



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΠΑΓΙΔΕΣ $MgAl-NO_3$ LDHs και $MgAl-CO_3$
CLDHs ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ:
ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ**

Χαλεπλή Βασιλική

Πτυχιούχος Φυσικός

Επιβλέπων: Κων/νος Α. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΠΑΓΙΔΕΣ $MgAl-NO_3$ LDHs και $MgAl-CO_3$
CLDHs ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ:
ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ**

Χαλεπλή Βασιλική

Πτυχιούχος Φυσικός

Επιβλέπων: Κων/νος Α. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΠΜΣ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΝΑΝΟΠΑΓΙΔΕΣ $MgAl-NO_3$ LDHs και $MgAl-CO_3$ CLDHs ΜΕ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ**

Χαλεπλή Βασιλική

Πτυχιούχος Φυσικός

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ι. Ράπτης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. Ζουμπουλάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Νανοπαγίδες με αντιδιαβρωτική λειτουργία: Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Αξιολόγηση λειτουργικότητάς τους» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ στην Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κ. Α. Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τη στήριξη αλλά και τις σημαντικές συμβουλές και υποδείξεις σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Μεταδιδακτορικό ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ι. Καρτσωνάκη για το συνεπικουρικό του ρόλο καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας, την κατανόηση και την πολύτιμη βοήθειά του. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους κ. Λ. Ζουμπουλάκη και κ. Ι. Ράπτη για την τιμή που μου έκαναν να συμμετέχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Επιπλέον, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην Υποψήφια Διδάκτορα κα. Ε. Καραξή για την ανεκτίμητη συνεισφορά της και την αμέριστη στήριξή της από την πρώτη στιγμή της συνεργασίας μας. Τέλος, στις ευχαριστήριες αναφορές δε θα μπορούσα να παραλείψω τη Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Α. Σκαρμούτσου και τις Υποψήφιες Διδάκτορες Μ. Κοκλιώτη και Ε. Μηλιώνη για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Κλείνοντας, θα ήθελα να αναφερθώ σε ανθρώπους εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που αποτελούν ορόσημα στη ζωή μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, λοιπόν, την οικογένειά μου της οποίας η πίστη στις δυνατότητες μου αποτέλεσε κινητήρια δύναμη για όλους τους στόχους και τα όνειρά μου και τους φίλους μου που με στήριξαν ψυχολογικά όλο το διάστημα που πραγματοποιούσα τη μεταπτυχιακή μου εργασία δίνοντάς μου ενέργεια και ισορροπία.

"I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale. We should not allow it to be believed that all scientific progress can be reduced to mechanisms, machines, gearings, even though such machinery has its own beauty."

-Marie Curie

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την ανάπτυξη Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία, το χαρακτηρισμό τους και την αξιολόγηση της λειτουργικότητάς τους σε διάφορες συνθήκες.

Η εργασία αποτελείται από ένα θεωρητικό και ένα πειραματικό μέρος. Στο θεωρητικό μέρος, αρχικά παρουσιάζεται ο ρόλος των νανοπαγίδων και η συνεισφορά τους σε «έξυπνες» πολυστρωματικές επιστρώσεις με σκοπό την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων. Στη συνέχεια, αναλύονται οι βασικές αρχές που διέπουν τις διεργασίες της προσρόφησης, αφού μέσω αυτής της διεργασίας επιτυγχάνεται η παγίδευση των διαβρωτικών παραγόντων. Έπειτα, γίνεται λόγος για τα Διπλά Υδροξείδια Φυλλόμορφης Δομής, ως κύριο αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακή εργασίας, με έμφαση στη δομή, τις ιδιότητες τους, τις μεθόδους σύνθεσής τους και τους παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης τους. Ακολούθως, γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μεθόδους σύνθεσης των Διπλών Υδροξειδίων Φυλλόμορφης Δομής με εφαρμογές στην απομάκρυνση διάφορων ανιόντων. Στο τέλος το θεωρητικού μέρους, γίνεται παρουσίαση των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των νανοπαγίδων που παρασκευάστηκαν.

Το πειραματικό κομμάτι χωρίζεται σε τρία επιμέρους μέρη. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι δύο συνθετικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή δύο διαφορετικών ειδών Διπλών Υδροξειδίων Φυλλόμορφης Δομής: των $MgAl-NO_3$ με πυρήνα το πολυστυρένιο και των θερμικώς επεξεργασμένων $MgAl-CO_3$ που λειτουργούν ως παγίδες ιόντων χλωρίου. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθεται ο χαρακτηρισμός των δύο ειδών νανοπαγίδων ως προς τη μορφολογία, τη δομή και τη σύστασή τους με διάφορες τεχνικές. Στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η μελέτη για την αξιολόγηση της λειτουργικότητας των νανοπαγίδων σε ένα εύρος θερμοκρασιών, pH, χρόνου επαφής προσροφητή - διαλύματος, αρχικής συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου, συγκέντρωσης των νανοπαγίδων. Επιπρόσθετα, έγινε μελέτη της θερμοδυναμικής της προσρόφησης, μέσω των υπολογισμών των θερμοδυναμικών παραμέτρων μεταβολής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ενθαλπίας και εντροπίας. Με σκοπό τον προσδιορισμό του σωστού μηχανισμού προσρόφησης, εξετάστηκαν διάφορα μοντέλα ως προς τη συσχέτισή τους με τα

πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στο τελευταίο κεφάλαιο εξάγονται τα τελικά συμπεράσματα με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αποτίμηση της συμπεριφοράς των νανοπαγίδων.

Abstract

This work is focused on the synthesis and characterization of nanotraps with anticorrosion properties and the evaluation of their possible efficiency under a variety of experimental conditions.

The work consists of two parts, a theoretical and an experimental one. Firstly, in the theoretical part, the role of nanotraps is presented, as well as their contribution in “smart” container-based multilayer coatings for corrosion protection of metal alloys. In addition, basic principles of adsorption are analyzed, since this process is responsible for the entrapment of corrosion species. Furthermore, Layered Double Hydroxides (LDHs) are discussed as the main subject of the present master thesis, with extra attention paid in their structure, properties, methods of synthesis and the factors that affect their adsorption capability. Subsequently, there is a short literature review on the methods used for the synthesis of LDHs for applications that are related with the removal of a variety of anions. In the end of the theoretical part, the basic principles of the techniques used for the characterization of nanotraps are presented.

The experimental part consists of three individual sections. The first chapter describes the two synthetic procedures followed for the production of two different kinds of LDHs: MgAl-NO₃ with a polystyrene core via sol-gel method and calcined MgAlCO₃ via coprecipitation method. The second chapter refers to the characterization of the nanotraps in terms of their morphology, structure and composition with a variety of techniques. In the third chapter, the study on the evaluation of their functionality is presented, in a range of temperatures, pH values, contact time, initial chloride concentration and dosage of nanotraps. Moreover, the calculation of the thermodynamic parameters led to the identification of the adsorption process's characteristics. Also, several models were checked for their consistency and suitability in order to define the correct adsorption mechanism. Consequently, in the last chapter, the final conclusions are extracted based on the experimental results during the evaluation of the synthesized materials' efficiency as chloride nanotraps.

Περιεχόμενα

A. Θεωρητικό Μέρος

1. Εισαγωγή.....	1
2. Διεργασίες προσρόφησης.....	5
2.1 Αρχές Προσρόφησης.....	5
2.2 Κατηγορίες Διεργασιών Προσρόφησης.....	6
2.3 Προσοροφητές και ιοντοανταλλάκτες.....	8
2.4 Κινητική των διεργασιών της προσρόφησης.....	9
3. Διπλά Υδροξείδια Φυλλόμορφης Δομής.....	11
3.1. Γενικά.....	11
3.2. Δομή των LDHs.....	11
3.4. Ιδιότητες των LDHs.....	17
3.5. Σύνθεση LDHs.....	19
3.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση στα LDHs.....	22
4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση LDHs για απομάκρυνση ανιόντων.....	29
4.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση LDHs για απομάκρυνση ανιόντων με μέθοδο συγκαταβύθισης.....	29
5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	37
5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	37
5.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR – Fourier Transformation Infrared Spectroscopy).....	39
5.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD).....	40
5.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA).....	41
5.4 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS).....	42

B. Πειραματικό Μέρος

1. Σύνθεση Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία.....	47
1.1 Σύνθεση MgAl-NO ₃ LDHs με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με “hard template”.....	47
1.2 Σύνθεση θερμικά ενεργοποιημένων MgAl-CO ₃ LDHs με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης βασισμένη στο ισοηλεκτρικό σημείο.....	50
2. Χαρακτηρισμός Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία.....	53
2.1 Χαρακτηρισμός MgAl-NO ₃ LDHs.....	53
2.2 Χαρακτηρισμός MgAl-CO ₃ LDHs.....	64

3. Αξιολόγηση λειτουργικότητας Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία	75
3.1 Όργανα.....	75
3.2. Πειραματική διαδικασία.....	78
3.3 Αξιολόγηση λειτουργικότητας νανοπαγίδων MgAl-NO ₃ LDHs	78
3.4 Αξιολόγηση Νανοπαγίδων MgAl-CO ₃ LDHs μετά από θερμική επεξεργασία	93
3.4.7 Περίθλαση ακτίνων Χ στα MgAl-CO ₃ CLDHs μετά την προσρόφηση	108
3.5 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης νανοπαγίδων	110
3.5.1 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης MgAl-NO ₃ LDHs	111
3.5.2 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης MgAl-CO ₃ CLDHs	111
3.6 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης νανοπαγίδων	112
3.6.1 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης MgAl-NO ₃ LDHs.....	113
3.6.2 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης MgAl-CO ₃ CLDHs	116
4. Συμπεράσματα- Μελλοντικοί στόχοι.....	121
5. Βιβλιογραφία	127

A. Θεωρητικό Μέρος

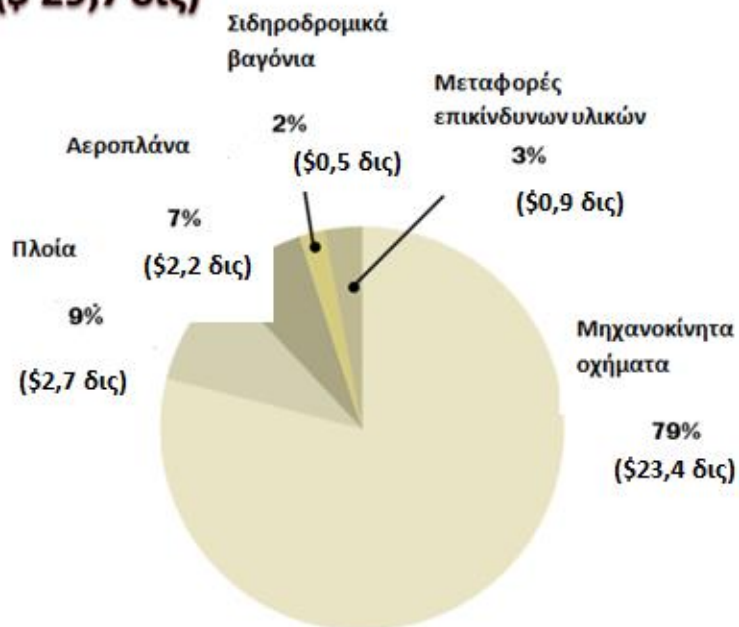
1. Εισαγωγή

Ένα **πρόβλημα** το οποίο απασχολεί ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα, αλλά και τη βιομηχανία είναι αυτό της διάβρωσης και της φθοράς των μεταλλικών επιφανειών. Τα μέταλλα και τα κράματά τους χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, τη ναυπηγική και αεροναυπηγική, στις κατασκευές κτιρίων, ακόμα και σε οικιακές συσκευές. Ωστόσο, η επαφή τους με το περιβάλλον τα οδηγεί σε αλλαγή των ιδιοτήτων τους και κατ' επέκταση σε υποβάθμιση της λειτουργίας αυτών, του συστήματος που τα περιέχει, ακόμα και του περιβάλλοντος. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός υψηλών θερμοκρασιών σε ένα περιβάλλον όπως αυτό των αεροσκαφών που περιλαμβάνει χλωριούχο νάτριο, θειικό νάτριο και οξείδιο του βαναδίου έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη ή μερική καταστροφή των προστατευτικών επιστρώσεων στην επιφάνεια των μεταλλικών δομών των αεροπλάνων με συνέπεια πιθανή εμφάνιση ρωγμών στα μεταλλικά μέρη του αεροσκάφους. Επίσης, λόγω της διάβρωσης συχνά παρατηρείται μείωση του πάχους των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε υποβάθμιση της παραμένουσας μηχανικής συμπεριφοράς και κατά συνέπεια σε δομικές βλάβες [1-3].

Η οικονομική επιβάρυνση λόγω της διάβρωσης των μετάλλων ανέρχεται παγκόσμια στο ποσό των 2.2 τρισεκατομμυρίων δολαρίων σύμφωνα με στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Διάβρωσης (*World Corrosion Organization, WCO*) του 2010 λόγω του κόστους σχεδίασης, παραγωγής, συντήρησης και επισκευής τους. Στο γράφημα της εικόνας 1.1 φαίνεται το ετήσιο κόστος της διάβρωσης στην κατηγορία των μεταφορών στις Η.Π.Α. Όμως πέραν των οικονομικών επιπτώσεων της διάβρωσης, υπάρχουν και επιπτώσεις στην κοινωνία και το περιβάλλον που δε μπορούν να ποσοτικοποιηθούν με την αξία των χρημάτων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως τον Οκτώβριο του 1992 ένα φορτηγό αεροπλάνο 747 της EL AL έπεσε στο Άμστερνταμ με αποτέλεσμα να χάσουν τη ζωή τους τα τέσσερα άτομα του πληρώματος και ακόμα πενήντα άνθρωποι που βρίσκονταν στο σημείο που συνετρίβη. Η αιτία του ατυχήματος ήταν η αποκόλληση των μηχανών από το φτερό, λόγω της αποδυνάμωσης των καρφιών ασφαλείας από τη διάβρωση. Ομοίως και στις θαλάσσιες μεταφορές έχουν όμως συμβεί ατυχήματα που έχουν κόστος όχι μόνο οικονομικό, αλλά και σε επίπεδο ανθρωπίνων ζωών και περιβαλλοντικής μόλυνσης. Το 1990 σε ένα πλοίο τύπου bulk carrier "MV KIRKI" που έπλεε κοντά στις ακτές της Αυστραλίας αποκολλήθηκε η πλώρη του, αφού στη δεξαμενή έρματος δεν υπήρχε προστασία από τη διάβρωση, το πάχος των ελασμάτων διαρκώς

μειωνόταν και η κατασκευή αστόχησε [4-6]. Στη φωτογραφία της εικόνας 1.2 φαίνεται το ναυάγιο ενός πλοίου σε έναν ύφαλο στη Χαβάη που έχει υποστεί διάβρωση.

Μεταφορές (\$ 29,7 δις)



Εικόνα 1.1 Ετήσιο κόστος διάβρωσης στις Η.Π.Α. στο τομέα των μεταφορών

Το **κύριο όραμα** που εμφανίζεται για την αντιμετώπιση του φαινομένου της διάβρωσης είναι η δημιουργία «έξυπνων» επιστρώσεων που βασίζονται στην καινοτόμα συμβολή της νανοτεχνολογίας. Συγκεκριμένα, με τις πολυστρωματικές επιστρώσεις οι οποίες παρέχουν τόσο παθητική, όσο και ενεργητική προστασία από τους διαβρωτικούς παράγοντες, επιτυγχάνεται μια σημαντική βελτίωση της διάρκειας αλλά και της συμπεριφοράς των μετάλλων και των κραμάτων τους. Η παθητική προστασία αφορά στη θωράκιση των επιστρώσεων με ιδιότητες φραγμού (*barrier properties*), δηλαδή την απομόνωση της μεταλλικής δομής από το περιβάλλον και τους διαβρωτικούς παράγοντες. Αυτό γίνεται εφικτό είτε με προστατευτικά στρώματα, υμένα, επιστρώσεις κεραμικές ή υαλώδεις, είτε με νανοδοχεία όπως τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου που ενσωματώνονται στις επιστρώσεις. Ωστόσο, η παθητική προστασία παρέχει προστασία περιορισμένης χρονικής διάρκειας, αφού όταν καταστραφεί έστω και σε ένα σημείο χάνει την προστατευτική της ιδιότητα και η διάβρωση μπορεί να επέλθει ακόμα και σε σύντομο χρονικό διάστημα. Αντίθετα, ο όρος ενεργητική προστασία αναφέρεται σε προστασία μέσω ελέγχου των διαβρωτικών παραγόντων και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάβρωση. Με την ανάπτυξη αυτοϊάσιμων επιστρώσεων, την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης, παγίδων νερού και παγίδων επιθετικών διαβρωτικών ιόντων στην επίστρωση, επιτυγχάνεται η

προστασία από τη διάβρωση ελέγχοντας το μηχανισμό της. Επομένως, με τη χρήση αυτών των προστατευτικών επιστρώσεων, τα φαινόμενα υποβάθμισης προλαμβάνονται στα πρώτα ακόμα στάδια αρχικά με την ενεργητική προστασία και αφού η παθητική προστασία λειτουργεί σα φραγμός, καθυστερεί η έκθεση των μεταλλικών δομών στο περιβάλλον και κατά συνέπεια περιορίζεται η διεργασία της διάβρωσης [7-10].



Εικόνα 1.2 Ναυάγιο πλοίου σε ύφαλο στη Χαβάη που έχει υποστεί διάβρωση [11]

Η διάβρωση αποτελεί ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο καθώς επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ακτινοβολία, το νερό, τα επιθετικά ανιόντα όπως ανιόντα χλωρίου, θειικά, διττανθρακικά. Ειδικότερα τα ανιόντα χλωρίου που υπάρχουν τόσο στον ατμοσφαιρικό αέρα όσο και σε μεγαλύτερα ποσοστά στο θαλάσσιο περιβάλλον, είναι υπεύθυνα για τη βελονοειδή διάβρωση (*pitting corrosion*) σε πολλά μέταλλα και κράματά τους όπως το κράμα μαγνησίου AZ31, το κράμα αλουμινίου AA2024-T3 και άλλα. Σύμφωνα με έναν ευρύτερα αποδεκτό μηχανισμό η προσρόφηση ιόντων χλωρίου στην επιφάνεια των προστατευτικών στρωμάτων οξειδίου που καλύπτουν τα μέταλλα και τα κράματα οδηγεί σε σχηματισμό ευδιάλυτων ενώσεων, των οποίων η διάλυση οδηγεί στην εμφάνιση βελονισμών. Επομένως, ένας από τους **στόχους** των «έξυπνων» επιστρώσεων είναι η ενσωμάτωση παγίδων ιόντων χλωρίου για να δημιουργηθεί ένα επιπλέον εμπόδιο στη διάβρωση των μεταλλικών δομών. Άλλωστε, με τη χρήση παγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία επιτυγχάνεται και η ενεργητική προστασία που αναφέρεται παραπάνω, αλλά και

ουσιαστικά ένα πρώτο επίπεδο προστασίας της επίστρωσης κατά της διάβρωσης με τη δέσμευση του χλωρίου που αποτελεί έναν επιθετικό διαβρωτικό παράγοντα [12, 13].

Το αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας το οποίο προτείνεται και ως μερική λύση του προβλήματος, είναι η σύνθεση νανοσωματιδίων που θα λειτουργούν σαν παγίδες δέσμευσης των ιόντων χλωρίου. Επειδή οι νανοπαγίδες αυτές θα πρέπει να ενσωματωθούν στις επιστρώσεις, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μορφολογία των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, λύση αποτελούν νανοπαγίδες με σφαιρική μορφολογία προκειμένου να ενσωματώνονται ευκολότερα στις επιστρώσεις και να μπορούν να επικαλυφθούν στη συνέχεια με εγγενώς αυτοϊάσιμα πολυμερή, καινοτόμα, προηγμένα υλικά των οποίων οι ιδιότητες αυτοϊάσης βασίζονται σε αντιστρεπτούς χημικούς υπερμοριακούς δεσμούς, θεωρία που ξεφεύγει από την κλασική μοριακή χημεία. Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη η χρήση τεχνικών όπως η τεχνική λύματος - πηκτής (*sol-gel*) που δεν αυξάνουν τη ρύπανση του περιβάλλοντος όπως άλλες τεχνικές που κάνουν χρήση οργανικών διαλύτων. Ακόμα λαμβάνεται υπόψη και το κόστος σύνθεσης για ενδεχόμενη χρήση σε βιομηχανική παραγωγή. Επιπροσθέτως, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να ελεγχθεί η συμπεριφορά των νανοπαγίδων σε ένα εύρος θερμοκρασιών, pH, χρονικού διαστήματος, αρχικής συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου, προκειμένου να εξασφαλιστεί η απόκρισή τους σε διαφορετικές συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα και η διάβρωση. Τέλος, με τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση της λειτουργικότητας αυτών των υλικών εξάγονται συμπεράσματα για το μηχανισμό με τον οποίο λειτουργούν οι νανοπαγίδες με αντιδιαβρωτική λειτουργία, αλλά και για την εκτίμηση της συμπεριφοράς τους στις επιστρώσεις.

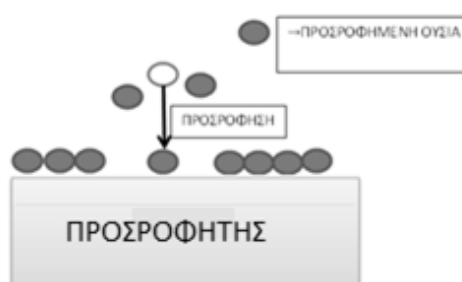
2. Διεργασίες προσρόφησης

Η προσρόφηση (*adsorption*) σε διάφορες διεπιφάνειες έχει απασχολήσει εκτενώς την επιστημονική κοινότητα, αφού συνδέεται με πλήθος τεχνολογικών, περιβαλλοντικών και βιολογικών εφαρμογών. Αναρίθμητες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στο όριο ανάμεσα στις δύο φάσεις, ενώ άλλες αρχίζουν στην διαχωριστική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, η πρακτική εφαρμογή του φαινομένου της προσρόφησης έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των υδάτων και των αποβλήτων, για τον καθαρισμό του αέρα, στη βιομηχανία τροφίμων, στην φαρμακοβιομηχανία και στην ιατρική. Η προσρόφηση θεωρείται κατάλληλη τεχνική για απομάκρυνση ουσιών αφού είναι χαμηλού κόστους, απλού σχεδιασμού, εύκολης λειτουργίας και δίνει δευτερεύοντα προϊόντα λιγότερο βλαβερά. Η απομάκρυνση ουσιών μέσω της προσρόφησης βασίζεται στην ικανότητα του προσροφητή να προσροφά επιλεκτικά συστατικά λόγω διάφορων μηχανισμών. Επομένως, η προσρόφηση μπορεί να εφαρμοσθεί και για την απομάκρυνση ποικίλων διαβρωτικών παραγόντων όπως οξέων, βάσεων, ιόντων χλωρίων κτλ. Με τη χρήση υλικών που παρουσιάζουν κατάλληλα χαρακτηριστικά και επιθυμητές ιδιότητες στα οποία γίνεται εκτενής αναφορά στο κεφάλαιο 3 το φαινόμενο της προσρόφησης καθορίζει την πορεία της διαδικασίας.

2.1 Αρχές Προσρόφησης

2.1.1 Ορισμοί και Βασικά Μεγέθη Προσρόφησης

Η προσκόλληση σωματιδίων σε μια επιφάνεια ορίζεται ως προσρόφηση. Η ουσία που προσροφάται καλείται προσροφούμενο υλικό (*adsorbate*) και η επιφάνεια πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία ονομάζεται προσροφητής (*adsorbent*). Η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης ονομάζεται εκρόφηση (*desorption*)[14, 15]. Στην εικόνα 4.1 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία τα προσρόφησης.



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης

Ο βαθμός κάλυψης της επιφάνειας προσρόφησης από την προσροφούμενη ουσία (*fractional coverage*) θ ορίζεται ως :

$$\theta = \frac{\text{αριθμός των κατειλημμένων προσροφητικών θέσεων}}{\text{ολικός αριθμός των προσροφητικών θέσεων}} \quad (2.1)$$

Ο βαθμός κάλυψης εκφράζεται συχνά και σε όρους όγκου της προσροφούμενης ουσίας μέσω της σχέσης:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (2.2),$$

όπου V_{∞} είναι ο όγκος του προσροφητή που αντιστοιχεί σε ολόκληρη μονοστρωματική κάλυψη. Ο ρυθμός προσρόφησης $\frac{d\theta}{dt}$ είναι ο ρυθμός αλλαγής της επιφανειακής κάλυψης και μπορεί να προσδιοριστεί με την παρατήρηση της αλλαγής του βαθμού κάλυψης ως προς το χρόνο. Το ποσοστό των συγκρούσεων με την επιφάνεια που οδηγεί σε επιτυχημένη προσρόφηση ονομάζεται πιθανότητα προσκόλησης (*sticking probability*) και δίνεται από τη σχέση [14-16]:

$$s = \frac{\text{ποσοστό προσρόφησης σωματιδίων από την επιφάνεια}}{\text{ποσοστό συγκρούσεων των σωματιδίων με την επιφάνεια}} \quad (2.3)$$

2.1.2 Είδη δυνάμεων στις Διεργασίες Προσρόφησης

Τα μόρια ελκύνονται στις επιφάνειες ως αποτέλεσμα δύο ειδών δυνάμεων: δυνάμεις διασποράς – απωστικές (που ονομάζονται London ή van der Waals δυνάμεις) όπως περιγράφονται από το δυναμικό Lennard-Jones για αλληλεπιδράσεις δύο μορίων, και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες είναι αποτέλεσμα ενός μορίου ή επιφανειακής ομάδας που παρουσιάζει ένα στιγμιαίο ηλεκτρικό δίπολο ή στιγμιαία τετραπολικότητα ή ένα ηλεκτρικά φορτισμένο δίκτυο. Οι απωστικές δυνάμεις είναι πάντα παρούσες και απουσία οποιασδήποτε ισχυρότερης δύναμης καθορίζουν τη συμπεριφορά της ισορροπίας. Εάν μια επιφάνεια είναι πολωμένη το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει θα επιφέρει μια στιγμιαία διπολική ροπή σε ένα μόριο με μη μόνιμη διπολική ροπή και μέσω αυτής της πόλωσης αυξάνεται η έκταση της προσρόφησης. Ομοίως, ένα μόριο με μόνιμη διπολική ροπή θα πολώσει μια διαφορετική μη πολωμένη επιφάνεια αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την έλξη. Για μια πολωμένη επιφάνεια και μόρια με μόνιμη διπολική ροπή, η έλξη είναι ισχυρή. Τέλος, για μια πολωμένη επιφάνεια, ένα μόριο με μόνιμη τετραπολική ροπή ελκύεται ισχυρότερα από ένα όμοιο μόριο με ασθενέστερη ροπή [17].

2.2 Κατηγορίες Διεργασιών Προσρόφησης

2.2.2. Φυσική και χημική προσρόφηση

Η προσρόφηση με βάση τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: φυσική προσρόφηση (*physical adsorption or physisorption*) και χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση (*chemical adsorption or chemisorption*). Η

φυσική προσρόφηση προκύπτει από αλληλεπιδράσεις van der Waals, δηλαδή από σύνδεση των μορίων της προσροφημένης φάσης με τον προσροφητή με ασθενείς ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις. Αντίθετα, η χημική προσρόφηση οφείλεται σε σύνδεση με χημικό δεσμό, αφού λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση και έκλυση ενέργειας για την ανάπτυξη των χημικών δεσμών.

Συνοπτικά τα χαρακτηριστικά φυσικής και χημικής προσρόφησης φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα [14-16]:

Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικά Φυσικής και Χημικής προσρόφησης

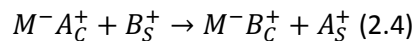
	Χημική προσρόφηση	Φυσική προσρόφηση
Εύρος θερμοκρασιών	Σε διάφορες θερμοκρασίες	Σε χαμηλές θερμοκρασίες
Φύση προσρόφησης	Αργή και μη αναστρέψιμη	Ταχεία και αναστρέψιμη
Έκταση προσρόφησης	Μονοστρωματική μόνο	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική
Θερμοδυναμική προσρόφησης	Εξώθερμη ή ενδόθερμη Μεγάλο εύρος ενθαλπίας (σχετίζεται με ισχύ χημικού δεσμού) 40-800 kJ mol ⁻¹	Εξώθερμη Μικρότερο εύρος ενθαλπίας (σχετίζεται με τη μοριακή μάζα και την πολωσιμότητα) 5-40 kJ mol ⁻¹
Δυνάμεις προσρόφησης	Μεταφορά ηλεκτρονίων	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων

Στη μονοστρωματική προσρόφηση όλα τα προσροφούμενα μόρια είναι σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα του προσροφητή. Αντίθετα, στην πολυστρωματική ο χώρος προσρόφησης περιλαμβάνει περισσότερα από ένα στρώματα μορίων και άρα δεν είναι όλα τα μόρια σε επαφή με το επιφανειακό στρώμα του προσροφητή. Η μονοστρωματική ικανότητα/χωρητικότητα ορίζεται για τη χημική προσρόφηση ως η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που χρειάζεται για να καλυφθούν όλα τα κέντρα προσρόφησης και για τη φυσική προσρόφηση ως η ποσότητα που χρειάζεται για να καλυφθεί η επιφάνεια με ένα πλήρες μονό στρώμα μορίων. Ενεργά κέντρα προσρόφησης είναι αυτά τα σημεία που είναι δραστικά για την προσρόφηση.

2.2.3 Ιοντοανταλλαγή

Ο όρος ιοντοανταλλαγή (*ion exchange*) είναι μια διεργασία στην οποία το στερεό υλικό προσλαμβάνει φορτισμένα σωματίδια από ένα διάλυμα και απελευθερώνει μια ίση ποσότητα άλλων ιόντων στο διάλυμα. Όταν τα ανταλλασσόμενα ιόντα είναι κατιόντα η διεργασία ονομάζεται

κατιοντοανταλλαγή, ενώ όταν είναι ανιόντα ονομάζεται ανιοντοανταλλαγή. Μια απλή αναπαράσταση αυτής της διεργασία είναι:



Τα $M^-A_c^+$ αναπαριστούν ένα στερεό που φέρει αρνητικό φορτίο που γίνεται ουδέτερο από το A^+ κατιόντα στο εσωτερικό της δομής του. Τα A^+ κατιόντα αντικαθίσταται από τα B^+ που υπάρχουν στο διάλυμα. Οι δείκτες “c” και “s” αναφέρονται στη στερεά και στη φάση του διαλύματος αντίστοιχα. Η μέγιστη ποσότητα ιόντος που μπορεί να ανταλλαχθεί για ένα συγκεκριμένο ιοντοανταλλάκτη περιγράφεται με τον όρο εναλλακτική ικανότητα (*ion exchange capacity*). Μονάδα μέτρησής της είναι το meq ,δηλαδή χιλιοστογραμμοϊσοδύναμο (milliequivalent) εναλλαχθέντος ιόντος ανά g ή 100 g. Η εναλλακτική ικανότητα εξαρτάται από τον αριθμό λειτουργικών ομάδων ανά γραμμάριο ανταλλάκτη.

Ένας ιδανικός ιοντοανταλλάκτης είναι αυτός που εκπληρώνει τα παρακάτω κριτήρια:

1. Τακτική σύσταση και δομή που επαναλαμβάνεται
2. Υψηλή εναλλακτική ικανότητα
3. Χημική και θερμική σταθερότητα
4. Μηχανική αντοχή

Συνήθως ένας ιοντοανταλλάκτης έχει πολλές ανοιχτές περιοχές διαφόρων μεγεθών και σχημάτων που όλες μαζί ονομάζονται πόροι. Επομένως, οι ιοντοανταλλάκτες έχουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο καναλιών με ακανόνιστο σχήμα.

Αν και η ανταλλαγή ανιόντων είναι ίδια με την προσρόφηση ως προς το ότι μια ουσία παγιδεύεται από ένα στερεό, υπάρχει μια χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα τους. Η ιοντοανταλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διεργασία σε αντίθεση με την προσρόφηση. Αυτό σημαίνει πως στην ιοντοανταλλαγή, για κάθε ιόν που απομακρύνεται, ένα άλλο ίδιου φορτίου απελευθερώνεται στο διάλυμα, ενώ στην προσρόφηση δε συμβαίνει καμία αντικατάσταση του ιόντος που έχει απομακρυνθεί. Έτσι, κάποιες φορές στη βιβλιογραφία η ιοντοανταλλαγή αναφέρεται ως ένας ακόμα τύπος της προσρόφησης η οποία όπως έχει αναφερθεί χωρίζεται και σε χημική και φυσική, ενώ κάποιες άλλες, η ιοντοανταλλαγή μαζί με την προσρόφηση και την εκρόφηση, εντάσσονται στη διεργασία της ρόφησης [17, 18].

2.3 Προσροφητές και ιοντοανταλλάκτες

Τα περισσότερα υλικά που λειτουργούν ως προσροφητές ή/και ως ιοντοανταλλάκτες έχουν μια περίπλοκη πορώδη δομή, η οποία αποτελείται από πόρους διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων.

Εάν οι πόροι είναι σχισμοειδείς γίνεται αναφορά στο πλάτος των πόρων, ενώ εάν έχουν κυλινδρικό σχήμα χρησιμοποιείται ο όρος διάμετρος των πόρων συνήθως. Ανάλογα με το μέγεθός τους οι πόροι κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

1. Πόροι με πλάτη που υπερβαίνουν τα 50 nm που ονομάζονται μακροπόροι
2. Πόροι με πλάτη που δεν υπερβαίνουν τα 2 nm που ονομάζονται μικροπόροι
3. Πόροι με ενδιάμεσο μέγεθος που ονομάζονται μεσοπόροι

Ο όρος νανοπόρος χρησιμοποιείται σήμερα για να περιλάβει και τους μικροπόρους και τους μεσοπόρους.

Το μέγεθος των πόρων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες της προσρόφησης. Επειδή το μέγεθος των μικροπόρων είναι συγκρίσιμο με τα προσροφούμενα είδη (μόρια, άτομα ή ιόντα), όλα τα άτομα ή μόρια των προσροφητών μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα προσροφούμενα είδη. Αυτή είναι και η θεμελιώδης διαφορά μεταξύ της προσρόφησης σε μικροπόρους και της προσρόφησης σε μεγαλύτερους πόρους, όπως οι μεσοπόροι και οι μακροπόροι [16, 19].

2.4 Κινητική των διεργασιών της προσρόφησης

2.4.1 Σημασία Κινητικών μελετών

Οι κινητικές μελέτες της προσρόφησης ή/και της ιοντοανταλλαγής είναι σημαντικές αφού, τα δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του χρόνου που χρειάζεται για την αποκατάσταση της ισορροπίας, το ποσοστό της προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης των πειραμάτων και τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση των μεταβλητών που επηρεάζουν την προσρόφηση ή/και την ιοντοανταλλαγή [20].

2.4.2 Στάδια διεργασιών προσρόφησης

Τα τρία βήματα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας της προσρόφησης ή/και της ιοντοανταλλαγής είναι:

1. Εξωτερική μεταφορά μάζας (*external mass transfer*) ανάμεσα στην εξωτερική επιφάνεια των προσροφητικών σωματιδίων και τη περιβάλλουσα υγρή φάση. Σε αυτό το στάδιο που ονομάζεται διάχυση οριακού στρώματος ή διάχυση μεμβράνης (*boundary layer or film diffusion*) το προσροφούμενο υλικό κινείται από την κύρια μάζα με διάχυση στην εξωτερική οριακή επιφάνεια του προσροφητή. Η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά

συγκέντρωσης στο συνοριακό στρώμα γύρω από κάθε σωματίδιο και επηρεάζεται από τις επικρατούσες υδροδυναμικές συνθήκες εξωτερικά των σωματιδίων.

2. Ενδοσωματιδιακή μεταφορά (*intraparticle transport*) μέσα στο σωματίδιο του προεοφητή η οποία περιορίζεται σε διάχυση πόρων (*pore diffusion*) και διάχυση στερεού (*solid diffusion*). Στην περίπτωση διάχυσης πόρων, οι πόροι είναι επαρκώς μεγάλοι ώστε τα προσροφούμενα μόρια να μπορούν να δραπετεύουν από την επίδραση του δυναμικού του πεδίου της επιφάνειας του προσροφητή. Στην περίπτωση της διάχυσης στερεού οι πόροι είναι επαρκώς μικροί ώστε τα διαχεόμενα μόρια να μην δραπετεύουν ποτέ από την επίδραση του δυναμικού του πεδίου της επιφάνειας του προσροφητή.
3. Κινητικές αντιδράσεις στα όρια των φάσεων. Στην περίπτωση της χημειορόφησης, δηλαδή της σύνδεσης της προσροφούμενης ουσίας σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης ο βαθμός της προσρόφησης ελέγχεται από την κινητική σχηματισμού του δεσμού.

Επειδή το τελευταίο βήμα είναι εξαιρετικά ταχύ, θεωρείται πως δεν επηρεάζει το σύνολο της κινητικής. Η ολική διαδικασία της προσρόφησης ελέγχεται συνεπώς είτε από την επιφανειακή είτε από την ενδοσωματιδιακή διάχυση [17, 20, 21].

3. Διπλά Υδροξείδια Φυλλόμορφης Δομής

3.1. Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες μια κατηγορία νανοδομημένων υλικών, τα Διπλά Υδροξείδια Φυλλόμορφης Δομής (*Layered Double Hydroxides- LDHs*) έχει προσελκύσει ιδιαίτερο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Τα LDHs θεωρούνται πολλά υποσχόμενα υλικά λόγω της υψηλής χημικής τους προσαρμοστικότητας που συνδέεται με την υψηλή εναλλακτική τους ικανότητα, αλλά και των σαφώς καθορισμένων κοιλοτήτων και επιφανειών τους.

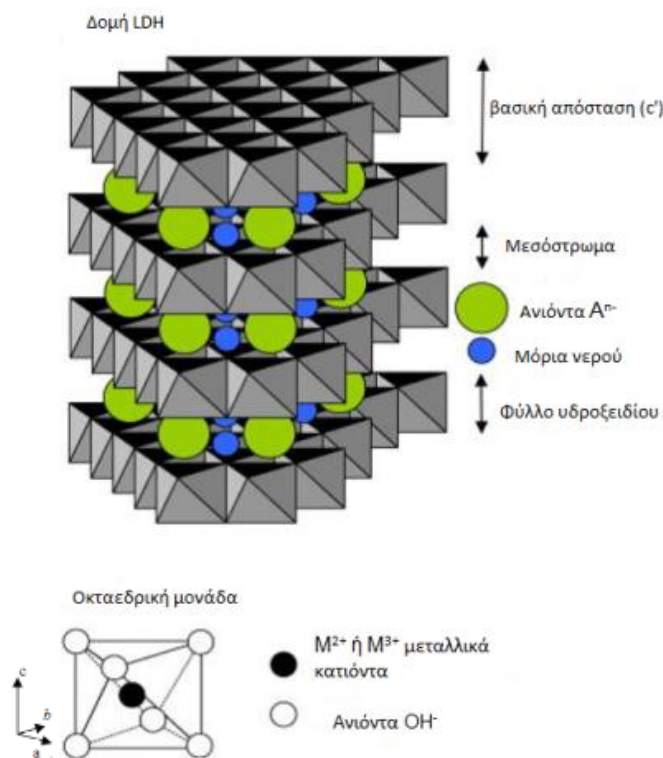
Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί τα τελευταία χρόνια διαφοροποιεί την μορφολογία των LDHs από σκόνες, σφαίρες, νάνο- ζώνες και ινώδεις δομές μέχρι μεμβράνες (*films*) πάνω σε υποστρώματα. Λόγω των ενδιαφερουσών ιδιοτήτων τους εφαρμόζονται ευρέως σε περιβαλλοντικές, καταλυτικές, βιοϊατρικές, βιομηχανικές εφαρμογές και εφαρμογές προηγμένων υλικών. Αναλυτικά, έχουν εφαρμοσθεί για την απομάκρυνση ανόργανων (Cl^- , Br^- , SO_4^- , AsO_3^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , NO_3^- , SeO_3^{2-} , ReO_4^- , TcO_4^- , IO_3^-) και οργανικών ρύπων (φυτοφάρμακα) στην κατεργασία αποβλήτων και υδάτων, για το διαχωρισμό και την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από τα αέρια καύσης καθώς και για την απομάκρυνση ή αδρανοποίηση ανιονικών ραδιονουκλιδίων στη διαχείριση πυρηνικών αποβλήτων. Ακόμα, εφαρμόζονται ως καταλύτες ή φορείς κατάλυσης (*catalyst support*) στον έλεγχο της ρύπανσης, ως μέσο πλήρωσης (*nanofiller*) σε πολυμερικές μήτρες για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, σε οπτικές, μαγνητικές και ηλεκτρικές εφαρμογές σε πολυμερικό φιλμ, ως μήτρες ή φορείς αποθήκευσης για τη μεταφορά και τη στοχευμένη διάχυση φαρμάκων στη νανοϊατρική. Συνεπώς τα LDHs ιδιαίτερα σφαιρικής μορφολογίας, αποτελούν υποψήφια υλικά για εφαρμογές που σχετίζονται τόσο με απομάκρυνση ιόντων όσο και με μεταφορά ουσιών μέσω των φαινομένων της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ειδικά όσον αφορά στη χρήση τους ως δομικές μονάδες σε αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, καθίστανται ελπιδοφόρα υλικά δρώντας κατά της διάβρωσης με την απομάκρυνση και παγίδευση διαβρωτικών παραγόντων, όπως ανιόντων χλωρίου [13, 22-28].

3.2. Δομή των LDHs

3.2.1. Βασική Δομή κ Σύσταση

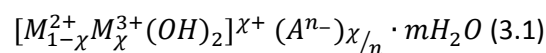
Τα LDHs ανήκουν σε μια κατηγορία διδιάστατων νανοδομημένων ανιονικών αργίλων. Αν και υπάρχουν ως φυσικά ορυκτά, η διαδικασία σύνθεσής τους είναι σχετικά εύκολη και οικονομική. Η δομή τους μπορεί να περιγραφεί σαν αυτή του μπρουκίτη (*brucite*, $Mg(OH)_2$), όπου ένα τμήμα των δισθενών κατιόντων που συντάσσονται οκταεδρικά με ομάδες υδροξυλίων OH^- έχουν μερικώς

υποκατασταθεί από τρισθενή κατιόντα δίνοντας θετικό φορτίο στα φύλλα. Η εξουδετέρωση του φορτίου γίνεται από τα ανιόντα που υπάρχουν στο μεσόστρωμα (*interlayer*). Εκτός από τα ανιόντα ο κενός χώρος στο μεσόστρωμα εντός του κρυστάλλου καλύπτεται και από μόρια νερού. Η δομή των LDHs και μία τυπική οκταεδρική μονάδα φαίνονται στο σχήμα 3.1. Η βασική απόσταση (c') είναι το σύνολο του πάχους του φύλλου και του μεσοστρώματος. Οι οκταεδρικές μονάδες των δισθενών M^{2+} ή τρισθενών M^{3+} μεταλλικών κατιόντων μοιράζονται κορυφές για το σχηματισμό φύλλων. Αυτά τα φύλλα είναι στοιβαγμένα το ένα πάνω από το άλλο και συγκρατούνται μαζί λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 3.1 Η δομή των LDHs και μία τυπική οκταεδρική μονάδα [24]

Η δομή των LDHs περιγράφεται από τη γενική σχέση:



όπου τα M^{2+} , M^{3+} είναι μεταλλοκατιόντα, A^{n-} το ανιόν που βρίσκεται μαζί με μόρια νερού H_2O στο μεσόστρωμα και χ ο στοιχειομετρικός συντελεστής που ισούται με το λόγο:

$$\frac{M^{3+}}{M^{2+}+M^{3+}} \quad (3.2)$$

Σημαντικοί παράγοντες για τη δομή και τη σύσταση των LDHs είναι α) το είδος των δισθενών και τρισθενών μεταλλικών ιόντων, β) τα ανταλλάξιμα ανιόντα του μεσοστρώματος, γ) η κατανομή των

διαφορετικών μεταλλικών ιόντων και δ) ο τρόπος που στοιβάζονται τα φύλλα των υδροξειδίων. Εξαιτίας της ποικιλίας των παρακάτω παραγόντων προκύπτει ένα μεγάλο φάσμα υλικών με διαφορετικές ιδιότητες [24-27].

3.2.2 Στρώματα υδροξειδίων

Ο συνδυασμός δισθενών και τρισθενών κατιόντων που μπορούν να σχηματίσουν LDHs έχει γίνει αντικείμενο πολλών μελετών. Εκτός από το Mg^{2+} , άλλα κατάλληλα δισθενή ανιόντα μπορεί να είναι τα: $Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$ όπως και τα $Ti^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}$ και Ca^{2+} . Ομοίως, τα τρισθενή ανιόντα μπορεί να είναι $Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, V^{3+}, In^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}, Sc^{3+}$ και άλλα. Γι' αυτά τα ιόντα η μόνη προϋπόθεση είναι η ακτίνα τους να μην είναι πολύ διαφορετική από αυτή των Mg^{2+} και Al^{3+} αντίστοιχα. Στον πίνακα 3.1 φαίνονται τα δεδομένα των ακτινών κάποιων δισθενών και τρισθενών κατιόντων που έχουν επιτυχώς ενσωματωθεί σε στρώματα.

Πίνακας 3.1 Ακτίνες Μεταλλικών Δισθενών και Τρισθενών μεταλλικών κατιόντων

M^{2+}	Ακτίνα (nm)	M^{3+}	Ακτίνα (nm)
Fe	0.061	Al	0,054
Co	0.065	Co	0,055
Ni	0.069	Fe	0,055
Mg	0.072	Mn	0,058
Cu	0.073	Ga	0,062
Zn	0.074	Rh	0,067
Mn	0.083	Ru	0,068
Pd	0.086	Cr	0,069
Ti	0.086	V	0,074
Cd	0.095	In	0,080
Ca	0.100	Y	0,090
		La	0,106
		Ce	0,103

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα LDHs αποτελούνται από τα μεταλλικά ιόντα που εμφανίζονται στον πίνακα 3.1. Αν και όχι τόσο κοινά όσο τα τρισθενή κατιόντα, κάποια τετρασθενή κατιόντα όπως τα V^{4+} (0,058nm), Ti^{4+} (0,061 nm), Zr^{4+} (0,072 nm) και Sn^{4+} (0,069 nm) έχουν εισαχθεί στα φύλλα των LDHs για να αντικαταστήσουν μέρος των τρισθενών κατιόντων τους. Κατ' αρχήν, όλα

τα δισθενή και τρισθενή κατιόντα (όπως και τα μονοσθενή και τετρασθενή) που πληρούν την προϋπόθεση της ακτίνας θα μπορούσαν να σχηματίσουν LDHs. Ωστόσο, τα Cr^{2+} και Ti^{3+} δεν έχει επιτευχθεί να ενσωματωθούν σε LDHs, όπως και τα Ni^{3+} (0.056 nm), Ir^{3+} (0.068 nm) και Ti^{3+} (0.089 nm).

Αν και τα LDHs έχουν αναφερθεί να σχηματίζονται για τιμές του στοιχειομετρικού συντελεστή χ : $0.1 \leq \chi \leq 0.5$, πολλά πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι είναι πιο εύκολο να εξασφαλιστούν αμιγή (*pure*) LDHs για τιμές του χ : $0.2 \leq \chi \leq 0.33$. Για τιμές έξω από αυτό το όριο υδροξειδία ή άλλα στοιχεία μπορούν να σχηματιστούν. Λόγω των ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ των θετικών φορτίων, τα M^{3+} ιόντα πρέπει ιδανικά να μην πρόσκεινται στα φύλλα, αλλά να παραμένουν χωριστά. Αυτό απαιτεί ο συντελεστής χ να μην είναι μεγαλύτερος από 1/3. Από την άλλη πλευρά, χαμηλές τιμές του χ οδηγούν σε υψηλή πυκνότητα M^{2+} ιόντων στα στρώματα και λιγότερων ανιόντων στο μεσόστρωμα, μειώνοντας το εμπόδιο σχηματισμού του $M^{+2}(OH)_2$ [24-27].

3.2.3. Περιοχή Μεσοστρώματος

3.2.3.1. Φύση των ανιόντων

Η επιλογή των ανιόντων στην περιοχή του μεσοστρώματος είναι πιο ευέλικτη. Δεν υπάρχει σχεδόν κανένας περιορισμός ως προς τη φύση των ανιόντων όσο τα τελευταία δεν αποσπών τα μεταλλικά ιόντα από τα φύλλα υδροξειδίων και έχουν μια επαρκή πυκνότητα φορτίου σε μια διατομή, δηλαδή όχι λιγότερο από $3.0e/nm^2$. Προς το παρόν έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά είδη ανιόντων όπως τα κοινά ανόργανα ανιόντα: αλογονίδια (*halides*) (X^-), CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , $Al(OH)_4^-$ ή $H_2AlO_3^-$, PO_3^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $P_2O_7^{2-}$, AsO_3^- , βορικό, τετραβορικό, Cl_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^- , HVO_4^{2-} , VO_4^{3-} , πυριτικό ανιόν, ανιόν του C_{60} .

Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί οργανικά, πολυμερικά και σύνθετα ανιόντα, μακροκυκλικό υποκαταστάτες (*macrocyclic ligands*), ίσο και ετεροπολικά οξυμέταλλα ακόμα και βιοχημικά ανιόντα ανάλογα με τις ανάγκες της εφαρμογής [27].

3.2.3.2. Προσανατολισμός και σύνδεση (*grafting*) Ανιόντων

Τα διάφορα ανιόντα αν και διαφέρουν στη δομή, τις διαστάσεις και τα φορτία βρίσκονται όλα στο χώρο ανάμεσα στα φύλλα υδροξειδίων. Γενικότερα τα ανιόντα προσανατολίζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η αλληλεπίδραση με τα φύλλα που τα περιβάλλουν. Ωστόσο, η συμπύκνωση ανάμεσα στα θετικά φύλλα υδροξειδίων και τα αρνητικά ανιόντα μπορεί καμιά φορά να οδηγήσει σε μια διεργασία κατά την οποία τα ανιόντα δένονται πάνω στα στρώματα υδροξειδίων [26, 27].

3.2.3.3. Νερό στα LDHs

Τα μόρια νερού H_2O συνήθως καταλαμβάνουν τις θέσεις που είναι διαθέσιμες στο μεσόστρωμα και δεν καταλαμβάνονται από ανιόντα. Κάθε ομάδα OH^- στα φύλλα παρέχει μια τέτοια θέση. Γενικότερα, τα μόρια του νερού συγκρατούνται λόγω δεσμών υδρογόνου με το OH του φύλλου υδροξειδίου ή/και με τα ανιόντα του μεσοστρώματος. Η εκτίμηση της περιεκτικότητας σε νερό σε $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/c} \cdot nH_2O$ όπου N είναι ο αριθμός των θέσεων που καταλαμβάνεται από κάθε ανιόν και c το φορτίο του ανιόντος μπορεί να γίνει από τη σχέση του Miyata:

$$n = 1 - \frac{Nx}{c} \quad (3.3)$$

Έχειδειχθεί πως τα μόρια του νερού δεν είναι καθορισμένα σε μια θέση, αλλά περιστρέφονται ελεύθερα και μετακινούνται στις θέσεις του οξυγόνου των υδροξειδίων. Επίσης, με φασματοσκοπία Raman βρέθηκε πως υπάρχουν τρεις τύποι σύνδεσης των μορίων νερού εντός του κρυστάλλου των LDHs : α) νερό που ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με το ανιόν του μεσοστρώματος, (β) νερό που ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξείδια της επιφάνειας των φύλλων και (γ) μόρια νερού εντός του μεσοστρώματος.

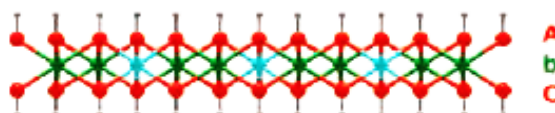
Αυτό το νερό αποβάλλεται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος των 120-250 °C ανάλογα με το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων. Θέρμανση σε θερμοκρασίες 150-200 °C μπορεί να διώξει το νερό, αλλά να αφήσει τη δομή του υλικού αμετάβλητη. Επιπλέον, μια ποσότητα νερού μπορεί να υποστεί φυσική απορρόφηση στην επιφάνεια των μικρών κρυσταλλιτών. Αυτό το νερό μπορεί να απομακρυνθεί με θέρμανση στους 100°C [27].

3.3. Ταξινόμηση Στρωμάτων

Τα LDHs χαρακτηρίζονται από ισχυρούς ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος των δύο διαστάσεων και ασθενείς κατά μήκος της τρίτης διάστασης, η οποία είναι και η διεύθυνση ταξινόμησης (*stacking*). Λόγω των ασθενών δεσμών ανάμεσα στα στρώματα, αυτά μπορούν να στοιβαχτούν με πολλαπλούς τρόπους που οδηγούν σε διαφορετικούς πολύτυπους (*polytypes*). Πολύτυπος σημαίνει πολυμορφισμός σε μια διεύθυνση [29-31].

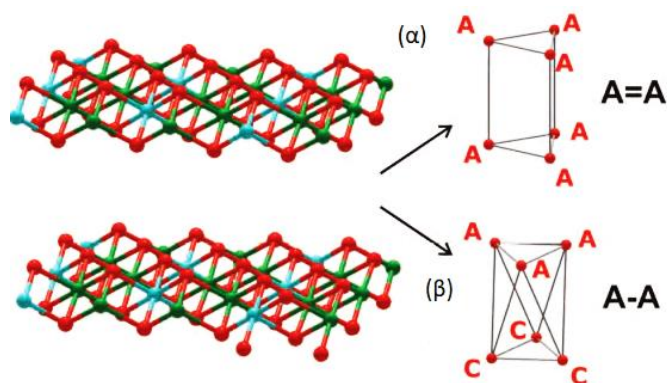
Όλοι οι πολύτυποι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα πλαίσια του αριθμού των στοιβαγμένων φύλλων κατά μήκος του c άξονα στη μοναδιαία κυψελίδα. Στο επίπεδο που είναι κάθετο στην κατεύθυνση κατανομής των στρωμάτων τα κατιόντα και τα ανιόντα μπορεί να καταλαμβάνουν τρεις διαφορετικές θέσεις: A, B και C. Τα A, B, C είναι τα σύμβολα για τις θέσεις των υδροξυλίων και τα a, b, c τα σύμβολα για τις θέσεις των κατιόντων. Εάν τα ανιόντα υδροξυλίων του στρώματος είναι στις θέσεις A και C για παράδειγμα, τα κατιόντα καταλαμβάνουν τις θέσεις b και το στρώμα έχει τη

δομική μορφή AbC, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2. Δύο γειτονικά στρώματα μπορούν να στοιβάζονται με δύο διαφορετικούς τρόπους οδηγώντας σε δύο διαφορετικούς τύπους μεσοστρώματος. Στην περίπτωση που το ανώτερο φύλλο υδροξειδίου του χαμηλότερου στρώματος και το κατώτερο φύλλο υδροξειδίου του ανώτερου στρώματος έχουν τον ίδιο συμβολισμό (π.χ. A και A), το μεσόστρωμα παρουσιάζεται με τριγωνικό πρίσμα, ονομάζεται P-τύπου (p=prism), και αναπαρίσταται με το σύμβολο της ισότητας (=) (π.χ. ...A=A...).



Εικόνα 3.2 Αναπαράσταση δομικής μορφής AbC [30]

Στην άλλη περίπτωση, όταν το ανώτερο φύλλο υδροξειδίου του χαμηλότερου στρώματος και το κατώτερο φύλλο υδροξειδίου του ανώτερου στρώματος έχουν διαφορετικούς συμβολισμούς (π.χ. A και B) και το μεσόστρωμα παρουσιάζεται με επιμήκη οκτάεδρα, ονομάζεται O- τύπου (O=octahedron) και αναπαρίσταται με κάτω παύλα (⏟) (π.χ. ...A ⏟ B...). Ανάλογα με το είδος της περιοχής του μεσοστρώματος, όλοι οι πολύτυποι μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες: ομογενές μεσόστρωμα O- τύπου, ομογενές μεσόστρωμα P- τύπου και εναλλασσόμενο μεσόστρωμα και των δύο τύπων. Στο σχήμα 3.3 απεικονίζονται οι δύο διαφορετικοί τύποι μεσοστρώματος O- τύπου (α) και P- τύπου (β) [30, 31].



Εικόνα 3.3 Μεσόστρωμα στη δομή των Φυλλόμορφων Υδροξειδίων Διπλής Στοιβάδας (LDHs) αποτελείται είτε (α) από τριγωνικό πρίσμα (μεσόστρωμα p- τύπου) είτε από (β) οκτάεδρα (μεσόστρωμα O- τύπου) [30]

Υπάρχουν τρεις πιθανοί πολύτυποι για φυλλόμορφα υλικά με δύο στρώματα με εξαγωνική στοιβάξη /ταξινόμηση των στρωμάτων που συμβολίζονται ως $2H_1$, $2H_2$, και $2H_3$, όπου ο $2H_1$ πολύτυπος έχει όλα τα μεσοστρώματα πρισματικά και ο $2H_2$ όλα οκταεδρικά, ενώ ο $2H_3$ έχει και τους δύο τύπους μεσοστρώματος. Για LDHs με τρία στρώματα υπάρχουν εννιά δυνατοί πολύτυποι,

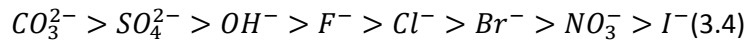
δύο από τους οποίους έχουν ρομβοεδρική συμμετρία, οι $3R_1$ και $3R_2$, ενώ οι υπόλοιποι επτά, $3H_1 - 3H_7$, έχουν εξαγωνική συμμετρία. Ο $3R_1$ πολύτυπος έχει πρισματικά μεσοστρώματα, οι $3R_2$, $3H_1$ και $3H_2$ έχουν οκταεδρικά μεσοστρώματα και οι υπόλοιποι πολύτυποι περιλαμβάνουν και τους δύο τύπους. Επίσης υπάρχουν πολλοί πιθανοί πολύτυποι για έξι στρώματα με ρομβοεδρική ($6R$) και εξαγωνική συμμετρία ($6H$) [32].

Το ανιόν του μεσοστρώματος όπως και η ακτίνα των μεταλλοκατιόντων παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην περίθλαση, όσο και στη χημική σύσταση, αφού συνεισφέρουν στις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας. Συγκεκριμένα, η αντικατάσταση των τρισθενών μεταλλοκατιόντων από άλλα με μεγαλύτερη ακτίνα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σταθεράς a της μοναδιαίας κυψελίδας και τη μείωση της σταθεράς c της μοναδιαίας κυψελίδας. Επειδή οι εντάσεις των ανακλάσεων του XRD είναι ευαίσθητες στο ανιόν του μεσοστρώματος, είναι δύσκολο να διακριθούν οι διάφοροι πολύτυποι, αφού τα XRD δεδομένα περιέχουν έναν περιορισμένο αριθμό δομικών πληροφοριών. Επομένως, το εύρος της ποικιλίας των LDHs εξαρτάται και από τη φύση του ανιόντος του μεσοστρώματος [31-33].

Τα περισσότερα LDHs που περιέχουν ανθρακικά έχουν δομή $3R_1$ αφού η πρισματική ταξινόμηση των ομάδων υδροξειδίων διευκολύνει τους δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου του ανθρακικού ανιόντος και τα νερά του μεσοστρώματος. Για πολλά συνθετικά LDHs η ταξινόμηση διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το είδος του πολύτυπου είναι οι συνθήκες της καταβύθισης κατά τη σύνθεση καθώς και η σχετική υγρασία [29, 32, 34].

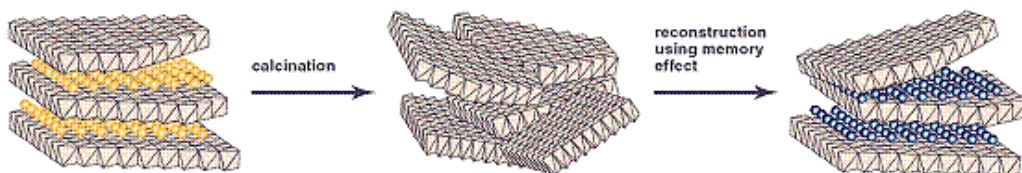
3.4. Ιδιότητες των LDHs

Τα LDHs έχουν πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της μοναδικής φυλλόμορφης δομής τους και της χημικής σύστασης τους που βασίζεται στα διαφορετικά μεταλλοκατιόντα και ανιόντα του μεσοστρώματος. Καταρχήν, έχουν καλή θερμική σταθερότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια ($0.02-0.12 \text{ km}^2/\text{kg}$). Επιπλέον, είναι βιοσυμβατά, μη τοξικά και εύκολα στη σύνθεση. Επίσης, έχουν υψηλή ανταλλακτική ικανότητα σε ανιόντα (*anion exchange capacity*) ($200-500 \text{ cmol/kg}$ ή $200-500 \text{ meq/100g}$) [33-37]. Η δυνατότητα ανταλλαγής ανιόντων των LDHs επηρεάζεται από τη φύση των ανιόντων του μεσοστρώματος που αρχικά υπάρχουν και την πυκνότητα φορτίου, δηλαδή το λόγο M^{2+}/M^{3+} στα φύλλα. Στην περίπτωση που η πυκνότητα φορτίου είναι πολύ υψηλή, η αντίδραση ανταλλαγής μπορεί να δυσκολέψει. Για την εφαρμογή των LDHs σε εφαρμογές που σχετίζονται με ανταλλαγές ιόντων, είναι πολύ σημαντικό το ιόν που είναι παρών σαν αντισταθμιστικό ανιόν φορτίου στη δομή των LDHs να έχει μικρότερη συγγένεια - συσχέτιση από το ιόν - στόχο. Με βάση τις ισόθερμες ανταλλαγής ιόντων έχει αναφερθεί η ακόλουθη σειρά επιλεκτικότητας (*selectivity*):



Η σειρά αυτή που βασίζεται στο φορτίο, την πυκνότητα και τους δεσμούς υδρογόνου, δείχνει πως το δισθενές ανθρακικό ιόν έχει την υψηλότερη συγγένεια με την περιοχή του μεσοστρώματος των LDHs, ενώ τα μονοσθενή ιόντα όπως τα νιτρικά ή τα ιωδιούχα είναι λιγότερο [23-25, 27, 35-41].

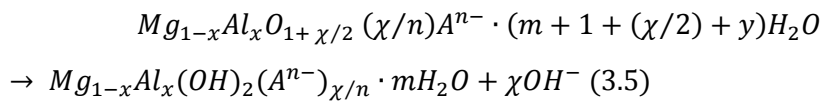
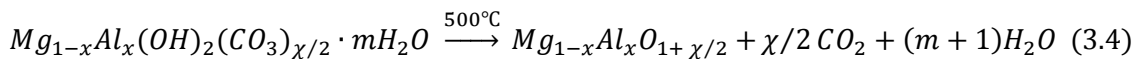
Εκτός από την υψηλή ανταλλακτική τους ικανότητα τα LDHs παρουσιάζουν και το φαινόμενο του ανασχηματισμού ή μνήμης (*reformation or memory effect*). Η θερμική ενεργοποίησή τους, η οποία επιτυγχάνεται συνήθως με θερμική επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (*calcination*) στους 300 – 500°C, προκαλεί την απελευθέρωση του νερού και των ανιόντων του μεσοστρώματος με αποτέλεσμα το μετασχηματισμό τους σε μεικτά μεταλλικά οξείδια. Τα τελευταία χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια και ομογένεια στη διασπορά των μεταλλικών κατιόντων. Εάν ένα θερμικά ενεργοποιημένο LDH εκτεθεί εν συνεχεία σε νερό και αντισταθμιστικά ανιόντα μπορεί να συμβεί ένας αυθόρμητος ανασχηματισμός της δομής του LDH. Το ανασχηματισμένο LDH μπορεί να μην είναι πανομοιότυπο με την αρχική δομή καθώς μπορεί να παρεμβάλλονται διαφορετικά ανιόντα στην περιοχή του μεσοστρώματος όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4. Το φαινόμενο του ανασχηματισμού χρησιμοποιείται επιτυχώς για να βελτιώσει την ικανότητα πρόσληψης ανιόντων των LDHs. Η θερμοκρασία θερμικής ενεργοποίησης είναι ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόσληψη ανιόντων. Η ιδανική θερμοκρασία θερμικής ενεργοποίησης είναι η θερμοκρασία, στην οποία ο μέγιστος αριθμός των παρεμβαλλόμενων ανιόντων μετακινούνται χωρίς να προκαλείται μόνιμη αποσύνθεση των στρωμάτων κατιόντων των LDHs. Υπέρμετρη θέρμανση τους έχει σαν αποτέλεσμα την αποσύνθεσή τους σε οξείδια τα οποία δεν έχουν ιδιότητες ανασχηματισμού ή ανταλλαγής ανιόντων. Η βέλτιστη θερμοκρασία θερμικής ενεργοποίησης που προσδιορίζεται πειραματικά είναι συνήθως κάτω από 500°C. Σημαντικό επίσης για την επιλογή του ανιόντος είναι τα προϊόντα διάσπασης που θα προκύπτουν κατά τη θερμική επεξεργασία να είναι σταθερά και μη τοξικά.



Εικόνα 3.4 Ανασχηματισμός LDHs μετά από θερμική κατεργασία [42]

Ένα ανιόν που μπορεί να απομακρυνθεί σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζοντας σταθερά και μη τοξικά προϊόντα διάσπασης, είναι το ανθρακικό ιόν (CO_3^{2-}). Όταν ένα LDH διασπάται

απελευθερώνει διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και νερό H₂O σε μορφή ατμού. Και τα δύο προϊόντα διάσπασης είναι σταθερά και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μη τοξικά. Επίσης, επειδή τα LDHs έχουν μεγαλύτερη συγγένεια με ανθρακικά από οποιοδήποτε άλλο ανιόν, αυτό μπορεί να μειώσει την πιθανότητα για ανταλλαγή μη αποβαλλόμενων ανιόντων κατά τη διάρκεια αποθήκευσης μεγάλης διάρκειας. Έτσι, ελαχιστοποιείται η ανάγκη για προφυλάξεις σχετικά με την αποτροπή προσρόφησης ανθρακικών ιόντων από την ατμόσφαιρα ή διαλυμένων στο νερό από LDHs που δεν περιέχουν ανθρακικά ιόντα. Σε MgAl-CO₃ LDH που έχει υποστεί calcination στους 500°C και επομένως έχουν δημιουργηθεί μεικτά μεταλλικά οξείδια η φυλλώδης δομή μετασχηματίζεται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:



Επομένως, τα LDHs χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση ανιόντων από υδατικά διαλύματα μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών: Ανταλλαγή Ανιόντων και Φαινόμενο Ανασχηματισμού [23, 24, 27, 39, 42-44].

3.5. Σύνθεση LDHs

3.5.1. Μέθοδοι Σύνθεσης LDHs

Τα LDHs έχουν εκτενώς μελετηθεί και συντεθεί εδώ και δεκαετίες. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές σύνθεσης ανάλογα με τις συγκεκριμένες απαιτήσεις και τις ιδιότητες των συστατικών τους όπως η συγκαταβύθιση (*coprecipitation*), η υδρόλυση ουρίας (*urea hydrolysis*), ο ανασχηματισμός δομής (*structure reconstruction*), η λύματος – πηκτής (*sol-gel*), η ανταλλαγή ιόντων (*ion exchange*), η υδροθερμική (*hydrothermal*) και άλλες [25-30, [45-48].

3.5.2. Μέθοδος Συγκαταβύθισης

Η μέθοδος της συγκαταβύθισης είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης για τα LDHs. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την απευθείας σύνθεσή τους περιλαμβάνοντας μια ποικιλία μεταλλοκατιόντων των στρωμάτων και ανιόντων του μεσοστρώματος. Επίσης, με αυτή τη μέθοδο υπάρχει η δυνατότητα αναβάθμισης σε βιομηχανική κλίμακα (*scale up*) για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων του υλικού. Στη μέθοδο συγκαταβύθισης, υδατικά διαλύματα των δισθενών μεταλλοκατιόντων M²⁺ (ή μείγματα των M²⁺) και των τρισθενών μεταλλοκατιόντων M³⁺ (ή μείγματα των M³⁺) που περιέχουν το ανιόν που θα ενσωματωθεί στα LDHs χρησιμοποιούνται σαν

πρόδρομες ουσίες. Από τα LDHs με διαφορετικούς λόγους M^{2+}/M^{3+} κάποια παρουσιάζουν μια μεταβλητή σύσταση ανάλογα με το λόγο M^{2+}/M^{3+} , ενώ ορισμένες φάσεις μπορούν να παρατηρηθούν μόνο σε ένα στενό εύρος του λόγου. Για παράδειγμα ZnAl-CO₃ LDHs έχουν αναφερθεί με διάφορους λόγους Zn/Al. Αυτή η ευελιξία στην πυκνότητα φορτίου του στρώματος, επιτρέπει την ποικιλία στην πυκνότητα γεμίματος (*packing density*) του ανιόντος του μεσοστρώματος. Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό αυτής της μεθόδου σύνθεσης είναι το μεγάλο εύρος ανιόντων που μπορούν να παρεμβληθούν ανάμεσα στα φύλλα υδροξειδίων. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η ταυτόχρονη καταβύθιση των δύο ή παραπάνω κατιόντων είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί η σύνθεση σε συνθήκες υπερκορεσμού. Συνήθως, οι συνθήκες υπερκορεσμού επιτυγχάνονται με φυσικές (εξάτμιση) ή χημικές (μεταβολή pH) μεθόδους. Για τη σύνθεση των LDHs χρησιμοποιείται συνήθως η μέθοδος ελέγχου του pH [40, 47, 48].

Το pH πρέπει να επιλεγεί προσεχτικά, ώστε ούτε να είναι πολύ χαμηλό και να μην καταβυθίζονται όλα τα μεταλλικά κατιόντα, ούτε πολύ υψηλό και να διαλυθεί ένα ή περισσότερα μεταλλικά κατιόντα. Το ιδανικό pH εξαρτάται από τον τύπο των κατιόντων που χρησιμοποιούνται και από το σημείο που διασταυρώνονται οι καμπύλες καταβύθισης των υδροξειδίων.

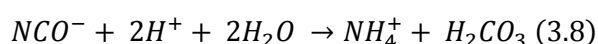
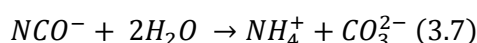
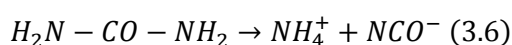
Η συγκαταβύθιση μπορεί να λαμβάνει χώρα σε συνθήκες είτε χαμηλού είτε υψηλού υπερκορεσμού. Ο χαμηλός υπερκορεσμός επιτυγχάνεται με την αργή προσθήκη ανάμεικτων διαλυμάτων δισθενών και τρισθενών μεταλλικών αλάτων, με κατάλληλο λόγο, μέσα σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει ένα υδατικό διάλυμα του επιθυμητού παρεμβαλλόμενου ανιόντος. Ένα δεύτερο διάλυμα ενός αλκαλίου προστίθεται στον αντιδραστήρα ταυτόχρονα, σε ένα κατάλληλο pH για να προωθήσει τη συγκαταβύθιση των δύο μεταλλικών αλάτων. Ένα προφανές πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι επιτρέπει τον έλεγχο της πυκνότητας φορτίου (M^{2+}/M^{3+}) των στρωμάτων υδροξειδίων των LDHs που προκύπτουν απλώς ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος. Τα προϊόντα που προκύπτουν από συγκαταβύθιση χαμηλού υπερκορεσμού είναι συνήθως πιο κρυσταλλικά σε σύγκριση με αυτά που προετοιμάζονται σε συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού. Η συγκαταβύθιση υψηλού υπερκορεσμού λαμβάνει χώρα με παρόμοιο τρόπο με αυτή του χαμηλού υπερκορεσμού, αυξάνοντας όμως τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ή/και το ρυθμό προσθήκης ή βάζοντας ένα διάλυμα των αλάτων των στοιχείων σε ένα διάλυμα που περιέχει μια μικρή περίσσεια διττανθρακικών αλκαλίων ή διττανθρακικών/ανθρακικών μειγμάτων που έχουν προηγουμένως θερμανθεί στους 60 °C. Αυτή η μέθοδος είναι απλή και δεν προϋποθέτει συγκεκριμένο εργαστηριακό εξοπλισμό. Η μόνη προϋπόθεση είναι οι επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις για τη μείωση της ποσότητας των υπολειμμάτων αλκαλίων λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των αλκαλικών διττανθρακικών αλκαλίων [47, 48].

Μετά τη συγκαταβύθιση χαμηλού και υψηλού υπερκορεσμού, μια θερμική διεργασία εκτελείται για να αυξήσει τις επιδόσεις και την κρυσταλλικότητα των υλικών. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια διεργασία γήρανσης (*aging*) για μια περίοδο που ποικίλει από κάποιες ώρες μέχρι μερικές μέρες. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η καθαρότητα των LDHs που έχουν συντεθεί συνίσταται η χρήση υπερκάθαρου και απαλλαγμένου από ανθρακικά ιόντα νερού, και η εφαρμογή έντονης ανάδευσης σε συνδυασμό με ατμόσφαιρα αζώτου κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Η θερμική αποσύνθεση των LDHs που έχουν συντεθεί με συγκαταβύθιση σε θερμοκρασία μέχρι και τους 700°C έχει πλήρως διερευνηθεί στη βιβλιογραφία. Η μορφολογία και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων (*particle size distribution*) εξαρτάται από τον υπερκορεσμό των διαλυμάτων για τη σύνθεση. Κάτω από τους 200°C οι ενώσεις χάνουν το νερό του μεσοστρώματος. Στους 450-500 °C, τα LDHs παρουσιάζουν αποϋδροξυλίωση και αποσύνθεση όλων των ανθρακικών αλάτων σε διοξείδιο του άνθρακα και των αντίστοιχων μεταλλικών οξειδίων. Ο χαρακτηρισμός των LDHs μετά τη θερμική αποσύνθεση γενικώς αποκαλύπτει δομές μεσοπόρων με ελαφρώς σχήμα πόρων. Στους 600-700 °C από αναλύσεις Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης και Θερμοβαρυτικής Ανάλυσης, υπάρχουν ενδείξεις πως τα LDHs αποσυντίθενται εντελώς.

Παράγοντες που θεωρούνται σημαντικοί στην συγκαταβύθιση των LDHs περιλαμβάνουν τη φύση των κατιόντων και την αναλογία τους, τη φύση του ανιόντος, το pH, τη θερμοκρασία, τη μέθοδο γήρανσης και συγκαταβύθισης [47, 48].

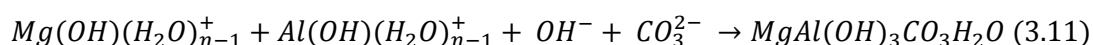
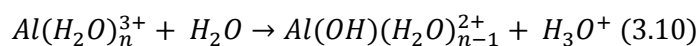
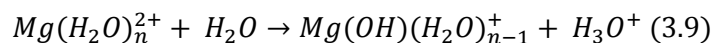
3.5.3. Μέθοδος Υδρόλυσης Ουρίας

Η μέθοδος υδρόλυσης ουρίας είναι μια επίσης αρκετά συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης, αφού η ουρία έχει έναν αριθμό ιδιοτήτων που την καθιστούν κατάλληλη σαν παράγοντα για καθίζηση από ομογενές διάλυμα. Η ουρία είναι μια πολύ ασθενής βάση κατά Bronsted ($Pk_b = 13.8$), υψηλά διαλυτή στο νερό και ο βαθμός της υδρόλυσής της μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί ελέγχοντας τη θερμοκρασία του μείγματος. Αν και το NaOH μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντικαταστήσει την ουρία, η χρήση της ουρίας είναι καλύτερη αφού εξελίσσεται αργά οδηγώντας σε χαμηλότερο βαθμό υπερκορεσμού κατά τη διάρκεια της καθίζησης. Επίσης, τα OH^- παράγονται *in situ* από την αποσύνθεση της ουρίας που οδηγεί στην απελευθέρωση οργανικών χημικών ενώσεων όπως η αμμωνία. Η υδρόλυση της ουρίας οδηγεί στο σχηματισμό του κυανικού αμμωνίου (NH_4CNO) ή την ιοντική του μορφή (NH_4^+ , NCO^-). Η παρατεταμένη υδρόλυση οδηγεί είτε σε CO_2 σε όξινο μέσο είτε σε CO_3^{2-} σε βασικό μέσο όπως φαίνεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις υδρόλυσης των ιόντων αμμωνίου για να δώσουν αμμωνία και του ανθρακικού να δώσει όξινα ανθρακικά χρειάζονται ένα pH περίπου 9, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Αυτό το pH είναι κατάλληλο για την καταβύθιση ενός μεγάλου αριθμού μεταλλικών υδροξειδίων.

Ένα ομογενές διάλυμα που περιέχει ουρία, και νιτρικό Mg και Al κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής αντίδρασης μπορεί να οδηγήσει στις ακόλουθες αντιδράσεις, που έχουν σαν αποτέλεσμα των σχηματισμό των LDHs, όπως φαίνεται και παρακάτω:



Τα ιζήματα από την υδρόλυση ουρίας μπορούν εύκολα να εκπλυθούν, σε αντίθεση με αυτά που προκύπτουν από τη συγκαταβύθιση, όπου είναι απαραίτητες οι επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις για να απαλλαγθούν από τα αλκαλικά μεταλλικά ιόντα (*alkali metal ions*) κατιόντα [41, 46-48].

3.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση στα LDHs

Η προσρόφηση στα LDHs επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που αφορούν στη δομή και στη σύστασή τους, αλλά και τις συνθήκες που επικρατούν κατά την προσρόφηση. Στη δομή και σύσταση των LDHs περιλαμβάνεται ο λόγος των δισθενών προς τα τρισθενή μεταλλικά κατιόντα M^{2+}/M^{3+} , το είδος των μεταλλικών κατιόντων, το είδος των ανιόντων που παρεμβάλλονται στο μεσόστρωμα και η θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας, όπου αυτή έχει γίνει. Στις συνθήκες που επικρατούν κατά την προσρόφηση περιλαμβάνονται το pH του υδατικού διαλύματος, η θερμοκρασία, η δόση του προσροφητή, η επίδραση του χρόνου επαφής με το διάλυμα, η αρχική συγκέντρωση των ανιόντων προς προσρόφηση και τα ανταγωνιστικά ανιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα [24, 35, 37, 39, 41, 49-51].

3.6.1. Επίδραση του λόγου των δισθενών προς τα τρισθενή μεταλλικά κατιόντα M^{2+}/M^{3+}

Για δεδομένα μεταλλικά κατιόντα και ανιόν του μεσοστρώματος, ο λόγος M^{2+}/M^{3+} επηρεάζει την κρυσταλλικότητα των LDHs. Επομένως, ο καταλληλότερος λόγος δίνει LDHs που είναι πιο σταθερά συγκριτικά με άλλα. Η σταθερότητα των LDHs διαμορφώνεται από δύο ανταγωνιστικούς παράγοντες: όσο πιο πολλά δισθενή κατιόντα αντικαθίστανται από τρισθενή τόσο πιο θετικό φορτίο έχουν τα φύλλα, οδηγώντας έτσι σε πιο ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των φύλλων και των ανιόντων του μεσοστρώματος, άρα και σε πιο σταθερές φάσεις των LDHs. Από την άλλη πλευρά, μετά από μία αντικατάσταση κατιόντος, επιπρόσθετη ενέργεια εισάγεται λόγω της παραμόρφωσης

του πλέγματος που δημιουργείται από τη διαφορά μεγέθους των δύο κατιόντων. Επομένως καταλληλότερος λόγος είναι αυτός που εξισορροπεί αυτούς τους δύο ανταγωνιστικούς παράγοντες.

Μια συγκριτική μελέτη ZnAl-LDHs για προσρόφηση ανιόντων φθορίου με διαφορετικούς λόγους Zn:Al και καθαρών υδροξειδίων αλουμινίου και ψευδαργύρου δείχνει πως τα LDHs έχουν καλύτερη δυνατότητα προσρόφησης ανιόντων φθορίου συγκριτικά με τα καθαρά υδροξείδια ψευδαργύρου και αλουμινίου. Επίσης, υπάρχει μια βέλτιστη τιμή του λόγου Zn:Al για τη μέγιστη προσρόφηση που είναι Zn:Al=0.97. Μια ανάλογη μελέτη για την απομάκρυνση ανιόντων φθορίου με MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και εξετάζει τη επίδραση των διαφορετικών λόγων Mg:Al καταλήγει πως ο λόγος Mg:Al=2 είναι ο καταλληλότερος. Αυτό συμβαίνει τόσο λόγω της υψηλότερης πυκνότητας φορτίου που αποδίδει στα στρώματα συγκριτικά με τους λόγους 3 και 4, αλλά και της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, αφού η ειδική επιφάνεια φαίνεται να μειώνεται με αύξηση του λόγου Mg:Al. Σε ZnAl-NO₃ LDHs που έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση ανιόντων χλωρίου και εξετάζονται διάφορες τιμές του λόγου Zn:Al, φαίνεται πως ο λόγος Zn:Al=2 παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ανιόντων χλωρίου, ομοίως λόγω της υψηλότερης πυκνότητας φορτίου που αποδίδει [35, 43, 49, 51].

3.6.2. Επίδραση του είδους των μεταλλικών κατιόντων

Το είδος των μεταλλικών κατιόντων στα στρώματα των LDHs επηρεάζει την προσρόφηση των ανιόντων, αφού από αυτά εξαρτάται η τιμή της βασικής απόστασης c' (d_{003}) για δεδομένο ανιόν του μεσοστρώματος. Η βασική απόσταση έχει βρεθεί ότι μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της ακτίνας τόσο των δισθενών όσο και των τρισθενών μεταλλικών κατιόντων. Αν και ο μηχανισμός με τον οποίο συμβαίνει αυτό δεν έχει διερευνηθεί πλήρως, γενικά θεωρείται πως ένα άτομο οξυγόνου σε μια M-OH δομή προτιμά να προσδεθεί σε ένα μεταλλικό κατιόν με μικρή ακτίνα, κάνοντας το ιόν του υδρογόνου να διαχωρίζεται πιο εύκολα από το άτομο του οξυγόνου. Επίσης, φαίνεται πως τα δισθενή κατιόντα έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην βασική απόσταση από τα τρισθενή, γιατί τα τελευταία συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο ποσοστό των συνολικών μεταλλικών κατιόντων στα υλικά.

Μελέτη για την απομάκρυνση των ανιόντων φθορίου δείχνει πως η προσρόφηση τους από MgAl LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, είναι υψηλότερη από αυτή των NiAl LDHs και ZnAl LDHs που έχουν ομοίως υποστεί θερμική επεξεργασία. Αυτό αποδίδεται μερικώς στη χαμηλότερη ανταλλακτική ικανότητα ανιόντων των NiAl LDHs και ZnAl LDHs, λόγω των χαμηλότερων ατομικών βαρών του Ni και Zn συγκριτικά με το Mg. Μια ανάλογη μελέτη για την πρόσληψη ιόντων χλωρίου παρατηρεί τα ίδια αποτελέσματα, δηλαδή τη χρήση ZnAl-NO₃ LDHs συγκριτικά με τα MgAl LDHs και

NiAl LDHs, γιατί παρουσιάζουν χαμηλότερη ανταλλακτική ικανότητα ανιόντων, αφού το μεσόστρωμά (interlayer) τους είναι μικρότερο από αυτό των ZnAl-NO₃ LDHs [43, 51].

3.6.3. Επίδραση του είδους των ανιόντων που παρεμβάλλονται στο μεσόστρωμα

Το είδος των ανιόντων που παρεμβάλλονται στο μεσόστρωμα επηρεάζει την προσρόφηση, αφού τα ανιόντα του μεσοστρώματος είναι αυτά που πρέπει εύκολα να αντικατασταθούν από το ανιόν - στόχο και επιδρούν στην βασική απόσταση c' για δεδομένα δισθενή και τρισθενή μεταλλικά κατιόντα.

Μελέτη για την απομάκρυνση των ανιόντων χρωμίου έχει δείξει πως NiFe LDH που περιέχουν ανθρακικά στο μεσόστρωμα δεν παρουσιάζουν καμία προσρόφηση συγκριτικά με τα NiFe LDH που περιέχουν νιτρικά. Αυτό πιθανώς οφείλεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις των ανθρακικών ιόντων με το πλέγμα που τα φιλοξενεί ή στο σχηματισμό πρισματικών σημείων ενδιάμεσα που συγκρατούν ισχυρά τα ανθρακικά ανιόντα με τα επίπεδά τους παράλληλα με τα στρώματα. Μια άλλη μελέτη για την προσρόφηση TeO_4^- δείχνει πως τα NiAl LDH με νιτρικά ανιόντα στο μεσόστρωμα έχουν την καλύτερη συμπεριφορά συγκριτικά με αυτά που περιέχουν ανθρακικά και θειικά λόγω και της υψηλής ανταλλακτικής ικανότητας των νιτρικών, αλλά και της κατάλληλης βασικής απόστασης c' [24, 35].

3.6.4. Επίδραση θερμοκρασίας θερμικής επεξεργασίας

Η θερμική επεξεργασία των LDHs γενικά αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης των υλικών. Η ενισχυμένη δράση πιθανώς οφείλεται στην απομάκρυνση ισχυρά δεσμευμένων ανθρακικών ιόντων από την περιοχή του μεσοστρώματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και την επακόλουθη αντικατάστασή τους με ομάδες υδροξυλίων που είναι ανταλλάξιμες κατά την επανενυδάτωση.

Σε μελέτη για την απομάκρυνση των ιόντων φθορίου σε ZnAl LDHs παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της ικανότητας προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας από 450 σε 500°C. Παραπάνω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε οξεία μείωση της προσροφητικής ικανότητας πιθανώς λόγω των αλλαγών στη δομή και στη φάση τους σε υψηλές θερμοκρασίες θερμικής επεξεργασίας. Θερμική επεξεργασία πάνω 500°C έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας, την κατάρρευση των πόρων λόγω συσσωμάτωσης και την μετατροπή των υδροξειδίων σε οξείδια. Αυτές οι αλλαγές μπορούν να μειώσουν τα σημεία προσρόφησης. Ομοίως σε παρόμοια μελέτη για την προσρόφηση ανιόντων φθορίου σε MgAl LDHs, το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης εμφανίζεται όταν γίνει θερμική επεξεργασία στους 500°C, όπου τα ανθρακικά του μεσοστρώματος

αποσυντίθεται πλήρως. Όπως και στην προηγούμενη μελέτη, η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 200 μέχρι 500°C, γιατί τα LDHs μετατρέπονται σε οξείδια του αλουμινίου και του μαγνησίου με την απώλεια των ανιόντων του μεσοστρώματος και μειώνεται από 500 μέχρι 800°C. Σε ανάλογη μελέτη για την προσρόφηση των ανιόντων χλωρίου από MgAlFe LDHs σε διάφορες θερμοκρασίες βρέθηκε πως η μέγιστη προσρόφηση του δείγματος συμβαίνει για θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας 500°C. Το ποσοστό των μορίων νερού και των ανθρακικών ανιόντων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας, αλλά η φυλλώδης δομή (*lamellar structure*) δεν καταστρέφεται και τα LDHs δεν αλλάζουν καθ' ολοκλήρου σε μεικτά οξείδια. Τα ανθρακικά ανιόντα ανταλλάσσονται με τα ανιόντα χλωρίου όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από τους 500°C, με βάση το φαινόμενο του ανασχηματισμού. Η φυλλώδης δομή των LDHs καταστράφηκε και υποβαθμίστηκε η δραστηριότητα επαναφοράς της κρυσταλλικής δομής πάνω από τους 500 °C, επομένως τότε τα θερμικά επεξεργασμένα LDHs χάνουν την προσροφητική τους ικανότητα [43, 49-51].

3.6.5. Επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος κατά την προσρόφηση

Το pH που επικρατεί κατά την προσρόφηση επηρεάζει την απομάκρυνση των ανιόντων, αφού ανάλογα με τη σύσταση τους, τα διαφορετικά LDHs παρουσιάζουν διαφορετικό εύρος σταθερότητας στο pH.

Σε μελέτη για την προσρόφηση του SeO_3^{2-} σε MgAl LDHs και σε ZnAl LDHs σε συνάρτηση του pH βρέθηκε πως η προσρόφηση είναι σχετικά σταθερή όταν το pH του διαλύματος είναι μεταξύ 5 και 10, ενώ μειώνεται σημαντικά όταν το pH είναι μεγαλύτερο του 10. Αυτό οφείλεται πιθανώς στην ανταγωνιστική προσρόφηση των OH^- στα LDHs, αφού τα OH^- έχουν τη μεγαλύτερη συγγένεια με τα LDHs συγκριτικά με τα άλλα μονοσθενή ανιόντα όπως τα Cl^- , Br^- , NO_3^- και I^- όπως έχει αναφερθεί. Επίσης, υπάρχει μείωση της προσρόφησης όταν το pH είναι μικρότερο από 4,5, το οποίο συμβαίνει λόγω μερικής αποσύνθεσης των LDHs σε διαλύματα χαμηλού pH. Σε ανάλογη μελέτη για την απομάκρυνση ιόντων χλωρίου σε MgAlFe LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία η ιδανική τιμή pH είναι 7. Στα ZnAl- NO_3 LDHs που χρησιμοποιήθηκαν για πρόσληψη ανιόντων χλωρίου, η βέλτιστη τιμή του pH για τη μέγιστη απομάκρυνση των χλωριόντων είναι 7 και μειωνόταν αισθητά όταν το pH έπαιρνε τιμές μεγαλύτερες του 8 ή μικρότερες του 5, λόγω αύξησης των ανταγωνιστικών OH^- ή λόγω αποσύνθεσης των μεταλλικών κατιόντων των στρωμάτων των LDHs αντίστοιχα [37, 39, 50].

3.6.6. Επίδραση της θερμοκρασίας κατά την προσρόφηση

Η θερμοκρασία είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος στη διαδικασία της προσρόφησης. Σε μελέτη για την απομάκρυνση ιόντων χλωρίου από MgAlFe LDHs η καλύτερη θερμοκρασία κατά την προσρόφηση είναι 30°C. Σε μικρότερες θερμοκρασίες η ικανότητα προσρόφησης είναι χαμηλότερη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 30°C μέχρι και τους 60°C δεν παρατηρείται μεγάλη αλλαγή. Σε παρόμοια μελέτη για την πρόσληψη ανιόντων χλωρίου από MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία η προσρόφηση χλωριόντων έχει μέγιστη τιμή στους 40°C. Ανάλογα, σε μελέτη για την προσρόφηση ιόντων φθορίου σε MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, παρατηρείται πως το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται με τη θερμοκρασία με ιδανική θερμοκρασία τους 80°C [38, 39, 50, 51].

3.6.7. Επίδραση της δόσης του προσροφητή κατά την προσρόφηση

Η δόση του προσροφητή φαίνεται να έχει μεγάλη επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης, αφού σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια και άρα και με τα ενεργά κέντρα. Η αύξηση της προσθήκης προσροφητή στο διάλυμα αυξάνει την ειδική επιφάνεια και άρα τον αριθμό και τη διαθεσιμότητα ενεργών κέντρων για τη σύνδεση των ανιόντων.

Σε μελέτη για την απομάκρυνση ιόντων φθορίου από MgAlFe LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία βρέθηκε πως το ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων φθορίου αυξάνεται σημαντικά από 40% σε 80% με την αύξηση της δόσης των MgAlFe LDHs, αφού περισσότερα ιόντα φθορίου συνδέονται στα ενεργά κέντρα. Επίσης, σε MgAl LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και μελετήθηκαν για την απομάκρυνση ιόντων χλωρίου βρέθηκε πως με την αύξηση της δόσης του προσροφητή από 0,5g/L σε 2,0 g/L η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται από 10.6 mg/g σε 34.5 mg/g μέχρι η τιμή της δόσης να γίνει 2,0 g/L. Τέλος, τα ίδια αποτελέσματα λαμβάνονται και από MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία για την προσρόφηση ανιόντων χλωρίου και αποδίδονται ομοίως στο μεγαλύτερο αριθμό κέντρων προσρόφησης [39, 43, 50, 51].

3.6.8. Επίδραση του χρόνου επαφής κατά την προσρόφηση

Ο χρόνος επαφής κατά την προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσότητα ανιόντων που θα απομακρυνθούν. Ωστόσο, προς το παρών, δεν έχει βρεθεί κάποιος απλός νόμος για την ερμηνεία της εξάρτησης του χρόνου από την προσρόφηση ανιόντων από LDHs.

Στην πρόσληψη ανιόντων φθορίου από ZnAl LDHs ο βαθμός προσρόφησης είναι πολύ γρήγορος κατά τη διάρκεια των πρώτων πέντε λεπτών, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ανιόντων φθορίου. Ωστόσο, ο βαθμός προσρόφησης μειώνεται με το χρόνο λόγω μείωσης του αριθμού κενών θέσεων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση. Τέλος, σε μελέτη για την απομάκρυνση

ανιόντων χλωρίου από MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία βρέθηκε πως το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου και επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή του στις τέσσερις ώρες, ενώ έπειτα παραμένει σταθερό [43, 49]

3.6.9. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ανιόντων κατά την προσρόφηση

Η αρχική συγκέντρωση των ανιόντων επηρεάζει την απομάκρυνσή τους κατά την προσρόφηση. Αυτό συμβαίνει γιατί δεδομένου ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων που μπορούν να φιλοξενήσουν ανιόντα παραμένει σταθερός για συγκεκριμένη δόση προσροφητή, το ποσοστό της απομάκρυνσης εξαρτάται από την ποσότητα των ανιόντων που θα προσροφηθούν, άρα την αρχική τους συγκέντρωση.

Από μελέτη για την απομάκρυνση ανιόντων φθορίου από MgAl-CO₃ LDHs φαίνεται πως η ποσότητα των ανιόντων φθορίου που προσροφάται από τα MgAl-CO₃ LDHs αυξάνεται με τη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Στην προσρόφηση ανιόντων φθορίου από ZnAl LDHs βρέθηκε πως η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης φθοριόντων και φτάνει ένα πλατό σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 40 mg/l. Τέλος, στα MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία και ερευνώνται για την απομάκρυνση ανιόντων χλωρίου φαίνεται πως η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις τα ανιόντα του χλωρίου απομακρύνονται πλήρως από το διάλυμα [38, 39, 51].

3.6.10. Επίδραση των ανταγωνιστικών ανιόντων που συνυπάρχουν στο διάλυμα κατά την προσρόφηση

Τα ανταγωνιστικά ανιόντα που συνυπάρχουν στο διάλυμα και αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα LDHs κατά την προσρόφηση επηρεάζουν τη συμπεριφορά προσρόφησης των ανιόντων που είναι επιθυμητό να απομακρυνθούν κάθε φορά. Θεωρείται πως η επίδραση των ανταγωνιστικών ανιόντων σχετίζεται με τη συγγένεια τους με τα LDHs. Γενικά, έχει εξαχθεί το συμπέρασμα πως τα LDHs έχουν υψηλότερη συγγένεια για ανιόντα με υψηλότερη πυκνότητα φορτίου με τα πολυσθενή ανιόντα να προσροφώνται ευκολότερα από τα μονοσθενή.

Σε MgAl-CO₃ LDHs για την πρόσληψη ανιόντων φθορίου έχει μελετηθεί η επίδραση των πρόσθετων ανιόντων SO_4^{2-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$ και Cl^- . Το συμπέρασμα ήταν πως το ποσοστό απομάκρυνσης των ανιόντων φθορίου παραμένει σχεδόν σταθερό για μια συγκέντρωση θεϊκών ανιόντων μέχρι 50 mg/L και στη συνέχεια μειώνεται φτάνοντας στο τέλος το 38%, όταν η συγκέντρωσή τους αυξάνεται

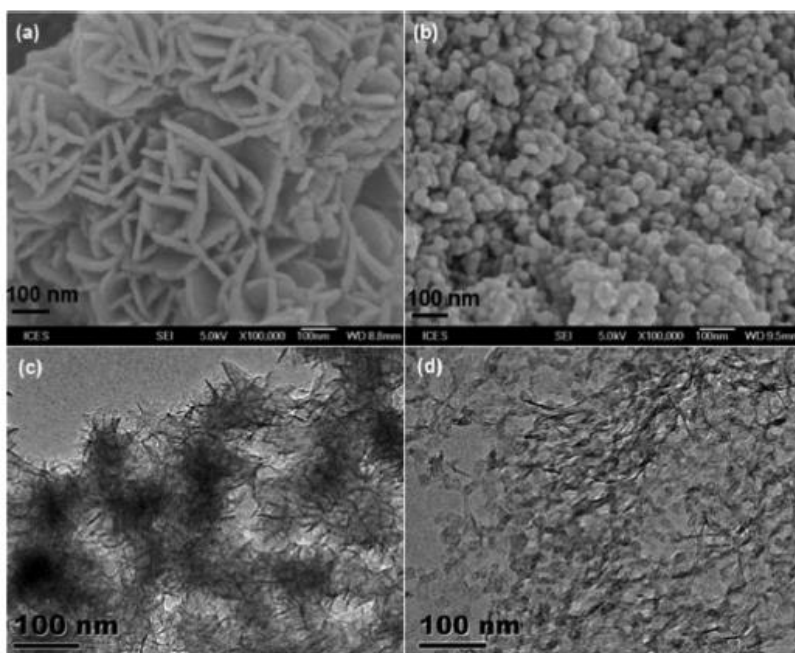
στα 500 mg/L. Μια σημαντική μείωση επίσης παρατηρήθηκε στην περίπτωση του $H_2PO_4^-$, αλλά στην περίπτωση των HCO_3^- και Cl^- η επί τις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων φθορίου μειώνεται σε μικρότερο βαθμό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις τους με τα LDHs είναι πιο αδύναμη. Η απομάκρυνση ανιόντων φθορίου παρουσία άλλων ανιόντων μειώνεται με βάση τη σειρά $HCO_3^- > Cl^- > H_2PO_4^- > SO_4^{2-}$ που αντανάκλα τη σχέση συγγένειας των ανιόντων με τον προσροφητή. Το ίδιο αποτέλεσμα για την επίδραση των ανταγωνιστικών ανιόντων στην πρόσληψη ανιόντων φθορίου λαμβάνεται και από μελέτη σε MgAlFe LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία [37, 38, 52].

4. Βιβλιογραφική ανασκόπηση LDHs για απομάκρυνση ανιόντων.

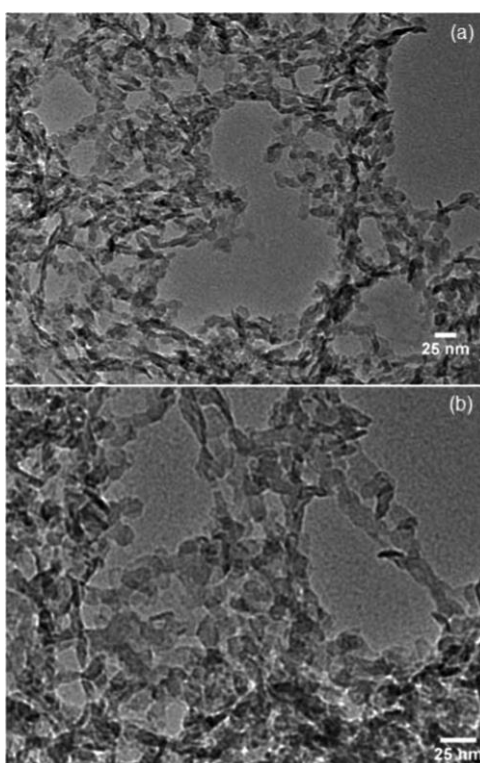
Υπάρχει πλήθος ερευνών για την εφαρμογή των LDHs για απομάκρυνση ανιόντων. Ωστόσο, επειδή υπάρχει μεγάλη ποικιλία στις μεθόδους σύνθεσης, το κεφάλαιο αυτό περιορίζεται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση LDHs με την πιο συνηθισμένη μέθοδο, τη μέθοδο συγκαταβύθισης. Γίνεται αναφορά στην απομάκρυνση διάφορων ανιόντων, σχολιασμός των αποτελεσμάτων τους και παράθεση των σχετικών εικόνων τους.

4.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση LDHs για απομάκρυνση ανιόντων με μέθοδο συγκαταβύθισης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μέθοδος συγκαταβύθισης ανήκει στις συνηθέστερες μεθόδους σύνθεσης των LDHs και χρησιμοποιείται εκτενώς σε πολλές μελέτες και με διάφορες παραλλαγές. Αναλυτικά, έχουν κατασκευαστεί Mg_3Al-CO_3 LDHs για με τη συμβατική μέθοδο συγκαταβύθισης και με τροποποιημένη μέθοδο που βασίζεται στο ισοηλεκτρικό σημείο. Η διαφορά της τροποποιημένης μεθόδου από τη συμβατική είναι ότι ενώ στη συμβατική μέθοδο συγκαταβύθισης το pH είναι στο 7, στην τροποποιημένη επειδή το ισοηλεκτρικό σημείο είναι 10, ένα υψηλότερο pH του 12 χρησιμοποιείται σκόπιμα προκειμένου να εξασφαλίσει ότι οι επιφάνειες των πρωταρχικών σωματιδίων των LDHs είναι αρνητικά φορτισμένες. Σε τέτοιες βασικές συνθήκες, ο βαθμός σχηματισμού των LDHs είναι τόσο γρήγορος, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη σε όλες τις διευθύνσεις να είναι ίδια και να σχηματιστούν σφαιρικά νανοσωματίδια με μέση τιμή διαμέτρου τα 20 nm. Αντίθετα με τη συμβατική μέθοδο τα LDHs παρουσιάζουν μια σφαιροειδή (*sand rose*) μορφολογία. Τα παραπάνω φαίνονται και στις εικόνες 4.1 και 4.2 από τις αναλύσεις SEM, TEM και υψηλής ευκρίνειας TEM [45].

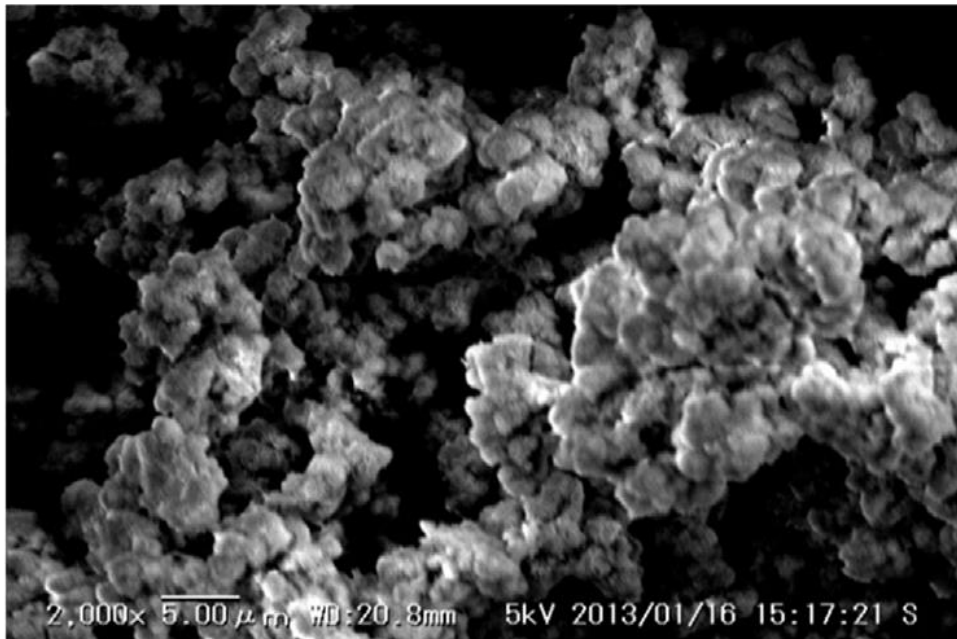


Εικόνα 4.1 Εικόνα SEM από (α) LDH με τη συμβατική μέθοδο συγκαταβύθισης και (β) LDH με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης που βασίζεται στο ισοηλεκτρικό σημείο και εικόνες TEM από (c) LDH με τη συμβατική μέθοδο συγκαταβύθισης και (d) LDH με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης που βασίζεται στο ισοηλεκτρικό σημείο [45]

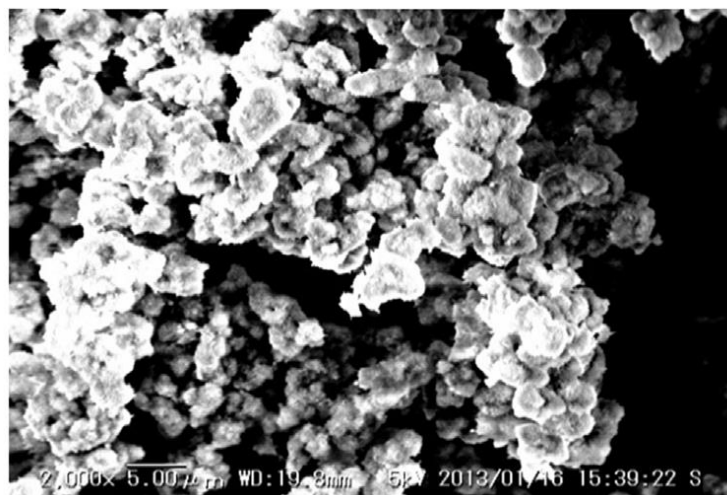


Εικόνα 4.2 (α) Εικόνα TEM και (β) εικόνα υψηλής ευκρίνειας TEM Mg_3Al-CO_3 LDH με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης που βασίζεται στο ισοηλεκτρικό σημείο [45]

Ακόμα, με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού έχουν συνθεθεί Mg_3Fe LDHs στα οποία έχει γίνει θερμική επεξεργασία στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες. Τα Mg_3Fe LDHs που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία έχουν υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας από τα θερμικά επεξεργασμένα. Στις αναλύσεις SEM στις εικόνες 4.3 και 4.4 φαίνονται οι εξαγωνικές πλακόμορφες (*plate-like structures*) δομές των Mg_3Fe - LDHs χωρίς και με θερμική επεξεργασία αντίστοιχα [53].

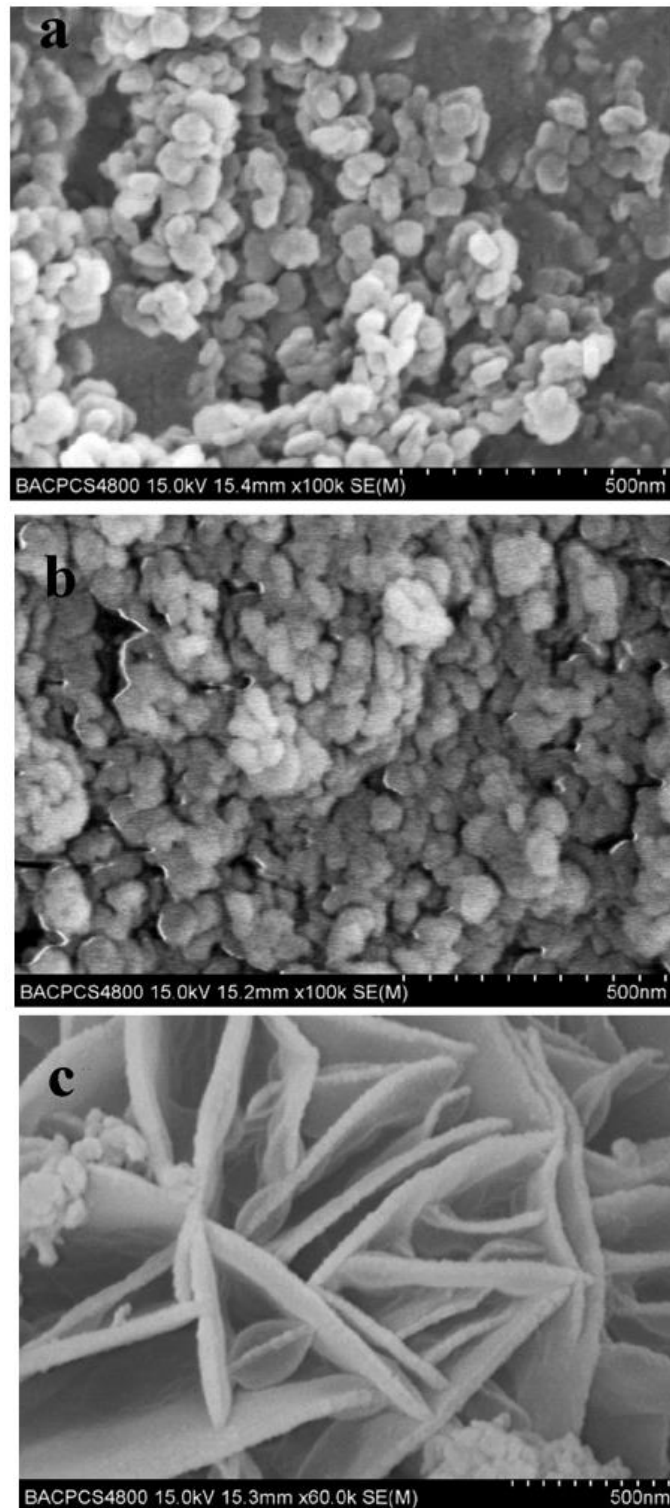


Εικόνα 4.3 Εικόνα SEM από Mg_3Fe LDHs χωρίς θερμική επεξεργασία [53]



Εικόνα 4.4 Εικόνα SEM από Mg_3Fe LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες [53]

Μια άλλη τροποποιημένη μέθοδος συγκαταβύθισης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση MgAl-CO_3 LDHs περιλαμβάνει την ταχύτατη ανάμειξη για την ολοκλήρωση της πυρηνοποίησης/συμπύκνωσης (*nucleation*) και μια επακόλουθη ξεχωριστή διαδικασία γήρανσης.

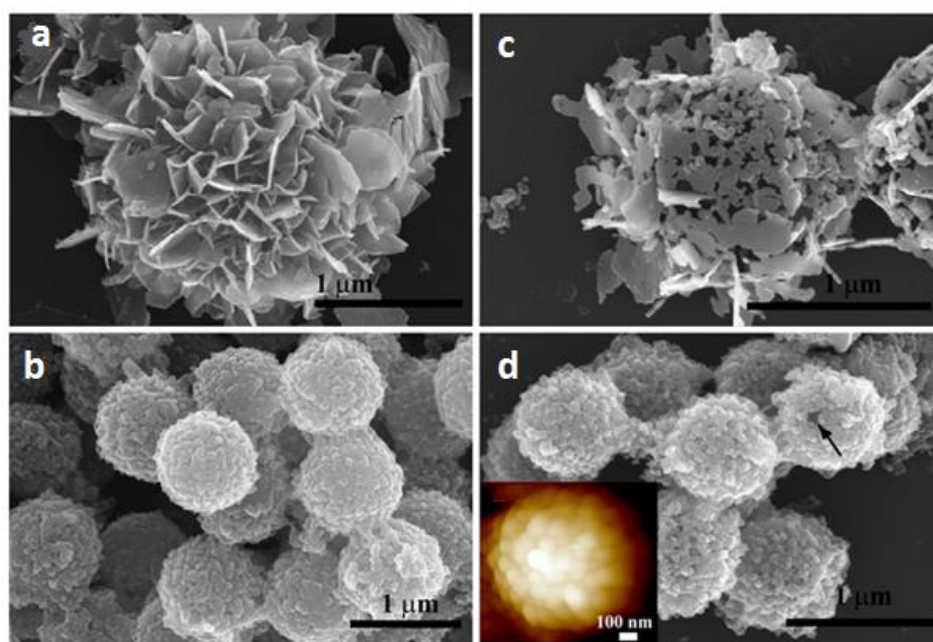


Εικόνα 4.5 Εικόνα SEM (a) MgAl-CO_3 LDHs (b) MgAl-CO_3 LDHs με θερμική επεξεργασία στους 500°C και (c) MgAl-CO_3 LDHs με θερμική επεξεργασία στους 500°C μετά την προσρόφηση ανιόντων φθορίου και φωσφόρου [54]

Επίσης, αφού το μεσόστρωμα περιλαμβάνει ανθρακικά γίνεται θερμική επεξεργασία στους 500°C για τρεις ώρες. Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν φαίνεται πως ο βασικός μηχανισμός προσρόφησης περιλαμβάνει την ενυδάτωση των μεικτών μεταλλικών οξειδίων και την ταυτόχρονη ενσωμάτωση ανιόντων φωσφόρου και φθορίου στο μεσόστρωμα για την ανακατασκευή της αρχικής δομής των LDHs. Άλλωστε από τις εικόνες SEM φαίνεται πως η αρχικά στρωματώδης δομή των LDHs καταστρέφεται μετά τη θερμική επεξεργασία και επαναδημιουργείται μερικώς μετά την προσρόφηση των ανιόντων, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω του φαινομένου ανασχηματισμού ή μνήμης. Τα παραπάνω συμπεράσματα φαίνονται και στην εικόνα 4.5 [54].

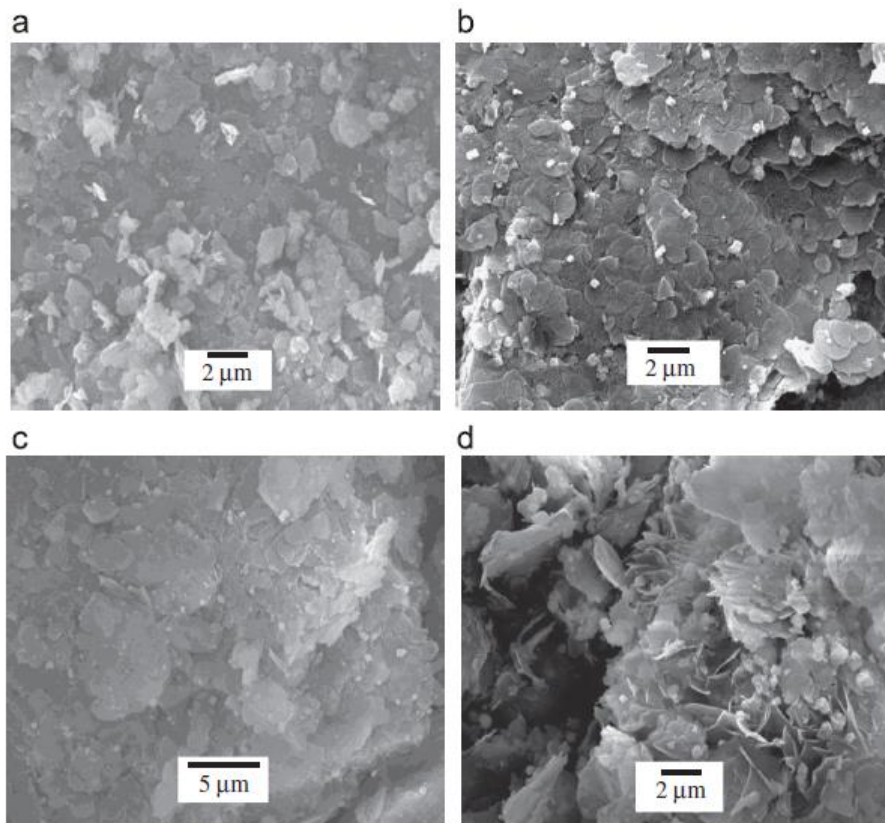
Ένας από τους στόχους στη σύνθεση των LDHs με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι ο έλεγχος της μορφολογίας τους για την επίτευξη της επιθυμητής νανοδομής. Οι δύο συνθετικές πορείες που ακολουθούνται είναι είτε η χρήση σταγονιδίων ή μικκυλίων γαλακτώματος που αναφέρεται ως μέθοδος “soft template”, είτε η χρήση αρνητικά φορτισμένων σφαιρών που αναφέρεται ως “hard template”. Με την πρώτη συνθετική πορεία παραλαμβάνονται στερεές σφαίρες που αποτελούνται από μικροπλακίδια LDHs με προσανατολισμό κορυφής προς τα πάνω, ενώ με τη δεύτερη πάνω στις αρνητικά φορτισμένες σφαίρες «χτίζονται» σφαίρες που έχουν συνθεθεί από νανοκελύφη LDHs κυρίως με τεχνική διαδοχικών στρωμάτων (*layer by layer assembly*). Στη σύνθεση $\text{CoFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDHs με συγκαταβύθιση με τη μέθοδο “hard template” δημιουργούνται κούφιες σφαίρες με δύο διαφορετικές μορφολογίες αλλάζοντας το ρυθμό προσθήκης του διαλύματος NaOH με θεικές σφαίρες πολυστυρενίου (sPS) για “template”. Όπως φαίνεται και στις αναλύσεις SEM στην εικόνα 4.6 (a) και 4.6 (b) οι sPS/ $\text{CoFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDHs σφαίρες που έχουν σχηματιστεί με αργή προσθήκη διαλύματος NaOH παρουσιάζουν χαρακτηριστικά λουλουδιού (*flower-like*), ενώ οι sPS/ $\text{CoFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDHs σφαίρες που έχουν σχηματιστεί με γρήγορη προσθήκη διαλύματος NaOH παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μούρων (*raspberry-like*). Έπειτα γίνεται θερμική επεξεργασία και των δύο δειγμάτων στους 700°C για 2 ώρες. Από τις αναλύσεις SEM των δειγμάτων που φαίνονται στην εικόνα 4.6 (c) και 4.6 (d) παρατηρείται πως οι sPS/ $\text{CoFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDHs σφαίρες που παρουσιάζουν χαρακτηριστικά λουλουδιού (*flower-like*) μετά τη θερμική επεξεργασία έχουν τους χαρακτηριστικούς πόρους των πρόδρομων σφαιρών, αλλά φαίνονται έτοιμες να καταβυθιστούν, ενώ οι sPS/ $\text{CoFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ LDHs σφαίρες που παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μούρων (*raspberry-like*) μετά τη θερμική επεξεργασία διατηρούν τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Μια τρύπα υποδεικνύεται από ένα μαύρο βέλος στην ανάλυση SEM στην εικόνα 4.6 (d) επιβεβαιώνοντας την επικράτηση κούφιων σφαιρών. Στο εσωτερικό της εικόνας 4.6 (d) υπάρχει μια ανάλυση Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) όπου απεικονίζεται μια σφαίρα μόνης της μετά τη θερμική επεξεργασία. Η

κατανομή μεγέθους του σωματιδίου που προσδιορίστηκε από το AFM βρέθηκε να ποικίλλει ανάμεσα στα 50 και 100 nm [55].



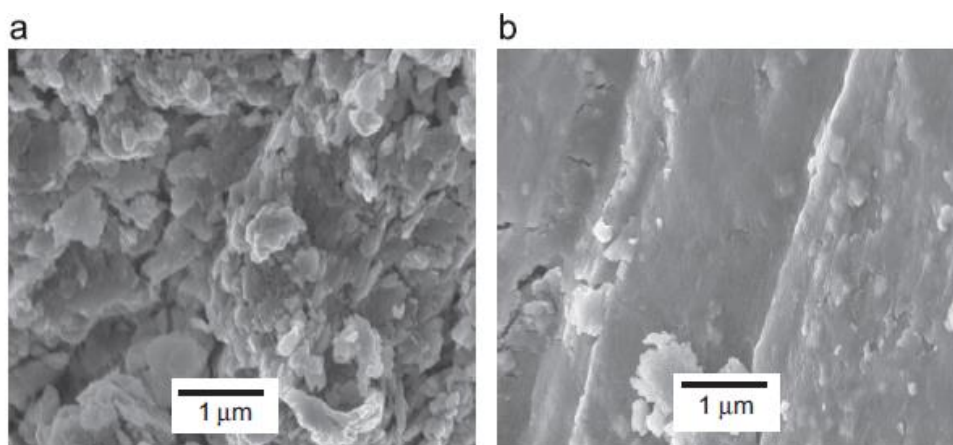
Εικόνα 4.6 Εικόνα SEM (a) sPS/CoFe^{II}Fe^{III} LDHs σφαίρες που έχουν σχηματιστεί με αργή προσθήκη διαλύματος NaOH και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά λουλουδιού (*flower-like*), (b) sPS/CoFe^{II}Fe^{III} LDHs σφαίρες που έχουν σχηματιστεί με γρήγορη προσθήκη διαλύματος NaOH και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μούρων (*raspberry-like*), (c) sPS/CoFe^{II}Fe^{III} LDHs σφαίρες από το (a) μετά τη θερμική επεξεργασία, (d) sPS/CoFe^{II}Fe^{III} LDHs σφαίρες από το (b) μετά τη θερμική επεξεργασία και εσωτερικά εικόνα AFM σφαίρας μετά τη θερμική επεξεργασία [55]

Τέλος, έχει αναφερθεί σύνθεση LDHs με συνδυασμό της μεθόδου συγκαταβύθισης με υδροθερμική επεξεργασία και κατόπιν θερμική επεξεργασία. Στα δείγματα MgAlFe LDHs το pH διατηρήθηκε σταθερό (9 ± 0.5), όπως και ο λόγος $M^{2+}/M^{3+} = 3$ ενώ δοκιμάστηκαν διάφοροι λόγοι Al^{3+}/Fe^{3+} ώστε να παρατηρηθούν οι διαφορετικές μορφολογίες που προκύπτουν. Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων έγινε στους 550°C για εννιά ώρες. Στην εικόνα 4.7 φαίνονται οι αναλύσεις SEM των δειγμάτων με διαφορετική περιεκτικότητα σιδήρου. Παρατηρείται σε όλα τα δείγματα η παρουσία δομής με πολλές στοιβάδες. Όταν η περιεκτικότητα του σιδήρου αυξάνεται, τα φύλλα είναι μικρότερα και αποφλοιωμένα. Η δομή των LDHs είναι εμφανής σε όλα τα δείγματα εκτός από αυτό με περιεκτικότητα σιδήρου εκατό τοις εκατό. Στην εικόνα 4.8 (a) φαίνεται το MgAlFe LDH μετά τη θερμική επεξεργασία με περιεκτικότητα σιδήρου εβδομήντα πέντε τοις εκατό. Παρατηρείται μια τραχεία επιφάνεια και ο σχηματισμός μικρών συσσωματωμάτων λόγω της θερμικής επεξεργασίας. Όταν συγκρίνεται αυτή η εικόνα με την 4.7 (c) είναι εμφανές μεγαλύτερο πορώδες και διασπορά των σωματιδίων όπως και διάλυση της στρωματώδους δομής. Αυτή η διαπίστωση είναι συνεπής με την αυξημένη ειδική επιφάνεια όταν δείγματα υπόκεινται θερμική επεξεργασία.



Εικόνα 4.7 Εικόνες SEM MgAlFe-LDHs με περιεκτικότητα σιδήρου (a) μηδέν τοις εκατό (b) πενήντα τοις εκατό (c) εβδομήντα πέντε τοις εκατό (d) εκατό τοις εκατό [56]

Στην εικόνα 4.8 (b) φαίνεται το MgAlFe-LDH μετά τη θερμική επεξεργασία με περιεκτικότητα σιδήρου εκατό τοις εκατό. Παρατηρείται μια ελαφριά τραχύτητα στην επιφάνεια και μικρά συσσωματώματα. Αυτό αποδίδεται στη θερμοσυσσωμάτωση των οξειδίων, απουσία της άμορφης φάσης (Al_2O_3). Αυτή η φάση και τα MgO είναι υπεύθυνα για τη διασπορά των οξειδίων του σιδήρου [56].



Εικόνα 4.8 Εικόνα SEM MgAlFe-LDHs μετά τη θερμική επεξεργασία με περιεκτικότητα σιδήρου (a) εβδομήντα πέντε τοις εκατό (b) εκατό τοις εκατό [56]

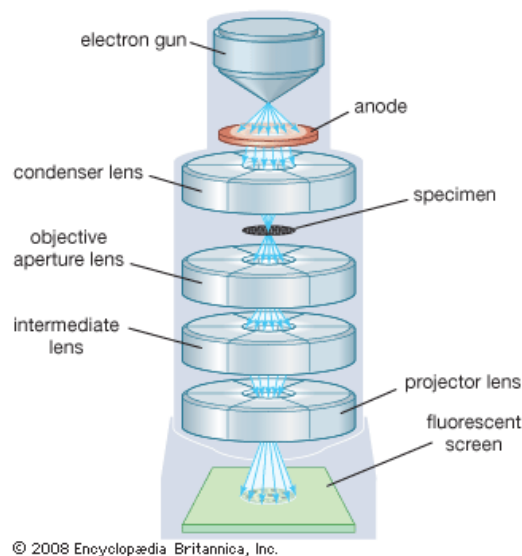
5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

5.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.



Εικόνα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης

της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου σε χάρτη κατανομής των διαφόρων στοιχείων.

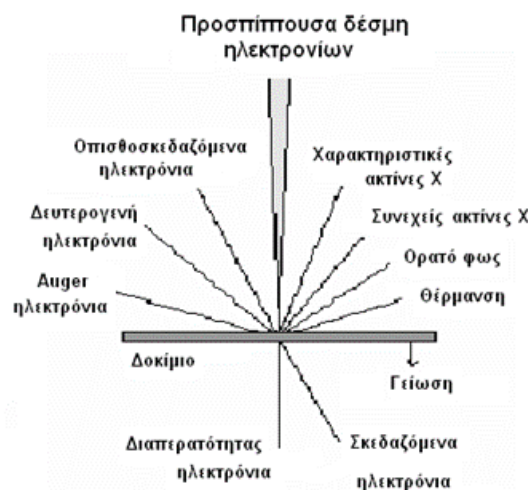
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

5.1.1 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως από τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρος της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος) [57].



Εικόνα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης δείγματος-δέσμης ηλεκτρονίων

5.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR – Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και οι κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας είναι το κύριο χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι τεχνικές που μας επιτρέπουν να μετρήσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις σε μεγάλη ποικιλία περιοχών συχνοτήτων (ή μήκη κύματος) και τα φάσματα μας παρέχουν χρήσιμο πληροφοριακό υλικό για την πιστοποίηση της δομής τους.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Μόνο κάτω από αυτές τις συνθήκες, το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας μπορεί να αλληλεπιδράσει με το φορτίο και να προκαλέσει αλλαγές στο μέγεθος κάποιας από τις κινήσεις του. Για παράδειγμα, η κατανομή φορτίου γύρω από ένα μόριο όπως το υδροχλώριο δεν είναι συμμετρική, επειδή το χλώριο έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από αυτή του υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό το υδροχλώριο παρουσιάζει σημαντική διπολική ροπή και καλείται πολικό μόριο. Η διπολική ροπή καθορίζεται από την τιμή της διαφοράς φορτίου και την απόσταση μεταξύ δύο φορτισμένων κέντρων. Όταν ένα μόριο υδροχλωρίου δονείται, υπάρχει μια σταθερή αλλαγή στη διπολική ροπή και δημιουργείται πεδίο, το οποίο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα μιας κανονικής δόνησης του μορίου, θα ακολουθήσει μια καθαρή μεταφορά ενέργειας. Η μεταφορά αυτή θα προκαλέσει αλλαγή στο πλάτος της μοριακής δόνησης, οπότε θα πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας. Παρομοίως, η περιστροφή ενός ασύμμετρου μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του έχει ως αποτέλεσμα μια περιοδική διακύμανση της διπολικής ροπής, η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ακτινοβολία.

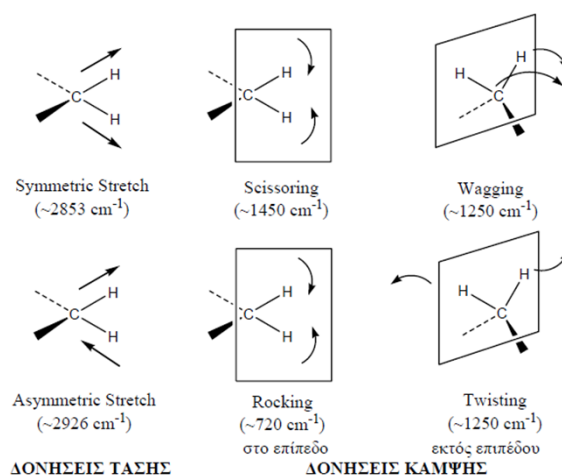
Όταν δονούνται ή περιστρέφονται ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως τα O_2 , N_2 ή Cl_2 , δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Κατά συνέπεια τέτοιου είδους μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος. Με εξαίρεση λίγων μορίων αυτού του είδους, όλα τα άλλα μόρια απορροφούν υπέρυθη ακτινοβολία.

Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες, αλλά κυμαίνονται συνεχώς ως συνέπεια των πολλών διαφορετικών ειδών δονήσεων και περιστροφών γύρω από τους δεσμούς του με το μόριο. Για ένα απλό διατομικό μόριο, ο προσδιορισμός του αριθμού και του είδους των δονήσεων, ως και ο συσχετισμός τους με τις ενέργειες των απορροφήσεων είναι εύκολος.

Μια ανάλυση αυτού του είδους γίνεται δύσκολη, στις περιπτώσεις πολυατομικών μορίων. Στα μεγάλα μόρια, πέραν από τα πολλά δονητικά κέντρα που διαθέτουν, εμφανίζονται και πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων αυτών, οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Υπάρχουν δύο βασικές μορφές δονήσεων: δονήσεις έκτασης (stretching) και δονήσεις κάμψης (bending). Η δόνηση έκτασης χαρακτηρίζεται από μια συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση κάμψης χαρακτηρίζεται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging), ή συστρεφόμενη (twisting).

Για ένα μόριο που αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα, είναι πιθανά όλα τα είδη δονήσεων. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχει αλληλεπίδραση ή σύζευξη (coupling) των δονήσεων, όταν οι δονήσεις προέρχονται από άτομα με δεσμούς με ένα κοινό κεντρικό άτομο. Η σύζευξη έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στα χαρακτηριστικά των δονήσεων [58].



Εικόνα 5.3 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή

5.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD)

Όταν μια παράλληλη δέσμη ακτίνων Χ πέφτει πάνω σε έναν κρύσταλλο τότε η δέσμη αλληλεπιδρά με τα άτομα του κρυστάλλου και δημιουργείται το φαινόμενο της σκέδασης. Οι ακτίνες που έχουν σκεδαστεί λόγω της περιοδικής διάταξης των ατόμων προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις δημιουργούν το φαινόμενο της συμβολής. Όταν οι ακτίνες έχουν διαφορά φάσεως μηδέν ή 2κπ, τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση η συμβολή είναι

καταστρεπτική. Η περίθλαση των ακτίνων X είναι το σύνθετο φαινόμενο της σκέδασης και της συμβολής των ακτίνων X όταν αλληλεπιδρούν με την ύλη. Το φαινόμενο περιγράφει ο νόμος του Bragg σύμφωνα με τον οποίο:

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

όπου n είναι η τάξη της περίθλασης, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των κρυστάλλων και θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα επίπεδα του κρυστάλλου. Έτσι, η σχέση μας δείχνει ότι θα υπάρξει περίθλαση μόνο για όσες γωνίες ικανοποιούν την εξίσωση του νομου του Bragg.

Οι ακτίνες X βρίσκονται σε περιοχές από 10-5 έως και 100 Å. Η φασματομετρία ακτίνων X χρησιμοποιεί τα μήκη κύματος που είναι στην περιοχή 0.1 έως 25 Å. Για την παραγωγή ακτίνων X υπάρχουν 3 τύποι πηγών: α) λυχνίες ακτίνων X, β) ραδιοϊσότοπα και γ) δευτερογενείς πηγές φθορισμού.

Το δείγμα προς μέτρηση είναι προτιμότερο να είναι υπό τη μορφή σκόνης έτσι ώστε όλοι οι μικροκρύσταλλοι του δείγματος να είναι προσανατολισμένοι σε κάθε δυνατή κατεύθυνση. Με τον τρόπο αυτό όταν οι ακτίνες X προσπέσουν στο δείγμα θα υπάρχουν όσο το δυνατό περισσότεροι μικροκρύσταλλοι σε γωνίες που να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μια τράπεζα που μπορεί να ρυθμιστεί και να περιστρέφεται έτσι ώστε να σχηματίζεται συγκεκριμένη γωνία θ μεταξύ του δείγματος και της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων X. Η τράπεζα αυτή τοποθετείται πάνω σε μια δεύτερη τράπεζα η οποία κινείται με ταχύτητα 2θ . Πάνω σε αυτή τη δεύτερη τράπεζα είναι τοποθετημένος ο ανιχνευτής του σήματος. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα σαρώνεται σε ένα μεγάλο εύρος γωνιών. Η ακτίνα που προσπίπτει στο δείγμα είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος [57].

5.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τη θερμική σταθερότητα ενός υλικού και το κλάσμα των πτητικών συστατικών του παρακολουθώντας. Η μάζα καταγράφεται συνεχώς σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα που είναι αέρας ή αδρανές αέριο όπως ήλιο ή αργό. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει συνήθως γραμμικά με το χρόνο. Η περιεκτικότητα υγρασίας και η παρουσία πτητικών ουσιών μπορούν επίσης να καθοριστούν μέσω της τεχνικής αυτής. Μερικές φορές, η μέτρηση εκτελείται σε ατμόσφαιρα ηλίου ή αζώτου που περιέχει 1 με 5 % οξυγόνο, με σκοπό τη πραγματοποίηση αργής οξείδωσης. Διάφορα γραφήματα, ελεγχόμενα μέσω υπολογιστή, μπορούν να δώσουν την επί τοις εκατό απώλεια μάζας ενός δείγματος.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για θερμοσταθμική ανάλυση μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: κατακόρυφης και οριζόντιας ισορροπίας. Τα κατακόρυφης ισορροπίας όργανα έχουν ένα δειγματοφόρα που κρέμεται από την ισορροπία (T.A. όργανα) ή τοποθετείται πάνω από την ισορροπία του δοχείου δείγματος. Αυτά τα όργανα είναι απαραίτητο να βαθμονομούνται με σκοπό την απόσβεση φαινομένων ευστάθειας που οφείλονται στην ποικιλία της πυκνότητας του καθαρού αερίου με τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και του τύπου του αερίου. Τα όργανα κατακόρυφης ισορροπίας γενικά δεν έχουν υποδοχέα αναφοράς και δεν δύνανται να πραγματοποιήσουν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Τα όργανα οριζόντιας ισορροπίας (T.A., Perkin Elmer) συνήθως έχουν δύο υποδοχείς (δείγματος και αναφοράς) και μπορούν να πραγματοποιήσουν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Δεν εμφανίζουν προβλήματα ευστάθειας υποδοχών. Αλλά απαιτούν βαθμονόμηση για την απόσβεση διαφορικής θερμικής απόκλισης των βραχιώνων ισορροπίας. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει ένα όργανο μέτρησης είναι στους 1250 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 1 έως 100°C/min.

Η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis, DTA) είναι μία τεχνική που μετρά την διαφορά στην θερμοκρασία μεταξύ ενός δείγματος που θέλουμε να μελετήσουμε και ενός υλικού αναφοράς, το οποίο είναι θερμικά αδρανές ως προς την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. Al). Η διαφορά θερμοκρασίας, ΔT , μετρείται όταν το δείγμα και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η γραφική παράσταση της ΔT συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , του δείγματος παρέχει πληροφορίες για τις εξωθερμικές και ενδοθερμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο δείγμα.

Θερμοκρασίες για μεταβάσεις φάσεων, σημεία τήξης και κρυστάλλωσης μπορούν να καθοριστούν χρησιμοποιώντας ελεγχόμενα προγράμματα υπολογιστών. Επίσης είναι δυνατόν να μετρηθούν οι διαφορές της ενέργειας που απελευθερώνεται ή απορροφάται καθώς και οι αλλαγές της θερμοχωρητικότητας των υλικών σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Οι παραπάνω τεχνικές βρίσκουν εφαρμογή στη σύνθεση πολλαπλών συστημάτων, στη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, στον υπολογισμό της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος, στην κινητική αποσύνθεσης ενός προϊόντος, στην επίδραση διαβρωτικής ατμόσφαιρας στα υλικά, και στη μέτρηση περιεκτικότητας σε υγρασία και πτητικών ουσιών ενός υλικού [57]

5.4 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)

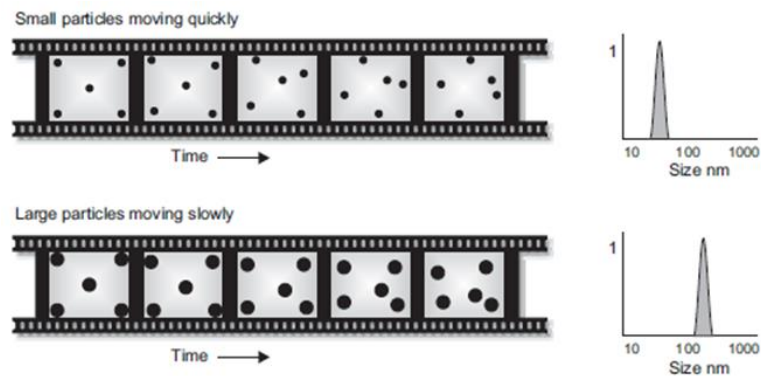
Με την τεχνική αυτή μας δίνεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε τρία θεμελιώδη χαρακτηριστικά των σωματιδίων ή των μορίων σε ένα υγρό μέσο. Αυτά τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά είναι το μέγεθος των σωματιδίων, το ζ-δυναμικό και το μοριακό τους βάρος.

- Μέτρηση Μεγέθους

Το μέγεθος είναι η διάμετρος της σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα με το σωματίδιο που μετριέται. Η ιδιότητα αυτή προσδιορίζεται μετρώντας πρώτα την κίνηση Brown των σωματιδίων σε ένα δείγμα χρησιμοποιώντας την τεχνική DLS και στη συνέχεια ερμηνεύει το μέγεθος χρησιμοποιώντας καθιερωμένες θεωρίες.

Η κίνηση Brown γενικά προσδιορίζεται ως: «Η τυχαία κίνηση σωματιδίων σε ένα υγρό λόγω του βομβαρδισμού τους από τα μόρια που τα περιβάλλουν».

Η ταχύτητα με την οποία μετακινούνται τα σωματίδια χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους τους. Όπως είναι γνωστό τα μικρά σωματίδια σε ένα υγρό κινούνται γρήγορα ενώ τα μεγάλα αργά. Η κίνηση αυτή είναι διαρκής και έτσι εάν πάρουμε δύο εικόνες από το δείγμα οι οποίες απέχουν κατά ένα μικρό χρονικό διάστημα (π.χ 100 msec), μπορούμε να δούμε πόσο έχει μετακινηθεί ένα σωματίδιο και έτσι να συμπεράνουμε πόσο μεγάλο είναι.

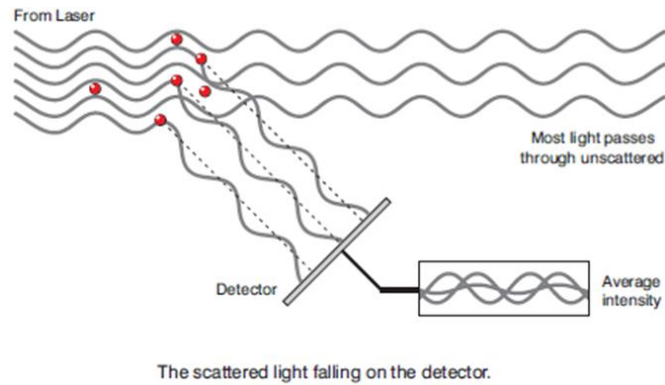


Εικόνα 5.4 Συσχετισμός μεταξύ μεγέθους και ταχύτητας κίνησης σωματιδίων εντός ηλεκτρικού πεδίου

Εάν η μετακίνηση των σωματιδίων είναι μικρή και η αρχική και τελική του θέση είναι παρόμοιες, τότε τα σωματίδια είναι μεγάλα. Για τα μικρά σωματίδια ισχύει το αντίστροφο, δηλαδή η μετακίνηση είναι μεγάλη και οι δύο θέσεις είναι τελείως διαφορετικές, όπως βλέπουμε και στην παραπάνω εικόνα. Αυτή είναι μία απλουστευμένη θεωρία.

Με την τεχνική DLS μετριέται η κίνηση Brown και συσχετίζεται αυτή με το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό πραγματοποιείται ακτινοβολώντας τα σωματίδια με ένα laser και αναλύοντας τη διακύμανση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός.

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει τα κύματα που παράγονται από το σκεδαζόμενο φως λόγω των σωματιδίων. Οι φωτεινές περιοχές βρίσκονται εκεί όπου το φως σκεδάζεται λόγω των σωματιδίων και φτάνει στην οθόνη με την ίδια φάση και δημιουργεί μία φωτεινή περιοχή. Οι σκοτεινές περιοχές υπάρχουν εκεί όπου η πρόσθεση φάσεων είναι τέτοια που ακυρώνει τη δέσμη.



Εικόνα 5.5 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής κυμάτων λόγω σκέδασης του φωτός μετά από την πρόσπτωση του σε κάποιο σωματίδιο.

Με την ίδια λογική, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε μία διαρκή κίνηση, η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός συνεχώς διακυμαίνεται συνεχώς. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους ενός σωματιδίου και της ταχύτητάς του λόγω της κίνησης Brown προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(H)$: υδροδυναμική διάμετρος

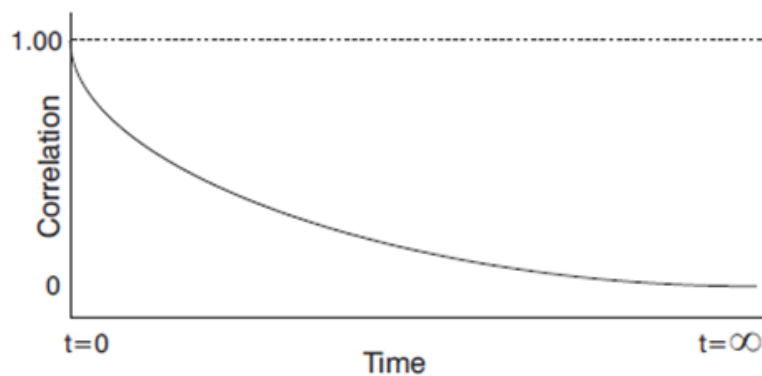
D : συντελεστής διάχυσης

k : σταθερά Boltzmann

T : απόλυτη θερμοκρασία

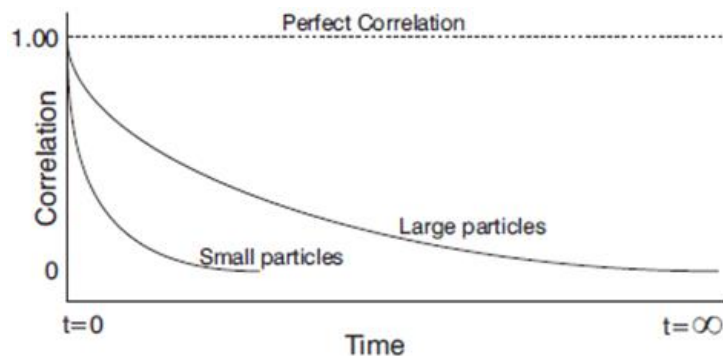
η : ιξώδες

Ένα από τα στοιχεία του οργάνου μετράει το βαθμό της ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων μετά από μία χρονική περίοδο, δt . Συνεπώς λαμβάνονται μετρήσεις αρχικά σε χρόνο t , $t+\delta t$, $t+2\delta t$, $t+3\delta t$, $t+4\delta t$ κλπ, ώσπου η συσχέτιση μεταξύ των σημάτων θα φτάσει κοντά στο 0.



Εικόνα 5.6 Τυπικό διάγραμμα της συσχέτισης μεταξύ εντάσεων που λαμβάνεται μετά το πέρας της μέτρησης.

Όπως ειπώθηκε και πριν, η ταχύτητα της κίνησης Brown ενός σωματιδίου είναι συνάρτηση του μεγέθους του. Αυτό έχει συνέπεια και στη μορφή της γραφικής παράστασης της συσχέτισης μεταξύ των σημάτων που λαμβάνονται. Για μεγάλα σωματίδια που κινούνται αργά, η ένταση διακυμαίνεται αργά. Το αντίθετο ισχύει για τα μικρά σωματίδια. Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τη συνάρτηση της συσχέτισης για τα μεγάλα και τα μικρά σωματίδια. Όπως είναι φανερό, ο ρυθμός της μείωσης της συσχέτισης σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων, δηλαδή ο ρυθμός αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος για τα μικρά από ότι για τα μεγάλα σωματίδια.



Εικόνα 5.7 Τυπικό γράφημα απεικόνισης του μέσου μεγέθους σωματιδίων.

Αφού έχει μετρηθεί η συσχέτιση αυτή, η πληροφορία χρησιμοποιείται ώστε να υπολογιστεί η κατανομή του μεγέθους. Το όργανο χρησιμοποιεί αλγορίθμους ώστε να εξάγει τους ρυθμούς μείωσης για έναν αριθμό τάξεων μεγέθους και να παράγει την κατανομή μεγεθών. Τελικά, λαμβάνεται ένα γράφημα όπως το παρακάτω. Ο άξονας χ δείχνει την κατανομή των τάξεων μεγέθους ενώ ο ψ τη σχετική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός. Για το λόγο αυτό το γράφημα αυτό είναι γνωστό ως κατανομή συχνοτήτων.

- Μέτρηση ζ-δυναμικού

Η ταχύτητα ενός σωματιδίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο αναφέρεται γενικά ως «ηλεκτροφορητική ικανότητα». Όταν γνωρίζουμε αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε το ζ-δυναμικό εφαρμόζοντας την εξίσωση Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

Z : ζ-δυναμικό

U_E : ηλεκτροφορητική ικανότητα

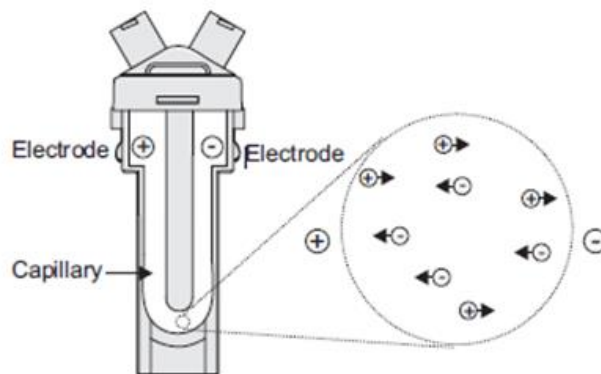
ε : διηλεκτρική σταθερά

η : ιξώδες

$f(ka)$: συνάρτηση Henry

Δύο τιμές χρησιμοποιούνται γενικά προσεγγιστικά για τον υπολογισμό της συνάρτησης Henry, είτε 1.5 είτε 1.0. Σε υδατικά μέσα και μέτριες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών, λαμβάνεται ως τιμή το 1.5 και αναφέρεται ως προσέγγιση Smoluchowski. Για μικρά σωματίδια σε μέσα με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά λαμβάνεται ως τιμή του το 1.0, επιτρέποντας έναν πιο εύκολο υπολογισμό. Αυτό αναφέρεται ως προσέγγιση Huckel και χρησιμοποιείται και σε μετρήσεις σε μη υδατικά μέσα (π.χ. απόλυτη αιθανόλη).

Η μέτρηση της ηλεκτροφορητικής ικανότητας γίνεται σε ένα κελί με ηλεκτρόδια στις δύο πλευρές του, όπου και εφαρμόζεται το δυναμικό. Τα σωματίδια κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που έχει το αντίθετο φορτίο, και η ταχύτητά τους μετρείται και εκφράζεται ως η ταχύτητά τους.



Εικόνα 5.8 Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ζ-δυναμικού και της ηλεκτροφορητικής ικανότητας των σωματιδίων.

Γίνεται εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, το φως σκεδάζεται σε μία γωνία 17° και συγκρίνεται με την ακτίνα αναφοράς. Η κίνηση των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της μέτρησης προκαλεί τη διακύμανση της ακτίνας που ανιχνεύεται, με μία συχνότητα που είναι ανάλογη με την ταχύτητα των σωματιδίων. Ένας ανιχνευτής στέλνει αυτή την πληροφορία σε έναν επεξεργαστή ψηφιακού σήματος. Αυτή η πληροφορία περνά τελικά σε έναν υπολογιστή, όπου το όργανο παράγει ένα φάσμα συχνοτήτων από το οποίο υπολογίζονται η ηλεκτροφορητική ικανότητα και συνεπώς και το ζ-δυναμικό [59].

B. Πειραματικό Μέρος

1. Σύνθεση Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση δύο ειδών LDHs με διαφορετικές συνθετικές πορείες προκειμένου να αξιολογηθούν και να συγκριθούν οι δύο διαφορετικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης ανιόντων. Στις πειραματικές διαδικασίες που ακολούθησαν, διερευνήθηκε η προσρόφηση μέσω ανταλλαγής των νιτρικών ανιόντων του μεσοστρώματος των MgAl-NO₃ LDHs με τα ανιόντα χλωρίου του υδατικού διαλύματος, αλλά και μέσω του φαινομένου μνήμης, δηλαδή του ανασχηματισμού του θερμικά ενεργοποιημένου MgAl-CO₃ LDH λόγω της προσρόφησης των χλωριόντων κατά τη διάρκεια της έκθεσής του σε υδατικό διάλυμα.

1.1 Σύνθεση MgAl-NO₃ LDHs με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με “hard template”

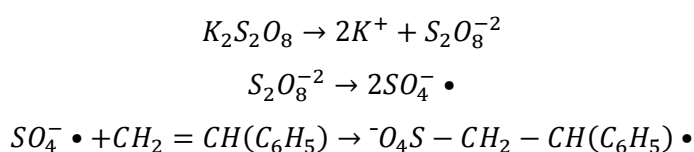
Η σύνθεση των MgAl-NO₃ LDHs διακρίνεται σε δύο επιμέρους στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη σύνθεση αρνητικά φορτισμένων σφαιρών πολυστυρενίου που χρησιμοποιούνται σαν “template”. Στο δεύτερο στάδιο οι σφαίρες πολυστυρενίου επικαλύπτονται με το ανόργανο κέλυφος που το αποτελούν τα υδατικά διαλύματα των αλάτων του ένυδρου νιτρικού μαγνησίου (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O), ένυδρου νιτρικού αλουμινίου (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) και νιτρικού νατρίου (NaNO₃) με τη συμβολή του καυστικού νατρίου (NaOH) που δρα ως καταλύτης στην αντίδραση.

Η παρασκευή νανοσφαιρών πολυστυρενίου γίνεται με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού του στυρενίου με απαραίτητο το υπερθεϊκό κάλιο (potassium peroxydisulfate, KPS). Το KPS σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 80 °C δίνει αρνητικά φορτισμένεςθειικές ρίζες (•SO₄⁻), οι οποίες δρουν ως απαραίτητες του πολυμερισμού με αποτέλεσμα τον πολυμερισμό του στυρενίου.

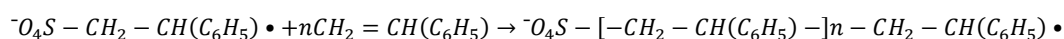
Η αντίδραση πραγματοποιείται σε τρίστομη σφαιρική φιάλη των 500 ml υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία 80 °C. Αρχικά, προστίθεται 350 ml απεσταγμένο νερό το οποίο έχει βράσει για 15 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα (decarbonated water), έπειτα 15 ml στυρένιο, το οποίο έχει αποσταχθεί και τέλος 0,25 g KPS με 50 ml απεσταγμένο νερό, ομοίως που έχει βράσει για 15 λεπτά. Τα παραπάνω φαίνονται και στον πίνακα 1.1. Για τριάντα λεπτά η διαδικασία γίνεται σε ατμόσφαιρα αζώτου, προκειμένου να εξαλειφθεί η επίδραση του οξυγόνου, ενώ η αντίδραση συνεχίζεται για έξι ώρες υπό ανάδευση και θέρμανση στους 80 °C.

Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις [60]:

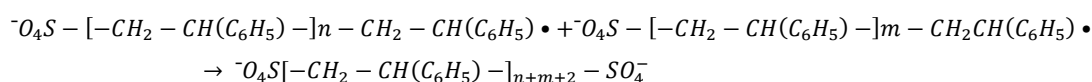
Έναρξη του πολυμερισμού στυρενίου



Διάδοση του πολυμερισμού



Τερματισμός του πολυμερισμού



Πίνακας 1.1 Συνθήκες Παρασκευής Νανοσφαιρών πολυστυρενίου

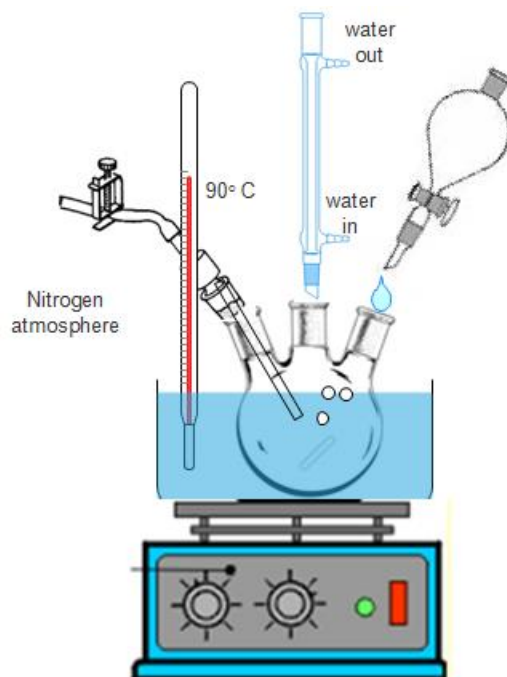
Αντιδραστήριο	Μοριακό βάρος	CAS No.	Ποσότητα
Υπερθειικό κάλιο (KPS)	270,32	7727-21-1	0.25 g
Στυρένιο μετά από απόσταξη (C ₆ H ₅ CH=CH ₂)	104,15	100-42-5	15 ml
Απεσταγμένο Νερό μετά από βρασμό για 15 λεπτά (H ₂ O)			400 ml

Η επικάλυψη των νανοσφαιρών πολυστυρενίου γίνεται με τη μέθοδο λύματος -πηκτής (sol- gel). Τα άλατα του νιτρικού μαγνησίου, νιτρικού ψευδαργύρου και νιτρικού νατρίου αφού υδρολυθούν παρουσία καυστικού νατρίου που όπως αναφέρθηκε έχει το ρόλο του καταλύτη, συμπυκνώνονται στην επιφάνεια των σφαιρών πολυστυρενίου και σχηματίζοντας το επιθυμητό ανόργανο κέλυφος επί του πυρήνα πολυστυρενίου. Ο λόγος Mg^{2+}/Al^{3+} δισθενών προς τρισθενή μεταλλικά ιόντα επιλέγεται 2, αφού παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ανιόντων χλωρίου, λόγω της υψηλότερης πυκνότητας φορτίου που αποδίδει [35, 43]. Πιο αναλυτικά, η αντίδραση γίνεται σε τρίστομη φιάλη των 500 ml όπου σε 250 ml διαλύματος πολυστυρενίου υπό ανάδευση, παροχή αζώτου και θέρμανση στους 90°C, προστίθεται στάγδην τα άλατα με την ακόλουθη σειρά: α) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ β) $NaNO_3$ και γ) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ μαζί με 250 ml απεσταγμένο νερό που έχει υποστεί

βρασμό για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια ρυθμίζεται το pH του διαλύματος στο $10 \pm 0,5$ με τη χρήση κορεσμένου διαλύματος NaOH. Τα παραπάνω παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.2. Για τις επόμενες 4 ώρες μετά τη ρύθμιση του pH η αντίδραση εξακολουθεί να γίνεται με παροχή αζώτου προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η παρουσία του οξυγόνου. Ακολουθεί γήρανση του δείγματος για 48 ώρες σε θερμοκρασία 90°C. Τέλος, το προκύπτον αιώρημα φυγοκεντρείται μία φορά στις 7500 στροφές για 15 λεπτά, απορρίπτεται το υπερκείμενο υγρό και το ίζημα αφήνεται για ξήρανση σε φούρνο στους 50°C για 12 ώρες. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 1.1

Πίνακας 1.2 Συνθήκες επικάλυψης νανοσφαιρών πολυστυρενίου

Αντιδραστήριο	Μοριακό Βάρος	CAS. No	Ποσότητα
Νιτρικό μαγνήσιο ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	256,41	13446-18-9	6.48 g
Νιτρικό αλουμίνιο ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	375,13	7784-27-2	4,7 g
Πολυστυρένιο (PS)			2,5 g
Νιτρικό νάτριο ($NaNO_3$)	84,99	231-554-3	6,4 g
Καυστικό νάτριο κορεσμένο, (NaOH saturated)	40	1310-73-2	32 ml
Απεσταγμένο Νερό μετά από βρασμό για 15 λεπτά (H_2O)			250 ml



Εικόνα 1.1 Σχηματική Αναπαράσταση διάταξης για την παρασκευή MgAl-NO₃ LDHs

1.2 Σύνθεση θερμικά ενεργοποιημένων MgAl-CO₃ LDHs με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης βασισμένη στο ισοηλεκτρικό σημείο

Η σύνθεση των θερμικά ενεργοποιημένων MgAl-CO₃ LDHs περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζονται τα MgAl-CO₃ LDHs νανοσωματίδια από τα υδατικά διαλύματα των αλάτων του νιτρικού μαγνησίου (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O), νιτρικού αλουμινίου (Al(NO₃)₃ · 9H₂O) και ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃) με τη συμβολή του καυστικού νατρίου (NaOH) που δρα ως καταλύτης στην αντίδραση. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται θερμική επεξεργασία των MgAl-CO₃ LDHs σε υψηλή θερμοκρασία, προκειμένου να απομακρυνθούν τα μόρια νερού και τα ανθρακικά ανιόντα του μεσοστρώματος και να μετασχηματιστούν στα αντίστοιχα μεικτά μεταλλικά οξειδία.

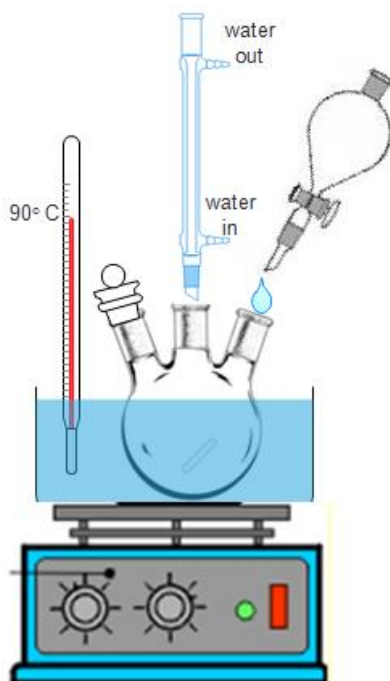
Η παρασκευή των νανοσωματιδίων MgAl-CO₃ LDHs γίνεται με τη μέθοδο sol-gel. Ο λόγος των δισθενών προς τα τρισθενή μεταλλικά ιόντα, Mg^{2+}/Al^{3+} , είναι ίσος με 3. Η αντίδραση γίνεται σε τρίστομη φιάλη των 500 ml. Σε 200 ml υδατικού διαλύματος Na₂CO₃ υπό ανάδευση και θέρμανση στους 90°C προστίθενται στάγδην 200 ml υδατικών διαλυμάτων Mg(NO₃)₂ · 6H₂O και Al(NO₃)₃ · 9H₂O. Έπειτα ρυθμίζεται το pH στο 12 ± 0.5 με κορεσμένο διάλυμα NaOH. Οι συνθήκες παρασκευής των MgAl-CO₃ LDHs παρουσιάζονται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 Συνθήκες παρασκευής νανοσωματιδίων MgAl-CO₃ LDHs

Αντιδραστήρια	Μοριακό Βάρος	CAS. No	Ποσότητα
Νιτρικό μαγνήσιο	256,41	13446-18-9	38,64 g

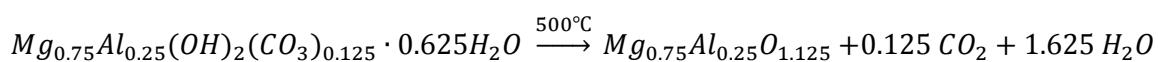
(Mg(NO₃)₂ 6H₂O)			
Νιτρικό αλουμίνιο (Al(NO₃)₃ 9H₂O)	375,13	7784-27-2	18,76 g
ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃)	105,99	497-19-8	10,60 g
Καυστικό νάτριο κορεσμένο (NaOH saturated)	40	1310-73-2	
Απεσταγμένο Νερό (H₂O)			400 ml

Για τις επόμενες 4 ώρες μετά τη ρύθμιση του pH το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση και θέρμανση στους 90°C. Στη συνέχεια το αιώρημα υφίσταται γήρανση για 48 ώρες σε θερμοκρασία 90°C. Έπειτα, το προκύπτον διάλυμα φυγοκεντρείται στις 7500 στροφές για 15 λεπτά, απορρίπτεται το υπερκείμενο υγρό και το ίζημα διασπείρεται ξανά σε απεσταγμένο νερό. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται 4 φορές μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο. Τέλος, το ίζημα αφήνεται για ξήρανση στον αέρα για 12 ώρες και ακολούθως σε φούρνο στους 50°C για 2 ώρες. Το pH επιλέγεται να ρυθμιστεί σε αυτή τη τιμή προκειμένου να είναι μεγαλύτερο από το ισοηλεκτρικό σημείο που είναι 10 για να εξασφαλιστεί ότι οι επιφάνειες των MgAl-CO₃ LDHs είναι αρνητικά φορτισμένες. Επίσης, σε τέτοιες βασικές συνθήκες, λόγω του γρήγορου βαθμού σχηματισμού των LDHs, η ανάπτυξη είναι ίδια σε όλες τις διευθύνσεις και άρα αναμένονται σφαιρικά νανοσωματίδια [45]. Η διάταξη για την παρασκευή MgAl-CO₃ LDHs φαίνεται στην εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για την παρασκευή MgAl-CO₃ LDHs

Στο δεύτερο στάδιο ακολουθεί η λειοτριβήση των MgAl-CO₃ LDHs ώσπου το δείγμα να πάρει τη μορφή σκόνης και η θερμική επεξεργασία τους. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ανιόντα του μεσοστρώματος. Θεωρείται πως σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400°C απομακρύνονται τα ανιόντα, ωστόσο η ιδανική θερμοκρασία ενεργοποίησης είναι διαφορετική για κάθε υλικό, επομένως είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της. Στο διάγραμμα Θερμοσταθμικής θερμικής ανάλυσης της εικόνας 2.18 φαίνεται πως σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 350°C έχουν απομακρυνθεί τα νερά και μέρος των ανθρακικών ανιόντων του μεσοστρώματος, άρα τα LDHs μετασχηματίζονται σε μεικτά μεταλλικά οξείδια, επομένως μπορούν να λειτουργήσουν σαν παγίδες ιόντων χλωρίου μέσω του φαινομένου ανασχηματισμού. Για το λόγο αυτό ένα μέρος του δείγματος τοποθετείται στο φούρνο στους 450°C για 3 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, ενώ ένα άλλο μέρος στους 500°C για 3 ώρες με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Έπειτα από ένα πείραμα προσρόφησης που παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ιδανική θερμοκρασία ενεργοποίησης είναι στους 500°C, επομένως αυτή είναι που χρησιμοποιείται για τη θερμική επεξεργασία του υλικού. Η τελική δομή και χημική σύσταση των MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 500°C προκύπτει με βάση την παρακάτω αντίδραση [27, 39, 51]:



2. Χαρακτηρισμός Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία

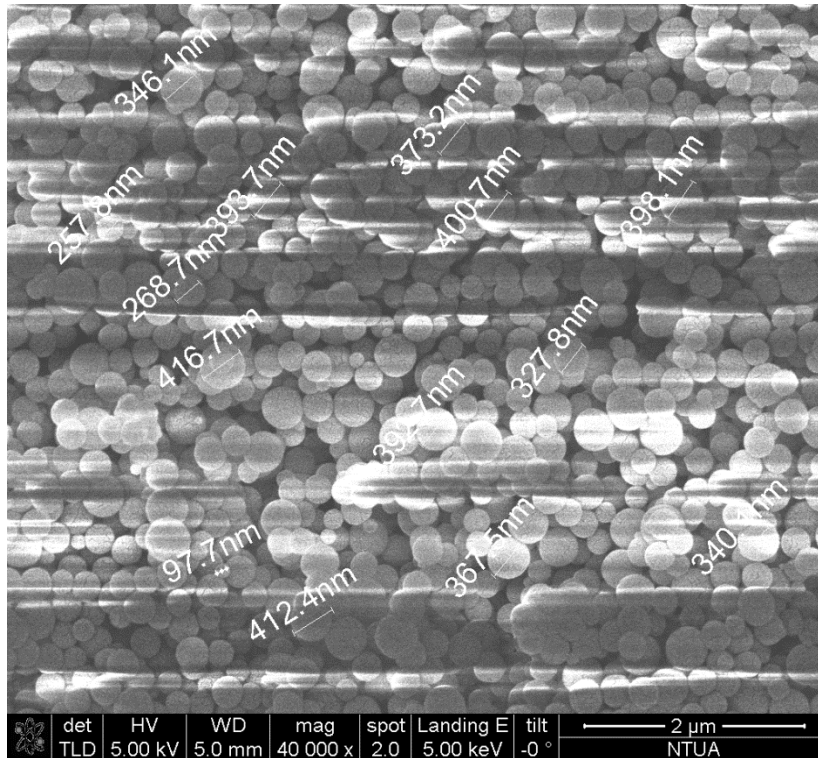
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τις ακόλουθες τεχνικές: ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φασματοσκοπία διασπειρόμενες ενέργειας ακτίνων Χ, υπέρυθρη φασματοσκοπία, περίθλαση ακτίνων Χ, θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση και δυναμική σκέδαση φωτός για την επαλήθευση της σύνθεσης που ακολουθήθηκε.

2.1 Χαρακτηρισμός MgAl-NO₃ LDHs

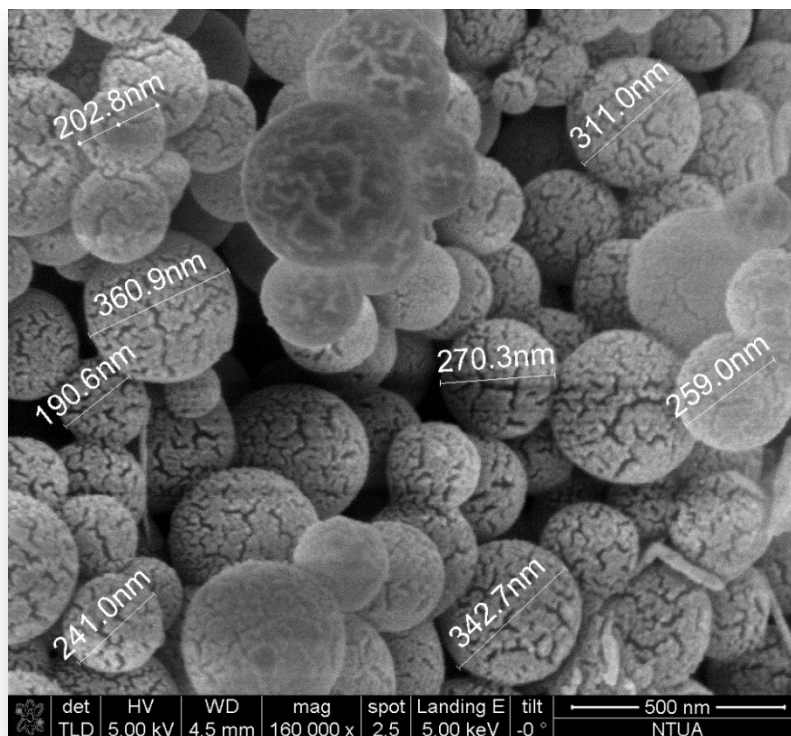
2.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία

Διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ (EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση SEM των δειγμάτων είναι το FEI NOVA NANOSEM 230 και η φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ έγινε σε PHILIPS Quanta Inspect της εταιρείας FEI εξοπλισμένο με EDAX GENESIS της εταιρείας AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS. Από τις αναλύσεις που παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες εξάγονται τα πρώτα συμπεράσματα για την μορφολογία των δειγμάτων. Αναλυτικά, στην εικόνα 2.1 που παρουσιάζονται οι σφαίρες πολυστυρενίου παρατηρούμε πως πράγματι έχουν σφαιρική μορφολογία και υπάρχουν δύο πληθυσμοί σφαιρών με μέση διάμετρο $150 \pm 50 \text{ nm}$ και $300 \pm 50 \text{ nm}$. Οι επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου που παρουσιάζονται στην εικόνα 2.2, έχουν μεγαλύτερη διάμετρο, παρουσιάζουν σφαιρική μορφολογία και εμφανίζουν διαφορετική επιφανειακή τραχύτητα. Τα παραπάνω αποτελούν ένδειξη πως η επικάλυψη έχει πετύχει.



Εικόνα 2.1 Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης νανοσφαιρών πολυστυρενίου



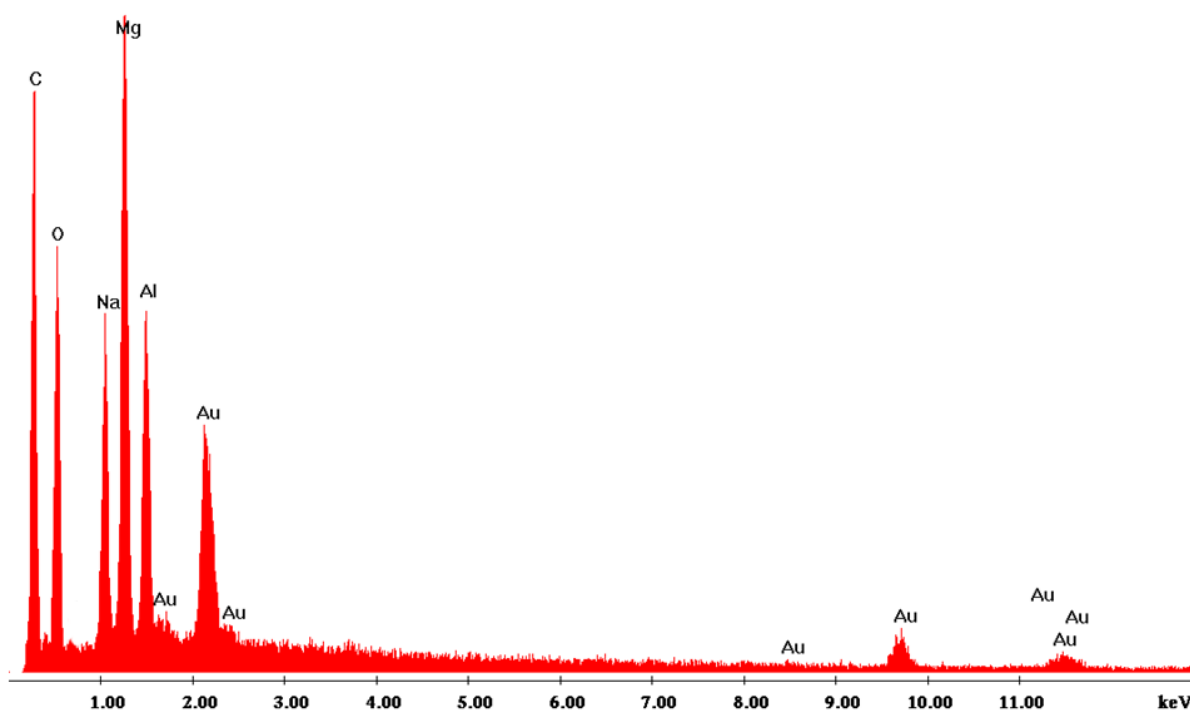
Εικόνα 2.2 Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

Η ένδειξη αυτή ισχυροποιείται από τη φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ η οποία επαληθεύει, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.3, πως τα στοιχεία που αποτελούν το τελικό

δείγμα είναι τα: άνθρακας, οξυγόνο, μαγνήσιο, αλουμίνιο, νάτριο. Η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα των στοιχείων παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1. Σημειώνεται ότι η μέτρηση έγινε σε τυχαίες σφαίρες και τα ποσοστά του παρακάτω πίνακα αντιστοιχούν στο μέσο όρο των μετρήσεων που διεξήχθησαν. Επίσης, το ποσοστό του χρυσού έχει αφαιρεθεί και οφείλεται στην απαραίτητη επιχρύσωση του δείγματος για την παρατήρησή του στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Πίνακας 2.1 % κατά βάρος περιεκτικότητες των στοιχείων στην επικαλυμμένη σφαίρα πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDH

Στοιχείο	% κατά βάρος περιεκτικότητα
Άνθρακας	54,03
Οξυγόνο	23,32
Μαγνήσιο	10,98
Αλουμίνιο	5,90
Νάτριο	5,76



Εικόνα 2.3 Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ για επικαλυμμένη σφαίρα πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

2.1.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

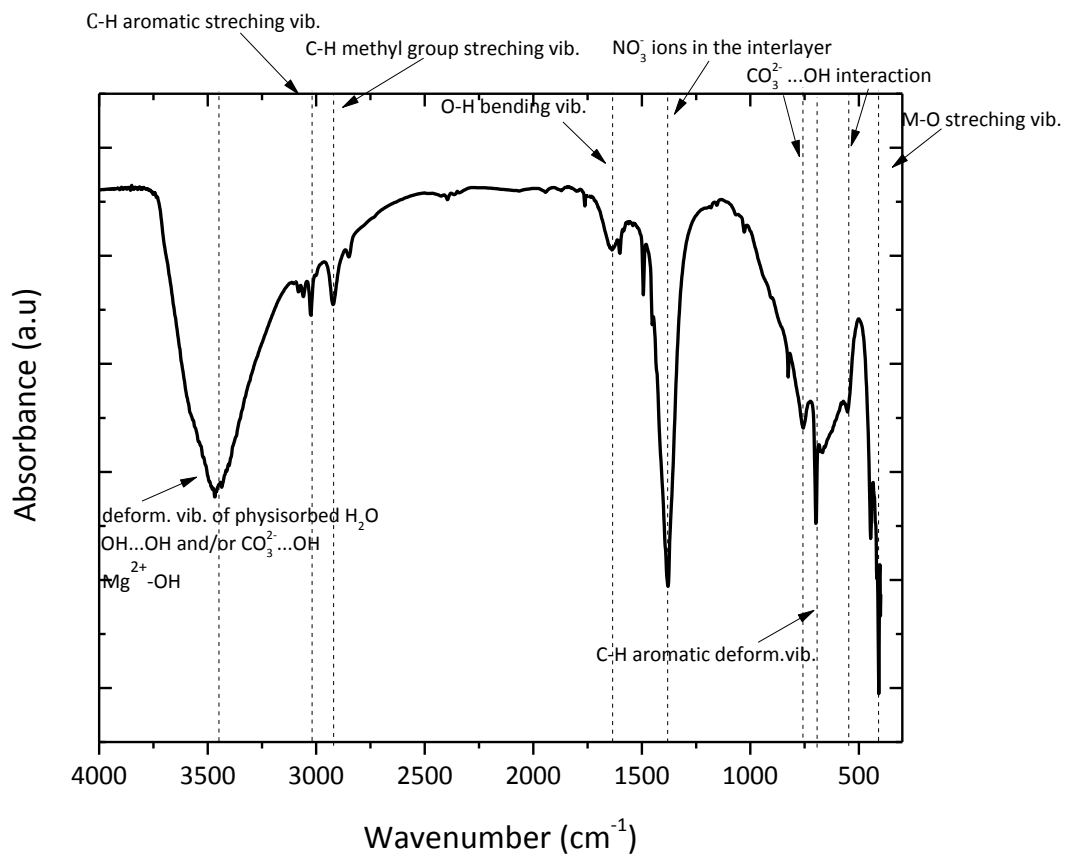
Οι μετρήσεις FT- IR πραγματοποιήθηκαν στο Bioral Excalibus Series FTS 3000 MX φασματόμετρο σε εύρος 4000-400 cm^{-1} με παστίλιες βρωμιούχου καλίου.

Από το φάσμα FT-IR των επικαλυμμένων σφαιρών πολυστυρενίου MgAl-NO_3 LDHs που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.4 αντλούνται πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση του υλικού. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται στα 1637 cm^{-1} οι δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH ή Mg-OH ή/και η δόνηση κάμψης του δεσμού O-H των μορίων του νερού του μεσοστρώματος και στα 3466 cm^{-1} δονήσεις παραμόρφωσης του φυσικά προσροφημένου H_2O των υδροξυλομάδων των δομικών φύλλων των LDH. Οι κορυφές στα 1380 cm^{-1} και στα 823 cm^{-1} αποτελούν ενδείξεις πως στο μεσόστρωμα υπάρχουν νιτρικά ανιόντα, ενώ οι κορυφές στα 756 cm^{-1} και 548 cm^{-1} φανερώνουν πως υπάρχουν κάποιες προσμίξεις ανθρακικών ανιόντων στο υλικό. Επίσης, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές λόγω δονήσεων έκτασης στα 3019 cm^{-1} και 2922 cm^{-1} του C-H του φαινολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου και του C-H της μεθυλομάδας του πολυστυρενίου αντίστοιχα. Αναλυτικά, η ταυτοποίηση όλων των κορυφών παρουσιάζεται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Ταυτοποίηση κορυφών του φάσματος FT-IR των επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου MgAl-NO_3 LDHs

Κορυφή (cm^{-1})	Ταυτοποίηση
3466	Δονήσεις παραμόρφωσης του φυσικά προσροφημένου H_2O των υδροξυλομάδων των δομικών φύλλων των LDH και χαρακτηριστικές δονήσεις OH...OH ή/και CO_3^{2-} σε υδροταλκίτες. Χαρακτηριστική δόνηση έκτασης του δεσμού Mg^{2+} -OH που παρουσιάζεται σε LDHs [61]
3019	Δόνηση έκτασης C-H του φαινολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου [60]
2922	Δόνηση έκτασης C-H της μεθυλο-ομάδας του πολυστυρενίου [60]
1637	Δόνηση κάμψης του δεσμού O-H των μορίων του H_2O του μεσοστρώματος [44]) ή των δονήσεων παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH ή Mg-OH [62]
1497	Βενζολικός δακτύλιος [60]

1380	Δονήση απορρόφησης του νιτρικού ανιόντος του μεσοστρώματος [43, 63, 64]
823	ν_2 δόνηση του νιτρικού ανιόντος του μεσοστρώματος[65]
756	Αλληλεπίδραση ανθρακικού ανιόντος μεσοστρώματος με τα φύλλα του LDH [44]
695	Φαινολικός δακτύλιος [60]
548	Αλληλεπίδραση ανθρακικού ανιόντος μεσοστρώματος με τα φύλλα του LDH [44]
400-440	Δόνηση έκτασης δεσμού Mg-OH και Al-OH [39]



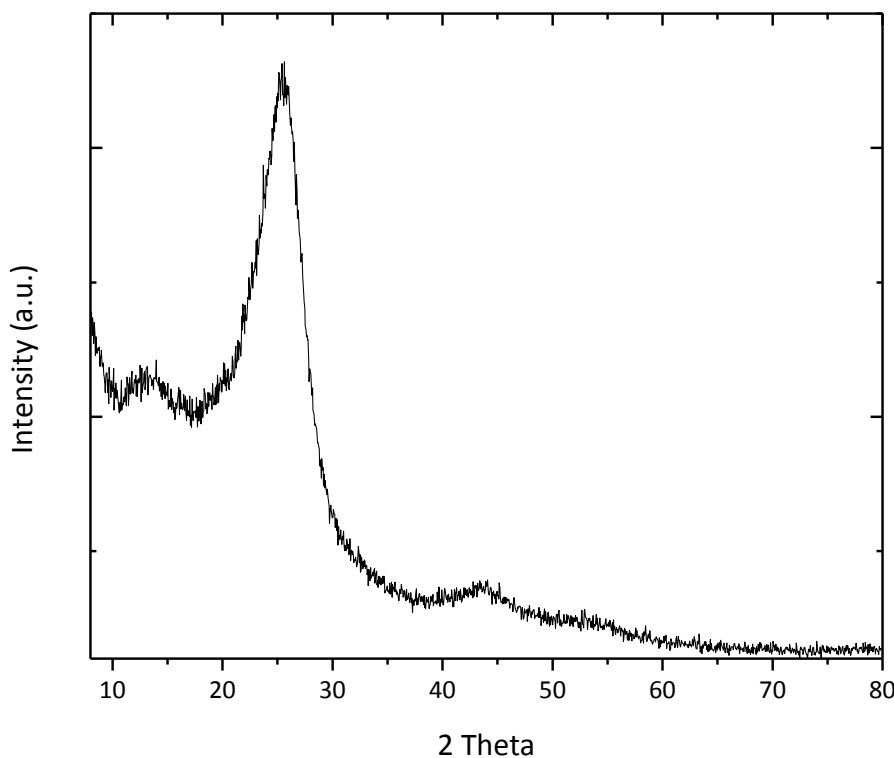
Εικόνα 2.4 Φάσμα φασματοσκοπίας Υπέρουθρου Μετασχηματισμού Fourier επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

2.1.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

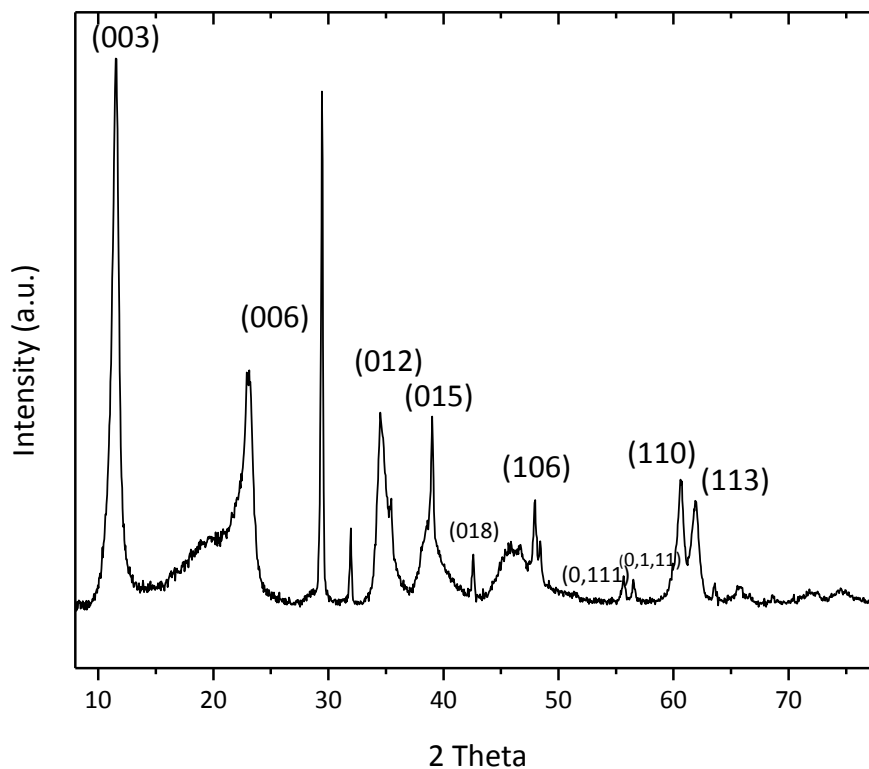
Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Bruker D8 Advance Twin Twin, Cu tube lamp με 1.5418 Å μήκος κύματος. Το διάγραμμα στην εικόνα 2.5 δείχνει την ανάλυση XRD των σφαιρών πολυστερενίου. Παρατηρείται πως το πολυστερενίο είναι άμορφο, αφού παρουσιάζει αυτές τις ευρείες και πλατιές κορυφές σε $2\theta=13,04^\circ$ και $2\theta=25,4^\circ$. Το διάγραμμα στην εικόνα 2.6 από την ανάλυση XRD δείχνει τις δομές των επικαλυμμένων σφαιρών πολυστερενίου MgAl-NO₃ LDHs. Εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός LDH υλικού, ενώ ο ώμος που εμφανίζεται στις 15-20° αντιστοιχούν στην άμορφη δομή του πολυστερενίου, όπως αυτή υποδηλώνεται μέσω του αντίστοιχου γραφήματος περίθλασης ακτίνων X της εικόνας 2.5. Οι τιμές των αποστάσεων d_{003} , d_{006} που παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3 αποτελούν ένδειξη πως το υλικό παρουσιάζει φυλλόμορφη δομή και έχει ρομβοεδρική συμμετρία. Οι τιμές των αποστάσεων των επιπέδων d υπολογίζονται από το νόμο του Bragg, όπως φαίνεται από τη σχέση 2.1:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1),$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ισούται με $1,54 \cdot 10^{-10}$ m στο όργανο που χρησιμοποιήθηκε και θ η γωνία σε rad [34, 47, 66, 67].



Εικόνα 2.5 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για τις σφαίρες πολυστερενίου



Εικόνα 2.6 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

Επίσης, η παρουσία των κορυφών στα επίπεδα (012), (015) και (018) υποδηλώνει πως τα MgAl-NO₃ LDHs έχουν 3R₁ δομή. Οι παράμετροι *a* και *c* της μοναδιαίας κυψελίδας για LDHs με ρομβοεδρική 3R₁ συμμετρία στο εξαγωνικό σύστημα υπολογίζονται από τις σχέσεις 2.2 και 2.3 αντίστοιχα:

$$a = 2d_{110} \text{ (2.2) και } c = 3d_{003} \text{ (2.3)}$$

Η παράμετρος *a* είναι η μέση απόσταση μεταξύ δύο μεταλλικών ιόντων στα στρώματα και η παράμετρος *c* είναι τρεις φορές η απόσταση από το κέντρο του ενός στρώματος στο επόμενο. Η τιμή του *a* είναι συνάρτηση της μέσης τιμής της ακτίνας των μεταλλικών κατιόντων, ενώ η τιμή της *c* είναι συνάρτηση του μέσου φορτίου των μεταλλικών κατιόντων, της φύσης του ανιόντος του μεσοστρώματος και του ποσοστού του νερού που περιέχεται στο μεσόστρωμα. Οπότε προκύπτουν οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα 2.4. Το μέσο μέγεθος *L* του κρυσταλλίτη στη διεύθυνση *c* υπολογίζεται από το μέσο όρο των δύο καλύτερα ορισμένων κορυφών της ανάλυσης XRD σύμφωνα με τη σχέση του Scherrer (2.4) :

$$L = \frac{R*\lambda}{B\cos\theta} \text{ (2.4),}$$

όπου R είναι η σταθερά του Scherrer που ισούται με 0,9, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ισούται με $1,54 \cdot 10^{-10}$ m στο όργανό που χρησιμοποιήθηκε, B είναι το εύρος στο ήμισυ της κορυφής περίθλασης υπό εξέταση και θ η γωνία περίθλασης σε rad. Η τιμή του μέσου μεγέθους L του κρυσταλλίτη παρουσιάζεται στον πίνακα 2.4. Αφού υπολογιστεί το L μπορεί να υπολογιστεί και ο αριθμός στρωμάτων που υπάρχουν στον κρυσταλλίτη από τη σχέση 2.5, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4:

$$\text{αριθμός στρωμάτων} = \frac{L}{c'} \quad (2.5),$$

Όπου το $c' = \frac{c}{3}$ ονομάζεται βασική απόσταση (*basal spacing*). Τέλος, στον πίνακα 2.4 παρουσιάζεται και το ύψος h του μεσοστρώματος που υπολογίστηκε από τη σχέση 2.6:

$$h = c' - t \quad (2.6),$$

όπου t το πάχος του στρώματος του LDH που ισούται με 0,477 nm, γιατί σε αυτά τα υλικά θεωρείται ότι είναι ίσο με το πάχος του φύλλου του μπρουκίτη [47, 66-68].

Πίνακας 2.3 Απόσταση και προσδιορισμός κρυσταλλογραφικών επιπέδων για τις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

2θ°	d(Å)	Κρυσταλλογραφικό επίπεδο
11,53	7,64	003
23,12	3,83	006
29,44	3,02	
31,95	2,79	
34,52	2,59	012
39,028	2,30	015
42,59	3,11	018
47,98	1,89	106
55,65	1,65	0,1,11
56,51	1,62	0,111
60,62	1,52	110
61,94	1,79	113

Πίνακας 2.4 Δομικά χαρακτηριστικά για τις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

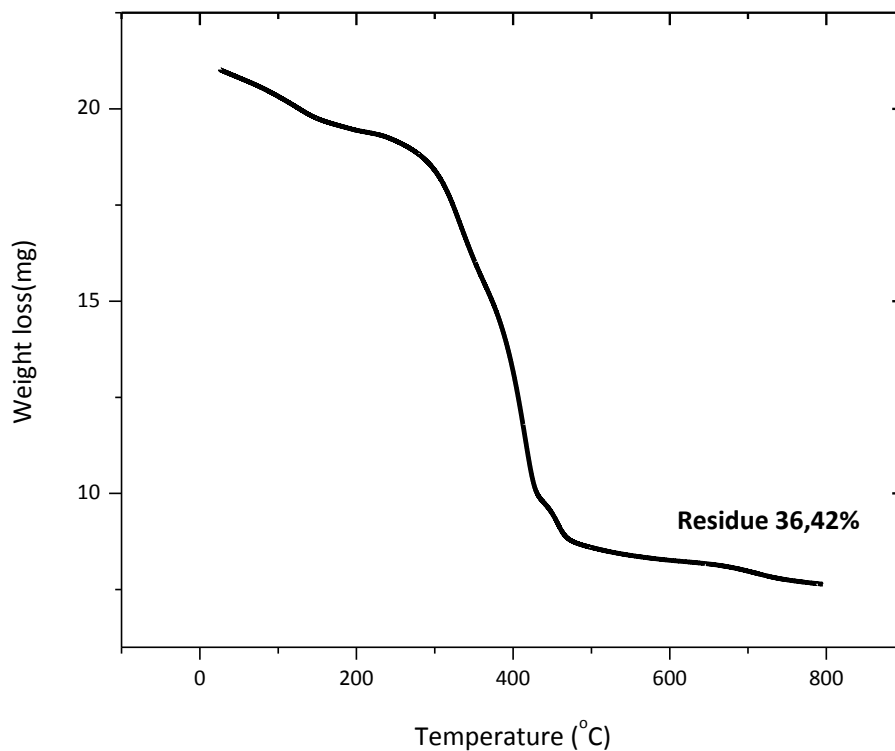
Δομικά χαρακτηριστικά MgAl-NO ₃ LDHs	Τιμές
Παράμετρος a μοναδιαίας κυψελίδας	3,04 Å
Παράμετρος c μοναδιαίας κυψελίδας	22,94 Å
Μέσο μέγεθος L κρυσταλλίτη	251,87 Å
Αριθμός στρωμάτων κρυσταλλίτη	≅ 32 – 33 στρώματα/ κρυσταλλίτη
Ύψος h μεσοστρώματος	2,87 Å

2.1.4 Θερμοσταθμική Θερμική Ανάλυση (TGA)

Οι μετρήσεις έγιναν σε ατμοσφαιρικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10°C/ min. Από τη TGA όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.7 στις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs παρατηρούνται απώλειες βάρους σε διάφορες θερμοκρασίες. Αναλυτικά, η πρώτη απώλεια βάρους συμβαίνει στους 30-130°C λόγω της εκρόφησης του φυσικά προσροφημένου νερού. Η δεύτερη απώλεια βάρους συμβαίνει στους 130-280°C λόγω της απομάκρυνσης του νερού που υπάρχει στο μεσόστρωμα των φύλλων των LDHs. Η τελευταία και μεγαλύτερη απώλεια βάρους συμβαίνει στους 280-450°C εξαιτίας της αποσύνθεσης του πυρήνα πολυστυρενίου, της αφυδροξυλίωσης των φύλλων των LDHs και της απομάκρυνσης των νιτρικών ανιόντων του μεσοστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι για υλικά που περιέχουν νιτρικά ανιόντα στο μεσόστρωμα, σε θερμοκρασίες 250-390° C συμβαίνει έκκλιση NO₂ και NO. Το προϊόν της καύσης, δηλαδή το ανόργανο τμήμα του νανοσύνθετου, είναι 36,42% στους 800° C, επομένως αυτό είναι και το ποσοστό των LDHs στις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs[60, 69-73]. Τα παραπάνω στοιχεία για τις απώλειες βαρών στη θερμοσταθμική ανάλυση στις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs φαίνονται συνοπτικά στον πίνακα 2.5 που ακολουθεί

Πίνακας 2.5 Απώλειες βαρών από τη TGA στις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

Θερμοκρασία	Αιτιολόγηση απώλειας βάρους
30-130°C	εκρόφηση φυσικά προσροφημένου νερού
130-280°C	Απώλεια νερού στο μεσόστρωμα των LDHs
280-600°C	Αποσύνθεση οργανικού πυρήνα Αφυδροξυλίωση Απομάκρυνση νιτρικών ανιόντων μεσοστρώματος

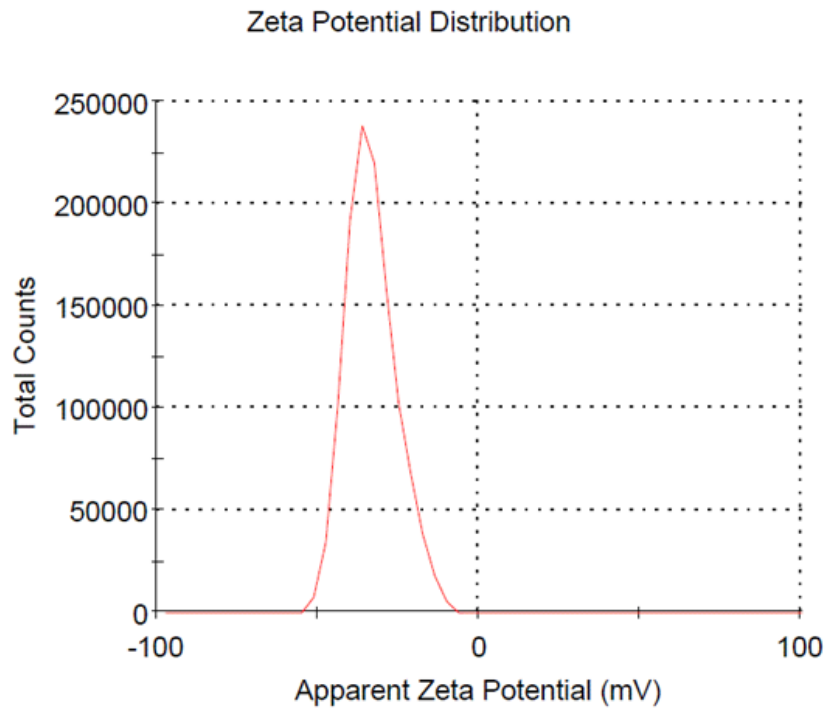


Εικόνα 2.7 Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs

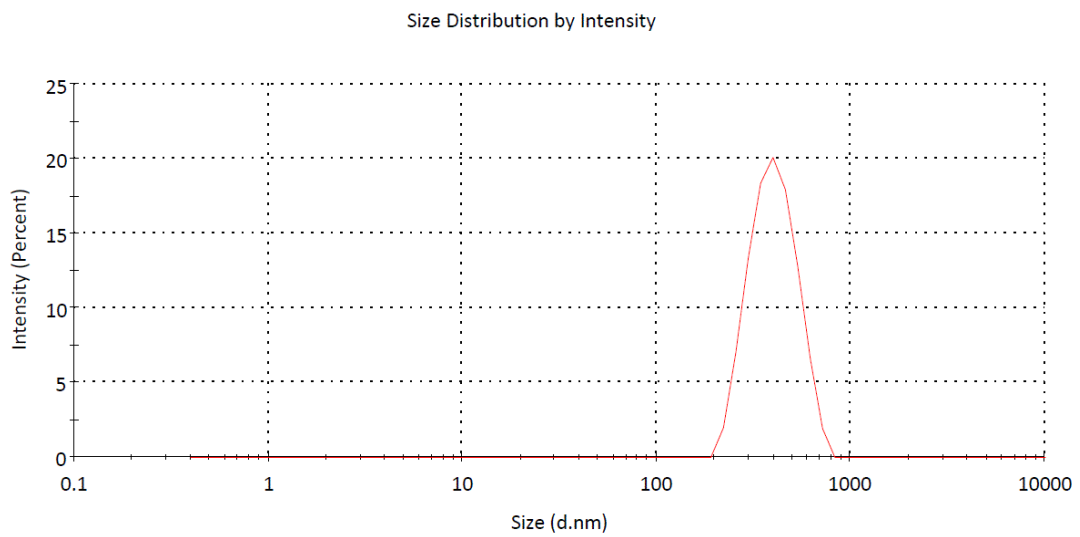
2.1.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Οι μετρήσεις έγιναν σε Zetasizer Nano ZS, της Malvern Instruments. Με τη δυναμική σκέδαση φωτός γίνεται μέτρηση του ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου των σφαιρών πολυστυρενίου. Η τιμή του ζ-δυναμικού αποτελεί ένδειξη της σταθερότητας ενός κolloειδούς συστήματος όταν κυμαίνεται σε τιμές μικρότερες από -30mV και μεγαλύτερες από 30mV, για αρνητικά και θετικά φορτισμένα σωματίδια, αντίστοιχα. Στη δεδομένη περίπτωση, ένα ισχυρό ζ-δυναμικό των σφαιρών πολυστυρενίου αποτελεί προϋπόθεση για μία επιτυχημένη επικάλυψη αυτών με το επιθυμητό ανόργανο κέλυφος.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.8, προέκυψε αρνητική μέση τιμή του ζ-δυναμικού των σφαιρών πολυστυρενίου στα $-33,1 \pm 7,75$ mV, που σύμφωνα με τα παραπάνω εξασφαλίζει τη σταθερότητα του κolloειδούς και την προϋπόθεση για ένα ισχυρό επιφανειακό φορτίο που θα συντελέσει στην επιτυχία της επικάλυψης. Στην εικόνα 2.9 παρουσιάζεται το γράφημα της υδροδυναμικής διαμέτρου των σφαιρών πολυστυρενίου με μέση τιμή 383,4 nm.



Εικόνα 2.8 Γραφική παράσταση ζ-δυναμικού σφαιρών πολυστερενίου



Εικόνα 2.9 Γραφική παράσταση υδροδυναμικής διαμέτρου σφαιρών πολυστερενίου

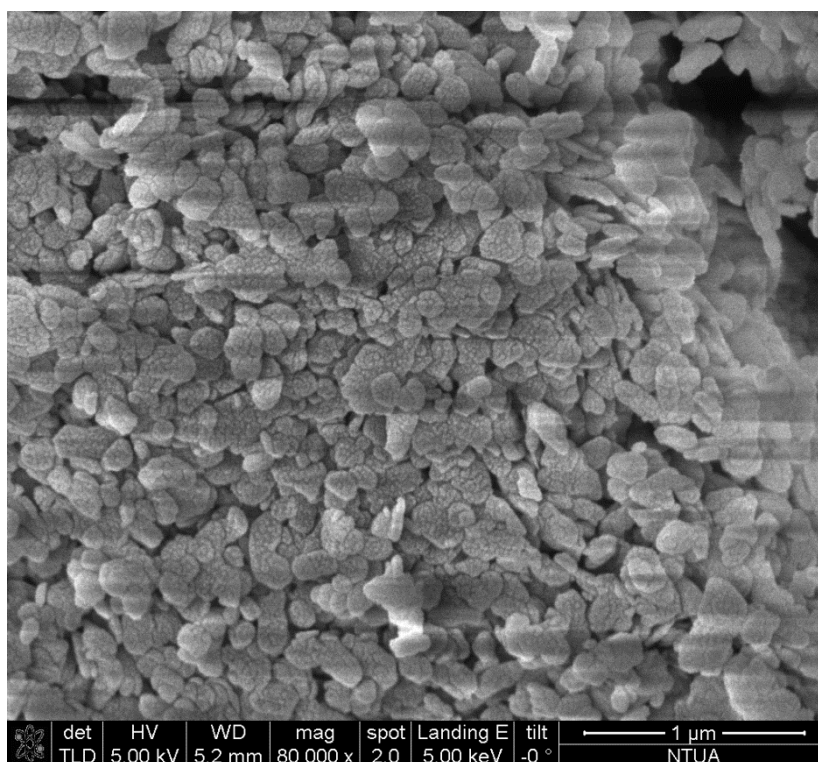
2.2 Χαρακτηρισμός MgAl-CO₃ LDHs

2.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία

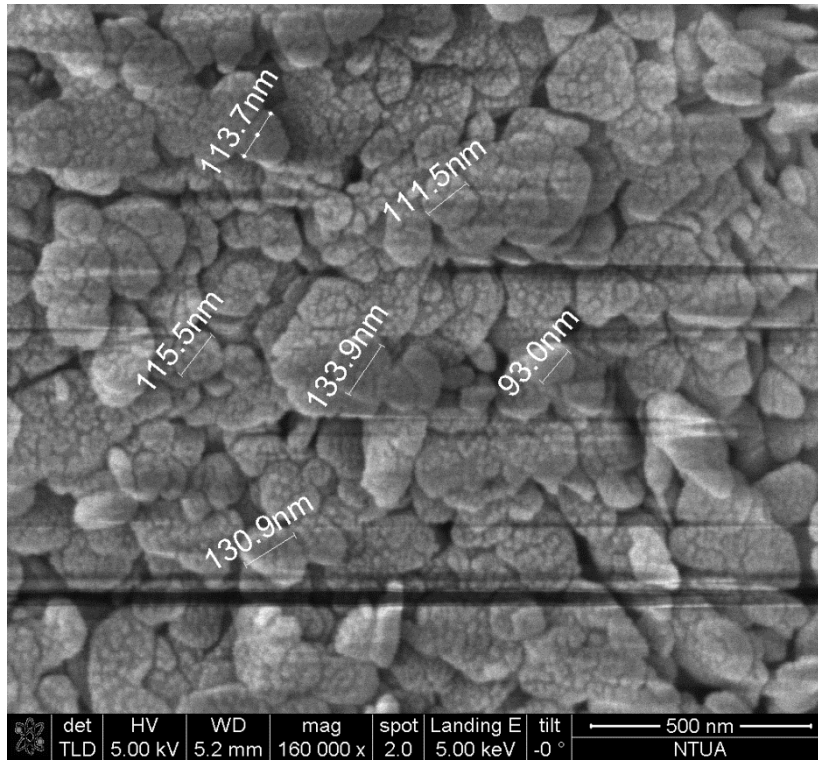
Διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση SEM των δειγμάτων είναι το FEI NOVA NANOSEM 230. Από τις αναλύσεις που παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες εξάγονται τα πρώτα συμπεράσματα για την μορφολογία των δειγμάτων. Όπως παρατηρείται στην εικόνα 2.10 τα MgAl-CO₃ LDHs έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία αποτελούνται από νανοσωματίδια. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση στην εικόνα 2.11 παρατηρούνται αυτά τα νανοσωματίδια, τα οποία έχουν μέση διάμετρο $116,41 \pm 15 \text{ nm}$. Επίσης, στα νανοσωματίδια MgAl-CO₃ LDHs είναι ορατή η υψηλή πορώδης δομή τους, που αποτελεί ένδειξη της καλής προσροφητικής τους ικανότητας.

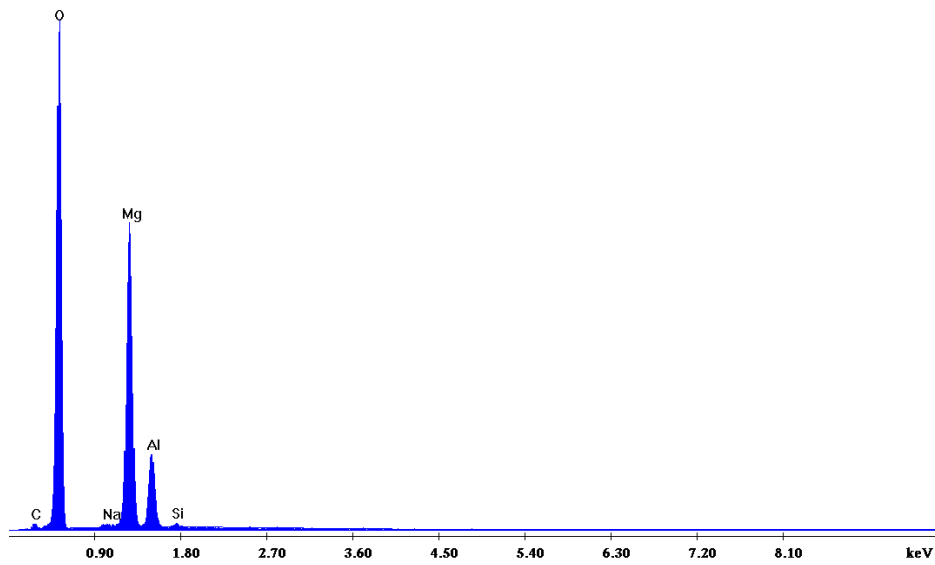
Η φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.12 επιβεβαιώνει πως τα στοιχεία που αποτελούν τα MgAl-CO₃ LDHs είναι τα: οξυγόνο, μαγνήσιο, αλουμίνιο, άνθρακας, νάτριο. Η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητά τους φαίνεται στον πίνακα 2.6. Να σημειωθεί πως η πολύ μικρή κατά βάρος περιεκτικότητα σε πυρίτιο οφείλεται πιθανότατα σε μετανάστευση ιόντων πυριτίου από το γυάλινο σκεύος στο οποίο πραγματοποιήθηκε το πείραμα, λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονταν.



Εικόνα 2.10 Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης MgAl-CO₃ LDHs μεγέθυνσης 80000X



Εικόνα 2.11 Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης MgAl-CO₃ LDHs μεγέθυνσης 160000X

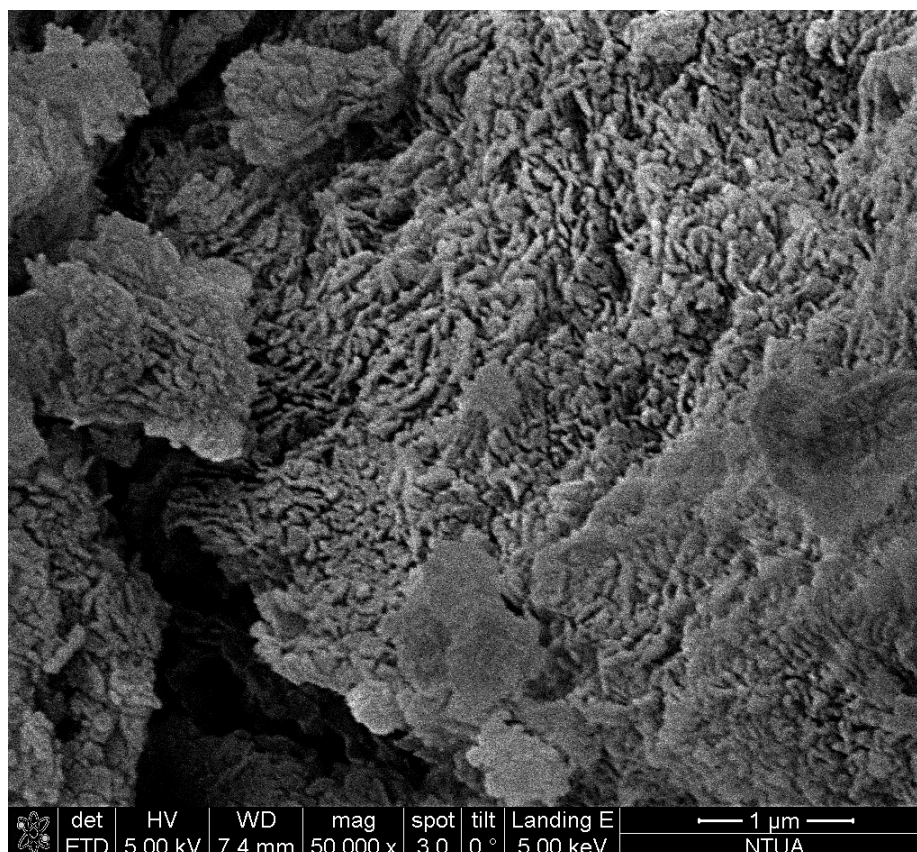


Εικόνα 2.12 Φασματοσκοπία διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ για MgAl-CO₃ LDHs

Πίνακας 2.6 % κατά βάρος περιεκτικότητες των στοιχείων στα MgAl-CO₃ LDH

Στοιχείο	% κατά βάρος περιεκτικότητα
Οξυγόνο	62,75
Μαγνήσιο	26,14
Αλουμίνιο	7,33
Άνθρακας	3,00
Νάτριο	0,40
Πυρίτιο	0,38

Στην εικόνα 2.13 παρουσιάζεται η μορφολογία των MgAl-CO₃ CLDHs (*calcined LDHs*) μετά τη θερμική επεξεργασία που έχουν υποστεί στους 500°C για τρεις ώρες. Είναι εμφανή φυλλόμορφα πλακοειδή νανοσωματίδια. Έχει αναφερθεί πως σε LDHs με ανθρακικά ανιόντα στο μεσόστρωμα και μέταλλα μετάπτωσης στα φύλλα η υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ειδικής επιφάνειας λόγω σχηματισμού πολύ σταθερών σπινελίων οξειδίων [73, 74].



Εικόνα 2.13 Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης MgAl-CO₃ LDHs μετά από θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες

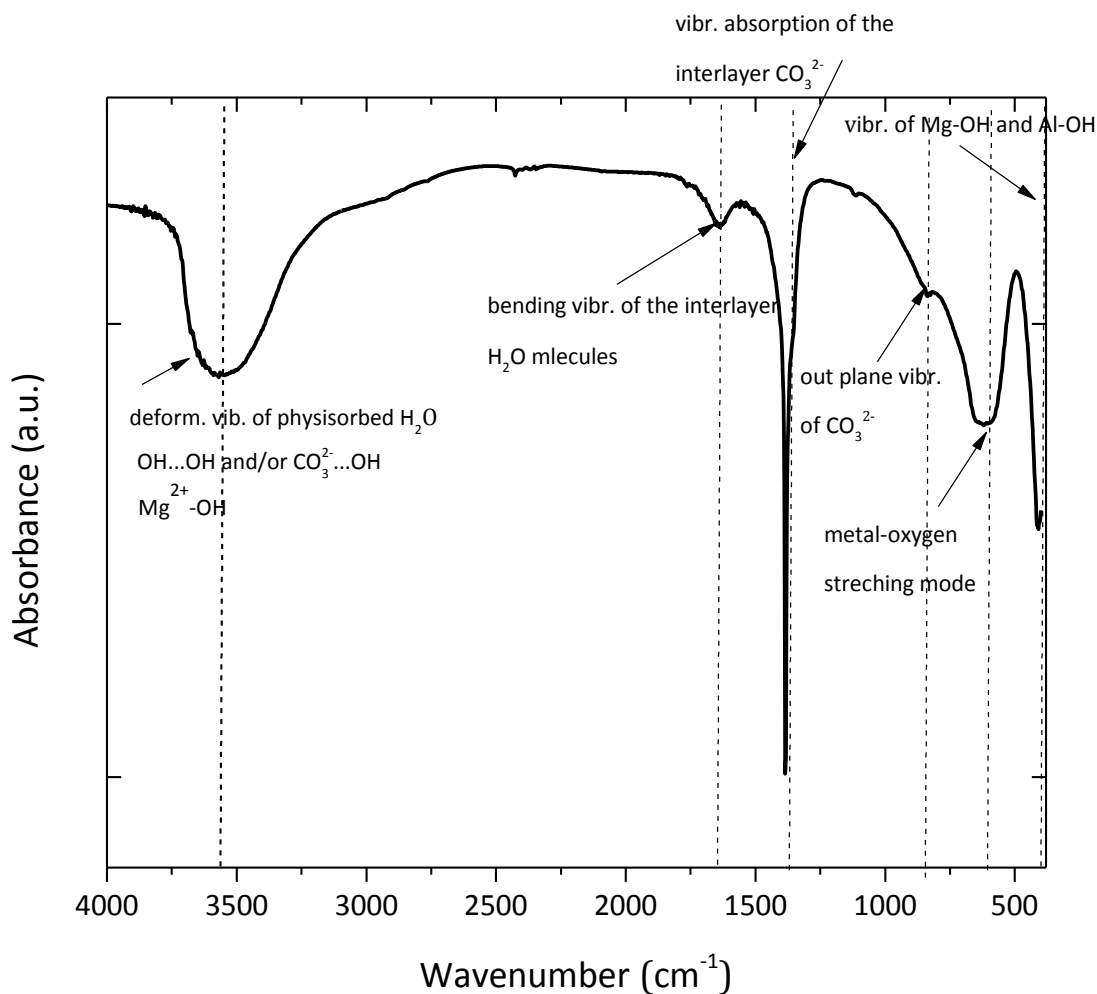
2.2.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Οι μετρήσεις FT- IR πραγματοποιήθηκαν στο Bioral Excalibus Series FTS 3000 MX φασματόμετρο σε εύρος 4000-400 cm^{-1} με παστίλιες βρωμιούχου καλίου.

Από το φάσμα FT-IR των MgAl-CO_3 LDHs που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.14 αντλούνται πληροφορίες για τη σύσταση του υλικού. Αναλυτικά, στα 3563 cm^{-1} εμφανίζονται δονήσεις παραμόρφωσης των υδροξυλομάδων των δομικών φύλλων των LDH του φυσικά προσροφημένου H_2O . Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1636 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δόνηση κάμψης του δεσμού O-H των μορίων του νερού του μεσοστρώματος ή/και σε δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH ή Mg-OH. Οι κορυφές στα 838 cm^{-1} και 1384 cm^{-1} αποτελούν ενδείξεις των ανθρακικών ανιόντων που υπάρχουν στο μεσόστρωμα. Τέλος, οι κορυφές στα 620 cm^{-1} και 410 cm^{-1} φανερώνουν δονήσεις παραμόρφωσης μετάλλου οξυγόνου και δονήσεις των δεσμών Mg-OH και Al-OH αντίστοιχα. Η ταυτοποίηση όλων των κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα FT-IR παρουσιάζονται στον πίνακα 2.7.

Πίνακας 2.7 Ταυτοποίηση κορυφών του φάσματος FT-IR των MgAl-CO_3 LDHs

Κορυφή (cm^{-1})	Ταυτοποίηση
3563 cm^{-1}	Δονήσεις παραμόρφωσης του φυσικά προσροφημένου H_2O των υδροξυλομάδων των δομικών φύλλων των LDH και χαρακτηριστικές δονήσεις OH...OH ή/και CO_3^{2-} σε υδροταλκίτες Χαρακτηριστική δόνηση έκτασης του δεσμού Mg^{2+} -OH που παρουσιάζεται σε LDHs [61, 75]
1636 cm^{-1}	δόνηση κάμψης του δεσμού O-H των μορίων του H_2O του μεσοστρώματος δονήσεις παραμόρφωσης των δεσμών Al-OH ή Mg-OH [75, 76]
1384 cm^{-1}	δόνηση απορρόφησης CO_3^{2-} μεσοστρώματος [77]
838 cm^{-1}	εκτός επιπέδου δόνηση του CO_3^{2-} [78, 79]
620 cm^{-1}	δονήσεις παραμόρφωσης μετάλλου οξυγόνου [79]
410 cm^{-1}	δονήσεις των δεσμών Mg-OH, Al-OH [75]



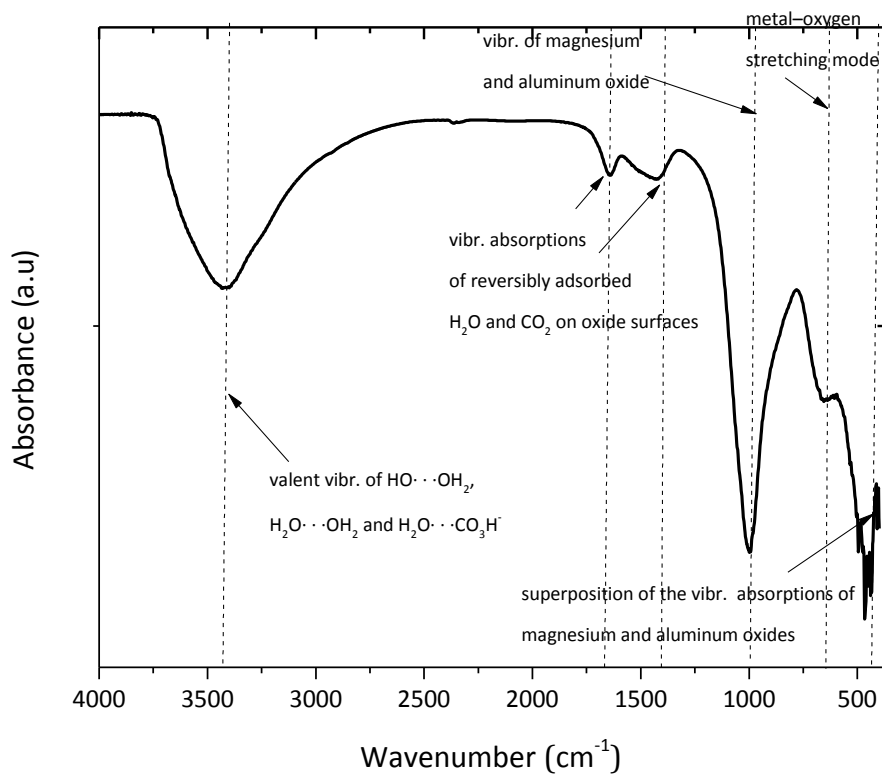
Εικόνα 2.14 Φάσμα φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier MgAl-CO₃ LDHs

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις FT-IR στα MgAl-CO₃ LDHs που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 500°C για τρεις ώρες, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.15. Από τις κορυφές στα 432 cm⁻¹ και στα 1010 cm⁻¹ επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μεικτών μεταλλικών οξειδίων μετά τη θερμική επεξεργασία. Η ταυτοποίηση όλων των κορυφών φαίνεται στον πίνακα 2.8 που ακολουθεί [80, 81].

Πίνακας 2.8 Ταυτοποίηση κορυφών του φάσματος FT-IR των MgAl-CO₃ LDHs μετά τη θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες

Κορυφή (cm ⁻¹)	Ταυτοποίηση
3417 cm ⁻¹	δονήσεις των HO...OH ₂ , H ₂ O...OH ₂ και H ₂ O...CO ₃ H ⁻ [80]
1635 cm ⁻¹	δονήσεις απορρόφησης των προσροφημένων H ₂ O και CO ₂ στην επιφάνεια των οξειδίων[81]
1431 cm ⁻¹	δονήσεις απορρόφησης των προσροφημένων

	H ₂ O και CO ₂ στην επιφάνεια των οξειδίων[81]
1010 cm ⁻¹	δονήσεις οξειδίων μαγνησίου και αλουμινίου[80]
636 cm ⁻¹	δονήσεις παραμόρφωσης μετάλλου οξυγόνου[80]
432 cm ⁻¹	δονήσεις οξειδίων μαγνησίου και αλουμινίου[80, 81]

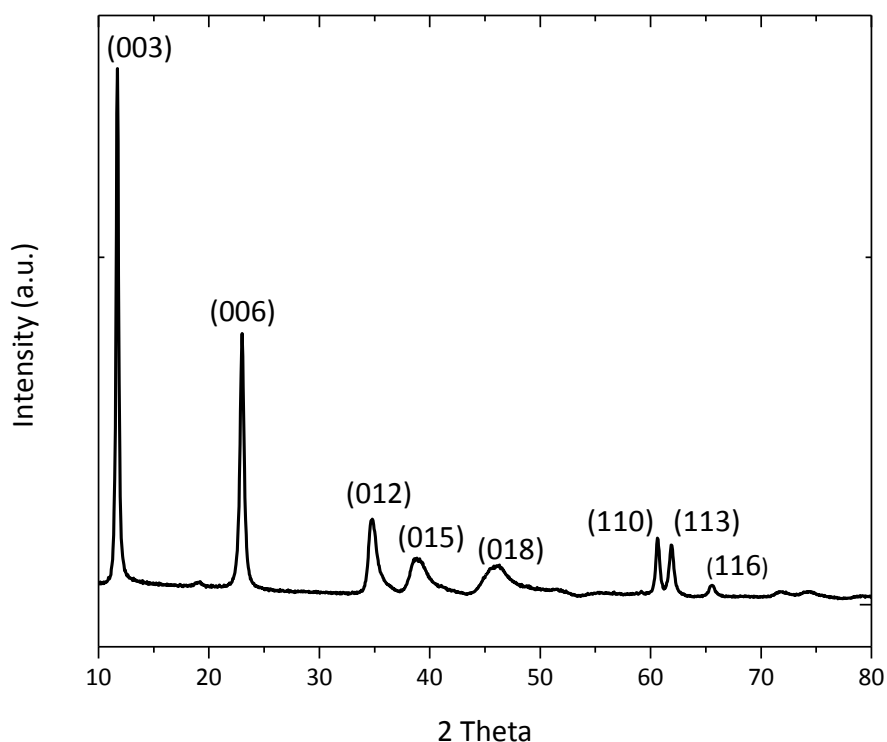


Εικόνα 2.15 Φάσμα φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier MgAl-CO₃ LDHs μετά τη θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες

2.2.3 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Bruker D8 Advance Twin Twin, Cu tube lamp με 1.5418 Å μήκος κύματος. Το διάγραμμα στην εικόνα 2.16 από την ανάλυση XRD δείχνει τις δομές των MgAl-CO₃ LDHs. Οι κορυφές που εμφανίζονται είναι χαρακτηριστικές για φυλλόμορφα υλικά αφού στα επίπεδα (003) και (006) είναι οξείες και συμμετρικές, ενώ στα επίπεδα (015) και (018) πεπλατυσμένες και ασύμμετρες. Επίσης, από την παρουσία των κορυφών στα επίπεδα (012), (015) και (018) υποδηλώνεται πως τα MgAl-CO₃ LDHs έχουν 3R₁ δομή [47, 67, 82]. Επομένως, όπως και

στην παράγραφο 2.1.3 οι τιμές των αποστάσεων των επιπέδων d υπολογίζονται από το νόμο του Bragg (2.1) και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.9 και οι παράμετροι a και c της μοναδιαίας κυψελίδας για LDHs με $3R_1$ συμμετρία στο εξαγωνικό σύστημα από τις σχέσεις (2.2) και (2.3) και παρουσιάζονται στον πίνακα 2.10. Στον πίνακα 2.10 παρουσιάζονται ακόμα το μέσο μέγεθος L του κρυσταλλίτη στη διεύθυνση c από τη σχέση του Scherrer (2.4), ο αριθμός των στρωμάτων ανά κρυσταλλίτη από την σχέση (2.5) και το ύψος h του μεσοστρώματος που υπολογίστηκε από τη σχέση (2.6) [47, 68, 83-85].



Εικόνα 2.16 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X $MgAl-CO_3$ LDHs

Πίνακας 2.9 Απόσταση και προσδιορισμός κρυσταλλογραφικών επιπέδων για τα $MgAl-CO_3$ LDHs

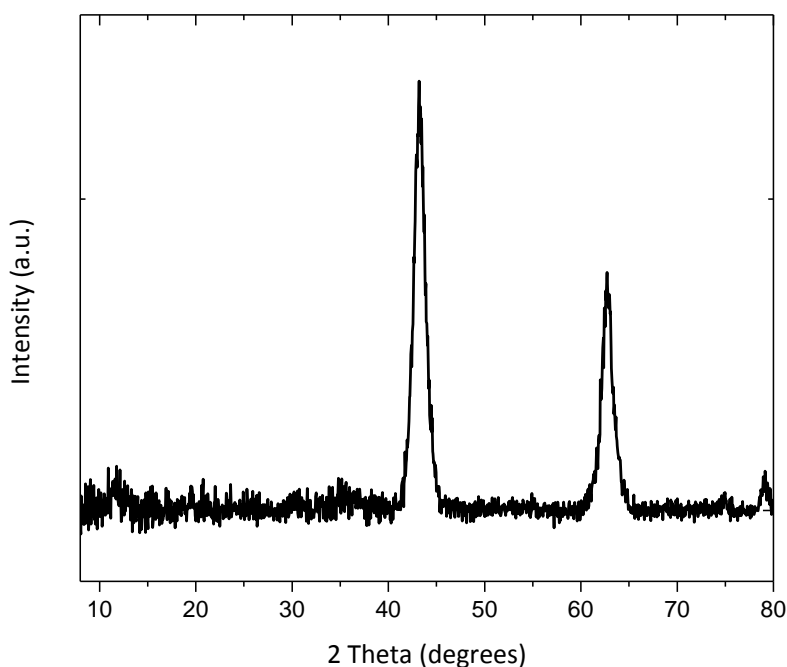
$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	Κρυσταλλογραφικό επίπεδο
11,70	7,64	003
23,01	3,83	006
34,81	3,02	012
38,83	2,79	015
46,10	2,59	018
60,64	2,30	110

61,88	3,11	113
65,57	1,89	116

Πίνακας 2.10 Δομικά χαρακτηριστικά για τα MgAl-CO₃ LDHs

Δομικά χαρακτηριστικά MgAl-CO ₃ LDHs	Τιμές
Παράμετρος a μοναδιαίας κυψελίδας	3,04 Å
Παράμετρος c μοναδιαίας κυψελίδας	22,59 Å
Μέσο μέγεθος L κρυσταλλίτη	197,69 Å
Αριθμός στρωμάτων κρυσταλλίτη	≈ 25 – 26 στρώματα/ κρυσταλλίτη
Ύψος h μεσοστρώματος	2,76 Å

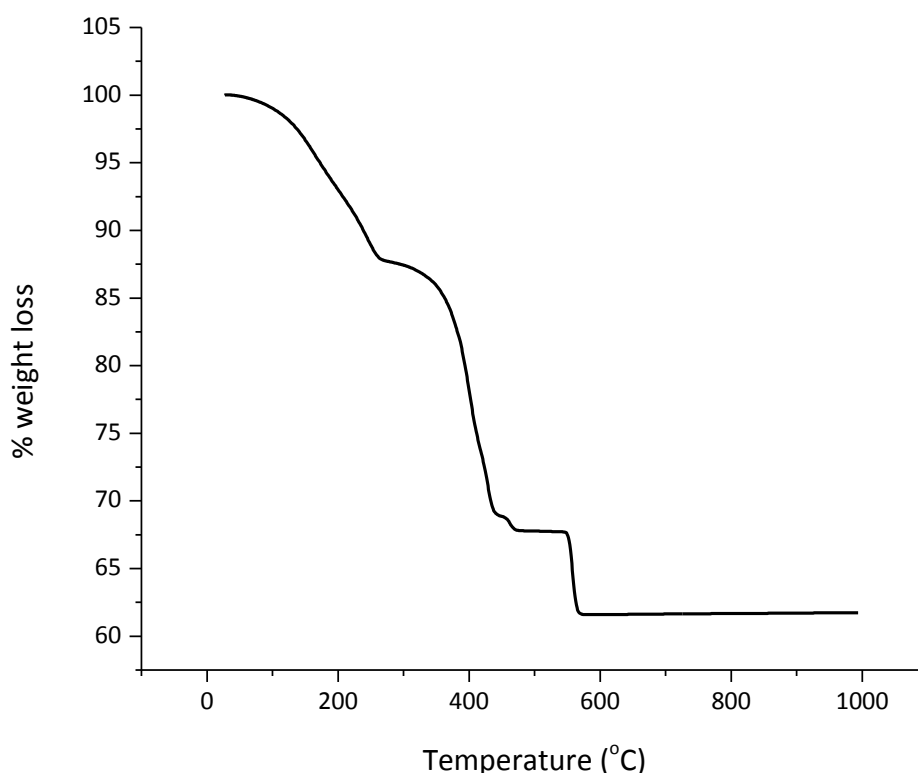
Στο διάγραμμα της εικόνας 2.17 από την ανάλυση XRD παρουσιάζονται οι δομές των MgAl-CO₃ LDHs μετά τη θερμική ενεργοποίηση. Οι χαρακτηριστικές κορυφές (003) και (006) έχουν εξαφανιστεί δείχνοντας πως η φυλλόμορφη δομή έχει καταστραφεί, δίνοντας τη θέση στο σχηματισμό μεικτών μεταλλικών οξειδίων. Μόνο δύο κορυφές στις 43,36° και στις 62,56° εμφανίζονται που αποδίδονται σε MgAl(O) [39, 81, 86].



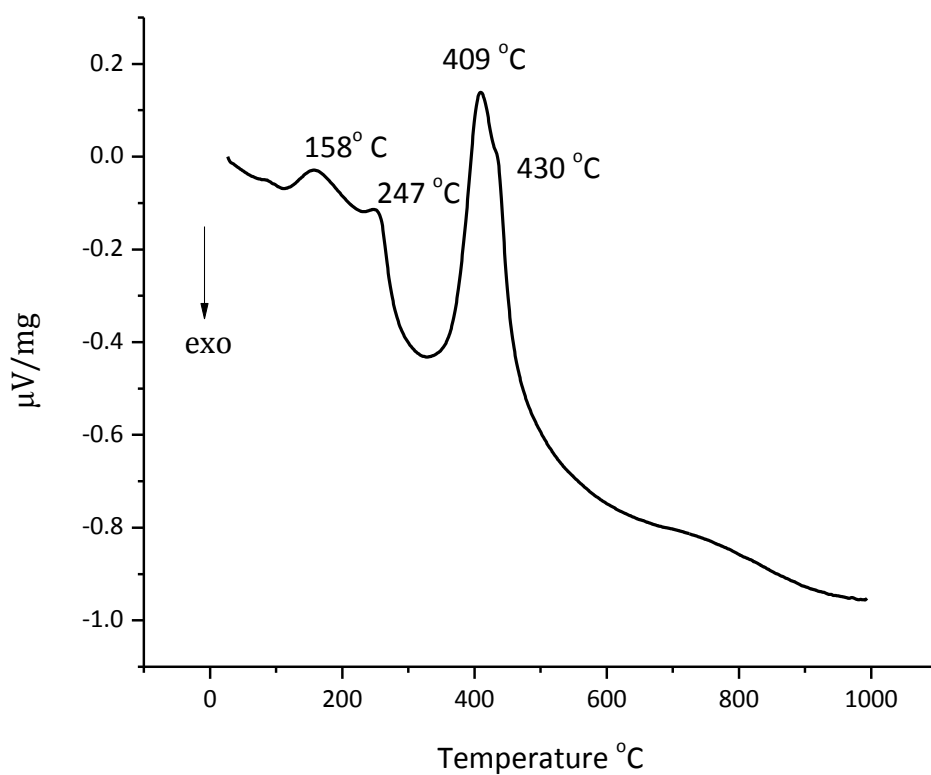
Εικόνα 2.17 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X MgAl-CO₃ LDHs μετά τη θερμική επεξεργασία στους 500° C για 3 ώρες

2.2.4 Θερμοσταθμική και Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TGA-DTA)

Οι μετρήσεις έγιναν στη διάταξη NETZSCH 409 EP σε ατμοσφαιρικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10°C/ min, χωρίς επιστροφή. Από τη TGA όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.18 στα MgAl-CO₃ LDHs παρατηρούνται τρία στάδια απώλειας βάρους. Στο πρώτο στάδιο από 30-130°C παρατηρείται μια μικρή απώλεια λόγω της εκρόφησης του φυσικά προσροφημένου νερού, στο δεύτερο στάδιο από 130-280 °C η απώλεια οφείλεται στην απομάκρυνση των μορίων νερού του μεσοστρώματος, ενώ η μεγαλύτερη απώλεια βάρους συμβαίνει στους 280-580°C λόγω αφυδροξυλίωσης των φύλλων των LDHs και της αποσύνθεσης των ανθρακικών ανιόντων του μεσοστρώματος, τα οποία απελευθερώνονται ως υδρατμοί και διοξείδιο του άνθρακα, προϊόντα μη τοξικά. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα 2.11. Στην εικόνα 2.19 παρουσιάζεται η DTA των MgAl-CO₃ LDHs, όπου παρατηρούνται 4 ενδόθερμες κορυφές. Η πρώτη και η δεύτερη κορυφή στους 158°C και 247°C αντιστοιχούν στην απομάκρυνση του νερού του μεσοστρώματος. Η τρίτη και η τέταρτη κορυφή στους 409°C και 430°C αντιστοιχούν στην αφυδροξυλίωση των φύλλων των LDHs και την απομάκρυνση των ανθρακικών ανιόντων του μεσοστρώματος. [87-89].



Εικόνα 2.18 Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα MgAl-CO₃ LDHs



Εικόνα 2.19 Γράφημα διαφορικής θερμικής ανάλυσης για τα MgAl-CO₃ LDHs

Πίνακας 2.11 Απώλειες βαρών από τη TGA στα MgAl-CO₃ LDHs

Θερμοκρασία	Αιτιολόγηση απώλειας βάρους
30-130°C	εκρόφηση φυσικά προσροφημένου νερού
130-280°C	Απώλεια νερού στο μεσόστρωμα των LDHs
280-580°C	Αφυδροξυλίωση Απομάκρυνση ανθρακικών ανιόντων μεσοστρώματος

3. Αξιολόγηση λειτουργικότητας Νανοπαγίδων με αντιδιαβρωτική λειτουργία

Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η αξιολόγηση της λειτουργικότητας των νανοπαγίδων, που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν, σε διάφορες συνθήκες, προκειμένου να διερευνηθεί η αποδοτικότητά τους. Δεδομένου ότι η διάβρωση δε συμβαίνει σε ορισμένες συνθήκες εξετάστηκε η συμπεριφορά των νανοπαγίδων ως προς το χρόνο επαφής τους με το υδατικό διάλυμα χλωρίου, τις διάφορες θερμοκρασίες, τα ελαφρώς όξινα και βασικά pH, τις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων χλωρίου και τις διαφορετικές δόσεις των νανοπαγίδων. Επίσης, προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι προσρόφησης των νανοπαγίδων και εφαρμόστηκαν διάφορα κινητικά μοντέλα ώστε να διερευνηθεί ο μηχανισμός της διεργασίας.

3.1 Όργανα

Για την αξιολόγηση της λειτουργικότητας των νανοπαγίδων είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου σε ένα υδατικό διάλυμα πριν και μετά την προσθήκη των Νανοπαγίδων. Κατάλληλα όργανα γι' αυτή τη μέτρηση αποτελούν τα Επιλεκτικά/Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων (Ion Selective Electrodes, ISE), ένα είδος χημικού αισθητήρα, που μπορεί να προσδιορίζει τη συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου ιόντος σε ένα υδατικό διάλυμα.

Τα ISE βασίζονται στις αρχές της ποτενσιομετρίας, μιας αναλυτικής μεθόδου με την οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με βάση το δυναμικό που αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του αισθητηρίου σημείου και του διαλύματος. Το ποτενσιομετρικό στοιχείο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια: το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο το οποίο αποκρίνεται στην ενεργότητα του αναλυτή και το ηλεκτρόδιο αναφοράς το οποίο έχει σταθερό δυναμικό, ανεξάρτητο από τη σύσταση του προς ανάλυση δείγματος και αποτελεί την αναφορά με βάση την οποία γίνεται η ποτενσιομετρική μέτρηση. Τόσο το ενδεικτικό όσο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς βρίσκονται σε άμεση επαφή με το δείγμα προς ανάλυση. Για την ολοκλήρωση του κυκλώματος είναι απαραίτητο κι ένα ηλεκτρόμετρο που μετράει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ενδεικτικού και ηλεκτροδίου αναφοράς. Το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο που υπάρχει στα ISE είναι ηλεκτρόδιο μεμβράνης. Η λειτουργία του βασίζεται στο φαινόμενο δυναμικού μεμβράνης, που προκαλείται από διαφορές ενεργοτήτων του ίδιου ιόντος και οφείλεται σε φαινόμενα ιοντοανταλλαγής και διαχύσεως. Αναλυτικά, όταν μια μεμβράνη διαχωρίζει δύο διαλύματα τα οποία περιέχουν το ιόν A που μπορεί να διαπεράσει τη μεμβράνη σε ενεργότητες a_A και a'_A , τότε ιόντα A από το διάλυμα με τη μεγαλύτερη ενεργότητα διαχέονται μέσω της μεμβράνης, προς το διάλυμα με τη μικρότερη ενεργότητα. Η διάχυση αυτή συνεπάγεται άνιση κατανομή ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των δύο διαλυμάτων, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός δυναμικού και συνεπώς, ενός ηλεκτρικού πεδίου εγκάρσια ως προς τη μεμβράνη. Το ηλεκτρικό

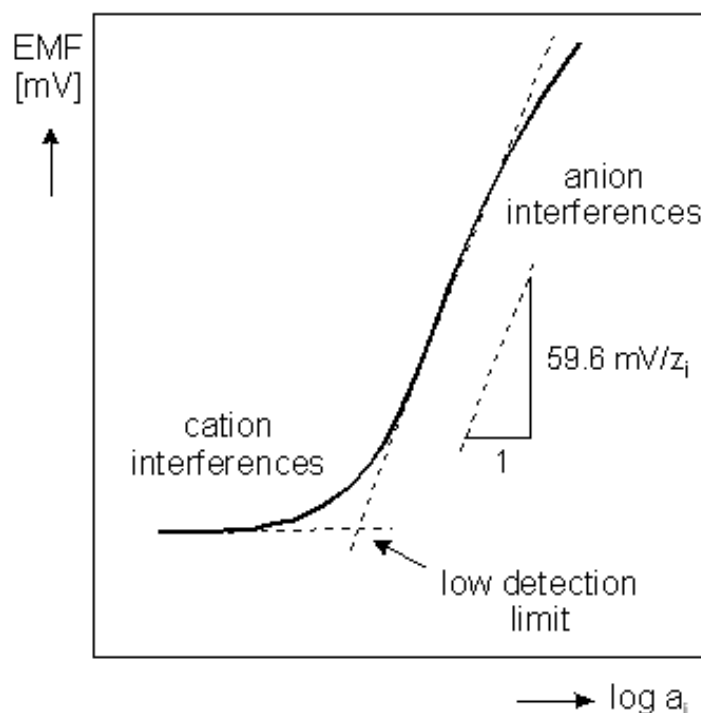
πεδίο ανθίσταται στην περαιτέρω διάχυση ιόντων A και τελικά αποκαθίσταται μια δυναμική ισορροπία. Το φαινόμενο αυτό είναι ανάλογο με αυτό της ωσμώσεως. Το δυναμικό της μεμβράνης E_M παρέχεται από την εξίσωση του Nernst (3.1):

$$E_M = \frac{2,303RT}{z_A F} \log \frac{a_A}{a'_A} \quad (3.1)$$

Όπου z_A είναι το φορτίο του ιόντος με την αλγεβρική του έννοια (θετικό για τα κατιόντα, αρνητικό για τα ανιόντα), T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin και R, F οι γνωστές σταθερές με τιμές $R = 8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ και $F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.

Ανεξάρτητα από τον τύπο της μεμβράνης του, κάθε ISE έχει ορισμένα χαρακτηριστικά ποιότητας με βάση τα οποία μπορεί να αξιολογηθεί η απόδοση του και να εκτιμηθεί η καταλληλότητά του για μια δεδομένη αναλυτική εφαρμογή. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά ποιότητας των ISE με κατά IUPAC χρησιμοποιούμενη ορολογία είναι:

1. Καμπύλη αναφοράς. Το δυναμικό E ενός ISE είναι γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της ενεργότητας του ιόντος προς το οποίο ανταποκρίνεται. Η γραφική παράσταση της E ως συνάρτηση του $\log a_A$ αποτελεί την καμπύλη αναφοράς του ISE. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάζεται είτε σε ημιλογαριθμικό χαρτί (E ως συνάρτηση της a_A), είτε σε χιλιοστομετρικό χαρτί (E ως συνάρτηση του $\log a_A$). Στην εικόνα 3.1 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη αναφοράς επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων.



Εικόνα 3.1 Τυπική καμπύλη αναφοράς επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων [90]

2. Όριο ανιχνεύσεως. Ως όριο ανιχνεύσεως ενός ISE ορίζεται η ενεργότητα εκείνη, στην οποία το μετρούμενο δυναμικό του ηλεκτροδίου αποκλίνει από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης αναφοράς κατά $18/z_A$ mV. Το όριο ανιχνεύσεως εξαρτάται από τον τύπο του ISE, την ηλικία του, την προϋστορία χρήσεως του, τη φύση της μεμβράνης και από τις συνθήκες μέτρησης. Οι μετρήσεις στην περιοχή του ορίου ανιχνεύσεως ή και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι κατ' αρχήν δυνατές, αλλά χαρακτηρίζονται από μειωμένη συγκριτικά ακρίβεια.
3. Απόκριση κατά Nernst. Ένα ISE αποκρίνεται κατά Nernst όταν δεκαπλασιασμός ή υποδεκαπλασιασμός της ενεργότητας του ιόντος A προκαλεί μεταβολή του δυναμικού του κατά $S=2,303RT/z_A F$ volts . ο προλογαριθμικός συντελεστής S ονομάζεται κλίση (slope) του ISE, επειδή αντιπροσωπεύει την κλίση της αντίστοιχης καμπύλης αναφοράς στο ευθύγραμμο τμήμα της.
4. Πρακτικός χρόνος αποκρίσεως. Ως πρακτικός χρόνος αποκρίσεως ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται η ηλεκτρεγερτική δύναμη του ζεύγους ISE-ηλεκτρόδιο αναφοράς να φθάσει σε τιμή που απέχει το ± 1 mV από την τελική τιμή στη στατική κατάσταση, όταν γίνει μια απότομη μεταβολή στην ενεργότητα του μετρούμενου ιόντος ή από τη στιγμή επαφής του ζεύγους ηλεκτροδίων με το διάλυμα.
5. Σταθερότητα και Επαναληπτικότητα. Η σταθερότητα και η επαναληπτικότητα του δυναμικού των ISE εξαρτώνται από την κατάσταση του ηλεκτροδίου και από τις πειραματικές συνθήκες κατά τη μέτρηση. Η βραδεία, μη τυχαία μονοκατευθυνόμενη μεταβολή του δυναμικού χωρίς να διαφαίνεται τάση προσέγγισης σταθερής τιμής φανερώνει έλλειψη σταθερότητας. Η απόδοση ενός ISE θεωρείται ικανοποιητική όταν το παραπάνω φαινόμενο είναι αμελητέο και η επαναληπτικότητα των μετρήσεων κυμαίνεται στην περιοχή των $\pm 0,1$ mV.

Με βάση τον τύπο της μεμβράνης τα επιλεκτικά ηλεκτρόδια χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: ISE στερεής κατάστασης, ISE υγρής κατάστασης και ISE ειδικού τύπου. Για το προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου, κατάλληλα ηλεκτρόδια είναι τα στερεάς κατάστασης με ηλεκτρόδιο αργύρου/ χλωριούχου αργύρου. Επειδή, η ενεργότητα a_A του ιόντος επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ είναι απαραίτητο για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης [A] του ιόντος, η ιοντική ισχύς των μετρούμενων διαλυμάτων (προτύπων και αγνώστων) να είναι ίδια. Μ αυτό τον τρόπο η καθίσταται γραμμική η σχέση μεταξύ δυναμικού E και $\log[A]$. Αυτό επιτυγχάνεται με το ρυθμιστή ιοντικής ισχύος (Ion Strength Adjuster, ISA), ο οποίος είναι ένα πυκνό διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη. Έτσι, με προσθήκη ίδιας ποσότητας ρυθμιστή ιοντικής ισχύος σε όλα τα διαλύματα, αυξάνεται κατά πολύ

πρακτικά η ιοντική ισχύς τους και πρακτικά εξισώνεται γιατί εξαλείφονται τυχόν μικροδιαφορές στα αρχικά διαλύματα [91-93].

3.2. Πειραματική διαδικασία

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου γίνεται με το 9617BWNP Chloride Combination Electrode της εταιρείας ThermoScientific, που είναι ISE στερεάς κατάστασης στο οποίο το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ενδεικτικό ηλεκτρόδιο είναι συνδυασμένα σε ένα ηλεκτρόδιο. Το 9617BWNP Chloride Combination Electrode συνδέεται με το Orion Star A214 meter της ίδιας εταιρείας. Το διάλυμα πλήρωσης (filling solution) που χρησιμοποιείται για το ηλεκτρόδιο είναι κατάλληλο για μετρήσεις σε εύρος περιεκτικότητας 0,01-1 M και η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου γίνεται με διαλύματα χλωριούχου νατρίου 0,05M και 0,5 M. Σε κάθε διάλυμα προς μέτρηση προστίθεται ρυθμιστής ιοντικής ισχύος με αναλογία 2 ml ρυθμιστή ιοντικής ισχύος ανά 150 ml διαλύματος, σύμφωνα με το εγχειρίδιο χρήσης του οργάνου. Για την εξέταση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη λειτουργικότητα των νανοπαγίδων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Αρχικά, μετριέται η συγκέντρωση χλωρίου στο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου ορισμένης συγκέντρωσης που παρασκευάστηκε. Στη συνέχεια, διασπείρεται η ποσότητα των νανοπαγίδων στο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου υπό ανάδευση. Κάθε εξήντα λεπτά παραλαμβάνονται 8 ml διαλύματος, τα οποία φυγοκεντρώνται στις 18500 στροφές/ανά λεπτό και στη συνέχεια φιλτράρονται μέσω μεμβράνης με πόρους 0,2 μm. Στο υπερκείμενο υγρό προστίθεται ρυθμιστής ιοντικής ισχύος και στη συνέχεια μετρείται η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου. Γίνονται τρεις μετρήσεις στο χρονικό διάστημα των πρώτων τριών ωρών και μία μέτρηση στις είκοσι ώρες για να πιστοποιηθεί πως τα ιόντα χλωρίου δεν εκροφώνται και το υλικό παραμένει σε κατάσταση ισορροπίας.

3.3 Αξιολόγηση λειτουργικότητας νανοπαγίδων MgAl-NO₃ LDHs

Οι νανοπαγίδες MgAl-NO₃ LDHs όπως έχει αναφερθεί αποτελούνται από έναν πολυμερικό πυρήνα πολυστυρενίου και ένα κέλυφος από ανόργανα άλατα που αποτελούν τα LDHs. Δεδομένου ότι μόνο το ανόργανο κέλυφος και όχι ο πυρήνας έχει την ικανότητα να παγιδεύει ιόντα χλωρίου, η ποσότητα των MgAl-NO₃ LDHs που χρησιμοποιείται σε κάθε μέτρηση υπολογίζεται αφαιρώντας τη μάζα του πυρήνα. Με βάση τα δεδομένα που προέκυψαν από το διάγραμμα TGA, όπως παρουσιάζεται και στην παράγραφο 2.1.4, το ποσοστό των LDHs στις επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου MgAl-NO₃ LDHs είναι περίπου 37%. Με δεδομένο ότι η ελάχιστη επιθυμητή συγκέντρωση των LDHs είναι 0,2g/50ml διαλύματος, τα πειράματα θα πραγματοποιηθούν με ποσότητες 0,6gr του συντιθέμενου υλικού ανά 50ml διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

3.3.1. Επίδραση χρόνου επαφής στην παγίδευση ιόντων χλωρίου $MgAl-NO_3$ LDHs

Εξετάστηκε η αποδοτικότητα των $MgAl-NO_3$ LDHs ως προς το χρόνο επαφής τους με το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.1 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης χρόνου επαφής των $MgAl-NO_3$ LDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Θερμοκρασία	$30 \pm 1^\circ C$
Δόση $MgAl-NO_3$ LDHs	1,2 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,116 M
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη $MgAl-NO_3$ LDHs	$8 \pm 0,5$
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη $MgAl-NO_3$ LDHs	$9 \pm 0,5$

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl τις πρώτες τρεις ώρες και την εικοστή ώρα επαφής του με τα $MgAl-NO_3$ LDHs και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2):

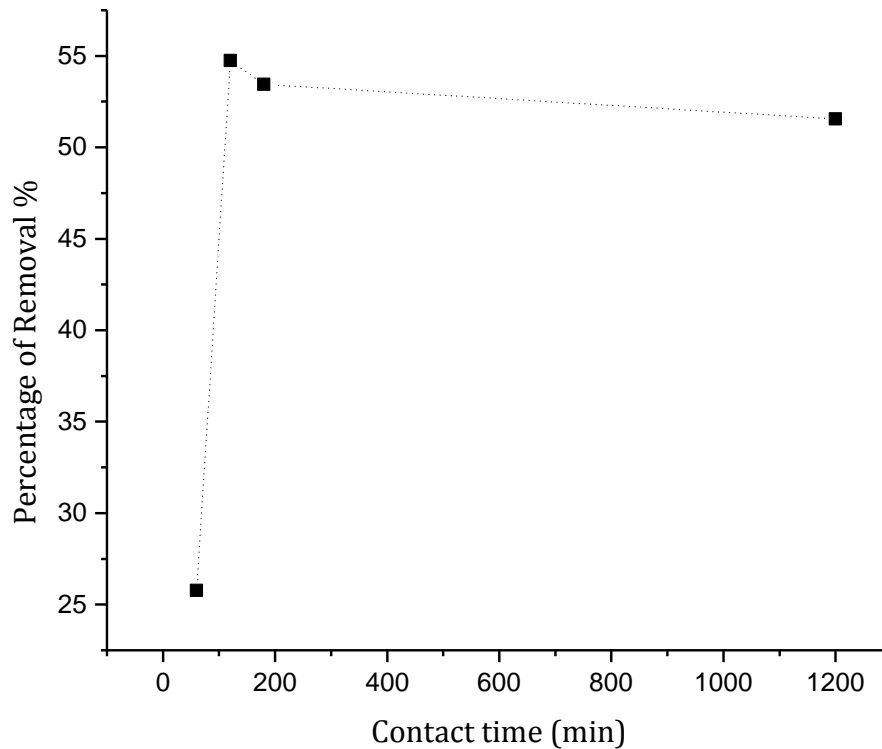
$$R\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100\% \quad (3.2),$$

όπου C_o και C_e είναι η αρχική και η συγκέντρωση ισορροπίας των ιόντων χλωρίου. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου είναι 54,74% στις 2 ώρες.

Πίνακας 3.2 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων ως προς το χρόνο επαφής με τα $MgAl-NO_3$ LDHs

Χρόνος (min)	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
60	0,0861	25,76
120	0,0525	54,74
180	0,0540	53,49
1200	0,0562	51,55

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.2 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου ως προς το χρόνο επαφής. Παρατηρείται πως η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξάνεται με το χρόνο μέχρι να σταθεροποιηθεί μετά τη δεύτερη ώρα, οπότε και θεωρείται πως έχει επέλθει ισορροπία. Επίσης, ακόμα και μετά την πάροδο 20 ωρών τα MgAl-NO₃ LDHs δεν έχουν απελευθερώσει τα ιόντα χλωρίου που έχουν παγιδεύσει, αλλά αντίθετα συνεχίζουν να τα συγκρατούν.



Εικόνα 3.2 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου ως προς το χρόνο επαφής με τα MgAl-NO₃ LDHs

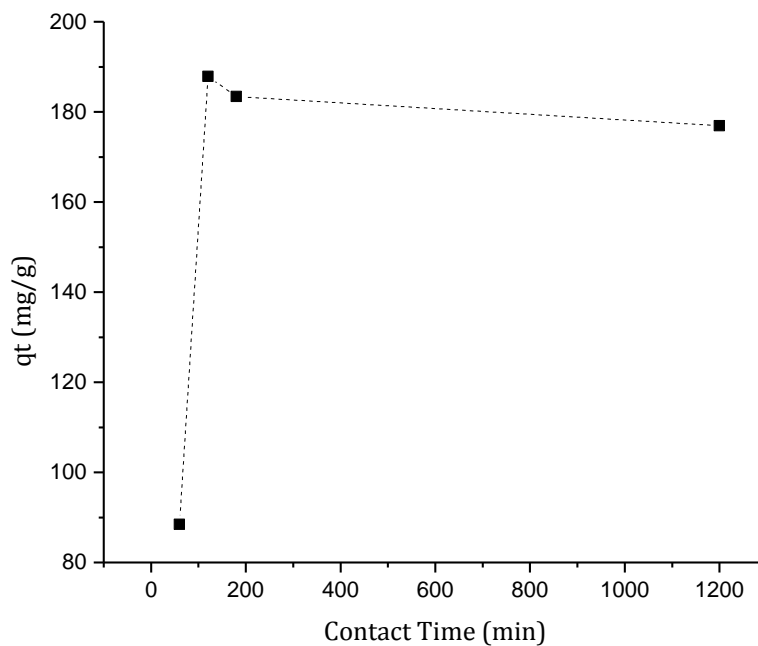
Επίσης, από τη σχέση (3.3):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V, \quad (3.3)$$

Όπου q_t είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε χρόνο t σε mg/g, C_0 και C_t είναι η αρχική και η συγκέντρωση σε χρόνο t της προς προσρόφηση ουσίας σε mg/L, V ο αρχικός όγκος του διαλύματος σε L και m σε g η μάζα του προσροφητικού υλικού, υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs σε χρόνο t . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.3 που ακολουθεί και η γραφική τους παράσταση σε συνάρτηση με το χρόνο στην εικόνα 3.3. Παρατηρείται αύξηση της ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου σε χρόνο t με την αύξηση του χρόνου μέχρι που πρακτικά σταθεροποιείται λόγω της αποκατάστασης της ισορροπίας [43, 49].

Πίνακας 3.3 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs σε χρόνο t

Χρόνος (min)	q _t (mg/g)
60	88,45
120	187,85
180	183,42
1200	176,91



Εικόνα 3.3 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs σε χρόνο t

Τέλος, από τη σχέση (3.4):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (3.4)$$

Όπου q_e είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε mg/g στην ισορροπία, C_0 και C_e είναι η αρχική και η συγκέντρωση ισορροπίας της προς προσρόφηση ουσίας σε mg/L, V ο αρχικός όγκος του διαλύματος σε L και m σε g η μάζα του προσροφητικού υλικού υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs που είναι ίση με 176,91 mg/g.

3.3.2. Επίδραση θερμοκρασίας στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα $MgAl-NO_3$ LDHs

Εξετάστηκε η συμπεριφορά των $MgAl-NO_3$ LDHs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 30°C, 50°C και 70°C. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.4 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της θερμοκρασίας των $MgAl-NO_3$ LDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Δόση $MgAl-NO_3$ LDHs	1,2 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,116 M
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη $MgAl-NO_3$ LDHs	$8 \pm 0,5$
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη $MgAl-NO_3$ LDHs	$9 \pm 0,5$

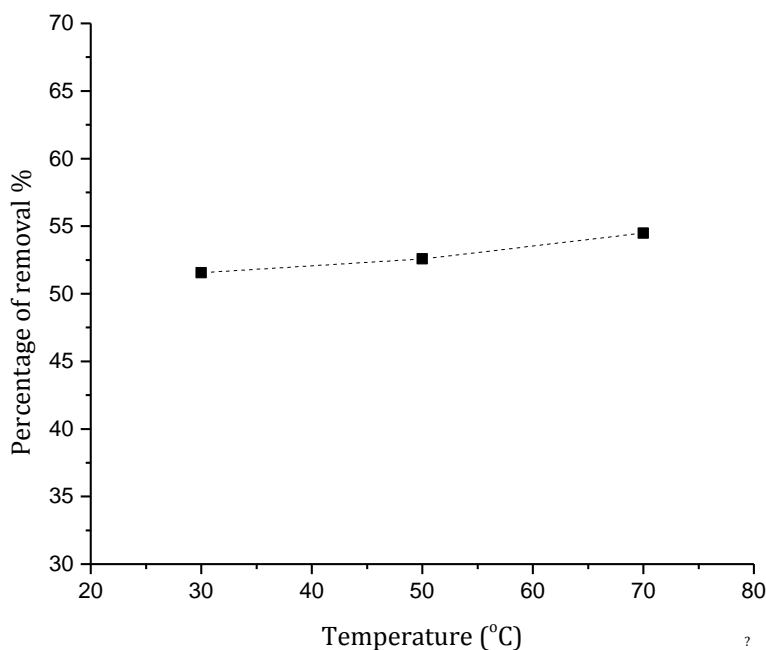
Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε θερμοκρασία στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου είναι 54,48% σε θερμοκρασία 70°C.

Πίνακας 3.5 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα $MgAl-NO_3$ LDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

Θερμοκρασία (°C)	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
30	0,0562	51,55
50	0,0550	52,59
70	0,0528	54,48

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.4 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου ως προς τις διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρατηρείται πως η επί τοις εκατό απομάκρυνση

αυξάνεται λίγο με τη θερμοκρασία με ιδανική θερμοκρασία τους 70°C, χωρίς όμως να παρατηρείται σημαντική αλλαγή [50, 51]. Επίσης, ακόμα και μετά την πάροδο 20 ωρών τα MgAl-NO₃ LDHs δεν έχουν απελευθερώσει τα ιόντα χλωρίου που έχουν παγιδεύσει σε καμία από τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

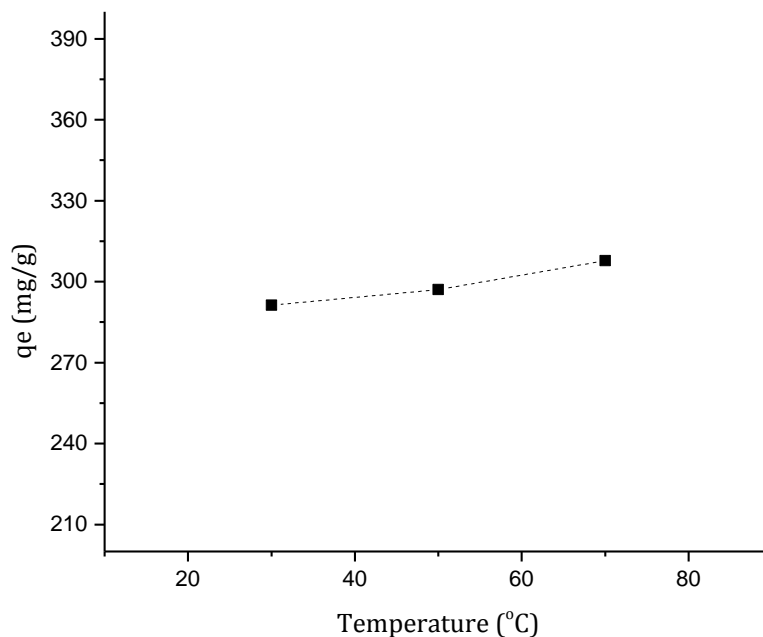


Εικόνα 3.4 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Ακόμα, από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-NO₃ LDHs στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Το q_e αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας με μέγιστη τιμή $q_e=186,97$ mg/g στους 70°C. Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.6 και στο γράφημα της εικόνας 3.5.

Πίνακας 3.6 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-NO₃ LDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

Θερμοκρασία (°C)	q_e (mg/g)
30	176,91
50	180,46
70	186,97



Εικόνα 3.5 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-NO₃ LDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

3.3.3. Επίδραση δόσης LDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-NO₃ LDHs

Για την εξέταση της επίδρασης της δόσης των MgAl-NO₃ LDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου πραγματοποιήθηκαν μελέτες με τρεις διαφορετικές φυσικές περιεκτικότητες: 1,2 g, 2,4 g και 3,6 g σε όγκο 100 ml. Οι πειραματικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.7 που ακολουθεί.

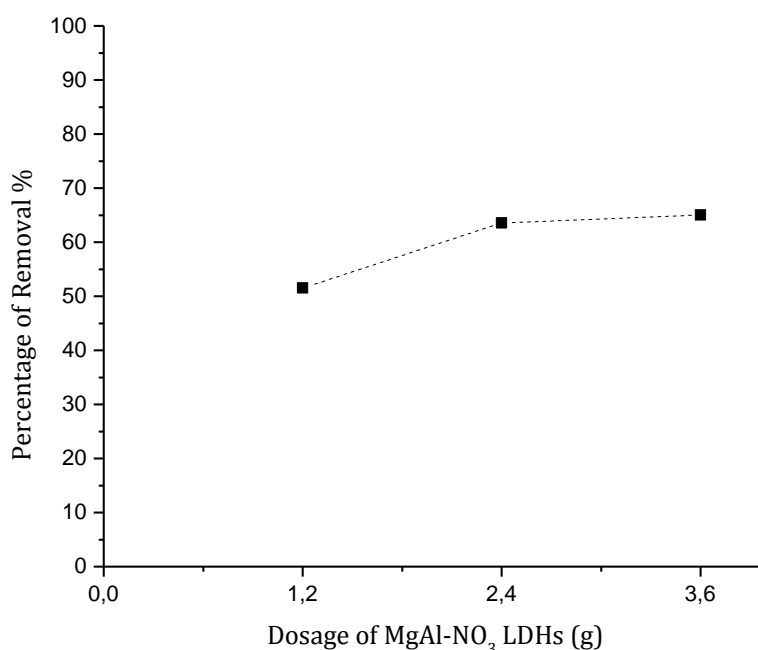
Πίνακας 3.7 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της δόσης των MgAl-NO₃ LDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,116 M στη δόση των 1,2 g/100ml 0,123 M στη δόση των 2,4 g/100 ml και 3,6 g/100 ml
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-NO ₃ LDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-NO ₃ LDHs	9 ± 0,5

Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε δόση στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου είναι 65,04 % σε δόση 3,6g. Να σημειωθεί πως και σε αυτή τη μελέτη μετά το πέρας των είκοσι ωρών τα MgAl-NO₃ LDHs συνεχίζουν να συγκρατούν τα ιόντα χλωρίου.

Πίνακας 3.8 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-NO₃ LDHs σε δόσεις 1,2 g/100 ml, 2,4 g/100 ml και 3,6 g /100 ml

Δόση MgAl-NO ₃ LDHs (g)	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
1,2	0,0562	51,55
2,4	0,0448	63,58
3,6	0,0430	65,04



Εικόνα 3.6 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου σε διαφορετικές δόσεις MgAl-NO₃ LDHs

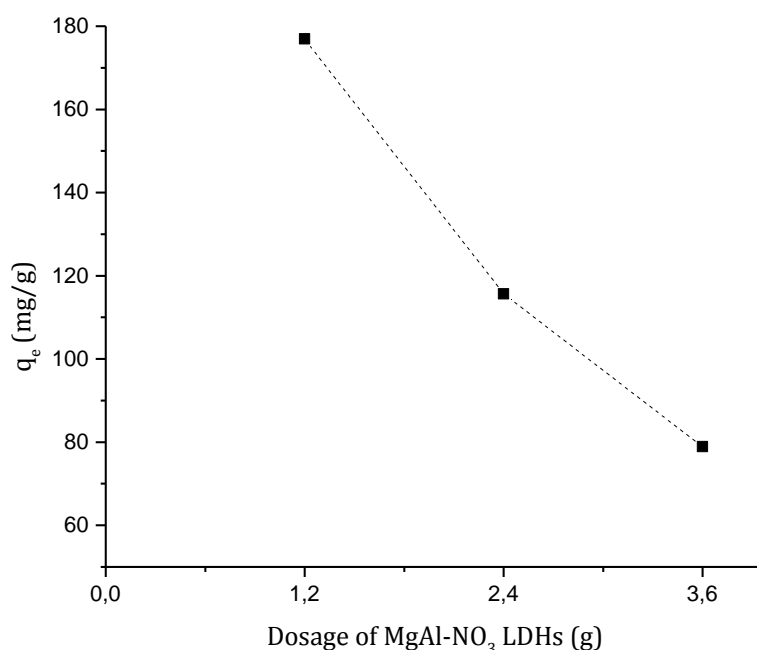
Στο παραπάνω διάγραμμα της εικόνας 3.6 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου στις διαφορετικές δόσεις MgAl-NO₃ LDHs. Όπως φαίνεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξάνεται κατά 12,03% όταν διπλασιάζεται η δόση και κατά 13,49% με τον τριπλασιασμό της αρχικής δόσης. Επομένως, με τον διπλασιασμό της αρχικής δόσης αυξάνεται το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στην αύξηση της

επιφανειακής περιοχής που επιτυγχάνεται και η οποία οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των ενεργών κέντρων [39, 43, 52, 86]. Περαιτέρω αύξηση της δόσης ωστόσο παρουσιάζει αμελητέα αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου. Μια πιθανή εξήγηση είναι η αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των ιόντων χλωρίου στο υδατικό διάλυμα και πάνω στα MgAl-NO₃ LDHs [94].

Από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία στις τρεις διαφορετικές δόσεις των MgAl-NO₃ LDHs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.9 και στο γράφημα της εικόνας 3.7.

Πίνακας 3.9 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε δόσεις 1,2 g, 2,4 g και 3,6 g των MgAl-NO₃ LDHs

Δόση MgAl-NO ₃ LDHs (g)	q _e (mg/g)
1,2	176,91
2,4	115,67
3,6	78,89



Εικόνα 3.7 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε δόσεις 1,2 g, 2,4 g και 3,6 g των MgAl-NO₃ LDHs

Από τα παραπάνω παρατηρείται πως η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου μειώνεται με την αύξηση της δόσης των MgAl-NO₃ LDHs, αφού η μεγαλύτερη τιμή είναι για δόση 1,2 g που ισούται

με 176,31mg/g, ενώ η μικρότερη τιμή για την τριπλάσια δόση και ισούται με 78,89 mg/g . Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται ενδεχομένως στο ότι ο ολικός αριθμός των διαθέσιμων ενεργών κέντρων προσρόφησης είναι μικρότερος, λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων ή αλληλοεπικάλυψης των ενεργών κέντρων. Επίσης, μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ο περιορισμός από τη συγκέντρωση του χλωρίου. Σε υψηλές δόσεις το ποσοστό του αρχικού αριθμού των moles του χλωρίου συγκριτικά με τα MgAl-NO₃ LDHs είναι μικρότερο και τα διαθέσιμα κέντρα δεν μπορούν να κορεστούν [86, 94].

3.3.4 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-NO₃ LDHs

Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-NO₃ LDHs εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις: 0,1 M και 0,25M. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.10.

Πίνακας 3.10 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος NaCl στα MgAl-NO₃ LDHs

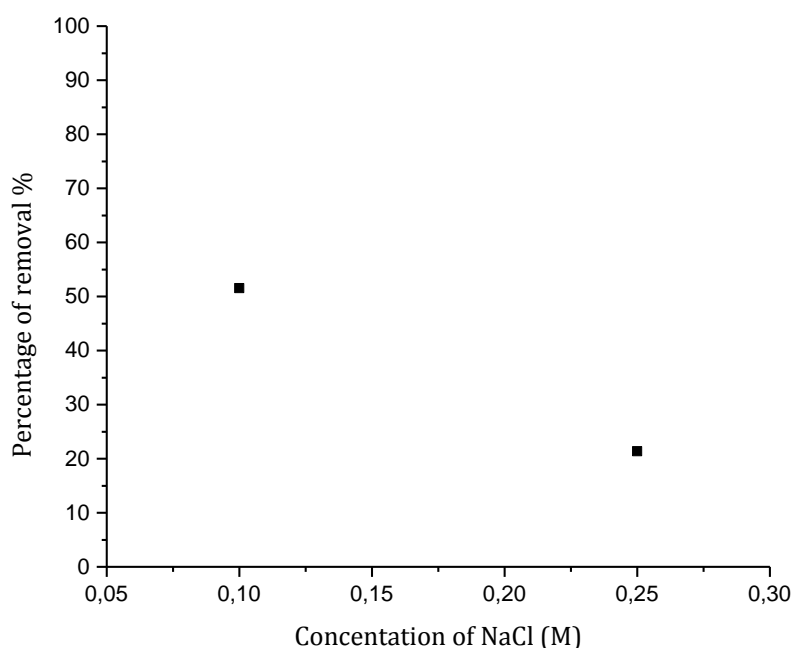
Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Δόση MgAl-NO₃ LDHs	1,2 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,116 M για θεωρητική αρχική συγκέντρωση 0,1 M 0,234 M για θεωρητική αρχική συγκέντρωση 0,25 M
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-NO₃ LDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-NO₃ LDHs	9 ± 0,5

Στον πίνακα 3.11 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε διαφορετική αρχική συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, από τη σχέση (3.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου παρουσιάζεται για αρχική συγκέντρωση 0,1 M και είναι 51,55%.

Πίνακας 3.11 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-NO₃ LDHs σε αρχικές συγκεντρώσεις 0,1 M και 0,25 M

Αρχική συγκέντρωση NaCl	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
0,10 M	0,0562	51,55
0,25 M	0,184	21,37

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.8 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου ως προς τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου. Παρατηρείται πως η επί τοις εκατό απομάκρυνση μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση ιόντων χλωρίου στη χαμηλότερη συγκέντρωση οφείλεται πιθανώς στη διαθεσιμότητα περισσότερων ενεργών κέντρων στα MgAl-NO₃ LDHs για μικρότερο αριθμό ιόντων [95, 96]. Ομοίως με τις προηγούμενες μετρήσεις μετά την πάροδο των είκοσι ωρών τα ιόντα χλωρίου συνεχίζουν να είναι παγιδευμένα.



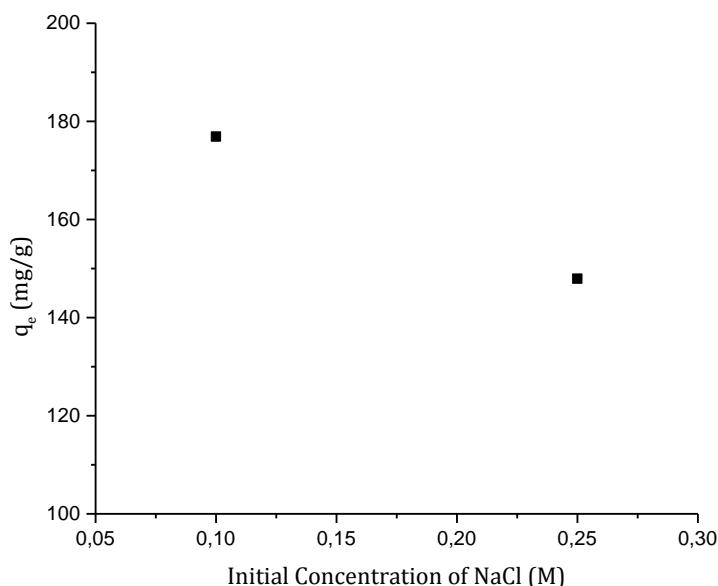
Εικόνα 3.8 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από MgAl-NO₃ LDHs σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl

Από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία στις δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατικών διαλυμάτων NaCl. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.12 και στο γράφημα της εικόνας 3.9. Παρατηρείται πως η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης,

αφού ενδεχομένως υπάρχει περιορισμένος αριθμός ενεργών κέντρων για μεγάλο αριθμό ιόντων χλωρίου [96].

Πίνακας 3.12 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία για αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl 0,1 M και 0,25 M στα MgAl-NO₃ LDHs

Αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	q _e (mg/g)
0,10 M	176,91
0,25 M	147,92



Εικόνα 3.9 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl 0,1 M και 0,25 M στα MgAl-NO₃ LDHs

3.3.5 Επίδραση pH υδατικού διαλύματος στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-NO₃ LDHs

Για την αξιολόγηση της επίδρασης του pH στην παγίδευση ιόντων χλωρίου από MgAl-NO₃ LDHs έγινε ρύθμιση του pH πριν την έναρξη της προσρόφησης. Επιλέχθηκαν σα ρυθμιστικά διαλύματα πυκνό νιτρικό οξύ και πυκνό καυστικό νάτριο προκειμένου με την προσθήκη τους, ο όγκος των διαλυμάτων να παραμένει πρακτικά αμετάβλητος. Μελετήθηκαν pH σε εύρος 2-12, με τις πειραματικές συνθήκες που φαίνονται στον πίνακα 3.13.

Πίνακας 3.13 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης pH υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου στα MgAl-NO₃ LDHs

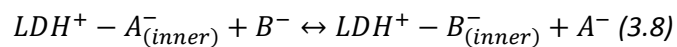
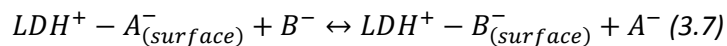
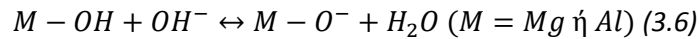
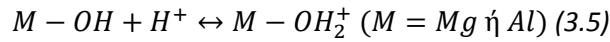
Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Δόση MgAl-NO ₃ LDHs	1,2 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,110 M για τα 2-5 pH 0,121 M για 6-12 pH
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-NO ₃ LDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-NO ₃ LDHs	10 ± 0,5

Στον πίνακα 3.14 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε τιμή του pH στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2).

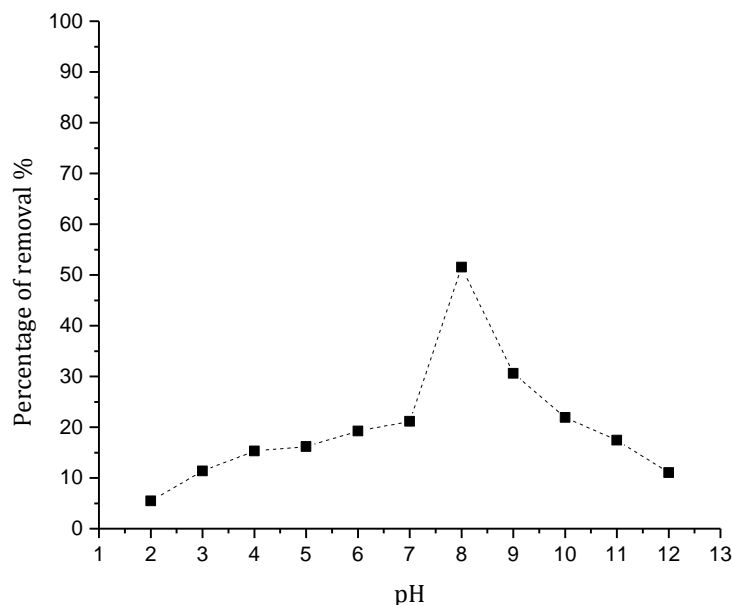
Πίνακας 3.14 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-NO₃ LDHs σε 2-12 pH

pH υδατικού διαλύματος	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
2	0,104	5,46
3	0,0975	11,36
4	0,0932	15,28
5	0,0922	16,18
6	0,0974	19,26
7	0,0956	21,16
8	0,0582	51,55
9	0,0847	30,58
10	0,0944	21,90
11	0,0999	17,44
12	0,105	11,02

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, η τιμή του pH παίζει σημαντικό ρόλο στο ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου, αφού μπορούν να συμβούν οι διεργασίες της πρωτονίωσης, αποπρωτονίωσης και ιοντοανταλλαγής, που φαίνονται στις σχέσεις (3.5), (3.6), (3.7) και (3.8) αντίστοιχα. Να σημειωθεί πως η αντίδραση της πρωτονίωσης κυριαρχεί όταν $pH < pH_{IEP}$, ενώ της αποπρωτονίωσης κυριαρχεί σε $pH > pH_{IEP}$ [97, 98].



Στα πολύ όξινα pH (2-3) το ποσοστό απομάκρυνσης των χλωριόντων είναι εξαιρετικά χαμηλό λόγω διαλυτοποίησης των LDHs, αλλά και πρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων. Όσο ανεβαίνει η τιμή του pH (3-6), αυξάνεται η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου, με τα πιο υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης να εμφανίζονται σε pH 7-10 με μέγιστη τιμή σε pH 8 που είναι 51,55%. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της παγίδευσης ανιόντων λόγω της ύπαρξης ανταγωνιστικών ανιόντων OH^- τα οποία είναι προτιμητέα στο μεσόστρωμα των LDHs συγκριτικά με τα Cl^- [39, 43, 51, 99]. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση συναρτήσει των διαφορετικών τιμών pH παρουσιάζεται γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 3.10.

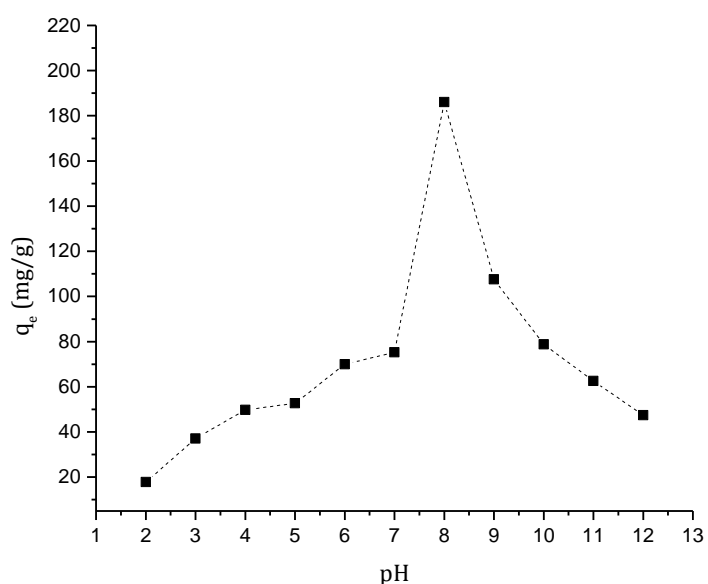


Εικόνα 3.10 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs σε διαφορετικές τιμές pH

Από τη σχέση (3.4), όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.15, υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία. Η μέγιστη τιμή της ικανότητας πρόσληψης στην ισορροπία είναι $q_e=186,05$ mg/g σε pH 8. Ακόμα, στα πολύ όξινα και πολύ βασικά pH, η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου είναι πολύ μικρή λόγω των όσων αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο γράφημα της εικόνας 3.11.

Πίνακας 3.15 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-NO₃ LDHs σε 2-12 pH

pH	q_e (mg/g)
2	17,78
3	37,03
4	49,77
5	52,73
6	69,92
7	75,28
8	186,05
9	107,54
10	78,80
11	62,51
12	47,4



Εικόνα 3.11 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-NO₃ LDHs σε 2-12 pH

3.4 Αξιολόγηση Νανοπαγίδων MgAl-CO₃ LDHs μετά από θερμική επεξεργασία

3.4.1 Επίδραση θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας στα MgAl-CO₃ LDHs

Δεδομένου ότι η προσροφητική ικανότητα των εν λόγω υλικών εξαρτάται άμεσα από την αποτελεσματική απομάκρυνση των ανθρακικών ανιόντων, λήφθηκε υπόψη το γράφημα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) όπου φαίνεται ότι τα ανθρακικά ανιόντα απομακρύνονται σε θερμοκρασία 280–580°C. Συνεπώς επιλέχθηκαν προς σύγκριση δύο θερμοκρασίες για τη θερμική επεξεργασία του υλικού, στους 450°C και στους 500°C για τρεις ώρες, σε συνάρτηση και με όσα βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πείραμα προσρόφησης έως ότου επέλθει η ισορροπία, του οποίου τα αποτελέσματα αναλύονται.

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.16 η απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου στους 500°C είναι μεγαλύτερη από αυτή στους 450°C κατά 9,45%. Επομένως, το σύνολο των MgAl-CO₃ LDHs επεξεργάστηκε θερμικά στους 500°C για τρεις ώρες.

Πίνακας 3.16 % απομάκρυνση χλωριόντων ως προς τη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας στα MgAl-CO₃ LDHs

Θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας	Επί τις εκατό απομάκρυνση χλωριόντων
450 °C	35,42
500 °C	44,87

3.4.2 Επίδραση χρόνου επαφής στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs

Εξετάστηκε η συμπεριφορά των MgAl-CO₃ CLDHs ως προς το χρόνο επαφής τους με το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.17 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.17 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης χρόνου επαφής των MgAl-CO₃ CLDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Δόση MgAl-CO ₃ CLDHs	0,4 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M

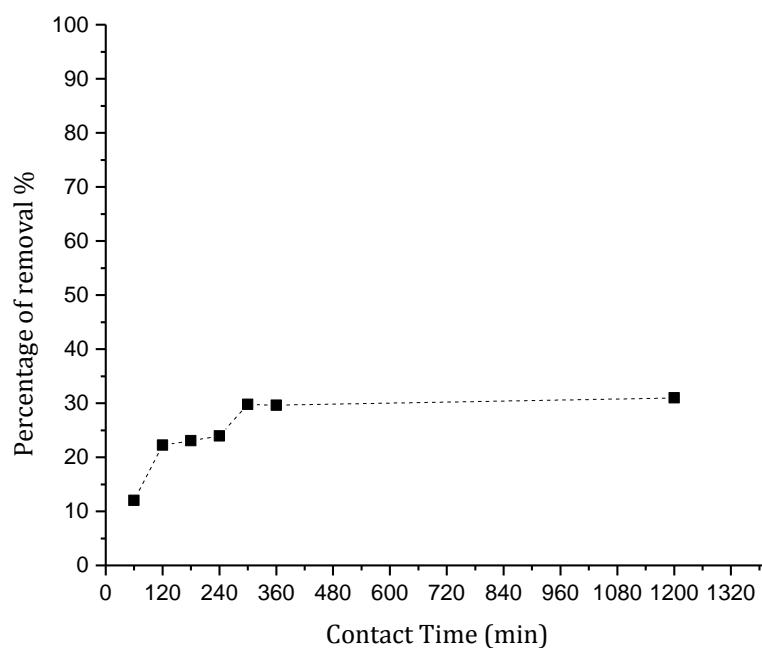
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,125 M
ρΗ υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	8 ± 0,5
ρΗ υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	11 ± 0,5

Στον πίνακα 3.18 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl τις πρώτες έξι ώρες και την εικοστή ώρα επαφής του με τα MgAl-CO₃ CLDHs και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου από τη σχέση (3.2).

Πίνακας 3.18 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων ως προς το χρόνο επαφής με τα MgAl-CO₃ CLDHs

Χρόνος (min)	Τελική συγκέντρωση NaCl (M)	% Απομάκρυνση ιόντων χλωρίου
60	0,11	12
120	0,0972	22,24
180	0,0962	23,04
240	0,0951	23,92
300	0,0878	29,76
360	0,088	29,6
1200	0,0863	30,96

Στο γράφημα της εικόνας 3.12 παρουσιάζεται η επί τις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου συναρτήσει του χρόνου επαφής με τα MgAl-CO₃ CLDHs. Η επί τις εκατό απομάκρυνση αυξάνεται με τη αύξηση του χρόνου επαφής μέχρι την πέμπτη ώρα που πρακτικά σταθεροποιείται. Μετά το πέρας των 20 ωρών τα MgAl-CO₃ CLDHs συνεχίζουν να συγκρατούν τα ιόντα χλωρίου που έχουν παγιδεύσει.

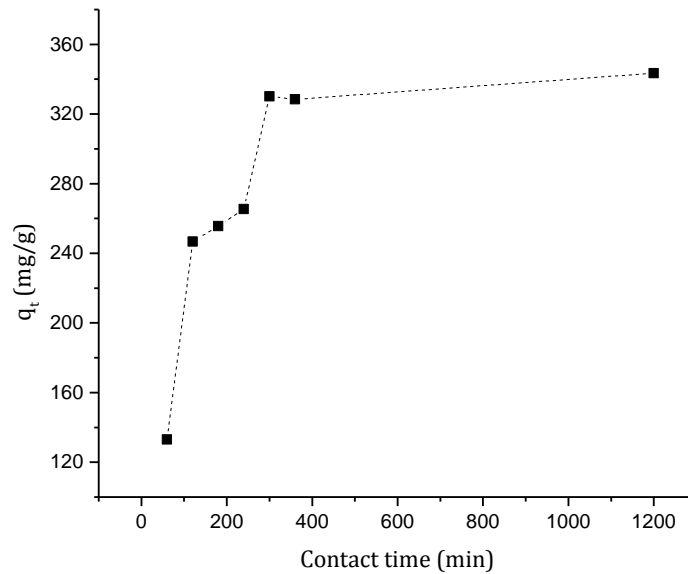


Εικόνα 3.12 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου ως προς το χρόνο επαφής με τα MgAl-CO₃ CLDHs

Από τη σχέση (3.3) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε χρόνο t . Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3.19 και το γράφημα 3.13 η ικανότητα πρόσληψης των ιόντων χλωρίου παρουσιάζει αύξηση με το χρόνο μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας που επέρχεται την πέμπτη ώρα.

Πίνακας 3.19 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε χρόνο t

Χρόνος (min)	q_t (mg/g)
60	133,125
120	246,725
180	255,6
240	265,37
300	330,15
360	328,38
1200	343,46



Εικόνα 3.13 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε χρόνο t

Από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs που είναι ίση με 343,43 mg/g.

3.4.3. Επίδραση θερμοκρασίας στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs

Ομοίως με τα MgAl-NO₃ LDHs και τα MgAl-CO₃ CLDHs εξετάστηκαν ως προς την παγίδευση ιόντων χλωρίου σε θερμοκρασίες 30°C, 50°C και 70°C. Οι συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της μέτρησης παρουσιάζονται στον πίνακα 3.20 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.20 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της θερμοκρασίας των MgAl-CO₃ CLDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Δόση MgAl-CO ₃ CLDHs	0,4 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,121 M για 30°C 0,114 M για 50°C και 70°C
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	11 ± 0,5

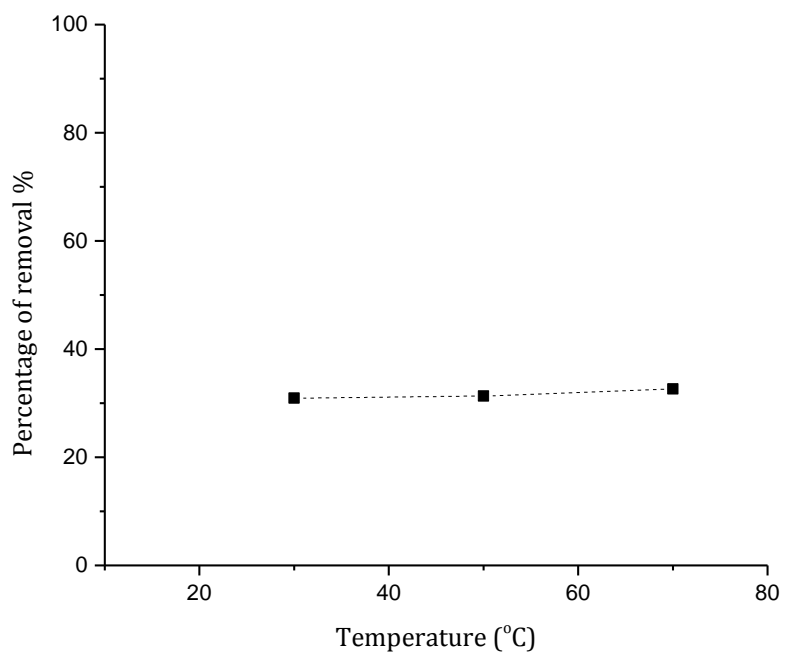
Στον πίνακα 3.21 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε θερμοκρασία στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου είναι σε θερμοκρασία 70°C και είναι 32,63%.

Πίνακας 3.21 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

Θερμοκρασία (°C)	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
30	0,0863	30,92
50	0,0783	31,33
70	0,0768	32,63

Στο διάγραμμα της εικόνας 3.14 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου ως προς τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξάνεται λίγο με τη θερμοκρασία με ιδανική θερμοκρασία τους 70°C, χωρίς όμως να παρατηρείται σημαντική αλλαγή [50, 51]. Ακόμα και μετά την πάροδο 20 ωρών τα MgAl-CO₃ CLDHs δεν παρουσιάζουν εκρόφηση των ιόντων χλωρίου σε καμία από τις θερμοκρασίες.

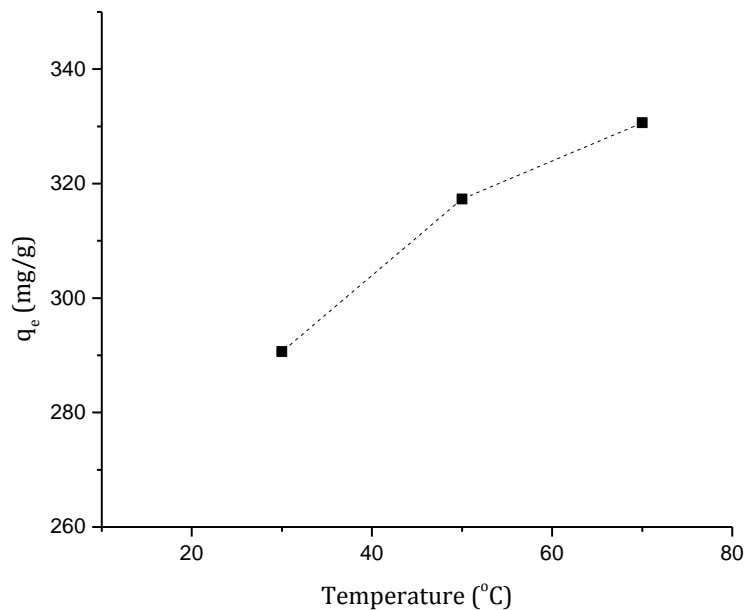
Από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία. Το q_e αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας με μέγιστη τιμή $q_e=330,62$ mg/g στους 70°C . Τα παραπάνω παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 3.22 και στο γράφημα της εικόνας 3.15.



Εικόνα 3.14 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

Πίνακας 3.22 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

Θερμοκρασία (°C)	q _e (mg/g)
30	308,40
50	317,28
70	330,32



Εικόνα 3.15 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C

3.4.4. Επίδραση δόσης LDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs

Για τη μελέτη της επίδρασης της δόσης των MgAl-CO₃ CLDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου δοκιμάστηκαν τρεις δόσεις: 0,4 g, 0,8 g και 1,2 g σε όγκο 100 ml με συνθήκες που φαίνονται στον πίνακα 3.23 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.23 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της δόσης των MgAl-CO₃ CLDHs σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου

Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,125 M
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	11 ± 0,5

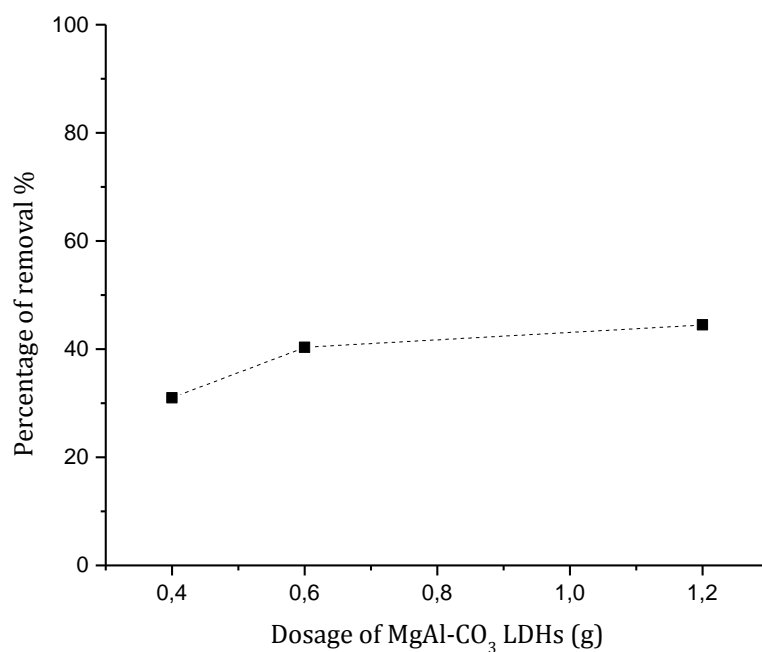
Η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl στις τρεις διαφορετικές δόσεις που εξετάστηκαν και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου όπως υπολογίζεται από τη σχέση (3.2) παρουσιάζεται στον πίνακα 3.24 το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης των χλωριόντων είναι 44,48% στη μεγαλύτερη δόση των 1,2g/100 ml υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου.

Πίνακας 3.24 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε δόσεις 0,4 g/100 ml, 0,8 g/100 ml και 1,2 g /100 ml

Δόση MgAl-CO₃ CLDHs (g)	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
0,4	0,0863	30,96
0,8	0,0746	40,32
1,2	0,0694	44,48

Στο γράφημα της εικόνας 3.16 φαίνεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου στις διαφορετικές δόσεις. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση αυξάνεται κατά 9,36% με το διπλασιασμό της δόσης και κατά 13,52% με τον τριπλασιασμό της. Συμπεραίνεται επομένως πως αύξηση της δόσης οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου λόγω αύξησης της επιφανειακής περιοχής και κατά συνέπεια αύξηση του αριθμού των ενεργών κέντρων προσρόφησης [39, 43, 52, 86].

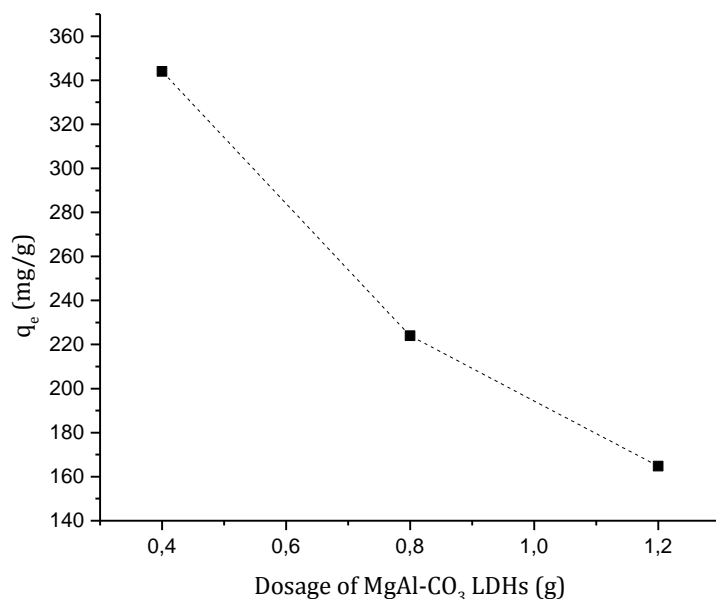
Από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία στις τρεις διαφορετικές δόσεις των MgAl-CO₃ CLDHs. Όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εκτενώς στον πίνακα 3.25 και το γράφημα της εικόνας 3.17 η ικανότητα πρόσληψης των χλωριόντων μειώνεται με την αύξηση της δόσης, όπως και στα MgAl-NO₃ LDHs, λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων ή ανικανότητας των διαθέσιμων κέντρων να κορεστούν, όπως έχει αναλυθεί και στην παράγραφο 3.3.3 [86, 94].



Εικόνα 3.16 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs σε δόσεις 0,4 g/100 ml, 0,8 g/100 ml και 1,2 g /100 ml

Πίνακας 3.25 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε δόσεις 0,4 g, 0,8 g και 1,2 g των MgAl-CO₃ CLDHs

Δόση MgAl-CO ₃ CLDHs (g)	q _e (mg/g)
0,4	343,95
0,8	223,97
1,2	164,72



Εικόνα 3.17 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε δόσεις 0,4 g, 0,8 g και 1,2 g των MgAl-CO₃ CLDHs

3.4.5 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs

Για την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs εξετάστηκαν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις 0,1M και 0,25M με συνθήκες που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.26.

Πίνακας 3.26 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος NaCl στα MgAl-CO₃ CLDHs

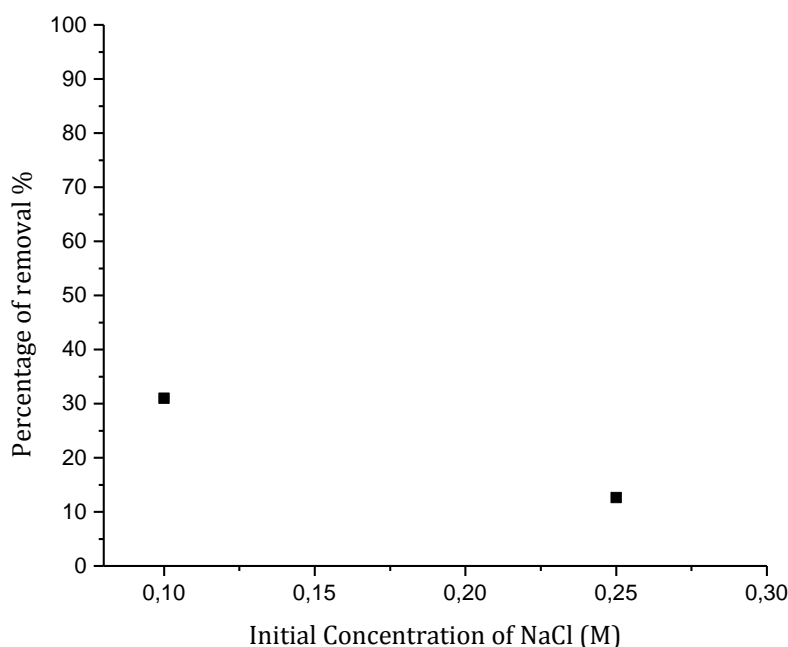
Θερμοκρασία	30 ± 1°C
Δόση MgAl-NO ₃ LDHs	0,4 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,125 M για θεωρητική αρχική συγκέντρωση 0,1 M 0,245 M για θεωρητική αρχική συγκέντρωση 0,25 M
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	8 ± 0,5
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη MgAl-CO ₃ CLDHs	11 ± 0,5

Στον πίνακα 3.27 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε διαφορετική αρχική συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου σύμφωνα τη σχέση (3.2). Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου παρουσιάζεται για αρχική συγκέντρωση 0,1 M και είναι 30,96%.

Πίνακας 3.27 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-CO₃ LDHs σε αρχικές συγκεντρώσεις 0,1 M και 0,25 M

Αρχική συγκέντρωση NaCl	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
0,10 M	0,0863	30,96
0,25 M	0,214	12,65

Στο γράφημα της εικόνας 3.18 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου για τις δύο διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου. Η επί τοις εκατό απομάκρυνση μειώνεται αισθητά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης λόγω διαθεσιμότητας περισσότερων ενεργών κέντρων για μικρότερο αριθμό ιόντων, όπως παρατηρήθηκε και στην ανάλογη μελέτη των MgAl-NO₃ LDHs [95, 96]. Μετά την πάροδο των είκοσι ωρών τα ιόντα χλωρίου συνεχίζουν να είναι παγιδευμένα.

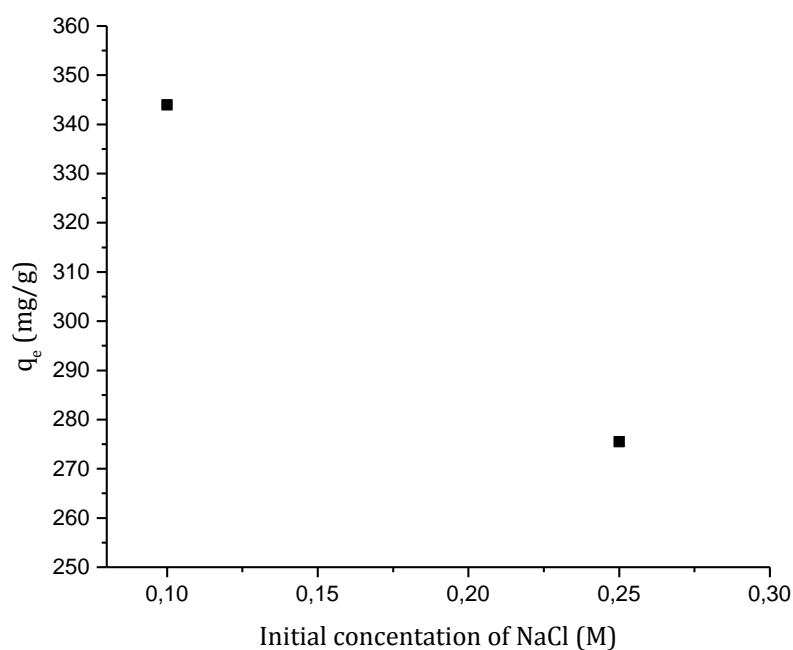


Εικόνα 3.18 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από MgAl-CO₃ CLDHs σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl

Από τις τιμές της ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία, όπως αυτές υπολογίζονται από τη σχέση (3.4), παρατηρείται μείωση της ικανότητας πρόσληψης με αύξηση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου λόγω του περιορισμένου αριθμού ενεργών κέντρων για μεγάλο αριθμό ιόντων χλωρίου [96]. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.28 και την εικόνα 3.19.

Πίνακας 3.28 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία για αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl 0,1 M και 0,25 M στα MgAl-CO₃ CLDHs

Αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	q_e (mg/g)
0,10 M	343,95
0,25 M	275,51



Εικόνα 3.19 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία σε αρχικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl 0,1 M και 0,25 M στα MgAl-CO₃ CLDHs

3.4.6 Επίδραση pH υδατικού διαλύματος στην παγίδευση ιόντων χλωρίου στα $MgAl-CO_3$ CLDHs

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH του υδατικού διαλύματος στην παγίδευση ιόντων χλωρίου έγινε ρύθμιση του pH, πριν την έναρξη της διαδικασίας της προσρόφησης, με πυκνά διαλύματα νιτρικού οξέος και καυστικού νατρίου. Τα διαλύματα επιλέχθηκε να είναι πυκνά προκειμένου να μην επηρεάζεται ο συνολικός όγκος του διαλύματος. Εξετάστηκαν τιμές pH σε εύρος τιμών 2-12, με τις πειραματικές συνθήκες που φαίνονται στον πίνακα 3.29.

Πίνακας 3.29 Πειραματικές συνθήκες μελέτης επίδρασης pH υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου στα $MgAl-CO_3$ CLDHs

Θερμοκρασία	$30 \pm 1^\circ C$
Δόση $MgAl-CO_3$ CLDHs	0,4 g
Όγκος διαλύματος	100 ml
Αρχική θεωρητική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,1 M
Αρχική πειραματική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος NaCl	0,122 M για τα 2-5 pH 0,115 για 6,7,9 pH 0,125 για 8 pH 0,118 για 10-12 pH
pH υδατικού διαλύματος NaCl πριν την προσθήκη $MgAl-CO_3$ CLDHs	$8 \pm 0,5$
pH υδατικού διαλύματος NaCl μετά την προσθήκη $MgAl-CO_3$ CLDHs	$11 \pm 0,5$

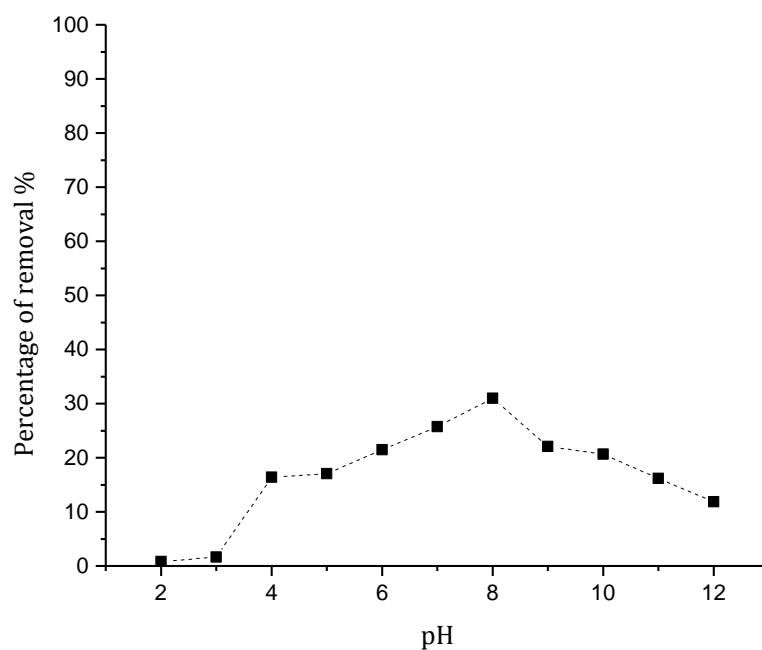
Στον πίνακα 3.30 παρουσιάζεται η τελική συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος NaCl σε κάθε τιμή του pH στην ισορροπία και η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ανιόντων χλωρίου, όπως προσδιορίζεται από τη σχέση (3.2).

Πίνακας 3.30 Τελικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος NaCl και % απομάκρυνση χλωριόντων από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε 2-12 pH.

ρΗ υδατικού διαλύματος	Τελική Συγκέντρωση NaCl (M)	% απομάκρυνση χλωριόντων
2	0,121	0,819672
3	0,120	1,639344
4	0,0958	16,39344
5	0,0968	17,05
6	0,0973	21,47826
7	0,0854	25,73913
8	0,0863	30,96
9	0,0897	22,08696
10	0,0936	20,67797
11	0,0989	16,18644
12	0,104	11,86441

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτουν αποτελέσματα ανάλογα με αυτά των MgAl-NO₃ LDHs στην παράγραφο 3.3.5. Αναλυτικά, παρατηρείται πως σε πολύ χαμηλά pH (2-3) το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου είναι αμελητέο λόγω διαλυτοποίησης των LDHs, αλλά και πρωτονίωσης των χλωριόντων σε πολύ όξινο pH. Όσο ανεβαίνει η τιμή του pH (3-5), αυξάνεται η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου. Τα πιο μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάζονται σε 6-9 pH, ενώ η μέγιστη τιμή σε 8 pH που είναι 30,96%. Ωστόσο, η αύξηση του pH σε τιμή μεγαλύτερη από 9 οδηγεί σε μειωμένο ποσοστό παγίδευσης ανιόντων χλωρίου, λόγω της ύπαρξης των ανιόντων OH⁻ που λειτουργούν ανταγωνιστικά και καταλαμβάνουν θέσεις στο μεσόστρωμα των LDHs [49, 51, 100]. Τα παραπάνω παριστάνονται γραφικά στο διάγραμμα της εικόνας 3.20, όπου παρουσιάζεται η επί τοις εκατό απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου ως προς τις τιμές του pH.

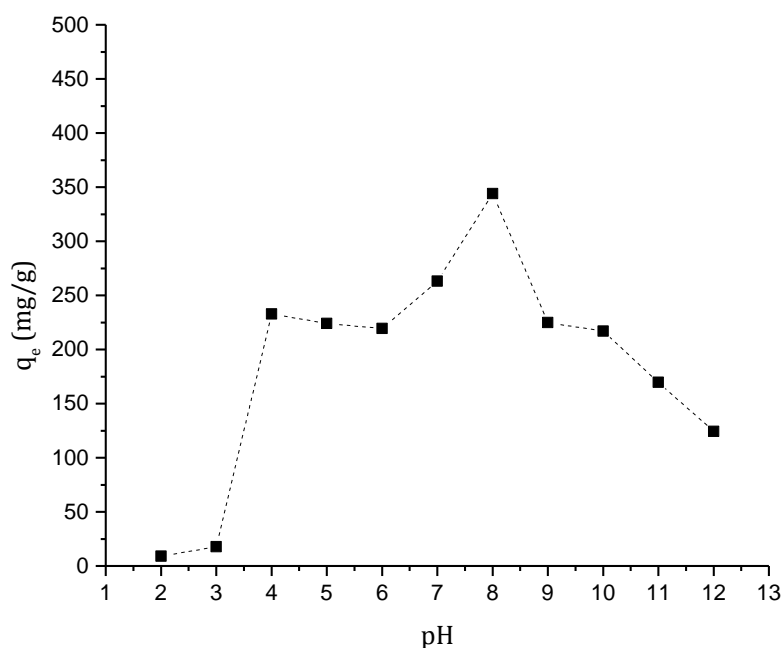
Επίσης, από τη σχέση (3.4) υπολογίζεται η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.31 και στο γράφημα της εικόνας 3.21. Το q_e έχει μέγιστη τιμή για 8 pH ίση με $q_e=342,95$ mg/g, ενώ στα πολύ όξινα και πολύ βασικά pH η ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου είναι μικρή.



Εικόνα 3.20 Γράφημα % απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε διαφορετικές τιμές pH

Πίνακας 3.31 Ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε 2-12 pH

pH	q _e (mg/g)
2	8,89
3	17,76
4	232,85
5	223,97
6	219,52
7	263,07
8	343,95
9	224,85
10	216,86
11	169,75
12	124,43

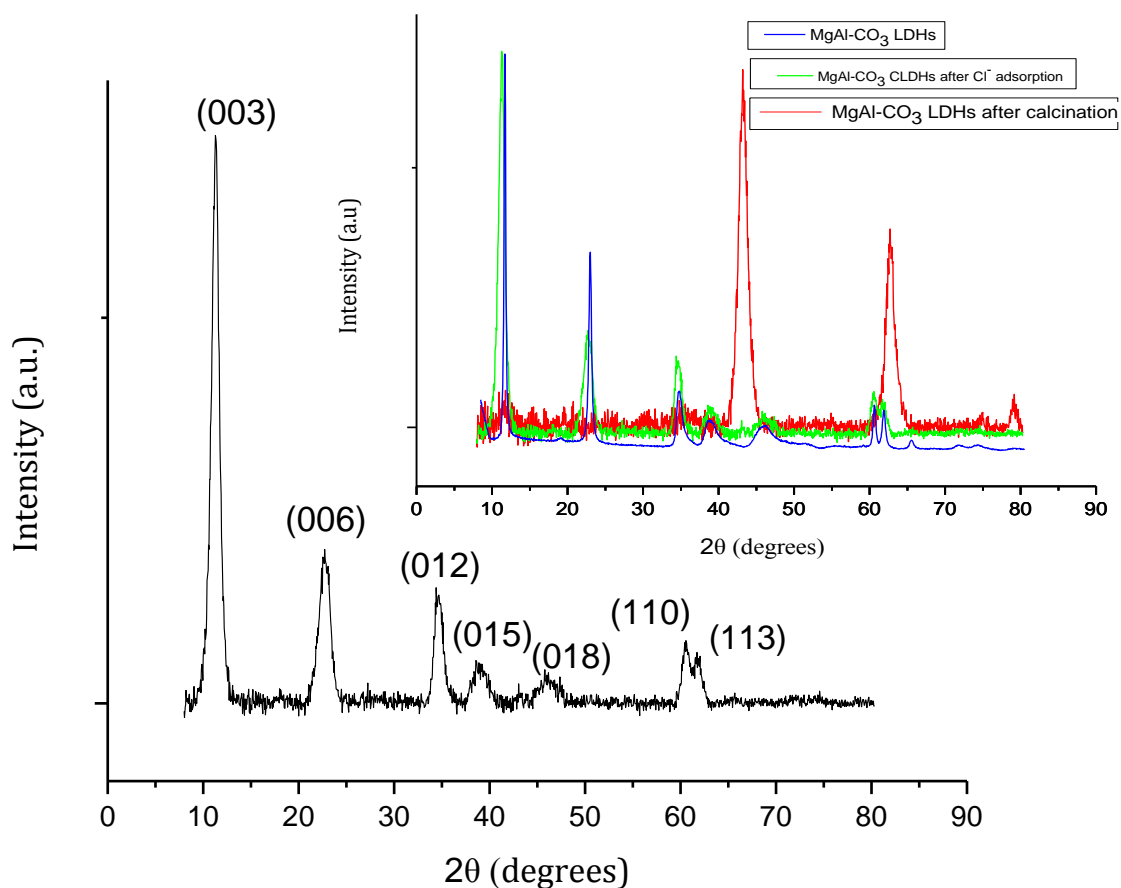


Εικόνα 3.21 Γράφημα ικανότητας πρόσληψης ιόντων χλωρίου στην ισορροπία από τα MgAl-CO₃ CLDHs σε 2-12 pH

3.4.7 Περίθλαση ακτίνων X στα MgAl-CO₃ CLDHs μετά την προσρόφηση

Για να επιβεβαιωθεί πως τα MgAl-CO₃ CLDHs ανασχηματίζονται μετά την επαφή τους με το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου και παγιδεύουν ιόντα χλωρίου μέσω του φαινομένου μνήμης έγινε χαρακτηρισμός μέσω της μεθόδου περίθλασης με ακτίνες X. Από το διάγραμμα στην εικόνα 3.22 από την ανάλυση XRD εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές για τα φυλλόμορφα υλικά, επομένως έχει επιτευχθεί ο μετασχηματισμός. Συγκεκριμένα οι κορυφές στα επίπεδα (003) και (006) είναι οξείες και συμμετρικές και στα επίπεδα (015) και (018) ασύμμετρες και πεπλατυσμένες. Η παρουσία των δύο τελευταίων κορυφών σε συνδυασμό με την κορυφή στο επίπεδο (012) υποδηλώνει τη δομή 3R₁ του υλικού μετά την προσρόφηση [47, 67, 82]. Στο εσωτερικό του γραφήματος της εικόνας 3.22 παρουσιάζονται συγκριτικά οι αναλύσεις XRD των MgAl-CO₃ LDHs πριν την προσρόφηση, μετά τη θερμική επεξεργασία και μετά την προσρόφηση των ιόντων χλωρίου με διαφορετικά χρώματα. Είναι ευδιάκριτη η επανεμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του αρχικού υλικού, πριν τη θερμική επεξεργασία του, γεγονός που επιβεβαιώνει την προσρόφηση μέσω του φαινομένου μετασχηματισμού. Από το νόμο του Bragg με βάση τη σχέση (2.1) υπολογίζονται οι τιμές των αποστάσεων των επιπέδων d, όπως φαίνονται στον πίνακα 3.32. Οι παράμετροι a και c της μοναδιαίας κυψελίδας για LDHs με 3R₁ συμμετρία στο εξαγωνικό σύστημα υπολογίζονται από τις σχέσεις (2.2) και (2.3), το μέσο μέγεθος L του κρυσταλλίτη στη διεύθυνση c

από τη σχέση του Scherrer (2.4), ο αριθμός των στρωμάτων ανά κρυσταλλίτη από την σχέση (2.5) και το ύψος h του μεσοστρώματος από τη σχέση (2.6). Τα παραπάνω φαίνονται στον πίνακα 3.33.



Εικόνα 3.22 Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X MgAl-CO₃ CLDHs μετά την προσρόφηση και στο εσωτερικό συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X MgAl-CO₃ LDHs πριν την προσρόφηση, μετά τη θερμική επεξεργασία και μετά την προσρόφηση των ιόντων χλωρίου

Πίνακας 3.32 Απόσταση και προσδιορισμός κρυσταλλογραφικών επιπέδων για τα MgAl-CO₃ CLDHs μετά την προσρόφηση

$2\theta^\circ$	$d(\text{\AA})$	Κρυσταλλογραφικό επίπεδο
11,24	7,84	003
24,71	3,59	006
34,41	2,60	012
38,81	2,31	015
46,20	1,96	018

60,56	1,52	110
61,73	1,50	113

Πίνακας 3.33 Δομικά χαρακτηριστικά για τα MgAl-CO₃ CLDHs μετά την προσρόφηση

Δομικά χαρακτηριστικά MgAl-CO ₃ CLDHs μετά την προσρόφηση ιόντων χλωρίου		Τιμές
Παράμετρος a μοναδιαίας κυψελίδας		3,04 Å
Παράμετρος c μοναδιαίας κυψελίδας		23,52 Å
Μέσο μέγεθος L κρυσταλλίτη		67,95 Å
Αριθμός στρωμάτων κρυσταλλίτη		≅ 8 – 9 στρώματα/ κρυσταλλίτη
Ύψος h μεσοστρώματος		3,07 Å

Παρατηρείται πως τα MgAl-CO₃ CLDHs μετά την προσρόφηση έχουν διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά από τα MgAl-CO₃ LDHs. Λαμβάνοντας υπόψη το μικρό μέγεθος της ιοντικής ακτίνας των Cl⁻ και τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου του συγκριτικά με το ανθρακικό ιόν, γίνεται αντιληπτό ότι για την εξισορρόπηση του θετικού φορτίου των φυλλόμορφων υδροξειδίων των μετάλλων μαγνησίου και αλουμινίου, είναι απαραίτητο να εισχωρήσουν στην περιοχή του μεσοστρώματος περισσότερα σε αριθμό ανιόντα χλωρίου από ότι ανθρακικά ιόντα. Επίσης, η υψηλή πυκνότητα φορτίου των ανθρακικών και η μεγάλη του χημική συγγένεια με τα φύλλα, τα κρατούν σε μικρή απόσταση, διότι τα ανθρακικά ιόντα φιλοξενούνται σε θέση παράλληλη προς τα φύλλα. Επίσης, δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο, τα χλωριόντα να προσροφώνται με τη μορφή ClO₄⁻ ανιόν με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από αυτή του ανθρακικού ιόντος. Όλα αυτά συνηγορούν με την αύξηση της υπολογιζόμενης απόστασης c' της μοναδιαίας κυψελίδας, από 22,59 σε 23,52 Å. Συνεπώς, μέσω των ενδείξεων αυτών, μπορούμε να ισχυριστούμε την προσρόφηση των ιόντων χλωρίου στο εσωτερικό του μεσοστρώματος και τον επερχόμενο ανασχηματισμό των LDHs με την παράλληλη εισχώρηση μορίων νερού [24, 39].

3.5 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης νανοπαγίδων

Ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων, δηλαδή η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°), η μεταβολή της εντροπίας (ΔS°) και της ενθαλπίας (ΔH°) είναι σημαντικά εργαλεία για

το χαρακτηρισμό της διεργασίας και την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τον μηχανισμό που τη διέπει. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3.11)$$

Όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin και K_d ο συντελεστής κατανομής που υπολογίζεται από τη σχέση (3.12) [86]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (3.12)$$

3.5.1 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης MgAl-NO₃ LDHs

Για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων χρησιμοποιούνται η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία q_e (mg/g) και η συγκέντρωση στην ισορροπία c_e (mg/L) που φαίνονται στον πίνακα 3.6 του κεφαλαίου. Από τη σχέση (3.11) υπολογίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°) για θερμοκρασίες 30°C, 50°C και 70°C. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.32 οι τιμές αυτές είναι αρνητικές για κάθε θερμοκρασία, που υποδηλώνει την αυθόρμητη φύση της προσρόφησης των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs. Επίσης, από την κλίση και την τομή της εξίσωση Van't Hoff (3.9), προκύπτουν τα ΔH° και ΔS° αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.23. Παρατηρείται πως $\Delta H^\circ > 0$, επομένως η διεργασία είναι ενδόθερμη και $\Delta S^\circ > 0$ που αποτελεί ένδειξη αυξημένης αταξίας στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού κατά τη διεργασία της προσρόφησης [52, 86, 101].

Πίνακας 3.34 Θερμοδυναμικές παράμετροι πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-NO₃ LDHs

Θερμοκρασία (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
303	-2,886		
323	-3,189	2,529	17,809
343	-3,604		

3.5.2 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων προσρόφησης MgAl-CO₃ CLDHs

Η ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία q_e (mg/g) και η συγκέντρωση στην ισορροπία c_e (mg/L) που χρησιμοποιήθηκαν για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς βρίσκονται στον πίνακα 3.22 του

κεφαλαίου 3. Από τη σχέση (3.11) υπολογίζεται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργεια Gibbs (ΔG) για θερμοκρασίες 30°C, 50°C και 70°C. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 3.33, οι αρνητικές τιμές της ενέργειας Gibbs για κάθε θερμοκρασία, δηλώνουν πως η διεργασία προσρόφησης είναι *αυθόρμητη*. Ακόμα, όπως και στην προηγούμενη παράγραφο από την κλίση και την τομή της εξίσωση Van't Hoff (3.9), προκύπτουν οι μεταβολές ενθαλπίας και εντροπίας, ΔH° και ΔS° αντίστοιχα. Από τις υπολογιζόμενες θετικές τιμές της ενθαλπίας εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs είναι μία *ενδόθερμη* διεργασία. Αντίστοιχα, από τις υπολογιζόμενες θετικές τιμές της εντροπίας, δηλώνεται ότι η αταξία στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού κατά τη διεργασία της προσρόφησης είναι αυξημένη[52, 86, 101].

Πίνακας 3.35 Θερμοδυναμικές παράμετροι πρόσληψης ιόντων χλωρίου από τα MgAl-CO₃ CLDHs

Θερμοκρασία (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
303,15	-3,478		
323,15	-3,762	1,648	16,844
343,15	-4,157		

3.6 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης νανοπαγίδων

Τα μοντέλα εξισώσεων ψευδοπρώτης, ψευδοδεύτερης τάξης και ενδοσωματιδιακής διάχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή των κινητικών της προσρόφησης ιόντων από LDHs. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν και τα τρία αυτά μοντέλα για την περιγραφή της προσρόφησης χλωριόντων από τα MgAl-NO₃ LDHs και τα MgAl-CO₃ CLDHs. Η επίλυση των γραμμικών μορφών των εξισώσεων έγινε με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και κατά συνέπεια υπολογίζεται ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 , αλλά και οι τιμές των παραμέτρων τους. Από τις τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από τα πειράματα κινητικής και την εφαρμογή των μοντέλων προκύπτουν πληροφορίες για το μηχανισμό της διεργασίας της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση.

Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδοπρώτης τάξης είναι:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.13),$$

όπου q_e η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου στην ισορροπία σε (mg/g), q_t η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου σε χρόνο t σε (mg/g), t ο χρόνος επαφής των LDHs με τα ιόντα χλωρίου σε (min) και k_1 η σταθερά ισορροπίας της ψευδοπρώτης τάξης κινητικής σε (1/min). Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής $y=ax+b$, με $a=-k_1$ και $b=\ln q_e$. Για την επίλυση

αυτής της εξίσωσης είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας όπως αυτή έχει προσδιοριστεί πειραματικά. Στην περίπτωση που τιμές q_t ξεπερνούν την τιμή q_e , η επίλυση της εξίσωσης καθίσταται αδύνατη.

Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδοδεύτερης τάξης είναι:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.14),$$

όπου q_e η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου στην ισορροπία σε (mg/g), q_t η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου σε χρόνο t σε (mg/g), t ο χρόνος επαφής των LDHs με τα ιόντα χλωρίου σε (min) και k_2 η σταθερά ισορροπίας της ψευδοδεύτερης τάξης κινητικής σε ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής $y=ax+b$ με $a=1/q_e$ και $b=1/(k_2 q_e^2)$.

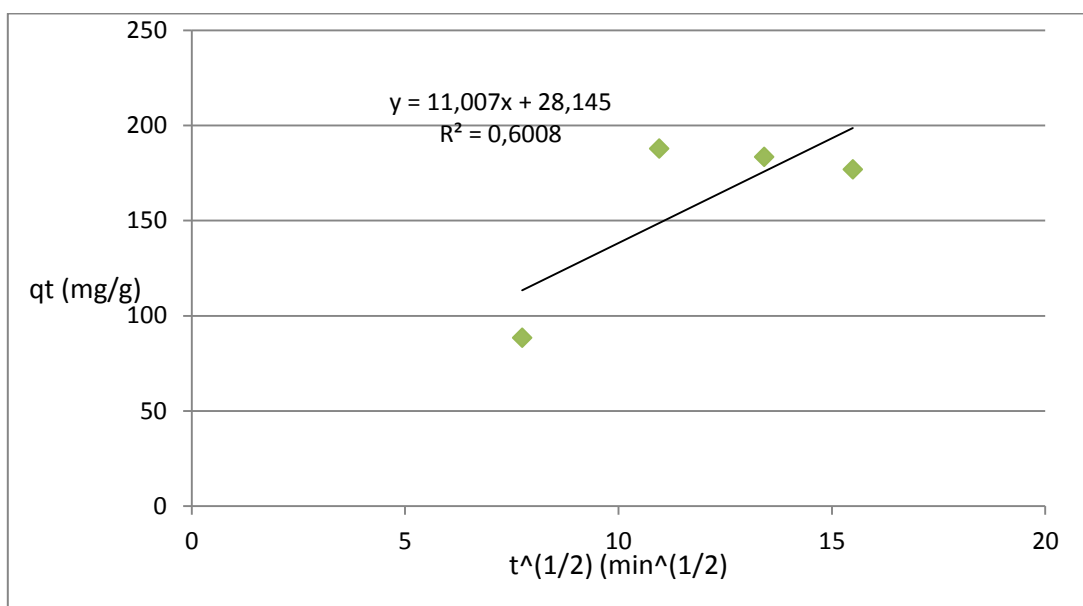
Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την κινητική του ενδοσωματιδιακού μοντέλου διάχυσης είναι:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3.15)$$

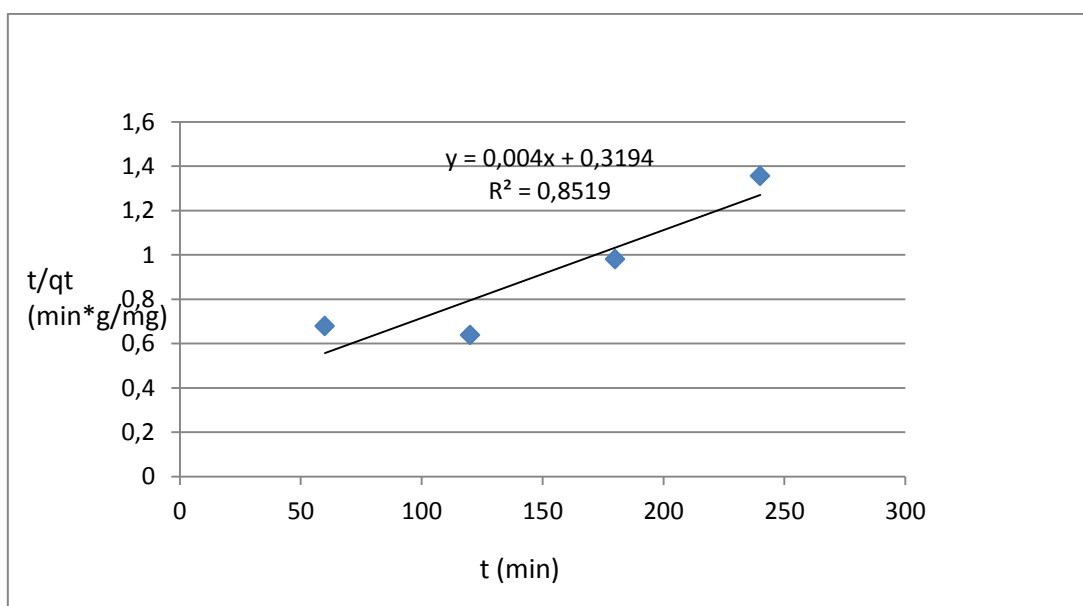
όπου q_e η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου στην ισορροπία σε (mg/g), q_t η ικανότητα προσρόφησης των LDHs στα ιόντα χλωρίου σε χρόνο t σε (mg/g), t ο χρόνος επαφής των LDHs με τα ιόντα χλωρίου σε (min) και k_p η σταθερά ισορροπίας του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης και C η τομή της εξίσωσης. Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής $y=ax^{1/2}+b$ με $a=k_p$ και $b=C$ [20, 81, 101, 102].

3.6.1 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης MgAl-NO₃ LDHs

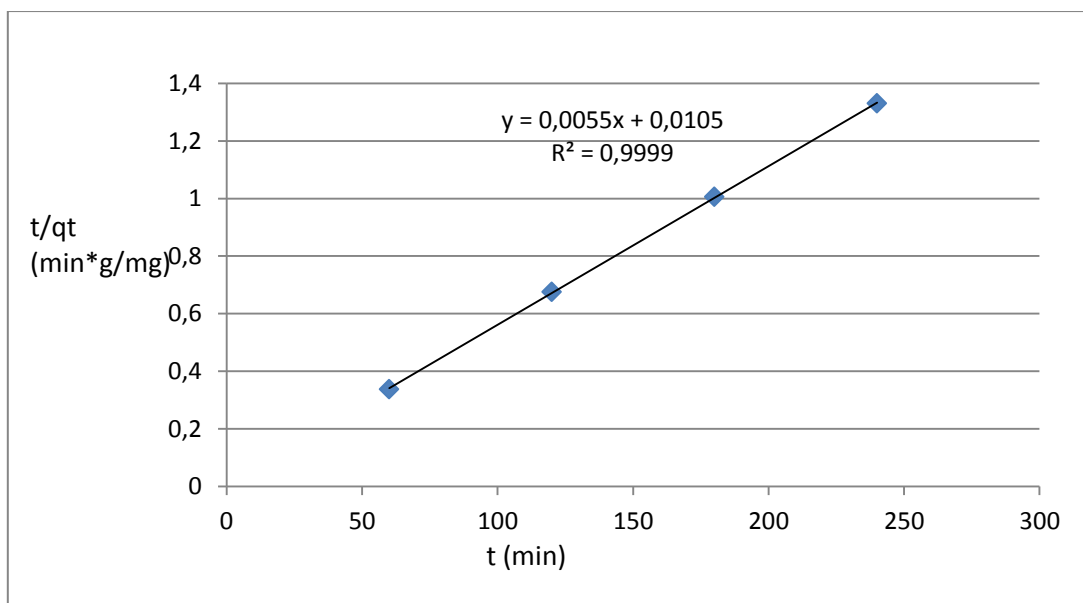
Στα MgAl-NO₃ LDHs δεν εφαρμόστηκε το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, γιατί υπήρχαν τιμές του q_t που ξεπερνούσαν την τιμή q_e . Από τα δύο άλλα μοντέλα που εξετάστηκαν, της ψευδοδεύτερης τάξης και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, αυτό της ψευδοδεύτερης τάξης έχει τα καλύτερα αποτελέσματα αφού η τιμή του συντελεστή R^2 έχει τη μεγαλύτερη τιμή. Επομένως, μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την προσρόφηση ιόντων χλωρίου στα MgAl-NO₃ LDHs. Στις εικόνες 3.23 και 3.24, 3.25 και 3.26 των γραφημάτων που ακολουθούν παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα και στον πίνακα 3.36 οι συντελεστές των κινητικών εξισώσεων αντίδρασης που έχουν υπολογιστεί για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης.



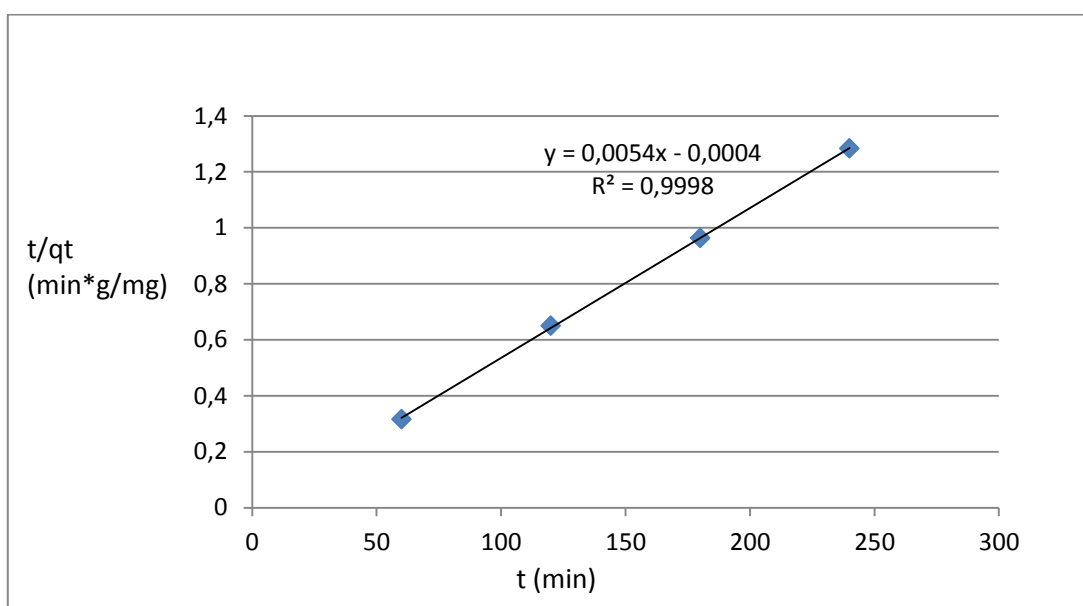
Εικόνα 3.23 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-NO₃ LDHs στο μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης για T=30°C



Εικόνα 3.24 προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-NO₃ LDHs στο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για T=30°C



Εικόνα 3.25 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-NO₃ LDHs στο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για T=50°C



Εικόνα 3.26 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-NO₃ LDHs στο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για T=70°C

Πίνακας 3.36 Παράμετροι ψευδοδεύτερης τάξης των MgAl-NO₃ LDHs

Θερμοκρασία	R ²	A	B	q _e (mg/g)	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)
30°C	0,8519	0,004	0,3194	250	0,0005
50°C	0,9999	0,0055	0,0105	181,81	0,0029
70°C	0,9998	0,0054	0,0004	185,19	0,073

Παρατηρείται πως η θεωρητική ικανότητα προσρόφησης στην ισορροπία στις θερμοκρασίες 50°C και 70°C είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές που είναι $q_e = 180,46$ (mg/g) και $q_e = 186,97$ (mg/g) αντίστοιχα. Στη θερμοκρασία 30°C δεν είναι τόσο ικανοποιητική λόγω της μικρότερης τιμής του R^2 .

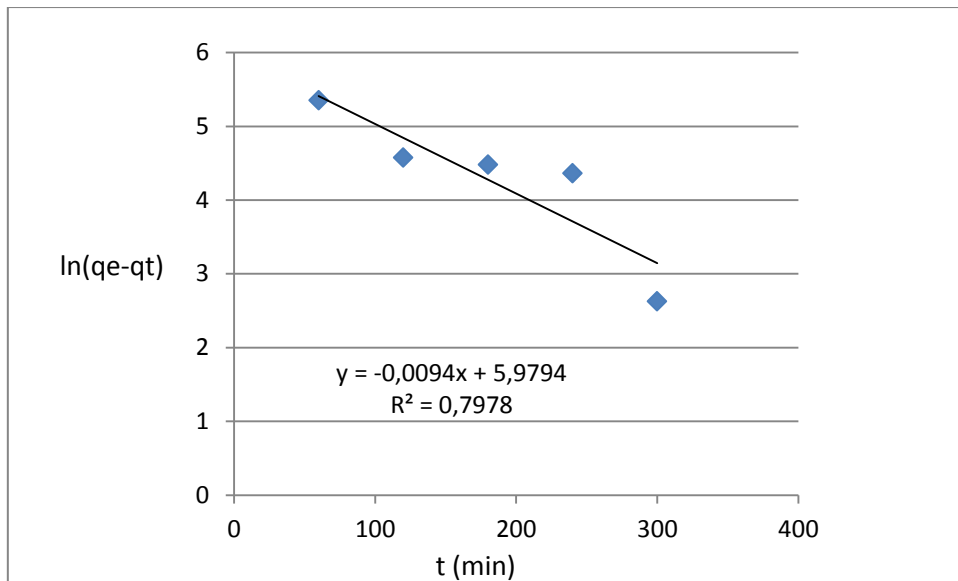
Από το γράφημα της εξίσωσης Arrhenius χρησιμοποιώντας τα κινητικά δεδομένα του πίνακα 3.36 μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Η κλίση της εξίσωσης είναι $-(E_a/R)$, επομένως σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius που δίνεται από τη σχέση (3.16):

$$k_2 = Ae^{-(E_a/RT)}$$

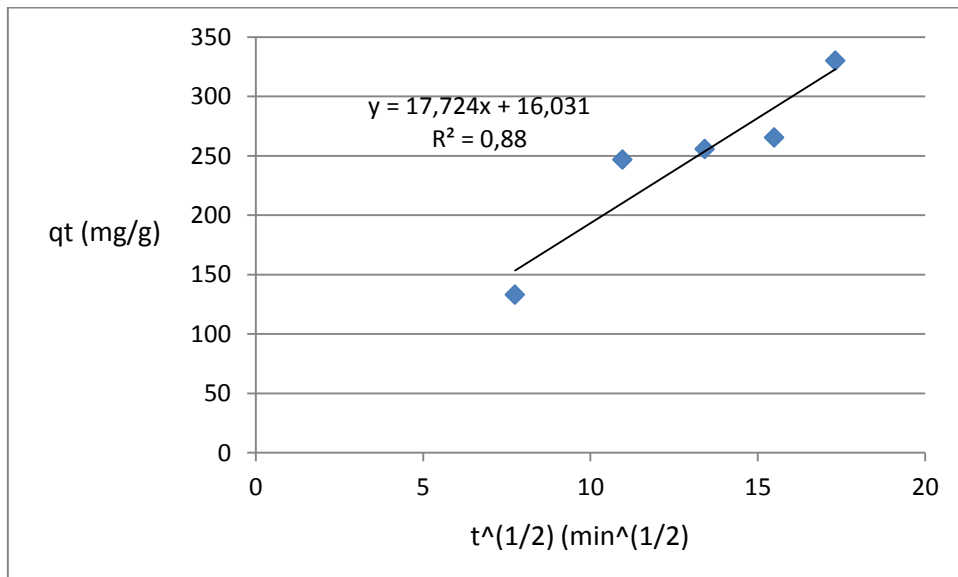
μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Είναι $E_a = 53,755$ kJ/mol. Επειδή η τιμή είναι μεγαλύτερη από 40 kJ/mol η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική και όχι φυσική που κυμαίνεται μεταξύ 20-40 kJ/mol [20, 81, 101, 102].

3.6.2 Κινητικά Μοντέλα προσρόφησης MgAl-CO₃ CLDHs

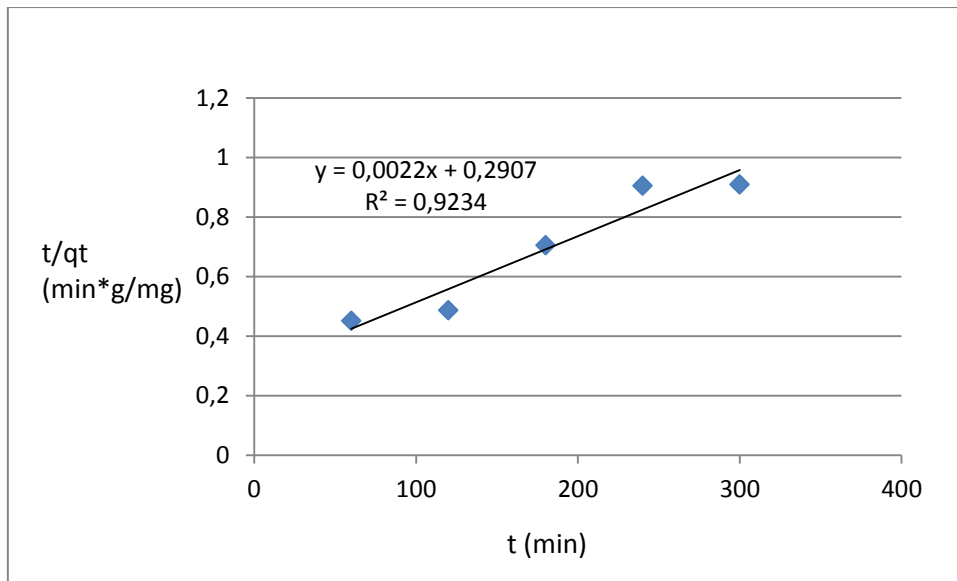
Στα MgAl-CO₃ LDHs εφαρμόστηκαν και τα τρία μοντέλα κινητικής. Τα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν από το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή συντελεστή R^2 και κρίνεται καταλληλότερο για την περιγραφή της προσρόφησης ιόντων χλωρίου στα MgAl-CO₃ CLDHs. Στις εικόνες 3.27 και 3.28 των γραφημάτων παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Παρατηρείται η χαμηλότερη τιμή του R^2 και στα δύο μοντέλα, που τα κρίνουν ακατάλληλα για την περιγραφή της πειραματικής διεργασίας. Στις εικόνες 3.29, 3.30 και 3.31 παρουσιάζεται η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης σε θερμοκρασία 30°C, 50°C και 70°C αντίστοιχα και στον πίνακα 3.37 οι συντελεστές των κινητικών εξισώσεων αντίδρασης που έχουν υπολογιστεί για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης στα MgAl-CO₃ CLDHs.



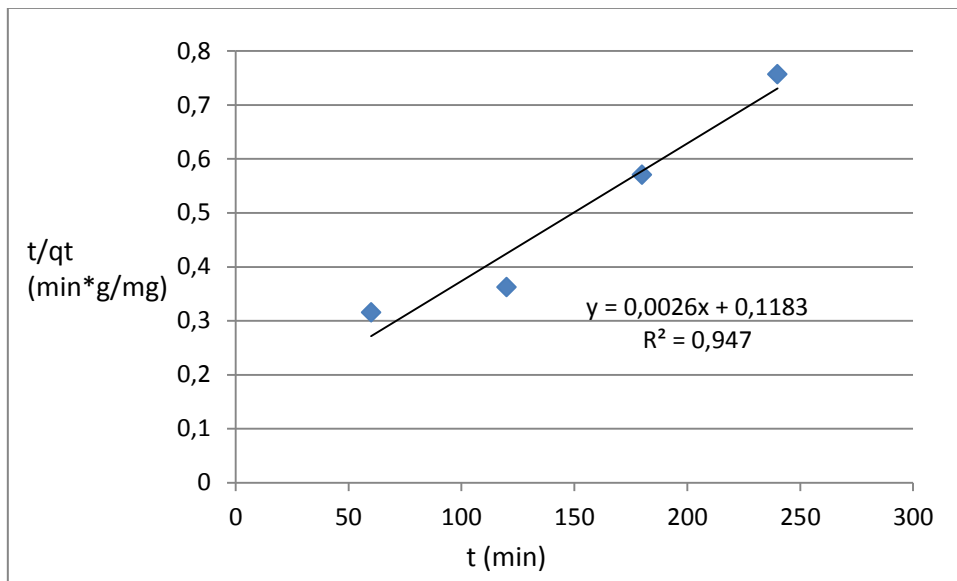
Εικόνα 3.27 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-CO_3 CLDHs στο μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για $T=30^\circ\text{C}$



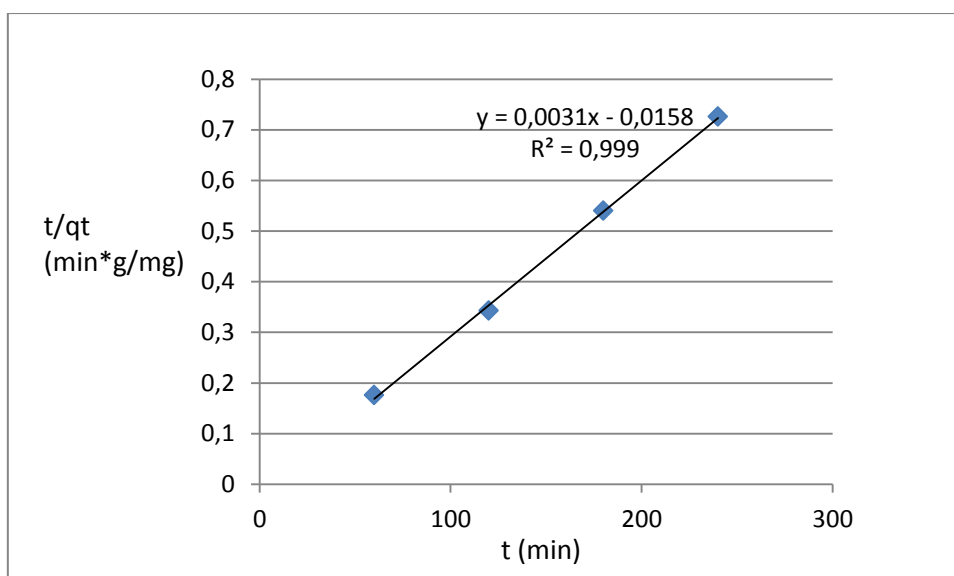
Εικόνα 3.28 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-CO_3 CLDHs στο μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης για $T=30^\circ\text{C}$



Εικόνα 3.29 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-CO₃ CLDHs στο μοντέλο ψευδεύτερης τάξης για T=30°C



Εικόνα 3.30 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-CO₃ CLDHs στο μοντέλο ψευδεύτερης τάξης για T=50°C



Εικόνα 3.31 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων των MgAl-CO₃ CLDHs στο μοντέλο ψευδεύτερης τάξης για T=70°C

Πίνακας 3.37 Παράμετροι ψευδοδεύτερης τάξης των MgAl-CO₃ CLDHs

Θερμοκρασία	R ²	A	B	q _e (mg/g)	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)
30°C	0,9234	0,0022	0,2907	343,99	0,000048
50°C	0,9470	0,0026	0,1183	384,62	0,00007
70°C	0,9990	0,0031	0,0158	322,58	0,0006

Παρατηρείται πως στη θερμοκρασία των 70°C η ικανότητα προσρόφησης έχει πολύ καλή ταύτιση με την πειραματική τιμή που είναι 330,61 (mg/g).

Τέλος, από την εξίσωση Arrhenious (3.16) υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης. χρησιμοποιώντας τα κινητικά δεδομένα του πίνακα 3.37. Είναι E_a= 106,966 kJ/mol κι επομένως πρόκειται για χημική προσρόφηση, αφού η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεταξύ 40-800kJ/mol, όπως συμβαίνει στη χημική προσρόφηση [20, 81, 101, 102].

4. Συμπεράσματα- Μελλοντικοί στόχοι

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν νανοπαγίδες με αντιδιαβρωτική λειτουργία. Στόχος ήταν η σύνθεση των νανοπαγίδων, ο χαρακτηρισμός τους και η αξιολόγηση της λειτουργικότητάς τους σε διάφορες συνθήκες.

Έγινε **σύνθεση** δύο διαφορετικών ειδών νανοπαγίδων. Για τις MgAl-NO₃ LDHs νανοπαγίδες ακολουθήθηκε μια διαδικασία που χωρίζεται σε δύο επιμέρους στάδια. Στο πρώτο στάδιο έγινε σύνθεση αρνητικά φορτισμένων σφαιρών πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκαν σαν “template”. Στο δεύτερο στάδιο οι αρνητικά φορτισμένες σφαίρες πολυστυρενίου επικαλύφθηκαν με το ανόργανο κέλυφος, που το αποτελούν τα ανόργανα άλατα του νιτρικού μαγνησίου, νιτρικού ψευδαργύρου και νιτρικού νατρίου με τη συμβολή του καυστικού νατρίου που δρα ως καταλύτης στην αντίδραση. Για το **χαρακτηρισμό** των MgAl-NO₃ LDHs χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές: SEM, EDS, XRD, FT-IR, TGA, DTA και DLS. Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έγινε η πρώτη εκτίμηση για τη μορφολογία των MgAl-NO₃ LDHs, που είναι σφαίρες μέσης διαμέτρου 300 nm και διαφορετικής επιφανειακής τραχύτητας από τις μη επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου. Η φασματοσκοπία διασποράς ακτίνων X επαληθεύει την επιτυχία της επικάλυψης, αφού τα βασικά συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι σφαίρες MgAl-NO₃ LDHs είναι άνθρακας, οξυγόνο, μαγνήσιο και αλουμίνιο. Στη φασματοσκοπία Υπέρουθρου Μετασχηματισμού Fourier εμφανίζονται οι κορυφές στα 1380 cm⁻¹ και στα 823 cm⁻¹ που αποτελούν ενδείξεις πως στο μεσόστρωμα υπάρχουν νιτρικά ανιόντα. Επίσης, στην κρυσταλλογραφία ακτίνων X παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός LDH υλικού και προσδιορίζονται οι παράμετροι a και c της μοναδιαίας κυψελίδας, το μέσο μέγεθος L του κρυσταλλίτη και ο αριθμός των στρωμάτων του και το ύψος του μεσοστρώματος. Από τη θερμοσταθμική ανάλυση φαίνονται οι απώλειες βάρους λόγω εκρόφησης του φυσικά προσροφημένου νερού, απομάκρυνσης του νερού που υπάρχει στο μεσόστρωμα των φύλλων των LDHs, αποσύνθεσης του πυρήνα πολυστυρενίου, της αφυδροξιλίωσης των φύλλων των LDHs και της απομάκρυνσης των νιτρικών ανιόντων του μεσοστρώματος και ότι το ανόργανο ποσοστό των επικαλυμμένων σφαιρών είναι 36,42%. Από τη δυναμική σκέδαση φωτός εξασφαλίστηκε η σταθερότητα του κολλοειδούς των σφαιρών πολυστυρενίου και το ισχυρό επιφανειακό φορτίο που ήταν απαραίτητο για την επιτυχία της επικάλυψης.

Μετά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των MgAl-NO₃ LDHs ακολούθησε η **αξιολόγηση της λειτουργικότητάς τους**, δηλαδή ο προσδιορισμός της απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου που επιτυγχάνουν σε διάφορες συνθήκες, μέσω ενός επιλεκτικού ηλεκτροδίου ιόντων. Αρχικά, εξετάστηκε η αποδοτικότητα των MgAl-NO₃ LDHs ως προς το χρόνο επαφής τους με το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Βρέθηκε πως η απομάκρυνση ιόντων χλωρίου αυξάνεται με το χρόνο

μέχρι να σταθεροποιηθεί μετά τη δεύτερη ώρα, οπότε και θεωρείται πως έχει επέλθει ισορροπία. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας σε τρεις διαφορετικές τιμές: 30°C, 50°C και 70°C. Η αύξηση της απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου με την αύξηση της θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε αποτελεί ένδειξη πως η διεργασία είναι ενδόθερμη. Έπειτα, μελετήθηκε η επίδραση της δόσης MgAl-NO₃ LDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου. Διαπιστώθηκε πως διπλασιασμός της δόσης οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης των χλωριόντων λόγω αύξησης της επιφανειακής περιοχής, ενώ περαιτέρω αύξηση της δόσης παρουσιάζει αμελητέα αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου, λόγω αποκατάστασης ισορροπίας. Ένας ακόμα παράγοντας που εξετάστηκε είναι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου. Όταν η συγκέντρωση αυξήθηκε από 0,1 M σε 0,25 M, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου, πιθανώς λόγω έλλειψης διαθεσιμότητας περισσότερων ενεργών κέντρων στα MgAl-NO₃ LDHs για μεγαλύτερο αριθμό ιόντων. Ο τελευταίος παράγοντας που εξετάστηκε ήταν η επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου, που όπως διαπιστώθηκε παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στο ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου. Τα MgAl-NO₃ LDHs συμπεριφέρονται καλύτερα σε pH από 7-10 με ιδανική συμπεριφορά σε 8 pH, ενώ σε πολύ όξινα και πολύ βασικά pH το ποσοστό απομάκρυνσης τους είναι εξαιρετικά χαμηλό, λόγω διαλυτοποίησης και δράσης ανταγωνιστικών υδροξυλίων αντίστοιχα. Τέλος, από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους που υπολογίστηκαν βρέθηκε πως η διεργασία είναι αυθόρμητη, ενδόθερμη και με αυξημένη αταξία, ενώ ο μηχανισμός της με βάση τα κινητικά μοντέλα που εξετάστηκαν είναι χημική προσρόφηση.

Το δεύτερο είδος νανοπαγίδων που συντέθηκε, τα θερμικά ενεργοποιημένα MgAl-CO₃ LDHs, περιλαμβάνει δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά στην παρασκευή των MgAl-CO₃ LDHs νανοσωματιδίων από τα υδατικά διαλύματα των αλάτων του νιτρικού μαγνησίου, νιτρικού ψευδαργύρου και ανθρακικού νατρίου με την καταλυτική συμβολή του καυστικού νατρίου. Το δεύτερο στάδιο αφορά τη θερμική επεξεργασία των MgAl-CO₃ LDHs σε υψηλή θερμοκρασία, προκειμένου να απομακρυνθούν τα μόρια νερού και τα ανθρακικά ανιόντα του μεσοστρώματος και να μετασχηματιστούν στα αντίστοιχα μεικτά μεταλλικά οξειδία. Ο **χαρακτηρισμός** των MgAl-CO₃ LDHs έγινε με τεχνικές: SEM, EDS, XRD, FT-IR, TGA και DTA. Από τις φωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρείται πως τα MgAl-CO₃ LDHs έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία αποτελούνται από νανοσωματίδια μέσης διαμέτρου 116 nm. Η φασματοσκοπία διασποράς ακτίνων X επιβεβαιώνει πως τα στοιχεία που αποτελούν τα MgAl-CO₃ LDHs είναι τα: οξυγόνο, μαγνήσιο, αλουμίνιο, άνθρακας, νάτριο. Μετά τη θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες, τα MgAl-CO₃ CLDHs από τις φωτογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται να είναι νανοσωματίδια χωρίς καθορισμένο σχήμα, με μέγεθος που κυμαίνεται

από 40-130 nm και με διαφορετική επιφανειακή τραχύτητα. Επίσης, στη φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier στα MgAl-CO₃ LDHs εμφανίζονται οι κορυφές στα 838 cm⁻¹ και 1384 cm⁻¹ που αποτελούν ενδείξεις των ανθρακικών ανιόντων που υπάρχουν στο μεσόστρωμα και στα MgAl-CO₃ CLDHs οι κορυφές στα 432 cm⁻¹ και στα 1010 cm⁻¹ που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μεικτών μεταλλικών οξειδίων μετά τη θερμική επεξεργασία. Επιπλέον, στην κρυσταλλογραφία ακτίνων X στα MgAl-CO₃ LDHs παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές για φυλλόμορφα υλικά και προσδιορίζονται οι παράμετροι a και c της μοναδιαίας κυψελίδας, το ύψος του μεσοστρώματος, το μέσο μέγεθος L του κρυσταλλίτη και ο αριθμός των στρωμάτων του. Από τη θερμοσταθμική ανάλυση είναι εμφανής τρεις απώλειες βαρών λόγω εκρόφησης του φυσικά προσροφημένου νερού, απομάκρυνσης του νερού που υπάρχει στο μεσόστρωμα των LDHs, της αφυδροξιλίωσης των φύλλων των LDHs και της απομάκρυνσης των ανθρακικών ανιόντων του μεσοστρώματος. Η διαφορική θερμιδομετρία αντιστοιχεί αυτές τις απώλειες σε τέσσερις ενδόθερμες κορυφές.

Στη συνέχεια έγινε η **αξιολόγηση της λειτουργικότητας** των MgAl-CO₃ CLDHs ομοίως με τα MgAl-NO₃ LDHs για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα. Στα MgAl-CO₃ CLDHs η απομάκρυνση αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου επαφής με το υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου όπως και στα MgAl-NO₃ LDHs, αν και σε αυτή την περίπτωση η ισορροπία αποκαθίσταται την πέμπτη ώρα. Επίσης στα MgAl-CO₃ CLDHs παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των ανιόντων χλωρίου με την αύξηση της θερμοκρασίας, μικρότερη ωστόσο συγκριτικά με αυτή των MgAl-NO₃ LDHs. Στη μελέτη της επίδρασης της δόσης των MgAl-CO₃ CLDHs στην παγίδευση ιόντων χλωρίου βρέθηκε πως διπλασιασμός και τριπλασιασμός της αρχικής δόσης, αυξάνει σημαντικά το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων χλωρίου λόγω αύξησης της επιφανειακής περιοχής. Επίσης, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου έχει ανάλογα αποτελέσματα με αυτά στα MgAl-NO₃ LDHs. Συγκεκριμένα, το ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου σχεδόν υποτριπλασιάζεται με την αλλαγή της συγκέντρωσης από 0,1M σε 0,25 M. Ακόμα, και στα MgAl-CO₃ CLDHs το pH επηρεάζει καθοριστικά την παγίδευση των χλωριόντων. Η καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζεται σε pH 6-9 και η βέλτιστη τιμή σε pH 8. Σε πολύ χαμηλά (2-3) και πολύ υψηλά (9-12) pH λόγω διαλυτοποίησης των MgAl-CO₃ CLDHs και ανταγωνιστικής δράσης των υδροξυλίων, αντίστοιχα, η απομάκρυνση είναι χαμηλή. Στο τέλος, υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι και διαπιστώθηκε πως η διεργασία είναι αυθόρμητη, ενδόθερμη και με αυξημένη αταξία, ενώ ο μηχανισμός της από τα δεδομένα των κινητικών μοντέλων που εξετάστηκαν προκύπτει πως είναι χημική προσρόφηση.

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, αναφορικά με παγίδες ιόντων χλωρίου, η παρούσα εργασία παρουσιάζει σημαντικά αποτελέσματα τόσο ως προς τη μορφολογία όσο και ως προς την αποδοτικότητα και των δύο υλικών που παρασκευάστηκαν. Αναλυτικά, σε μελέτη παγίδευσης ιόντων από $ZnAl-NO_3$ LDHs επιτυγχάνεται απομάκρυνση ιόντων χλωρίου 54% και 22% για αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου 0,005M και 0,05M αντίστοιχα. Σε άλλη μελέτη, ομοίως $ZnAl-NO_3$ LDHs για απομάκρυνση χλωριόντων, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 64% για αρχική συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου 0,002M. Επομένως, έχουν παρατηρηθεί υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ιόντων χλωρίου, αλλά μόνο για πολύ αραιά – χαμηλής συγκέντρωσης διαλύματα χλωριούχου νατρίου, έως και τρεις τάξεις μεγέθους κάτω συγκριτικά με την παρούσα εργασία που παρουσιάζει ποσοστά απομάκρυνσης 54% και 22% για αρχικές συγκεντρώσεις 0,1M και 0,25M αντίστοιχα. Επίσης, και στις δύο προαναφερθείσες μελέτες, τα $ZnAl-NO_3$ LDHs έχουν δισκοειδή μορφολογία, σε αντίθεση με τη σφαιρική που έχει επιτευχθεί στα $MgAl-NO_3$ LDHs σε αυτή την εργασία. Ακόμα, σε $MgAl-CO_3$ CLDHs η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων είναι 149,5 mg/g για 0,002 M αρχική συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου και σε άλλη μελέτη με $MgAlFe-CO_3$ CLDHs 39 mg/g για την ίδια αρχική συγκέντρωση. Αντίθετα, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων χλωρίου είναι 344 mg/g και 276 mg/g για αρχικές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου 0,1M και 0,25M αντίστοιχα, δηλαδή έως και 9 φορές μεγαλύτερη ικανότητα πρόσληψης ιόντων χλωρίου. Τέλος, να σημειωθεί πως σε αυτές τις μελέτες η μορφολογία του υλικού μετά τη θερμική επεξεργασία δεν είναι ομοιόμορφη, σε αντίθεση με τα $MgAl-CO_3$ CLDHs που παρασκευάστηκαν στην εργασία αυτή και έχουν ομοιόμορφη μορφολογία μετά τη θερμική επεξεργασία.

Αναφορικά με τη σύνθεση, **μελλοντικό στόχο** αποτελεί η ελεγχόμενη και ομαλή απομάκρυνση του πυρήνα πολυστυρενίου από το νανοσύνθετο υλικό χωρίς να επηρεαστεί η μορφολογία. Μια λύση αποτελεί η σύνθεση νανοσφαιρών πολυμεθακρυλικού οξέος και η χρήση τους ως templates με σκοπό, την απομάκρυνσή τους με χρήση κατάλληλου διαλύτη (νερό, αιθανόλη). Επιπρόσθετα, θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση των διαφόρων παραγόντων κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιδανικές πειραματικές συνθήκες για την επιθυμητή μορφολογία του τελικού δείγματος. Μελλοντικά, εκκρεμεί επίσης να διερευνηθεί η λειτουργικότητα των παγίδων ιόντων χλωρίου και η επίδραση τους στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και στη συνοχή των επιστρώσεων. Ακόμα, σημαντική παράμετρο αποτελεί η διερεύνηση της λειτουργικότητας των νανοπαγίδων παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και σε πραγματικές συνθήκες για παράδειγμα σε διαλύματα θαλασσινού νερού.

Συμπερασματικά, έγινε σύνθεση και χαρακτηρισμός δύο υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε νανοπαγίδες με αντιδιαβρωτική λειτουργία, αφού η αποτίμηση της λειτουργικότητας τους έδειξε πως μπορούν να απομακρύνουν επιτυχώς και σε υψηλά ποσοστά τα ιόντα χλωρίου σε ένα εύρος πειραματικών συνθηκών.

5. Βιβλιογραφία

1. Zarras, P. and J.D. Stenger-Smith, *Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction*. 2014: p. 3-28.
2. Lynch, S.P., *Failures of engineering components due to environmentally assisted cracking*. Practical Failure Analysis, 2003. **3**(5): p. 33-42.
3. Alexopoulos, N.D., *On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2009. **520**(1-2): p. 40-48.
4. Koch, G.H., et al., *Cost of corrosion in the United States*. 2005: p. 3-24.
5. Schijve, J., *Fatigue of aircraft materials and structures*. International Journal of Fatigue, 1994. **16**(1): p. 21-32.
6. Thai, V.V., et al., *Defining Service Quality in Tramp Shipping: Conceptual Model and Empirical Evidence*. The Asian Journal of Shipping and Logistics, 2014. **30**(1): p. 1-29.
7. Yasakau, K.A., et al., *Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires*. Electrochimica Acta, 2013. **112**: p. 236-246.
8. Zheludkevich, M.L., J. Tedim, and M.G.S. Ferreira, *"Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers*. Electrochimica Acta, 2012. **82**: p. 314-323.
9. Shchukin, D.G. and H. Mohwald, *Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs*. Small, 2007. **3**(6): p. 926-43.
10. Borisova, D., et al., *Nanocontainer-Based Anticorrosive Coatings: Effect of the Container Size on the Self-Healing Performance*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(30): p. 3799-3812.
11. *48 Eerily Intriguing Shipwrecks*. 2012; Available from: <http://www.lovethepics.com/2012/09/48-eerily-intriguing-shipwrecks/>.
12. Wang, L., T. Shinohara, and B.-P. Zhang, *Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **496**(1-2): p. 500-507.
13. Tedim, J., et al., *Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings*. Corrosion Science, 2012. **55**: p. 1-4.
14. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. 1984: John Wiley & Sons, Inc.
15. ATKINS, P.W., *Physical Chemistry*. 8 ed. 2006.
16. Dąbrowski, A., *Adsorption — from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **93**(1-3): p. 135-224.
17. Perry, J.H., *Chemical Engineers' handbook. Prepared by a Staff of Specialists*. 1953: McGraw-Hill publishing Company Limited.
18. Treybal, R.E., *Mass-transfer Operations*. 3 ed. 1981, Singapore: McGraw-Hill.
19. Burwell, R.L., *Definitions and Terminology*. 1976: p. 74-86.
20. Lazaridis, N.K. and D.D. Asouhidou, *Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite*. Water Research, 2003. **37**(12): p. 2875-2882.
21. Sun, X., et al., *Adsorption of phosphate using calcined Mg₃-Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. **20**(5): p. 3623-3630.
22. Kuang, Y., et al., *Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures*. Materials, 2010. **3**(12): p. 5220-5235.
23. Zümreoglu-Karan, B. and A.N. Ay, *Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials*. Chemical Papers, 2011. **66**(1): p. 1-10.

24. Goh, K.H., T.T. Lim, and Z. Dong, *Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review*. Water Res, 2008. **42**(6-7): p. 1343-68.
25. Theiss, F.L., et al., *A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides*. J Colloid Interface Sci, 2014. **417**: p. 356-68.
26. Duan, X. and D.G. Evans, *Structure and Bonding*, 2006. **119**.
27. Auerbach, S.M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. , *Handbook of layered materials*, ed. M. Dekker. 2004, New York.
28. Ghosh, S.K., *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. 2008: p. 1-28.
29. Radha, S. and P.V. Kamath, *Structural Synthon Approach to Predict the Possible Polytypes of Layered Double Hydroxides*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012: p. n/a-n/a.
30. Krivovichev, S.V., et al., *Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 1. Quintinite-2<I>H</I>-3<I>c</I> from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia*. Mineralogical Magazine, 2010. **74**(5): p. 821-832.
31. BOOKIN, A.S.a.D., V.A., , *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features*. Clays & Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 551-551.
32. XU, R., PANG, W., & HUO, Q. , *Modern inorganic synthetic chemistry*. 2011, Amsterdam: Elsevier.
33. BOOKIN, A.S., CHERKASHIN, V.I. and DRITS, V.A., , *Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties*. Clays & Clay Minerals, 1993. **41**(5): p. 558-564.
34. Salak, A.N., et al., *Comparative X-ray diffraction and infrared spectroscopy study of Zn–Al layered double hydroxides: Vanadate vs nitrate*. Chemical Physics, 2012. **397**: p. 102-108.
35. Wang, Y. and H. Gao, *Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs)*. J Colloid Interface Sci, 2006. **301**(1): p. 19-26.
36. Delhoyo, C., *Layered double hydroxides and human health: An overview* ✕. Applied Clay Science, 2007. **36**(1-3): p. 103-121.
37. You, Y., G.F. Vance, and H. Zhao, *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2001. **20**(1-2): p. 13-25.
38. Lv, L., et al., *Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies*. Water Res, 2007. **41**(7): p. 1534-42.
39. Lv, L., et al., *Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies*. Water Res, 2006. **40**(4): p. 735-43.
40. Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
41. Inayat, A., M. Klumpp, and W. Schwieger, *The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion*. Applied Clay Science, 2011. **51**(4): p. 452-459.
42. Tichit, D. and B. Coq, *Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials*. Catech, 2003. **7**(6): p. 206-217.
43. Lv, L., et al., *Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger*. J Hazard Mater, 2009. **161**(2-3): p. 1444-9.
44. Zheng, Y.-M., N. Li, and W.-D. Zhang, *Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double hydroxides with high adsorption property*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **415**: p. 195-201.
45. Wang, Q., et al., *Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al–CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent*. RSC Advances, 2013. **3**(10): p. 3414.

46. Wang, J., et al., *Fabrication of layered double hydroxide spheres through urea hydrolysis and mechanisms involved in the formation*. Colloid and Polymer Science, 2010. **288**(14-15): p. 1411-1418.
47. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
48. Othman, M.R., et al., *Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review*. Applied Organometallic Chemistry, 2009. **23**(9): p. 335-346.
49. Mandal, S. and S. Mayadevi, *Adsorption of fluoride ions by Zn–Al layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2008. **40**(1-4): p. 54-62.
50. Zhang, W.Y., Y. Liu, and L.J. Xi, *Adsorption of Chloride Anion by Calcined Mg-Al-Fe Layered Double Hydroxides in Wastewater*. Applied Mechanics and Materials, 2013. **423-426**: p. 545-549.
51. Lv, L., et al., *Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides*. J Hazard Mater, 2006. **133**(1-3): p. 119-28.
52. Ma, W., et al., *Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydrotalcite-like compound*. Desalination, 2011. **268**(1-3): p. 20-26.
53. Sun, X., et al., *Adsorption of phosphate using calcined Mg₃–Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013.
54. Cai, P., et al., *Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides*. J Hazard Mater, 2012. **213-214**: p. 100-8.
55. Xu, S., et al., *Engineered morphologies of layered double hydroxide nanoarchitected shell microspheres and their calcined products*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(10): p. 2157-2163.
56. Heredia, A.C., et al., *Synthesis, characterization and magnetic behavior of Mg–Fe–Al mixed oxides based on layered double hydroxide*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. **342**: p. 38-46.
57. D.A. Skoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Αρχές της ΕΝόργανης Ανάλυσης*. 5η μεταφρασμένη ed. 2002, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη.
58. Βαλαβανίδης, Α.Π., *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*. 2006, Πάτρα: Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Πατρών.
59. 2003, M.I.L., *Zetasizer Nano Series User Manual*. 2003: England.
60. Kartsonakis, I.A. and G. Kordas, *Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(1): p. 65-73.
61. Hamerski, F. and M.L. Corazza, *LDH-catalyzed esterification of lauric acid with glycerol in solvent-free system*. Applied Catalysis A: General, 2014. **475**: p. 242-248.
62. Frost, R.L. and B.J. Reddy, *Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2006. **65**(3-4): p. 553-9.
63. Rajamathi, J.T., S. Britto, and M. Rajamathi, *Synthesis and anion exchange reactions of a layered copper-zinc hydroxy double salt, Cu_{1.6}Zn_{0.4}(OH)₃(OAc)·H₂O*. Journal of Chemical Sciences, 2005. **117**(6): p. 629-633.
64. Olanrewaju, J., et al., *Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide*. Materials Letters, 2000. **45**(6): p. 307-310.
65. Cho, K., et al., *Preparation and photochromic properties of NiAl-NO₃-LDHs/LDPE composite*. Chinese Science Bulletin, 2007. **52**(7): p. 877-882.
66. Zhao, Y., *Mechanism of pore formation and structural characterization for mesoporous Mg-Al composite oxides*. Science in China Series B, 2002. **45**(1): p. 37.
67. Lin, Y., Q. Fang, and B. Chen, *Metal composition of layered double hydroxides (LDHs) regulating ClO₄ adsorption to calcined LDHs via the memory effect and hydrogen bonding*. Journal of Environmental Sciences, 2014. **26**(3): p. 493-501.

68. Manzi-Nshuti, C., et al., *The effects of intralayer metal composition of layered double hydroxides on glass transition, dispersion, thermal and fire properties of their PMMA nanocomposites*. *Thermochimica Acta*, 2009. **495**(1-2): p. 63-71.
69. Qiu, L., W. Chen, and B. Qu, *Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **87**(3): p. 433-440.
70. J. Theo Klopoggea, J.K.a.R.L.F. *Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} or ClO_4^-* . in *A Clay Odyssey*. 2001. Bahai-Blanca, Argentina.
71. Qiu, L. and B. Qu, *Preparation and characterization of surfactant-free polystyrene/layered double hydroxide exfoliated nanocomposite via soap-free emulsion polymerization*. *J Colloid Interface Sci*, 2006. **301**(2): p. 347-51.
72. Ay, A.N., B. Zümreoglu-Karan, and L. Mafra, *A Simple Mechanochemical Route to Layered Double Hydroxides: Synthesis of Hydrotalcite-Like Mg-Al-NO₃-LDH by Manual Grinding in a Mortar*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009. **635**(9-10): p. 1470-1475.
73. Rives, V., *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. 2001: Nova Science Publishers.
74. Forano, C., et al., *Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides*. 2006. **1**: p. 1021-1095.
75. L. Cocheci, P.B., R. Pode, E. Popovici and E.M. Sefta, *Structural Characterization of Some Mg/Zn-Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater*. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, 2010. **55**(69): p. 40-45.
76. Kamellia Nejati, Karim Asadpour-Zeynali, Zolfaghar Rezvani and Rogayeh Peyghami, *Determination of 2-Nitrophenol by Electrochemical Synthesized Mg/Fe Layered Double Hydroxide Sensor*. *International Journal of ELECTROCHEMICAL Science*, 2014. **9**: p. 5222-5234.
77. Kameda, T., M. Saito, and Y. Umetsu, *Preparation and Characterisation of Mg-Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate*. *Materials Transactions*, 2006. **47**(3): p. 923-930.
78. Tao, Q., et al., *Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006. **179**(3): p. 708-715.
79. Legrouri, A., et al., *Journal of Materials Science Letters*, 1999. **18**(13): p. 1077-1079.
80. Das, D.P., J. Das, and K. Parida, *Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003. **261**(2): p. 213-220.
81. Lv, L., et al., *Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides*. *J Hazard Mater*, 2008. **152**(3): p. 1130-7.
82. Halajnia, A., et al., *The adsorption characteristics of nitrate on Mg-Fe and Mg-Al layered double hydroxides in a simulated soil solution*. *Applied Clay Science*, 2012. **70**: p. 28-36.
83. Bastiani, R., et al., *Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2004. **21**(2): p. 193-202.
84. Teixeira, T.P.F., et al., *Use of calcined layered double hydroxides for the removal of color and organic matter from textile effluents: kinetic, equilibrium and recycling studies*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2014. **31**(1): p. 19-26.
85. Zhao, Y., et al., *Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(10): p. 4286-4291.
86. Song, H.-l., et al., *Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013. **23**(11): p. 3337-3345.

87. Choudhary, V.R., R. Jha, and P.A. Choudhari, *Highly active and reusable catalyst from Fe-Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel-Crafts type benzylation reactions*. Journal of Chemical Sciences, 2005. **117**(6): p. 635-639.
88. Wenlei Xie, H.P., Ligong Chen, *Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A Chemical 2006. **246**(12): p. 24-32.
89. M. Mokhtar, A.I., J. Ofili , W. Schwieger, *Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study*. Applied Clay Science, 2010. **50**: p. 176-181.
90. <http://www.ch.pw.edu.pl/~dybko/csrg/tutorials/ise/>.
91. ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΗΣ ΧΑΤΖΗΩΑΝΝΟΥ, Κ.Ε., *ΕΝΟΡΓΑΝΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΤΟΜΟΣ Α'*. 3 ed. 1992.
92. Lindner, E. and B.D. Pendley, *A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: an analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; tutorial*. Anal Chim Acta, 2013. **762**: p. 1-13.
93. Štulík, K., *ION-SELECTIVE ELECTRODES | Overview*. 2005: p. 493-498.
94. *The Use of Ugwuoba Clay as an Adsorbent for Zinc (II) Ions from Solution*. INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY SCIENCES AND ENGINEERING,, 2012. **3**(8): p. 13-18.
95. Mandal, S., et al., *Removal efficiency of fluoride by novel Mg-Cr-Cl layered double hydroxide by batch process from water*. Journal of Environmental Sciences, 2013. **25**(5): p. 993-1000.
96. Islam, M. and R. Patel, *Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency*. Desalination, 2010. **256**(1-3): p. 120-128.
97. Xu, Z.P., et al., *Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces*. J Colloid Interface Sci, 2008. **326**(2): p. 522-9.
98. Isaacs-Paez, E.D., et al., *Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions*. Chemical Engineering Journal, 2014. **245**(0): p. 248-257.
99. Mandal, S., et al., *Removal efficiency of fluoride by novel Mg-Cr-Cl layered double hydroxide by batch process from water*. Journal of Environmental Sciences (China), 2013. **25**(5): p. 993-1000.
100. Zhang, W.Y., Y. Liu, and L.J. Xi, *Adsorption of chloride anion by calcined Mg-Al-Fe layered double hydroxides in wastewater*, in *Applied Mechanics and Materials*. 2013. p. 545-549.
101. Peng, S., et al., *Study on the adsorption kinetics of orthophosphate anions on layer double hydroxide*. Chinese Journal of Geochemistry, 2009. **28**(2): p. 184-187.
102. Kameda, T., Y. Fubasami, and T. Yoshioka, *Treatment of waste H(2)SO(4) with Mg-Al oxide obtained by calcination of NO(3)(-)-intercalated Mg-Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium*. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2012. **47**(5): p. 711-7.