



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)**

**Ανάπτυξη και μελέτη μεταλλο-υποκατεστημένων συνθετικών ανάλογων  
αμινοαργίλων**

**Καλούδη Αγγελική**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022**

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β’).

Εγκρίθηκε την 11/03/2022 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Γουρνής Δημήτριος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων.
- 3. Μπουρλίνος Αθανάσιος**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων.

#### ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

(Υπογραφή υποψηφίου)

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών».

Την επίβλεψη και καθοδήγηση της είχε ο Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Δρ. Δημήτριος Γουρλής, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την πολύτιμη καθοδήγηση κατά την διάρκεια της έως τώρα ακαδημαϊκής πορείας μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας εργασίας, τον Καθηγητή κ. Μ. Καρακασίδη του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Α. Μπουρλίνο του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν να μελετήσουν την εργασία μου, καθώς και για την επιστημονική τους καθοδήγηση.

Εκφράζω ακόμη τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους μεταδιδασκτορικούς ερευνητές Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου, Δρ. Παναγιώτα Ζιγούρη και Δρ. Mohammed Subrati, για την πολύτιμη συνεισφορά και τις συμβουλές τους σε θέματα σχετικά με το αντικείμενο της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Βικτώρια Σακαβίτση αλλά και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Ασημίνα Μιχαλοπούλου και Δημήτρη Μπαμπατσούλη για την άψογη συνεργασία, την ηθική συμπαράσταση και την βοήθειά που μου προσέφεραν. Επιπλέον, ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες Κωνσταντίνο Μουλαρά και Μαρίνο Θεοδωρακόπουλο για τις συμβουλές κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, καθώς και για την ψυχολογική και επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχαν. Ευχαριστώ επίσης όλα τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών για την υπέροχη συνεργασία.

Φτάνοντας στο τέλος της πορείας αυτής αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με στήριξαν σε κάθε στάδιο της, την οικογένειά μου -Στέφανος, Θεοδώρα, Μαρία, Αλεξάνδρα, Αριστείδης, Άννα- και τους φίλους μου -Ματίνα, Αστέριο, Πάνο, Αλέξη, Μιχάλη- για την κατανόηση, την συμπαράσταση, την ενίσχυση και την υποστήριξη που μου προσέφεραν σε αυτό το επιστημονικό μου ταξίδι.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους φίλους και συνεργάτες μου αλλά και στην διεύθυνση του καταστήματος Saint George holy spirits για την ευκαιρία που μου έδωσαν να δουλέψω δίπλα τους προκειμένου να φέρω εις πέρας το μεταπτυχιακό αυτό πρόγραμμα.

Καλούδη Αγγελική  
Ιωάννινα, Μάρτιος 2022

# Πίνακας περιεχομένων

ΜΕΡΟΣ Α – ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	6
ΜΕΡΟΣ Β- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ .....	9
B1 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ.....	9
B1.1 Εισαγωγή .....	9
B1.2 Τετραεδρικό φύλλο.....	10
B1.3 Οκταεδρικό φύλλο .....	11
B1.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων .....	12
B1.5 Ισόμορφη αντικατάσταση αργίλων .....	12
B1.6 Ιδιότητες αργίλων .....	13
B1.7 Χρήσεις αργίλων .....	16
B2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΜΙΝΟΑΡΓΙΛΟΥ (SACA) .....	17
B2.1 Δομή του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου .....	17
B2.2 Ιδιότητες του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου .....	18
B2.3 Εφαρμογές του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου μέχρι σήμερα.....	19
B2.4 Μέθοδος πηκτώματος ή μέθοδος διάλυσης-ζελατινοποίησης ή μέθοδος sol-gel.....	24
B3 AEROGEL.....	26
B3.1 Η δομή των aerogel.....	26
B3.2 Ιδιότητες των aerogel .....	28
B3.3 Εφαρμογές των aerogel .....	28
B4 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ.....	31
B4.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης (XRD).....	31
B4.2 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FT-IR) .....	32
B4.3 Ποροσιμετρία αζώτου (BET Nitrogen).....	34
B4.4 Φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους (UV/VIS) .....	36
B4.4 Διαφορική θερμική ανάλυση/τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTA/TGA). .....	38
B 4.5 Ανάλυση Θερμικής Αγωγιμότητας.....	39
ΜΕΡΟΣ Γ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ.....	41
Γ1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ .....	41
Γ1.1 Αντιδραστήρια.....	41
Γ1.2 Διαλύτες .....	41
Γ1.3 Οξέα.....	42
Γ2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΜΙΝΟΑΡΓΙΛΟΥ.....	42
Γ2.1 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Λανθάνιο (SACA-La ή La-aminoclay) .....	43
Γ2.2 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Νικέλιο (SACA-Ni ή Ni-aminoclay) .....	44
Γ2.3 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Δημήτριο (SACA-Ce ή Ce-aminoclay) .....	45

<i>Γ2.4 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Ζιρκόνιο/Δημήτριο (SACA-Zr/Ce ή Zr/Ce-aminoclay)</i>	46
<i>Γ2.5 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Λανθάνιο/Δημήτριο (SACA-La/Ce ή La/Ce-aminoclay)</i>	47
<i>Γ2.6 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Νικέλιο/Κοβάλτιο (SACA-Ni/Co ή Ni/Co-aminoclay)</i>	48
<i>Γ3 AEROGEL</i>	49
<i>Γ4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</i>	51
<i>ΜΕΡΟΣ Δ-ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</i>	55
<i>Δ1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ La-AMINOCLAY</i>	55
<i>Δ2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Ni-AMINOCLAY</i>	60
<i>Δ3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Ce-AMINOCLAY</i>	63
<i>Δ4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Zr/Ce-AMINOCLAY</i>	69
<i>Δ5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ La/Ce-AMINOCLAY</i>	73
<i>Δ6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Ni/Co-AMINOCLAY</i>	78
<i>Δ7 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ</i>	82
<i>Δ8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ AEROGEL</i>	84
<i>ΜΕΡΟΣ Ε-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</i>	90
<i>ΜΕΡΟΣ ΣΤ- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</i>	91
<i>ΜΕΡΟΣ Ζ-ΠΕΡΙΛΗΨΗ</i>	96
<i>ΜΕΡΟΣ Ζ-ABSTRACT</i>	97



---

χρησιμοποιούνται διαφόρων ειδών σιλάνια τα οποία έχουν τερματικές αμινομάδες προκειμένου να εξασφαλιστεί η υδατοδιαλυτότητα των υλικών. Ανάλογα με την επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης καθορίζεται ο σχηματισμός του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA)<sup>14</sup>.

**Σκοπός της παρούσας εργασίας** είναι η ελεγχόμενη σύνθεση και η μελέτη τέτοιων οργανοπυριτικών φυλλόμορφων υλικών για διάφορα μεταλλικά και διμεταλλικά κέντρα με την χρήση διαφόρων άμινοσιλανίων (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS) και η περεταίρω επεξεργασία των υλικών, προκειμένου να δημιουργηθούν σπογγώδη συνθετικοί άργιλοι αρκετά μικρότερης πυκνότητας και μεγαλύτερου πορώδους, τα λεγόμενα aerogel<sup>15</sup>.

Το πρώτο μέρος της εργασίας αποτελείται από ένα θεωρητικό κομμάτι στο οποίο ορίζονται και περιγράφονται λεπτομερώς οι φυσικοί άργιλοι, τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων και τα aerogel, καθώς επίσης και μια πληθώρα εφαρμογών τους, ενώ στο δεύτερο μέρος, το πειραματικό, περιγράφονται οι συνθέσεις που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο καθώς επίσης και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια εκτενής ανάλυση της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών που συντέθηκαν μέσω των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν και, τέλος, αναφέρονται οι προοπτικές και οι πιθανές εφαρμογές των υλικών αυτών ανάλογα με τις ιδιότητές τους.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές χαρακτηρισμού: περίθλαση ακτινών-X σκόνης (powder XRD), φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους (UV/VIS), φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (FT-IR), ποροσιμετρία αζώτου (BET Nitrogen) και διαφορική θερμική ανάλυση/τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTA/TGA).

---

***ΜΕΡΟΣ Β-  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ***



## ΜΕΡΟΣ Β- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

### Β1 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ

#### Β1.1 Εισαγωγή

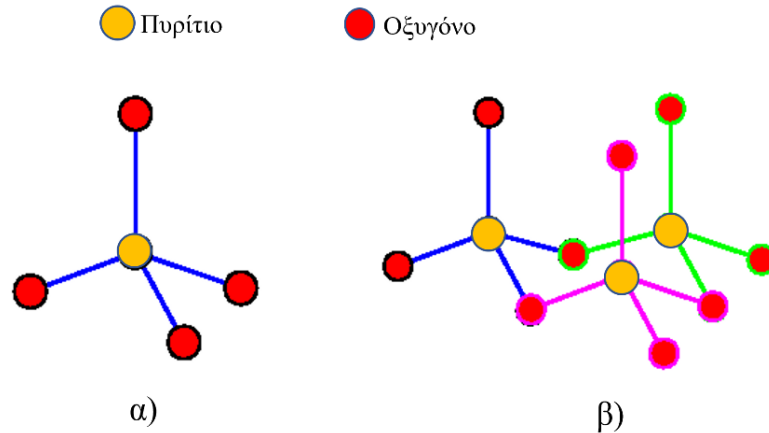
Οι φυλλόμορφοι (-ες) άργιλοι ή πηλοί (clays) είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες<sup>3</sup>. Αναλυτικότερα, οι άργιλοι είναι φυσικά υλικά που αποτελούνται κυρίως από λεπτόκοκκα ορυκτά, τα οποία είναι γενικά εύπλαστα όταν προστεθεί η σωστή ποσότητα νερού, αλλά όταν ξηραίνονται ή θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία σκληραίνουν<sup>16</sup>. Το αργιλώδες χώμα ή άργιλος προέρχεται από τη φθορά πετρωμάτων, κυρίως πυριτιούχων, εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών οξέων και άλλων διαλυτών. Άλλες αιτίες της διάβρωσης είναι η κίνηση του νερού και του αέρα στην ατμόσφαιρα, η διέλευση ενός ποταμού και σε μικρότερη κλίμακα κάποιες γεωλογικές αιτίες που προξένησαν πιέσεις και απότομες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας στα πετρώματα. Την άργιλο τη συναντούμε στην επιφάνεια ή στο υπέδαφος σε μορφή κοιτασμάτων τα οποία διαφέρουν στην ποιότητα, στην καθαρότητα, στη σύνθεση, στο χρώμα και σε πολλές άλλες ιδιότητες οι οποίες εναλλάσσονται διαδοχικά ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοίτασμα. Υπολογισμοί δείχνουν ότι υπάρχουν περίπου  $1 \times 10^{25}$  g αργίλων στη Γη<sup>17</sup>. Η ποσότητα αυτή ίσως φαίνεται μικρή, αν συγκριθεί με την ολική μάζα του πλανήτη που είναι  $6 \times 10^{27}$  g. Οι άργιλοι όμως είναι συγκεντρωμένοι στα εξωτερικά  $2,5 \times 10^{25}$  g, τα οποία αποτελούν τον φλοιό της γης και γι' αυτό το λόγο θεωρείται ως σημαντικό κλάσμα του μοναδικού τμήματος της γης το οποίο μπορούμε να μελετήσουμε άμεσα. Οι άργιλοι αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες της χώρας μας. Σήμερα η Ελλάδα είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός χώρα στον κόσμο μετά τις Η.Π.Α. και τη Ρωσία<sup>18</sup>.

Η χρησιμότητά τους και η χρήση τους είναι ήδη γνωστή εδώ και 2500 χρόνια στην Ευρώπη και την Ασία. Ο Αριστοτέλης αναφέρει ότι θαλάσσιο ύδωρ διυλιζόμενο με πηλό αποβάλλει τη γευστικότητά του και καθίσταται πόσιμο, ενώ η διαδικασία απομάκρυνσης του λίπους από το ακατέργαστο μαλλί, με εμβάπτιση σε υδατικό αιώρημα αργίλου, ήταν γνωστή από τα βιβλικά χρόνια. Σήμερα, χρησιμοποιούνται είτε υπό ακατέργαστη είτε κατεργασμένη μορφή σε πάρα πολλές εφαρμογές<sup>3</sup>.

Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από φύλλα τετραέδρων πυριτίου,  $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$  και οκταέδρων ενός μετάλλου  $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$  με  $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+,3+}$ .

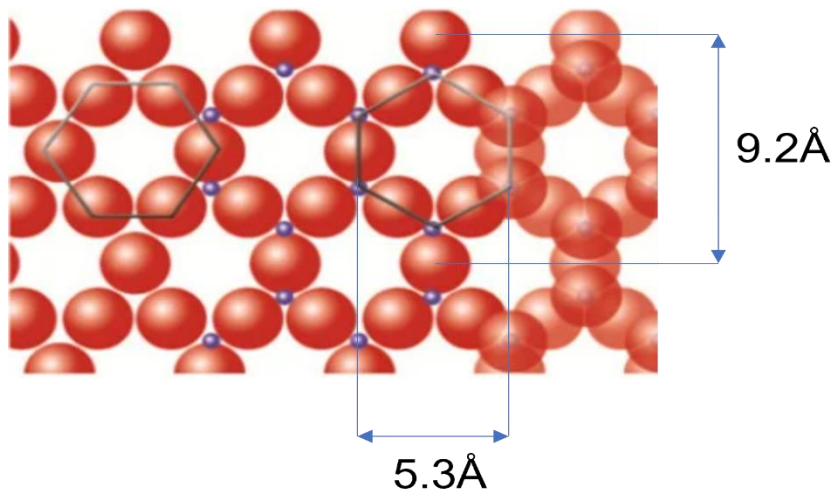
### B1.2 Τετραεδρικό φύλλο<sup>3</sup>

Η κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων απαρτίζεται από ένα τετραεδρικό φύλλο που σχηματίζεται από το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ). Το πυρίτιο (με ατομική ακτίνα  $r = 0.24 \text{ \AA}$ ) βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου, στα άκρα του οποίου βρίσκονται τοποθετημένα τέσσερα άτομα οξυγόνου (με ατομική ακτίνα  $r = 1.4 \text{ \AA}$ ) (Εικόνα B1.1 α). Κάθε τετράεδρο “μοιράζεται” τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα του με τα γειτονικά τετράεδρα, σχηματίζοντας έτσι ένα δισδιάστατο φύλλο (Εικόνα B1.1 β).



Εικόνα B 1.1 α) Τετράεδρο οξειδίου του πυριτίου και β) σχηματισμός του τετραεδρικού φύλλου

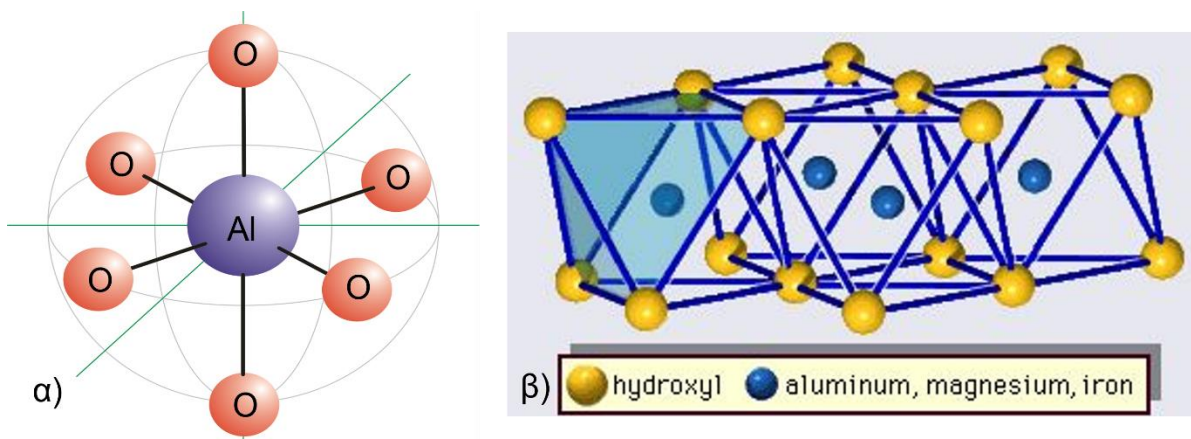
Με τον τρόπο αυτό τα οξυγόνα της βάσης δημιουργούν εξαγωνικούς δακτυλίους με ακτίνα περίπου  $1.4 \text{ \AA}$  (Σχήμα B1.2 α). Το τέταρτο οξυγόνο ή υδροξύλιο ( $-\text{OH}$ ) είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί να συνδέεται ή όχι με το οκταεδρικό φύλλο.



Εικόνα B 1.2 Δισδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δακτυλίων Si-O

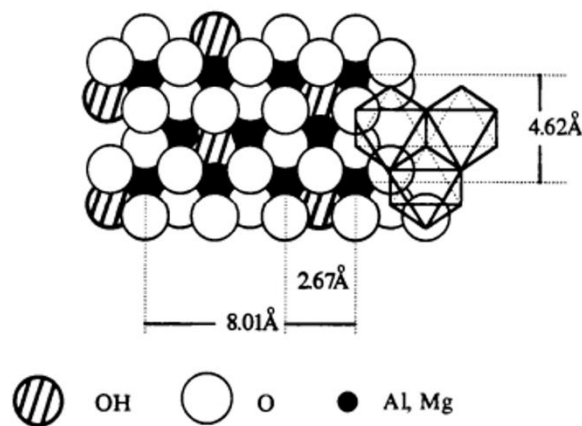
### B1.3 Οκταεδρικό φύλλο<sup>3</sup>

Η δεύτερη δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο. Αυτό αποτελείται από οκτάεδρα κυρίως  $\text{Al}^{3+}$ , αλλά και  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$ , όπου το κεντρικό ιόν περιβάλλεται από έξι ιόντα  $\text{O}^{2-}$  ή  $\text{OH}^-$  (Εικόνα B1.3 α).



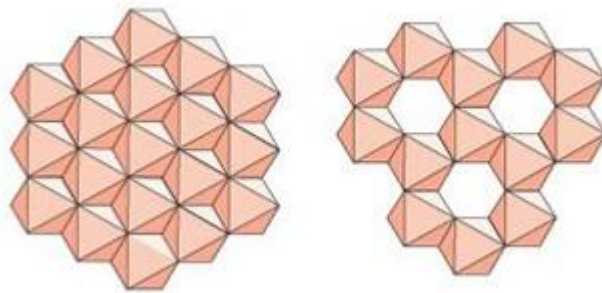
Εικόνα B 1.3: α) Οκτάεδρο οξειδίου του αργιλίου και β) σχηματισμός του οκταεδρικού φύλλου.

Το οκταεδρικό φύλλο προκύπτει από τη σύνδεση των γειτονικών οκταέδρων που μοιράζονται τέσσερα οξυγόνα (Εικόνα B 1.3 β). Τα υπόλοιπα δύο είναι ασύνδετα και βρίσκονται πάνω και κάτω από το φύλλο, με αποτέλεσμα το αρνητικό φορτίο της κάθε οκταεδρικής μονάδας να είναι 2. Στην Εικόνα B1.4 φαίνεται η διδιάστατη απεικόνιση του οκταεδρικού φύλλου.



Εικόνα B 1.4: διδιάστατη απεικόνιση του οκταεδρικού φύλλου.

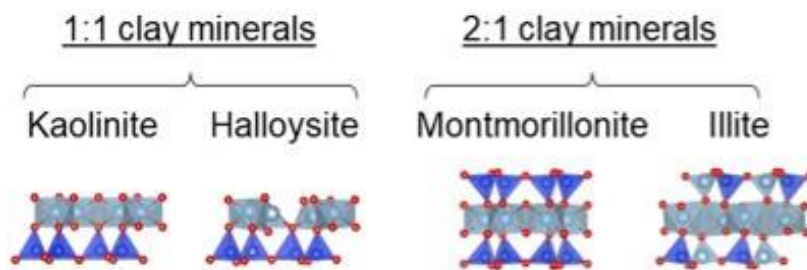
Εάν το μεταλλοκατιόν είναι δισθενές (π.χ.  $\text{Mg}^{2+}$ ), τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες από αυτό. Σε αυτήν την περίπτωση το φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό, αφού προκειμένου να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο θα πρέπει και οι τρεις κατιονικές θέσεις να καλυφθούν στη μισή μοναδιαία κυψελίδα. Εάν τα οκτάεδρα σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα μετάλλων όπως (π.χ.  $\text{Al}^{3+}$ ), τότε μόνο τα 2/3 των κατιονικών θέσεων είναι κατειλημμένες και το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό. Τα δυο αυτά φύλλα παρουσιάζονται στην Εικόνα B 1.5<sup>19</sup>.



**Εικόνα Β 1.5:** Αναπαράσταση της τρι-οκταεδρικής διάταξης (αριστερά) και της διο-οκταεδρικής διάταξης (δεξιά).

#### B1.4 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων<sup>3</sup>

Ο σχηματισμός και η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα οκταεδρικά. Η συμπύκνωση αυτή πραγματοποιείται με αμοιβαία συνεισφορά των ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και οκταεδρικού φύλλου. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται οι λεγόμενοι 1:1 άργιλοι ή αλλιώς TO (T: τετράεδρο O: οκτάεδρο). Είναι επίσης δυνατόν να συνδεθεί και ένα δεύτερο τετραεδρικό φύλλο υπό το υπάρχον οκταεδρικό φύλλο και να σχηματίσει τις λεγόμενες 2:1 αργίλους ή αλλιώς TOT (Εικόνα Β 1.6). Άλλοι τύποι αργίλων είναι οι 2:2 ή οι 2:1:1 άργιλοι.



**Εικόνα Β 1.6:** Είδη φυλλόμορφων αργίλων και η δομή τους.

#### B1.5 Ισόμορφη αντικατάσταση αργίλων<sup>3</sup>

Ως επί των πλείστον, στη δομή των αργίλων πραγματοποιείται αντικατάσταση των οκταεδρικών ή των τετραεδρικών κατιόντων από άλλα κατιόντα, υπό την προϋπόθεση ότι έχουν το κατάλληλο μέγεθος, έτσι ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν στη δομή του αργίλου. Έτσι αρκετά συχνά παρατηρείται μερική αντικατάσταση στο τετραεδρικό φύλλο των  $\text{Si}^{4+}$  από  $\text{Al}^{3+}$  ή στο οκταεδρικό φύλλο των  $\text{Al}^{3+}$  από  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ή  $^{3+}$  και  $\text{Li}^{+}$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ισόμορφη αντικατάσταση και είναι υπεύθυνο για κάποιες από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων. Εφόσον τα αρχικά κατιόντα αντικαθίστανται από άλλα με μικρότερο σθένος, ο αρχικά ουδέτερος άργιλος αποκτά ένα αρνητικό φορτίο, το οποίο μπορεί να εξουδετερωθεί μέσω της προσρόφησης στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου διαφόρων κατιόντων όπως  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Mn}^{2+}$ . Τα κατιόντα αυτά μπορεί να βρίσκονται σε ενυδατωμένη μορφή ή σε σύμπλοκα κατιόντα<sup>20</sup>.

Όταν η ισόμορφη αντικατάσταση συμβεί στο οκταεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο μοιράζεται σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας του φυλλιδίου. Έτσι, το φυλλίδιο έχει ένα ομογενές αρνητικό φορτίο. Αν η ισόμορφη αντικατάσταση συμβεί στο τετραεδρικό φύλλο, τότε το αρνητικό φορτίο είναι εντοπισμένο και βρίσκεται κυρίως στη θέση του κατιόντος μικρότερου σθένους.

### *B1.6 Ιδιότητες αργίλων<sup>21</sup>*

Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων και οι μοναδικές κρυσταλλικές δομές τους προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες στα αργιλικά υλικά. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν: κατιονανταλλακτική ικανότητα, πλαστική συμπεριφορά όταν ενυδατώνονται, καταλυτικές ικανότητες, συμπεριφορά διόγκωσης και χαμηλή διαπερατότητα. Οι ιδιότητες αυτές δίνουν στον άργιλο μεγαλύτερη εφαρμογή σε πολλές βιομηχανίες και διεργασίες. Για να αναγνωριστούν όλα τα χαρακτηριστικά της αργίλου, είναι σημαντική η κατανόηση των ιδιοτήτων τους, ιδιαίτερα η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων που επηρεάζει τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες της αργίλου, καθώς και η απόκτηση πληροφοριών σχετικά με την κρυσταλλική δομή του ορυκτού αργίλου γενικά<sup>16</sup>.

#### ➤ Κατιονανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity)

Η ποσότητα του φορτίου που βρίσκεται στα φύλλα του αργίλου είναι χαρακτηριστική για κάθε είδους αργίλου και ονομάζεται κατιονανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity ή CEC). Εκφράζεται σε meq των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα του φορτίου που βρίσκεται στα φύλλα του αργίλου. Εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα, η CEC οφείλεται και σε σπασμένους δεσμούς στις άκρες των φύλλων καθώς επίσης και στην πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Γενικά, η CEC ενός αργίλου εξαρτάται από τον τύπο του αργίλου, το μέγεθος και το σχήμα του κρυστάλλου, το pH, την θερμοκρασία, τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και επίσης από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της.

#### ➤ Πλαστική συμπεριφορά

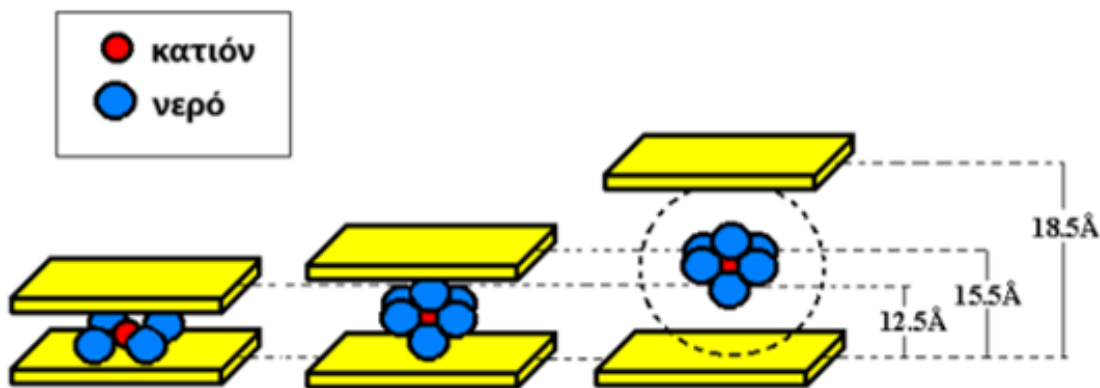
Η καθοριστική μηχανική ιδιότητα του πηλού είναι η πλαστικότητά του όταν είναι υγρός και η ικανότητά του να σκληραίνει όταν στεγνώνει ή ψήνεται. Οι άργιλοι παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα περιεκτικότητας σε νερό εντός του οποίου είναι εξαιρετικά πλαστικοί, από μια ελάχιστη περιεκτικότητα σε νερό (που ονομάζεται όριο πλαστικότητας) όπου η άργιλος είναι αρκετά υγρή για να καλουπωθεί, έως μια μέγιστη περιεκτικότητα σε νερό (που ονομάζεται όριο υγρού) όπου ο καλουπωμένος πηλός είναι αρκετά στεγνός για να κρατήσει το σχήμα του. Για παράδειγμα, το πλαστικό όριο του καολίνη κυμαίνεται από περίπου 36% έως 40% και το όριο υγρού του κυμαίνεται από περίπου 58% έως 72%. Οι υψηλής ποιότητας άργιλοι είναι επίσης σκληροί, όπως μετρούνται από την ποσότητα του μηχανικού έργου που απαιτείται για την διαμόρφωση ενός δείγματος πηλού σε επίπεδο. Η σκληρότητά του αντανακλά επίσης υψηλό βαθμό εσωτερικής συνοχής.

Ο άργιλος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά αργίλου που προσδίδουν την πλαστικότητά του. Τα ορυκτά αργίλου είναι ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά αργιλίου, που αποτελούνται από ιόντα αλουμινίου και πυριτίου συνδεδεμένα σε μικροσκοπικές, λεπτές πλάκες συνδέοντας ιόντα οξυγόνου και υδροξειδίου. Αυτές οι πλάκες είναι σκληρές αλλά εύκαμπτες, και σε ενυδατωμένο άργιλο, προσκολλώνται μεταξύ τους. Τα συσσωματώματα που προκύπτουν δίνουν στον πηλό τη συνοχή που τον καθιστά πλαστικό. Στον καολίνη πηλό, η σύνδεση μεταξύ των πλακών παρέχεται από ένα φιλμ μορίων νερού που συνδέει το υδρογόνο μεταξύ των πλακών. Οι δεσμοί είναι αρκετά αδύναμοι ώστε να επιτρέπουν στις πλάκες να γλιστρούν η μια δίπλα στην άλλη όταν διαμορφώνεται ο άργιλος, αλλά αρκετά ισχυροί ώστε να συγκρατούν τις πλάκες στη θέση τους και να επιτρέπουν στον χυτευμένο άργιλο να διατηρήσει το σχήμα του μετά τη χύτευση. Όταν ο άργιλος στεγνώσει, τα περισσότερα από τα μόρια του νερού αφαιρούνται και οι πλάκες συνδέονται απευθείας μεταξύ τους μέσω δεσμών

υδρογόνου, έτσι ώστε η αποξηραμένη άργιλος να είναι άκαμπτη αλλά εύθραυστη. Αν ο άργιλος υγρανθεί ξανά, θα ξαναποκτήσει πλαστικότητα.

➤ Συμπεριφορά διόγκωσης

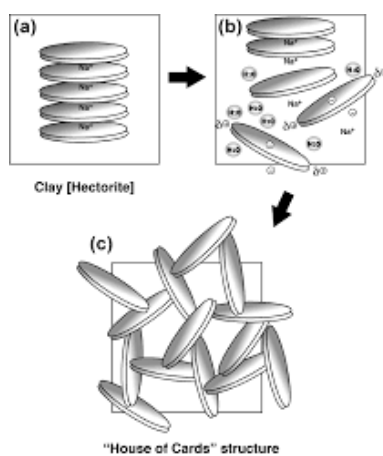
Η διόγκωση ορυκτών αργίλου εξαρτάται από τον τύπο ορυκτού αργίλου, τη συγκέντρωση ηλεκτρολυτών και τη φύση των κατιόντων στο διάλυμα. Ο μηχανισμός διόγκωσης μπορεί να χωριστεί σε μηχανικές και φυσικοχημικές διεργασίες. Μέσω της ταφικής διαγένεσης, αφαιρούνται διογκώσιμα στρώματα στη δομή του ορυκτού αργίλου, έτσι ώστε η διόγκωση μεταξύ και εντός των στρωμάτων των διογκώσιμων ορυκτών αργίλου να αναμένεται να είναι στο ελάχιστο σε παλαιότερα πετρώματα παρά σε νεότερα. Η μηχανική διόγκωση εμφανίζεται ως απόκριση στην ελαστική και εξαρτώμενη από το χρόνο εκφόρτωση τάσης, η οποία μπορεί να προκληθεί από τον άνθρωπο στις εκσκαφές ή από τη φύση σε τεκτονική ανάταση και διάβρωση, επειδή ο άργιλος είναι ελεύθερος να διαστέλλεται στην κατακόρυφη κατεύθυνση αλλά όχι στην οριζόντια κατεύθυνση. Από την άλλη πλευρά, η φυσικοχημική διόγκωση η οποία διέπεται από εγγενές αποτελεσματική τάση επιβάλλει την διαφορά μεγέθους μεταξύ των μεγαλύτερων, μεταξύ των συσσωματωμάτων και των μικρότερων κενών εντός των συσσωματωμάτων μέσα στα ορυκτά του αργίλου και μεταξύ των ίδιων των ορυκτών αργίλου. Όλες εκείνες οι δυνάμεις που υπάρχουν σε ένα σύστημα αργίλων και ηλεκτρολυτών, υπόκειται σε εκφόρτωση μετά την είσοδο νερού στο σύστημα ως απόκριση σε μηχανική αιτία (Taylor & Smith, 1986).



*Εικόνα Β 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου. Σχηματισμός μιας, δύο ή περισσότερων σφαιρών ενυδάτωσης γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν.*

➤ **Θιξοτροπία<sup>22</sup>**

Αν αναμιχθεί κάποια άργιλος με περίσσεια νερού, είναι δυνατόν εφ' όσον το μέγεθος των αργιλικών ορυκτών είναι μικρό, να σχηματισθεί ένα αιώρημα, το οποίο μετά από εύλογο χρονικό διάστημα πήζει, δημιουργώντας ένα πήκτωμα. Το πήκτωμα αυτό δεν ρέει όταν τεθεί υπό κλίση, εάν όμως ανακινηθεί, μετατρέπεται ξανά σε αιώρημα. Η ιδιότητα αυτή, αναστρέψιμη και χρονοεξαρτώμενη, είναι γνωστή ως θιξοτροπία και οφείλεται στο ότι τα αιωρούμενα αργιλικά σωματίδια, σταδιακά, παίρνουν τέτοιες θέσεις, έτσι ώστε τα μόρια του νερού εγκλωβίζονται στα κενά που δημιουργούνται ανάμεσα στ' αργιλικά ορυκτά και δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα (Εικόνα B1.8). Πρόκειται για την ονομαζόμενη δομή "house of cards", όπου τα αργιλικά σωματίδια είναι συνδεδεμένα σ' ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Κάθε δυνατό χτύπημα μπορεί να χαλάσει αυτό το σκελετό και το αιώρημα μπορεί να κινηθεί, πάλι, ελεύθερα. Ο μοντομοριλλονίτης αναπτύσσει θιξοτροπία σε μεγάλο βαθμό.[8]



*Εικόνα B 1.8: Δομή «house of cards»*

➤ **Οξύτητα**

Τα άτομα αργιλίου στο αργιλοπυριτικό πλέγμα των αργίλων είναι πηγή για την εμφάνιση οξύτητας στην επιφάνεια των αργίλων.

➤ **Υδατοπερατότητα**

Δεδομένου του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων των αργιλικών ορυκτών, όπως και της διόγκωσης που δημιουργείται σ' αυτά έπειτα από προσρόφηση νερού, τα στρώματα τα οποία αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά είναι μη υδατοπερατά.

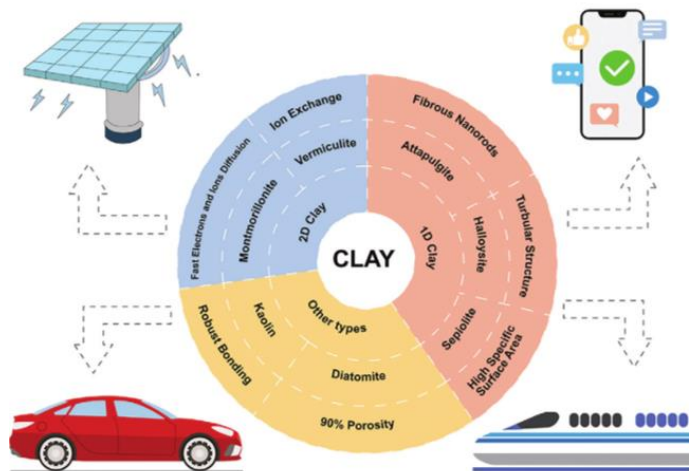
➤ **Διασπορά και θρόμβωση**

Με την προσθήκη ορισμένων ηλεκτρολυτών είναι δυνατό, ένα αιώρημα αργιλικών ορυκτών να διατηρηθεί σε διασπορά, ή να θρομβωθεί και να καθιζήσει ως ίζημα.

### B1.7 Χρήσεις αργίλων<sup>1, 4-7, 23, 24</sup>

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές μη μεταλλικές πρώτες ύλες με τεράστιο πλήθος εφαρμογών. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι:

- Στη βιομηχανία αποβλήτων για τον καθαρισμό του νερού από βιομηχανικούς και οργανικούς ρύπους<sup>23, 25</sup>.
- Στην εδαφολογία για τη διατήρηση της υγρασίας, τη βελτίωση της καλλιέργειας και την τροποποίηση του pH.
- Στη μεταλλουργική βιομηχανία για τη κατασκευή εκμαγείων χύτευσης και πυλών γεωτρήσεων.
- Στη βιομηχανία πετρελαίου για την επεξεργασία ορυκτελαίων, στα διάφορα στάδια διήθησης και ως καταλύτες.
- Στη βιομηχανία κεραμικών ως προσθετικές ενώσεις για την αύξηση της αντοχής και πλαστικότητάς τους και την αλλαγή χρώματος.
- Στην παρασκευή φαρμάκων, καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας<sup>26</sup>.
- Άργιλοι με μεγάλη κατιονανταλλακτική ικανότητα, χρησιμοποιούνται στη διάθεση πυρηνικών αποβλήτων για τη δέσμευση ραδιενεργών ισοτόπων και την πρόληψη της ραδιενεργού μόλυνσης του περιβάλλοντος.
- Στη δημιουργία δομικών υλικών όπως τούβλα και πλακάκια, μαγειρικά σκεύη και στη γλυπτική.
- Στη σαπωνοποιία για την κατακράτηση των φωσφορικών αλάτων, καθώς και για το μαλακτικό τους αποτέλεσμα στο νερό
- Στη λίπανση στύλων, καλωδίων, αγωγών
- Για τη δημιουργία στεγανού και ελαστικού σκυροδέματος
- Ξηραντικά σε συσκευασίες εμπορευμάτων
- Χημικό φίλτράρισμα
- Βιομηχανικές επεξεργασίες όπως π.χ. παραγωγή χαρτιού
- Υποστρώματα για ακινητοποίηση των ενζύμων
- Κατάλυση-φωτοκατάλυση
- Τεχνολογία γραφικών τεχνών, όπως στην παρασκευή βερνικιών και εκτυπωτικών μελανιών
- Συσκευασία τροφίμων
- Κατασκευή αισθητήρων, τροποποιημένων ηλεκτροδίων κ.α.



Εικόνα Β 1.9: Κατηγοριοποίηση και εφαρμογές διάφορων τύπων φυσικών αργίλων<sup>1</sup>.



Πολλές από τις βιολογικές και καταλυτικές εφαρμογές που είναι στο επίκεντρο σήμερα όπως η κατάλυση, ο διαχωρισμός, η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών, η βιοϊατρική και πολλά άλλα απαιτούν αργίλους οι οποίοι έχουν πολλή καλή διασπορά στο νερό. Ο φυσικός άργιλος όπως ο σημηκίτης, ο καολίνης και οι μπεντονίτες έχουν μικρή χρησιμότητα λόγω της κακής τους διασποράς στο νερό. Για τον λόγο αυτό απαιτείται η σύνθεση νέων λειτουργικών αργίλων οι οποίοι θα έχουν μεγάλο βαθμό διασποράς στο νερό και την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με επιθυμητά μόρια ή υποστρώματα.

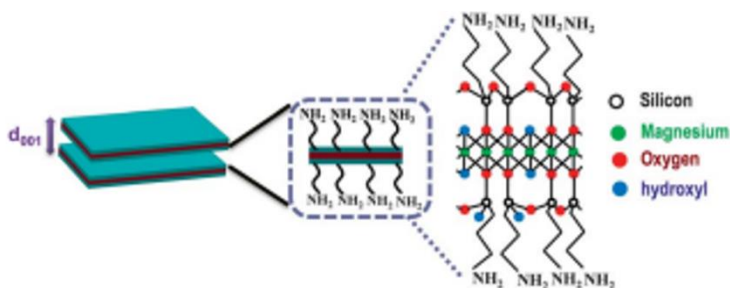
## *B2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΜΙΝΟΑΡΓΙΛΟΥ (SACA)<sup>14</sup>*

Με τον όρο συνθετικό ανάλογο αμινοαργίλου (synthetic aminoclay analogue, SACA) αναφερόμαστε σε νέα οργανοπυριτικά φυλλόμορφα υλικά, τα οποία σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους που προαναφέρθηκαν, παράγονται *in situ* και έχουν την δυνατότητα ανάπτυξης τερματικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων τους. Οι τερματικές αυτές ομάδες αποτελούνται κυρίως από αμινομάδες οι οποίες είναι υδρόφιλες και προσδίδουν καλή διασπορά στο νερό. Πρόκειται για μία αρκετά ελκυστική κατηγορία φυλλόμορφων υλικών με αξιοσημείωτες ιδιότητες και εφαρμογές πέρα από αυτές των φυσικών ή συνθετικών αργίλων. Αυτό που καθιστά ιδιαίτερη τη συγκεκριμένη ομάδα συνθετικών αργίλων είναι το γεγονός ότι μεγάλο εύρος των τερματικών λειτουργικών ομάδων μπορεί να παραχθεί κατά τη διάρκεια της φυλλοποίησης τους με τη χρήση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων. Παρασκευάζονται εύκολα, χρησιμοποιώντας πρόδρομες ενώσεις με βάση το αλκοξειδίο του πυριτίου όπως το 3-αμινο-προπυλο-τριαιθόξυ-πυρίτιο παρουσία ενός άλατος. Η επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης αλκοξειδίου είναι αυτή που καθορίζει το σχηματισμό του συνθετικού αναλόγου αμινοαργίλου. Τα φυλλόμορφα αυτά υλικά έχουν δομή ανάλογη με αυτή των ευρέως διαδεδομένων φυλλόμορφων αργίλων, η οποία προκύπτει ως αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα φύλλα ενός οξειδίου μετάλλου. Τόσο η ευρεία γκάμα των πρόδρομων ενώσεων αλκοξειδίου του πυριτίου, όσο και η χρήση διαφόρων αλάτων τύπου  $M_yCl_x \cdot zH_2O$ , μας δίνει την δυνατότητα παρασκευής φυλλόμορφων υλικών με αρκετά ελεγχόμενη δομή ανοίγοντας νέους ορίζοντες για την χρήση των υλικών αυτών σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές.

### *B2.1 Δομή του συνθετικού αναλόγου αμινοαργίλου*

Η δομή των συνθετικών αναλόγων αμινοαργίλου είναι όμοια με αυτή των 2:1 φυλλόμορφων αργίλων (αλλιώς TOT), δηλαδή ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου  $M(O,OH)_6$  παρεμβάλλεται μεταξύ δύο τετραεδρικών φύλλων πυριτίου  $Si(O,OH)_4$ . Η διαφορά με τους 2:1 αργίλους οφείλεται στο γεγονός ότι εδώ δεν έχουμε αντισταθμιστικά ιόντα ανάμεσα στα φύλλα, με αποτέλεσμα να μπορούμε να προσδώσουμε στους συνθετικούς αυτούς αργίλους οργανόφιλο ή οργανόφοβο χαρακτήρα, καθώς και φορτίο θετικό όπως στην περίπτωση των SACA αλλά και αρνητικό ανάλογα με τις ιδιότητες της πρόδρομης ένωσης που χρησιμοποιούμε. Με αυτόν τον τρόπο, λειτουργικές οργανικές ομάδες συνδέονται ομοιοπολικά με τα τετραεδρικά φύλλα πυριτίου. Στην περίπτωση που οι οργανικές λειτουργικές ομάδες είναι αμινομάδες προκύπτει η ονομασία "aminoclay", η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρον στην επιστημονική κοινότητα. Επειδή όμως ο όρος αυτός δεν είναι δόκιμος, καθώς αναφερόμαστε σε ένα συνθετικό το οποίο είναι ανάλογο του αμινοαργίλου μετονομάσαμε τον όρο "aminoclay" σε "συνθετικό ανάλογο αμινοαργίλου (SACA) για την ορθή σημασία του. Η ύπαρξη

αμινομάδων στη δομή τους τα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικά υλικά σε πολλούς τομείς τους οποίους προαναφέραμε. (Εικόνα Β 2.1)



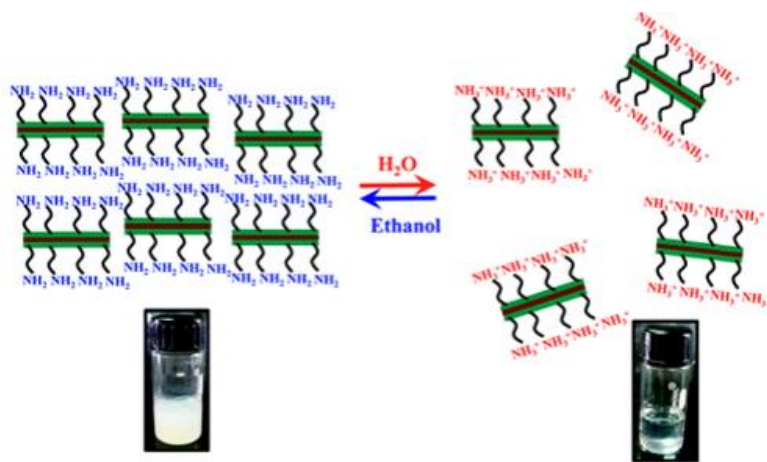
Εικόνα Β 2.1: δομή συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA)

### B2.2 Ιδιότητες του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου

Αρκετές σημαντικές ιδιότητες καθιστούν τη χρήση των νέων αυτών οργανικών-ανόργανων φυλλόμορφων υλικών (SACA) ελκυστική για πλήθος εφαρμογών τα τελευταία χρόνια, αφού<sup>27</sup>:

- έχουν ιδιαίτερα μικρό μέγεθος, της τάξης των νανομέτρων,
- ελάχιστη τοξικότητα (Mg-aminoclay και Ca-aminoclay)<sup>28</sup>
- μεγάλη κατιονανταλλακτική ικανότητα
- καταλυτική ικανότητα<sup>29</sup>
- ικανότητα διόγκωσης, καθώς εύκολα διαλύονται σε υδατικό μέσο,
- μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας,
- ικανότητα σχηματισμού φιλμ<sup>14</sup> και
- προσροφητική ικανότητα
- υδατοδιαλυτότητα.

Η πιο σημαντική ιδιότητα του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου είναι η εύκολη και αναστρέψιμη μεταβολή στην οργάνωση της δομής των φύλλων του σε σχέση με την πολικότητα του διαλύτη<sup>8</sup>. Έτσι, με την προσθήκη πολικού διαλύτη όπως το νερό, οι οργανικές λειτουργικές αμινομάδες (-NH<sub>2</sub>) που είναι συνδεδεμένες ομοιοπολικά στα τετραεδρικά φύλλα του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου, πρωτονιώνονται και σχηματίζονται φορτισμένα θετικά αμινικά άκρα (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Οι πρωτονιωμένες αμινομάδες του προσδίδουν βασική συμπεριφορά κατά τη διασπορά του σε νερό, με τιμές pH=9.6<sup>30</sup>. Το θετικό φορτίο που αποκτούν τα φύλλα του, το καθιστούν ικανό να αντιδράσει με αρνητικά φορτισμένα σωματίδια. Η πρωτονίωση των αμινομάδων συνοδεύεται από αποφυλλοποίηση των στρωμάτων του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου, καθώς και την πλήρη διασπορά του σε νερό, λόγω των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων που φέρουν τις πρωτονιωμένες αμινομάδες. Τα φύλλα που προκύπτουν από την αποφυλλοποίηση έχουν μέγεθος 30-150nm και πάχος μεταξύ 2-4nm, το οποίο διαμορφώνεται ανάλογα με την έκταση της στοίβαξης των στρωμάτων του<sup>31</sup>. Η έκταση της αποφυλλοποίησης ελέγχεται με το pH του διαλύτη. Προσθήκη χαμηλών σε πολικότητα διαλυτών, όπως η αιθανόλη, σε υδατικό διάλυμα που περιέχει αποφυλλοποιημένο συνθετικό ανάλογο αμινοαργίλου, προκαλεί στοίβαξη και πάλι των στρωμάτων του, οδηγώντας στην καθίζησή τους λόγω αποπρωτονίωσης (Εικόνα Β 2.2)



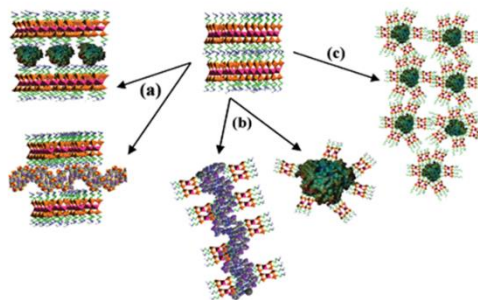
**Εικόνα Β 2.2:** Πάνω: σχηματική αναπαράσταση διάταξης τάξης-αταξίας (order-disorder arrangement) του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου σε αιθανόλη και νερό αντίστοιχα, κάτω: ανάλογες οπτικές εικόνες.

### B2.3 Εφαρμογές του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου μέχρι σήμερα

#### B2.3.1 Βιολογικές εφαρμογές

Σύμφωνα με τους A.J. Patil et al. (2008)<sup>32</sup> οι μοναδικές δομές και οι χημικές ιδιότητες της αμινοαργίλου ανοίγουν δρόμους στην παρεμβολή λειτουργικών φιλοξενούμενων βιομορίων (Εικόνα Β 2.3) και, επομένως, παραγωγής βιο-ανόργανων υβριδίων για βιοαισθητήρες, εφαρμογές βιοκατάλυσης και φαρμακευτικών/βιοϊατρικών συσκευών.

Οι Patil et al. (2005)<sup>33</sup> παρένθεσαν στο Mg-aminoclay μωσφαιρίνη (Mb), αιμοσφαιρίνη (Hb) και γλυκόζη οξειδάση (GOx). Το Mg-aminoclay αποφυλλοποιήθηκε με αραίωση σε νερό και στη συνέχεια παρεμβλήθηκαν αρνητικά φορτισμένα μόρια πρωτεΐνης υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Τα



**Εικόνα Β 2.3:** α) παρεμβολή των φιλοξενούμενων πρωτεϊνών ή DNA με αυτοσυναρμολόγηση αποφυλλοποιημένων αργίλων. β) Περιτύλιξη και ενθλάκωση μεμονωμένων αρνητικά φορτισμένων πρωτεϊνών ή DNA γ) Σύνθεση μερικώς διατεταγμένων υπερδομών βιομορίων με περίβλημα αμινοαργίλου.

αποτελέσματα έδειξαν την επιτυχημένη ενσωμάτωση των βιομορίων στο Mg-aminoclay, την διατήρηση των δευτερογενών δομών των φιλοξενούμενων βιομορίων και την διατήρηση της ενζυματικής δραστηριότητας της GOx στα νανοσωματίδια. Επιπλέον, το GOx στα υβριδικά νανοσωματίδια είχαν καταλυτικές δραστηριότητες μεταξύ των τιμών pH από 3 έως 10 και μέχρι τη θερμοκρασία των 65°C, οι ιδιότητες των οποίων ήταν σημαντικά υψηλότερες από αυτές της αρχικής τους εκδοχής. Το νανοςύνθετο υλικό Mg-AC-Hb έδειξε ακόμη την διατήρηση των δομικών και των λειτουργικών χαρακτηριστικών της Hb που παρεμβαλλόταν στο εσωτερικό τους.

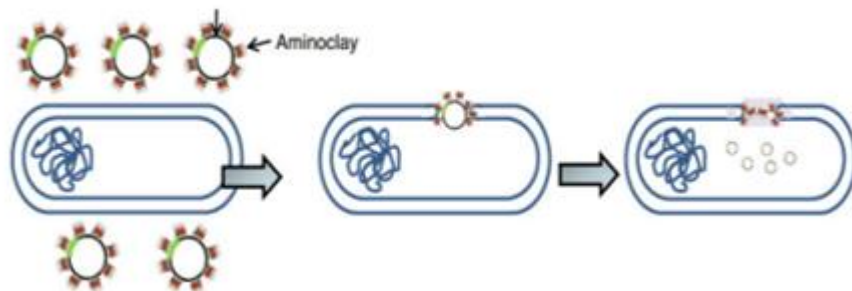
Η μωβ μεμβράνη (Purple Membrane, PM) των αλόφιλων βακτηρίων διαθέτει διάφορες ιδιότητες όπως π.χ. φωτοηλεκτρική, φωτοχρωμική καθώς και φωτοεπαγόμενη μεταφορά πρωτονίων που μπορούν να εφαρμοστούν στην ολογραφία, στην μη γραμμική οπτική και στην οπτική επεξεργασίας πληροφοριών<sup>34-36</sup>. Η αστάθειά τους όμως κάτω από pH στενού εύρους, υγρασία και θερμοκρασία, αλλά και η ευθραυστότητά τους τις περιορίζει σημαντικά και δυσχεραίνει την επεξεργασία τους. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό, οι Bromley et al. (2007)<sup>37</sup> παρασκεύασαν αυτό-οργανωμένα μεσομυελώδη βιονανοσύνθετα από παρένθεση νανοφύλλων Mg-aminoclay στα ενδιάμεσα στρώματα των μεμβρανών των βακτηριακών κυττάρων. Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροφορητική εναπόθεση για την παραγωγή προσανατολισμένων στοιβαγμένων θραυσμάτων PM τα οποία φιλμ εν συνεχεία ξηράθηκαν και διογκώθηκαν εκ νέου παρουσία σταγονιδίων ολιγομερών Mg-AC (ή προϋδρολυμένο αμινοπροπυλτριαθοξυλάνιο για υβρίδια πυριτίου/βακτηριοροδοψίνης (BR) για τη λήψη υβριδικών μεσομυελωδών φιλμ. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι, ανάλογα με τη συνθήκη εναπόθεσης, τα βιο-ανόργανα νανοδοματίδια σχηματίζονταν συνεχώς και ομαλά για να πάχη μεταξύ 5 και 15μm. Τα ληφθέντα μεσομυελώδη βιονανοδοματίδια ήταν περισσότερο ευέλικτα από την αρχική PM.

### *B2.3.2 Μετασχηματισμός γενετικού υλικού*

Ο μετασχηματισμός του DNA της μικροφύκης με χρήση αμινοαργίλου έχει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους, για τους ακόλουθους λόγους:

- (1) την εύκολη παρασκευή αμινοαργίλου με αντίδραση sol-gel σε ένα δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δυνατότητα παραγωγής μεγάλης κλίμακας<sup>9, 38, 39</sup>
- (2) η φιλικότητα προς το περιβάλλον της αμινοαργίλου λόγω της μη τοξικότητας<sup>28, 40</sup>
- (3) η αλληλεπίδραση μεταξύ κατιονικά φορτισμένης αμινοαργίλου και άθικτων κυττάρων μικροφύκης σε μια σύντομη χρονική περίοδος η οποία κάλυπτε τις επιφάνειες των κυττάρων αλλά παρόλα αυτά προστάτευε τη βιωσιμότητά τους<sup>41-43</sup>
- (4) τα μόρια DNA τα οποία ήταν επικαλυμμένα με αμινοαργίλο διατηρήθηκαν από ένζυμα περιορισμού που βρίσκονταν στην επιφάνεια καθώς και στο κυτταρόπλασμα του κυττάρου<sup>44, 45</sup>, βελτιώνοντας περαιτέρω την πρόσβαση του γενετικού υλικού στον πυρήνα.
- (5) οι ιδιότητες της αμινοαργίλου κατά των μικροοργανισμών<sup>30, 46</sup>, μειώνουν της πιθανότητας βακτηριακής μόλυνσης κατά τη διαδικασία μετασχηματισμού.
- (6) παρουσία αμινοαργίλου και με τη βοήθεια του μύλου γάλινων σφαιριδίων, το στάδιο εξαγωγής DNA μπορεί να πραγματοποιηθεί πιο εύκολα για μείωση της σταθερότητας και ταυτόχρονη ενίσχυση της διαπερατότητας των κυτταρικών τοιχωμάτων<sup>47</sup>.

Για τους λόγους αυτούς, οι Choi et al. (2013)<sup>45</sup> χρησιμοποίησαν Mg-aminoclay και Ca-aminoclay για να μετασχηματίσουν το DNA σε βακτήρια *Escherichia coli* (Gram-negative βακτήρια) και βακτήρια *Streptococcus mutans* (Gram-positive βακτήρια) (Εικόνα Β 2.4).

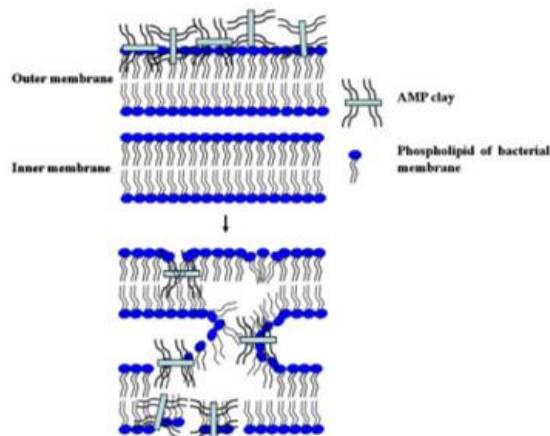


Εικόνα B 2.4: Βακτηριακός μετασχηματισμός μέσω των aminoclay.

Είναι εύκολο να παραχθεί πλασμιδικό DNA επικαλυμμένο με αμινοάργίλο, λόγω της θετικά φορτισμένης επιφάνειας σε pH 2-12<sup>39, 48</sup>. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής ήταν ευφάνταστα καθώς ο μετασχηματισμός με Mg-aminoclay ήταν επιτυχημένος και στα δυο βακτήρια, ενώ η αποτελεσματικότητα μετασχηματισμού με Ca-aminoclay σε *S. mutans* ήταν υψηλότερη από ό,τι στο *E. Coli*. Η αποτελεσματικότητα τους φάνηκε να μειώνεται με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε DNA και την αύξηση του χρόνου εξάπλωσης, ενώ ο μετασχηματισμός του DNA σε άγριου τύπου *S. mutans* αποτυγχάνει λόγω θερμικού σοκ. Το μετασχηματισμένο πλασμιδικό DNA έδειξε να έχει διατηρήσει τη σταθερότητα του έως και 80 γενιές.

### B2.3.3 Αντιβακτηριδιακή δράση

Οι Chandrasekaran et al. (2011)<sup>46</sup> προέβησαν σε ένα αντιμικροβιακό τεστ χρησιμοποιώντας Mg-aminoclay σε βακτήρια *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* καθώς και *Candida albicans*. Συνολικά, το Mg-aminoclay είναι ένα υδρόφιλο υλικό, στο οποίο υπάρχουν πρωτονιωμένες ομάδες (R-NH<sub>2</sub>) που δημιουργούν μια ποικιλία θέσεων σύνδεσης για ανταλλαγή ιόντων εντός του ενδοστρωματικού χώρου, και επίσης παίζει ρόλο ως ομάδα επιφανειών στο έλασμα, το οποίο η ηλεκτροστατική δύναμη προκαλεί το αντιμικροβιακό αποτέλεσμα. Παρατήρησαν επίσης ότι, μέσα σε 1 ώρα, αυξήθηκε η αντιμικροβιακή δράση του Mg-AC και σκότωσε το 95% των βακτηριδίων μέσα σε 2 ώρες. Ο άργιλος στα Gram-positive βακτήρια είναι χαμηλότερη από ό,τι στα Gram-negative βακτήρια και χρειάστηκε 2 ώρες για να σκοτώσουν το 80% του *C. albicans*. Προτάθηκε επίσης, ότι το Mg-aminoclay θα μπορούσε να σκοτώσει μικροβιακούς οργανισμούς μέσω της αποπόλωση της δομής της μεμβράνης και της διαρροής ενδοκυτταρικών ενζύμων (Εικόνα B 2.5). Η αντιμικροβιακή ικανότητα διατήρησε τη σταθερότητα της μετά από 30 ημέρες αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου και στους 4°C.



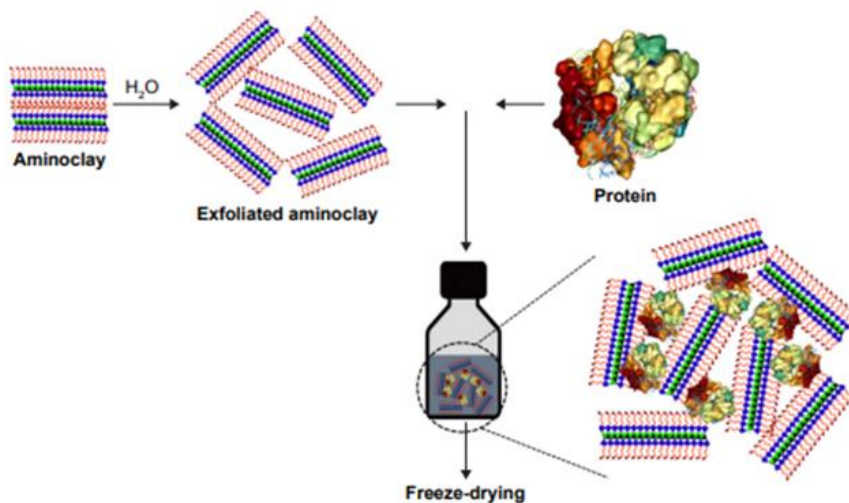
Εικόνα B 2.5: Σπάσιμο της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων από τα aminoclay

#### B2.3.4 Χρωματομετρικοί ανιχνευτές

Οι Lee et al. (2013)<sup>49</sup> ανέπτυξαν έναν χρωματομετρικό ανιχνευτή χρησιμοποιώντας Fe-aminoclay για τον προσδιορισμό της υπεροξειδωτικής δράσης όπως γίνεται με το ένζυμο υπεροξειδάση (peroxidase), χρησιμοποιώντας το ως ανοσοπροσδιορισμό (immunoassay) καρκίνου του πνεύμονα. Με την εμφάνιση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η μετατροπή της 3,3',5,5'-τετραμεθυλβενζιδίνης (TMB) σε μπλε χρώμα απέδειξε την υπεροξειδωτική δράση του Fe-aminoclay. Σε σύγκριση με τα σωματίδια Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και του ενζύμου υπεροξειδάσης (HRP), η οποία προήλθε από άγριο ραπανάκι (horseradish), το Fe-aminoclay εμφάνισε υψηλότερη και σταθερή δραστηριότητα<sup>50</sup>. Το βέλτιστο pH και θερμοκρασία για δραστηριότητα τύπου HRP ήταν 4,0-6,0 και 45<sup>o</sup>C, δραστηριότητα η οποία διατηρήθηκε ακόμη και πάνω από 0,3M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### B2.3.5 φαρμακευτικές εφαρμογές

Λόγω των λειτουργικών αμινομάδων, η αμινοαργίλος έχει δείξει υψηλή υδατοδιαλυτότητα. Αυτή η ιδιότητα ανοίγει έναν δρόμο για τη βελτίωση της συμπεριφοράς διασποράς των κακώς υδατοδιαλυτών μορίων. Οι Yang et al. (2016)<sup>51</sup> εισήγαγαν ένα σύνθετο Mg-aminoclay-λιπιδίου με σκοπό την ενίσχυση της απελευθέρωσης και τη δια στόματος βιοδιαθεσιμότητα της φαινοφιμπράτης (fenofibrate), η οποία παρουσίασε ανεπαρκή διασπορά στο νερό. Η μέθοδος άμεσης ψύξης-ξηράνσης (freeze-drying) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ενός υβριδικού συστήματος αμινοαργίλου-λιπιδίου (ALC) (Εικόνα Β 2.6)<sup>52</sup>. Ένα διάλυμα Mg-aminoclay αναμίχθηκε με ένα διάλυμα λαδιού από krill και φαινοφιμπράτη σε τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη (TBA) για διαφορετικές παραμέτρους. Το διάλυμα του μείγματος στη συνέχεια καταψύχθηκε με γρήγορο ρυθμό ψύξης στους -80<sup>o</sup>C και στη συνέχεια ξηράθηκε. Το ALC πήρε 30 λεπτά για να διαλυθεί πλήρως, ενώ λιγότερο από το 15% του φαρμάκου απελευθερώθηκε από μη επεξεργασμένα δείγματα. Σε σύγκριση με το φάρμακο χωρίς επεξεργασία, το ALC πέτυχε 7 έως 8 φορές καλύτερα στην από τη δια στόματος πρόσληψη σε in vivo φαρμακοκινητική σε αρουραίους.



**Εικόνα Β 2.6:** Δημιουργία σύνθετου aminoclay- πρωτεΐνη μέσω της τεχνικής freeze-drying

Τα aminoclay θα μπορούσαν επίσης να εφαρμοστούν στη θεραπεία του καρκίνου. Η κουρκουμίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως αντικαρκινικός παράγοντας λόγω της αναστολής της επιβίωσης και του πολλαπλασιασμού των καρκινικών κυττάρων καθώς και της επαγόμενης απόπτωσης χωρίς παρενέργειες. Ωστόσο, η χρήση της κουρκουμίνης είναι περιορισμένη σε πρακτικές καταστάσεις, λόγω της χαμηλής της υδατοδιαλυτότητας, της χαμηλής σταθερότητας και της κακής βιοδιαθεσιμότητάς της<sup>53-55</sup>. Για να ξεπεραστούν αυτά προβλήματα, οι Wang et al. (2016)<sup>56</sup> κατασκεύασαν ένα υβρίδιο Mg-aminoclay-κουρκουμίνης (MgAC-Cur) μέσω της απλής μεθόδου sol-gel. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η κουρκουμίνη είχε αντιδράσει με το Mg-aminoclay στην επιφάνεια του αντί να παρεμβάλλεται στον ενδοστρωματικό χώρο. Το MgAC-Cur διασκορπίστηκε αμέσως σε υδατικά μέσα. Σε σύγκριση με την ελεύθερη κουρκουμίνη, η διαλυτότητα του υβριδίου ενισχύθηκε τόσο σε όξινο όσο και σε ουδέτερο περιβάλλον. Εν τω μεταξύ, η σταθερότητά της ενισχύθηκε τόσο σε αλκαλικό όσο και σε ουδέτερο περιβάλλον. Είναι επίσης σημαντικό ότι αυτό το υβριδικό δείγμα έδειξε καλύτερα θεραπευτικά αποτελέσματα κατά των καρκινικών κυττάρων λόγω της βελτιωμένης διαλυτότητάς του και της σταθερότητάς του.

#### *B2.3.6 Επεξεργασία νερού και καθαρισμός αέρα*

Οι αμινοαργίλοι έχουν αναφερθεί για την αποτελεσματικότητά τους στην αφαίρεση βαρέων μετάλλων. Σε αυτή τη διεργασία, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των αμινομάδων του aminoclay και ανιονικού μετάλλου είναι το κλειδί. Οι Lee et al. (2012)<sup>10</sup> χρησιμοποίησαν Mg-aminoclay, Al-aminoclay και Fe-aminoclay για την αφαίρεση του  $F^-$ ,  $NO_3^-$  και  $PO_4^{3-}$ . Τα aminoclay εμφάνισαν υψηλότερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης από ό,τι το gel πυριτίας στο οποίο έχουν προστεθεί αμινομάδες. Η πλήρης απομάκρυνση του  $PO_4^{3-}$  επιτεύχθηκε όταν το Mg-aminoclay έφτασε τα  $1,25 \text{ g L}^{-1}$ , ενώ η αφαίρεση του  $NO_3^-$  περιορίστηκε ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις Mg-aminoclay. Το Fe-aminoclay και το Al-aminoclay απομάκρυναν πλήρως το  $PO_4^{3-}$  όταν έφτασαν τα  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ . Ενώ το Al-aminoclay απομάκρυνε το 75% και το 32% των  $F^-$  και  $NO_3^-$  με τη προσθήκη  $1,25 \text{ g L}^{-1}$ , το Fe-aminoclay αφαίρεσε μόνο το 26% και το 39% του  $F^-$  και  $NO_3^-$ . Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του  $PO_4^{3-}$  από τα aminoclay θα μπορούσε να εξηγηθεί από το υψηλότερο σθένος του αρνητικού φορτίου. Λόγω της υψηλότερης τιμής δυναμικού ζήτα και της υψηλότερης πυκνότητας των πρωτονιωμένων αμινών, τα Al-aminoclay και Fe-aminoclay έδειξαν καλύτερα αποτελέσματα από το Mg-aminoclay στην αφαίρεση ανιόντων. Το Al-aminoclay έδειξε να είναι το καλύτερο στην αφαίρεση του  $F^-$  λόγω της υψηλής πυκνότητας του  $Al^{3+}$  στο κέντρο της αμινοαργίλου.

Οι αμινοαργίλοι δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο ως παράγοντες επεξεργασίας νερού αλλά και για τον καθαρισμό του αέρα. Τα MOF-Mg-aminoclay που αναπτύχθηκαν από τους Chakraborty et al. (2016)<sup>13</sup> έδειξαν υψηλή πρόσληψη  $CO_2$ , καλύτερη από αυτήν του καθαρού MOF, καθώς επίσης τον υπέρτατο διαχωρισμό του  $CO_2$  από μείγματα  $CO_2/N_2$  ή  $CO_2/CH_4$ . Τα σύνθετα υλικά παρουσίασαν επίσης υψηλή καταλυτική δράση στη χημική στερέωση του  $CO_2$  σε κυκλικά ανθρακικά. Στις δοκιμές ανακυκλωσιμότητας, η καταλυτική δραστηριότητα παρέμεινε ακόμη και μετά τον 4ο κύκλο.

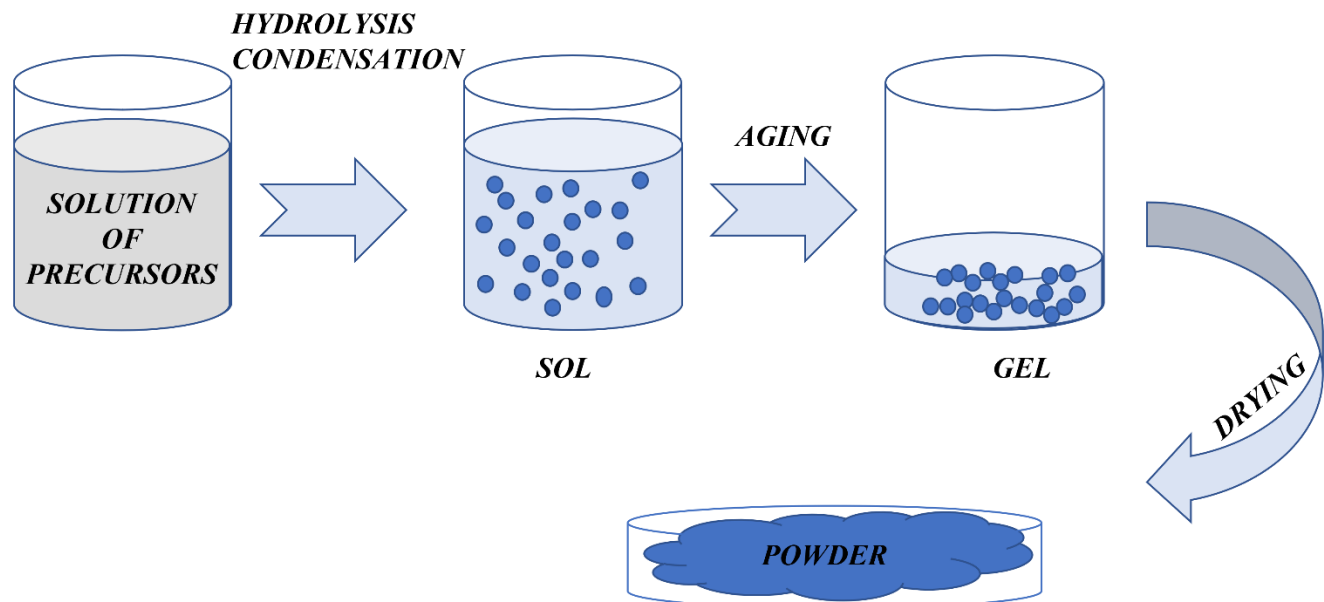
#### B2.4 Μέθοδος πηκτώματος ή μέθοδος διάλυσης-ζελατινοποίησης ή μέθοδος sol-gel

Η διαδικασία παρασκευής των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου όπως αναφέρθηκε παραπάνω, βασίζεται στην χημική μέθοδο sol-gel. Ειδικότερα, η sol-gel επιστήμη αν και είχε ανακαλυφθεί ήδη από το 1846, άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικά για την σύνθεση υάλων και άλλων κεραμικών υλικών με τεράστιες τεχνολογικές εφαρμογές μόλις μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο (1950-1960). Η πορεία της sol-gel χημείας περιλαμβάνει τα εξής στάδια<sup>57</sup>:

α) Την δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος μιας πρόδρομης ένωσης (μονομερές) σε ένα μίγμα οργανικού διαλύτη και νερού (ο οργανικός διαλύτης προστίθεται για την διαλυτότητα της προδρόμου ενώσεως).

β) Την μετατροπή του παραπάνω διαλύματος μονομερούς σε ένα sol με προσθήκη καταλύτη (οξέος ή βάσης) και

γ) Την μετατροπή του sol σε gel (πορώδες ημιστερεό).



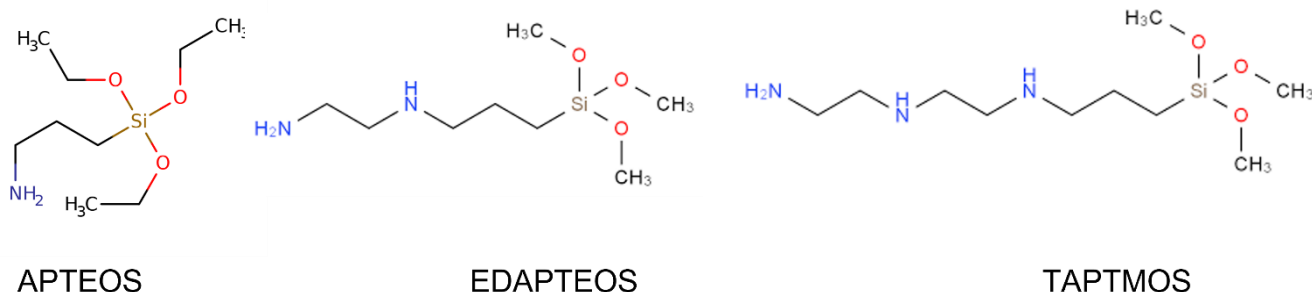
Εικόνα B 2.7: Τεχνολογία sol-gel

Πιο αναλυτικά, ένα ομογενές διάλυμα μονομερούς (συνήθως αλκοξείδιο ενός μετάλλου) παρουσία ενός καταλύτη (HCl ή NaOH) ολιγομερίζεται δημιουργώντας ένα διαφανές κολλοειδές διάλυμα (sol), στο οποίο το μέγεθος των σωματιδίων δεν ξεπερνά το 1nm. Τα εν λόγω σωματίδια εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους και του ομώνυμου φορτίου που φέρουν (θετικό ή αρνητικό ανάλογα της φύσης του καταλύτη που χρησιμοποιείται) αιωρούνται στο διάλυμα χωρίς να κατακρημνίζονται λόγω βαρυτικών δυνάμεων. Στην συνέχεια, ακολουθεί αύξηση του μεγέθους των ολιγομερών προς μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία λόγω βαρυτικών δυνάμεων κροκιδώνονται και ενώνονται μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα προκύπτει ένα θαμπό ημιστερεό υψηλού ιξώδους και πορώδους (gel) το οποίο εκτείνεται σε όλο τον όγκο του διαλύτη. Το gel περιέχει στερεά σωματίδια διαστάσεων του 1μm καθώς επίσης και διαλύτη εγκλωβισμένο εντός των πόρων του. Το gel στη συνέχεια θερμαίνεται προς σχηματισμό ενός στερεού υλικού. Η θέρμανση αυτή εξυπηρετεί διάφορους σκοπούς όπως απομάκρυνση του διαλύτη, αποσύνθεση ανιόντων όπως αλκοξείδια ή ανθρακικά προς σχηματισμό οξειδίων, επιτρέπει



αναδιάταξη της δομής του στερεού και επιτρέπει την κρυστάλλωση του στερεού. Ανάλογα με την επεξεργασία που υφίσταται το gel είναι δυνατό να δώσει νέα υλικά όπως λεπτά υμένα, ίνες, κεραμικά, υάλους κ.α.

Η μέθοδος sol-gel κατά τη διαδικασία παρασκευής των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις παραδείγματος χάριν το 3-αμινο-προπυλο-τριαθοξείδιο του πυριτίου (APTEOS), το (Τρι-μεθοξυ-σιλילו)-προπυλο-εθυλενοδιαμίνη (EDAPTEOS) και το 3-[2-(2-αμινο-αιθυλαμινο)-αιθυλαμινο]προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου (TAPTMOS) τα οποία ενεργοποιούνται παρουσία  $H_2O$  (Εικόνα Β 2.8).



*Εικόνα Β 2.8: Πρόδρομες ενώσεις για την παρασκευή των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου.*

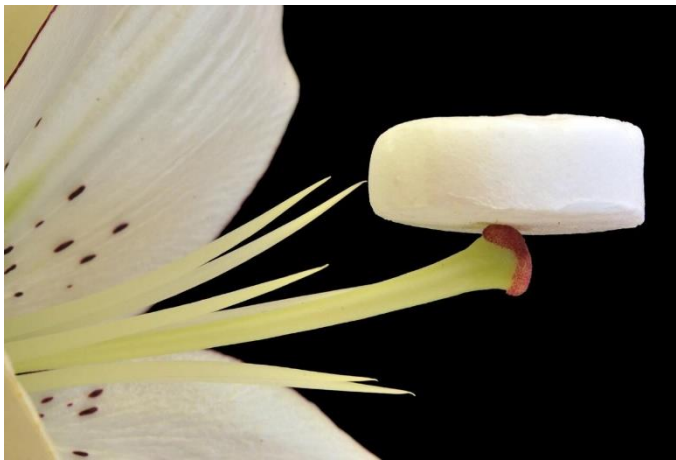
Ανάλογα με την επιλογή των πρόδρομων ενώσεων, μπορούμε να συνθέσουμε οργανοπυριτικά υλικά τα οποία έχουν αλυσίδες διαφορετικών λειτουργικών οργανικών ομάδων.[36] Το  $H_2O$  προέρχεται από τα αντιδραστήρια τα οποία περιέχουν το μέταλλο που θα εισαχθεί στο οκταεδρικό φύλλο των φυλλόμορφων αυτών υλικών όπως το  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , με το οποίο παρήχθησαν τα Mg-aminoclay. Τα  $6H_2O$  βοηθούν στην ελεγχόμενη και προσεκτική υδρόλυση κατά την sol πορεία. Σταδιακά όλο και περισσότερα τετράεδρα συνδέονται προς σχηματισμό  $SiO_2$ , ή αλλιώς τη δημιουργία ολιγομερών σωματιδίων (sol). Έτσι, τελικά σχηματίζεται ένα δίκτυο αλκοξειδίων του πυριτίου ενωμένα με δεσμούς Si-O-Si που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της συμύκνωσης. Αμέσως μετά το σχηματισμό των ολιγομερών στο διάλυμα, φαινόμενα αύξησης του μεγέθους αυτών αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα και δημιουργείται ένα πορώδες ημιστερεό (gel). Το άσπρο χρώμα που παρατηρείται στα Mg-aminoclay οφείλεται στην αντίδραση του  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  με το APTEOS και συγκεκριμένα με τα αλκοξείδια του πυριτίου όπου προκύπτουν  $MgO_2$ ,  $SiO_2$  τα οποία μοιράζονται από κοινού οξυγόνα<sup>30</sup>.

## B3 AEROGEL

Το aerogel είναι ένα συνθετικό πορώδες υπερέλαφρο υλικό που προέρχεται από ένα πήκτωμα (gel), στο οποίο το υγρό συστατικό έχει αντικατασταθεί με ένα αέριο χωρίς σημαντική κατάρρευση της δομής του gel. Το αποτέλεσμα είναι ένα στερεό με εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα και εξαιρετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Υπάρχουν διάφορα ψευδώνυμα για αυτά τα υλικά, όπως συμπαγής καπνός, και συμπαγές σύννεφο<sup>58</sup> (Εικόνα Β 3.1)

Τα aerogel δημιουργήθηκαν για πρώτη φορά από τον Samuel Stephens Kistler το 1931, ως αποτέλεσμα ενός στοιχήματος με τον Charles Learned για το πως θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το υγρό στα "gel" με αέριο χωρίς να προκληθεί συρρίκνωση<sup>59</sup>.

Τα aerogel παράγονται με εξαγωγή του υγρού συστατικού ενός gel μέσω υπερκρίσιμης ξήρανσης (supercritical drying) ή μέσω της μεθόδου freeze-drying . Αυτό επιτρέπει στο υγρό να στεγνώσει αργά



Εικόνα Β 3.1: Η μορφή ενός aerogel

χωρίς να προκαλέσει την κατάρρευση της στερεάς δομής του στο πήκτωμα λόγω τριχοειδούς δράσης, όπως θα συνέβαινε με τη συμβατική εξάτμιση. Τα πρώτα aerogel παρήχθησαν από πυριτικά gel. Το μεταγενέστερο έργο του Kistler περιλάμβανε aerogel με βάση την αλούμινα, τη χρωμία και το διοξείδιο του κασσιτέρου<sup>60</sup>. Τα aerogel άνθρακα αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά στα τέλη της δεκαετίας του 1980<sup>61</sup>.

### B3.1 Η δομή των aerogel

Ο σχηματισμός aerogel, γενικά, περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια<sup>62</sup>:

A) τον σχηματισμό ενός υγρού πηκτώματος (wet gel)

B) η ξήρανση του wet gel για να σχηματιστούν τα aerogel.

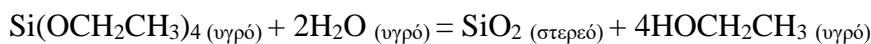
Αρχικά, τα wet gel κατασκευάζονταν από την υδατική συμπύκνωση πυριτικού νατρίου ή κάποιου παρόμοιου υλικού. Ενώ αυτή η διαδικασία λειτούργησε καλά, η αντίδραση αυτή σχημάτιζε άλατα μέσα στο gel που έπρεπε να αφαιρεθούν με πολλές επαναλαμβανόμενες πλύσεις (μακρά, επίπονη διαδικασία).

Η συντριπτική πλειονότητα των aerogel πυριτίου που διατίθενται σήμερα, παρασκευάζονται μέσω του κολλοειδούς-πηκτώματος (sol-gel) πολυμερισμό, μέθοδος σύνθεσης κατά την οποία μονομερή (απλά

μόρια) αντιδρούν με άλλα μονομερή για να σχηματίσουν ένα κolloειδές διάλυμα ή μια ουσία που αποτελείται από συνδεδεμένα, διασταυρωμένα μακρομόρια με εναποθέσεις υγρού διαλύματος μεταξύ τους. Όταν το υλικό θερμαίνεται, φτάνει σε μια κρίσιμη θερμοκρασία όπου το υγρό εξατμίζεται και το συνδεδεμένο, διασταυρωμένο μακρομόριο μένει πίσω. Το αποτέλεσμα του πολυμερισμού και της κρίσιμης θέρμανσης είναι η δημιουργία ενός υλικού που έχει πορώδη ισχυρή δομή, το οποίο κατατάσσεται στην κατηγορία των aerogel. Οι παραλλαγές στη σύνθεση μπορούν να αλλάξουν την επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων των aerogel. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των πόρων τόσο πιο ευαίσθητο είναι το aerogel στην θραύση.

Ως πρόδρομες ενώσεις για την σύνθεση των aerogel χρησιμοποιούνται τα αλκοξείδια του πυριτίου. Τα πιο κοινά από αυτά είναι ο ορθοπυριτικός τετραμεθυλεστέρας (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) και ο ορθοπυριτικός τετρααιθυλεστέρας (TEOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ). Ωστόσο, πολλά άλλα αλκοξείδια, που περιέχουν διάφορες οργανικές λειτουργικές ομάδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδώσουν διαφορετικές ιδιότητες στο gel. Η χημεία sol-gel με βάση τα αλκοξείδια, αποτρέπει τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων αλατιού και επιτρέπει πολύ μεγαλύτερο βαθμό ελέγχου του τελικού προϊόντος.

Η χημική εξίσωση για το σχηματισμό πυριτικών aerogel (Εικόνα B 3.2) από το TEOS είναι:



Η παραπάνω αντίδραση τυπικά λαμβάνει χώρα σε αιθανόλη, με την τελική πυκνότητα του aerogel να εξαρτάται από τη συγκέντρωση των μονομερών αλκοξειδίου του πυριτίου στο διάλυμα. Η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί δύο mol νερού ανά mol TEOS. Στην πράξη αυτή η ποσότητα νερού οδηγεί σε ατελή αντίδραση και σε αδύναμα, θολά aerogel. Επομένως, χρησιμοποιείται υψηλότερη αναλογία νερού από αυτή που απαιτείται από την εξίσωση.



*Εικόνα B 3.2: silica aerogel*

### B3.2 Ιδιότητες των aerogel

Παρά το όνομα, τα aerogel είναι στερεά, άκαμπτα και ξηρά υλικά που δεν μοιάζουν με gel στις φυσικές τους ιδιότητες: το όνομα προέρχεται από το γεγονός ότι κατασκευάζονται από gel. Το απαλό πάτημα ενός aerogel συνήθως δεν αφήνει ούτε ένα μικρό σημάδι. Πιέζοντας πιο σταθερά θα αφήσει μια μόνιμη παραμόρφωση. Το εξαιρετικά σταθερό πάτημα θα προκαλέσει καταστροφική βλάβη στην αραιή δομή, προκαλώντας τη θραύση της σαν γυαλί (μια ιδιότητα γνωστή ως ευθρυπτότητα), αν και οι πιο σύγχρονες παραλλαγές δεν παρατηρείται αυτό. Παρά το γεγονός ότι είναι επιρρεπή σε θραύση, είναι πολύ ισχυρά δομικά. Οι εντυπωσιακές φέρουσες ικανότητές του οφείλονται στην δενδριτική οικοδομή, σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη εξαιρετικά πορώδη δομή, με πόρους λίγο κάτω από τα 100 nm. Το μέσο μέγεθος και η πυκνότητα των πόρων μπορούν να ελεγχθούν κατά τη διαδικασία κατασκευής<sup>15</sup>.

Τα aerogel είναι υλικά που αποτελούνται κατά 99,8% από αέρα. Έχουν ένα πορώδες συμπαγές δίκτυο που περιέχει θύλακες αέρα, με τους θύλακες αέρα να καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος του χώρου μέσα στο υλικό. Η έλλειψη στερεού υλικού επιτρέπει στα aerogel να έχουν ένα σημαντικό μικρό βάρος.

Τα aerogel είναι καλοί θερμομονωτές επειδή σχεδόν ακυρώνουν δύο από τις τρεις μεθόδους μεταφοράς θερμότητας - αγωγιμότητα (αποτελούνται κυρίως από μονωτικό αέριο) και μεταφορά (η μικροδομή εμποδίζει την καθαρή κίνηση του αερίου). Είναι καλοί μονωτές επειδή αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από αέρια, τα οποία είναι πολύ κακοί αγωγοί θερμότητας. (Τα aerogel πυριτίου είναι ένας ιδιαίτερα καλός μονωτήρας επειδή το πυρίτιο είναι επίσης κακός αγωγός της θερμότητας· από την άλλη πλευρά, ένα aerogel από μέταλλο ή άνθρακα θα ήταν λιγότερο αποτελεσματική.) Είναι καλοί αναστολείς μεταφοράς, επειδή ο αέρας δεν μπορεί να κυκλοφορήσει μέσα από το πλέγμα. Τα aerogel είναι φτωχοί μονωτές ακτινοβολίας επειδή η υπέρυθη ακτινοβολία (η οποία μεταφέρει θερμότητα) περνά μέσα από αυτά<sup>62</sup>.

Τα aerogel από μόνα τους είναι υδρόφιλα και όταν απορροφούν υγρασία συνήθως υφίστανται μια δομική αλλαγή, όπως συστολή, και φθείρονται, αλλά η αποικοδόμησή τους μπορεί να αποφευχθεί καθιστώντας τα υδρόφοβα, μέσω μιας χημικής επεξεργασίας. Τα aerogel με υδρόφοβο εσωτερικό είναι λιγότερο επιρρεπή στην αποικοδόμηση από τα aerogel με μόνο ένα εξωτερικό υδρόφοβο στρώμα, ειδικά εάν μια ρωγμή διεισδύσει στην επιφάνεια<sup>15</sup>.

Τα aerogel μπορεί να έχουν θερμική αγωγιμότητα μικρότερη από αυτή του αερίου που περιέχουν<sup>63</sup>. Αυτό προκαλείται από το φαινόμενο Knudsen, κατά το οποίο μειώνεται η θερμική αγωγιμότητα στα αέρια όταν το μέγεθος της κοιλότητας που περικλείει το αέριο γίνεται συγκρίσιμο με τη μέση ελεύθερη διαδρομή. Ουσιαστικά, η κοιλότητα περιορίζει την κίνηση των σωματιδίων αερίου, μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητα εκτός από την εξάλειψη της μεταφοράς. Για παράδειγμα, η θερμική αγωγιμότητα του αέρα είναι περίπου  $25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  στο STP και σε ένα μεγάλο δοχείο, αλλά μειώνεται σε περίπου  $5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  σε έναν πόρο με διάμετρο  $30 \text{ nm}$ <sup>64</sup>.

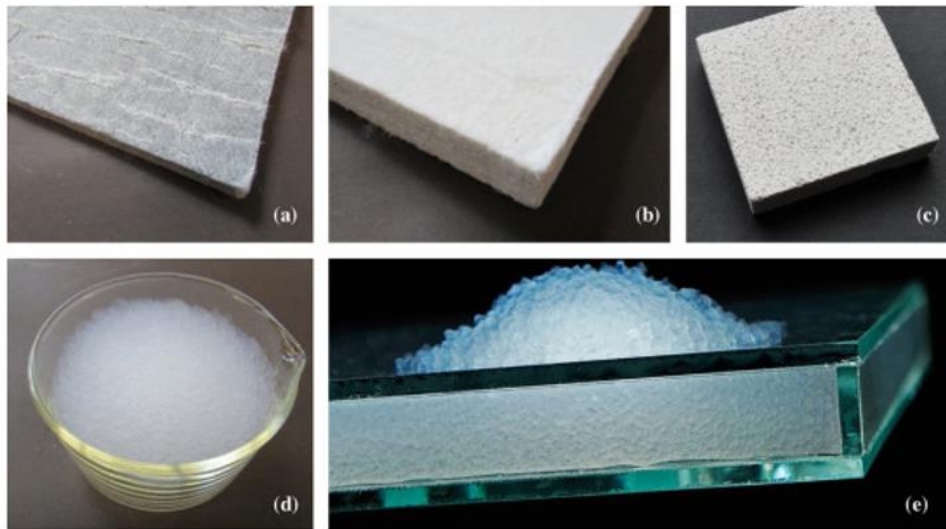
### B3.3 Εφαρμογές των aerogel

Τα aerogel χρησιμοποιούνται για ποικίλες εφαρμογές λόγω των σημαντικών τους ιδιοτήτων.

#### B3.3.1 Θερμικοί μονωτές

Λόγω της πολύ καλής τους θερμικής μόνωσης, έχουν παραχθεί μονωτικές πλάκες ενισχυμένες με ίνες aerogel πυριτίας. Το πάχος μόνωσης μπορεί να μειωθεί κατά περίπου 50% σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά. Αυτό καθιστά τις σανίδες aerogel πυριτίας κατάλληλες για τη μετασκευή ιστορικών κτιρίων ή για την εφαρμογή σε πυκνές περιοχές πόλεων (Εικόνα Β 3.3)<sup>65, 66</sup>. Ως θερμικοί μονωτές έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης από το Ναυτικό των ΗΠΑ στα εσώρουχα ως παθητική θερμική

προστασία για δύτες, από τη NASA για τη θερμομόνωση των διαστημικών στολών αλλά και του οχήματος Mars rovers<sup>15</sup>.

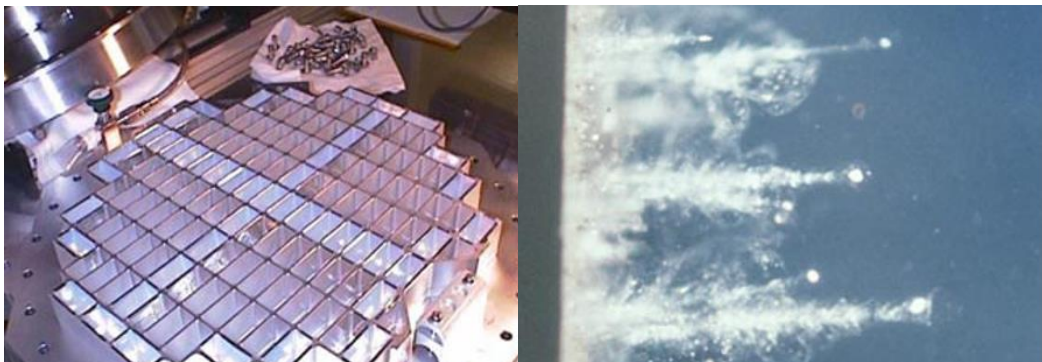


**Εικόνα Β 3.3:** Διαφορετικά διαθέσιμα στο εμπόριο υλικά aerogel. (a) Κουβέρτα Spaceloft, (b) Πλακέτα Heck AERO, (c) Render Fixit 222, (d) Κόκκος Cabot και (e) στοιχείο OKAGEL με κόκκους aerogel από την OKALUX.

Στην αποπάγωση (de-icing) αεροσκαφών, μια νέα πρόταση είναι η χρήση aerogel νανοσωλήνων άνθρακα. Ένα λεπτό νήμα περιστρέφεται σε ένα «κουβάρι» για να δημιουργηθεί μια μεμβράνη πάχους 10micron. Η ποσότητα του υλικού που απαιτείται για την κάλυψη των φτερών ενός jumbo jet ζυγίζει 80 γραμμάρια (2,8 oz). Οι θερμοαντήρες aerogel θα μπορούσαν να μένουν συνεχώς αναμμένοι σε χαμηλή ισχύ, για να αποφευχθεί ο σχηματισμός πάγου<sup>67</sup>.

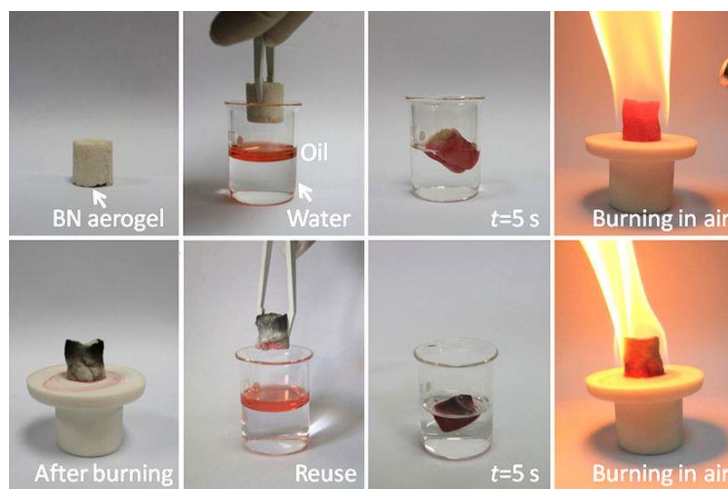
#### B3.3.2 καθαρισμός του νερού και του αέρα μέσω προσρόφησης

Μια ακόμα χρήση τους είναι για τον καθαρισμό διαρροών, λόγω της καλής προσροφητικότητάς τους. Τα aerogel πυριτίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διήθηση αφού έχουν μεγάλη επιφάνεια, πορώδες και είναι υπερυδρόφοβοι. Μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία των λυμάτων<sup>58</sup>. Τα aerogel πυριτίας έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύλληψη της κοσμικής σκόνης, γνωστής ως διαστημική σκόνη. Η NASA χρησιμοποίησε aerogel για να παγιδεύει σωματίδια διαστημικής σκόνης στο διαστημόπλοιο Stardust (Εικόνα Β 3.4)<sup>68</sup>. Αυτοί οι συλλέκτες σκόνης από aerogel έχουν πολύ χαμηλή μάζα. Τα σωματίδια εξατμίζονται κατά την πρόσκρουση με στερεά και περνούν μέσα από αέρια, αλλά μπορούν να παγιδευτούν σε aerogel.



**Εικόνα Β 3.4:** Αριστερά: κυψέλες aerogel για συλλογή διαστημικής σκόνης στο διαστημόπλοιο Stardust. Δεξιά: διαδρομή διαστημικής σκόνης στο aerogel.

Τα aerogel μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό του πετρελαίου από το νερό<sup>58</sup> (Εικόνα Β 3.5)<sup>69</sup>, τα οποία θα μπορούσαν για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση πετρελαιοκηλίδων. Τα aerogel, τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απολύμανση του νερού, σκοτώνοντας βακτήρια<sup>70</sup>.



Εικόνα Β 3.5: Προσρόφηση λαδιού από boron nitride aerogel

### B3.3.3 Εφαρμογές στην φαρμακευτική

Τα aerogel μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα χορήγησης φαρμάκων λόγω της βιοσυμβατότητάς τους<sup>71</sup>. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας και της πορώδους δομής του, τα φάρμακα μπορούν να προσροφηθούν από υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub>. Ο ρυθμός απελευθέρωσης των φαρμάκων μπορεί να προσαρμοστεί μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του aerogel.

## B4 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

### B4.1 Περίθλαση Ακτίνων-X σκόνης (XRD)<sup>72</sup>

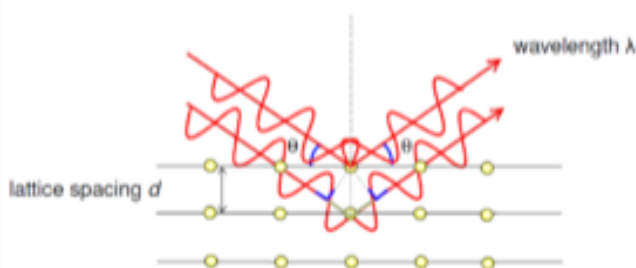
Η περίθλαση σκόνης ακτίνων-X (XRD) είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση της φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες σε μονάδες διαστάσεων της μονάδας κυψελίδας. Το αναλυόμενο υλικό κονιορτοποιείται, ομογενοποιείται και προσδιορίζεται η σύνθεση του.

Ο Max von Laue, το 1912, ανακάλυψε ότι οι κρυσταλλικές ουσίες δρουν ως τρισδιάστατα πλέγματα περίθλασης για μήκη κύματος της τάξεως των ακτίνων-X παρόμοια με την απόσταση των επιπέδων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η περίθλαση ακτίνων-X είναι πλέον μια κοινή τεχνική για τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών και της ατομικής απόστασης.

Η περίθλαση ακτίνων-X βασίζεται στην ενισχυτική συμβολή μονοχρωματικών ακτίνων-X και κρυσταλλικού δείγματος. Αυτές οι ακτίνες-X παράγονται από έναν καθοδικό σωλήνα ακτίνων, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, συγκεντρώνονται και κατευθύνονται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση των προσπίπτων ακτίνων με το δείγμα παράγει ενισχυτική συμβολή (και μια περίθλαση ακτίνας) όταν οι συνθήκες ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

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

Αυτός ο νόμος συσχετίζει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση του πλέγματος σε ένα κρυσταλλικό δείγμα, όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα B 4.1. Αυτές οι διαθλώμενες ακτίνες-X στη συνέχεια ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και μετρούνται. Με τη σάρωση του δείγματος σε ένα εύρος 2θ γωνιών, ανιχνεύονται όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης του πλέγματος λόγω του τυχαίου προσανατολισμού του κονιορτοποιημένου υλικού. Η μετατροπή των κορυφών περίθλασης σε d-αποστάσεις επιτρέπει την αναγνώριση του ορυκτού επειδή κάθε ορυκτό έχει ένα σύνολο μοναδικών διαστημάτων d. Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται με σύγκριση των διαστημάτων d με τυπικά πρότυπα αναφοράς.



Εικόνα B 4.1: Πρόσπτωση των ακτίνων -X στον κρύσταλλο

Όλες οι μέθοδοι περίθλασης βασίζονται στη δημιουργία ακτίνων-X σε σωλήνα ακτίνων-X. Αυτές οι ακτίνες κατευθύνονται στο δείγμα και συλλέγονται οι διαθλώμενες. Βασικό συστατικό όλων των περιθλάσεων είναι η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της περιθλώμενης ακτίνας.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων-X αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία: ένα σωλήνα ακτίνων-X, μια θήκη δείγματος και έναν ανιχνευτή ακτίνων-X.

Οι ακτίνες-X παράγονται σε έναν καθοδικό σωλήνα με θέρμανση ενός σύρματος για την παραγωγή ηλεκτρονίων, επιταχύνοντας τα ηλεκτρόνια προς έναν στόχο μέσω της εφαρμογής τάσης και βομβαρδίζοντας το υλικό-στόχο με ηλεκτρόνια. Όταν τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια για να απομακρύνουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού κελύφους του υλικού-στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων-X. Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από διάφορα συστατικά, τα πιο

κοινά είναι τα  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$ . Το  $K_{\alpha}$  αποτελείται, εν μέρει, από  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$ . Το  $K_{\alpha 1}$  έχει ελαφρώς μικρότερο μήκος κύματος και διπλάσια ένταση από το  $K_{\alpha 2}$ . Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού-στόχου (Cu, Fe, Mo, Cr). Το φιλτράρισμα, με φύλλα ή κρυσταλλικά μονοχρωμόμετρα, απαιτείται για την παραγωγή μονοχρωματικών ακτίνων-X που χρησιμοποιούνται στη διάθλαση. Τα  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$ , εν τέλει, είναι αρκετά κοντά σε μήκος κύματος. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ένας σταθμισμένος μέσος όρος των δύο. Ο χαλκός είναι το πιο κοινό υλικό-στόχος για μονοκρυσταλλική περίθλαση, με ακτινοβολία  $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5418\text{\AA}$ . Αυτές οι ακτίνες-X συγκεντρώνονται και κατευθύνονται προς το δείγμα. Καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται, καταγράφεται η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων-X. Όταν η γεωμετρία των προσπίπτων ακτίνων-X που φτάνουν στο δείγμα ικανοποιεί την εξίσωση Bragg, δημιουργείται ενισχυτική συμβολή και εμφανίζεται μια κορύφωση στην ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται αυτό το σήμα ακτίνων-X και μετατρέπει το σήμα σε ρυθμό μέτρησης ο οποίος στη συνέχεια εξάγεται σε μια συσκευή όπως εκτυπωτή ή οθόνη υπολογιστή.

#### B4.2 Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (FT-IR)<sup>73</sup>

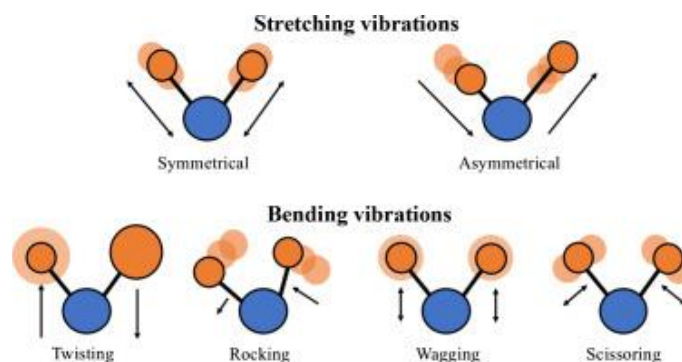
Ένα μόριο απορροφά IR ακτινοβολία όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μιας μετάβασης του μορίου μεταξύ δύο δονητικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Για να συμβεί απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο πρέπει να υπάρξει αλλαγή στη διπολική ροπή που χαρακτηρίζει ένα συγκεκριμένο τρόπο δόνησης, δηλαδή το μόριο πρέπει να περιέχει ένα δίπολο το οποίο να δονείται με συχνότητα ίση με τη συχνότητα του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η μόνιμη διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_0 = exr$$

όπου  $e$  το φορτίο και  $r$  η απόσταση που χωρίζει τα θετικά από τα αρνητικά φορτία. Το ποσό της IR ακτινοβολίας που απορροφάται κατά τη διάρκεια μιας δόνησης καθώς και η ένταση της ταινίας στο φάσμα εξαρτάται από την πιθανότητα της δονητικής μετάβασης η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την αλλαγή της διπολικής ροπής (μεταβατική διπολική ροπή) που συμβαίνει κατά την μετάβαση. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα,  $\lambda = 0.75\text{--}1000\ \mu\text{m}$ . Υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο ( $\lambda = 0.75\text{--}2.5\ \mu\text{m}$ ), τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο ( $\lambda = 2.5\text{--}25\ \mu\text{m}$ ) και το άπω υπέρυθρο ( $\lambda = 25\text{--}1000\ \mu\text{m}$ ). Η μονάδα που χρησιμοποιείται κυρίως στα φάσματα υπέρυθρου είναι ο κυματάρθμος  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), ο οποίος ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος σε εκατοστά του μέτρου.

Οι κυριότερες διεγέρσεις δόνησης – παραμόρφωσης συμβαίνουν στη μέση υπέρυθρη περιοχή μεταξύ  $4000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ . Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες αλλά αλλάζουν συνεχώς ως αποτέλεσμα των διαφόρων δονητικών και περιστροφικών κινήσεων που εκτελεί ένα μόριο. Βέβαια, όσα περισσότερα άτομα περιλαμβάνει ένα μόριο τόσες περισσότερες δονήσεις θα πραγματοποιεί. Για παράδειγμα ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα, θα πραγματοποιεί  $3N\text{--}6$  δονήσεις ενώ ένα γραμμικό  $3N\text{--}5$ . Οι δονήσεις που εκτελεί ένα μόριο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: σε δονήσεις τάσης (stretching) και σε δονήσεις κάμψης (bending). Χαρακτηριστικό των δονήσεων τάσης είναι η μεταβολή της αποστάσεως μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους και μπορεί να είναι δύο ειδών, συμμετρική και ασύμμετρη. Οι δονήσεις κάμψης από την άλλη χαρακτηρίζονται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging) και συστρεφόμενη (twisting) (Εικόνα Β 4.2).





Εικόνα Β 4.2: Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών

Το βασικότερο στοιχείο σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR είναι το συμβολόμετρο, που πρώτος σχεδίασε ο Michelson το 1891, πάνω στο οποίο στηρίζεται η αρχή λειτουργίας του. Καθώς η πολυχρωματική υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει στην προς εξέταση ουσία, ένα ποσοστό των φωτονίων απορροφώνται από τα μόρια αυτής. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε συχνότητες  $\nu_\delta$  οι οποίες είναι οι συχνότητες δόνησης των δεσμών και οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε ουσία. Στα φάσματα υπέρυθρου κάθε συχνότητα δόνησης  $\nu_\delta$  ισούται με τη διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Η υπέρυθη φασματοσκοπία μελετά αυτές τις ενεργειακές διαφορές, οι οποίες εκφράζουν τη διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου της ουσίας. Κάθε κορυφή του υπέρυθρου φάσματος αντιστοιχεί σε μία κανονική μορφή δόνησης του συγκεκριμένου χημικού είδους. Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης ο οποίος προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή του εξεταζόμενου χημικού είδους, είναι ενεργός δόνηση (Coates 2000, Young 1994). Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε το φάσμα υπέρυθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο  $H_2O$  και το  $CO_2$  του χώρου του φωτόμετρου. Το σοβαρότερο ωστόσο μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου και κυρίως του συμβολόμετρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής FTIR είναι:

- Η ικανότητα μέτρησης ασθενών σημάτων γνωστό και ως πλεονέκτημα Jaquinot (Jaquinot advantage), επειδή τα όργανα μετασχηματισμού Fourier αποτελούνται από λίγα μόνο οπτικά στοιχεία και καμία σχισμή δεν εξασθενίζει την ακτινοβολία. Κατά συνέπεια, η ισχύς της ακτινοβολίας η οποία φθάνει στον ανιχνευτή, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή των οργάνων που αναλύουν την ακτινοβολία και συνεπώς ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι επίσης μεγαλύτερος.
- Η εξαιρετικά υψηλή διακριτική τους ισχύς και η επαναληψιμότητα ως προς το μήκος κύματος, τα οποία καθιστούν δυνατή την ανάλυση πολύπλοκων φασμάτων όπου θα ήταν δύσκολος ο προσδιορισμός των μεμονωμένων φασματικών χαρακτηριστικών λόγω της πυκνότητας των γραμμών και των φασματικών επικαλύψεων.
- Η συλλογή δεδομένων για ολόκληρο το φάσμα πραγματοποιείται σε ένα δευτερόλεπτο ή και λιγότερο, λόγω του ότι η πληροφορία που βρίσκεται στην ακτινοβολία φθάνει συγχρόνως στον ανιχνευτή.

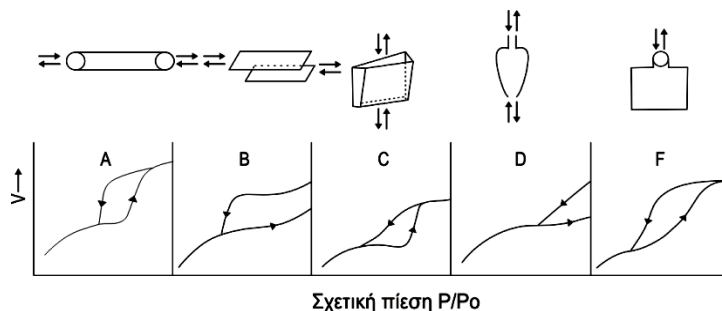
### B4.3 Ποροσιμετρία αζώτου (BET Nitrogen)

Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (προσροφούν) πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals (20–50kJ/mole), ονομάζεται φυσική προσρόφηση, ενώ όταν δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί (200–400kJ/mole) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό κι επομένως εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερη ποσότητα προσροφούμενου δεσμεύεται σε αυτή. Σαν επιφάνεια νοείται όχι τόσο η εξωτερική όσο η εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο >50nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50nm) και μικροπόροι (με διάμετρο <2nm). Η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού, περιλαμβάνει μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το 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 αυτή 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. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης. Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων (Σχήμα Β 4.3). Η φυσική εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές  $P/P_0$  από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



**Εικόνα Β 4.3:** Η γεωμετρική μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης της ισόθερμου προσρόφησης – εκρόφησης.

Η φυσική προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμφανίζεται σε οποιοσδήποτε περιβαλλοντικές συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας) αλλά είναι μετρήσιμο μόνο σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Κατά συνέπεια τα πειράματα μετρήσεων επιφάνειας και μεγέθους πόρων εκτελούνται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K σε ατμοσφαιρική πίεση). Η αρχή της μεθόδου μέτρησης έχει να κάνει με τη διαδοχική εισαγωγή στο δείγμα γνωστών ποσών αερίου αζώτου, σε θερμοκρασία 77K. Το πορώδες στερεό προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στη πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του υλικού δεν αυξάνει. Το προσροφούμενο ποσό αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσεως ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού.

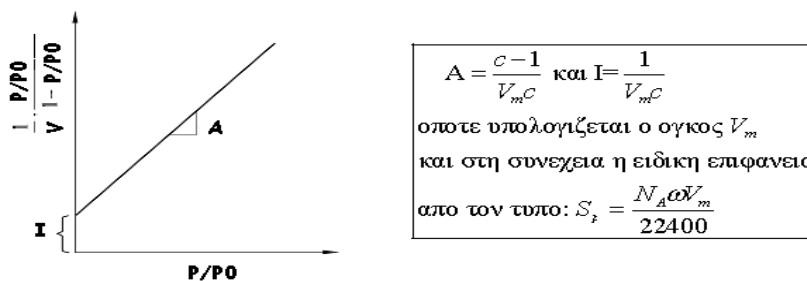
Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που οδηγούν στον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια) των υλικών και των πόρων των στερεών.

### Μέθοδος BET

Η μέθοδος των *Brunauer, Emmett και Teller (BET)* είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η θεωρία αυτή είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, 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<sup>1</sup>, προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, P<sub>0</sub> = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V<sub>m</sub> = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c = σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται κάνοντας τη γραφική παράσταση (Σχήμα Β 4.4) με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στο Σχήμα Β 4.4β η ειδική επιφάνεια.



**Εικόνα Β 4.4:** (α) ένα παράδειγμα ισόθερμου BET, (β) μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας, όπου N<sub>A</sub> ο αριθμός Avogadro και ω η έκταση επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

<sup>1</sup> Εξίσωση Langmuir:  $\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$

## Μέθοδος BJH

Από το φαινόμενο της υστέρησης 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, με βάση τη μέθοδο των Barret, Joyner και Halenda (BJH). Οι μακροπόροι προσδιορίζονται με ποροσιμετρία Hg και οι μεσοπόροι με ποροσιμετρία N<sub>2</sub>. Στη ποροσιμετρία N<sub>2</sub> από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισόθερμου.

### *B4.4 Φασματοσκοπία ορατού/υπεριώδους (UV/VIS)<sup>74</sup>*

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultraviolet, UV) και ορατού (Visible, Vis) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Η φασματοσκοπία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας, διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής  $b$  cm. Συνήθως, η συγκέντρωση  $c$  ενός αναλυτή που απορροφά συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

όπου  $A$  είναι η απορρόφηση,  $T$  η διαπερατότητα,  $\epsilon$  σταθερά,  $b$  το μήκος της διαδρομής που διανύει η ακτινοβολία στην κυψελίδα και  $C$  συγκέντρωση του διαλύματος. Οι όροι  $P_0$  και  $P$  αναφέρονται στην ισχύ της ακτινοβολίας μετά τη διέλευσή της από την κυψελίδα που περιέχει τον διαλύτη και τον αναλυτή, αντίστοιχα. Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου του Beer.

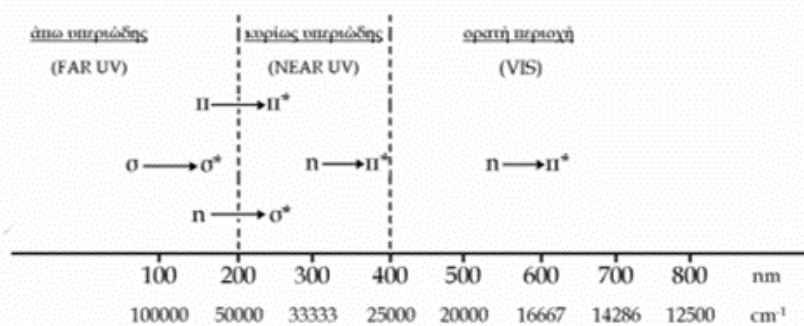
Αν και ο νόμος των Lambert-Beer εφαρμόζεται για μονοχρωματική ακτινοβολία, στην πράξη κάτι τέτοιο δεν επιτυγχάνεται και ο ανιχνευτής παρέχει μια λεπτή δέσμη (band) από μήκη κύματος γύρω από το επιθυμητό. Για το λόγο αυτό το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, που θα επιλεγεί για να γίνει η μέτρηση, θα πρέπει να βρίσκεται σε περιοχή μήκους κύματος, όπου η απορρόφηση του φωτός δεν μεταβάλλεται ραγδαία.

Έτσι επιλέγουμε για μέτρηση το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο οριζόντιο τμήμα του μέγιστου του φάσματος απορροφήσεως και όχι λίγο πριν ή λίγο μετά. Οι ανιχνευτές μεταβαλλόμενου μήκους κύματος χρησιμοποιούν λυχνία δευτερίου (ή βολφραμίου για την ορατή περιοχή) και μπορούν να λειτουργούν σε περιοχή από 190 έως 700nm, πλεονεκτούν έναντι των ανιχνευτών σταθερού μήκους κύματος γιατί έχουν αυξημένη ευαισθησία αφού για τη μέτρηση μπορεί να επιλεγεί ανάλογα με την ουσία το βέλτιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, αυτό δηλαδή στο οποίο ο μοριακός συντελεστής απορροφήσεως της ουσίας παίρνει την μέγιστη τιμή του. Μία περιοχή μηκών κύματος όπου πολλές ενώσεις έχουν υψηλές τιμές μοριακού συντελεστή απορροφήσεως είναι από 190 έως 230nm.

Για παράδειγμα οι αρωματικές ενώσεις παρουσιάζουν 10 έως 50 φορές ισχυρότερη απορρόφηση στα 214nm και στα 229nm από ότι στα 254nm. Ένα άλλο πλεονέκτημα των ανιχνευτών μεταβλητού μήκους κύματος είναι ότι επιτρέπουν τον προσδιορισμό της κάθε κορυφής του χρωματογραφήματος σε διαφορετικό μήκος κύματος. Τέλος, σταματώντας τη ροή της κινητής φάσης τη στιγμή που κάποια ουσία βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα του ανιχνευτή, μπορούμε να πάρουμε το πλήρες φάσμα (UV-Vis) της ουσίας για λόγους ταυτοποίησης.

Ο ανιχνευτής UV-Vis είναι ευαίσθητος στην περιοχή 1-6 έως  $10^{-10}$  g/mL για αρκετές ενώσεις. Παρουσιάζει γραμμικότητα και δεν επηρεάζεται το σήμα του γενικά από αλλαγές ροής ή πίεσης. Για τη χρήση βαθμωτής έκλυσης πρέπει να προσεχθεί τυχόν απορρόφηση από την κινητή φάση. Όταν ο ανιχνευτής λειτουργεί σε πολύ ευαίσθητη περιοχή, για την ανίχνευση ουσιών στα αναλυτικά όρια, είναι ευαίσθητο σε μεταβολές της θερμοκρασίας, της ροής, της πίεσης ή της σύστασης της κινητής φάσης.

Με τον ανιχνευτή σειράς φωτοδιοδίων (photodiodearray) διέρχεται πολυχρωματική ακτινοβολία από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η προκύπτουσα ακτινοβολία διαθλάται και στη συνέχεια προσπίπτει σε σειρά φωτοδίοδων. Καθεμιά από το οποίο όπως είπα έχει τιμή διαφορετική δεσμοί με μικρό εύρος μήκος κύματος. Όλη η σειρά των δίοδων «σαρώνεται» πολλές φορές το δευτερόλεπτο από έναν μικροεπεξεργαστή και το προκύπτον φάσμα προβάλλεται σε οθόνη και ταυτόχρονα αποθηκεύεται στη μνήμη ηλεκτρονικού υπολογιστή για μετέπειτα εκτύπωση σε καταγραφικό. Ο υπολογιστής επιτρέπει την ταυτοποίηση της ουσίας συγκρίνοντας το φάσμα της με τα φάσματα που διαθέτει σε ειδικά αρχεία-βιβλιοθήκη. Η ανίχνευση μπορεί να γίνει σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος ταυτόχρονα, ενώ η καθαρότητα μιας χρωματογραφικής κορυφής, δηλαδή το κατά πόσον πρόκειται για μια ουσία ή όχι, μπορεί να ελεγχθεί από τους λόγους των απορροφήσεων σε επιλεγμένα μήκη κύματος (π.χ. 254 nm και 280nm).



Εικόνα Β 4.5: τύποι μεταβάσεων και το μήκος κύματός τους

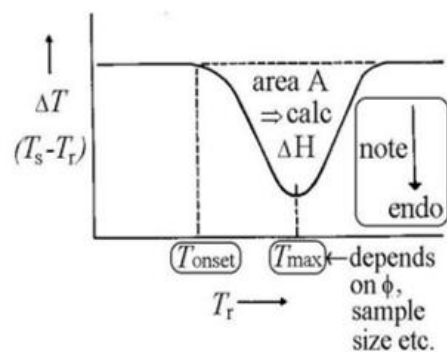
Η φασματοσκοπία UV/Vis χρησιμοποιείται συνήθως στην αναλυτική χημεία για τον ποσοτικό προσδιορισμό διαφορετικών αναλυτών, όπως ιόντα μετάλλων μετάπτωσης, εξαιρετικά συζευγμένες οργανικές ενώσεις και βιολογικά μακρομόρια. Η φασματοσκοπική ανάλυση πραγματοποιείται συνήθως σε διαλύματα, αλλά μπορούν επίσης να μελετηθούν στερεά και αέρια.

- Τα διαλύματα ιόντων μετάλλων μεταπτώσεως μπορούν να είναι χρωματισμένα (δηλαδή, να απορροφούν το ορατό φως) επειδή τα ηλεκτρόνια d εντός των ατόμων μετάλλου μπορούν να διεγερθούν από τη μια ηλεκτρονική κατάσταση στην άλλη. Το χρώμα των διαλυμάτων μεταλλικών ιόντων επηρεάζεται έντονα από την παρουσία άλλων ειδών, όπως ορισμένα ανιόντα ή συνδέτες. Για παράδειγμα, το χρώμα ενός αραιού διαλύματος θεικού χαλκού είναι πολύ ανοιχτό μπλε. Η προσθήκη αμμωνίας εντείνει το χρώμα και αλλάζει το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{max}$ ).
- Οι οργανικές ενώσεις, ειδικά εκείνες με υψηλό βαθμό σύζευξης, απορροφούν επίσης το φως στην υπεριώδη ακτινοβολία ή τις ορατές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι διαλύτες για αυτούς τους προσδιορισμούς είναι συχνά νερό για υδατοδιαλυτές ενώσεις ή

αιθανόλη για οργανοδιαλυτές ενώσεις. Η πολικότητα του διαλύτη και το pH μπορεί να επηρεάσουν το φάσμα απορρόφησης μιας οργανικής ένωσης.

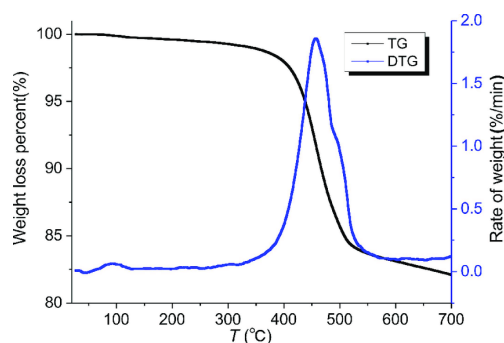
#### B4.4 Διαφορική θερμική ανάλυση/τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTA/TGA)<sup>75</sup>.

Η τεχνική διαφορικής θερμικής ανάλυσης καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Το υλικό αναφοράς είναι μια ουσία που δεν υφίσταται μεταβολές στις θερμοκρασίες υπό μελέτη ενώ το υλικό το οποίο θέλουμε να χαρακτηρίσουμε μπορεί να υποστεί διάφορες μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή φυσικές διεργασίες ή χημικές μεταβολές στην περιοχή αυτή. Οι μεταβολές αυτές μπορεί να είναι τήξη, κρυστάλλωση, οξείδωση κ.α. Η γραφική παράσταση από την οποία καλούμαστε να βγάλουμε συμπεράσματα είναι η διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) μεταξύ της θερμοκρασίας του υπό μελέτη υλικού ( $T_s$ ) και της θερμοκρασίας του υλικού αναφοράς ( $T_r$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος. Η θερμοκρασία αυξάνει γραμμικά με το χρόνο και με βήμα το οποίο μπορούμε να επιλέγουμε εμείς (Εικόνα B 4.5).



Εικόνα B 4.6: Τυπική καμπύλη DTA

Η τεχνική θερμοσταθμικής ανάλυσης καταγράφει τη μεταβολή βάρους (TG) που συμβαίνει στα υλικά κατά τη θέρμανση ή ψύξη τους. Οι καμπύλες TG δίνουν πληροφορίες για την αλλαγή βάρους σχετιζόμενη με θερμικά γεγονότα, την σύσταση των υλικών, την πορεία και την κινητική της αφυδάτωσης ή διάσπασης των υλικών και καταλυτικές ή οξειδωτικές αντιδράσεις (Εικόνα B 4.6).



Εικόνα B 4.7: Τυπική TGA καμπύλη

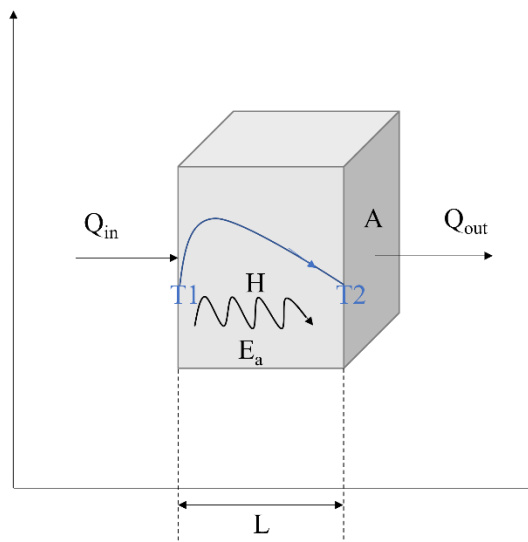
#### B 4.5 Ανάλυση Θερμικής Αγωγιμότητας<sup>76</sup>

Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η μεταφορά ενέργειας που οφείλεται σε τυχαία μοριακή κίνηση σε μια βαθμίδα θερμοκρασίας. Η Θερμική αγωγιμότητα μετριέται με τον "συντελεστή αγωγιμότητας" ο οποίος διαφέρει από σώμα σε σώμα. Ανάλογα με την ευκολία της διάδοσης της θερμότητας τα σώματα (υλικά) διακρίνονται σε ευθερμαγωγά, ή καλοί αγωγοί θερμότητας, (όπως π.χ. τα μέταλλα) και σε δυσθερμαγωγά, ή κακοί αγωγοί θερμότητας, ή κατ' επέκταση θερμομονωτικά, (όπως π.χ. το ξύλο, ο αμίαντος, τα υγρά και τα αέρια).

Σύμφωνα με το νόμο αγωγής θερμότητας ο ρυθμός μετάδοσης θερμότητας ή αλλιώς ροή θερμότητας υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

όπου η  $k$  θερμική αγωγιμότητα,  $A$  το εμβαδό της διατομής δια μέσω της οποίας έχουμε αγωγή, και  $\frac{\Delta T}{\Delta x}$  η μεταβολή της θερμοκρασίας σε απόσταση  $\Delta x$  κατά τη φορά αγωγής (Εικόνα Β 4.8).



Εικόνα Β 4.8: Σχηματική αναπαράσταση ροής θερμότητας

---

***ΜΕΡΟΣ Γ-  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ***



## ΜΕΡΟΣ Γ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

### Γ1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται τα χημικά αντιδραστήρια, οι διαλύτες και τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, καθώς επίσης και ο χημικός τους τύπος και η εταιρία προέλευσής τους.

#### Γ1.1 Αντιδραστήρια

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Υδροξείδιο του Νατρίου (Sodium Hydroxide)	NaOH	For analysis	Merck (106498)
APTEOS 3-αμινο-προπυλο-τριαιθοξείδιο του πυριτίου (3- Aminopropyl)triethoxysilane	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si	99%	Aldrich (440140)
EDAPTEOS (Τρι-μεθοξυ-σιλιλο)-προπυλο- εθυλενοδιαμίνη N-[3- (Trimethoxysilyl)propyl]ethy lenediamine	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	97%	Aldrich (104884)
TAPTMOS 3-[2-(2-αμινο-αιθυλαμινο)- αιθυλαμινο]-προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου 3-[2-(2- Aminoethylamino)ethylamin o]propyl-trimethoxysilane)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	Technical grade	Aldrich (413348)
Τριχλωριούχο Δημήτριο (Cerium chloride heptahydrate)	CeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	99.9%	Aldrich (228931)
Διχλωριούχο Νικέλιο (Nickel chloride hexahydrate)	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	For analysis	Merck (106717)
Διχλωριούχο Ζιρκονύλιο (Zirconyl chloride octahydrate)	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	98%	Aldrich (224316)
Διχλωριούχο Κοβάλτιο (Cobalt chloride hexahydrate)	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	98%	Alfa Aesar (A16346)
Νιτρικό Λανθάνιο (Lanthanum nitrate hexahydrate)	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	For analysis	Merck (105326)

#### Γ1.2 Διαλύτες

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Αιθανόλη (Ethanol)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Absolute for Analysis	Merck

Απεσταγμένο Νερό (Distilled Water)	H <sub>2</sub> O	-	-
---------------------------------------	------------------	---	---

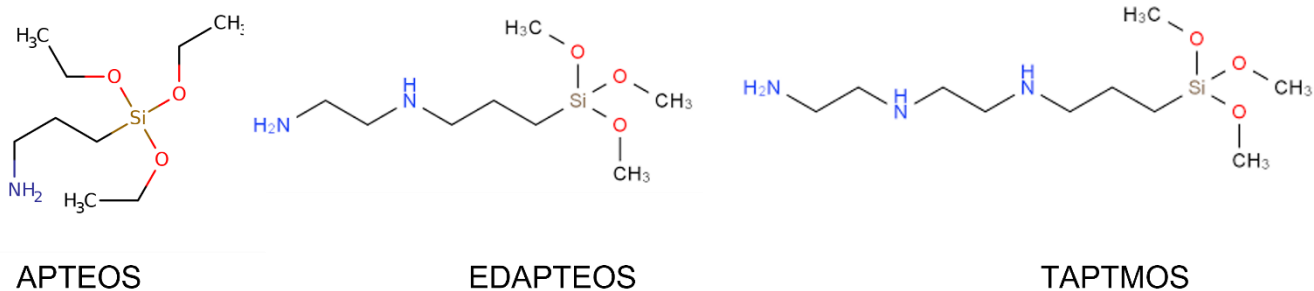
### Γ1.3 Οξέα

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Προέλευση
Υδροχλωρικό οξύ (Hydrochloric acid)	HCl	37%	Merck (100317)

### Γ2 ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΑΝΑΛΟΓΟ ΑΜΙΝΟΑΡΓΙΛΟΥ<sup>8</sup>

Για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι εξής (Εικόνα Γ 2.1):

- ✓ 3-αμινο-προπυλο-τριαθοξείδιο του πυριτίου (APTEOS),
- ✓ (Τρι-μεθοξυ-σιλιλο)-προπυλο-εθυλενοδιαμίνη (EDAPTEOS), και
- ✓ 3-[2-(2-αμινο-αιθυλαμινο)-αιθυλαμινο]-προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου (TAPTMOS)

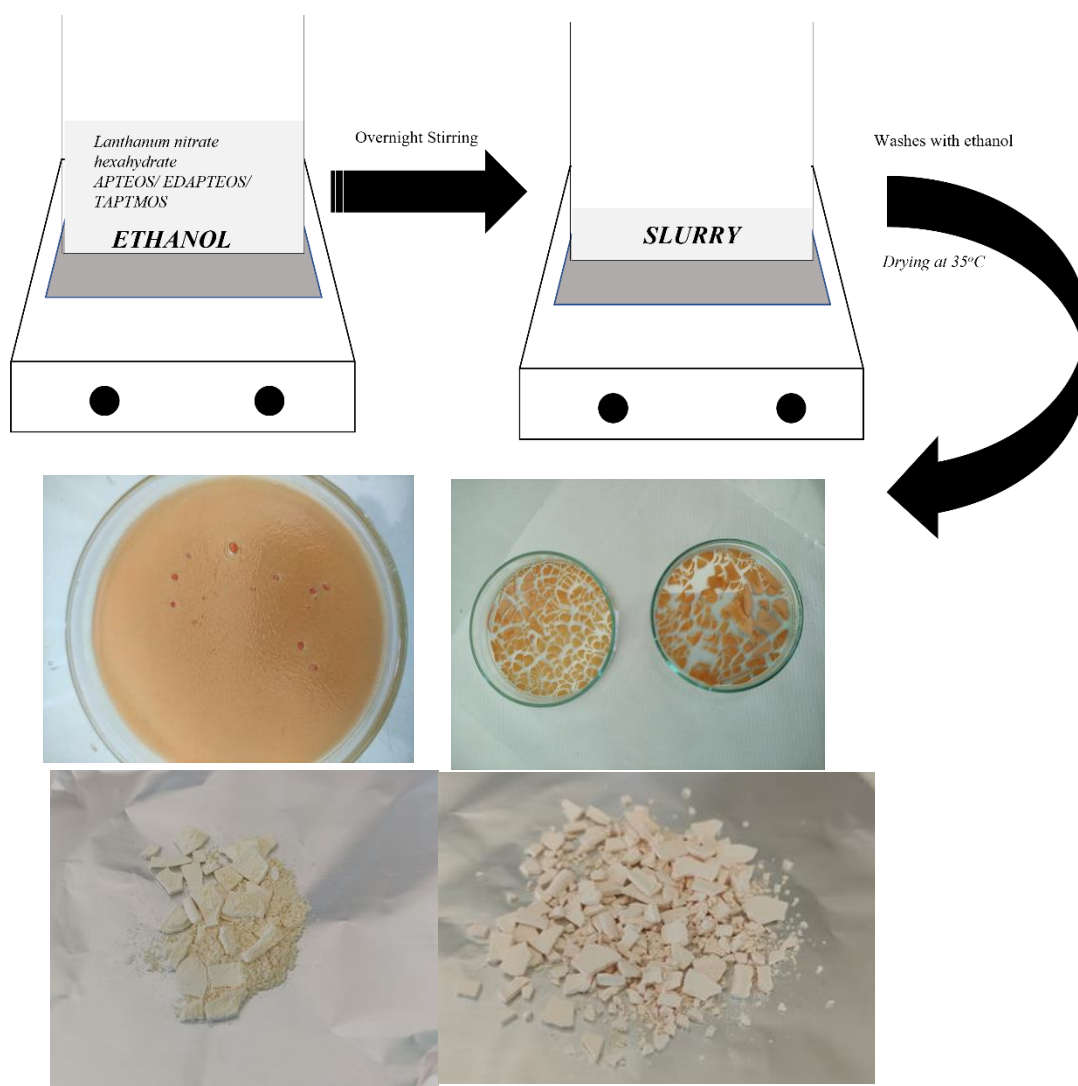


Εικόνα Γ 2.1: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου.

### Γ2.1 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Λανθάνιο (SACA-La ή La-aminoclay)

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν 1,567 gr νιτρικού Λανθανίου (Lanthanum nitrate hexahydrate) σε 20 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 1.3 ml APTEOS ή 1,265 ml EDAPTEOS ή 1,51 ml TAPTMOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα υπόλευκο χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0.10 ml υδροξείδιο του Νατρίου (1 M) για την σύνθεση με το APTEOS και 0.40 ml HCl (1 M) για τη σύνθεση με το TAPTMOS προκειμένου να ρυθμιστεί το pH. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λευκού λασπώδους στερεού (white slurry).

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το λευκό στερεό που λήφθηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 2 φορές. Τέλος, συλλέχθηκε το λευκό στερεό και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C.

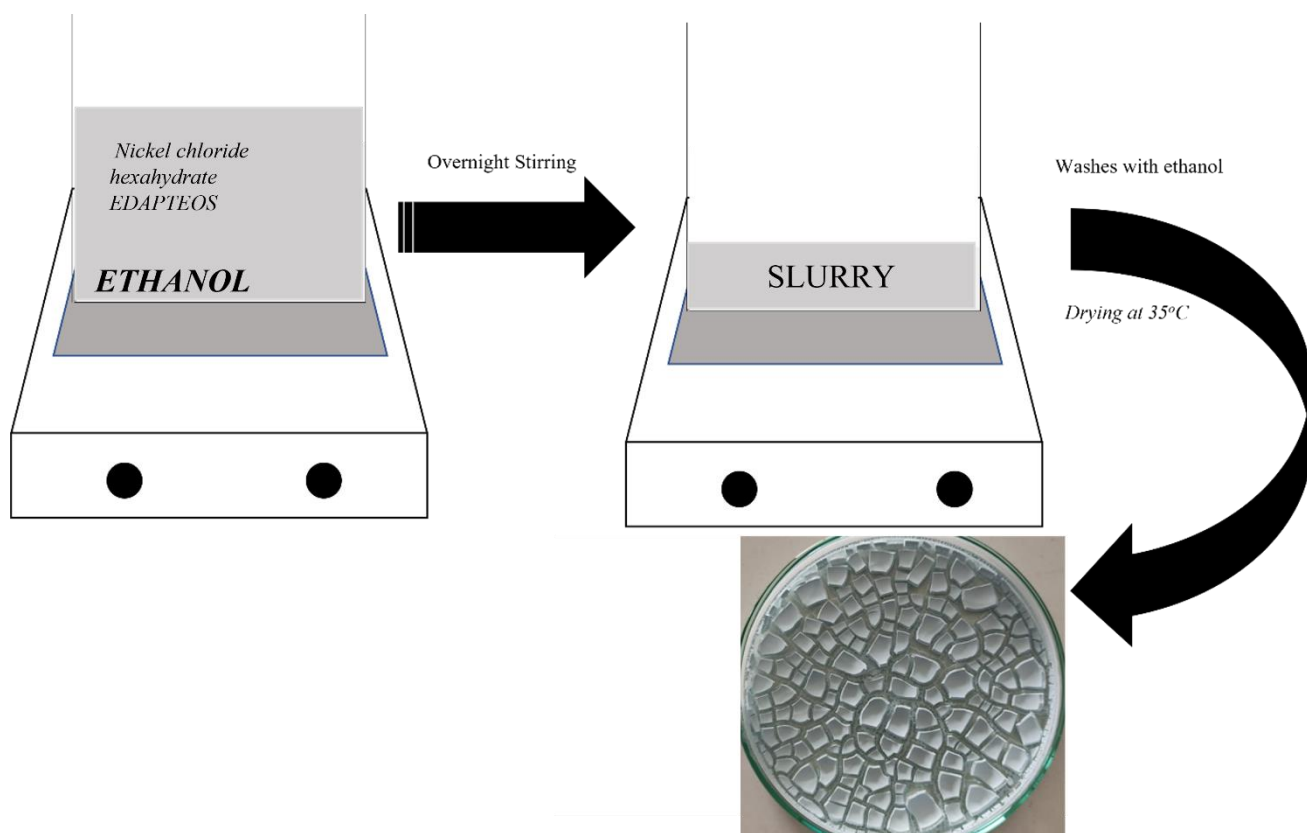


Εικόνα Γ 2.2: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των La-aminoclay και η τελική τους μορφή.

## Γ2.2 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Νικέλιο (SACA-Ni ή Ni-amino clay)

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν 0,8610 gr Διγλωριούχου Νικελίου (Nickel chloride hexahydrate) σε 20 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 1,265 ml EDAPTEOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα κυανό χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 2 ml υδροξείδιο του Νατρίου (1 M) προκειμένου να ρυθμιστεί το pH. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου μερικά λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λασπώδους στερεού (slurry).

Μισή ώρα περίπου μετά, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το κυανό στερεό που λήφθηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε πρώτα σε νερό και μετά σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 4 φορές. Τέλος, συλλέχθηκε το στερεό και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C. Να σημειωθεί ότι η σύνθεση ενός αμινοαργίλου με Νικέλιο και TAPTMOS ή APTEOS δεν κατέστη δυνατή.

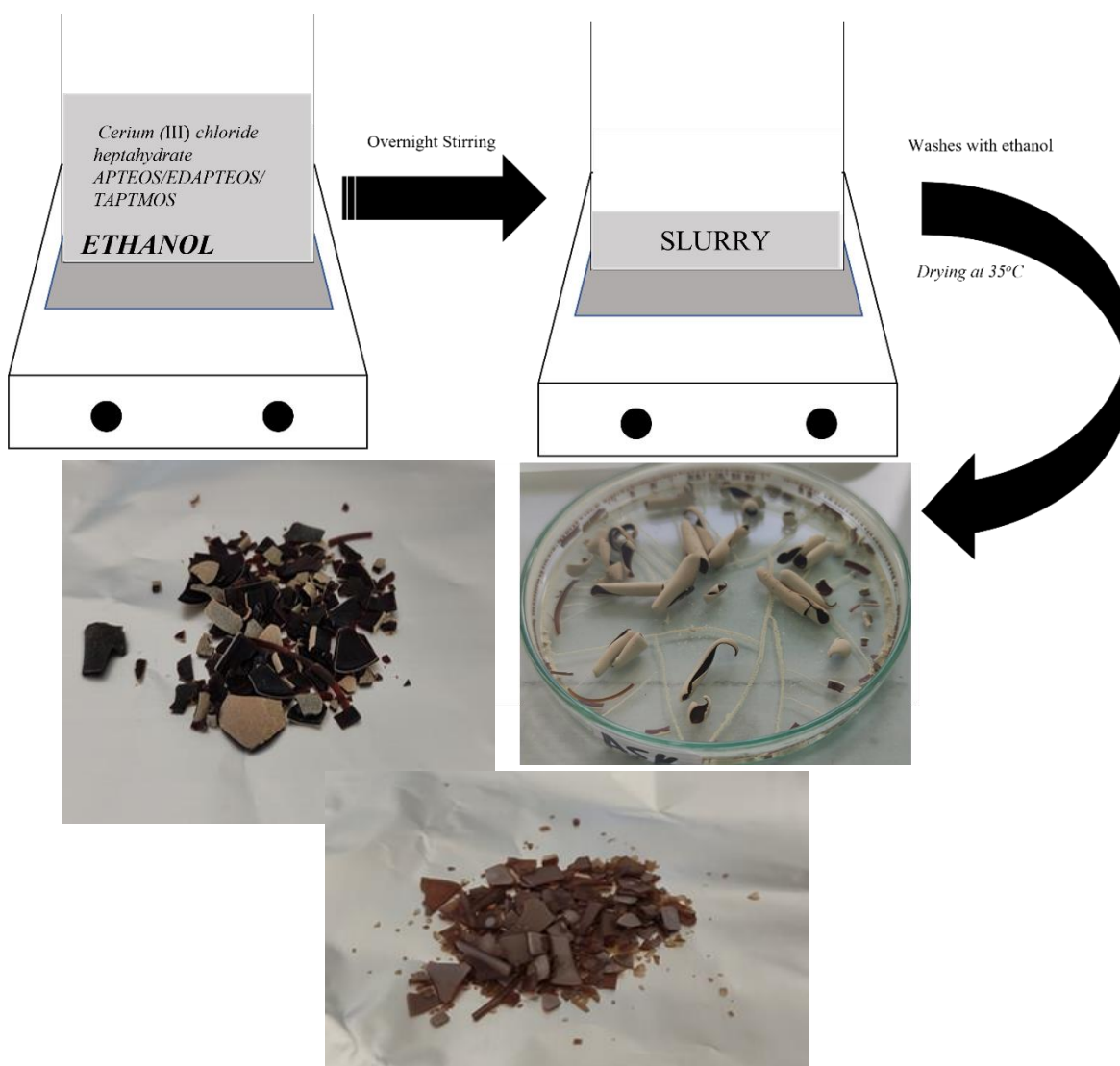


Εικόνα Γ 2.3: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των Ni -amino clay και η τελική τους μορφή.

### Γ2.3 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Δημήτριο (SACA-Ce ή Ce-aminoclay)

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν 1,3488 gr Τριγλωριούχου Δημητρίου (Cerium chloride heptahydrate) σε 20 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 1.3 ml APTEOS ή 1,265 ml EDAPTEOS ή 1,51 ml TAPTMOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα ιβουάρ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λασπώδους στερεού (slurry).

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το στερεό που λήφθηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 2 φορές. Τέλος, συλλέχθηκε το στερεό και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C.

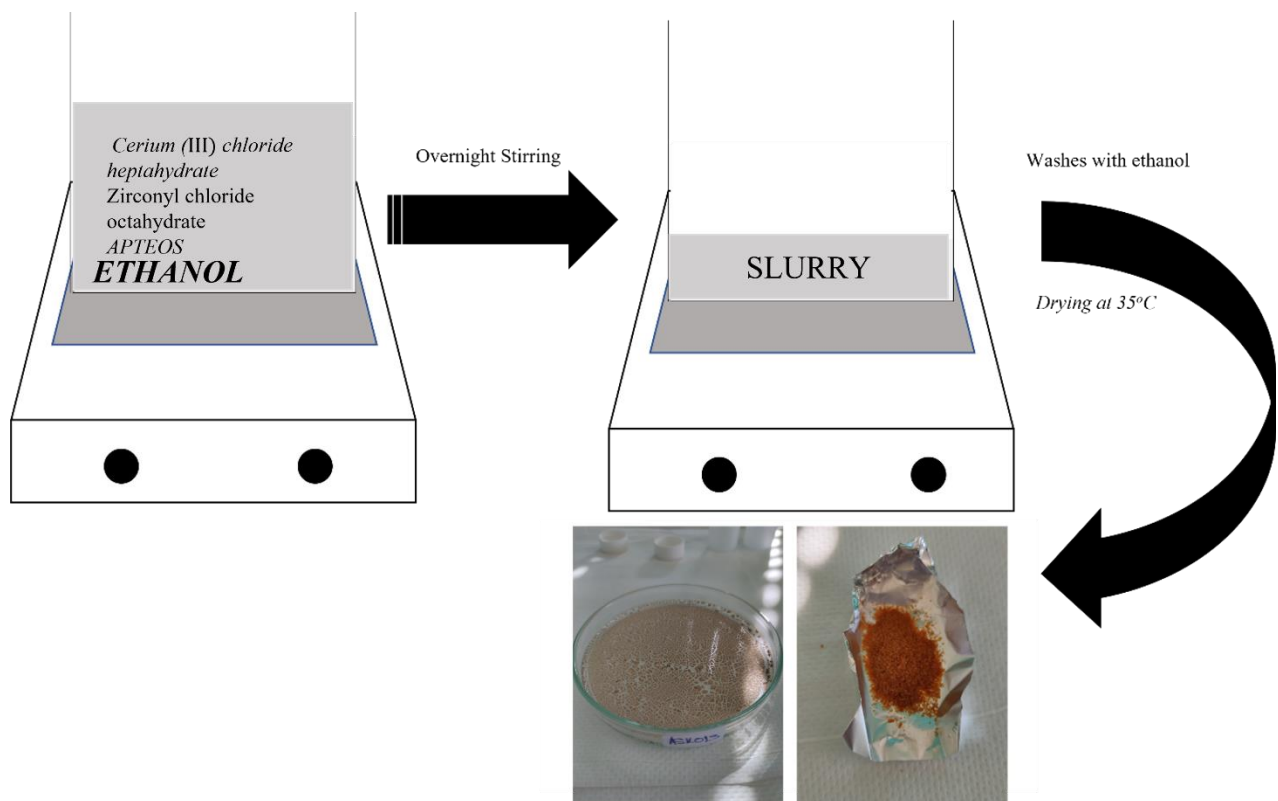


Εικόνα Γ 2.4: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των Ce-aminoclay και η τελική τους μορφή.

#### Γ2.4 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Ζιρκόνιο/Δημήτριο (SACA-Zr/Ce ή Zr/Ce-aminoclay)

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν 0.41 gr Τριγλωριούχου Δημητηρίου (Cerium chloride heptahydrate) και 0.35 gr Διγλωριούχου Ζιρκονυλίου (Zirconyl chloride octahydrate) σε 50 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση με παράλληλη θέρμανση στους 45°C για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 0,87 ml APTEOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα ιβουάρ χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0.5 ml υδροξείδιο του Νατρίου (1 M) προκειμένου να ρυθμιστεί το pH. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λασπώδους στερεού (slurry).

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το λευκό στερεό που συλλέχτηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 3 φορές. Τέλος, περισυλλέχθηκε το λευκό στερεό και μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C.

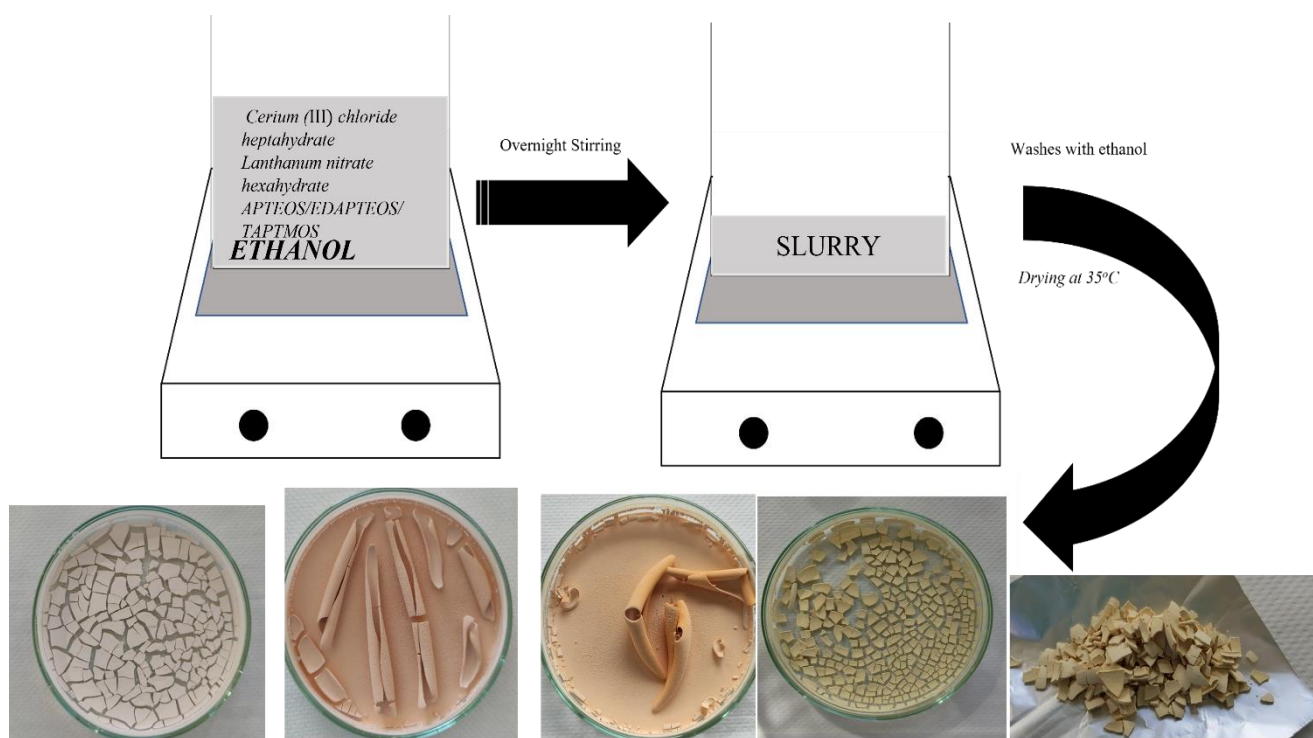


Εικόνα Γ 2.5: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των Zr/Ce-aminoclay και η τελική τους μορφή.

### Γ2.5 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Λανθάνιο/Δημήτριο (SACA-La/Ce ή La/Ce-aminoclay)

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν 1,3488 gr Τριχλωριούχου Δημητρίου (Cerium chloride heptahydrate) σε 20 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 1.3 ml APTEOS ή 1,265 ml EDAPTEOS ή 1,51 ml TAPTMOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα ιβουάρ χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 0.1 ml υδροξειδίου του Νατρίου (1 M) για την σύνθεση με το APTEOS προκειμένου να ρυθμιστεί το pH. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λασπώδους στερεού (slurry).

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το λευκό στερεό που λήφθηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 2 φορές. Τέλος, συλλέχθηκε το λευκό στερεό και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C.

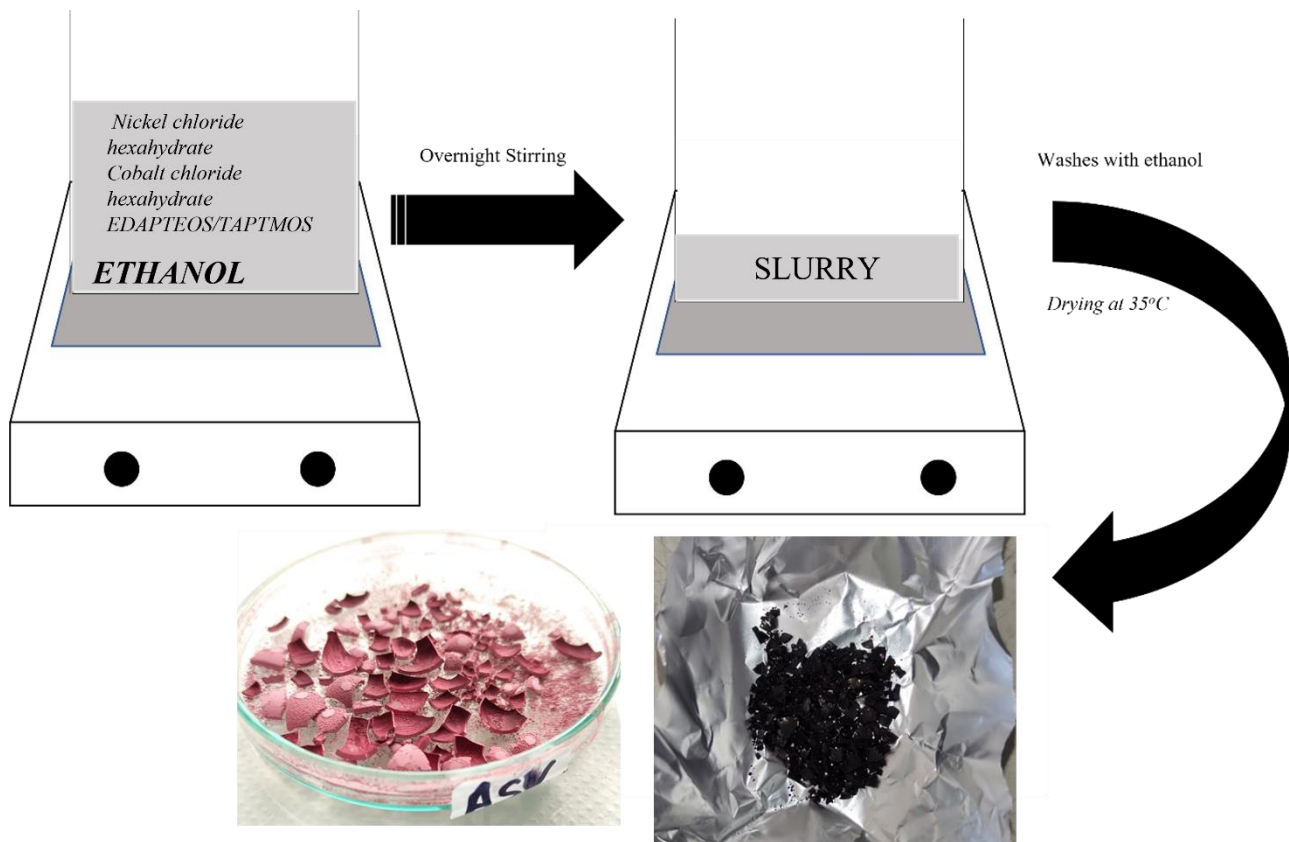


Εικόνα Γ 2.6: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των La/Ce-aminoclay και η τελική τους μορφή.

*Γ2.6 Σύνθεση συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου με Νικέλιο/Κοβάλτιο (SACA-Ni/Co ή Ni/Co-aminoclay)*

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, διαλύθηκαν (Cerium chloride heptahydrate) σε 20 ml αιθανόλη και ακολούθησε ανάδευση για λίγα λεπτά έως ότου το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στο διάλυμα προστέθηκαν 1,265 ml EDAPTEOS ή 1,51 ml TAPTMOS και το σύστημα αναδεύτηκε εκ νέου έως ότου θολώσει και από διαυγές να αποκτήσει ένα κόκκινο χρώμα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 3 ml και 2 ml υδροξείδιο του Νατρίου (1 M) για την σύνθεση με το EDAPTEOS και για τη σύνθεση με το TAPTMOS αντίστοιχα, προκειμένου να ρυθμιστεί το PH. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι το σχηματισμό λασπώδους στερεού (slurry).

Την επόμενη μέρα, ακολούθησε προσθήκη περίπου 20 ml αιθανόλης και φυγοκέντρηση στις 6000 στροφές για 3 λεπτά. Το λευκό στερεό που λήφθηκε από τη φυγοκέντρηση, ξαναδιαλύθηκε πρώτα σε νερό και μετά σε αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε ξανά για άλλα 3 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν άλατα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για 4 φορές. Τέλος, συλλέχθηκε το λευκό στερεό και μεταφέρθηκε σε πυριαντήριο όπου και παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία 35-40°C.

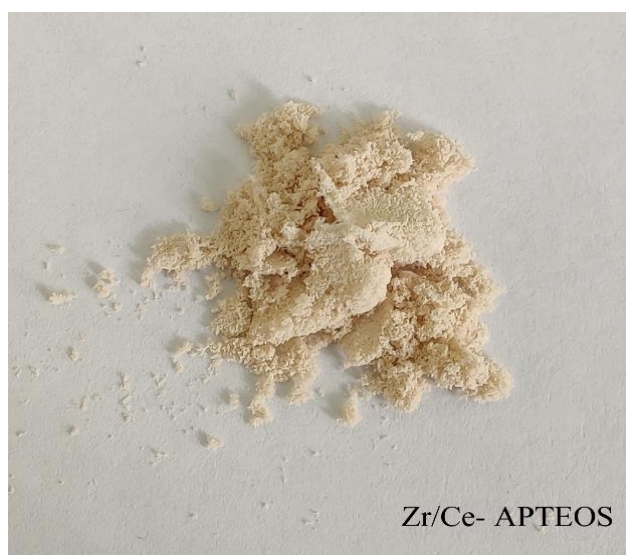


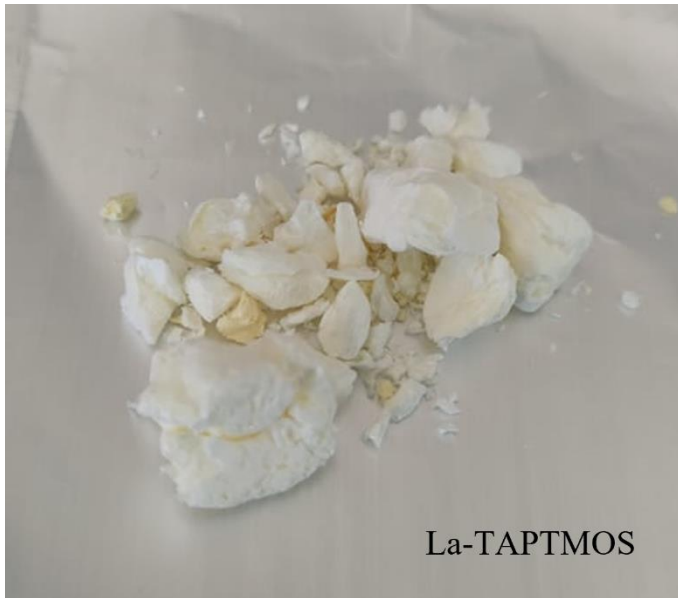
**Εικόνα Γ 2.7:** Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των Ni/Co-aminoclay και η τελική τους μορφή.



### Γ3 AEROGEL

Σε πλαστικό ποτήρι των 120ml αναμείχθηκαν περίπου 1gr σκόνης, από τα aminoclay που παρήχθησαν, με 30ml απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερηχητικών κυμάτων προκειμένου να διαλυθεί πλήρως η σκόνη στο νερό και να δημιουργηθεί ένα διαυγές υγρό λόγω της αποφυλλοποίησης των αμινοαργίλων. Το διαυγές αυτό διάλυμα τοποθετήθηκε σε υγρό άζωτο έως ότου να παγώσει εντελώς, και τέλος εισάχθηκε στο όργανο freeze-dryer για περίπου 48 ώρες προκειμένου να πάρει την τελική σπογγώδη μορφή του. Οι κατηγορίες των aerogel που παρήχθησαν είναι οι εξής:





*Εικόνα Γ 3.1: Εικόνες των Aerogel που παρήχθησαν στο εργαστήριο*

#### Γ4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

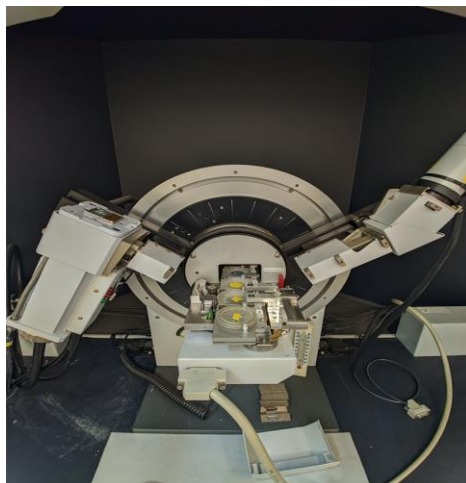
Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εργαστηριακές συσκευές:

- Θερμαινόμενοι αναδευτήρες της εταιρείας Velp Scientifica
- Φυγόκεντρος (Z 206 A της εταιρείας HERMLE)
- Πυριαντήριο Venticell της εταιρείας MMM Medcenter Einrichtungen GmbH
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1mg Kern-770
- Ζυγός ακριβείας 0.01 Kern 440-33N
- Freeze-dryer BIOBASE BK-FD10S

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

✓ **Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Η περίθλαση ακτίνων-X σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα Γ 4.1), χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολία Cu με  $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ . Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών ( $2\theta$ ) από  $2^\circ$  έως  $80^\circ$ , με βήμα  $0.02^\circ$  και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα τα οποία βρίσκονται υπό την μορφή σκόνης αλέστηκαν σε γουδί από αγάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη.



Εικόνα Γ 4.1: Περιθλασίμετρο (XRD) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

✓ **Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR)**

Τα φάσματα μέσου υπέρυθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή  $4000-400\text{cm}^{-1}$  με Fourier-transform (FT) μέσω του φασματόμετρου Jasco FT/IR 6200 του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα Γ 4.2). Τα τελικά φάσματα τα οποία παρουσιάζονται, μετρήθηκαν στην περιοχή  $400-4000\text{cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα  $2\text{cm}^{-1}$ . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ. β.) και σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αγάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο

του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μονοαξονικά (9N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1cm και ύψους 1-1,5mm.



*Εικόνα Γ 4.2: Φασματόμετρο FT/IR JASCO 6200 του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

✓ Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

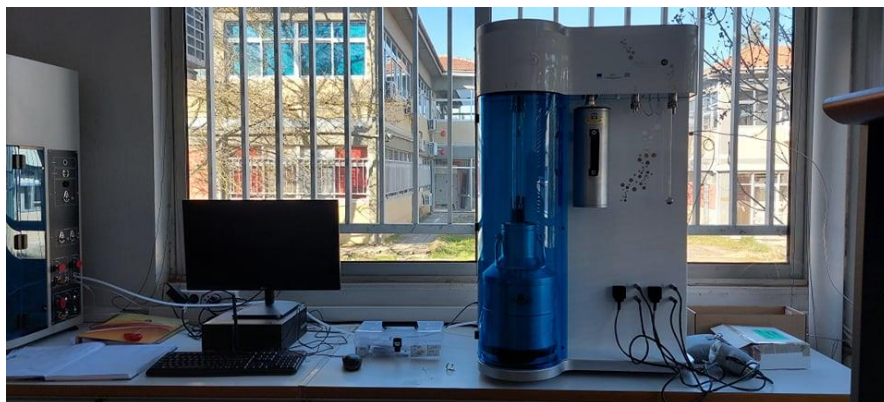
Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα Γ 4.3). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~5mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5 °C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.



*Εικόνα Γ 4.3: συσκευή θερμικής ανάλυσης (DTA/TGA) του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.*

✓ Ποροσιμετρία (BET)

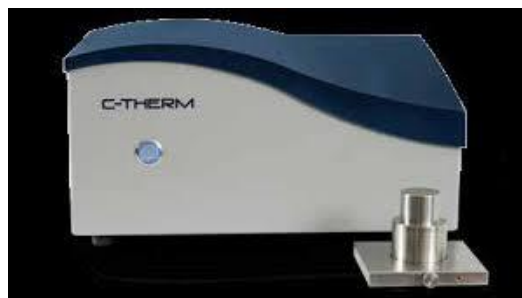
Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N<sub>2</sub> μετρήθηκαν στους 77K με τη χρήση ποροσίμετρου Autosorb iQ της Quantachrome Instruments. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120°C υπό υψηλό κενό (10<sup>-6</sup> mbar) για 10 ώρες. Ο υπολογισμός των ειδικών επιφανειών S<sub>BET</sub> έγινε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET) χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P<sub>0</sub>: 0.01 – 0.30. Η κατανομή μεγέθους των πόρων (PSD) των δειγμάτων υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Kelvin σύμφωνα με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



*Εικόνα Γ 4.4: Ποροσίμετρο αζώτου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.*

✓ Μετρήσεις Θερμικής αγωγιμότητας

Οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας ελήφθησαν μέσω του T-THERM TCi του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα προς μέτρηση aerogel είχαν διάμετρο περίπου 25mm και πάχος τουλάχιστον 2mm. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου με την κάθε μέτρηση να διαρκεί 2.7". Για το καλιμπράρισμα του οργάνου χρησιμοποιήθηκε σφουγγαράκι σιλικόνης.



*Εικόνα Γ 4.5: Διάταξη μέτρησης Θερμικής Αγωγιμότητας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων*

✓ Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS)

Τα φάσματα απορρόφησης Ορατού-Υπεριώδους ελήφθησαν με το φασματόμετρο 2401(PC)-Shimadzu του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα προς μέτρηση διαλύματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα από χαλαζία και τα φάσματα καταγράφηκαν στην φασματική περιοχή 800-200nm με διακριτική ικανότητα 0,5 nm και χρήση λυχνίας Δευτερίου και Βολφραμίου-Αλογόνου ως πηγές ακτινοβολίας.



*Εικόνα Γ 4.6: Φασματόμετρο UV/VIS του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.*

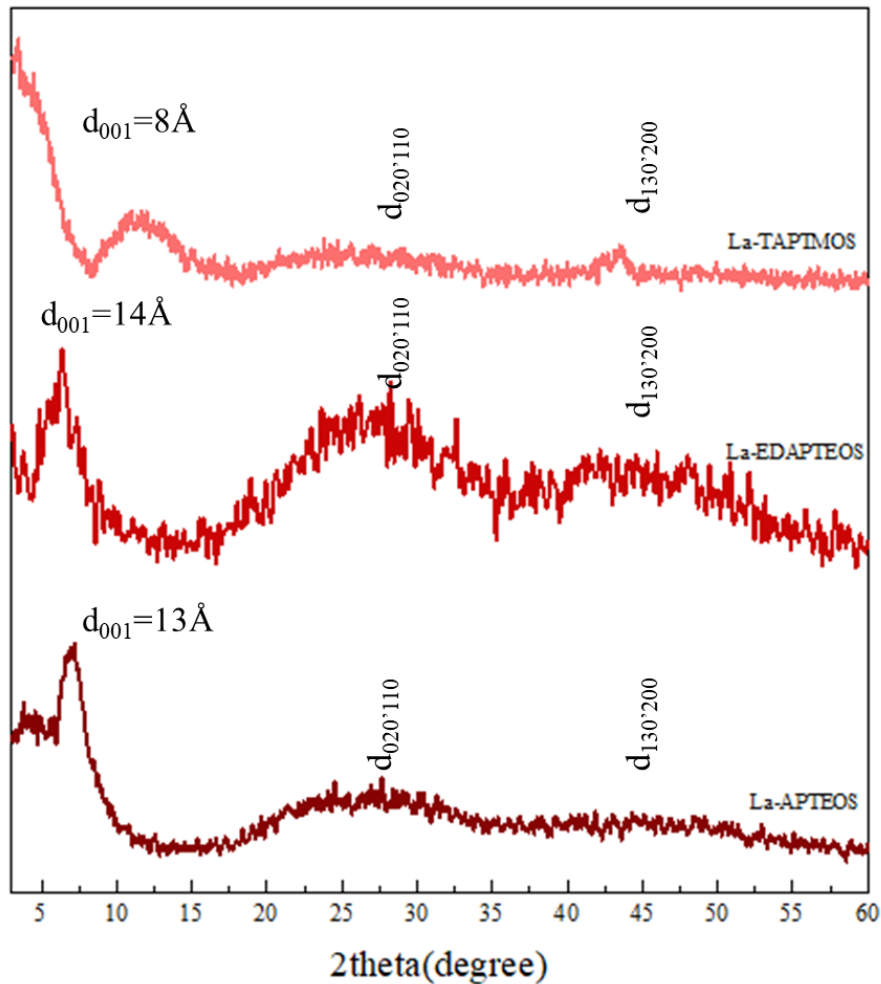
---

***ΜΕΡΟΣ Δ-  
ΑΝΑΛΥΣΗ  
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ***

## ΜΕΡΟΣ Δ-ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### Δ1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ La-AMINOCCLAY

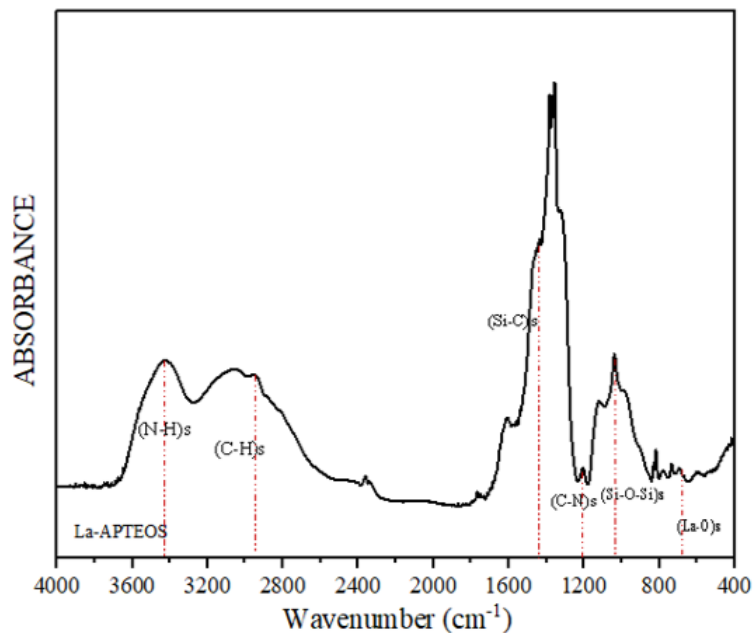
Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται το περιθλασίγραμμα ακτίνων-X του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου το οποίο συντέθηκε με βάση το Λανθάνιο (Εικόνα Δ 1.1).



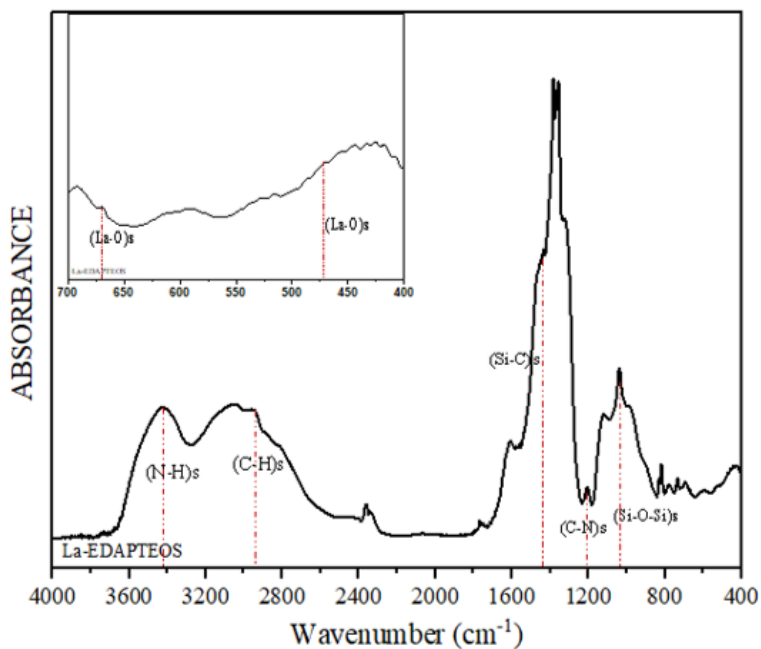
Εικόνα Δ 1.1: Περιθλασιγράμματα των αμινο-αργίλων με Λανθάνιο για κάθε σύνθεση.

Μέσω των περιθλασιγραμμάτων αυτών μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά των υλικών αυτών καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και, σύμφωνα με τον νόμο Bragg, υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους. Για τη σύνθεση με το APTEOS η κύρια ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta = 7^\circ$  με απόσταση των φύλλων  $d = 13 \text{ \AA}$ , για τη σύνθεση με το EDAPTEOS η ανάκλαση βρέθηκε σε γωνία  $2\theta = 6,36^\circ$  με ενδοστρωματική απόσταση ίση με  $d = 14 \text{ \AA}$  και για την σύνθεση με το TAPTMOS η ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta = 11,59^\circ$  με την ενδοστρωματική απόσταση να είναι  $d = 8 \text{ \AA}$ . Οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις σε γωνίες  $2\theta = 25-30^\circ$  και  $2\theta = 45^\circ$  χαρακτηρίζονται ως τυπικές ανακλάσεις της φυλλόμορφης δομής<sup>14</sup>.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών ως προς τη δομή τους, μελετήθηκαν με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR όλες οι συνθέσεις των La-AC και στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα φάσμα που ελήφθησαν (Εικόνες Δ 1.2, Δ 1.3, Δ 1.4) .

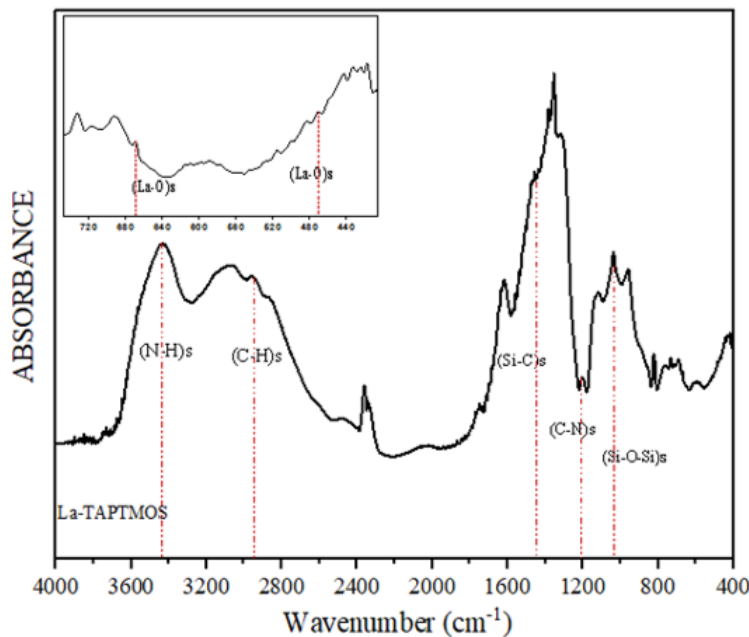


Εικόνα Δ 1.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La-AC με APTEOS.



Εικόνα Δ 1.3: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La-AC με EDAPTEOS.

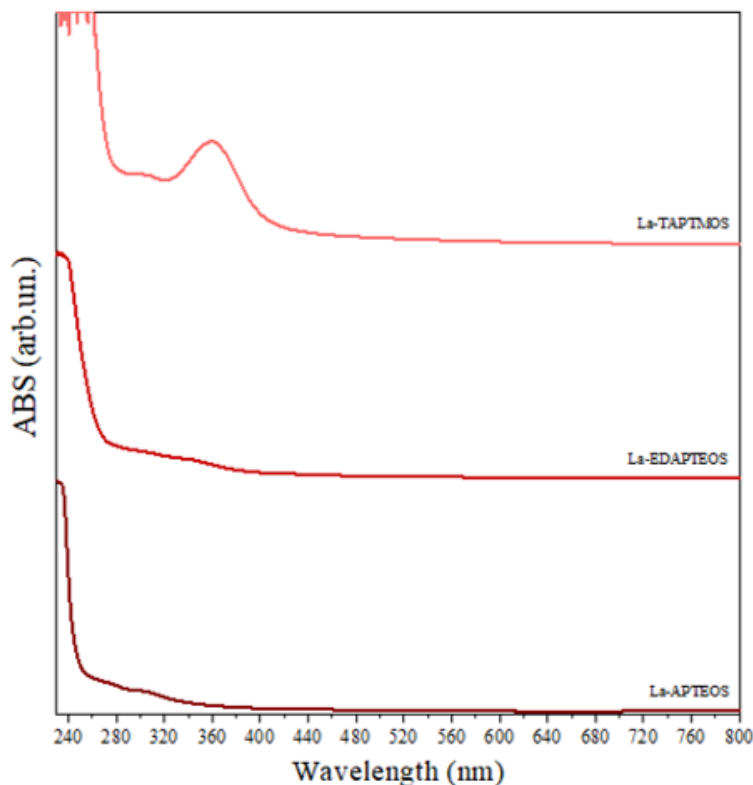




Εικόνα Δ 1.4: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La-AC με TAPTMOs.

Στα φάσματα τα οποία παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si,<sup>12, 77</sup> και στους  $669\text{cm}^{-1}$  και  $467\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού La-O<sup>78</sup>.

Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασμάτων UV-VIS<sup>79</sup> και για τις τρεις διαφορετικές συνθέσεις που έλαβαν χώρα για το La-aminoclay, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα Δ 1.5. Το La-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος  $232\text{nm}$  για την σύνθεση με το APTEOS, ενώ η σύνθεση με το EDAPTEOS παρουσίασε απορρόφηση στα  $236\text{nm}$ , πράγμα το οποίο υποδεικνύει την ικανότητα τους να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Η σύνθεση του La-aminoclay με το TAPTMOs εμφάνισε δύο απορροφήσεις στην περιοχή του near UV-light, στα  $254\text{nm}$  και στα  $360\text{nm}$ .



Εικόνα Δ 1.5: Φάσματα UV/VIS των αμινο-αργίλων με Λανθάνιο για κάθε σύνθεση.

Μέσα από τα φάσματα UV-VIS μελετήθηκαν και υπολογίστηκαν οι αποστάσεις ανάμεσα στο κατώτατο επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας (LUMO) και στο ανώτατο επίπεδο της ζώνης σθένους (HOMO), οι οποίες ονομάζονται οπτικό ενεργειακό χάσμα ή αλλιώς του χάσματος Tauc ( $E_{opt}$ ). Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν μέσω της εξίσωσης Tauc<sup>80</sup>:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(h\nu - E_{opt}),$$

Όπου:

$h\nu$ : η ενέργεια του φωτονίου

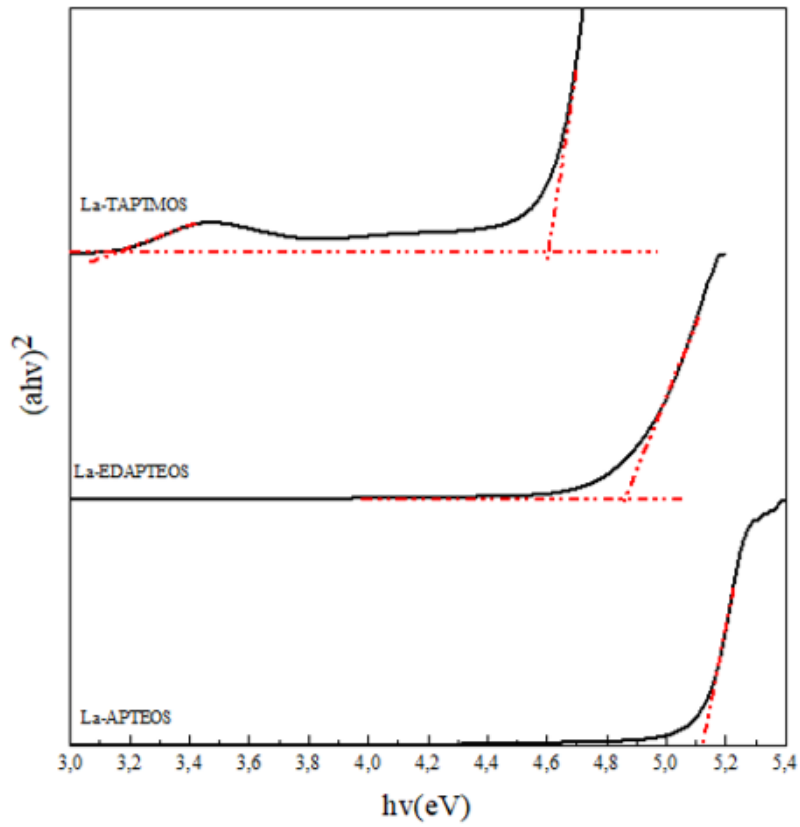
$E_{opt}$ : το φαινομενικό ενεργειακό χάσμα

$\alpha = \frac{A}{A_{max}}$ : συντελεστής απορρόφησης

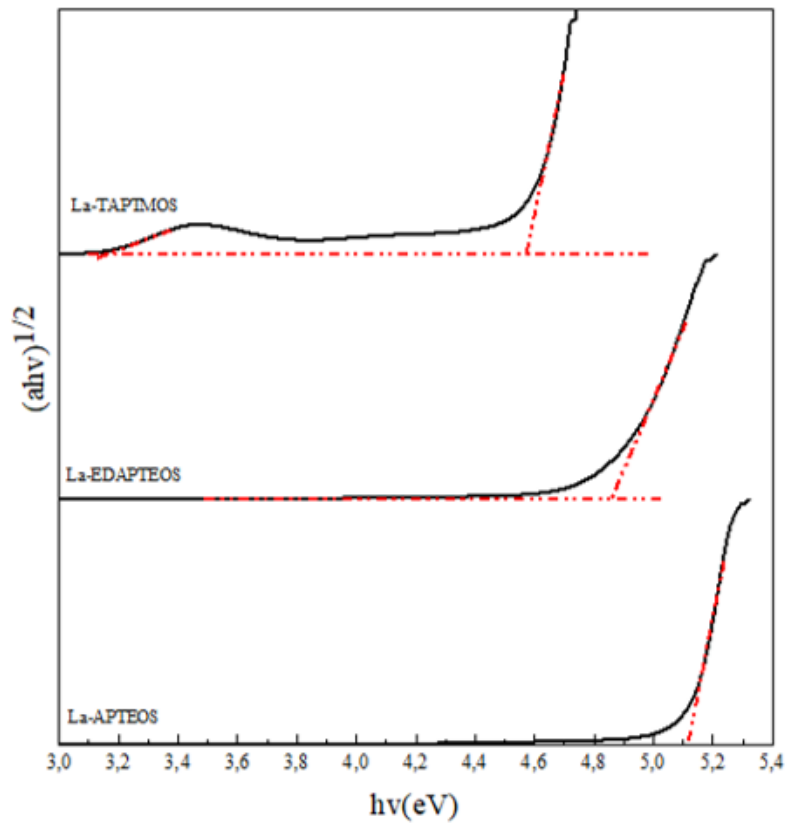
$\beta$ : σταθερά (band tailing)

$n = 1/2$  για άμεση επιτρεπόμενη μετάπτωση ή  $2$  για έμμεση επιτρεπόμενη μετάπτωση.

Σχεδιάζοντας τις γραφικές παραστάσεις  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  ως προς  $h\nu$  για έμμεση επιτρεπόμενη μετάπτωση και  $(\alpha h\nu)^2$  ως προς  $h\nu$  για άμεση επιτρεπόμενη μετάπτωση και χαράζοντας την εφαπτομένη της καμπύλης του διαγράμματος στο σημείο αλλαγής της κλίσης, βρίσκουμε τα  $E_{opt}$  για την κάθε περίπτωση (Εικόνες Δ 1.6, Δ 1.7)



Εικόνα Δ 1.6: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.



Εικόνα Δ 1.7: Διάγραμμα Tauc για έμμεση μετάπτωση.

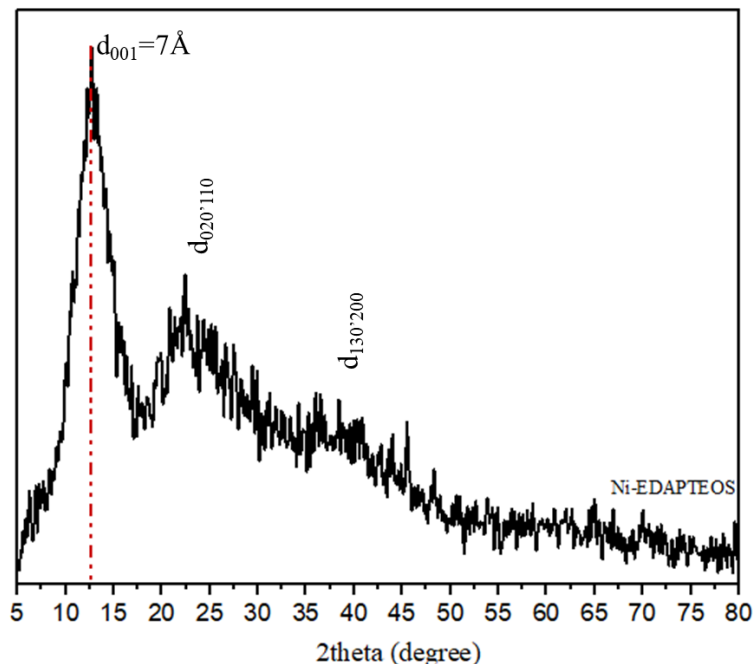
Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 1.1)

Πίνακας Δ 1.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
La-AC ARTEOS	5.1	5.1
La-AC EDARTEOS	4.9	4.8
La-AC TARTMOS	4.6/3.1	4.6/3.1

Σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα Δ 1.1 για άμεσες και έμμεσες μεταπτώσεις, τα La-AC ανήκουν στην κατηγορία των μονωτών με εξαίρεση το La-AC που συντέθηκε με TARTMOS, στο οποίο υπάρχει ένα δευτερεύον χάσμα μικρότερης ενέργειας (3.1 eV) το οποίο απαντάται σε ημιαγώγιμα υλικά. Τέλος, μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνει σε μήκος η ενδοστρωματική απόσταση των φυλλόμορφων αυτών υλικών, λόγω της αύξησης του μήκους της αλυσίδας του αμινο-σιλανίου που φέρει τις αμινομάδες, αυξάνει το μήκος κύματος της απορροφούμενης ενέργειας ενώ μειώνεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού.

## Δ2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Ni-AMINOCCLAY

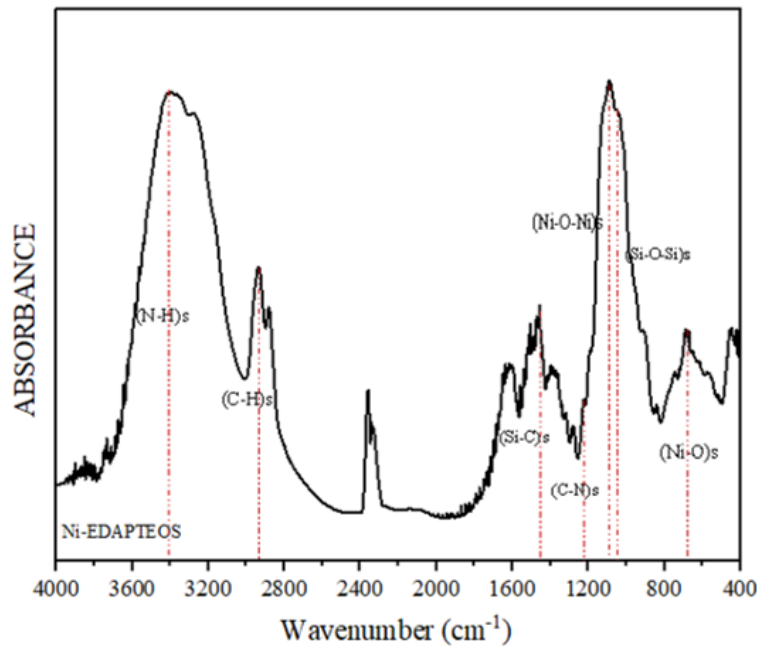
Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται το περιθλασίγραμμα ακτίνων-X του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου το οποίο συντέθηκε με βάση το Νικέλιο (Εικόνα Δ 2.1).



Εικόνα Δ 2.1: Περιθλασίγραμμα του αμινο-αργίλου με Νικέλιο.

Μέσω του περιθλασιγράμματος αυτού μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά του υλικού καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται σε γωνία  $2\theta=12,66^\circ$ , χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και σύμφωνα με τον νόμο Bragg υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους να είναι  $6,97\text{\AA}$ . Οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις σε γωνίες  $2\theta=22^\circ$  και  $2\theta=42^\circ$  χαρακτηρίζονται ως τυπικές ανακλάσεις της φυλλόμορφης δομής.

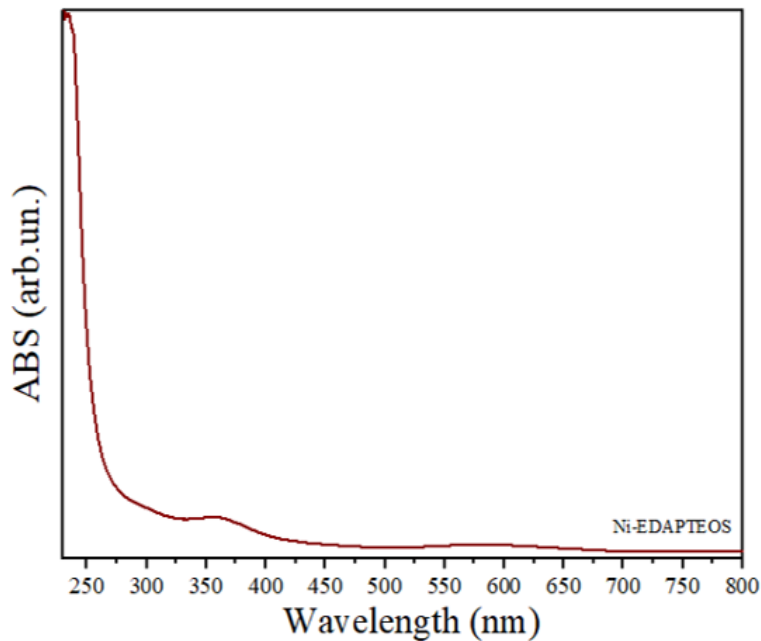
Για τον χαρακτηρισμό του υλικού ως προς τη δομή του, μελετήθηκε με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR η σύνθεση του Ni-AC και στην παρακάτω εικόνα παρατίθεται το φάσμα που ελήφθη (Εικόνα Δ 2.2).



Εικόνα Δ 2.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ni-AC με EDAPTEOS.

Στο φάσμα το οποίο παρουσιάζεται στην παραπάνω εικόνα εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si, και στους  $1100\text{cm}^{-1}$  και  $680\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των δεσμών Ni-O-Ni και Ni-O αντίστοιχα<sup>81-83</sup>.

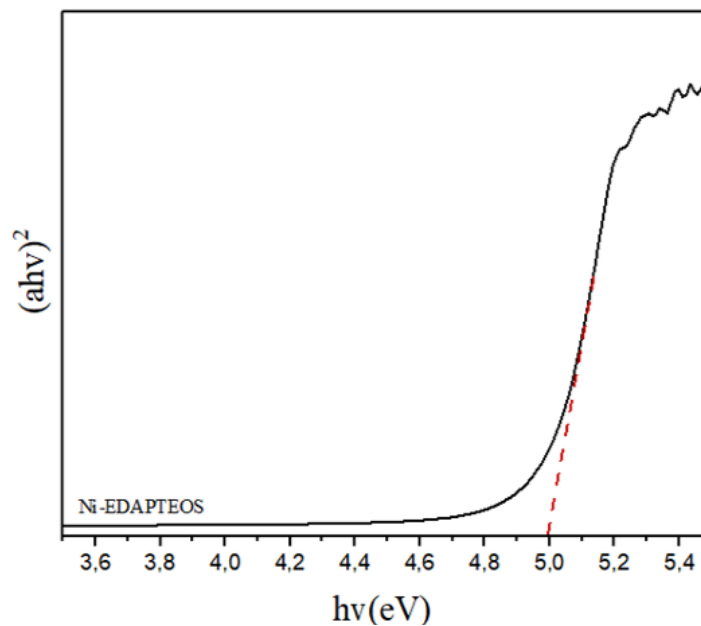
Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού αυτού πραγματοποιήθηκε μέτρηση φάσματος UV-VIS, το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα Δ 2.3.



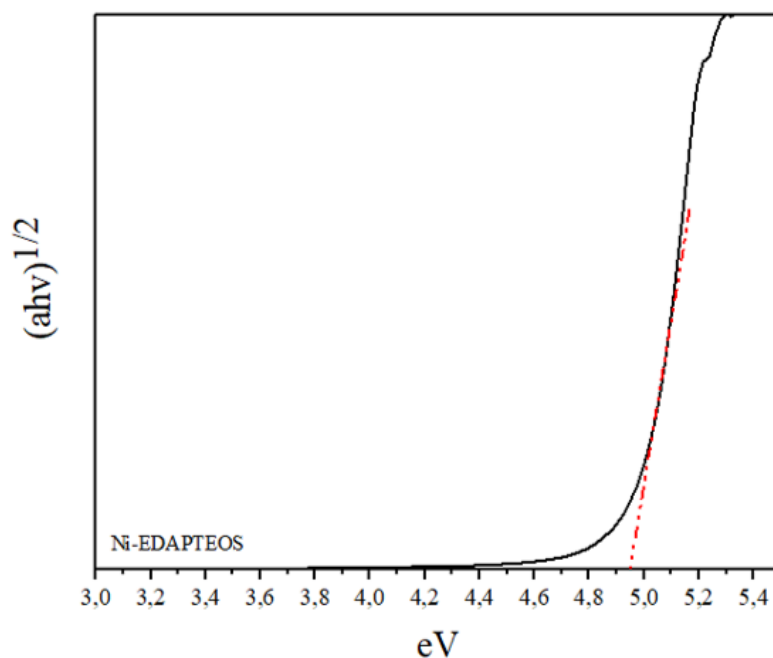
Εικόνα Δ 2.3: Φάσμα UV/VIS του αμινο-αργίλου με Νικέλιο.

Το Ni-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος 230nm, πράγμα που σημαίνει ότι και αυτό το είδος aminoclay απορροφά στην κοντινή υπεριώδη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Ομοίως, όπως και για τα La-AC, έτσι και εδώ μέσω της εξίσωσης Tauc υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Tauc ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 2.4, Δ 2.5).



Εικόνα Δ 2.4: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.



Εικόνα Δ 2.5: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.

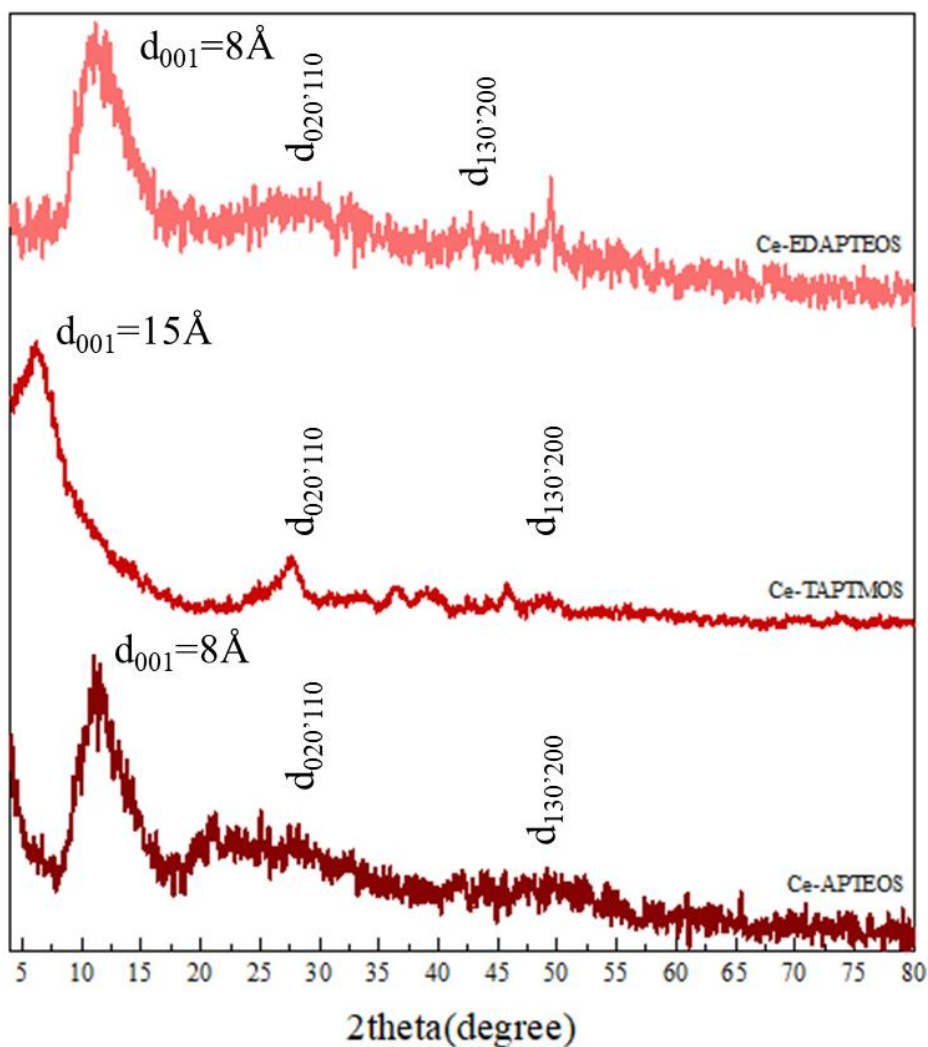
Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 2.1)

Πίνακας Δ 2.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
<b>Ni-AC EDAPTEOS</b>	5.0	5.0

Σύμφωνα με τον πίνακα Δ 2.1, το Ni-AC το οποίο συντέθηκε χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο εύρους οπτικό ενεργειακό χάσμα (4.9 eV για έμμεση και για άμεση μετάπτωση) και για τις δυο περιπτώσεις. Έτσι, το Ni-AC τείνει προς τα μονωτικά υλικά.

### Δ3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ Ce-AMINOCLAY

Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθενται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων τα οποία συντέθηκαν με βάση το Δημήτριο (Εικόνα Δ 3.1).

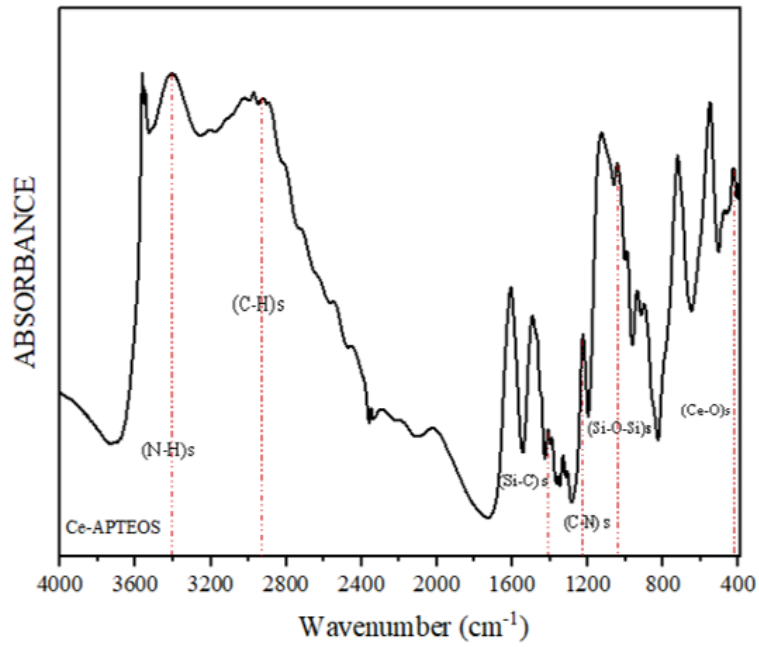


Εικόνα Δ 3.1: Περιθλασιγράμματα των αμινο-αργίλων με Δημήτριο για κάθε σύνθεση.

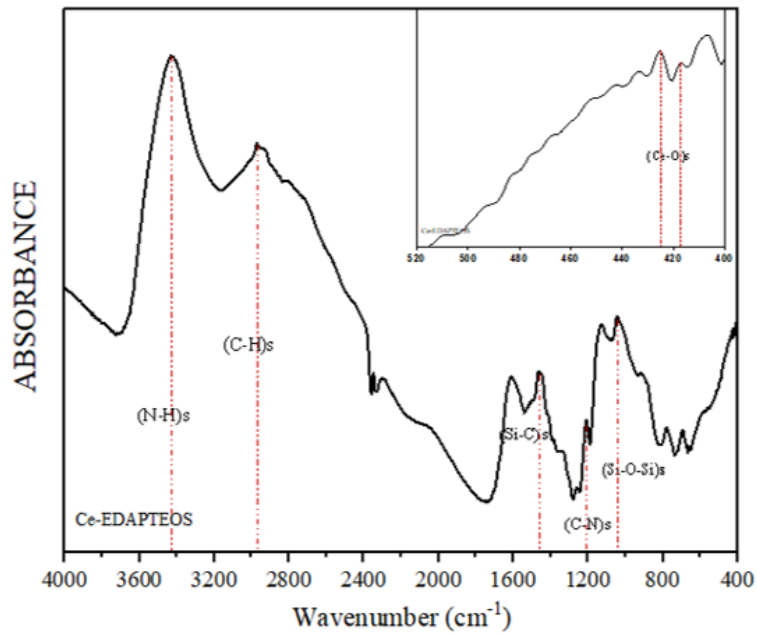
Μέσω των περιθλασιγραμμάτων αυτών μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά των υλικών αυτών καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και, σύμφωνα με τον νόμο Bragg, υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους. Για τη σύνθεση με το APTEOS η κύρια ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=11,10^\circ$  με απόσταση των φύλλων  $d=8\text{\AA}$ , για τη σύνθεση με το EDAPTEOS η ανάκλαση βρέθηκε σε γωνία  $2\theta=11,46^\circ$  με ενδοστρωματική απόσταση ίση με  $d=8\text{\AA}$  και για την σύνθεση με το TAPTMOs η ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=6,06^\circ$  με την ενδοστρωματική απόσταση να είναι  $d=15\text{\AA}$ . Οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις σε γωνίες  $2\theta=25-30^\circ$  και  $2\theta=50^\circ$  είναι αρκετά εμφανείς στην σύνθεση με το APTEOS, ενώ στις άλλες συνθέσεις εμφανίζονται κάποιες επιπλέον κορυφές οι οποίες έχουν να κάνουν με το πλέγμα των φύλλων των αργίλων.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών Ce-AC ως προς τη δομή τους, μελετήθηκαν με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR και οι τρεις διαφορετικές συνθέσεις και στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα φάσματα που ελήφθησαν (Εικόνες Δ 3.2, Δ 3.3 και Δ 3.4).

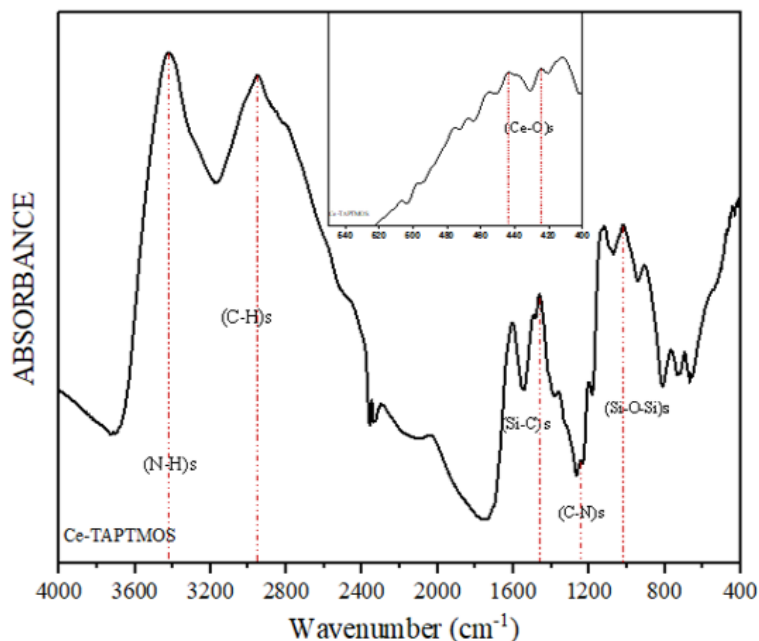




Εικόνα Δ 3.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ce-AC με APTEOS.



Εικόνα Δ 3.3: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ce-AC με EDAPTEOS.

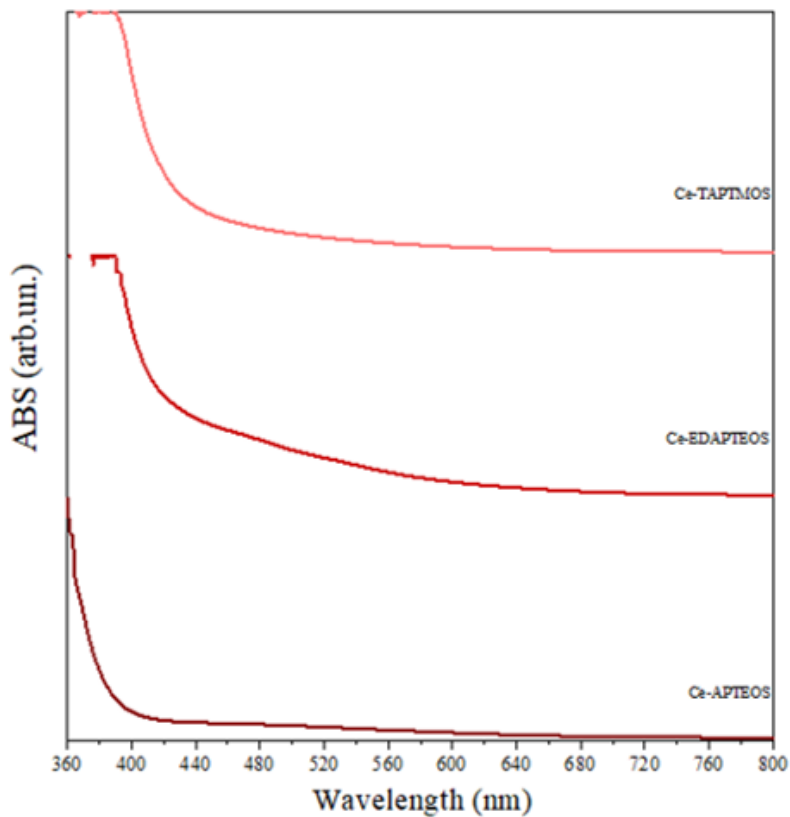


Εικόνα Δ 3.4: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ce-AC με TAPTMOs.

Στα φάσματα τα οποία παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si, και στους  $424\text{cm}^{-1}$ ,  $419\text{cm}^{-1}$  και  $445\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Ce-O<sup>84-86</sup>.

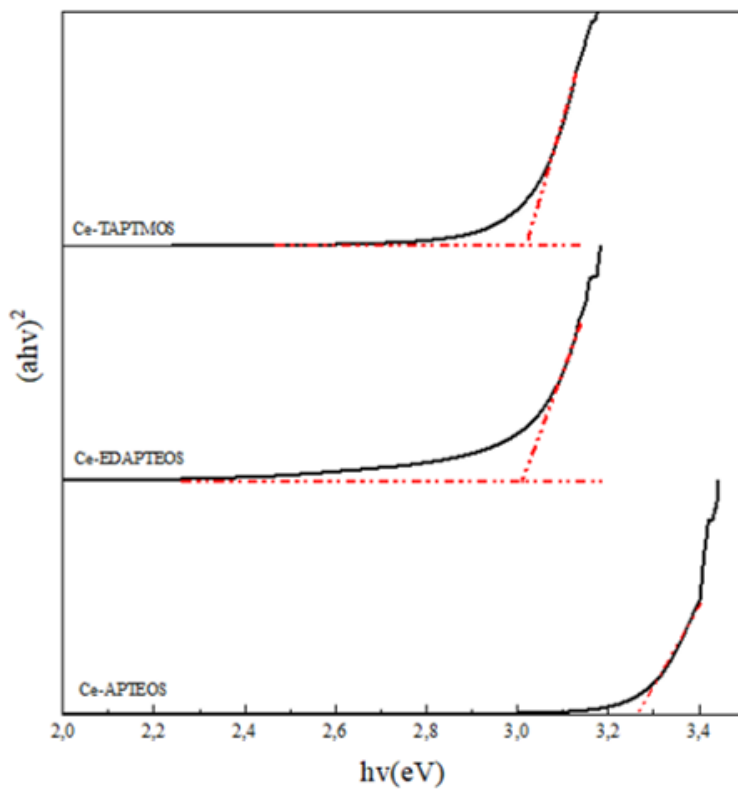
Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασμάτων UV-VIS και για τις τρεις διαφορετικές συνθέσεις που έλαβαν χώρα για το Ce-aminoclay, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα Δ 3.5.

Το Ce-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος  $359\text{nm}$  για την σύνθεση με το APTEOS, η σύνθεση με το EDAPTEOS παρουσίασε απορρόφηση στα  $388\text{nm}$ , και, τέλος, η σύνθεση του Ce-aminoclay με το TAPTMOs εμφάνισε απορρόφηση στα  $390\text{nm}$  πράγμα το οποίο υποδεικνύει την ικανότητα τους να απορροφούν το near UV-light. Μπορούμε, ακόμη, μέσα από τα φάσματα αυτά να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνει σε μήκος η ενδοστρωματική απόσταση των φυλλόμορφων αυτών υλικών, λόγω της αύξησης του μήκους της αλυσίδας του σιλανίου που φέρει τις αμινομάδες, αυξάνει το μήκος κύματος της απορροφούμενης ενέργειας ενώ μειώνεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού.

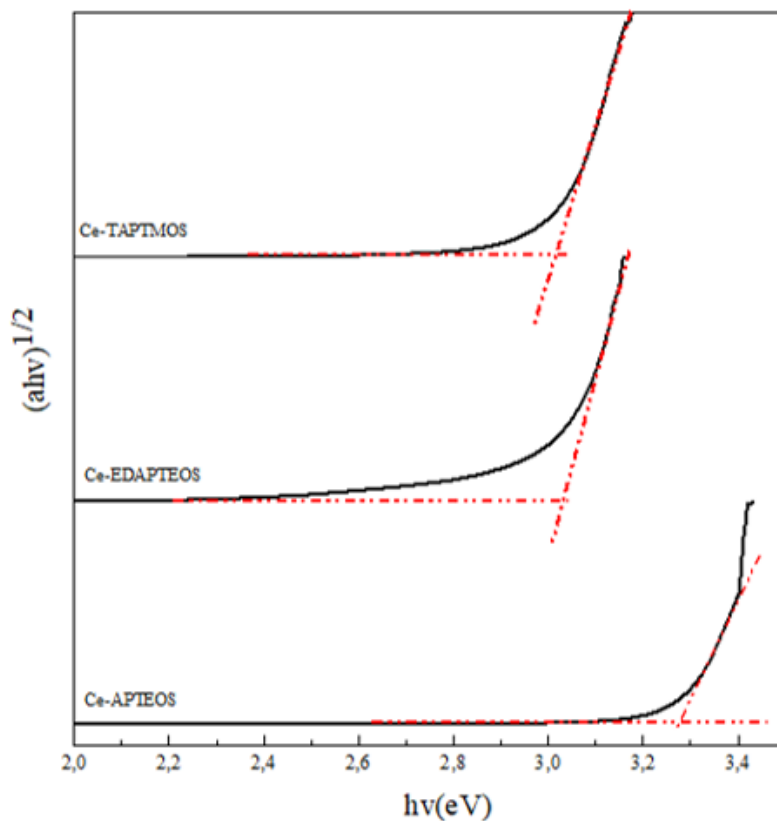


Εικόνα Δ 3.5: Φάσματα UV/VIS των αμινο-αργίλων με Δημήτριο για κάθε σύνθεση.

Μέσω της εξίσωσης Tauc υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Tauc ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 3.6, Δ 3.7).



Εικόνα Δ 3.6: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.



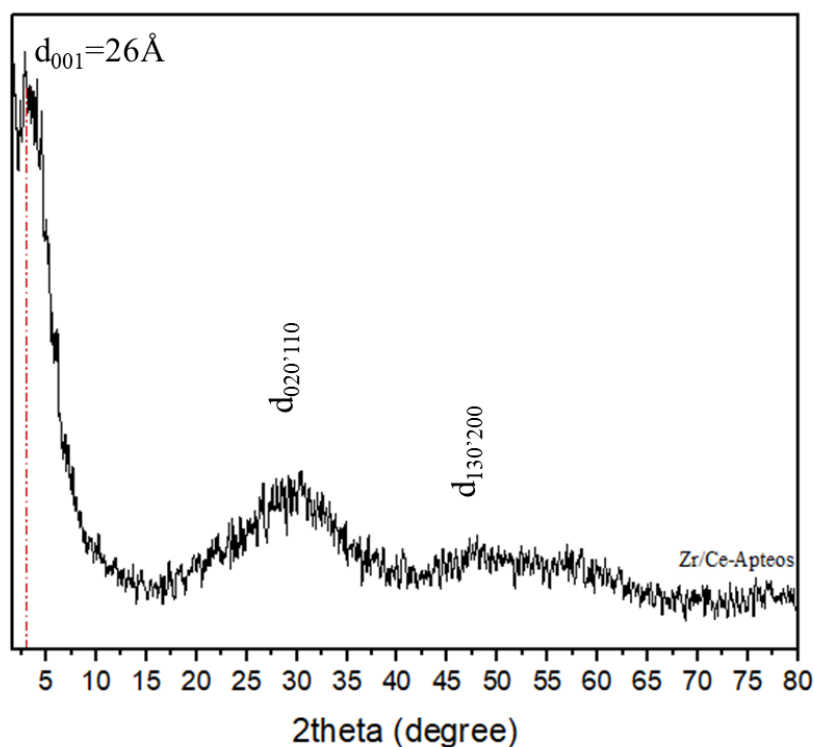
Εικόνα Δ 3.6: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.

Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 3.1)

Πίνακας Δ 3.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
Ce-AC APTEOS	3.3	3.3
Ce-AC EDAPTEOS	3.0	3.0
Ce-AC TAPTMOs	3.0	3.0

Από τις τιμές αυτές των οπτικών ενεργειακών χάσμάτων που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, αυτή η κατηγορία φυλλόμορφων υλικών θα μπορούσε να καταταχθεί στα ημιαγώγιμα υλικά.

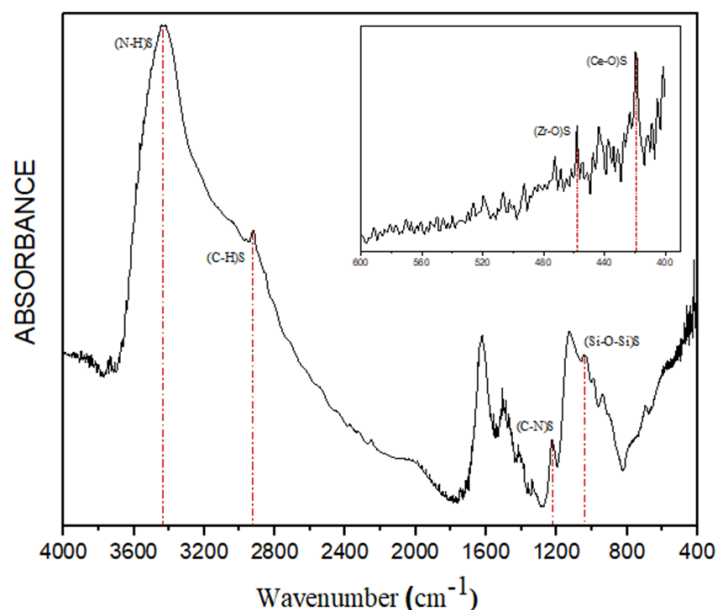
Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται το περιθλασίγραμμα ακτίνων-X του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου το οποίο συντέθηκε με βάση τα μέταλλα Ζιρκόνιο και Δημήτριο (Εικόνα Δ 4.1).



Εικόνα Δ 4.1: Περιθλασίγραμμα του αμινο-αργίλου με Ζιρκόνιο/Δημήτριο.

Μέσω του περιθλασιγράμματος αυτού μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά του υλικού καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται σε γωνία  $2\theta=2,85^\circ$ , χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και σύμφωνα με τον νόμο Bragg υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους να είναι  $25,54\text{\AA}$ . Οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις σε γωνίες  $2\theta=30,45^\circ$  και  $2\theta=48^\circ$  χαρακτηρίζονται ως τυπικές ανακλάσεις της φυλλόμορφης δομής.

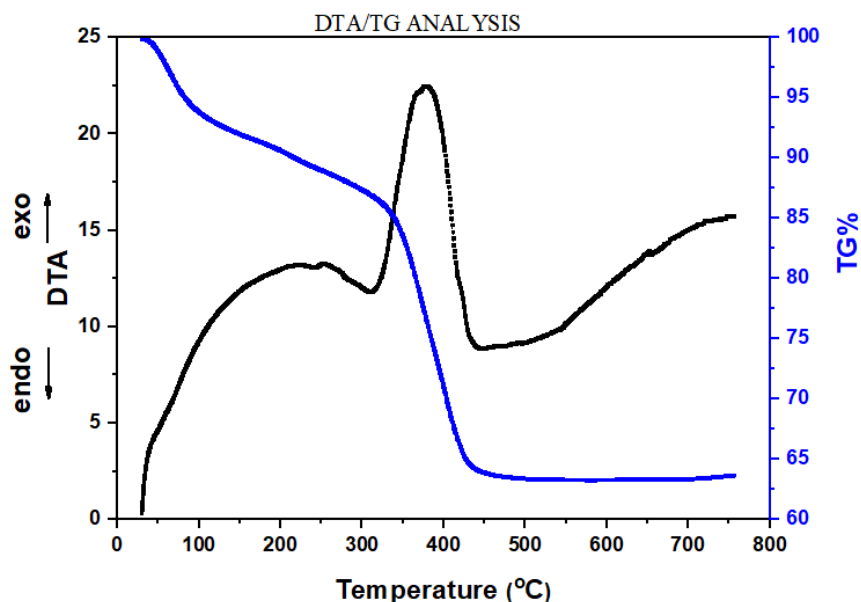
Για τον χαρακτηρισμό του υλικού ως προς τη δομή του, μελετήθηκε με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR η σύνθεση του Zr/Ce-AC και στην παρακάτω εικόνα παρατίθεται το φάσμα που ελήφθη (Εικόνα Δ 4.2)



Εικόνα Δ 4.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Zr/Ce-AC με APTEOS.

Στο φάσμα το οποίο παρουσιάζεται στην παραπάνω εικόνα εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si, και στους  $458\text{cm}^{-1}$  και  $424\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των δεσμών Zr-O και Ce-O αντίστοιχα<sup>84-88</sup>.

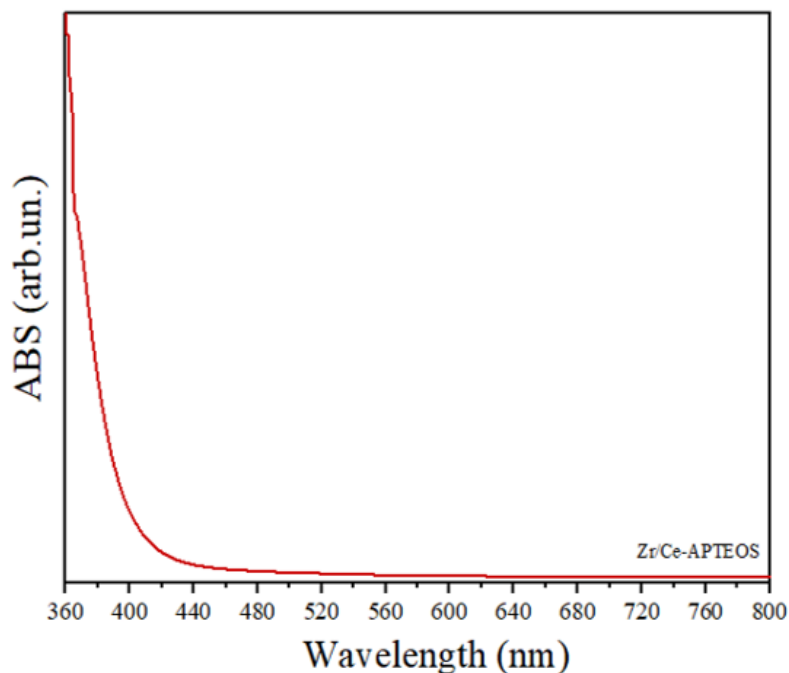
Η θερμική συμπεριφορά του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA) μελετήθηκε με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και με θερμοσταθμική ανάλυση (TG). Στο Σχήμα Δ 4.3 παρουσιάζεται το θερμογράφημα DTA/TG του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου (SACA) στον αέρα.



Εικόνα Δ 4.3: Θερμική ανάλυση για τη σύνθεση του Zr/Ce-AC.

Μέχρι τη θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται μια απώλεια μάζας ίση με 7% κ.β., η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού και της υγρασίας. Από τους 100°C έως τους 350°C υπάρχει μια περαιτέρω απώλεια βάρους ίση με ~8% που οφείλεται στην απομάκρυνση και αποικοδόμηση των αμινομάδων που πιθανόν οφείλονται σε καταστροφή του δομής του ανάλογου του αργίλου συμπεριλαμβανομένης και της αφυδροξυλίωσης. Από τους 350°C έως τους 420°C περίπου μετρήθηκε μια απώλεια μάζας γύρω στο 23%, η οποία οφείλεται στην καταστροφή της φυλλόμορφης δομής και της απομάκρυνσης των οργανικών. Από τους 420°C και άνω παρέμεινε μια συνολική μάζα γύρω στο 62% η οποία οφείλεται στα παραμένοντα οξείδια (Πυριτία, οξείδια του Ζιρκονίου και οξείδια του Δημητρίου)<sup>89</sup>.

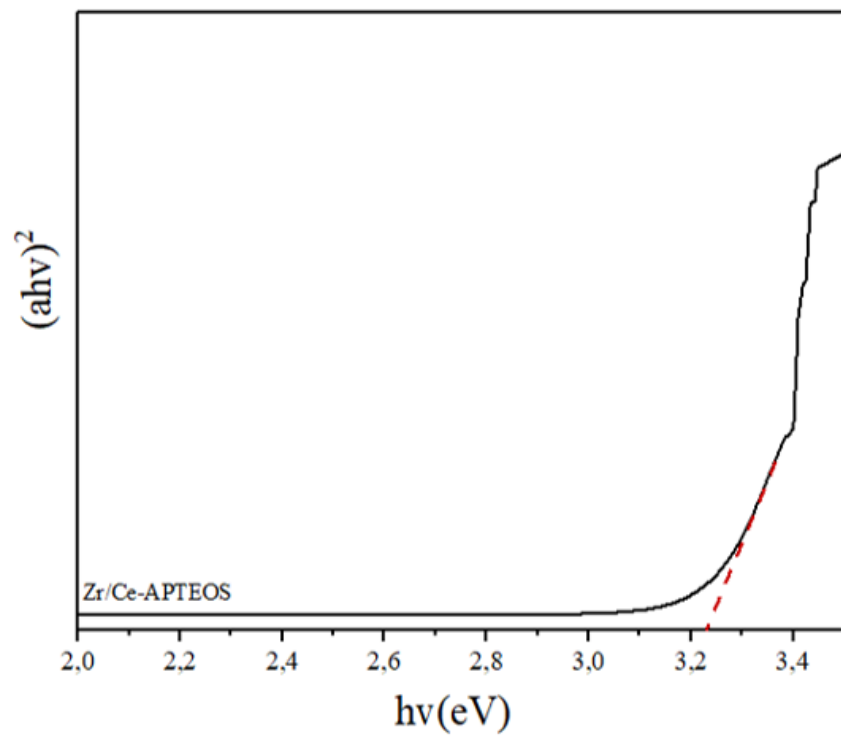
Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες του υλικού αυτού πραγματοποιήθηκε μέτρηση φάσματος UV-VIS, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα Δ 4.4.



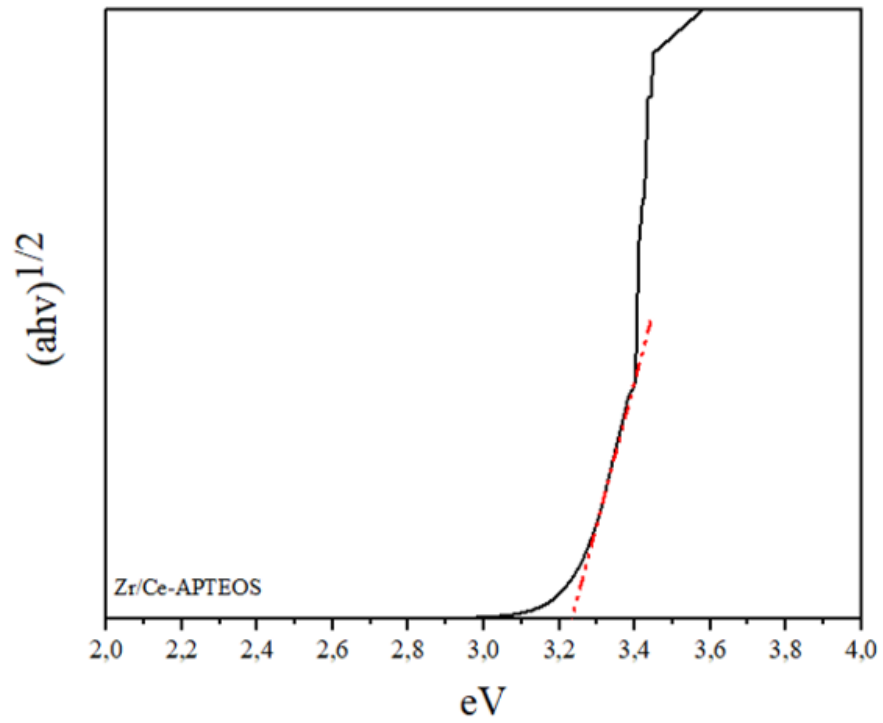
Εικόνα Δ 4.4: Φάσμα UV/VIS του αμινο-αργίλου με Ζιρκόνιο/Δημήτριο για κάθε σύνθεση.

Το Zr/Ce-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος 360nm για την σύνθεση με το APTEOS πράγμα το οποίο υποδεικνύει την ικανότητα τους να απορροφούν το near UV-light.

Μέσω της εξίσωσης Tauc υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Tauc ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 4.5, Δ 4.6).



*Εικόνα Δ 4.5: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.*



*Εικόνα Δ 4.6: Διάγραμμα Tauc για έμμεση μετάπτωση.*



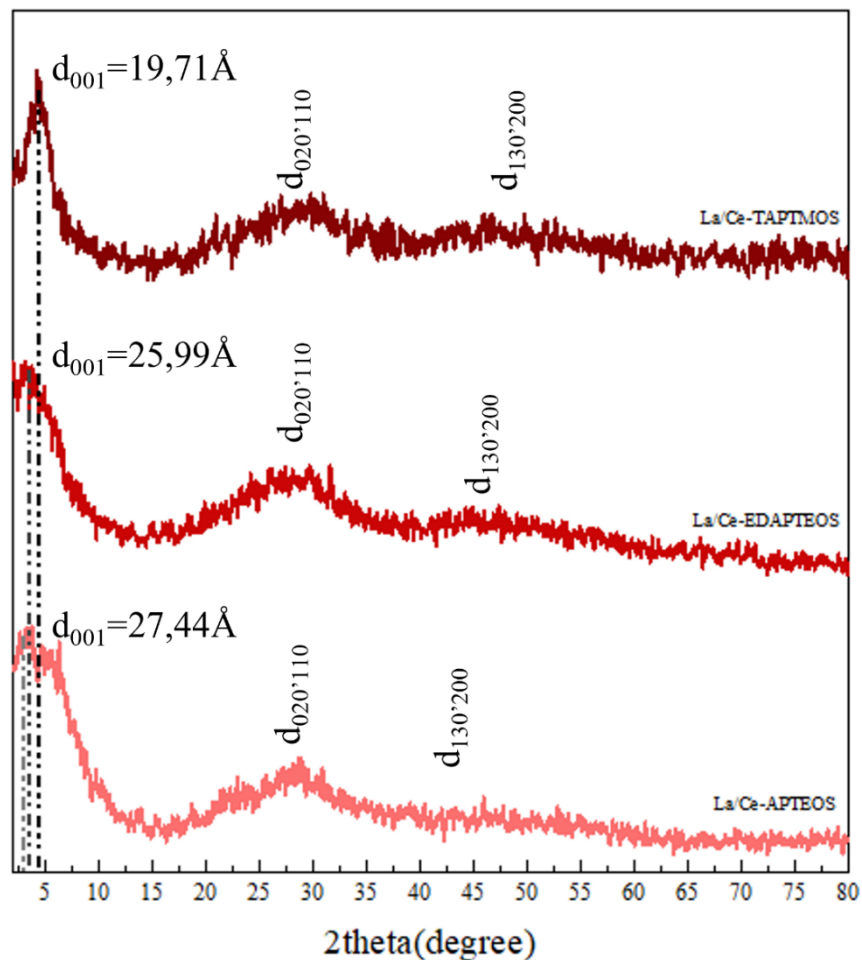
Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 4.1)

Πίνακας Δ 4.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
Zr/Ce-AC APTEOS	3.2	3.2

Από τις τιμές αυτές των οπτικών ενεργειακών χάσμάτων που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, αυτή η κατηγορία φυλλόμορφου υλικού θα μπορούσε να καταταχθεί στα ημιαγώγιμα υλικά.

#### Δ5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ La/Ce-AMINOCLAY

Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθεται το περιθλασίγραμμα ακτίνων-X του συνθετικού ανάλογου αμινοαργίλου το οποίο συντέθηκε με βάση τα μέταλλα Λανθάνιο και Δημήτριο (Εικόνα Δ 5.1).

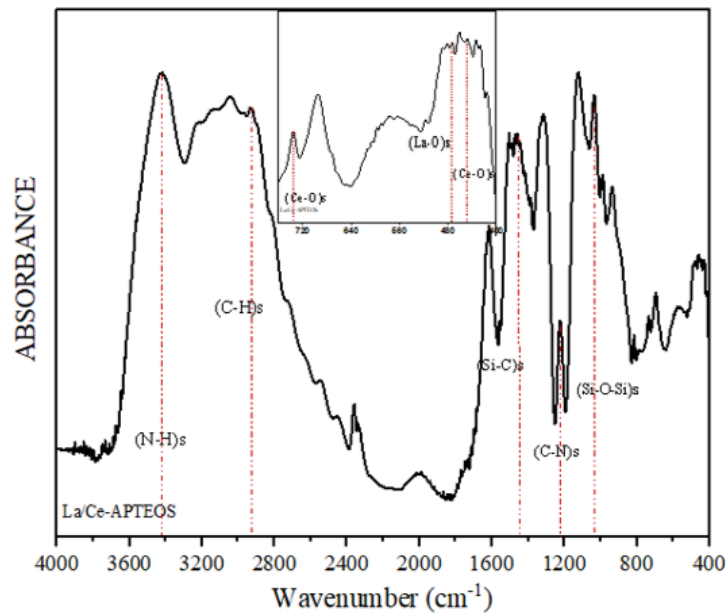


Εικόνα Δ 5.1: Περιθλασιγράμματα των αμινο-αργίλων με Λανθάνιο και Δημήτριο για κάθε σύνθεση.

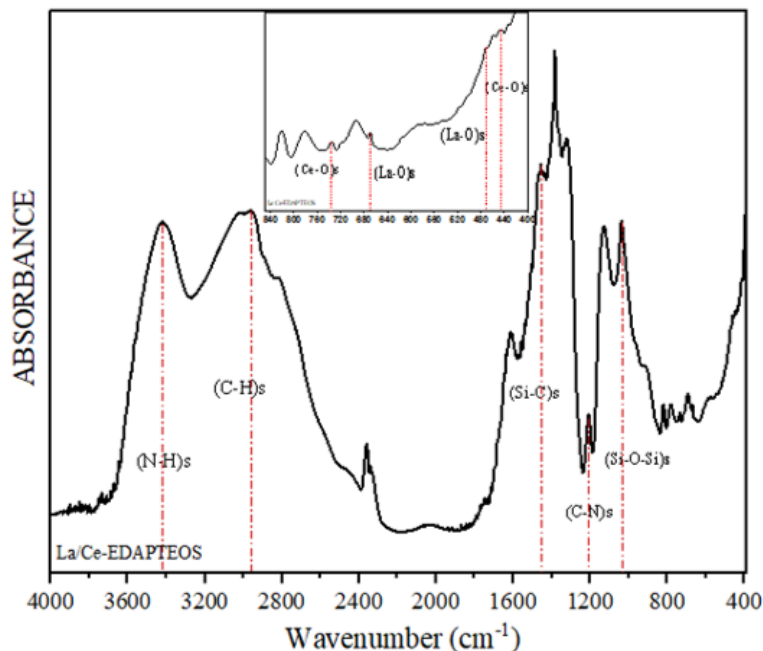
Μέσω των περιθλασιγραμμάτων αυτών μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά των υλικών αυτών καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και, σύμφωνα με τον νόμο Bragg, υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή

η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους. Για τη σύνθεση με το APTEOS η κύρια ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=3.21^\circ$  με απόσταση των φύλλων  $d=27.44\text{\AA}$ , για τη σύνθεση με το EDAPTEOS η ανάκλαση βρέθηκε σε γωνία  $2\theta=3.39^\circ$  με ενδοστρωματική απόσταση ίση με  $d=25.99\text{\AA}$  και για την σύνθεση με το TAPTMOS η ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=4.47^\circ$  με την ενδοστρωματική απόσταση να είναι  $d=19.71\text{\AA}$ . Οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις σε γωνίες  $2\theta=25-30^\circ$  και  $2\theta=45^\circ$  χαρακτηρίζονται ως τυπικές ανακλάσεις της φυλλόμορφης δομής.

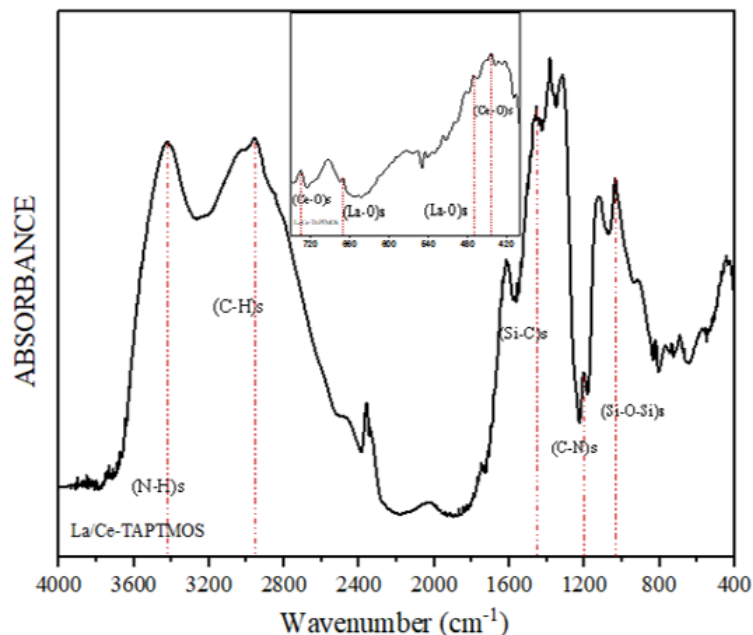
Για τον χαρακτηρισμό των υλικών La/Ce-AC ως προς τη δομή τους, μελετήθηκαν με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR και οι τρεις διαφορετικές συνθέσεις και στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα φάσματα που ελήφθησαν (Εικόνες Δ 5.2, Δ 5.3 και Δ 5.4).



Εικόνα Δ 5.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La/Ce-AC με APTEOS.



Εικόνα Δ 5.3: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La/Ce-AC με EDAPTEOS.

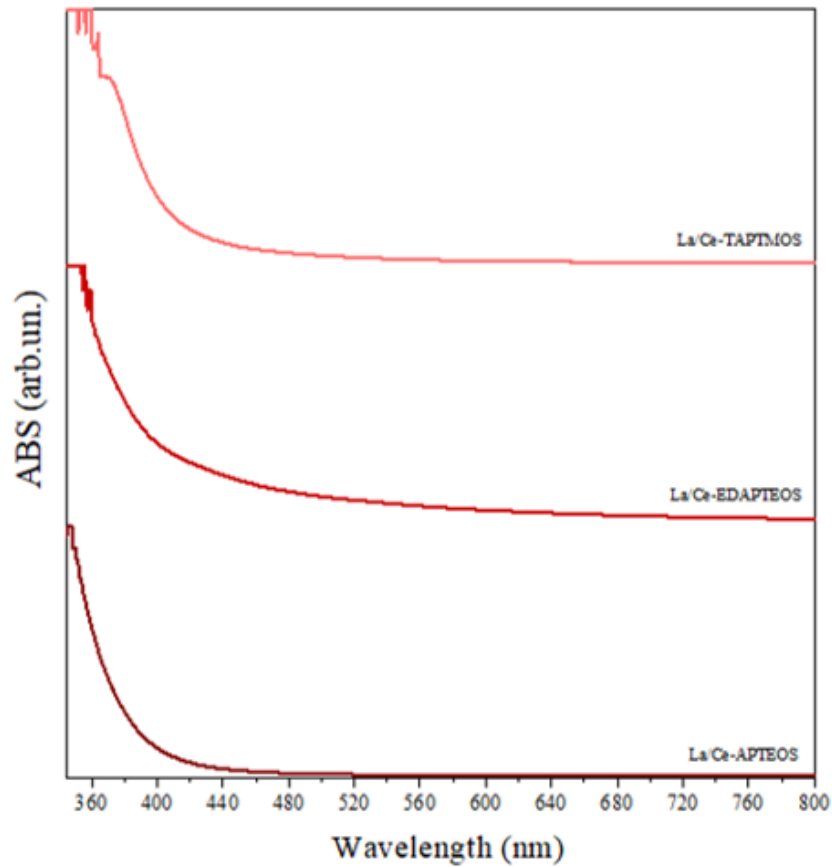


Εικόνα Δ 5.4: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του La/Ce-AC με TAPTAMOS.

Στα φάσματα τα οποία παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si, στους  $445\text{cm}^{-1}$  και  $736\text{cm}^{-1}$  όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Ce-O και, τέλος, στους  $669\text{cm}^{-1}$  και  $472\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού La-O.

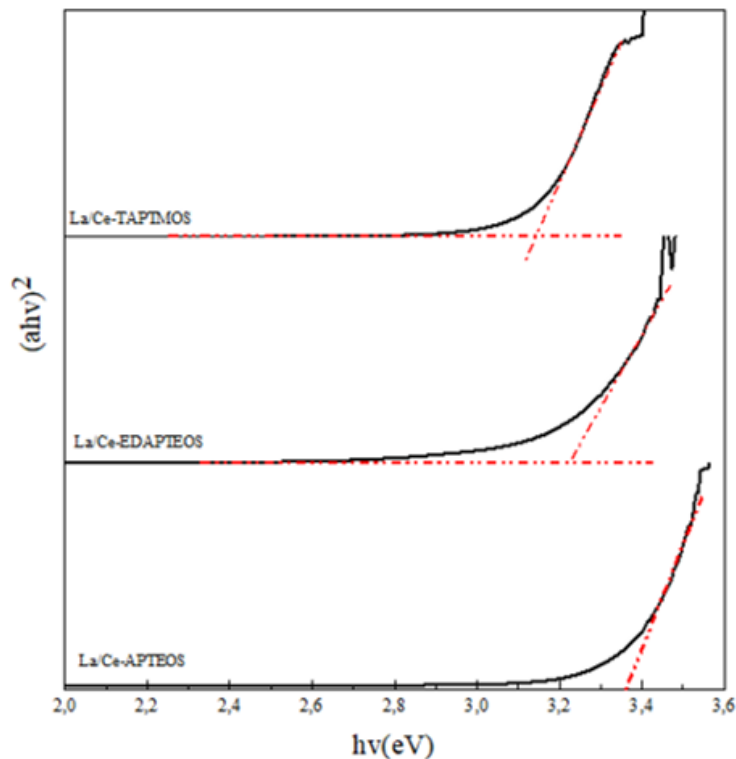
Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασμάτων UV-VIS και για τις τρεις διαφορετικές συνθέσεις που έλαβαν χώρα για το La/Ce-aminoclay, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα Δ 5.5.

Το La/Ce-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος  $345\text{nm}$  για την σύνθεση με το APTEOS, η σύνθεση με το EDAPTEOS παρουσίασε απορρόφηση στα  $353\text{nm}$ , και, τέλος, η σύνθεση του La/Ce-aminoclay με το TAPTAMOS εμφάνισε απορρόφηση στα  $360\text{nm}$  πράγμα το οποίο υποδεικνύει την ικανότητα τους να απορροφούν το near UV-light.

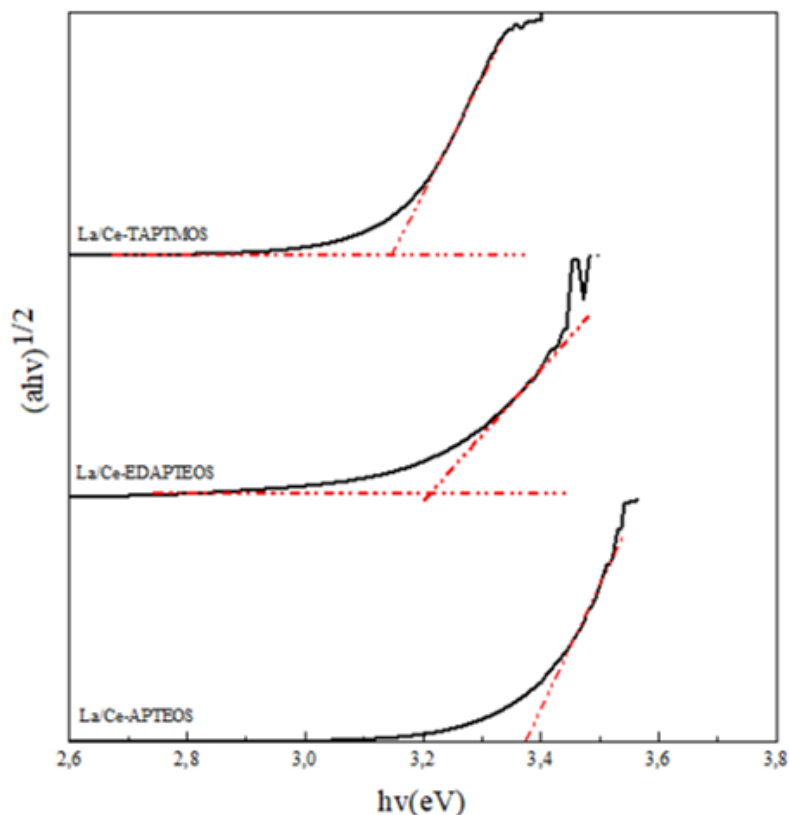


Εικόνα Δ 5.5: Φάσματα UV/VIS των αμινο-αργίλων με Λανθάνιο και Δημήτριο για κάθε σύνθεση.

Μέσω της εξίσωσης Ταυς υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Ταυς ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 5.6, Δ 5.7).



Εικόνα Δ 5.6: Διάγραμμα Ταυς για άμεση μετάπτωση.



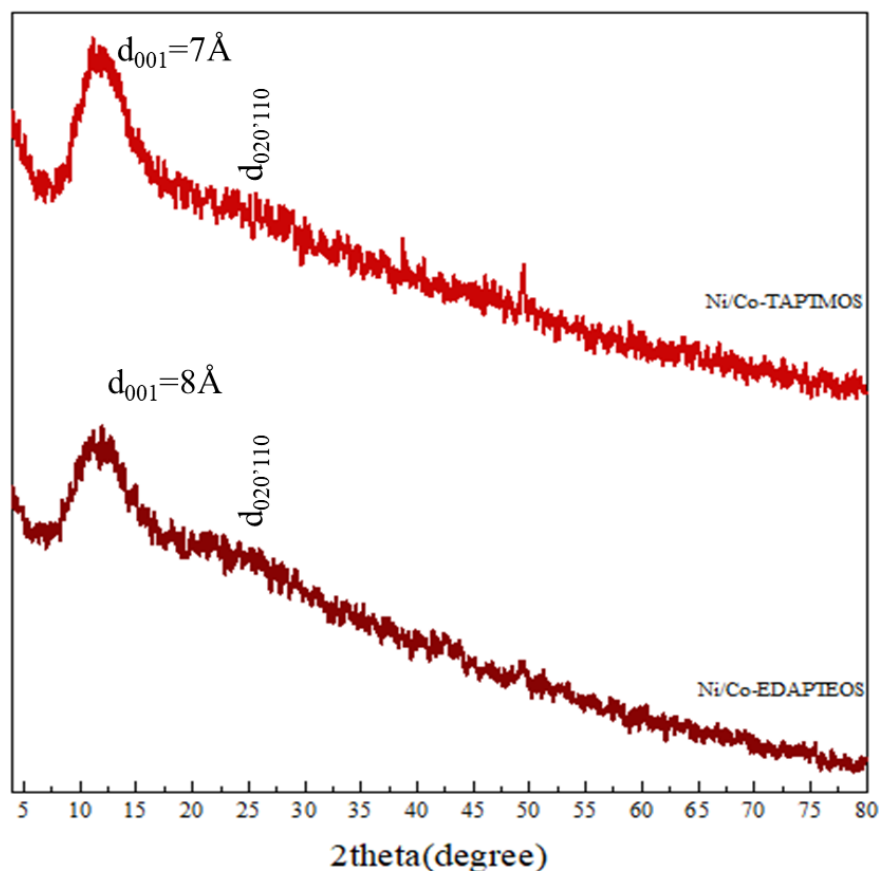
Εικόνα Δ 5.7: Διάγραμμα Tauc για έμμεση μετάπτωση.

Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 3.1)

Πίνακας Δ 3.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
La/Ce-AC APTEOS	3.4	3.4
La/Ce-AC EDAPTEOS	3.2	3.2
La/Ce-AC TAPTAMOS	3.1	3.2

Από τις τιμές αυτές των οπτικών ενεργειακών χάσμάτων που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, αυτή η κατηγορία φυλλόμορφων υλικών θα μπορούσε να καταταχθεί στα ημιαγώγιμα υλικά. Όπως στα La-AC και στα Ce-AC, έτσι και εδώ μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα, σύμφωνα με τα φάσματα UV-VIS ότι καθώς αυξάνει σε μήκος η ενδοστρωματική απόσταση των φυλλόμορφων αυτών υλικών, λόγω της αύξησης του μήκους της αλυσίδας του σιλανίου που φέρει τις αμινομάδες, αυξάνεται το μήκος κύματος της απορροφούμενης ενέργειας ενώ μειώνεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού.

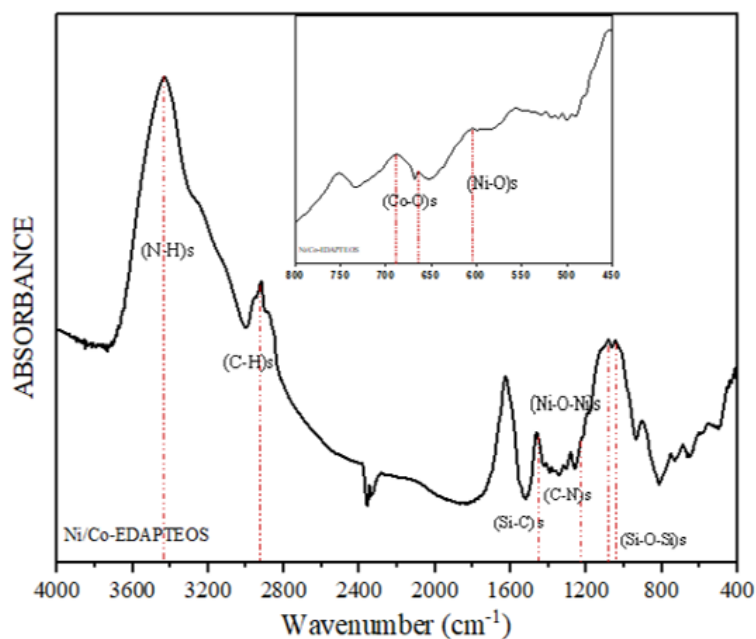
Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθενται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων τα οποία συντέθηκαν με βάση τα μέταλλα Νικέλιο και Κοβάλτιο (Εικόνα Δ 5.1).



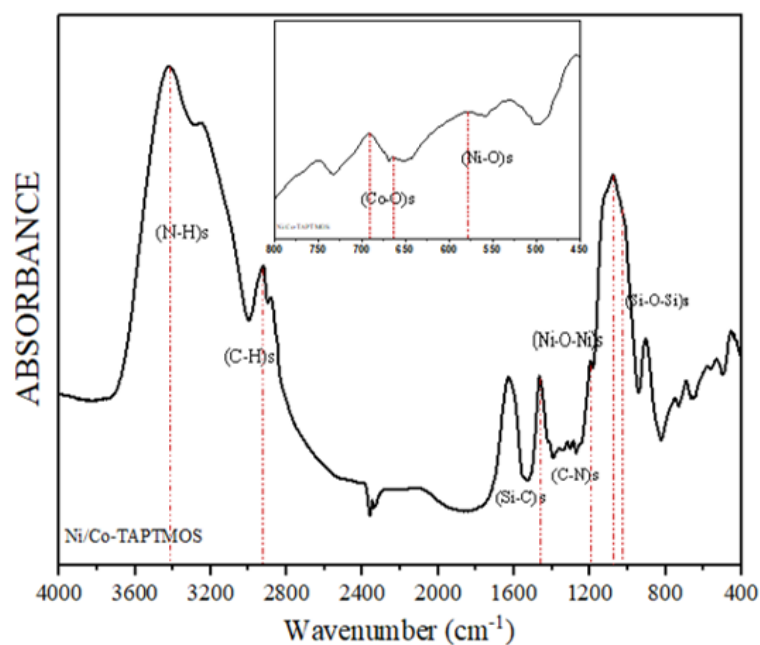
Εικόνα Δ 6.1: Περιθλασιγράμματα των αμινο-αργίλων με Νικέλιο και Κοβάλτιο για κάθε σύνθεση.

Μέσω των περιθλασιγραμμάτων αυτών μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την φυλλόμορφη συμπεριφορά των υλικών αυτών καθώς η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται χαρακτηρίζεται ως η κύρια ανάκλαση του επιπέδου  $d_{001}$  του υλικού και, σύμφωνα με τον νόμο Bragg, υπολογίζεται η κρυσταλλική απόσταση  $d$  ή η απόσταση των φύλλων μεταξύ τους. Για τη σύνθεση με το EDAPTEOS η κύρια ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=11.06^\circ$  με απόσταση των φύλλων  $d=8\text{\AA}$  και για την σύνθεση με το TAPTMOs η ανάκλαση εμφανίστηκε σε γωνία  $2\theta=12.1^\circ$  με την ενδοστρωματική απόσταση να είναι  $d=7\text{\AA}$ . Στα περιθλασιγράμματα αυτά δεν εμφανίστηκαν οι επόμενες 2 ευρείες ανακλάσεις της φυλλόμορφης δομής.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών Ni/Co-AC ως προς τη δομή τους, μελετήθηκαν με τη βοήθεια του φασματομέτρου FT-IR και οι τρεις διαφορετικές συνθέσεις και στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται τα φάσματα που ελήφθησαν (Εικόνες Δ 6.2 και Δ 6.3 ).



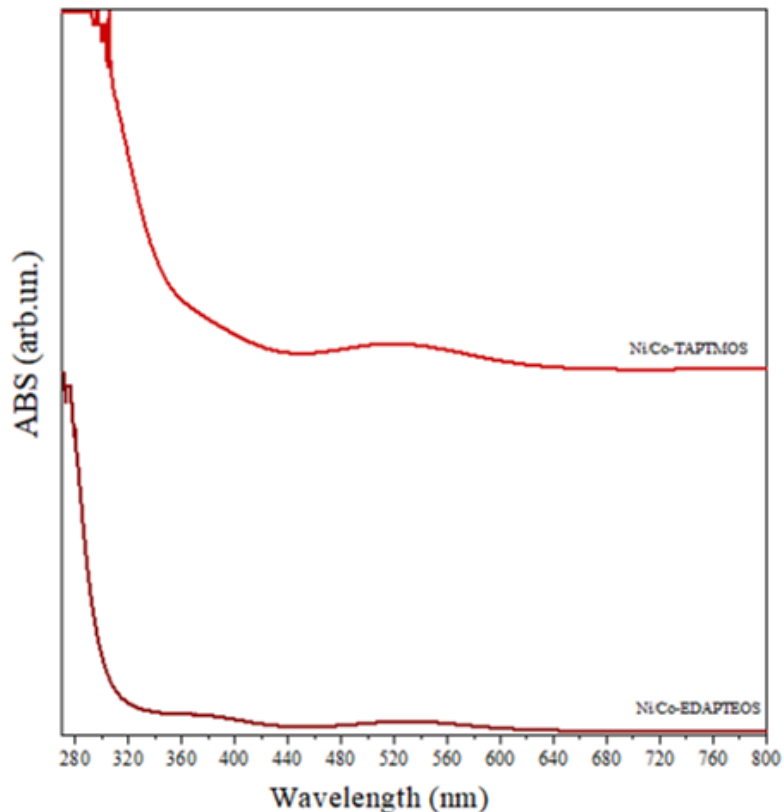
Εικόνα Δ 6.2: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ni/Co-AC με EDAPTEOS.



Εικόνα Δ 6.3: Φάσμα FTIR για τη σύνθεση του Ni/Co-AC με TAPTMOs.

Στα φάσματα τα οποία παρουσιάζονται στις παραπάνω εικόνες εμφανίζονται οι κορυφές στους  $3429\text{cm}^{-1}$  και  $2930\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης των δεσμών N-H και C-H αντίστοιχα. Οι κορυφές στους  $1440\text{cm}^{-1}$  και  $1223\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνουν τις δονήσεις έκτασης των Si-C και C-N δεσμών αντίστοιχα. Οι δεσμοί των οξειδίων με τα μέταλλα απαντώνται στις κορυφές στους  $1041\text{cm}^{-1}$ , όπου αντιστοιχεί στην δόνηση ασύμμετρης έκτασης του Si-O-Si, στους  $1100\text{cm}^{-1}$  και  $600\text{cm}^{-1}$  όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Ni-O-Ni και Ni-O αντίστοιχα, και  $688\text{cm}^{-1}$  και  $662\text{cm}^{-1}$  όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του δεσμού Co-O<sup>81-83, 90, 91</sup>.

Προκειμένου να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασμάτων UV-VIS και για τις δυο διαφορετικές συνθέσεις που έλαβαν χώρα για το Ni/Co-aminoclay, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα Δ 6.4.

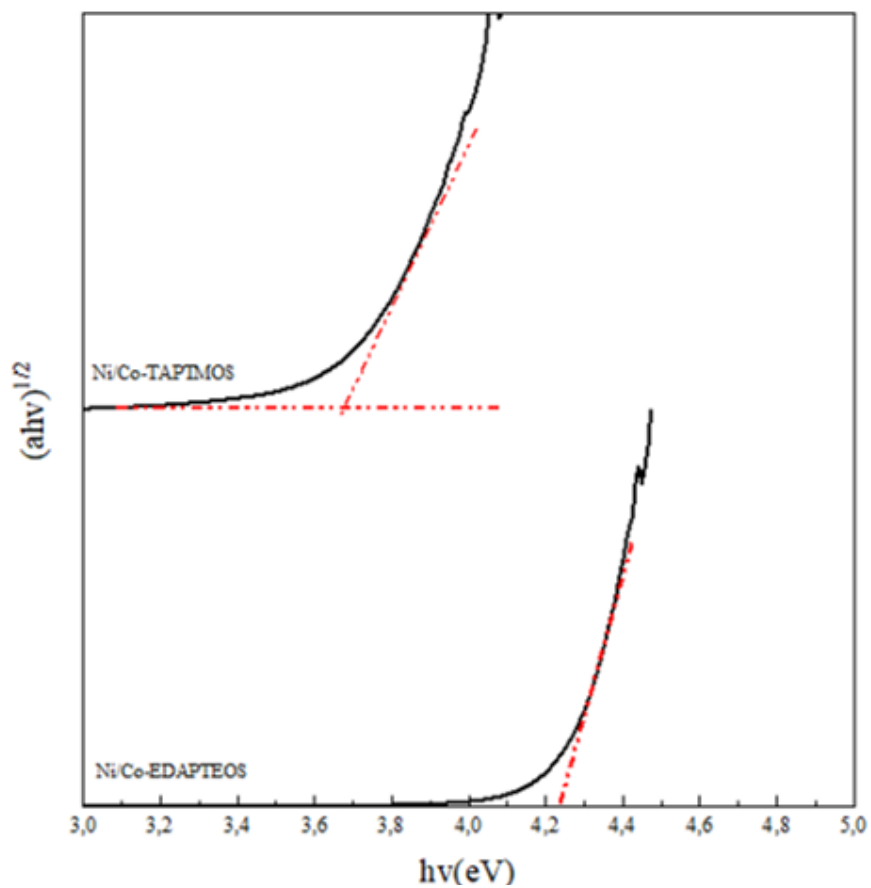


Εικόνα Δ 6.4: Φάσματα UV/VIS των αμινο-αργίλων με Νικέλιο και Κοβάλτιο για κάθε σύνθεση.

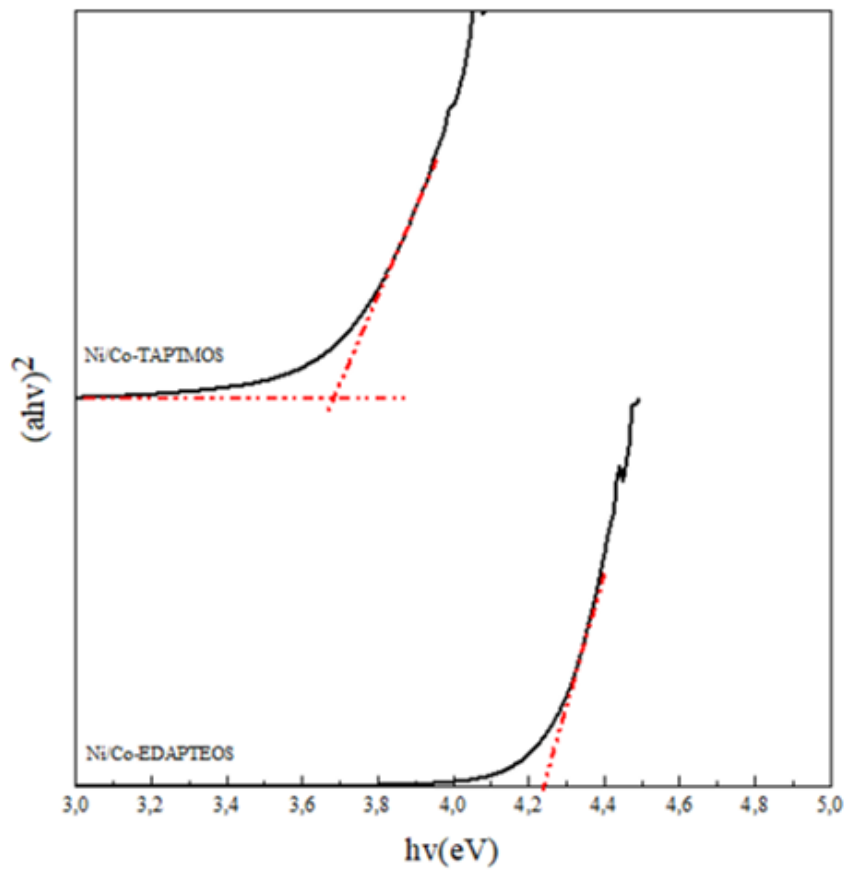
Το Ni/Co-aminoclay παρουσίασε απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος 270nm για την σύνθεση με το EDAPTEOS και η σύνθεση του Ni/Co-aminoclay με το TAPTMO5 εμφάνισε απορρόφηση στα 290nm πράγμα το οποίο υποδεικνύει την ικανότητα τους να απορροφούν το near UV-light. Όπως στις προηγούμενες οικογένειες συνθετικών αμινοαργίλων, έτσι και εδώ μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα, σύμφωνα με τα φάσματα UV-VIS, ότι καθώς αυξάνει σε μήκος η ενδοστρωματική απόσταση των φυλλόμορφων αυτών υλικών, λόγω της αύξησης του μήκους της αλυσίδας του σιλανίου που φέρει τις αμινομάδες, αυξάνεται το μήκος κύματος της απορροφούμενης ενέργειας ενώ μειώνεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα του υλικού.

Μέσω της εξίσωσης Tauc υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Tauc ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 6.5, Δ 6.6).





Εικόνα Δ 6.5: Διάγραμμα Ταυς για έμμεση μετάπτωση.



Εικόνα Δ 6.6: Διάγραμμα Ταυς για άμεση μετάπτωση.

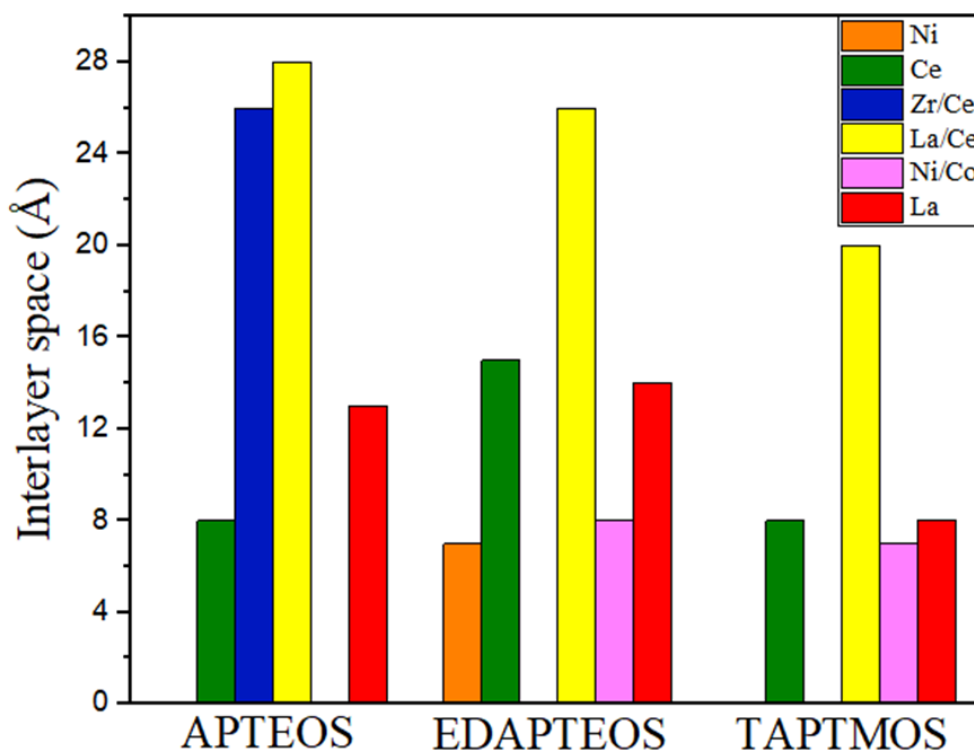
Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 6.1)

Πίνακας Δ 6.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση (n=1/2) (eV)	Έμμεση μετάπτωση (n=2) (eV)
Ni/Co-AC EDAPTEOS	4.2	4.2
Ni/Co-AC TAPTMOS	3.7	3.7

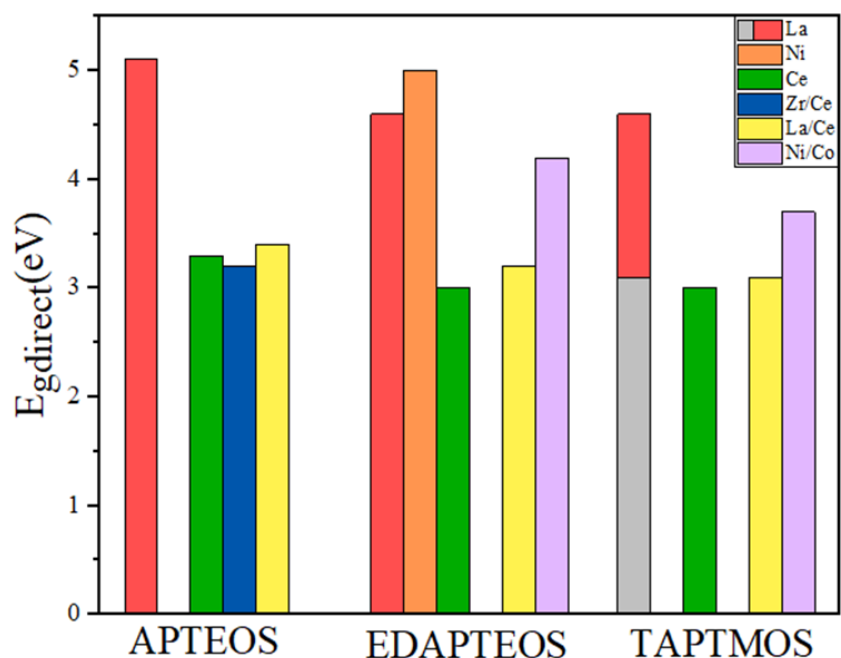
Από τις τιμές αυτές των οπτικών ενεργειακών χασμάτων που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, αυτή η κατηγορία φυλλόμορφων υλικών θα μπορούσε να καταταχθεί στα ημιαγώγιμα υλικά.

## Δ7 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

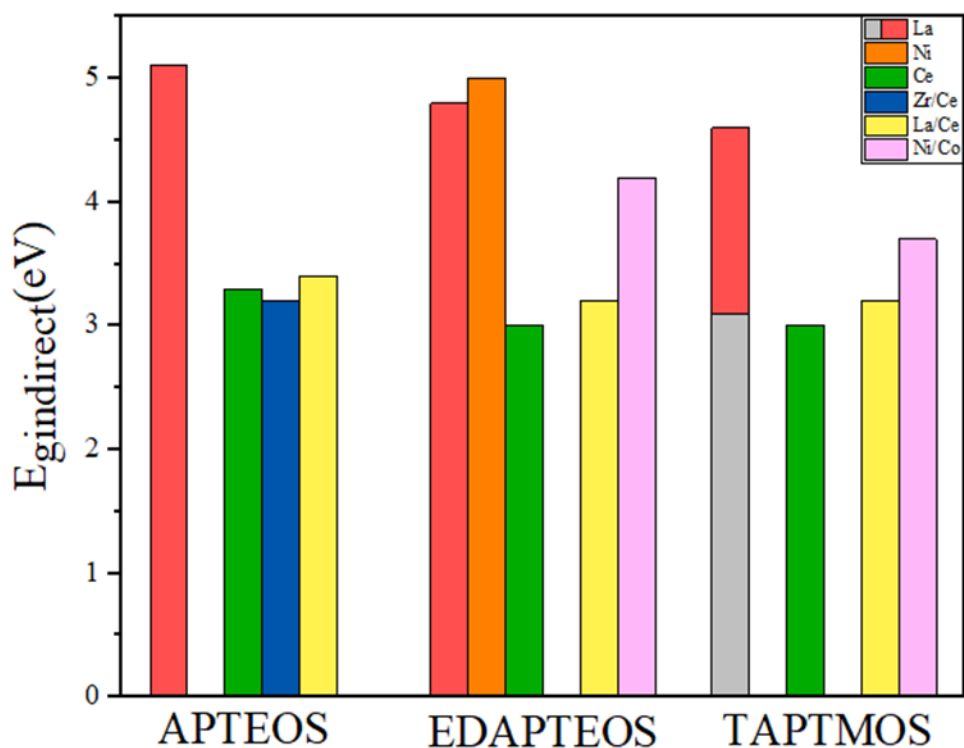
Για την ανάλυση και την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την σύνθεση και τις οπτικές ιδιότητες των aminoclay που συντέθηκαν, παρατίθενται τα παρακάτω μπαραγράμματα (Εικόνα Δ 7.1, Εικόνα Δ 7.2 και Εικόνα Δ 7.3).



Εικόνα Δ 7.1: Μπαρόγραμμα σύγκρισης της ενδοστρωματικής απόστασης όλων των συνθέσεων.



Εικόνα Δ 7.2: Μπαρόγραμμα σύγκρισης των ενεργειακών χασμάτων άμεσης μετάπτωσης για όλες τις συνθέσεις.



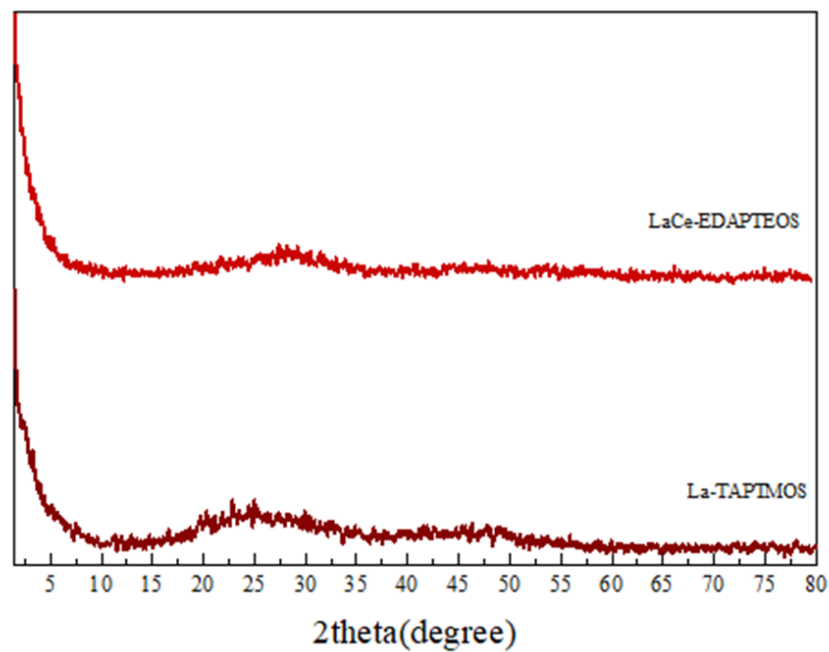
Εικόνα Δ 7.2: Μπαρόγραμμα σύγκρισης των ενεργειακών χασμάτων έμμεσης μετάπτωσης για όλες τις συνθέσεις.

Μέσα από την Εικόνα Δ 7.1 μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι συνθέσεις των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου με Λανθάνιο/ Δημήτριο και Ζιρκόνιο/Δημήτριο έχουν τις μεγαλύτερες ενδοστρωματικές αποστάσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις, ενώ οι συνθέσεις των Ni-AC και Ni/Co-AC χαρακτηρίζονται από την μικρότερη ενδοστρωματική απόσταση. Μελετώντας τις Εικόνες Δ

7.2 και Δ 7.3 παρατηρούμε ότι τα ενεργειακά χάσματα για άμεση και έμμεση μετάπτωση είναι ίδια για κάθε σύνθεση στα όρια του σφάλματος. Τα μικρότερα ενεργειακά χάσματα τα έχουν οι συνθέσεις με Δημήτριο και τα μεγαλύτερα οι συνθέσεις με Νικέλιο και Λανθάνιο. Τέλος, μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μίξη των Δημήτριο/ Λανθάνιο κατά την σύνθεση μειώνει το ενεργειακό χάσμα σε σχέση με τη σύνθεση με Λανθάνιο, όπως γίνεται και για τη σύνθεση Νικελίου/ Κοβαλτίου σε σχέση με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε μόνο Νικέλιο.

## Δ8 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ AEROGEL

Στην εικόνα που ακολουθεί παρατίθενται μερικά από τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ των aerogel τα οποία συντέθηκαν (Εικόνα Δ 8.1).



Εικόνα Δ 8.1: Περιθλασιγράμματα των aerogel..

Σύμφωνα με τα περιθλασιγράμματα αυτά παρατηρούμε ότι μετά την επεξεργασία των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων προς τον σχηματισμό των aerogel χάνουν την φυλλόμορφη εικόνα τους, σχηματίζοντας μια άμορφη δομή. Το συμπέρασμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα aminoclay διαλύθηκαν στο νερό και αποφυλλοποιήθηκαν, λαμβάνοντας τυχαίες θέσεις στον χώρο.

Μια χρήσιμη πληροφορία για τα υλικά αυτά είναι ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειάς τους. Στον Πίνακα Δ 8.1 παρατίθενται οι τιμές των ειδικών επιφανειών των υλικών, οι οποίες μετρήθηκαν μέσω της ποροσιμετρίας Αζώτου.

<b>Πίνακας Δ 8.1. Ειδικές επιφάνειες των υλικών</b>		
<b>SYNTHESIS</b>	<b>SSA AEROGEL (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>SSA SACA (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>Zr/Ce-EDAPTEOS</b>	0	15.136
<b>La-APTEOS</b>	26.543	4.481
<b>La/Ce-EDAPTEOS</b>	32.381	28.013
<b>Ni/Co-TAPTMOS</b>	105.273	14.951
<b>La-EDAPTEOS</b>	15.981	37.207

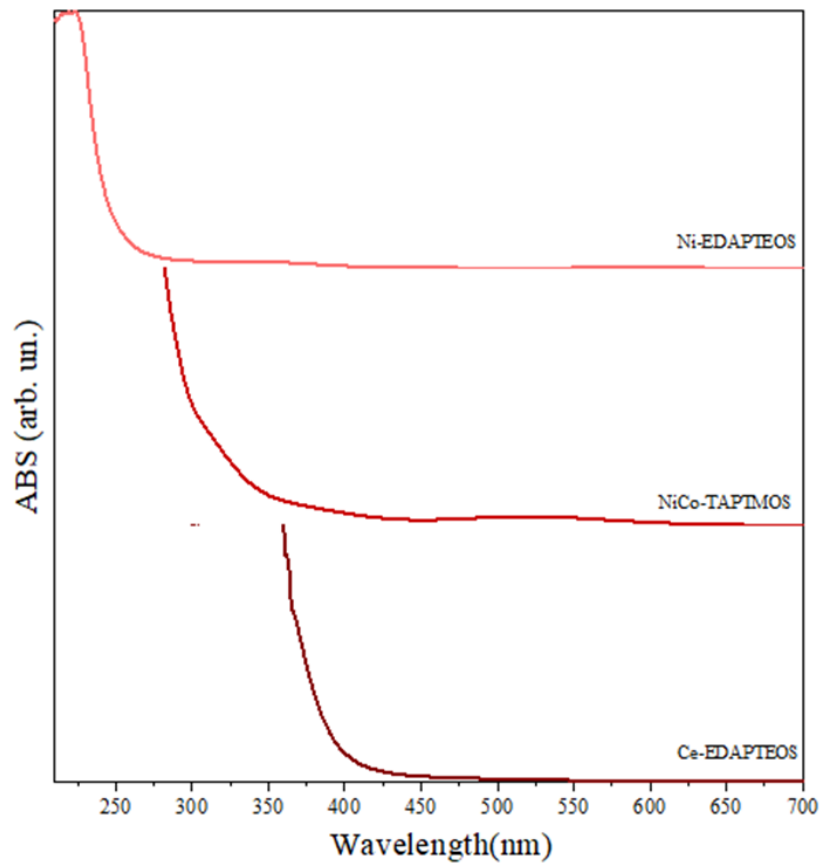
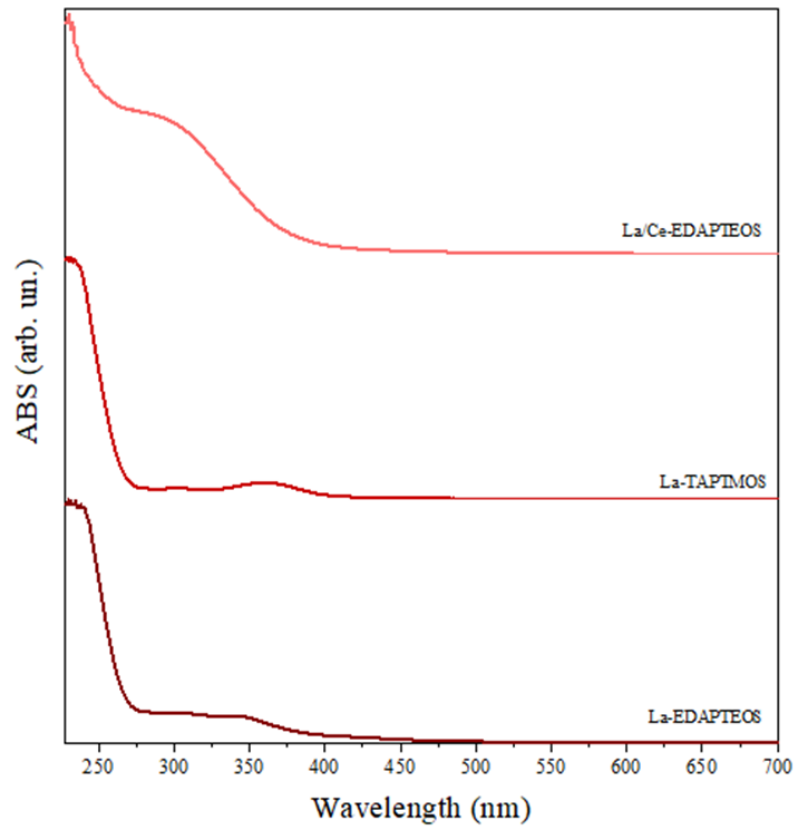
Μέσα από τον πίνακα παρατηρούμε ότι το πορώδες αυξάνει όταν τα aminoclay μετατρέπονται σε aerogel. Οι τιμές οι οποίες είναι μικρότερες από αυτές των aminoclay σημαίνει ότι μειώνονται οι πόροι σε μικρο- και μέσο-κλίμακα και δημιουργείται πορώδες στην μακρο-κλίμακα.

Τα υλικά αυτά τέθηκαν επίσης σε μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας με τις τιμές να αναγράφονται στον Πίνακα Δ 8.2

<b>Πίνακας Δ 8.2. Θερμική Αγωγιμότητα</b>		
<b>AEROGEL</b>	<b>W/m K</b>	<b>TEMPRATURE (°C)</b>
<b>La/Ce- EDAPTEOS</b>	0,035	16
<b>La/Ce- EDAPTEOS (10 times compressed)</b>	0,047	17,5
<b>La-EDAPTEOS</b>	0,034	16,4
<b>La- EDAPTEOS (10 times compressed)</b>	0,048	17
<b>Ni/Co-TAPTMOS</b>	0,033	16
<b>Ni/Co- TAPTMOS (10 times compressed)</b>	0,040	16

Σύμφωνα με τον πίνακα αυτόν, παρατηρούμε ότι τα υλικά που συντέθηκαν έχουν έναν αρκετά χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, παρόμοιο με αυτόν των polyurethane foams (0.03 W/m K) και των expanded polystyrene (0.033-0.046 W/m K), ενώ είναι λίγο μεγαλύτερος σε σχέση με αυτόν του αέρα (0,026 W/m K) αλλά και αυτή των aerogel που έχουν φτιαχτεί μέσω υπερκρίσιμης ξήρανσης (supercritical drying) (0.02 W/m K)<sup>92</sup>.

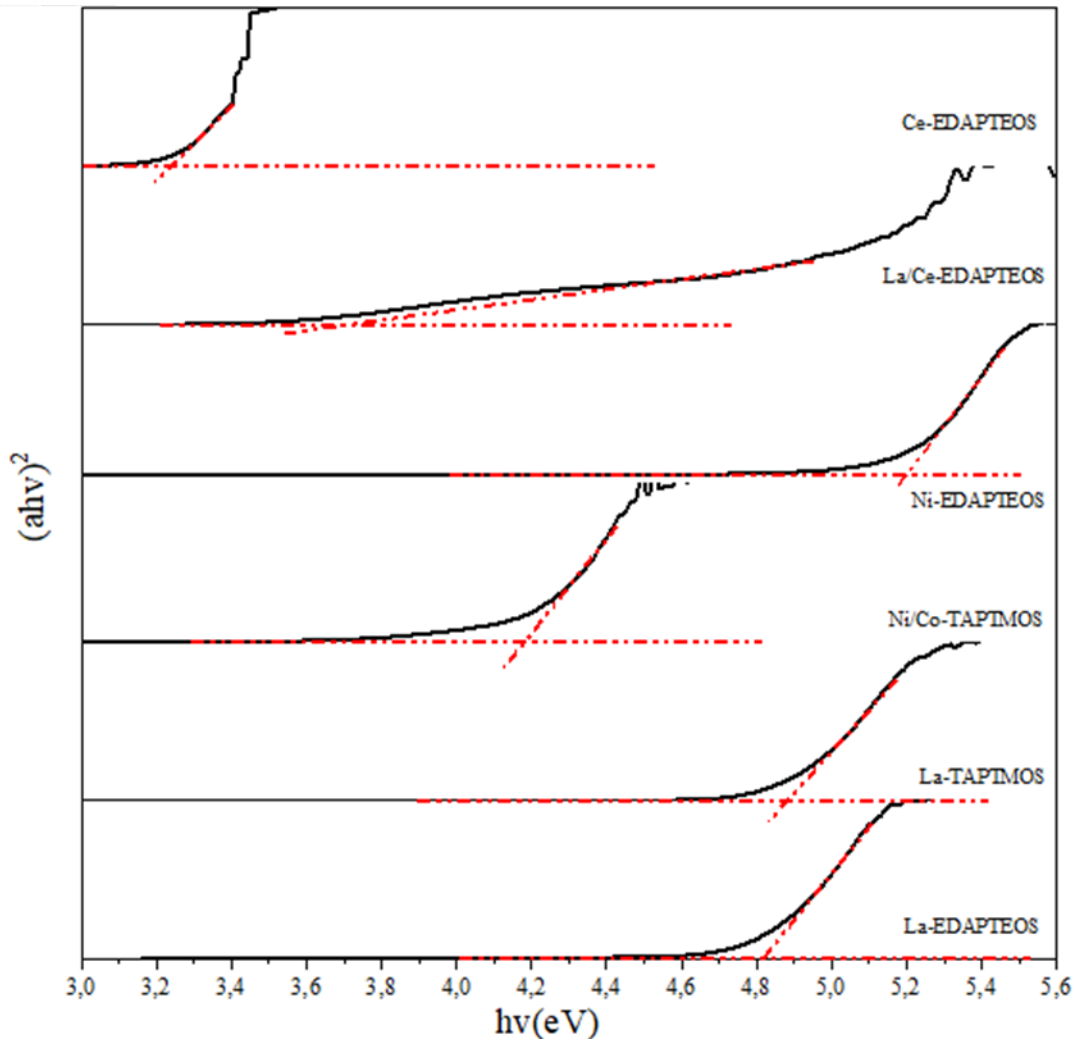
Προκειμένου να προσδιοριστούν οι οπτικές ιδιότητες των υλικών αυτών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασμάτων UV-VIS, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα Δ 8.2.



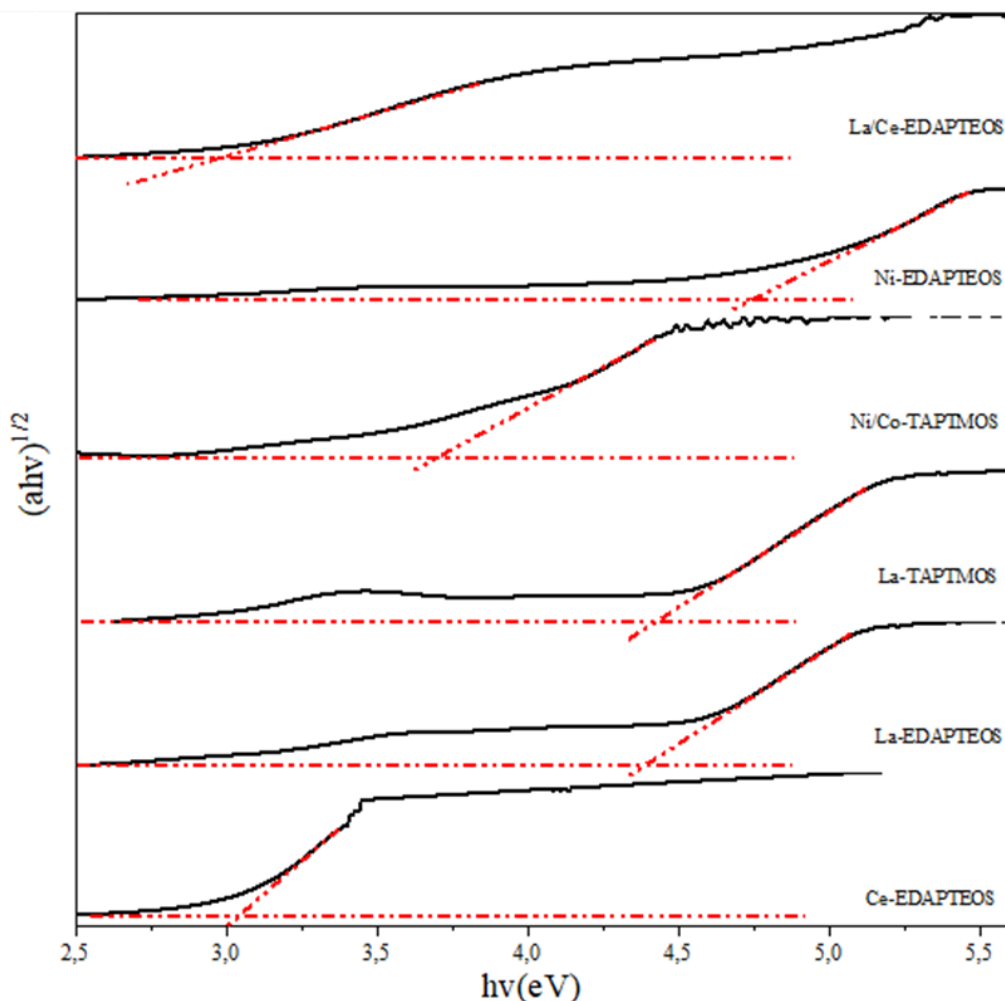
Εικόνα Δ 8.2: Φάσματα UV/VIS των aerogel

Από την εικόνα αυτή παρατηρούμε ότι όλες οι συνθέσεις των aerogel έχουν την ικανότητα να απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή ακτινοβολίας, όπως και τα αντίστοιχα aminoclay, ενώ, για ορισμένες περιπτώσεις όπως αυτές των La-AC με TAPTMOS και των Ce-AC με EDAPTEOS, μειώθηκε το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας όταν αυτά έχουν την μορφή των aerogel.

Μέσω της εξίσωσης Tauc υπολογίστηκαν τα οπτικά ενεργειακά χάσματα ή χάσματα Tauc ( $E_{opt}$ ) για τις δυο διαφορετικές περιπτώσεις μετάπτωσης (Εικόνες Δ 8.3, Δ 8.4).



Εικόνα Δ 8.3: Διάγραμμα Tauc για άμεση μετάπτωση.



Εικόνα Δ 8.4: Διάγραμμα Tauc για έμμεση μετάπτωση.

Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Δ 8.3)

Πίνακας Δ 6.1. Οπτικά ενεργειακά χάσματα ( $E_{opt}$ )		
Επιτρεπτές μεταπτώσεις	Άμεση Μετάπτωση ( $n=1/2$ ) (eV)	Έμμεση μετάπτωση ( $n=2$ ) (eV)
La-EDAPTEOS	4.8	4.5
La-TAPTMOS	4.9	4.5
La/Ce-EDAPTEOS	3.7	3.0
Ce-EDAPTEOS	3.2	3.1
Ni/Co-AC TAPTMOS	4.2	3.7
Ni-AC EDAPTEOS	5.2	4.7

Από τις τιμές αυτές των οπτικών ενεργειακών χάσμάτων που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε ότι τα ενεργειακά χάσματα άλλαξαν ελάχιστα σε σχέση με τις τιμές των αντίστοιχων aminoclay, με εξαίρεση τις τιμές για τα υλικά με Νικέλιο. Τέλος, τα aerogel θα μπορούσαν να καταταχθούν στην κατηγορία των ημιαγωγικών υλικών.



---

***ΜΕΡΟΣ Ε-  
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ  
ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ***

## ΜΕΡΟΣ Ε-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλων με ποικιλία μεταλλικών και διμεταλλικών κέντρων και διαφορετικές ενδοστρωματικές αποστάσεις χρησιμοποιώντας διαφορετικά σιλάνια (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS). Επιπλέον εδραιώθηκε ένα πρωτόκολλο σύνθεσης συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου με Λανθάνιο, Λανθάνιο-Δημήτριο και Νικέλιο-Κοβάλτιο. Μέσα από αυτές τις συνθέσεις παράχθηκαν υλικά χαμηλής πυκνότητας, τα aerogel. Όλες οι συνθέσεις χαρακτηρίστηκαν μέσω μιας πληθώρας τεχνικών ως προς την δομή τους, όπως περίθλαση ακτινών-X (XRD), θερμική ανάλυση (DTA/TGA) και φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR), αλλά και ως προς των οπτικών ιδιοτήτων τους μέσω της φασματοσκοπίας ορατού-υπέρυθρου (UV-VIS).

Αρχικά, περιεγράφηκαν οι μέθοδοι σύνθεσης των αμινοαργίλων για κάθε μια κατηγορία λεπτομερώς, και χαρακτηρίστηκαν προκειμένου να εξακριβωθεί η επιτυχημένη σύνθεσή τους. Κρίσιμη παράμετρος σύνθεσης αποτέλεσε η ρύθμιση του pH αλλά και η θερμοκρασία για ορισμένα φυλλόμορφα. Τα υλικά αυτά έδειξαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα από τις μετρήσεις UV-VIS, όπου έδειξαν να έχουν χαμηλές τιμές ενεργειακού χάσματος και θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως ημιαγωγοί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Εκτός αυτού, βρέθηκε ότι τα υλικά αυτά απορροφούν στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας, κατατάσσοντας τα σε πιθανούς φωτοκαταλύτες εκτός των άλλων τους εφαρμογών. Για κάποιες συνθέσεις όπως τα Ni-APTEOS, Ni-TAPTMOS και Ni/Co-APTEOS aminoclay δεν κατέστη δυνατή η σύνθεσή τους μέχρι στιγμής.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν ορισμένοι από αυτούς τους αμινοαργίλους και μέσω μιας πολύ απλής διαδικασίας freeze-drying, συντέθηκαν υλικά τα οποία ονομάζονται aerogel και έχουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως η εξαιρετικά χαμηλή τους πυκνότητα και η χαμηλή θερμική τους αγωγιμότητα. Τα υλικά αυτά που δημιουργήθηκαν πλησίασαν αρκετά την θερμική αγωγιμότητα του αέρα αλλά όχι τόσο πολύ των silica aerogel, πράγμα το οποίο μπορεί να βελτιωθεί αλλάζοντας ορισμένους παράγοντες στη σύνθεση. Παρόλα αυτά, ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι σε σχέση με τα silica aerogel αυτά έχουν κρατήσει τις οπτικές τους ιδιότητες που είχαν ως αμινοαργίλοι, μπορούν δηλαδή να απορροφήσουν στην υπεριώδη ζώνη ακτινοβολίας και έχουν ενεργειακό χάσμα όπως αυτό των ημιαγωγών.

Τα υλικά αυτά συντέθηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα εφαρμογών, ανάλογα με τις ιδιότητές τους. Το Λανθάνιο με το οποίο συντέθηκαν τα La-AC χαρακτηρίζεται από την αντιμικροβιακή του δράση<sup>93</sup> αλλά και την ικανότητα του να προσροφήσει υδρογόνο όταν αυτό βρίσκεται σε σπογγώδη κράματα<sup>94</sup>. Έτσι, πιθανές εφαρμογές των La-AC, εκτός από τον καθαρισμό λυμάτων<sup>95</sup>, θα μπορούσαν να είναι ως αντιβιοτικά στην φαρμακευτική αλλά και ως αποθήκες υδρογόνου στην Aerogel μορφή. Τα Ce-AC είναι υλικά που έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανά αντικαρκινικά φάρμακα<sup>96</sup>, ενώ τα La/Ce-AC συνδυάζουν τις ιδιότητες των δυο αυτών μετάλλων. Τέλος, ο συνδυασμός Νικέλιο-Κοβάλτιο φέρεται να είναι ιδανικός για την μεθανοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα<sup>97</sup>, ενώ τα οξειδιά τους μπορούν να βοηθήσουν ως ηλεκτροκαταλύτες στην ηλεκτροχημεία του οξυγόνου<sup>90</sup>.

Μελλοντικά, αναμένεται να χαρακτηριστούν περαιτέρω τα υλικά αυτά και να υπολογιστούν οι ενέργειες στις οποίες βρίσκονται οι ζώνες HOMO και LUMO προκειμένου να τα χρησιμοποιηθούν σε διάφορες αντιδράσεις ως καταλύτες, και πρόκειται να μελετηθούν για βιολογικές εφαρμογές όπως η ακινητοποίηση ενζύμων ή ως αντιβιοτικά. Τέλος, μέσω των αμινοαργίλων αυτών θα συντεθούν αυτό-οργανωμένα μεμβρανοειδή υλικά χωρίς χρήση υποστρωμάτων και θα μελετηθούν ως προς τις ιδιότητές τους.

## ΜΕΡΟΣ ΣΤ- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Lan, Y.; Liu, Y.; Li, J.; Chen, D.; He, G.; Parkin, I., Natural Clay-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications. *Advanced Science* **2021**, *8*, 2004036.
2. Kodama, H. a. G., Ralph E., clay mineral. In *Encyclopedia Britannica*.
3. Δ., Γ., *ΧΗΜΕΙΑ ΥΛΙΚΩΝ-NΑΝΟΠΟΡΩΔΗ & ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ* Ιωάννινα, 2011
4. Dadu, R.; Hu, M. I.; Cleeland, C.; Busaidy, N. L.; Habra, M.; Waguespack, S. G.; Sherman, S. I.; Ying, A.; Fox, P.; Cabanillas, M. E., Efficacy of the Natural Clay, Calcium Aluminosilicate Anti-Diarrheal, in Reducing Medullary Thyroid Cancer–Related Diarrhea and Its Effects on Quality of Life: A Pilot Study. *Thyroid* **2015**, *25* (10), 1085-1090.
5. Diamond, J. M., Dirty eating for healthy living. *Nature* **1999**, *400* (6740), 120-121.
6. Burst, J. F., The application of clay minerals in ceramics. *Applied Clay Science* **1991**, *5* (5), 421-443.
7. Murray, H. H., Overview — clay mineral applications. *Applied Clay Science* **1991**, *5* (5), 379-395.
8. Datta, K. K. R.; Achari, A.; Eswaramoorthy, M., Aminoclay: a functional layered material with multifaceted applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (23), 6707-6718.
9. Lee, Y.-C.; Park, W.-K.; Yang, J.-W., Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment. *Journal of hazardous materials* **2011**, *190*, 652-8.
10. Lee, Y.-C.; Kim, E. J.; Shin, H.-J.; Choi, M.; Yang, J.-W., Removal of F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions from aqueous solution by aminoclays. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18* (3), 871-875.
11. Fu, L.; Datta, K. K. R.; Spyrou, K.; Qi, G.; Sardar, A.; Khader, M.; Zboril, R.; Giannelis, E., Phyllosilicate nanoclay-based aqueous nanoparticle sorbent for CO<sub>2</sub> capture at ambient conditions. *Applied Materials Today* **2017**, *9*, 451–455.
12. Antony Samy, A. J. R.; Vellaichamy, P.; Sehar, M.; Kuo-Lun, T.; Ramasamy, A., Synthesis, characterization, and catalytic application of ecofriendly Ca-bridged aminoclay. *International Journal of Chemical Kinetics* **2019**, *51* (12), 889-902.
13. Chakraborty, A.; Achari, A.; Eswaramoorthy, M.; Maji, T. K., MOF–aminoclay composites for superior CO<sub>2</sub> capture, separation and enhanced catalytic activity in chemical fixation of CO<sub>2</sub>. *Chemical Communications* **2016**, *52* (76), 11378-11381.
14. Johnsy, G.; Datta, K. K. R.; Sajeevkumar, V. A.; Sabapathy, S. N.; Bawa, A. S.; Eswaramoorthy, M., Aminoclay: A Designer Filler for the Synthesis of Highly Ductile Polymer-Nanocomposite Film. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1* (12), 2796-2803.
15. Gurav, J. L.; Jung, I.-K.; Park, H.-H.; Kang, E. S.; Nadargi, D. Y., Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials* **2010**, *2010*, 409310.
16. Aboudi Mana, S. C.; Hanafiah, M. M.; Chowdhury, A. J. K., Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes* **2017**, *1* (3), 155-161.
17. Δ., Γ., *Μελέτη γ-ραδιόλυσης συστημάτων οργανικών ρυπαντών παρουσία αργίλων* Αθήνα., 1998
18. Konta, J., Clay and man: clay raw materials in the service of man. *Applied Clay Science* **1995**, *10* (4), 275-335.
19. OpenLearn An introduction to minerals and rocks under the microscope.
20. Danková, Z.; Mockovčiaková, A.; Dolinská, S., Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite. *Desalination and Water Treatment* **2014**, *52*.
21. Θ., Π., *Βιομηχανικά Ορυκτά & Πετρώματα* 2004.
22. Zhang, X. W.; Kong, L. W.; Yang, A. W.; Sayem, H. M., Thixotropic mechanism of clay: A microstructural investigation. *Soils and Foundations* **2017**, *57* (1), 23-35.
23. McBean, E.; Huang, G.; Li, Y.; Li, Y.; Yang, A.; Fu, H., Ceramic Water Filters as a Response Technology to Geo-Hazards. *The Global Environmental Engineers* **2018**, *5*, 1-8.
24. Singh, N. B., Clays and Clay Minerals in the Construction Industry. *Minerals* **2022**, *12* (3).
25. Rezende, J. C. T.; Ramos, V. H. S.; Oliveira, H.; Oliveira, R.; De Jesus, E., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Clay from Calumbi Geological Formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil. *Materials Science Forum* **2018**, *912*, 1-6.

26. LÓpez-Galindo, A.; Viseras, C., Pharmaceutical and Cosmetic Applications of Clays. In *Interface Science and Technology*, Wypych, F.; Satyanarayana, K. G., Eds. Elsevier: 2004; Vol. 1, pp 267-289.
27. de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R., Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* **2008**, *42* (1), 8-24.
28. Han, H.-K.; Lee, Y.-C.; Lee, M.-Y.; Patil, A. J.; Shin, H.-J., Magnesium and Calcium Organophyllosilicates: Synthesis and In vitro Cytotoxicity Study. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3* (7), 2564-2572.
29. Kumar, S.; Datta, K. K. R.; Rao, T.; Raghavan, K.; Eswaramoorthy, M.; Reddy, B., Pd-Aminoclay Nanocomposite as an Efficient Recyclable Catalyst for Hydrogenation and Suzuki CrossCoupling Reactions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, *12*.
30. Lee, Y.-C.; Choi, Y.-S.; Choi, M.; Yang, H.; Liu, K.; Shin, H.-J., Dual-end functionalized magnesium organo-(phyllo)silicates via co-condensation and its antimicrobial activity. *Applied Clay Science* **2013**, *83-84*, 474-485.
31. George, J.; Kumar, R.; Sajeevkumar, V.; Sabapathy, S. N.; Hatna, S., Amine functionalised nanoclay incorporated hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposites: synthesis and characterisation. *International Journal of Plastics Technology* **2014**, *18*, 252-262.
32. Patil, A. J.; Mann, S., Self-assembly of bio-inorganic nanohybrids using organoclay building blocks. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (39), 4605-4615.
33. Patil, A. J.; Muthusamy, E.; Mann, S., Fabrication of functional protein-organoclay lamellar nanocomposites by biomolecule-induced assembly of exfoliated aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicates. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3838-3843.
34. Hampp, N., Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1755-1776.
35. Hampp, N. A., Bacteriorhodopsin: mutating a biomaterial into an optoelectronic material. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2000**, *53* (6), 633-639.
36. Haupts, U.; Tittor, J.; Oesterhelt, D., CLOSING IN ON BACTERIORHODOPSIN: Progress in Understanding the Molecule. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* **1999**, *28* (1), 367-399.
37. Bromley, K. M.; Patil, A. J.; Seddon, A. M.; Booth, P.; Mann, S., Bio-Functional Mesolamellar Nanocomposites Based on Inorganic/Polymer Intercalation in Purple Membrane (Bacteriorhodopsin) Films. *Advanced Materials* **2007**, *19* (18), 2433-2438.
38. Lee, Y.-C.; Jin, E.; Jung, S. W.; Kim, Y.-M.; Chang, K. S.; Yang, J.-W.; Kim, S.-W.; Kim, Y.-O.; Shin, H.-J., Utilizing the algicidal activity of aminoclay as a practical treatment for toxic red tides. *Scientific Reports* **2013**, *3* (1), 1292.
39. Lee, Y.-C.; Kim, E. J.; Ko, D. A.; Yang, J.-W., Water-soluble organo-building blocks of aminoclay as a soil-flushing agent for heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *196*, 101-108.
40. Choi, M.-H.; Hwang, Y.; Lee, H. U.; Kim, B.; Lee, G.-W.; Oh, Y.-K.; Andersen, H. R.; Lee, Y.-C.; Huh, Y. S., Aquatic ecotoxicity effect of engineered aminoclay nanoparticles. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2014**, *102*, 34-41.
41. Farooq, W.; Lee, Y.-C.; Han, J.-I.; Darpito, C. H.; Choi, M.; Yang, J.-W., Efficient microalgae harvesting by organo-building blocks of nanoclays. *Green Chemistry* **2013**, *15* (3), 749-755.
42. Lee, Y.-C.; Kim, B.; Farooq, W.; Chung, J.; Han, J.-I.; Shin, H.-J.; Jeong, S. H.; Park, J.-Y.; Lee, J.-S.; Oh, Y.-K., Harvesting of oleaginous *Chlorella* sp. by organoclays. *Bioresource Technology* **2013**, *132*, 440-445.
43. Olof, S. N.; Grieve, J. A.; Phillips, D. B.; Rosenkranz, H.; Yallop, M. L.; Miles, M. J.; Patil, A. J.; Mann, S.; Carberry, D. M., Measuring Nanoscale Forces with Living Probes. *Nano Letters* **2012**, *12* (11), 6018-6023.
44. Patil, A. J.; Li, M.; Dujardin, E.; Mann, S., Novel Bioinorganic Nanostructures Based on Mesolamellar Intercalation or Single-Molecule Wrapping of DNA Using Organoclay Building Blocks. *Nano Letters* **2007**, *7* (9), 2660-2665.
45. Choi, H.-A.; Lee, Y.-C.; Lee, J.-Y.; Shin, H.-J.; Han, H.-K.; Kim, G.-J., A simple bacterial transformation method using magnesium- and calcium-aminoclays. *Journal of Microbiological Methods* **2013**, *95* (2), 97-101.
46. Chandrasekaran, G.; Han, H.-K.; Kim, G.-J.; Shin, H.-J., Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicates. *Applied Clay Science* **2011**, *53* (4), 729-736.

47. Kim, S.-I.; Wu, Y.; Kim, K.-L.; Kim, G.-J.; Shin, H.-J., Improved cell disruption of *Pichia pastoris* utilizing aminopropyl magnesium phyllosilicate (AMP) clay. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2013**, *29* (6), 1129-1132.
48. Chaturbedy, P.; Jagadeesan, D.; Eswaramoorthy, M., pH-Sensitive Breathing of Clay within the Polyelectrolyte Matrix. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 5921-5929.
49. Lee YC, K. M., Woo MA, Park HG, Han JI., Effective peroxidase-like activity of a water-solubilized Fe-aminoclay for use in immunoassay. *Biosens Bioelectron* **2013**, *42*, 373-378.
50. Gao, L.; Zhuang, J.; Nie, L.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Gu, N.; Wang, T.; Feng, J.; Yang, D.; Perrett, S.; Yan, X., Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2* (9), 577-583.
51. Yang L, S. Y., Han H., Aminoclay–lipid hybrid composite as a novel drug carrier of fenofibrate for the enhancement of drug release and oral absorption. *Int J Nanomedicine* **2016**, *2016:11*, 1067-1076.
52. Song JG, L. S., Han HK., Biophysical evaluation of aminoclay as an effective protectant for protein stabilization during freeze-drying and storage. *Int J Nanomedicine* **2016**, *11*, 6609-6619.
53. Heger, M.; van Golen, R. F.; Broekgaarden, M.; Michel, M. C., The Molecular Basis for the Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Curcumin and Its Metabolites in Relation to Cancer. *Pharmacological Reviews* **2014**, *66* (1), 222.
54. Salem, M.; Rohani, S.; Gillies, E. R., Curcumin, a promising anti-cancer therapeutic: a review of its chemical properties, bioactivity and approaches to cancer cell delivery. *RSC Advances* **2014**, *4* (21), 10815-10829.
55. Wilken, R.; Veena, M. S.; Wang, M. B.; Srivatsan, E. S., Curcumin: A review of anti-cancer properties and therapeutic activity in head and neck squamous cell carcinoma. *Molecular Cancer* **2011**, *10* (1), 12.
56. Wang, S.; Cao, H.; Zhong, Y.; Yang, Y.; Shao, Z., A novel aminoclay–curcumin hybrid for enhanced chemotherapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, *4* (24), 4295-4301.
57. Baino, F.; Fiume, E.; Miola, M.; Verné, E., Bioactive sol-gel glasses: Processing, properties, and applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2018**, *15* (4), 841-860.
58. Shi, M.; Tang, C.; Yang, X.; Zhou, J.; Jia, F.; Han, Y.; Li, Z., Superhydrophobic silica aerogels reinforced with polyacrylonitrile fibers for adsorbing oil from water and oil mixtures. *RSC Advances* **2017**, *7* (7), 4039-4045.
59. Kistler, S. S., Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, *127* (3211), 741-741.
60. Kistler, S. S., Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry* **1932**, *36* (1), 52-64.
61. Pekala, R. W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **1989**, *24* (9), 3221-3227.
62. Hüsing, N.; Schubert, U., Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (1-2), 22-45.
63. Zhang, H.; Zhang, C.; Ji, W.; Wang, X.; Li, Y.; Tao, W., Experimental Characterization of the Thermal Conductivity and Microstructure of Opacifier-Fiber-Aerogel Composite. *Molecules* **2018**, *23* (9).
64. AXEL BERGE, P. J. *Literature Review of High Performance Thermal Insulation*; 2012:2; CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY: Gothenburg, Sweden, 2012
65. Khamidi, D. M. F.; Glover, C.; Farhan, S. A.; Husna, N.; Nuruddin, M., *Effect of silica aerogel on the thermal conductivity of cement paste for the construction of concrete buildings in sustainable cities*. 2014; Vol. 137, p 665-674.
66. Ganobjak, M.; Brunner, S.; Wernery, J., Aerogel materials for heritage buildings: Materials, properties and case studies. *Journal of Cultural Heritage* **2020**, *42*, 81-98.
67. Economist, T. De-icing aeroplanes: Sooty skies. <https://www.economist.com/>.
68. NASA "NASA - Catching Comet Dust With Aerogel". [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/stardust/mission/index-aerogel-rd.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/stardust/mission/index-aerogel-rd.html).
69. Song, Y.; Li, B.; Yang, S.; Ding, G.; Zhang, C.; Xie, X., Ultralight boron nitride aerogels via template-assisted chemical vapor deposition. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 10337.
70. Wang, F.; Dai, J.; Huang, L.; Si, Y.; Yu, J.; Ding, B., Biomimetic and Superelastic Silica Nanofibrous Aerogels with Rechargeable Bactericidal Function for Antifouling Water Disinfection. *ACS Nano* **2020**, *14* (7), 8975-8984.

71. Smirnova, I.; Suttiruengwong, S.; Arlt, W., Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *350*, 54-60.
72. Integrating Research and Education. [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html).
73. Cameron, J. M.; Bruno, C.; Parachalil, D. R.; Baker, M. J.; Bonnier, F.; Butler, H. J.; Byrne, H. J., Chapter 10 - Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum. In *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, Ozaki, Y.; Baranska, M.; Lednev, I. K.; Wood, B. R., Eds. Academic Press: 2020; pp 269-314.
74. Perkampus, H. H.; Grinter, H. C.; Threlfall, T. L., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg: 2013.
75. Palermo, P. J., 6 - Solid Dosage-Form Analysis. In *Separation Science and Technology*, Ahuja, S.; Scypinski, S., Eds. Academic Press: 2001; Vol. 3, pp 235-267.
76. THERMOPEDIA. In *THERMOPEDIA*, 2008.
77. Kang, K. S.; Lee, H. U.; Kim, M. I.; Park, S. Y.; Chang, S.-J.; Park, J.-H.; Huh, Y. S.; Lee, J.; Yang, M.; Lee, Y.-C.; Park, H. G., In-vitro cytotoxicity assessment of carbon-nanodot-conjugated Fe-aminoclay (CD-FeAC) and its bio-imaging applications. *Journal of Nanobiotechnology* **2015**, *13* (1), 88.
78. Ponpandi, R., Hydroxyl radical scavenging activity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **2019**, *8*, 759-763.
79. Li, Q.-F.; Liu, Z.; Jin, L.; Yang, P.; Wang, Z., A water-soluble fluorescent hybrid material based on aminoclay and its bioimaging application. *RSC Advances* **2017**, *7* (70), 44614-44618.
80. Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W., How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (23), 6814-6817.
81. Abd, A.; S.Ali, R.; Hussein, A., Fabrication And Characterization Of Nickel Oxide Nanoparticles/Silicon Heterojunction. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)* **2016**, *2*, 434-440.
82. Sharma, A. K.; Desnavi, S.; Dixit, C.; Varshney, U.; Sharma, A., *Extraction of Nickel Nanoparticles from Electroplating Waste and Their Application in Production of Bio-diesel from Biowaste*. 2014; Vol. 6.
83. El-Kemary, M.; Nagy, N.; El-Mehasseb, I., Nickel Oxide Nanoparticles: Synthesis and Spectral Studies of Interactions With Glucose. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, *16*, 1747-1752.
84. De Marzi, L.; Monaco, A.; De Lapuente, J.; Ramos, D.; Borrás, M.; Di Gioacchino, M.; Santucci, S.; Poma, A., Cytotoxicity and Genotoxicity of Ceria Nanoparticles on Different Cell Lines in Vitro. *International Journal of Molecular Sciences* **2013**, *14* (2).
85. Saranya, J.; Sreeja, B. S.; Padmalaya, G.; Radha, S.; Manikandan, T., Ultrasonic Assisted Cerium Oxide/Graphene Oxide Hybrid: Preparation, Anti-proliferative, Apoptotic Induction and G2/M Cell Cycle Arrest in HeLa Cell Lines. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2020**, *30* (7), 2666-2676.
86. Ghanbary, F.; Jafarnejad, E., Removal of malachite green from the aqueous solutions using polyimide nanocomposite containing cerium oxide as adsorbent. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2017**, *47*.
87. Mayr, L.; Shi, X.-R.; Köpfle, N.; Milligan, C. A.; Zemlyanov, D. Y.; Knop-Gericke, A.; Hävecker, M.; Klötzer, B.; Penner, S., Chemical vapor deposition-prepared sub-nanometer Zr clusters on Pd surfaces: promotion of methane dry reforming. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (46), 31586-31599.
88. Taheri M, M. L., Ghamsari N. A, Almasian A, Fard Gh. C., Effect of Zirconium Dioxide Nanoparticles as a Mordant on Properties of Wool with Thyme: Dyeing, Flammability and Antibacterial. *Orient J Chem* **2015**, *31*.
89. Ranchani, A. A. J.; Parthasarathy, V.; Devi, A. A.; Meenarathi, B.; Anbarasan, R., Synthesis, characterization and catalytic activity of nanosized Ni complexed aminoclay. *Applied Nanoscience* **2017**, *7* (8), 577-588.
90. Belkessam, C.; Bencherif, S.; Mechouet, M.; Idiri, N.; Ghilane, J., Investigation of heteroatom's effect on nickel-cobalt oxide electrocatalyst for oxygen electrochemistry. **2020**.
91. Aboelazm, E.; Ali, G.; Chong, K. F., Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery. **2018**, *3*, 67-74.
92. Engineering ToolBox. <https://www.engineeringtoolbox.com>.
93. Zheng, H.; Ji, Z.; Roy, K. R.; Gao, M.; Pan, Y.; Cai, X.; Wang, L.; Li, W.; Chang, C. H.; Kaweeteerawat, C.; Chen, C.; Xia, T.; Zhao, Y.; Li, R., Engineered Graphene Oxide Nanocomposite Capable of Preventing the Evolution of Antimicrobial Resistance. *ACS Nano* **2019**, *13* (10), 11488-11499.

- 
94. Uchida, H.; Kuji, T., Hydrogen solubility in rare earth based hydrogen storage alloys. *International Journal of Hydrogen Energy* **1999**, *24* (9), 871-877.
  95. Haghseresht, F.; Wang, S.; Do, D. D., A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Applied Clay Science* **2009**, *46* (4), 369-375.
  96. Nhu Ngoc, L. T.; Park, S.-M.; Oh, J.-H.; Shin, H. Y.; Kim, M. I.; Lee, H. U.; Lee, K.-B.; Lee, K.-S.; Moon, J.-Y.; Kwon, O.-H.; Yang, H. Y.; Lee, Y.-C., Cerium Aminoclay—A Potential Hybrid Biomaterial for Anticancer Therapy. *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2019**, *5* (11), 5857-5871.
  97. Alrafei, B.; Polaert, I.; Ledoux, A.; Azzolina-Jury, F., Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Today* **2020**, *346*, 23-33.

*Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (M.Sc.)*

### *Ανάπτυξη και μελέτη μεταλλο-υποκατεστημένων συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου*

A. Καλούδη

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις σύνθετων ανάλογων αμινοαργίλου για διάφορα μεταλλικά και διμεταλλικά κέντρα με την χρήση διαφόρων αμινο-σιλανίων (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS), ενώ για πρώτη φορά αναπτύχθηκε πρωτόκολλο σύνθεσης για τα σύνθετα ανάλογα αμινοαργίλου με Λανθάνιο και Νικέλιο-Κοβάλτιο. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς την δομή τους με έναν συνδυασμό τεχνικών χαρακτηρισμού, αλλά και ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες. Μέσω των αμινοαργίλων αυτών παράχθηκαν, επίσης, νέα υλικά χαμηλής πυκνότητας, τα aerogel. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που έλαβαν χώρα περιλαμβάνουν την περίθλαση ακτίνων – X (XRD), την θερμική ανάλυση (DTA/TGA), την φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (IR), την φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS) και μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας.



*MSc Thesis*

*Development and study of metal- substituted Synthetic AminoClay Analogue  
(SACA)*

Kaloudi S. Angeliki

Department of Materials Science and Engineering

University of Ioannina, Greece

In the present research work, preparation of synthetic aminoclay analogues was performed for different monometallic and bimetallic centers using different amino-silanes (APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS), while for the first time a protocol synthesis was developed for the creation of synthetic aminoclay analogues with Lanthanum, Lanthanum/Cerium and Nickel/Cobalt. These materials were characterized with a combination of characterization techniques, but also in terms of their visual elements. Low density aminoclays in the form of aerogels were also produced through a freeze-drying method. A combination of various characterization techniques were used that includes X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA / TGA), infrared (IR) spectroscopy, visible-ultraviolet (UV-VIS) spectroscopy, and thermal conductivity measurements.