.
277. Rouquerol, J., P. Llewellyn, and F. Rouquerol, *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006. p. 49-56.
278. Krista S. Walton, R.Q.S., *Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal - Organic Frameworks*. J. AM. CHEM. SOC., 2007. **129**: p. 8552-8556.
279. Dakiky, M., et al., *Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents*. Advances in Environmental Research, 2002. **6**(4): p. 533-540.
280. Hsu, N.H., et al., *Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon*. Environmental Science and Technology, 2009. **43**(23): p. 8801-8806.
281. Palmer, C.D. and P.R. Wittbrodt, *Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites*. Environmental Health Perspectives, 1991. **92**: p. 25-40.
282. Asouhidou, D.D., et al., *Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(1-2): p. 257-267.
283. Wang, X.S., et al., *Removal of Cr(VI) by zero-valent, iron-encapsulated alginate beads*. Clean - Soil, Air, Water, 2010. **38**(3): p. 263-267.
284. Briggs, D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. Surface and Interface Analysis, 1981. 3(4): p. v-v.*
285. Ltd, F.P., SCIGRESS.

286. BIOVIA, *Materials Studio*.
287. Bourlinos, A.B., et al., *Pyrolytic formation of a carbonaceous solid for heavy metal adsorption*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(4): p. 975-982.
288. Sokoll, R. and H. Hobert, *Infrared study of the adsorption of octadecylamine at the MgO/CCl₄ interface. A comparison with investigations of the adsorption of octadecylamine on SiO₂ and Al₂O₃*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1986. **82**(5): p. 1527-1535.
289. Chen, Y., et al., *Superior Performance Nanocomposites from Uniformly Dispersed Octadecylamine Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes*. C, 2015. **1**(1): p. 58.
290. Wang, C., et al., *Preparation and properties of octadecylamine modified graphene oxide/styrene-butadiene rubber composites through an improved melt compounding method*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(4).
291. Mendoza, J.D. *ISU MatE453/MSE 553 - Lab 3 FTIR*.
292. Grassie, N., *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, . L. Butterworths Publ., 1956: p. 335.
293. Still, R.H., *SOME PROBLEMS ASSOCIATED WITH THE APPLICATION OF THERMAL METHODS TO POLYMERS*. British Polymer Journal, 1979. **11**(3): p. 101-114.
294. Dauengauer, S.A., et al., *Investigation of thermal degradation of polystyrene with the aid of thermal analysis*. Journal of thermal analysis, 1987. **32**(1): p. 311-314.
295. Palm, A., *Raman Spectrum of Polystyrene*. The Journal of Physical Chemistry, 1951. **55**(8): p. 1320-1324.
296. Γ., Μ.Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Σύνθετων Υλικών*. 2010: Εκδόσεις Τζιόλα.
297. Κωνσταντίνος, Π., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*. 2006, Θεσσαλονίκη: Πήγασος.
298. Rieger, J., *The glass transition temperature of polystyrene. Results of a round robin test*. Journal of Thermal Analysis, 1996. **46**(3-4): p. 965-972.
299. Amr, I.T., et al., *Effect of acid treated carbon nanotubes on mechanical, rheological and thermal properties of polystyrene nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(6): p. 1554-1561.
300. Ladavos, A.K., et al., *The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **151**: p. 126-133.
301. Hirschfeld, T. and B. Chase, *FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification*. Applied Spectroscopy, 1986. **40**(2): p. 133-137.
302. Raman, C.V., *FLORACHROMES - THEIR CHEMICAL NATURE AND SPECTROSCOPIC BEHAVIOUR*. Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section B, 1970. **72**(1): p. 1-&.
303. Patterson, A.L., *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Physical Review, 1939. **56**(10): p. 978-982.
304. Pomonis, P.J., et al., *The I-point method for estimating the surface area of solid catalysts and the variation of C-term of the BET equation*. Catalysis Communications, 2005. **6**(1): p. 93-96.
305. Pomonis, P.J., et al., *A novel method for estimating the C-values of the BET equation in the whole range 0<P/Po<1 using a Scatchard-type treatment of it*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **69**(1-2): p. 97-107.

306. Armatas, G.S., D.E. Petrakis, and P.J. Pomonis, *A method of distinction between microporosity and mesoporosity using BET–Scatchard plots*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005. **83**(1–3): p. 251-261.
307. Galarneau, A., et al., *Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials*. *Langmuir*, 2014. **30**(44): p. 13266-13274.
308. Janssens, K., et al., *Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry*. *X-Ray Spectrometry*, 2000. **29**(1): p. 73-91.
309. D., M., *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications, Second Edition*. 2002, USA: SPIE PRESS BOOK. 188.
310. Watt, I.M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 1997: Cambridge University Press.
311. Sawyer, L. and D. Grubb, *Polymer Microscopy*. 2013: Springer Netherlands.
312. Calister, W.D.J., *Material Science and Engineering Student Learning Guide*. 2004: John Wiley & Sons, Incorporated.

Δημοσιευμένες Εργασίες σε διεθνή περιοδικά με κριτές

- ✓ **Mn-Schiff base modified MCM-41, SBA-15 and CMK-3 NMs as single-site heterogeneous catalysts: Alkene epoxidation with H₂O₂ incorporation.** A. Mavrogiorgou, M. Baikousi, V. Costas, E. Mouzourakis, Y. Deligiannakis, M.A. Karakassides, M. Louloudi. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 413, 40-55, 2016.
- ✓ **Synthesis and characterization of calcium oxyborapatite with bimodal porosity.** A. Vassilakopoulou, K. Dimos, V. Kostas, M.A. Karakassides, I. Koutselas. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 78(2), 339-346, 2016.
- ✓ **Efficient photocatalytic reduction of hexavalent chromium with a Phloroglucinol based microporous Polymeric Organic Framework solid.** V. Kostas, M. Baikousi, K. Dimos, K.C. Vasilopoulos, I. Koutselas, M.A. Karakassides. (to be submitted)
- ✓ **A green one-step synthesis of Magnetic Carbon Nanocages with ultra-high Arsenic Removal Capacity.** E. Petala, V. Kostas, K. Dimos, K. C. Vasilopoulos, J. Tuček, C. Aparicio, M. A. Karakassides, R. Zbořil. (to be submitted)
- ✓ **Surface Chemical Modification of 3-D Macroporous Carbon (3-DOM): Applications to oxidation catalytic technology,** A. Simaioforidou, V. Kostas, M.A. Karakassides, M. Louloudi. (to be submitted)

Παρουσιάσεις/Δημοσιεύσεις σε συνέδρια

- ✓ **Low Temperature Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Carbons with High Surface Areas,** V. Kostas, M. Baikousi, A. Bourlinos, A. Avgeropoulos, M.A. Karakassides, *7th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Ioannina, Greece, 02-04 June 2016*
- ✓ **Efficient Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium with a Phloroglucinol Based Microporous Polymeric Organic Framework Solid,** V. Kostas, M. Baikousi, K. Dimos, K.C. Vasilopoulos, I. Koutselas, M.A. Karakassides, *7th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Ioannina, Greece, 02-04 June 2016*

- ✓ **Magnetic Porous Carbon Nanocages for Water Treatment**, E. Petala, V. Kostas, K. Dimos, K.C. Vasilopoulos, J. Tuček, C. Aparicio, M.A. Karakassides and R. Zbořil, *7th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Ioannina, Greece, 02-04 June 2016*
- ✓ **Surface Chemical Modification of 3-D Macroporous Carbon (3-DOM): Applications to oxidation catalytic technology**, A. Simaioforidou, V. Kostas, M.A. Karakassides, M. Louloudi, *7th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Ioannina, Greece, 02-04 June 2016*
- ✓ **Metal-Substituted Porous Carbon Cuboids**, K.M. Lyra, E. Thomou, K. Spyrou, V. Kostas, K. Dimos, Ch. Tambaxis, Th.A. Steriotis, F.K. Katsaros, M.A. Karakassides and D. Gournis, *7th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Ioannina, Greece, 02-04 June 2016*
- ✓ **Functionalized Carbon Nanorods Prepared by Nanocasting of MCM-41 Silica and Chemical Oxidation, International Symposium on Advanced Nanostructured and Nanoporous Materials**, V. Kostas, M. Baikousi, A. Kouloumpis, D. Gournis, M.A. Karakassides, *Heraklion, Greece, 03-04 Sept 2014*
- ✓ **Synthesis of 3-Dimensional Order Macroporous carbon through Pine Resin Pyrolysis**, V. Kostas, K.C. Vasilopoulos, K. Dimos, M. Baikousi, I. Koutselas, M.A. Karakassides, *6th Panhellenic Symposium of Porous Materials, Kavala, Greece, 09-10 Sept 2013*