



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ  
ΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗ  
ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ  
ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

---

**ΚΑΡΑΞΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ**

**ΑΘΗΝΑ ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ**

**ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ**

**Σχολή Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργών,  
Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών**

**ΑΘΗΝΑ, 2011**

# Περιεχόμενα

---

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	4
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	6
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΛΥΜΑΤΟΣ-ΠΗΚΤΗΣ (sol-gel)</b>	8
1.1 Ιστορική αναδρομή	8
1.2 Περιγραφή της μεθόδου sol-gel	9
1.2.1 Ορισμός κολλοειδούς	9
1.2.2 Πρόδρομες ενώσεις (precursors)	10
1.2.3 Υδρόλυση και συμπύκνωση	11
1.2.4 Πήξη	14
1.2.5 Γήρανση	15
1.2.6 Ξήρανση	15
1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel	17
1.4 Εφαρμογές της μεθόδου sol-gel	19
1.4.1 Λεπτά υμένια	19
1.4.2 Μονόλιθοι	21
1.4.3 Λεπτές σκόρες	21
1.4.4 Οπτικές ίνες	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	22
2.1 Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες (free radical polymerization)	22
2.1.1 Πολυμερισμός Αιωρήματος	24
2.1.2 Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization)	26
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΩΝ</b>	29
3.1 Ανόργανες και Υβριδικές κούφιες σφαίρες	29
3.2 Συνθετικές Μέθοδοι Ανόργανων Κούφινων Σφαιρών	31
3.2.1. Η μέθοδος των «θυσιαζόμενων» πυρήνων – καλουπιών	31
3.2.2. Μέθοδος γαλακτώματος	34
3.2.3. Μέθοδος με χρήση καλουπιών υποβοηθούμενη με γαλακτωματοποιητή	34
3.2.4. Λοιπές μέθοδοι	36

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ</b>	40
4.1 Τροποποίηση μέσω προσρόφησης και αυτοοργάνωσης μορίων	42
4.1.1. Τροποποίηση μέσω προσρόφησης οργανικών μορίων	42
4.1.2. Τροποποίηση μέσω αυτοοργάνωσης (self-assembly) και Layer-By-Layer Deposition	43
4.2 Τροποποίηση επιφάνειας νανοδοχείων βασισμένη σε οργανικές αντιδράσεις	44
4.3 Τροποποίηση επιφάνειας βασισμένη στον πολυμερισμό	46
4.4 Ενεργοποίηση επιφάνειας με ανόργανες επικαλύψεις βασισμένες στη μέθοδο sol-gel	48
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ</b>	49
5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών	49
5.1.1 Ιδιότητες της συνεχούς φάσης	49
5.1.2 Ιδιότητες της υπό διασπορά φάσης	50
5.2 Ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις και σταθεροποίηση κολλοειδών συστημάτων	51
5.2.1 Κίνηση Brown	52
5.2.2 Υδροφοβική Δύναμη	52
5.2.3 Δυνάμεις van der Waals	53
5.2.4 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις	54
5.3 Πως επιτυγχάνεται η κολλοειδής σταθερότητα	56
5.3.1 Ηλεκτροστατική Σταθεροποίηση	56
5.3.2 Σταθεροποίηση μέσω χωρικής παρεμπόδισης	58
5.3.3 Σταθεροποίηση μέσω ελεύθερων πολυμερικών μορίων	64
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</b>	68
6.1 Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	68
6.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR – Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)	70
6.2.1 Τεχνικές φασματοσκοπικών μετρήσεων – Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση, ATR (Attenuated Total Reflectance)	72
6.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD)	75
6.4 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)	76
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ</b>	83
7.1. Σύνθεση Νανοδοχείων Πολυστυρενίου Επικαλυμμένα με Διοξείδιο του Τιτανίου	84

7.1.1. Αντιδραστήρια και Υλικά	84
7.1.2. Προετοιμασία των Νανοδοχείων	84
7.2 Αποτελέσματα	87
7.3. Δημιουργία κούφινων νανοσφαιρών διοξειδίου του τιτανίου	88
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ</b>	95
8.1 Αντιδραστήρια και Υλικά	95
8.2 Πειραματική Διαδικασία	95
8.3 Αποτελέσματα	98
8.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	99
8.3.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	102
8.3.3 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ	103
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ</b>	105
9.1 Αντιδραστήρια και Υλικά	105
9.2 Πειραματική Διαδικασία	105
9.3 Αποτελέσματα τροποποίησης νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου	109
9.3.1 Διεξαγωγή του πειράματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Δείγμα Α)	109
9.3.2 Διεξαγωγή του πειράματος σε θερμοκρασία 50°C (Δείγμα Β)	117
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	134
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b>	137

# Εισαγωγή

---

Η ευρεία χρήση των νανοδοχείων σε αμέτρητα πεδία εφαρμογών έκανε φανερή την ανάγκη σε πολλές περιπτώσεις της αλλαγής συγκεκριμένων επιφανειακών τους ιδιοτήτων με σκοπό την προσαρμογή τους σε κάποιες προδιαγραφές συγκεκριμένων εφαρμογών. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ενεργοποίηση ή τροποποίηση της επιφάνειας των νανοδοχείων και αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την αλλαγή των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων αλλά και για την εισαγωγή νέων λειτουργικών συστατικών σε αυτά. Τελευταία τεράστια πρόοδος έχει επιτευχθεί στην παραγωγή πολυλειτουργικών και υπερδομικών νανοδοχείων μέσω της τροποποίησης της επιφάνειάς τους.

Τα τελευταία χρόνια έχει αφοσιωθεί σημαντική προσπάθεια στη σχεδίαση και την ελεγχόμενη παραγωγή νανοδομημένων υλικών με λειτουργικές ιδιότητες. Το ενδιαφέρον για υλικά της νανοκλίμακας πηγάζει από το γεγονός ότι οι ιδιότητές τους (οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές χημικές κλπ.) είναι συνάρτηση του μεγέθους, της σύστασης και της δομής τους. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται αποτελεσματικές στρατηγικές για την κατασκευή νανοϋλικών με προσαρμοζόμενες ιδιότητες με τρόπο έγκυρο και προβλέψιμο, με σκοπό τα υλικά αυτά να προσεγγίσουν τις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις (π.χ. πολυπλοκότητα στη δομή και τη σύστασή τους) στην σύνθεση των υλικών και τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

Όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, παρουσιάστηκε η ανάγκη για την αντικατάσταση του εξασθενούς χρωμίου με διαλύματα που περιέχουν διεσπαρμένα κούφια σφαιρικά νανοσωματίδια πληρωμένα με κατάλληλους αναστολείς διάβρωσης. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας επικαλύψεων για την προστασία από τη διάβρωση βασισμένη σε νανοδομημένα υλικά με νανοσωματίδια ως λειτουργικά συστατικά θα χαρακτηρίζεται από ιδιότητες αυτό-θεραπείας (*self-healing properties*) και ιδιότητες ενεργητικής και παθητικής προστασίας κατά της διάβρωσης (*active and passive corrosion protection properties*). Επιπλέον, τα νέα αυτά συστήματα είναι φιλικά προς το περιβάλλον και χωρίς καμία επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.

Έχει όμως παρατηρηθεί μία μεγάλη δυσχέρεια στη διατήρηση της σταθερότητας τέτοιων συστημάτων που αποτελούνται από οργανικούς (κυρίως) διαλύτες και ανόργανα νανοσωματίδια. Ως αποτέλεσμα έχουμε την αποτυχία της

*δράσης των επικαλύψεων αυτών, καθώς κατά την εφαρμογή τους, η επικάλυψη δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη τη μεταλλική επιφάνεια λόγω κακής διασποράς των νανοσωματιδίων. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος με κατάλληλη μέθοδο τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, έτσι ώστε αυτά να διατηρούνται σε αιώρηση εντός του διαλύτη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς μηχανική ανάδευση.*

# Περίληψη

---

Συντέθηκαν κενές σφαίρες διοξειδίου του τιτανίου και οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου με την τεχνική sol-gel. Αρχικά, μέσω πολυμερισμού, παρασκευάστηκαν σφαίρες πολυστυρενίου, οι οποίες εν συνεχεία χρησιμοποιήθηκαν ως καλούπια για τη σύνθεση των κούφινων ανόργανων νανοσφαιρών. Ως πρόδρομα αντιδραστήρια για το ανόργανο κέλυφος των νανοσφαιρών χρησιμοποιήθηκαν το ισοπροποξείδιο του τιτανίου  $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$  για τα νανοδοχεία διοξειδίου του τιτανίου και το ακετολοακετονικό δημήτριο  $(Ce(III)acac)$  και το μολυβδαινικό νάτριο  $(Na_2MoO_4)$  για τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου. Οι νανόσφαιρες δημιουργήθηκαν μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης στην επιφάνεια των σφαιρών του πολυστυρενίου.

Για τη δημιουργία των νανοδοχείων από διοξείδιο του τιτανίου έγινε προσπάθεια απόρριψης των πολυμερικών πυρήνων με κατάλληλο διαλύτη. Οι κενές σφαίρες δημιουργήθηκαν τελικά, μέσω θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων στους  $450^\circ C$ . Στη συνέχεια ακολούθησε επεξεργασία των νανοδοχείων με οξύ και βάση ώστε να έχουμε την επανεμφάνιση επιφανειακών υδροξυλίων. Λόγω έλλειψης χρόνου δεν ακολούθησε η επιφανειακή τροποποίηση των δειγμάτων. Αντίστοιχα, για τη δημιουργία των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου –μολυβδαινίου, ακολούθησε θερμική επεξεργασία των σύνθετων νανοσφαιρών στους  $500^\circ C$  με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του οργανικού πυρήνα.

Ο χαρακτηρισμός των σφαιρών έγινε με SEM, FT-IR, TGA, και XRD. Οι κούφιες πλέον νανόσφαιρες οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου τροποποιήθηκαν επιφανειακά με σκοπό τη βέλτιστη διασπορά τους σε οργανικούς διαλύτες όπως ακετόνη, αιθανόλη. Χρησιμοποιήθηκε το αμινοπροπυλοτριαιθόξυ σιλάνιο (APTES) για την τροποποίηση των νανοσφαιρών ενώ υδατικό διάλυμα αμμωνίας προστέθηκε στο σύστημα ως καταλύτης. Η διεξαγωγή του πειράματος έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους  $50^\circ C$ . Ακολούθησε μελέτη FT-IR για την επιβεβαίωση της επιτυχίας της τροποποίησης και στη συνέχεια μέτρηση του ζ-δυναμικού των δύο δειγμάτων σε αιθανόλη και νερό, καθώς και τιτλοδότηση για τη μελέτη του ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH των διασπορών. Τα αποτελέσματα των δύο δειγμάτων συγκρίθηκαν μεταξύ τους και διαπιστώθηκε η καθοριστική επίδραση της θερμοκρασίας στην επιτυχία της δράσης της τροποποίησης

εντός των διαλυτών. Σε κάθε περίπτωση τα αποτελέσματα αναλύονται και επεξηγούνται.



# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΛΥΜΑΤΟΣ-ΠΗΚΤΗΣ (sol-gel)

Η διεργασία αυτή ξεκίνησε ως μια εναλλακτική μέθοδος παρασκευής γυαλιού αντί της συμβατικής, όπου οι πρώτες ύλες τήκονται και απαιτούν υψηλή θερμική επεξεργασία. Χαρακτηρίζεται ως μια ήπια χημική μέθοδος (*soft chemistry method*) και βασίζεται στη μετατροπή ενός συστήματος από μία κολλοειδή υγρή μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων (sol) στη στερεή μορφή (gel), δηλαδή σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα, αποτελούμενο από πολυμερείς αλυσίδες μέσου μήκους μεγαλύτερου του ενός μικρομέτρου. Οι κύριες αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία του πλέγματος είναι η υδρόλυση των αλκοξειδίων και η συμπύκνωση των προϊόντων της υδρόλυσης [1, 2]. Η ιδιαιτερότητα της μεθόδου έγκειται αφενός στη δυνατότητα συμπολυμερισμού των πρόδρομων μεταλλικών οξειδίων (όπως είναι το Si, Al, Zr, κ.ά.) με πολυμερή που διαθέτουν κατάλληλες ομάδες στο τέλος της αλυσίδας τους για τον σχηματισμό υβριδικών πηκτών [3, 4] και αφετέρου στο ότι η ολοκλήρωση όλων των αντιδράσεων επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος που συντίθεται, λόγω της δυνατότητας ελέγχου μιας σειράς παραμέτρων όπως το ιξώδες, η σύσταση, η κινητική των αντιδράσεων, ο ρυθμός ξήρανσης, κ.ά. Τα προϊόντα αυτά, που ανάμεσα στα άλλα, περιλαμβάνουν υπέρλεπτες σκόνες με σφαιρικό σχήμα κόκκων, λεπτά υμένια, κεραμικές ίνες, μονολιθικά κεραμικά και μεγάλου πορώδους μονωτικά υλικά [1, 5], κατέχουν πολύ ξεχωριστές και απροσδόκητες ιδιότητες και για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη και εφαρμογή τους απαντάται σε πολλές επιστήμες ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται και οι προσπάθειες για τη βιομηχανική εφαρμογή τους.

#### 1.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη παρατήρηση σχετικά με τη μέθοδο λύματος-πηκτής (sol-gel) σημειώνεται το 1846, όπου τελείως συμπτωματικά λαμβάνει χώρα η υδρόλυση ενός διαλύματος που περιέχει μεταλλικό αλκοξείδιο ( $\text{SiCl}_4$ ) λόγω της ατμοσφαιρικής υγρασίας, και στη συνέχεια μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης, δημιουργείται πυριτικό

γυαλί και ουσιαστικά καταγράφεται η πρώτη δημοσίευση [6]. Η επόμενη, ακολουθεί εκατό περίπου χρόνια αργότερα το 1939 [7], δίνοντας το έναυσμα (ιδιαίτερα μετά το 1950) για μια ραγδαία ανάπτυξη προϊόντων που προέρχονται από τη μέθοδο λύματος-πηκτής, η οποία αρχικά περιλαμβάνει την παρασκευή υμενίων κυρίως από  $TiO_2$  και  $SiO_2$ , ενώ στη συνέχεια ξεκινά και η ανάπτυξη υλικών που περιέχουν περισσότερα του ενός οξειδία και αποσκοπούν, εκτός της επιστημονικής μελέτης, και σε εμπορικές εφαρμογές [10]. Κατασκευάζονται υλικά τα οποία είναι ήδη γνωστά και απλά αλλάζει η μέθοδος παρασκευής και σύνθεσής τους. Επίσης κατασκευάζονται και άλλα, τα οποία ούτε στη φύση απαντώνται, ούτε έχουν προηγουμένως συντεθεί. Από τότε μέχρι σήμερα γίνονται συνεχώς προσπάθειες βελτίωσης και εισαγωγής νέων πρώτων υλών με σκοπό τη μείωση του κόστους των τελικών προϊόντων και τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

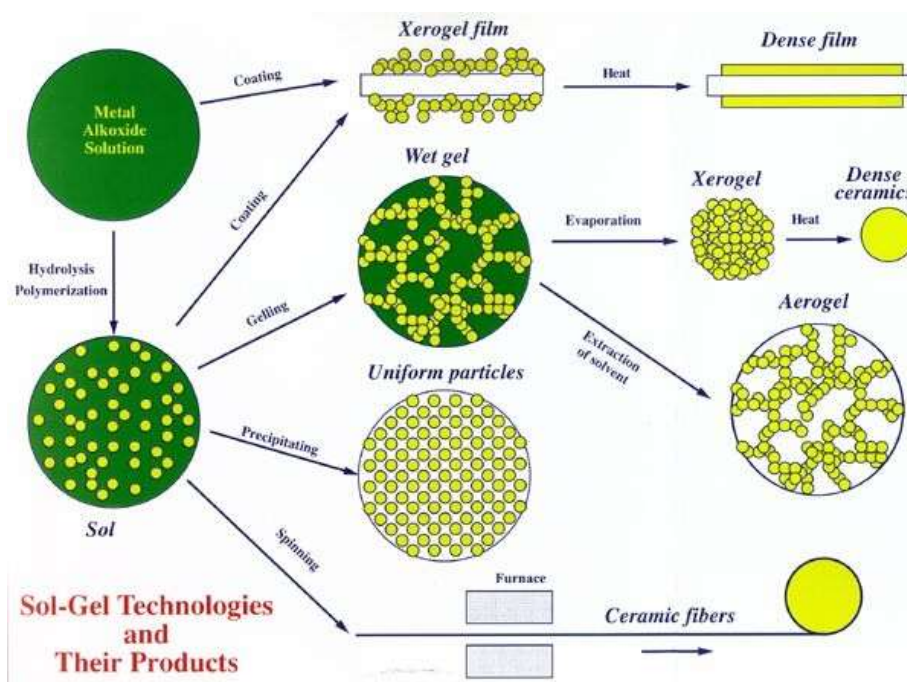
## 1.2 Περιγραφή της μεθόδου sol-gel

### 1.2.1 Ορισμός κολλοειδούς

Κολλοειδές καλείται ένα ετερογενές σύστημα μίας διασπαρμένης φάσης σε ένα μέσο διασποράς, στο οποίο τα σωματίδια της διασπαρμένης φάσης έχουν διαστάσεις μεταξύ  $10^{-3}$  και  $10^{-7}$  cm. Στη κολλοειδή κατάσταση η διασπαρμένη ουσία μπορεί να είναι είτε αέρια, είτε υγρή, είτε στερεά και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό, αέριο, ή στερεό μέσο διασποράς. Για τη διάκριση των κολλοειδών έχει εισαχθεί ο όρος **λύμα** (*sol*) προκειμένου να περιγραφεί η διασπορά στερεάς ουσίας σε ρευστό μέσο και ο όρος **πηκτή** (*gel*), ο οποίος περιγράφει μια διασπορά σωματιδίων τα οποία έχουν αναπτύξει τέτοια δομή που εμποδίζεται η κίνησή τους [9]. Σημειώνεται ότι η μέθοδος λύματος-πηκτής έχει καθιερωθεί διεθνώς με τον όρο “sol-gel”.

Τα λύματα διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες, τα αερολύματα (*aerosol*) και τα υδρολύματα (*hydrosol*). Ως παραδείγματα κολλοειδών, αναφέρονται ο καπνός, ο οποίος αποτελεί αερόλυμα και προέρχεται από τη διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα, το γαλάκτωμα που σχηματίζεται από διασπορά υγρών σε υγρό μέσο και ο αφρός που σχηματίζεται από τη διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό. Στις περιπτώσεις που οι δυνάμεις μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων και των μορίων του διαλύματος είναι ισχυρές, τα σωματίδια του κολλοειδούς είναι δυνατό να προσροφούν μόρια του μέσου διασποράς, οπότε διογκώνονται και αυξάνουν το ιξώδες του συστήματος. Η

σταθερότητα ενός κolloειδούς συστήματος βασίζεται στο ότι τα διασκορπισμένα σωματίδια στα κolloειδή συστήματα είναι ομωνύμως φορτισμένα, θετικά ή αρνητικά. Με τον τρόπο αυτόν απωθούνται αμοιβαία και έτσι αποφεύγεται η συσσώρευσή τους προς μεγαλύτερα συγκροτήματα. Η εμφάνισή τους εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των κolloειδών σωματιδίων. Άλλοτε παρουσιάζονται ως θολά, όπως για παράδειγμα τα αιωρήματα και άλλοτε ως διαυγή, όπως τα διαλύματα.



Εικόνα 1. Συνοπτική περιγραφή της μεθόδου sol-gel

### 1.2.2 Πρόδρομες ενώσεις (precursors)

Τα πρόδρομα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως στη μέθοδο Sol-Gel είναι τα αλκοξείδια των μετάλλων τα οποία αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο περιτοχισμένο από ποικίλους υποκατάστατες, που δεν περιέχουν άλλο μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο [10]. Σε άλλες περιπτώσεις ως πρόδρομα αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται ανόργανα άλατα. Για παράδειγμα οι πιο διαδεδομένες πρώτες ύλες για την παρασκευή οξειδίου του αλουμινίου περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα (όπως  $Al(NO_3)_3$ ) και μεταλλικά αλκοξείδια (όπως  $Al(OC_4H_9)_3$ ).

Το κάθε αλκοξείδιο χαρακτηρίζεται από μια διαφορετική διαλυτότητα και δραστηριότητα, με αποτέλεσμα το διάλυμα στο οποίο συμμετέχει, όπως επίσης και το τελικό προϊόν, να έχουν πολύ συγκεκριμένες ιδιότητες. Τα αλκοξείδια των μετάλλων θεωρούνται μέλη της οικογένειας των οργανομεταλλικών σύνθετων υλικών, τα οποία

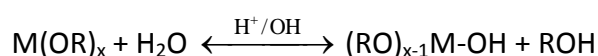
αποτελούνται από ένα οργανικό μέρος που συνδέεται με ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές άτομο. Τα οργανομεταλλικά σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από τους απευθείας δεσμούς μετάλλου-άνθρακα σε αντίθεση με τους δεσμούς μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα που χαρακτηρίζουν τα αλκοξείδια των μετάλλων. Για τη διατήρηση της ομοιογένειας του διαλύματος πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στις αντιδράσεις στις οποίες θα συμμετέχουν τα αλκοξείδια. Έτσι η αντίδραση της αυτοσυμπύκνωσης (*self-condensation*), η οποία δημιουργεί τοπικές ανομοιογένειες, μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας μια σειρά παραμέτρων όπως η φύση του διαλύτη, η θερμοκρασία, η δραστηριότητα των αλκοξειδίων, κ.ά. [11].

Το μεγάλο πλεονέκτημα των αλκοξειδίων των μετάλλων είναι ο απλός τρόπος σύνθεσής τους και η καθαρότητα από την οποία χαρακτηρίζονται. Αποτελούν τη συμβατική πηγή οργανικών-ανόργανων μονομερών και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι διαλυτά στους γνωστούς διαλύτες. Μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυμερισμού δύναται το κολλοειδές διάλυμα να σχηματίσει πηκτή, ίνες, όπως επίσης και άμορφα ή κεραμικά υλικά διαφόρων μορφών, ανάλογα κάθε φορά με τις συνθήκες παρασκευής και τη θερμική επεξεργασία που ακολουθείται.

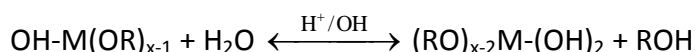
### 1.2.3 Υδρόλυση και συμπύκνωση

Ένα προϊόν λύματος-πηκτής, σχηματίζεται μέσω της πολυσυμπύκνωσης των μονομερών του τύπου  $(OR)_xM-OH$ , όπου  $M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, Pb, Ta, Cr, Fe, Ni, Co$  ή άλλα μέταλλα και  $R =$  αλκύλιο.

Το αλκοξείδιο **υδρολύεται** ακολουθώντας την αντίδραση:



Ανάλογα με τη δραστηριότητα του μετάλλου και την ποσότητα του νερού, η παραπάνω αντίδραση δύναται να συνεχιστεί και να δώσει:



Μια μεγάλη ομάδα αλκοξειδίων (όπως είναι τα τετρααλκόξυ, τα τριαλκόξυ και τα διαλκόξυ σιλάνια), υδρολύονται ακόμα και με την έκθεση τους σε υδρατμούς που απορροφούν από το περιβάλλον. Οι παράμετροι από τις οποίες ελέγχεται η υδρόλυση των αλκοξειδίων είναι κυρίως οι εξής:

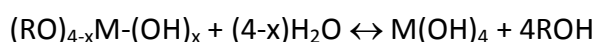
- (α) έλεγχος του προστιθέμενου νερού
- (β) έλεγχος του παραγόμενου νερού
- (γ) επιλογή και συγκέντρωση του διαλύτη
- (δ) συγκέντρωση και επιλογή των πρόδρομων συστατικών
- (ε) παρουσία και επιλογή του καταλύτη.

Όπως θα φανεί και στη συνέχεια, η προσθήκη στοιχειομετρικής ποσότητας νερού είναι σημαντικός παράγοντας, ώστε να συντελείται η πλήρης υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων του μετάλλου. Η αντίδραση υδρόλυσης με την παρουσία καταλύτη ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Διευκολύνεται με την παρουσία μέσων ομογενοποίησης, όπως αλκοόλη, ακετόνη, κ.ά., ενώ τα οξέα και η αμμωνία αποτελούν τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή των υλικών sol-gel. Συγκεκριμένα για την κατάλυση της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται οξικό οξύ, ΚΟΗ, αμίνες, ΚF, ΗF, και τα αλκοξείδια τιτανίου και βαναδίου.

Αν υποθεθεί ότι το αλκοξείδιο είναι της γενικής μορφής  $(RO)_{4-x}M-(OH)_x$  με  $0 \leq x \leq 4$ , τότε ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση δύναται να ολοκληρωθεί ή να σταματήσει ενώ το αλκοξείδιο έχει μερικώς υδρολυθεί. Για την πλήρη υδρόλυση πρέπει να ισχύει η ακόλουθη αναλογία για τον λόγο των συγκεντρώσεων:

$$\frac{[(RO)_{4-x}]}{(4-x)[H_2O]} = 1$$

ενώ η αντίδραση της υδρόλυσης θα είναι της μορφής :



Στην περίπτωση κατά την οποία δεν προστεθεί η στοιχειομετρικά απαραίτητη ποσότητα νερού, όταν δηλαδή θα ισχύει:

$$\frac{[(RO)_{4-x}]}{(4-x)[H_2O]} < 1$$

τότε το τελικό προϊόν θα είναι της μορφής  $(RO)_{4-y}M-(OH)_y$ .

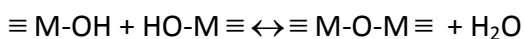
Η επόμενη σειρά αντιδράσεων περιλαμβάνει την **συμπύκνωση** των μονομερών, από όπου και λαμβάνεται το τελικό προϊόν. Η συμπύκνωση των αλκοξειδίων καθίσταται δυνατή ακόμη και χωρίς την παρουσία καταλύτη, μέσω της θέρμανσης. Οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα ανήκουν στις κατηγορίες των όξινων ή βασικών συστατικών και των ουδέτερων αλάτων.

Ανάλογα με τη μορφή των αντιδρώντων, η αντίδραση της συμπύκνωσης διαιρείται σε τρεις ομάδες, την *υδατική* κατά την οποία παράγεται νερό, την *αλκοολική* κατά την οποία παράγεται αλκοόλη και την *αιθερική* κατά την οποία παράγεται αιθέρας, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται παρακάτω.

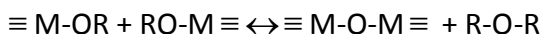
✓ *Αλκοολική συμπύκνωση*



✓ *Υδατική συμπύκνωση*



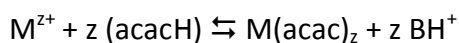
✓ *Αιθερική συμπύκνωση*



Ο καθορισμός της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων της μεθόδου sol-gel είναι δυνατός μέσω του ελέγχου των προαναφερομένων αντιδράσεων. Από αυτές αποδεικνύεται ότι η δομή του ανόργανου πλέγματος οξειδίων προκύπτει σταδιακά από αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αλκόξυ συστατικών. Το οργανικό πλέγμα του πολυμερούς αναπτύσσεται από τις διακλαδιζόμενες (*crosslinking*) δραστικές ομάδες R' που περιέχονται στα αλκοξείδια της μορφής  $R'M(OR)_3$ . Καθώς προχωρούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης και ελευθερώνονται συνεχώς μόρια νερού ή αλκοόλης, οδηγείται το σύστημα τελικά σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Το αποτέλεσμα της δημιουργίας μορίων συνεχώς αυξανόμενου μεγέθους ονομάζεται **πολυμερισμός**.

Γενικά, οξείδια μεταβατικών μετάλλων δημιουργούνται μέσω της μεθόδου sol-gel από ανόργανα ή οργανικά άλατα (νιτρικά, χλωρικά, ακετονικά κ.ά) και αλκοξείδια μετάλλων. Όμως, λεπτές σκόνες συνήθως παράγονται από αυτές τις πρόδρομες

ενώσεις διότι είναι τόσο δραστικές που η κατακρήμνιση συμβαίνει παράλληλα με τη έναρξη των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Η ραγδαία υδρόλυση των αλκοξειδίων των μεταβατικών μετάλλων οφείλεται στον ισχυρό ηλεκτρονιόφιλό τους χαρακτήρα και στην ικανότητά τους να μεταβάλλουν τον αριθμό συντονισμού τους. Για την αποφυγή της ταχείας κατακρήμνισης τα μεταλλικά αλκοξείδια μπορούν να τροποποιηθούν σε μοριακό επίπεδο με χηλικούς παράγοντες (*chelating ligands*) όπως η ακετυλακετόνη (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) που είναι πυρηνόφιλη, με σκοπό το σχηματισμό μίας σύμπλοκης ένωσης. Το ακετυλακετονικό ανιόν (acac<sup>-</sup>) δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με πολλά μεταβατικά μέταλλα. Μία γενική μέθοδος σύνθεσης είναι η αντίδραση του μεταλλικού ιόντος με την ακετυλακετόνη σε παρουσία μίας βάσης (B), όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Με την παρουσία της βάσης υποβοηθάται η μεταφορά ενός πρωτονίου από την ακετυλακετόνη και ευνοείται η δημιουργία του συμπλόκου για την επίτευξη της χημικής ισορροπίας.

Η παραγόμενη ένωση έχει μειωμένο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα από το μεταβατικό μέταλλο, χαμηλότερους ρυθμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης και έτσι παράγονται γέλες και όχι σκόνες. Πρόσφατα, ακετυλακετονικά μεταβατικά μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση οξειδίων, ειδικά σε μορφή γελών ή επικαλύψεων. Λόγω της έλλειψης ενώσεων αλκοξειδίων (δεσμοί μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα), οι ενώσεις αυτές υδρολύονται πολύ αργά ώστε να διευκολύνουν τη δημιουργία γέλης ή συνεχούς επικάλυψης με μεγάλη πυκνότητα, διότι πριν την πήξη είναι συνεχής και με ελάχιστους πόρους [16,17].

#### 1.2.4 Πήξη

Όσο προχωρούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε ένα διάλυμα της κατηγορίας sol-gel, σχηματίζεται ένα πλέγμα στο χώρο με αποτέλεσμα το **ιξώδες** του διαλύματος συνεχώς να αυξάνει. Οι παράγοντες οι οποίοι μειώνουν τον χρόνο πήξης ( $t_g$ ) περιλαμβάνουν την αύξηση της θερμοκρασίας [18, 19], την αύξηση της συγκέντρωσης του νερού [19, 20], την αύξηση της συγκέντρωσης του αλκοξειδίου [19, 21], την επιλογή του διαλύτη και τέλος την αύξηση του pH [19, 20].

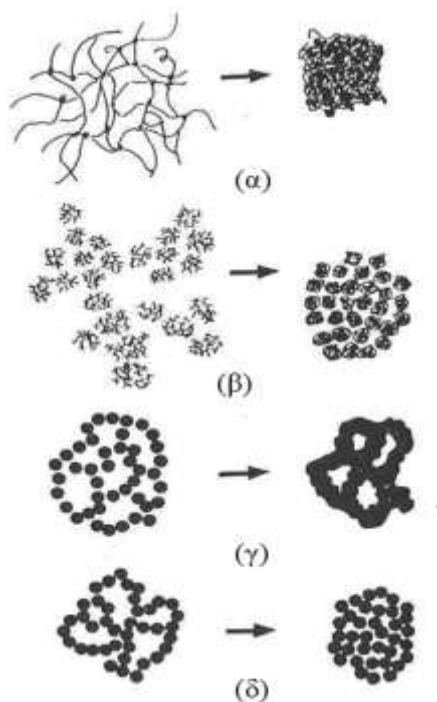
### 1.2.5 Γήρανση

Ακόμη και όταν πια έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία μετατροπής του λύματος σε πηκτή, η δομή και οι ιδιότητες της πηκτής συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στα μόρια του διαλύτη και του νερού που έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να ξεφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία σταυροδεσμών (*cross-linking*). Ο σχηματισμός των νέων αυτών σταυροδεσμών, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και, κατά συνέπεια, το υλικό συρρικνώνεται. Σε ορισμένες περιπτώσεις το αποτέλεσμα της συρρίκνωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού όγκου.

### 1.2.6 Ξήρανση

Η μετατροπή μίας υγρής πηκτής σε ένα σχετικά ξηρό υλικό περιλαμβάνει την απομάκρυνση ενός μεγάλου ποσοστού της υπολειπόμενης υγρής φάσης, η οποία αποτελείται από υδροξύλια και εναπομείναντα μόρια διαλύτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, λαμβάνει χώρα μια σημαντική συστολή της μάζας της πηκτής μετατρέποντας το υλικό σταδιακά από ένα μαλακό σε ένα σκληρότερο πορώδες στερεό το οποίο ονομάζεται "**ξηροπηκτή**" (*xerogel*). Το στάδιο της ξήρανσης αποτελεί το πιο κρίσιμο σημείο για την παραγωγή γυαλιού μέσω της μεθόδου *sol-gel*. Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 1, όπου μελετώνται μια σειρά από πηκτές με διαφορετικές συνθήκες παραγωγής, είναι φανερό πως η ρωγμάτωση του τελικού προϊόντος είναι το πιο σύνηθες αποτέλεσμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, καθώς η υγρή φάση εξατμίζεται, αναπτύσσονται δυνάμεις και τάσεις στο πορώδες πλέγμα της πηκτής, οι οποίες είναι ικανές να καταστρέψουν τους σχηματισθέντες δεσμούς.





Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση ξήρανσης πηκτής: (α) πηκτή με όξινο καταλύτη, (β) μια πηκτή με βασικό καταλύτη, (γ) πηκτή με υψηλή συγκέντρωση σιλανίου, (δ) πηκτή όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς.

Οι δυνατότητες που παρέχονται για την εξασθένηση του φαινομένου αυτού περιλαμβάνουν τη χρονική επιμήκυνση της ξήρανσης, η οποία δύναται να διαρκέσει αρκετούς μήνες, ώστε να μη δημιουργηθούν απότομα εσωτερικές τάσεις καθώς επίσης και τον έλεγχο των συνθηκών εξάτμισης του εναπομείναντα διαλύτη, χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμες συνθήκες [23, 25].

Ο Iller [25], ο οποίος ασχολήθηκε εκτενώς με το πρόβλημα απομάκρυνσης της υγρής φάσης από μια πηκτή, συμπλήρωσε ακόμα μερικές δυνατότητες, οι οποίες περιλαμβάνουν τα εξής :

(α) μείωση των δυνάμεων επιφανειακής τάσης με παράλληλη αύξηση της διαμέτρου των πόρων της πηκτής με υδροθερμική διεργασία

(β) αντικατάσταση του νερού με άλλο υγρό μικρότερης επιφανειακής τάσης, όπως για παράδειγμα αλκοόλη

(γ) χρήση κατάλληλων πρόδρομων συστατικών, ώστε η σχηματιζόμενη πηκτή να χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη.

Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της ξήρανσης, η εξάτμιση του υγρού μέσω των μικροπόρων στην πηκτή δημιουργεί εκτενείς τριχοειδείς τάσεις, οι οποίες είναι δυνατό να αποτελέσουν αφετηρία για ρωγμάτωση. Αυτές οι τριχοειδείς δυνάμεις εξαρτώνται από τον ρυθμό εξάτμισης που σχετίζεται με το μέγεθος των πόρων και την πίεση που δημιουργούν οι ατμοί του εγκλωβισμένου διαλύτη. Για το λόγο αυτό μεγάλης διατομής πόροι και ένα ισχυρά ενωμένο δίκτυο τείνουν να μειώσουν το βαθμό ρωγμάτωσης. Προχωρώντας χρονικά και φτάνοντας στα τελευταία στάδια της ξήρανσης, η ρωγμάτωση εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της ανομοιόμορφης συστολής του υλικού [24]. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε θερμοκρασιακή βαθμίδα, είτε σε ανομοιογένειες που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης.

Στην περίπτωση εκείνη κατά την οποία η πηκτή τοποθετηθεί σε αυτόκλειστο με περίσσεια διαλύτη και θερμανθεί σε υπερκρίσιμες συνθήκες, τότε δεν υπάρχει διεπιφάνεια μεταξύ ατμού και υγρού και επομένως δεν εμφανίζεται τριχοειδής πίεση. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη σχετικά μικρή συρρίκνωση και το προϊόν που λαμβάνεται ονομάζεται "**αεροπηκτή**" (*aerogel*).

Μια τροποποίηση της προαναφερόμενης διαδικασίας περιλαμβάνει την τοποθέτηση της υγρής πηκτής σε υγρό CO<sub>2</sub> και διατήρηση του όλου συστήματος σε συνθήκες πίεσης, έως ότου να αντικατασταθεί όλος ο εγκλωβισμένος διαλύτης. Μετά το πέρας της διαδικασίας, το CO<sub>2</sub> απομακρύνεται χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμες συνθήκες. Το χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι πως οι υπερκρίσιμες συνθήκες για το CO<sub>2</sub> είναι T<sub>c</sub>= 31<sup>0</sup>C και P<sub>c</sub>= 73 atm, ενώ για παράδειγμα για την αιθανόλη ισχύει T<sub>c</sub>= 243<sup>0</sup>C και P<sub>c</sub>= 63atm. Από τη στιγμή κατά την οποία η τάση για συρρίκνωση της πηκτής μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, είναι δυνατό να παρασκευαστούν αεροπηκτές πολύ χαμηλής πυκνότητας [25].

### **1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου sol-gel**

Η ραγδαία ανάπτυξη και εξάπλωση της μεθόδου sol-gel υποδηλώνει μια σειρά πλεονεκτημάτων έναντι άλλων μεθόδων και ταυτόχρονα μια μοναδικότητα ως προς τη δυνατότητα παρασκευής κάποιων υλικών. Στη συνέχεια ακολουθούν τα πιο χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της μεθόδου [12-14]:

➤ χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής ενός υλικού, με άμεσες συνέπειες την εξοικονόμηση ενέργειας, την ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης, την αποφυγή

περιβαλλοντικών ρύπων, την απουσία αντίδρασης του υλικού με τα τοιχώματα της συσκευής στην οποία δημιουργείται και φυλάσσεται.

- εξαιρετική ομοιογένεια του τελικού προϊόντος λόγω της αντίδρασης των πρόδρομων συστατικών σε μοριακό επίπεδο
- δυνατότητα έλεγχου των αντιδράσεων πολυμερισμού
- σχεδιασμός υλικών με συγκεκριμένη δομή
- δυνατότητα ενσωμάτωσης χρωστικών ουσιών στο πλέγμα που δημιουργούν τα αντιδρώντα συστατικά της μεθόδου λύματος-πηκτής
- καλή συμπεριφορά στη διάβρωση
- καθορισμός και έλεγχος του ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού του πλέγματος
- παρασκευή προϊόντων με δείκτη διάθλασης όμοιο με αυτόν των συμβατικών γυαλιών
- δυνατότητα εισαγωγής οργανικών ομάδων στο διάλυμα για τον σχηματισμό οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών
- δυνατότητα παρασκευής ενός πλήθους τελικών προϊόντων ξεκινώντας από τα ίδια πρόδρομα συστατικά και αλλάζοντας τις συνθήκες των αντιδράσεων
- μεγάλη καθαρότητα των τελικών προϊόντων

Αξίζει να αναφερθεί μια σειρά από μελέτες στις οποίες παρουσιάζεται η σύγκριση προϊόντων γυαλιού που προέρχονται από τη μέθοδο sol-gel και τη συμβατική μέθοδο τήξης ορισμένων οξειδίων. Για το λόγο αυτό επιλέγονται μια σειρά από γυαλιά τα οποία παρασκευάζονται και με τους δυο τρόπους και μελετώνται ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικά τέτοια συστήματα όπως τα  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [15]. Η μελέτη των συστατικών αυτών φανερώνει πως ουσιαστικά δεν υπάρχουν διαφορές στις φυσικές ιδιότητες των γυαλιών που προέρχονται από τις δυο μεθόδους. Αυτό αποτελεί μια σημαντική απόδειξη της χρησιμότητας της μεθόδου sol-gel μια που απαιτεί ελάχιστα λειτουργικά μέσα και ενεργειακό κόστος για την παρασκευή ενός προϊόντος.

Όμως δεν είναι μόνο τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη μέθοδο. Το υψηλό κόστος των πρώτων υλών και ειδικότερα των αλκοξειδίων καθώς επίσης και ο αυστηρός έλεγχος όλων των βημάτων της διεργασίας συνθέτουν μερικά από τα πιο γνωστά μειονεκτήματά της [15]. Είναι ανάγκη να τηρούνται αυστηρά

προγραμματισμένες αναλογίες προκειμένου το τελικό προϊόν να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες. Άλλα μειονεκτήματα είναι η παραμονή -OH και μορίων διαλύτη στο πλέγμα που δημιουργούν ανεπιθύμητο πορώδες και το φαινόμενο της μεγάλης συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της ξήρανσης

#### **1.4 Εφαρμογές της μεθόδου sol-gel**

Τα προαναφερόμενα προτερήματα της μεθόδου sol-gel δίνουν το έναυσμα για ένα πλήθος εφαρμογών που βρίσκουν απήχηση σε σχεδόν όλες τις επιστήμες, από την αρχαιολογία, ως μέθοδο συντήρησης, έως την ιατρική για την παρασκευή τεχνητών οστών. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των πιο διαδεδομένων εφαρμογών.

##### **1.4.1 Λεπτά υμένια**

Ανάμεσα στο πλήθος των προϊόντων που υπάρχουν, τα λεπτά υμένια αποτελούν την πιο πρόσφατη εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας sol-gel. Η εύκολη και γρήγορη εναπόθεση σε ένα πλήθος υποστρωμάτων, η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλου μεγέθους επιφανειών με ομοιόμορφο τρόπο, η αποφυγή ρωγματώσεων λόγω απουσίας εσωτερικών τάσεων και υπολειμμάτων διαλύτη, καθώς επίσης και η απαίτηση πολύ μικρής ποσότητας πρώτων υλών (που γενικά χαρακτηρίζονται ως ακριβές), υπερνικούν όλα τα μειονεκτήματα της μεθόδου. Η οικογένεια των λεπτών υμενίων έχει διαιρεθεί σε επιμέρους κατηγορίες, όπως χαρακτηριστικά αναφέρονται παρακάτω.

##### **↳ Οπτικά υμένια**

Τέτοιου είδους υμένια παρασκευάζονται με σκοπό να μεταβάλουν τις οπτικές ιδιότητες του υποστρώματος στο οποίο εφαρμόζονται. Μπορεί να χρειάζεται να μεταβάλουν τη διαπερατότητα, την απορρόφηση ή την ανακλαστικότητα από την οποία χαρακτηρίζεται ένα υλικό. Ως παράδειγμα αναφέρεται η εφαρμογή των υμενίων αυτών στην αρχιτεκτονική των γυάλινων κτιρίων όπου οι γυάλινες επιφάνειες επικαλύπτονται με ένα υμένιο  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ . Κάθε συστατικό του υμενίου διαδραματίζει ένα συγκεκριμένο ρόλο. Το  $\text{TiO}_2$  ελέγχει την ανακλαστικότητα και το Pd εξασφαλίζει την επιθυμητή απορρόφηση. Με αυτόν τον τρόπο τα κτίρια παρουσιάζουν μια ομοιόμορφη

ανακλαστικότητα, ενώ η διάδοση του φωτός ελέγχεται με βάση την ένταση του ηλιακού φωτός [26-28].

Μια άλλη κατηγορία οπτικών υμενίων είναι εκείνη που περιλαμβάνει ως μήτρα ένα πλέγμα sol-gel και στο πλέγμα αυτό ενσωματώνονται φωτοχρωμικά και θερμοχρωμικά υλικά. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων αυτών μεταβάλλονται είτε με την πρόσπτωση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος (φωτοχρωμικά), είτε με τη μεταβολή της θερμοκρασίας (θερμοχρωμικά). Επειδή οι μεταβολές δεν είναι μόνιμες και τα συστήματα ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες, βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε αισθητήρες (sensors) και συστήματα μνήμης [29-38].

#### Ψ Ηλεκτρονικά υμένια

Τα ηλεκτρονικά λεπτά υμένια περιλαμβάνουν υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, φωτοανόδους, σιδηρομαγνητικά και αγώγιμα υμένια. Μια χαρακτηριστική εφαρμογή των αγώγιμων υμενίων περιλαμβάνει τα υμένια από βανάδιο, τα οποία χρησιμοποιούνται στα φωτογραφικά φιλμ και μειώνουν τον στατικό ηλεκτρισμό. Όσον αφορά τα υπεραγώγιμα υμένια, αυτά είναι κυρίως της μορφής  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , αλλά η αλληλεπίδρασή τους με το υπόστρωμα κατά τη θερμική επεξεργασία δημιουργεί ανεπιθύμητα αποτελέσματα και έτσι γίνονται μελέτες για βελτιστοποίηση [39-41].

#### Ψ Προστατευτικά υμένια

Οι δυνατότητες που προσφέρουν τα λεπτά υμένια περιλαμβάνουν και την προστασία του υποστρώματος από διάβρωση, τριβή, επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, την αύξηση της μηχανικής του αντοχής, όπως επίσης και τη βελτίωση της πρόσφυσης σε κάποια στοιχεία. Τελευταία έχει εκφράσει ο χώρος της συντήρησης αρχαιοτήτων μεγάλο ενδιαφέρον για την προστασία αρχαίων μνημείων με χρήση υμενίων sol-gel [2, 42-46].

#### Ψ Πορώδη υμένια

Με τον έλεγχο κάποιων παραμέτρων, όπως είναι ο ρυθμός και οι συνθήκες ξήρανσης ενός διαλύματος, μπορεί κανείς να επιτύχει πολύ συγκεκριμένη κατανομή και μέγεθος πόρων του τελικού προϊόντος. Ο έλεγχος του πορώδους είναι ένας μηχανισμός καθορισμού του δείκτη διάθλασης και της ανακλαστικότητας του υποστρώματος.

Χρησιμοποιείται επίσης και ως ανιχνευτής σε περιβαλλοντικές μελέτες για τη διάκριση μορίων με συγκεκριμένες διαστάσεις [47, 48].

#### **1.4.2 Μονόλιθοι**

Ως μονόλιθοι χαρακτηρίζονται οι συμπαγείς πηκτές, με διαστάσεις  $\geq 1$  mm, οι οποίες μορφοποιούνται χωρίς να ρωγματώνονται. Το μεγάλο ενδιαφέρον που παρουσιάζουν εστιάζεται στην ποικιλία των σχημάτων που μπορούν να αποκτήσουν σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς να απαιτείται τήξη του υλικού. Οι κυριότερες εφαρμογές των μονόλιθων εστιάζονται στον χώρο της οπτικής και περιλαμβάνουν φακούς, γυαλιά μεταβλητού δείκτη διάθλασης, ανιχνευτές Cherenkov, κ.ά. [49-51].

#### **1.4.3 Λεπτές σκόνες**

Τα κονιάματα αποτελούν το σημείο αφετηρίας για τα περισσότερα πολυκρυσταλλικά κεραμικά. Χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, χρωστικές ουσίες, ως λειαντικά μέσα κ.ά. κυρίως σε ηλεκτροοπτικές και μαγνητικές συσκευές. Τα κονιάματα που παρασκευάζονται με τη μέθοδο Sol-Gel έχουν αντικαταστήσει τα προγενέστερα, τα οποία παρασκευάζονταν με μηχανικές διεργασίες (ανάμιξη ορυκτών και χημικών πρώτων υλών). Ως βασικές αιτίες διακρίνονται ο έλεγχος του μεγέθους και του σχήματος καθώς και η ομοιογένεια σε μοριακό επίπεδο του παρασκευασθέντος κονιάματος. Αντιπροσωπευτική εφαρμογή, όπου απαιτείται παραγωγή σωματιδίων υψηλής καθαρότητας, ανάμιξη σε μοριακό επίπεδο και απόλυτος έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων βρίσκεται στην τεχνολογία υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας [53, 55].

#### **1.4.4 Οπτικές ίνες**

Οι οπτικές ίνες που παρασκευάζονται συνήθως με τη μέθοδο sol-gel είναι υψηλής μηχανικής αντοχής και χημικής ανθεκτικότητας. Παρασκευάζονται από διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς να απαιτείται η τήξη των πρώτων υλών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην επιλογή των συγκεντρώσεων των πρόδρομων συστατικών και στον έλεγχο της αντίδρασης της υδρόλυσης. Η υδρόλυση σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες του διαλύματος, το οποίο ουσιαστικά θα καθορίσει την ικανότητα του διαλύματος να παράγει οπτικές ίνες [55-57].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### 2.1 Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες (free radical polymerization)

Ένα πολυμερές ή μακρομόριο είναι ένα μεγάλο μόριο «κατασκευασμένο» από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή.

*Ελεύθερη ρίζα* είναι ένα άτομο ή ομάδα ατόμων (ανόργανα ή οργανικά μόρια) που φέρει ένα ασύζευκτο (unpaired) ηλεκτρόνιο. Οι ελεύθερες ρίζες βρήκαν σημαντικές εφαρμογές στις αλυσιδωτές (ή αλυσωτές) αντιδράσεις ακόρεστων οργανικών ενώσεων για τη σύνθεση πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους. Από βιομηχανική άποψη ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι ο σπουδαιότερος, γιατί τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή παρασκευάζονται με τη βοήθεια ελεύθερων ριζών.

Όπως σε όλες τις αντιδράσεις στην οργανική σύνθεση με ελεύθερες ρίζες ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών αποτελείται από τρία στάδια:

- ✓ Έναρξη (initiation)
- ✓ Διάδοση (propagation)
- ✓ Τερματισμό (termination)

Ο τρόπος αυτός του ριζικού πολυμερισμού δίνει εξαιρετικά μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερή οδηγώντας σε ένα μόριο που δημιουργείται με διαδοχικά βήματα μιας μονής αλυσιδωτής (αλυσωτής) διεργασίας και εξαρτάται από το ενεργό κέντρο (συνήθως ρίζα με το μονήρες ηλεκτρόνιο σε άτομο άνθρακα) το οποίο διατηρείται κατά κάποιο τρόπο από την αυξανόμενη πολυμερή αλυσίδα με κάθε τμηματική προσθήκη μονομερούς. Υπάρχει όμως η δυνατότητα προσθήκης ουσιών που ονομάζονται *τροποποιητές μοριακού βάρους (modifiers)* για να ελαττώσουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς χωρίς να επηρεάσουν την ταχύτητα πολυμερισμού.

### *Έναρξη πολυμερισμού*

Η έναρξη του πολυμερισμού μπορεί να γίνει με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων που με την επίδραση της θερμότητας ή της ακτινοβολίας δίνουν εύκολα ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αντιδρούν με το μονομερές και σχηματίζουν τις πρωτογενείς ρίζες. Οι ουσίες αυτές καλούνται *εκκινητές, εναρκτές ή απαρχητές (initiators)* και είναι διάφορα υπεροξειδία ή υδροϋπεροξειδία, αζωενώσεις, υπερθειϊκά άλατα, συστήματα οξειδοαναγωγής. Οι φωτοευαίσθητες ουσίες που δίνουν ελεύθερες ρίζες ονομάζονται *φωτοαπαρχητές (photoinitiators)*.

### *Διάδοση πολυμερισμού*

Το στάδιο της διάδοσης (propagation) γίνεται με μεγάλη ταχύτητα και τα μόρια του εκκινητή προστίθενται στο μονομερές δημιουργώντας νέο ριζικό κέντρο (μακρορίζες) που συνεχίζει την αντίδραση διάδοσης.

Τα στάδια αλυσιδωτής διάδοσης (chain propagation steps) χαρακτηρίζονται βασικά από την προσβολή της ελεύθερης ρίζας σε έναν από τους άνθρακες των διπλών δεσμών του μονομερούς. Ένα ηλεκτρόνιο του ζεύγους του διπλού δεσμού με το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο της ελεύθερης ρίζας σχηματίζει δεσμό μεταξύ της ρίζας και αυτού του ατόμου άνθρακα. Το ηλεκτρόνιο που δεν συμμετέχει στον διπλό δεσμό μετατοπίζεται στον άλλο άνθρακα, ο οποίος με τη σειρά του μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα. Με τον τρόπο αυτό το ενεργό κέντρο (άνθρακας με μονήρες ηλεκτρόνιο) μετατοπίζεται αποκλειστικά στο νέο μονομερές που προστίθεται και με αυτό τον τρόπο γίνεται ικανό να δεχθεί και νέο μονομερές και η διαδικασία αυτή συνεχίζεται.

### *Τερματισμός πολυμερισμού*

Ο τερματισμός μπορεί να επιτευχθεί από τις μακρορίζες είτε με συνένωση δύο μακροριζών (combination) είτε με δυσανάλογη ανακατανομή (disproportionation) δηλαδή με μεταφορά υδρογόνου από μακρορίζα σε άλλη μακρορίζα.

Ο τερματισμός μπορεί ακόμα να γίνει ανάλογα με τις συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, διαλύτης κλπ), με μεταφορά  $-H$  ή άλλου ατόμου (π.χ.  $-Cl$ ) στην αναπτυσσόμενη μακρορίζα από το διαλύτη, το μονομερές ή το πολυμερές. Γενικά, όπου επιζητείται η παρασκευή πολυμερούς με εξαιρετικά πολύ μικρό μοριακό βάρος και αυτό δεν είναι δυνατό με τη ρύθμιση της συγκέντρωσης του μονομερούς ή του



απαρχητή, τότε ο πολυμερισμός γίνεται σε διαλύτη που ευνοεί τις αντιδράσεις μεταφοράς.

#### *Επιβράδυνση και αναστολή πολυμερισμού*

Η προσθήκη ορισμένων χημικών ενώσεων σε μονομερή που πρόκειται να πολυμεριστούν ή που πολυμερίζονται, μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση ή ακόμα και αναστολή για κάποιο χρονικό διάστημα του πολυμερισμού.

Τέτοια δράση μπορούν να έχουν οργανικές ενώσεις (όπως βενζοκινόνη) που λόγω του ηλεκτρονικού χαρακτήρα τους τερματίζουν ή μειώνουν σημαντικά την ταχύτητα πολυμερισμού των μακροριζών. Τέτοιες ενώσεις ονομάζονται *αναστολείς (terminators, inhibitors)* πολυμερισμού. Εάν χρησιμοποιηθούν ουσίες που μειώνουν το βαθμό πολυμερισμού τότε ονομάζονται επιβραδυντές (*retarders*). Οι επιβραδυντές αντιδρούν με τις ρίζες και δίνουν άλλες ρίζες πιο σταθερές, δηλαδή με χρόνο ζωής που μπορεί να φτάσει και κάποια χρόνια), οπότε είναι και λιγότερο δραστικές από τις αρχικές ρίζες. Λίγο πριν τον πολυμερισμό ο αναστολέας απομακρύνεται είτε με απόσταξη είτε με έκπλυση με κατάλληλο αντιδραστήριο. Άλλες ουσίες που παίζουν ανασταλτικό ρόλο σε ριζικό πολυμερισμό είναι το οξυγόνο λόγω του ότι αντιδρά με την ρίζα του πολυμερούς και την μετατρέπει σε υπεροξείδιο που δεν έχει μεγάλη δραστηριότητα.

#### *Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα και στο βαθμό πολυμερισμού*

Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού και ελαττώνει το βαθμό πολυμερισμού. Όμως, πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, που είναι χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές και που ονομάζεται θερμοκρασία αποπολυμερισμού, οι μακρόριζες δίνουν πάλι το μονομερές.

#### *Μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς*

Αύξηση της συγκέντρωσης σε απαρχητή ή αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού αλλά ελαττώνει το μοριακό βάρος.

Ο σχηματισμός ενός μακρομορίου γίνεται ευθύς αμέσως μόλις σχηματιστεί μια ελεύθερη ρίζα. Σε κάθε στιγμή το αντιδρόν σύστημα περιέχει το μονομερές και το αδρανές πολυμερές και μια μικρή μόνο ποσότητα αναπτυσσόμενων μακροριζών. Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού αυξάνει την απόδοση σε πολυμερές και όχι το μοριακό βάρος. Όταν όμως η απόδοση σε πολυμερές είναι μεγάλη (προς το τέλος του πολυμερισμού), το μεγάλο ιξώδες του διαλύματος ελαττώνει την ταχύτητα τερματισμού των μακροριζών και έτσι προς το τέλος του πολυμερισμού σχηματίζονται μακρομόρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από ότι στην αρχή.

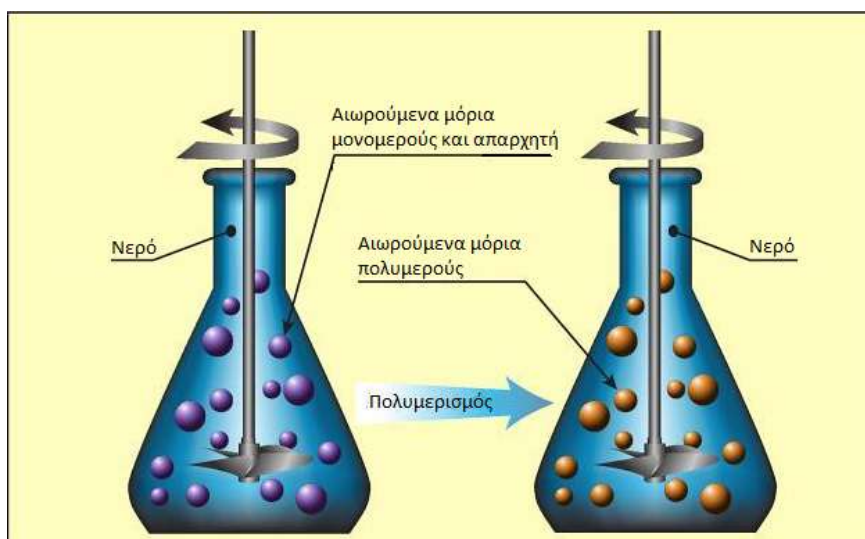
Αύξηση της συγκέντρωσης σε μονομερές αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού και το μοριακό βάρος.

Οι αντιδράσεις μεταφοράς ελαττώνουν το μοριακό βάρος χωρίς να επηρεάσουν αισθητά την ταχύτητα πολυμερισμού.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε δύο από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες: ο πολυμερισμός αιωρήματος και ο πολυμερισμός γαλακτώματος, που περιγράφονται παρακάτω.

### **2.1.1 Πολυμερισμός Αιωρήματος (suspension polymerization)**

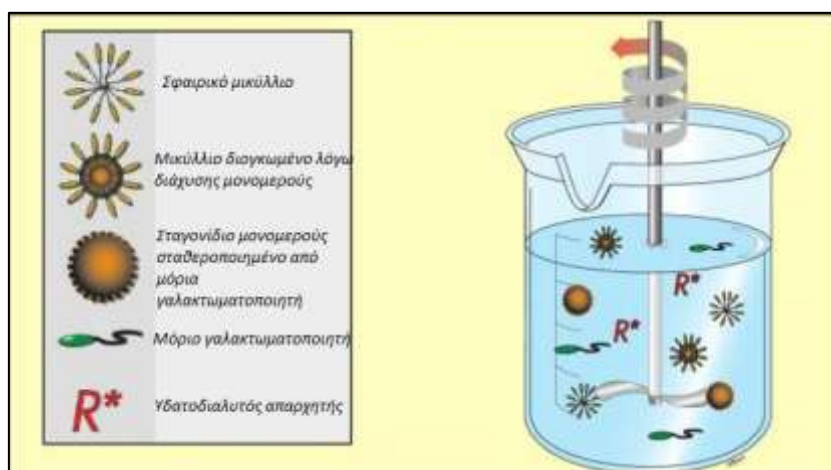
Η τεχνική αυτή πραγματοποιείται με χρήση μονομερούς μη διαλυτού στο νερό. Κατά τη διαδικασία αυτή το μονομερές διασπείρεται σε υδατικό μέσο κάτω από έντονη μηχανική ανάδευση με τη μορφή σταγόνων των οποίων η διάμετρος εκτείνονται από μικρόμετρα έως χιλιοστά του μέτρου. Η συνάθροιση των σταγόνων προλαμβάνεται με την ισχυρή μηχανική ανάδευση με καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη της σταθερότητας του κolloειδούς συστήματος και με την προαιρετική προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι δημιουργούμενες από τον απαρχητή ρίζες διεισδύουν μέσω του υδατικού διαλύματος στο εσωτερικό των σταγονιδίων μονομερούς, το καθένα από τα οποία τελικά, αποτελεί από ένα κέντρο πολυμερισμού [58].



Εικόνα 3. Σχηματική αναπαράσταση πολυμερισμού αιωρήματος.

### 2.1.2 Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization)

Τα κύρια συστατικά της μεθόδου είναι το μονομερές – αδιάλυτο στο νερό- ο απαρχητής-διαλυτός στο νερό- και ο γαλακτωματοποιητής, μία κατηγορία επιφανειοδραστικής ουσίας, του οποίου η φύση και η ποσότητα παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην πορεία του πολυμερισμού. Για το λόγο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά η δράση και οι ιδιότητές του [58].



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερισμού γαλακτώματος

Οι γαλακτωματοποιητές χαρακτηρίζονται από την ταυτόχρονη παρουσία ενός υδρόφιλου και ενός υδρόφοβου τμήματος στο ίδιο μόριο. Λόγω αυτής της ιδιότητάς τους και με αύξηση της συγκέντρωσης του γαλακτωματοποιητή πάνω από μία κρίσιμη τιμή, τα μόριά του παίρνουν μία μορφή γνωστή ως μικύλλιο. Η τιμή αυτή ονομάζεται «κρίσιμη συγκέντρωση δημιουργίας μικυλλίων (Critical Micellation Concentration –

CMC). Πάνω από αυτή την τιμή οι υδρόφιλες κεφαλές των μορίων σχηματίζουν ένα εξωτερικό κέλυφος που διατηρεί επαφή με το νερό, ενώ οι υδρόφοβες ουρές του παραμένουν στον πυρήνα του σχηματισμού αυτού, ελαχιστοποιώντας έτσι την επαφή τους με το υδατικό διάλυμα. Λίγο πάνω από την CMC τα μικκύλια είναι σφαιρικά, ενώ με σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας του γαλακτωματοποιητή το σχήμα τους γίνεται κυλινδρικό ή ακόμα και πλακοειδές (για πολύ μεγάλες περιεκτικότητες).

Οι γαλακτωματοποιητές είναι ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση ενός υγρού επιτρέποντας την ευκολότερη διάχυσή του, καθώς και τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών ή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού. Επίσης, ανάλογα με τη φύση του φορτίου της υδρόφιλης κεφαλής επιδρούν στη διεπιφάνεια των σταγονιδίων ενός γαλακτώματος παρέχοντας έτσι μια προστατευτική μεμβράνη που εμποδίζει τη συσσωμάτωση των σταγονιδίων λόγω του ομογενούς ηλεκτρικού φορτίου που προσδίδουν στην επιφάνεια αυτών, ενισχύοντας έτσι την σταθερότητά τους.

Ανάλογα με την παρουσία φορτισμένων ομάδων στην κεφαλή ενός μορίου γαλακτωματοποιητή, αυτοί κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- μη ιοντικοί (χωρίς φορτίο)
- ανιοντικοί (αρνητικό φορτίο)
- κατιοντικοί (θετικό φορτίο)
- διπολικοί (2 αντίθετα φορτισμένες ομάδες).

### **2.1.2.1 Περιγραφή σταδίων πολυμερισμού γαλακτώματος - θεωρία Smith – Ewart**

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού γαλακτώματος θεωρείται πολύ πολύπλοκος και συνεχίζει να μελετάται ακόμα και μέχρι σήμερα. Η πρώτη επιτυχημένη θεωρία για την επεξήγηση των διάφορων χαρακτηριστικών του πολυμερισμού γαλακτώματος αναπτύχθηκε από τους Smith και Ewart στη δεκαετία 1940-1950, βασισμένη σε μελέτες τους στο πολυστυρένιο [59]. Αυθαίρετα χώρισαν το μηχανισμό του πολυμερισμού γαλακτώματος σε τρία στάδια και στη συνέχεια αναγνωρίστηκε ότι δεν υπόκεινται όλα τα συστήματα σε αυτά τα συγκεκριμένα στάδια. Παρόλα αυτά, η θεωρία Smith – Ewart θεωρείται μία χρήσιμη αφετηρία για την ανάλυση του πολύπλοκου αυτού φαινομένου.

Το μονομερές διασπείρεται σε διάλυμα νερού – γαλακτωματοποιητή, σχηματίζοντας μεγάλα σταγονίδια μονομερούς στο νερό, ενώ ο γαλακτωματοποιητής παίρνει τη μορφή μικκυλίων. Μέσω του νερού μικρές ποσότητες υδρόφοβου μονομερούς διαχέονται στο εσωτερικό των μικκυλίων. Καθώς ο υδατοδιαλυτός απαρχητής εισάγεται στην υδατική φάση, αντιδρά με το μονομερές εντός των μικκυλίων και όχι με τα διάσπαρτα υπερμεγέθη σταγονίδια μονομερούς, διότι η συνολική επιφάνεια των πρώτων είναι πολύ μεγαλύτερη. (Στάδιο 1 – Smith-Ewart Interval 1).

Το μονομερές στο εσωτερικό των μικκυλίων πολυμερίζεται ταχύτατα, το διογκωμένο μικκύλιο λόγω της εισόδου του μονομερούς έχει μετατραπεί σε ένα σωματίδιο πολυμερούς και η αυξανόμενη αλυσίδα τερματίζεται. Σε αυτό το σημείο συνυπάρχουν σταγονίδια μονομερούς με σωματίδια πολυμερούς (Στάδιο 2 – Smith-Ewart Interval 2).

Στη συνέχεια περισσότερη ποσότητα μονομερούς διαχέεται στα αυξανόμενα σε αριθμό μικκύλια και αντιδρά με μόρια απαρχητή. Τελικά, τα ελεύθερα σταγονίδια μονομερούς εξαλείφονται και το μονομερές εντοπίζεται μόνο εντός των μικκυλίων (Στάδιο 3 – Smith-Ewart Interval 3).

Ανάλογα με το είδος του μονομερούς πρόσθετες ποσότητες μονομερούς και απαρχητή μπορεί να εισαχθούν για τη διατήρηση της συγκέντρωσής τους στο σύστημα και ο πολυμερισμός συνεχίζεται.

Ως τελικό προϊόν λαμβάνεται μία διασπορά σωματιδίων πολυμερούς στο νερό γνωστή ως πολυμερικό κolloειδές, latex, ή γενικά γαλάκτωμα.

Η θεωρία Smith-Ewart δεν προβλέπει τον πολυμερισμό στην περίπτωση ενός υδατοδιαλυτού μονομερούς. Τότε, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ομογενούς πυρηνοποίησης, δηλαδή τα σωματίδια πολυμερούς παίρνουν μορφή χωρίς την παρουσία γαλακτωματοποιητή και τη δημιουργία μικκυλίων [60].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΩΝ

#### 3.1 Ανόργανες και Υβριδικές κούφιες σφαίρες

Κατά τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει σημαντική προσπάθεια για το σχεδιασμό και την ελεγχόμενη κατασκευή νανοδομών με λειτουργικές ιδιότητες. Το ενδιαφέρον για τα υλικά σε κλίμακα νάνο προκύπτει από το γεγονός ότι οι ιδιότητές τους (οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές, χημικές, κλπ.) αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους τους, της σύστασης και της δομικής τους διάταξης. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται στη νανοτεχνολογία αποτελεσματικές τεχνικές για την κατασκευή προσαρμοζόμενων στις διάφορες ανάγκες υλικών, ώστε να καλύψουν τις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις (π.χ. πολυπλοκότητα στη δομή και τη σύσταση) όσον αφορά στη σύνθεση και την απόδοση των υλικών. Τα κολλοειδή σωματίδια αντιπροσωπεύουν ένα ενδιαφέρον δομικό στοιχείο για την δημιουργία διατεταγμένων και πολυσύνθετων υλικών. Το ενδιαφέρον είναι ευρύτατα διαδεδομένο για τα υλικά αυτά στη χημική μηχανική, στις φαρμακευτικές και βιολογικές τους εφαρμογές. Πάνω από τα τελευταία δέκα χρόνια έχουν γίνει τεράστιες προσπάθειες για την παραγωγή κολλοειδών σωματιδίων αποτελούμενων από έναν πυρήνα και ένα κέλυφος, με προσαρμοζόμενες δομικές, οπτικές και επιφανειακές ιδιότητες. Οι ανακαλύψεις έχουν ευρέως παρακινηθεί από την εφαρμογή τέτοιων κολλοειδών στη σύγχρονη επιστήμη των υλικών και από την τεχνολογική τους σπουδαιότητα: τα πολυσύνθετα κολλοειδή αξιοποιούνται στους τομείς των επικαλύψεων, της ηλεκτρονικής, της κατάλυσης και στις διαγνώσεις.

Η παραγωγή κολλοειδών σωματιδίων πυρήνα – κελύφους έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και από ακαδημαϊκής άποψης σε πεδία όπως η επιστήμη των κολλοειδών. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα για την μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις των κολλοειδών σωματιδίων και τη σταθεροποίησή τους και τελικά τη συλλογή πληροφοριών σχετικά με τις ιδιότητες πυκνών διασπορών [61, 62].

Ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σύνθεση σωματιδίων πυρήνα-κελύφους με καθορισμένες μορφολογίες και ιδιότητες μπορεί να αναφέρεται ως μηχανική των σωματιδίων (particle engineering) [63]. Αυτό περιλαμβάνει τη προσαρμογή των επιφανειακών ιδιοτήτων των σωματιδίων, η οποία συνήθως

επιτυγχάνεται με την επικάλυψη ή την ενθυλάκωση (encapsulating) τους σε ένα κέλυφος αποτελούμενο από το επιθυμητό υλικό. Η επικάλυψη των σωματιδίων εφαρμόζεται για μία πλειάδα λόγων. Για παράδειγμα, το κέλυφος μπορεί να αλλάξει το φορτίο, τη λειτουργικότητα και την αντιδραστικότητα της επιφάνειας, ενώ μπορεί να ενισχύσει τη σταθερότητα και την ικανότητα διασποράς του κολλοειδούς πυρήνα. Σε μαγνητικές, οπτικές ή καταλυτικές εφαρμογές μπορούν εύκολα να επεκταθούν τα κολλοειδή σωματίδια ανάλογα με τις ιδιότητες των υλικών της επικάλυψης. Ο εγκιβωτισμός των κολλοειδών σε ένα κέλυφος διαφορετικής σύστασης μπορεί να προστατεύσει τον πυρήνα από εξωγενής χημικές και φυσικές μεταβολές [64, 65].

Τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους συχνά παρουσιάζουν βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα επιμέρους δύο τμήματά τους, συνεπώς είναι χρήσιμα σε ένα μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Για το λόγο αυτό, μέθοδοι για την Παρασκευή τέτοιων υλικών με ελεγχόμενη ακρίβεια έχουν εφαρμοσθεί εδώ και καιρό [66,63]. Παρόλο που ένα πλήθος διαδικασιών έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή τους, δυσκολίες που σχετίζονται με την παραγωγή τους έχουν περιορίσει την εφαρμογή των τελικών κολλοειδών υλικών [63]. Επιπρόσθετα, παρά το γεγονός ότι τα πλεονεκτήματα των ομοιόμορφα επικαλυμμένων και σταθεροποιημένων κολλοειδών σωματιδίων έχουν αναγνωρισθεί από χρόνια, η ελεγχόμενη επικάλυψη των κολλοειδών με οργανωμένες στοιβάδες έχει παραμείνει για πολλά χρόνια μία από τις τεχνολογικές προκλήσεις. Μία πρωτεύουσα προϋπόθεση που σχετίζεται με τις διαδικασίες για την επικάλυψη των σωματιδίων, είναι ότι δεν προκαλούν συσσωμάτωση, που τα καθιστά αχρησιμοποίητα για πολλούς σκοπούς. Η τελειοποίηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών των σωματιδίων μέσω των διαδικασιών επικάλυψης κατέχει επίσης μεγάλη σπουδαιότητα για την επιτυχημένη εφαρμογή των σύνθετων σωματιδίων.

Μία από τις επίδοξες προσπάθειες για την βελτίωση των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους είναι η παραγωγή κούφια σφαιρικών σωματιδίων στη μικρο- και νανοκλίμακα. Αυτές τα κούφια σφαιρικά σωματίδια συχνά παρουσιάζουν ιδιαίτερες ιδιότητες οι οποίες είναι σημαντικά διαφοροποιημένες από αυτές των επιμέρους μερών τους, όπως η χαμηλή του πυκνότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η σταθερότητα και η επιφανειακή διαπερατότητα. Τα κούφια σωματίδια οξειδίων έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για μονωτικά πληρωτικά υλικά χαμηλού βάρους, σύνθετα υλικά, βαφές και καλλυντικά. Κάποια κούφια οργανικά κελύφη με ελεγχόμενο μεσο- και

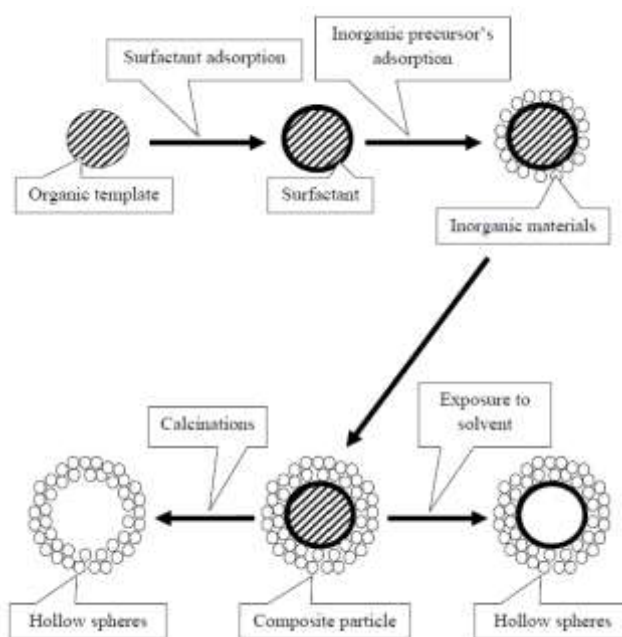
μακρο- πορώδες μπορεί να χρησιμοποιηθούν στην κατάλυση, στην τεχνολογία διαχωρισμού, ως κάψες για μεταφορά φαρμάκων και στην προστασία ευαίσθητων παραγόντων όπως τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες. Άλλωστε, τα ενεργά κούφια κελύφη έχουν εκτεταμένες εφαρμογές σε πεδία όπως η οπτική, ηλεκτρονική, η χημεία και τα συστήματα επικάλυψης λόγω της υψηλής διαφοράς του δείκτη διάθλασης μεταξύ του πυρήνα και του υλικού του κελύφους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτονικά υλικά, φιλμ με επιλεκτική απορρόφηση και επικαλύψεις για σκεδασμό φωτός.

### 3.2 Συνθετικές Μέθοδοι Ανόργανων Κούφινων Σφαιρών

Ανόργανα κούφια σωματίδια έχουν συντεθεί με διάφορες μεθόδους, όπως με οργανικούς πυρήνες-καλούπια, με τη μέθοδο του γαλακτώματος και πολλές άλλες.

#### 3.2.1. Η μέθοδος των «θυσιαζόμενων» πυρήνων – καλούπιών

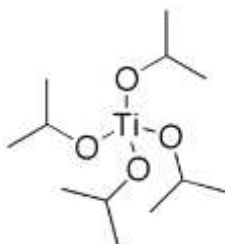
Η μέθοδος αυτή έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να χρησιμοποιούνται οργανικά υλικά (π.χ. σφαίρες πολυστυρενίου) ως καλούπια. Τα επιθυμητά υλικά, όπως τιτανία, πυριτία, θειϊκός ψευδάργυρος, θειϊκό ασβέστιο, επικαλύπτονται γύρω από τα οργανικά υλικά μέσω εναπόθεσης ή ηλεκτροστατικής έλξης. Μετά το φιλτράρισμα και τη ξήρανση, οι οργανικοί πυρήνες αφαιρούνται με θερμική επεξεργασία ή με την έκθεση των νανοσωματιδίων σε κατάλληλο διαλύτη.



Εικόνα 5. Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας των ανόργανων κούφινων σφαιρών με τη χρήση οργανικού υλικού ως καλούπι.

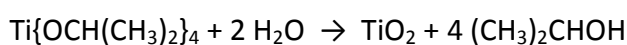


Μία εναλλακτική στρατηγική για τη σύνθεση ανόργανων κούφινων σωματιδίων είναι με την απευθείας προσρόφηση ανόργανων πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια του οργανικού πυρήνα σε συνδυασμό με τη μέθοδο sol-gel. Οι ανόργανες πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων προτιμώνται για το σκοπό αυτό καθώς υδρολύονται εύκολα σε μία άμορφη φάση λόγω της έκθεσής τους στο νερό ή της υγρασία στην ατμόσφαιρα. Ένα σύνηθες παράδειγμα ανόργανου αλκοξειδίου είναι το τετραϊσοπροποξειδίο του τιτανίου (titanium tetraisopropoxide, Εικόνα 2).



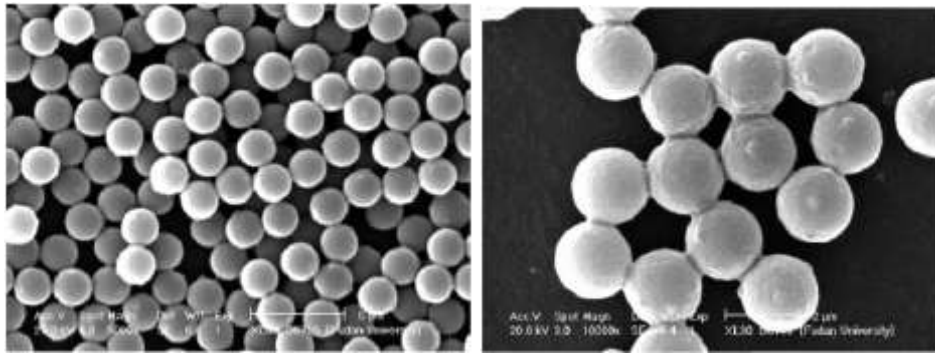
Εικόνα 6. Μοριακή δομή του τετραϊσοπροποξειδίου του τιτανίου.

Το τετραϊσοπροποξειδίο του τιτανίου αντιδρά με το νερό και εναποτίθεται διοξειδίο του τιτανίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

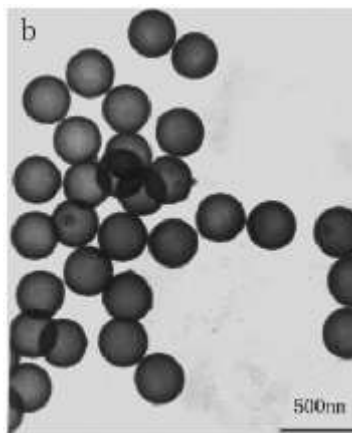


Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται στη σύνθεση υλικών αποτελούμενων από  $\text{TiO}_2$  μέσω της μεθόδου sol-gel. Γενικά, προστίθεται νερό σε ένα διάλυμα αλκοξειδίου σε αλκοόλη. Η φύση του παραγόμενου προϊόντος καθορίζεται από την παρουσία προσθέτων (π.χ. οξικό οξύ), το ποσό του νερού και τις αναλογίες των προς ανάμειξη συστατικών [67].

Επίσης, έχει προταθεί η δημιουργία κούφινων ανόργανων νανοσφαιρών τιτανίας και πυριτίας μέσω της μεθόδου sol-gel και με τη χρήση αμμωνίας ως καταλύτη. Μέσω πολυμερισμού δημιουργούνται αρχικά θετικά φορτισμένοι πυρήνες πολυστυρενίου, οι οποίοι στη συνέχεια επικαλύπτονται λόγω ηλεκτροστατικής έλξης με το προϊόν της υδρόλυσης των πρόδρομων ενώσεων της τιτανίας και της πυριτίας αντίστοιχα. Ανάλογα με το πόσο υψηλή είναι η περιεκτικότητα σε αμμωνία, είναι δυνατή η απευθείας δημιουργία κούφινων νανοσφαιρών, καθώς οι οργανικοί πυρήνες απομακρύνονται εντός του διαλύματος κατόπιν ή ακόμα και κατά τη διάρκεια της επικάλυψης. Με τη διαδικασία αυτή δεν χρειάζεται ούτε η διάλυση των οργανικών πυρήνων με κατάλληλο διαλύτη αλλά και ούτε θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνσή τους [68,69].

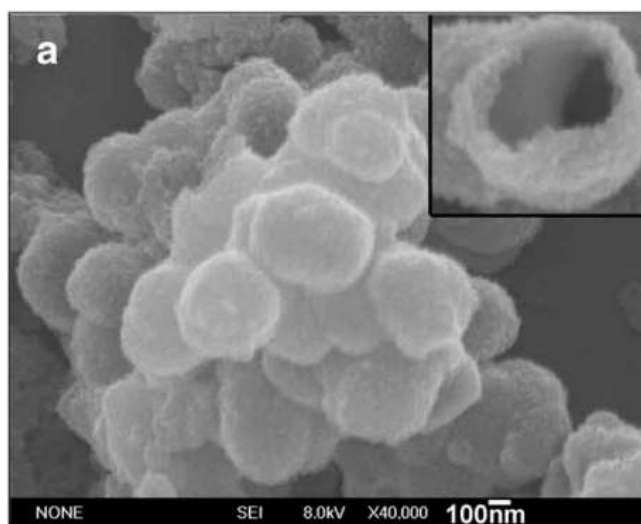


Εικόνα 7. Φωτογραφίες SEM κούφιων νανοσφαιρών τιτανίας παραγόμενων με ταυτόχρονη διάλυση του πυρήνα του πολυστυρενίου κατά τη διάρκεια της επικάλυψης [68].



Εικόνα 8. Φωτογραφία SEM κούφιων νανοσφαιρών πυριτίας παραγόμενων με ταυτόχρονη διάλυση του πυρήνα του πολυστυρενίου κατά τη διάρκεια της επικάλυψης [69].

Ακόμα, έχει αναφερθεί και η δημιουργία σύνθετων κούφιων σφαιρικών σωματιδίων αργύρου/τιτανίας μέσω της επικάλυψης σφαιρικών σωματιδίων αργύρου/πολυμεθακρυλικού οξέως με ένα άμορφο στρώμα τιτανίας και στη συνέχεια μέσω θερμικής επεξεργασίας του δείγματος σε ατμόσφαιρα αργού [70]. Μέσω φωτογραφιών SEM και TEM αποκαλύφθηκε η ομοιομορφία των κούφιων σφαιρών και μετρήθηκε το πάχος του τοιχώματός τους το οποίο κυμαινόταν από 40-80 nm.



Εικόνα 9. Φωτογραφία SEM κούφινων σφαιρών αργύρου/τιτανίας [70].

### 3.2.2. Μέθοδος γαλακτώματος

Το γαλάκτωμα μπορεί να προσδιοριστεί ως ένα ετερογενές σύστημα, αποτελούμενο από τουλάχιστον δύο μη αναμίξιμα υγρά ή φάσεις. Καθώς το γαλάκτωμα είναι ασταθές θερμοδυναμικά, θα γίνει ο διαχωρισμός του γαλακτώματος από σταγόνες σε δύο ξεχωριστές φάσεις καθώς αυτό ευνοείται ενεργειακά. Οι γαλακτωματοποιητές ή τα πολυμερή που μπορούν να σταθεροποιούν τα γαλακτώματα, έχουν καθοριστικό ρόλο στη μέθοδο αυτή.

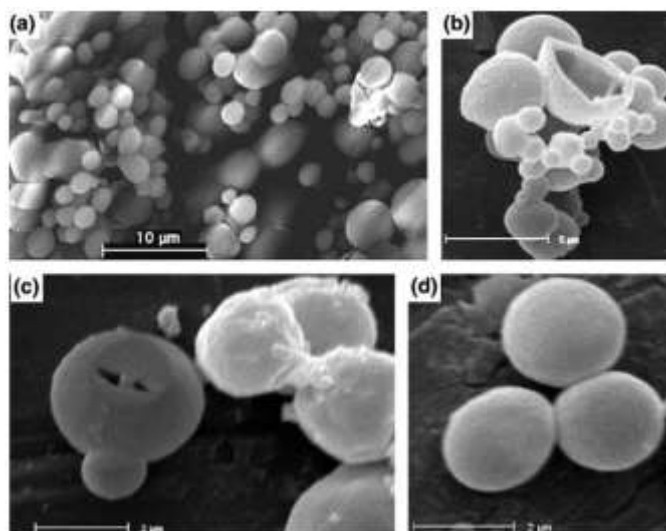
Έχουν παρασκευαστεί κούφινες μικροσφαίρες πυριτίας σε γαλάκτωμα (water-in-oil emulsion) με πολυμερή χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση της πυριτίας τετρααιθυλορθοπυριτικό άλας (tetraethyl orthosilicate - TEOS) [71]. Για να προκύψουν κούφινες δομές στα σωματίδια πυριτίας, το ιξώδες των σταγόνων νερού στο γαλάκτωμα ελεγχόταν με πολυαιθυλενική γλυκόλη (polyethylene glycol - PEG) ή με πολυβινυλπυρολιδόνη (polyvinylpyrrolidone - PVP). Για τη σταθεροποίηση της δομής του γαλακτώματος, προστέθηκε υδροξυπροπυλκυτταρίνη (hydroxypropylcellulose - HPC) στην ελαιώδη φάση. Η μέθοδος αυτή κατέληξε στη δημιουργία κούφινων μικροσφαιρών πυριτίας με αρκετά συμμετρικές μορφές.

### 3.2.3. Μέθοδος με χρήση καλουπιών υποβοηθούμενη με γαλακτωματοποιητή

Οι διεργασίες σύνθεσης πυρήνων που βασίζονται στην υδρόλυση και τη δημιουργία σταυροδεσμών των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων στην επιφάνεια των υπερμοριακών συγκεντρώσεων των γαλακτωματοποιητών έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κούφινων σωματιδίων. Έχει δημοσιευθεί η προετοιμασία πορώδους

φυλλοειδούς πυριτίας με κυψελοειδή δομή, ένα υψηλό βαθμό θερμικής σταθερότητας, σταυρωειδούς δικτύου και πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων [72]. Η προσέγγιση αυτή βασίζεται στην υδρόλυση και τη δημιουργία σταυροδεσμών ενός ουδέτερου αλκοξειδίου που είναι η πρόδρομη ένωση της ανόργανης ουσίας στην ενδοστρωματιδιακή περιοχή των πολλαπλών φύλλων της φυλλοειδούς δομής του αμφίφυλου γαλακτωματοποιητή που περιέχει δύο πολικές κεφαλές ενωμένες με μία υδροφοβική αλκιλική αλυσίδα. Η σύνθεση των καλουπιών συμβαίνει μέσω της συγκέντρωσης των ουδέτερων γαλακτωματοποιητών διαμίνης σε πολυστρωματικά κυστίδια. Οι πολυστρωματικές περιοχές των κυψελιδίων απαρτίζονται από πυκνά τοποθετημένα στρώματα διαχωρισμένα από στρώματα νερού. Το προστιθέμενο TEOS διεισδύει στην διεπιφάνεια των κυψελιδίων και διαχέεται στις πολυστρωματικές περιοχές, με συνέπεια τη συμμετοχή των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου με τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων στις ομάδες των κεφαλών των γαλακτωματοποιητών. Η ταυτόχρονη ανάπτυξη των παράλληλων στρωμάτων πυριτίας οδηγεί στη δημιουργία των κυψελιδικών σωματιδίων.

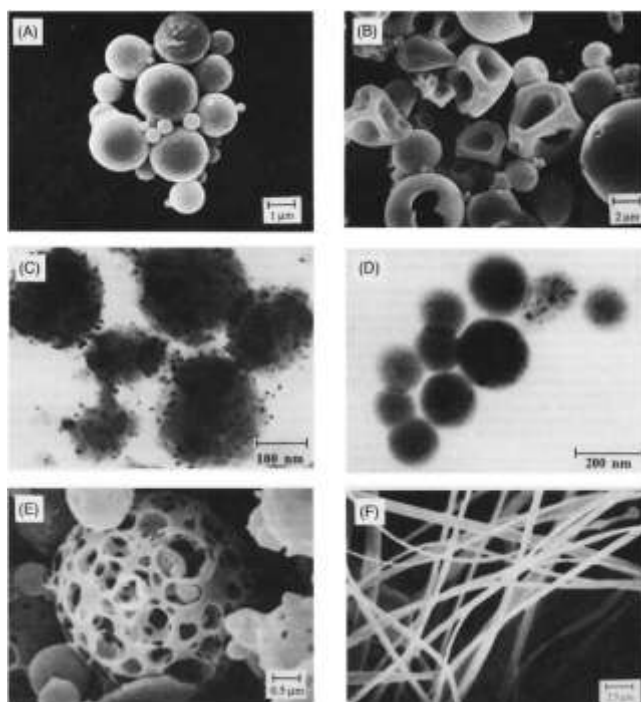
Έχουν παρασκευαστεί κούφιας μικροσφαίρες  $\text{TiO}_2$  με μεσοπορώδη κρυσταλλικά κελύφη με τη βοήθεια ενός μη ιονικού γαλακτωματοποιητή, του πολυαλκινικού οξειδίου (poly (alkylene oxide)) [73]. Η προετοιμασία των κούφιας νανοσφαιρών μεσοπορώδους τιτανίας εκτελέστηκε σε ένα σύστημα αιθανόλης-γαλακτωματοποιητή χρησιμοποιώντας το γαλακτωματοποιητή δεκαοξυαιθυλενο-κετυλο-αιθέρα (decaoxyethylene cetyl ether,  $\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$ ) ως καλούπι. Αρχικά η διεργασία της αντίδρασης της αλκοολικής υδρόλυσης (alcoholysis) του αλκοξειδίου του τιτανίου προχωρά αργά μόλις προστεθούν όλα τα αντιδραστήρια. Τα μερικώς υδρολυμένα αλκοξείδια που δημιουργούνται (συστοιχίες νανοσωματιδίων Ti-O) αλληλεπιδρούν με τα αμφίφυλα μόρια του γαλακτωματοποιητή μέσω ασθενούς δεσμού υδρογόνου, υβριδικά ανόργανα/οργανικά πρόδρομα νανοσωματίδια. Αυτά τα υδροφοβικά και μερικώς υδρολυμένα αλκοξείδια μπορούν να γαλακτωματοποιηθούν ως σταγονίδια στο αντιδρών μείγμα, και να σταθεροποιηθούν με γαλακτωματοποιητή στη διεπιφάνεια σταγονιδίων/αιθανόλης. Η περαιτέρω γελοποίηση ακολουθεί το σχηματισμό δικτύου -O-Ti-O-Ti-O- μέσω πολυσυμπύκνωσης μεταξύ των προδρόμων των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών κελυφών.



Εικόνα 10. Φωτογραφίες SEM των κούφινων μικροσφαιρών  $\text{TiO}_2$  που προέκυψαν μέσω της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας [73].

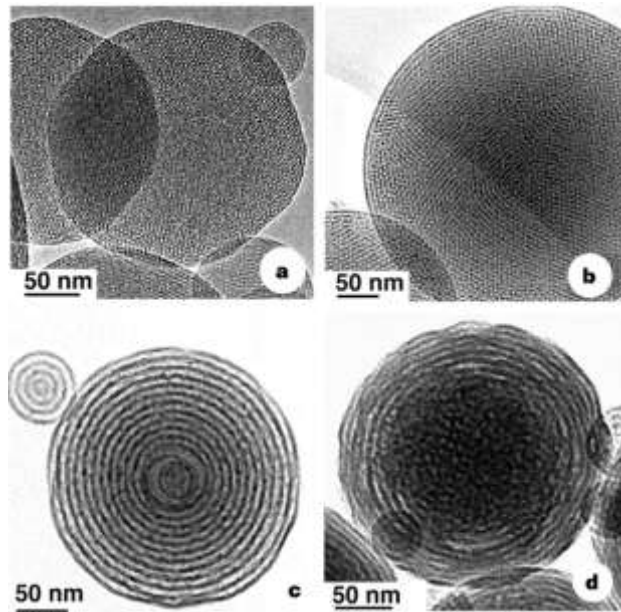
#### 3.2.4. Λοιπές μέθοδοι

Η πυρόλυση μέσω ψεκασμού είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τη σύνθεση μίας πληθώρας υλικών όπως μέταλλα, μεταλλικά οξείδια, υπέρ-αγώγιμα υλικά, φουλλερένιο και νανοφασικά υλικά. Έχει μελετηθεί η δημιουργία σωματιδίων με διαφορετική μορφολογία χρησιμοποιώντας ένα πλήθος τεχνικών πυρόλυσης μέσω ψεκασμού [74]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τεχνικές πυρόλυσης μέσω ψεκασμού μας επιτρέπουν να παράγουμε συμπαγή, κούφια, πορώδη ή ινώδη σωματίδια και ακόμα και να επιστρώσουμε λεπτά υμένια, αλλά η δημιουργία κούφινων σφαιρικών σωματιδίων είναι η πιο συνηθισμένη εφαρμογή.



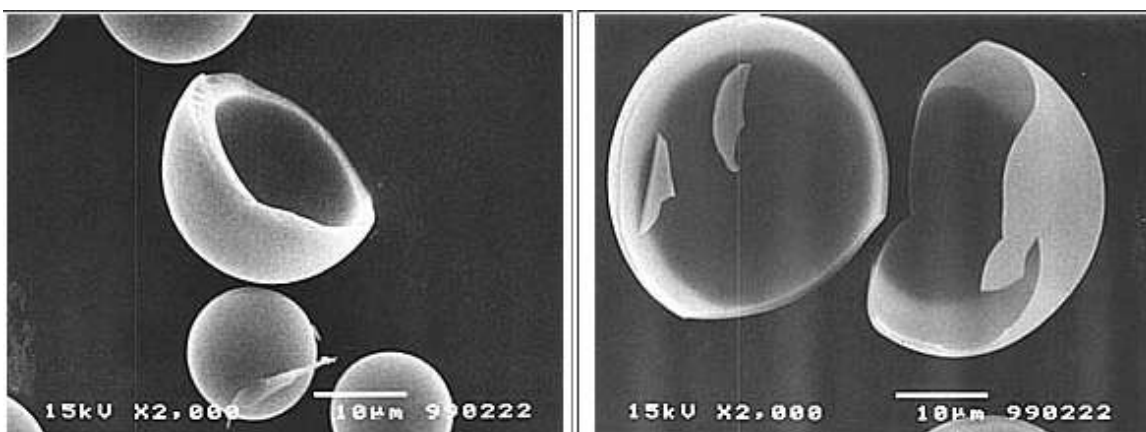
Εικόνα 11. Φωτογραφίες SEM σωματιδίων διαφόρων μορφολογιών που συντέθηκαν με τη μέθοδο της πυρόλυσης μέσω ψεκασμού. (Α) Συμπαγή σωματίδια  $ZrO_2$ , (Β) Ανομοιόμορφα σωματίδια  $ZrO_2$ , (C) Σύνθετα σωματίδια  $Al_2O_3$ /πλατίνας (παραγόμενα από διάλυμα 0.5 M  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $-H_2PtCl_6$ ), (D) Σύνθετα σωματίδια  $Al_2O_3$ /πλατίνας παραγόμενα από διάλυμα 0.5 M  $Al(OBu)_3$ ,  $-H_2PtCl_6$ , (E) καταλυτικά σωματίδια παραγόμενα από διάλυμα 0.1M  $NH_4VO_3$ - $H_3PO_4$ -κιτρικό οξύ, (F) ασυνεχείς ίνες  $ZrO_2$  σταθεροποιημένες με  $Y_2O_3$  [74].

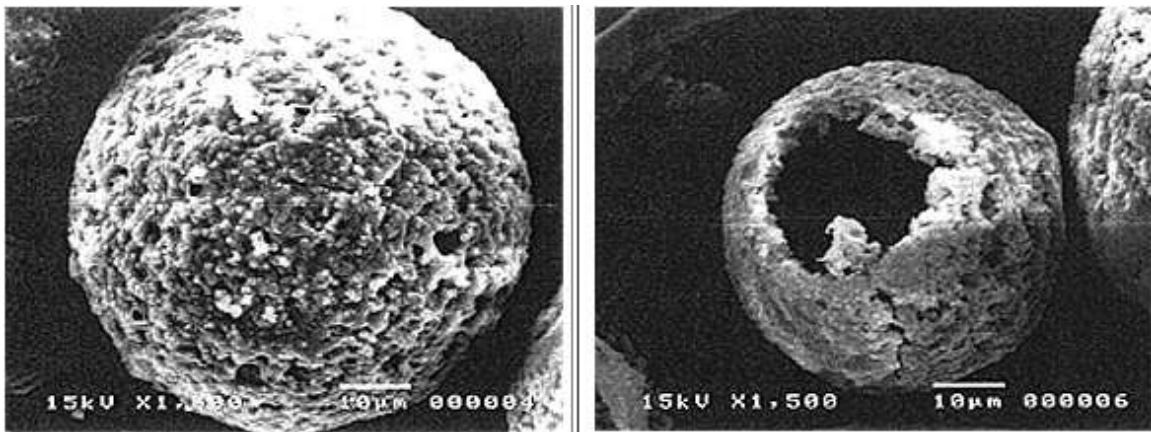
Επίσης έχει αναπτυχθεί μία ταχεία διεργασία για τη σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων, η οποία βασίζεται στην προκαλούμενη μέσω εξάτμισης αυτοοργάνωση με αποτέλεσμα τη δημιουργία σφαιρικών σταγονιδίων αερολύματος [75]. Η διεργασία τους ξεκίνησε με ένα ομογενές διάλυμα διαλυτής πυριτίας με γαλακτωματοποιητή με διαλύτη αιθανόλη και νερό και αρχική συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή πολύ μικρότερη από την κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση. Έτσι, δημιουργήθηκε μία διασπορά ενός αερολύματος μέσα σε ένα κυλινδρικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, τα σωματίδια του αερολύματος ξηράθηκαν, θερμάνθηκαν και συλλέχθηκαν. Κατά τη διάρκεια της ξήρασης, η εξάτμιση της αλκοόλης εμπλουτίζει τα σωματίδια σε γαλακτωματοποιητή, νερό και πυριτία, προκαλώντας τη δημιουργία μικκυλίων. Τα προκύπτοντα σωματίδια είναι συνήθως συμπαγή με εξαγωνική κυβική ή κυψελοειδή δομή. Όμως, η πρόωρη στερεοποίηση συνήθως καταλήγει στη δημιουργία κούφιων σωματιδίων.



Εικόνα 12. Φωτογραφία Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης νανοσφαιρών πυριτίας που προέκυψαν από την δημιουργία αερολύματος και την αυτοοργάνωση της πρόδρομης ένωσης μέσω εξάτμισης [75].

Ορισμένοι ερευνητές έχουν προτείνει την προετοιμασία κούφιων σωματιδίων χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατική ατμοποίηση συνδυασμένη με στερεοποίηση αλκοόλης [76]. Χρησιμοποίησαν εξοπλισμό που διέθετε ένα ακροφύσιο από ανοξείδωτο χάλυβα. Το ηλεκτρόδιο της γείωσης είναι μία πλάκα αλουμινίου με μία τρύπα στο κέντρο της για περνούν από εκεί τα παραγόμενα σταγονίδια. Υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ γείωσης και ακροφυσίου χρησιμοποιώντας πηγή συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης. Τα παραγόμενα σωματίδια βυθίζονται απευθείας σε λουτρό αλκοόλης για την αφυδάτωση της επιφάνειάς τους. Μετά το φιλτράρισμα και τη ξήρανση δημιουργήθηκαν τα κούφια σωματίδια.





Εικόνα 13. Φωτογραφίες SEM κούφιων σφαιρών πυριτίας με τη μέθοδο της ηλεκτροστατικής ατμοποίησης συνδυασμένη με στερεοποίηση αλκοόλης [76].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

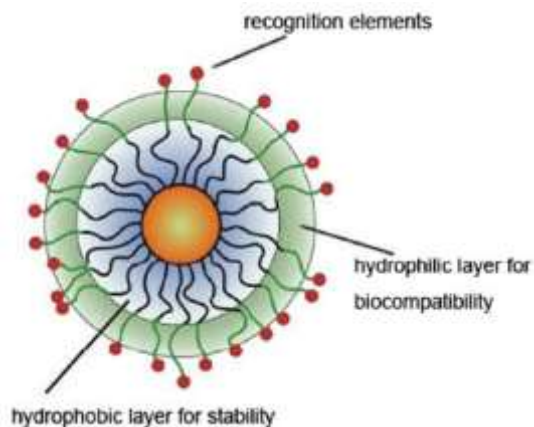
### ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Γενικά, η ενεργοποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων, ή γενικά η τροποποίησή της, μπορεί να έχει ως στόχο την πρόληψη της δημιουργίας συσσωματωμάτων, τη βελτίωση της σταθερότητας των διασπορών τους σε κάποιο μέσο και την ενίσχυση της συμβατότητάς τους με συμπαγείς επιφάνειες ή βιολογικά περιβάλλοντα. Τέλος, παρέχει τα μέσα για περαιτέρω χημική ένωση ή σύζευξη επιπρόσθετων λειτουργικών ομάδων ή μορίων.

Υπάρχει ένα εύρος αναπτυγμένων μεθόδων για την τροποποίηση επιφανειών με σκοπό τη βελτίωση των χαρακτηριστικών τους και την επίτευξη στοχευμένων εφαρμογών τους.

Για παράδειγμα, σε πολλές ιατρικές εφαρμογές είναι σκόπιμο κάποια νανοσωματίδια να διασπείρονται στο νερό και άλλα υδατικά μέσα, να είναι βιοσυμβατά και να στοχεύουν επιλεκτικά σε κάποια μόρια [77,78]. Μαγνητικά σωματίδια με τοξικά στοιχεία όπως κοβάλτιο και νικέλιο πρέπει να απομονωθούν από τα βιολογικά μέσα και τα βιοσυμβατά επίπεδα. Καθώς τα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια από τα συμβατικά σωματίδια, τα μαγνητικά σωματίδια αποτελούμενα από μέταλλα ή μεταλλικά κράματα μπορούν να οξειδωθούν εύκολα ακόμα και σε ήπιες θερμοκρασίες. Επιστρώσεις πυριτίας μπορούν να δράσουν προστατευτικά αποτρέποντας ή ελαχιστοποιώντας την διάχυση οξυγόνου στους μαγνητικούς πυρήνες [78,79].

Επιπλέον, διάφορα μαγνητικά σωματίδια επικαλυμμένα με γαλακτωματοποιητές και πολύ υδρόφοβα, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα σε βιολογικές εφαρμογές, δηλαδή σε υδατικά μέσα. Η σταθεροποίησή τους στο νερό και άλλους πολικούς διαλύτες είναι ένα κρίσιμο ζήτημα σε πολλές εφαρμογές. Τα σωματίδια αυτά πρέπει να διαθέτουν ένα υδρόφοβο στρώμα για μεγαλύτερη σταθερότητα, ένα υδρόφιλο για βιοσυμβατότητα και ένα εξωτερικό ενεργό στρώμα για αναγνώριση κυττάρων.



Εικόνα 14: Ενδεικτική εικόνα για τη δημιουργία πολυλειτουργικών νανοσωματιδίων μέσω της τροποποίησης της επιφάνειάς τους [81].

Η σύσταση της επιφάνειας και η δομή είναι κρίσιμης σημασίας για τη σχεδίαση και τη σύνθεση των επιφανειακών επικαλύψεων. Μία ποικιλία προσεγγίσεων για την τροποποίηση επιφανειών έχουν αναπτυχθεί που συμπεριλαμβάνουν την σύνδεση μικρών μορίων ή πολυμερών, καταλήγοντας σε δομές πυρήνα-κελύφους (core-shell structures) βασισμένες στον πολυμερισμό οργανικών μονομερών ή στην πολυσυμπύκνωση ανόργανων πρόδρομων ενώσεων μέσω μεθόδων λύματος-πηκτής [82-85].

Η στρατηγική για την τροποποίηση επιφανειών νανοσωματιδίων εξαρτάται από τις ατομικές τους δομές και τις αλληλεπιδράσεις τους με το γειτονικό περιβάλλον. Νανοσωματίδια με χημικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους, μπορούν να τροποποιηθούν με οργανικά ή ανόργανα μόρια ανεξάρτητα από το αν συντέθηκαν σε υδατικά ή μη διαλύματα.

Η υδροξυλική ομάδα είναι μία από τις συνηθέστερες λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν με καρβοξυλικές ομάδες μέσω ατόμων οξυγόνου ή με διάφορα σιλάνια. (-O-Si) [70].

Νανοσωματίδια που συντέθηκαν σε μη υδατικά διαλύματα πρέπει πρώτα να τροποποιηθούν σε κάποιες περιπτώσεις ώστε να γίνει η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων όπως η υδροξυλομάδα ή η -SH (μερκαπτο-ομάδα) [86]. Δύο ακόμα δημοφιλείς ομάδες στην ενεργοποίηση είναι οι αμίνες (αζωτούχες ενώσεις με μία τουλάχιστον αμινομάδα (-NH<sub>2</sub>, -NH, N ως κύρια χαρακτηριστική ομάδα) και σιλάνια (SiH<sub>4</sub>) [87].

Τα επιλεγμένα επιφανειακά στοιχεία μπορούν συχνά να αποτρέψουν τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Για την πλήρωση των προϋποθέσεων κάποιων

εφαρμογών, τα μόρια μπορεί να είναι απαραίτητο να συνδεθούν χημικά με την επιφάνεια και να ενεργοποιήσουν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων με άλλα χημικά ή βιολογικά μόρια, για την περαιτέρω αύξηση της λειτουργικότητάς τους. Συνήθως τα μόρια που χρησιμοποιούνται για τα την πρώτη ενεργοποίηση διαθέτουν δυϊκές λειτουργικές ομάδες, μία για τη σύνδεση με την επιφάνεια και μία για τη εκκίνηση των επιθυμητών χημικών αντιδράσεων. Παράδειγμα αποτελούν οι ομάδες που ονομάζονται “silane coupling agents” (SCA) που δημιουργούν έναν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ ενός ανόργανου και ενός οργανικού υλικού και κάνουν εύκολη την απόθεση επικαλύψεων [88].

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση [89,90] και άλλοι τύποι αλληλεπιδράσεων λόγω δυνάμεων van der Waals [91] είναι απαραίτητες για την τροποποίηση επιφανειών σε κάποιες περιπτώσεις. Καθώς αυτές οι αλληλεπιδράσεις, που στη φύση είναι η φυσική προσρόφηση, τείνουν στο να είναι αδύναμες, οι χημικές αντιδράσεις είναι αναγκαίες εάν η ισχυρή σύνδεση είναι απαραίτητη για την τροποποίηση. Η δομή των επιφανειών συχνά καθορίζει τον τύπο των αντιδράσεων. Παράδειγμα χημικών αντιδράσεων για το σχηματισμό επικαλύψεων στην επιφάνεια νανοσωματιδίων είναι ο πολυμερισμός [87,92] και η επικαλούμενη μέθοδος ως “silanization”. Η δημιουργία γαλακτώματος και η αυτο-οργάνωση προϋπαρχόντων ουσιών για το σχηματισμό οργανωμένων πλέον δομών επί της επιφάνειας των νανοσωματιδίων είναι δύο ακόμα συνήθεις στρατηγικές για την τροποποίηση επιφανειών σε διαλύματα [93-95].

Κάποιες άλλες προσεγγίσεις περιλαμβάνουν την επεξεργασία με όζον [97,98], τη τροποποίηση με χρήση μικροκυμάτων [99], συγκαταβύθιση (coprecipitation) [100] και ξηρή-μηχανική τεχνική επικάλυψης (dry-mechanical coating technique) [101]. Για την τροποποίηση επιφανειών με οξείδια, η μέθοδος λύματος-πηκτής είναι πολύ χρήσιμη και ανάμεσα στις ευρέως χρησιμοποιούμενες στρατηγικές για τη δημιουργία επικαλύψεων πυριτίας και όχι μόνο [88,101,102].

## **4.1 Τροποποίηση μέσω προσρόφησης και αυτοοργάνωσης μορίων**

### **4.1.1. Τροποποίηση μέσω προσρόφησης οργανικών μορίων**

Η φυσική προσρόφηση είναι μία από τις μεθόδους για την τροποποίηση επιφανειών ώστε να αποκτήσουν υδρόφιλες ή υδρόφοβες ιδιότητες ή να είναι πιο

σταθερές σε διάφορα διαλύματα [102,106]. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται δεν είναι συνήθως περίπλοκες, καθώς μικρά μόρια ή ακόμα και πολυμερή μπορούν να προσκολληθούν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μέσω ανταλλαγής με κάποιο σύνδεσμο (λειτουργική ομάδα) ή μέσω προσρόφησης και τέτοιου είδους διαδικασίες μπορούν να διεξαχθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

#### **4.1.2. Τροποποίηση μέσω αυτοοργάνωσης (self-assembly) και Layer-By-Layer Deposition**

Η αυτο-οργάνωση είναι μία μέθοδος ικανή να δημιουργήσει νανοϋλικά δύο ή και τριών διαστάσεων [107,108]. Ενώ η αυτοοργάνωση σε επίπεδες δομές έχει μελετηθεί εκτενώς, δεν αποτελεί μία απλή και ξεκάθαρη τεχνική όταν αναφερόμαστε σε κολλοειδή σωματίδια της νανοκλίμακας. Η κύρια κινητήρια δύναμη για την αυτοοργάνωση περιλαμβάνει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, επιφανειακή τάση, τριχοειδή δύναμη, υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις και αναγνώριση συγκεκριμένων βιομορίων [109]. Για παράδειγμα, οργανικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την αλλαγή των ιδιοτήτων της επιφάνειας, από υδρόφοβες σε υδρόφιλες, ώστε να μπορούν να διασπαρθούν σε υδατικά διαλύματα. Μετά την τροποποίηση, η επιφάνεια μετατρέπεται από υδρόφοβη σε υδρόφιλη και τα σωματίδια μπορούν με ευκολία να διασπαρθούν σε υδατικά διαλύματα.

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση επικρατεί στην αυτο-οργάνωση κελύφων πολυηλεκτρολυτών με τη μέθοδο layer-by-layer (LBL) [94-96]. Αυτή η μέθοδος παρέχει μία δίοδο για την εναπόθεση διαφόρων χημικών σε νανοσωματίδια άνθρακα με δομή κύβου. Ομάδες έχουν ασχοληθεί επισταμένα με την τροποποίηση νανοδομών με μεθόδους αυτο-οργάνωσης [96,109,111,112]. Το πάχος των κελύφων μπορεί να ρυθμιστεί με τη διαδοχική εναπόθεση αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών ή ακόμα και νανοσωματιδίων. Έως και οκτώ στρώματα πολυηλεκτρολυτών στην επιφάνεια νανοσωματιδίων χρυσού έχουν παρουσιαστεί με βάση τη μέθοδο αυτή [96,113,114].

Η οργάνωση των διαδοχικών στρωμάτων μπορεί να επιτευχθεί με ή χωρίς καλούπι (template) [115]. Νανοδομές με διαφορετική σύνθεση και σχήμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα. Εκτός από είδη μορίων και πολυμερών, μπορούν επίσης να ενσωματωθούν και νανοσωματίδια στα διαδοχικά κελύφη [116]. Τέτοιου είδους

αυτο-οργάνωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να σχηματιστούν κούφιες σφαίρες ή κάψουλες από τις δομές πυρήνα-κελύφους. Η επικάλυψη των νανοσωματιδίων με πολυηλεκτρολύτες και νανοσωματίδια έχει πραγματοποιηθεί με μεθόδους πολυμερισμού και σιλανοποίησης. Απομακρύνοντας τα καλούπια μέσω θερμικής κατεργασίας ή διάβρωσης, σχηματίζονται κούφιες κάψουλες, υποψήφιες δομές για τη μεταφορά φαρμάκων, που αποτελούνται από πολυμερή και/ή νανοσωματίδια [95,114].

#### **4.2 Τροποποίηση επιφάνειας νανοδοχείων βασισμένη σε οργανικές αντιδράσεις**

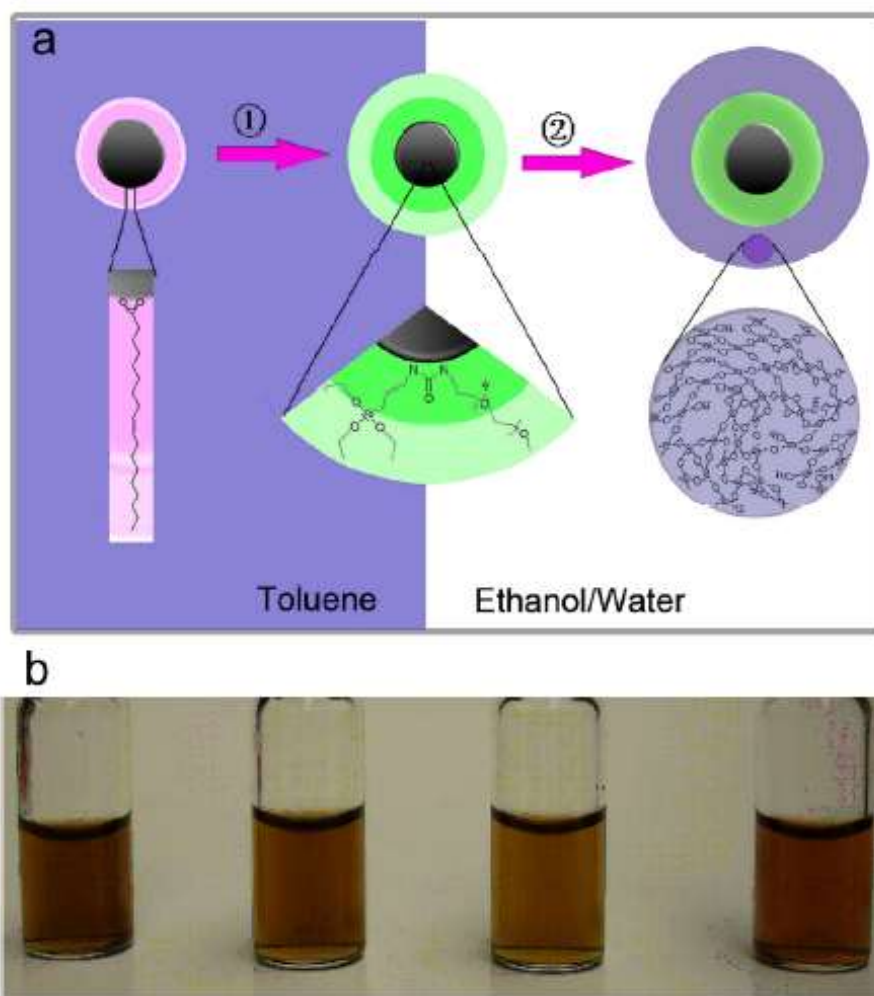
Καθώς η φυσική προσρόφηση είναι μία σχετικά αδύναμη αλληλεπίδραση, τα συνδεδεμένα μόρια ή πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως η τιμή του pH και η θερμοκρασία και έτσι είναι εύκολο να διαλυθούν. Η άμεση σύνδεση μέσω χημικής προσρόφησης έχει εφαρμοσθεί για την τροποποίηση νανοσωματιδίων, με τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών με τα μόρια των λειτουργικών ομάδων [115]. Για παράδειγμα, οργανικές ομάδες χρησιμοποιούνται για την δημιουργία μίας υδρόφοβης επιφάνειας [118].

Καθώς οι υδροξυλομάδες (-OH) χρησιμοποιούνται συχνά στην επιφάνεια νανοσωματιδίων, πολλές χημικές αντιδράσεις στοχεύουν στις αλληλεπιδράσεις με μόρια που διαθέτουν αυτή τη λειτουργική μονάδα [119,120]. Η σιλανοποίηση είναι μία από τις μεθόδους όπου ομάδες σιλανίων που περιέχουν SCAs (silane coupling agents) αντιδρούν με τα στοιχεία της επιφάνειας [87,88,101]. Η υδρόλυση και η πολυσυμπύκνωση (polycondensation) του  $\text{Si}(\text{OH})_3$  αλλά και του  $\text{Si}(\text{OH})_3$  με υδροξυλομάδες της επιφάνειας είναι ένας ισχυρός συνδυασμός για τη δημιουργία νέων επικαλύψεων. Αυτές οι ομάδες σιλανίων μπορούν να έχουν διαφορετικές οργανικές μονάδες στο ένα άκρο των SCAs και μία λειτουργική ομάδα στο άλλο, για περαιτέρω σύνδεση μορίων. Καθώς ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των SCAs μπορεί να εξασφαλίσει μία ισχυρή σύνδεση μεταξύ στοιχείων, η **σιλανοποίηση** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία επικαλύψεων μονομοριακού στρώματος στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Οι ενώσεις (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) και (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPS) είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες για το σκοπό αυτό [121-124]. Η ένωση πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) [122], οι αμινομάδες

[124,126], οι βινυλικές [127] και οι φαινυλικές ομάδες [126] είναι κάποιες από τις πιο δημοφιλείς λειτουργικές ομάδες στο άλλο άκρο της σύνδεσης.

Επίσης, προκαθορισμένες οργανικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα στην επιφάνεια νανοσωματιδίων μετά την ενεργοποίησή τους με κατάλληλες ομάδες. Για παράδειγμα, θειικές ομάδες στην επιφάνεια νανοσωματιδίων χρυσού χρησιμεύουν στη δημιουργία τροποποιημένων με κατάλληλη ένωση νανοσωματιδίων χρυσού (TTF-S-goldnanoparticles, όπου TTF: tetrathiafulvalene ( $H_2C_2S_2C$ )<sub>2</sub>), τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται ως επικάλυψη σε ηλεκτρόδια πλατίνας για την κατάλυση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων [129]. Με παρόμοιο τρόπο στα νανοσωματίδια  $TiO_2$  οι χαρακτηριστικές υδρολυομάδες στην επιφάνειά τους συνδέονται με ενεργές ομάδες NCO κατά την τροποποίησή τους με toluenediisocyanate (TDI,  $C_9H_6N_2O_2$ ) [130].

Όταν η απευθείας χημική αντίδραση με μία επιφάνεια δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί, η σύνδεση μέσω ομοιοπολικού δεσμού μπορεί να λάβει χώρα μετά από κάποια κατάλληλη αρχική επεξεργασία του δείγματος [110,130]. Για παράδειγμα, σε νανοσωματίδια  $Fe_2O_3$  μετά από επεξεργασία με ολεϊκό οξύ ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), μέσω ομοιοπολικού δεσμού είναι δυνατή η σύνδεση των επιφανειακών αυτών μορίων με methoxy-poly (ethylene glycol) silane (mPEG-Sil), που τα καθιστά από υδρόφοβα σε υδρόφιλα. Συνεπώς, τα τροποποιημένα αυτά νανοσωματίδια μπορούν να έχουν μία καλή διασπορά σε πολλούς υδατικούς διαλύτες βιολογικών εφαρμογών.



Εικόνα 15. (α) Σχηματική απεικόνιση επιφανειακής τροποποίησης νανοσωματιδίων  $Fe_2O_3$  επικαλυμμένων με ολεϊκό οξύ, μέσω ομοιοπολικού δεσμού με mPEG-Sil.

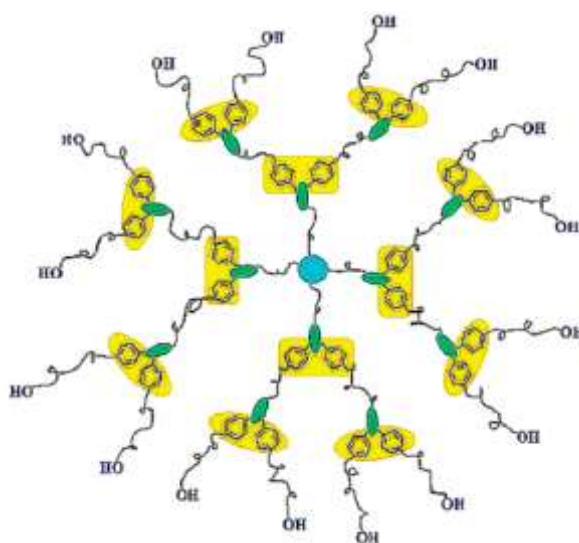
(β) Φωτογραφική απεικόνιση επιτυχώς διεσπαρμένων νανοσωματιδίων  $Fe_2O_3$  μετά την τροποποίησή τους σε υδατικούς διαλύτες βιολογικών εφαρμογών [87].

#### 4.3 Τροποποίηση επιφάνειας βασισμένη στον πολυμερισμό

Διαφορετικές μέθοδοι πολυμερισμού έχουν εφαρμοσθεί στην τροποποίηση επιφανειών νανοσωματιδίων [131-134]. Οι κατάλληλοι τύποι αντιδράσεων είναι ο ιοντικός πολυμερισμός και ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες. Οι διεργασίες αυτές μπορούν επίσης να περιλαμβάνουν διάδοση πολυμερικής αλυσίδας ή να συμβούν σε γαλάκτωμα εάν είναι απαραίτητη η παρουσία διαλυτών. Ο διαλύτης, ο απαρχητής, ο λόγος μονομερούς-απαρχητή και η δομή της επιφάνειας μπορούν να επηρεάσουν την επιλογή των μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύνδεση πολυμερών στα δοσμένα νανοσωματίδια. Νανοδομές από μέταλλα, κράματα μετάλλων, οξειδία

μετάλλων και άλλα υλικά, έχουν τροποποιηθεί με πολυμερή. Παράδειγμα αποτελεί η δημιουργία θερμικά σταθερών νανοσφαιρών οξειδίου του τιτανίου με την εναπόθεση κατάλληλου πολυμερούς μέσω ριζικού πολυμερισμού (PMMA, poly(methylmethacrylate) [132]. Επίσης, βιοσυμβατά πολυμερή σχεδιάζονται ως το εξωτερικό κέλυφος νανοσωματιδίων, ανάλογα με τις συγκεκριμένες βιολογικές εφαρμογές [135]. Υπάρχει ποικιλία διαθέσιμων βιοσυμβατών πολυμερών [93,131], τα οποία μελετώνται συνεχώς καθώς βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην τροποποίηση νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως μεταφορείς φαρμάκων ενδοφλέβια (π.χ. τα καθιστούν υδρόφιλα) [136]. Σε πολλές περιπτώσεις είναι αναγκαία και η περαιτέρω σύνδεση λειτουργικών ομάδων σε τέτοιες εφαρμογές.

Η επιλογή των πολυμερών όμως συχνά εξαρτάται από την στοχευμένη εφαρμογή. Εάν είναι απαραίτητη η χημική σταθερότητα και η υδροφοβία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων το πολυστυρένιο μάλλον υπερτερεί από πολλά άλλα πολυμερή [92]. Τα δενδριτικά πολυμερή ή δενδριμερή είναι μία ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εμφανίζονται στο σχεδιασμό νέων μεταφορέων φαρμάκων. Είναι σφαιροειδείς νανοδομές που έχουν κατασκευαστεί με ακρίβεια ώστε να μεταφέρουν μόρια ενθυλακωμένα στο κενό στο εσωτερικό της δομής τους ή συνδεδεμένα στην επιφάνειά τους. Έχουν ποικιλία δομών και μορφολογιών και το πιο σημαντικό, διακρίνονται για το εξαιρετικό προφίλ απελευθέρωσής τους [137,138]



Εικόνα 16. Δενδριμερής δομή πολυστυρενίου [139].



#### **4.4 Ενεργοποίηση επιφάνειας με ανόργανες επικαλύψεις βασισμένες στη μέθοδο sol-gel**

Τα ανόργανα υλικά επιλέγονται συνήθως για να βελτιώσουν τη σταθερότητα και να εισάγουν νέες ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές και χημικές ιδότητες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων [140-142]. Οι πιο συνήθεις επιλογές ανόργανων επικαλύψεων περιλαμβάνουν την πυριτία, τιτανία, ζirkονία και άλλα οξειδία μετάλλων, τα οποία μπορούν εύκολα να σχηματιστούν σε ένα διάλυμα με τη μέθοδο λύματος-πηκτής. Μετά την ανακάλυψη της μεθόδου Stöber, η πυριτία έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο σφαιρικό σχήμα και μέγεθος, χρησιμοποιώντας αλκοολικούς διαλύτες, αλκοξείδια του πυριτίου και άλλες πρόδρομες ενώσεις [88,144]. Η υδρόλυση και η πολυσυμπύκνωση των πρόδρομων ενώσεων της πυριτίας μπορεί να καταλυθεί είτε με βάση είτε με οξύ. Ο λόγος για την επιλογή άλλων οξειδίων όπως η ζirkονία, η τιτανία ή η αλούμινα για την τροποποίηση επιφανειών σχετίζεται κυρίως με τις συγκεκριμένες απαιτήσεις για οπτικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες [145,146].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Τα μείζονα προβλήματα που καλούνται οι επιστήμονες να ξεπεράσουν στην επιστήμη των υλικών και όσων αφορά στις διαφόρων ειδών διασπορές νανοσωματιδίων, είναι η διάσπαση αυτών λόγω χημικής διάβρωσης (chemical etching) και η συσσωμάτωσή τους λόγω ισχυρών ελκτικών δυνάμεων.

Η χημική διάβρωση δεν αποτελεί σημαντικό περιορισμό στην περίπτωση των νανοσωματιδίων από ευγενή μέταλλα, καθώς αυτά είναι σταθερά χημικά στα περισσότερα περιβάλλοντα, αν και σε κάποιες περιπτώσεις και αυτά διαλύονται εάν δεν προστατευθούν με κατάλληλη επίστρωση. Το πρόβλημα αυτό είναι πολύ χειρότερο στην περίπτωση μεταβατικών μετάλλων (transition metals), όπως ο σίδηρος ή το νικέλιο, καθώς αυτά οξειδώνονται εύκολα, με συνέπεια τη δραματική αλλαγή των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Με παρόμοιο τρόπο, νανοσωματίδια αποτελούμενα από ημιαγωγούς είναι ευπαθή στον ατμοσφαιρικό αέρα και μπορεί να αποσυντεθούν τελείως παρουσία οξυγόνου και φωτός.

Από την άλλη πλευρά, η σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων αποτελεί πάντα ένα θέμα προς αντιμετώπιση, όταν ανόργανα (υδρόφιλα) σωματίδια διασπείρονται σε οργανικούς διαλύτες.

#### 5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών

Η ρεολογική συμπεριφορά των διασπορών επηρεάζεται από ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων. Λόγω του ότι οι διασπορές αποτελούν πολυφασικά υλικά, πρέπει να λάβουμε υπόψη τις ιδιότητες της συνεχούς αλλά και των υπό διασπορά φάσεων, όπως και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.

##### 5.1.1 Ιδιότητες της συνεχούς φάσης

Οι συνεχείς φάσεις και οι ιδιότητες αυτών μπορούν να ταξινομηθούν εξετάζοντάς τις από φυσικοχημική ή ρεολογική άποψη.

Η συνεχής φάση, αποτελούμενη από νερό (υδατική διασπορά) ή από οργανικό διαλύτη (μη υδατική διασπορά), μπορεί να χαρακτηριστεί από τη χημική της σύσταση, τη διηλεκτρική της σταθερά, το δείκτη διάθλασης ή την επιφανειακή της τάση.

Μία σημαντική ιδιότητα της συνεχούς φάσης είναι η δυνατότητα πόλωσης. Ένα υγρό είναι πιο εύκολο να πολωθεί εάν ο διαχωρισμός των στοιχείων του είναι δυνατός κάτω από ειδικές συνθήκες ή εάν τα μόριά του είναι διπολικά. Με την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, διασπορέων ή ηλεκτρολυτών, η συνεχής φάση μπορεί να εμφανίσει σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις αρχικές. Η δυνατότητα πόλωσης επηρεάζει τον τύπο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της συνεχούς και της διεσπαρμένης φάσης όταν προστίθενται φορτισμένα στοιχεία (σωματίδια, πολυμερή, πολυηλεκτρολύτες). Εάν η συνεχής φάση δεν είναι υδατική, το φορτίο των σωματιδίων δεν είναι τόσο σημαντικό καθώς άλλες υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις επικρατούν [147].

Οι ρεολογικές ιδιότητες της συνεχούς φάσης μπορεί να έχουν μία σημαντική επίδραση στη συνολική ρεολογική συμπεριφορά της διασποράς. Εάν μία διασπορά αποτελείται από σωματίδια διεσπαρμένα σε ένα νευτώνιο υγρό, όλες οι αποκλίσεις (μη γραμμική εξάρτηση δύναμης και ταχύτητας μετατόπισης και πλαστική ροή) απορρέουν από την παρουσία της διεσπαρμένης φάσης.

Οι συνεχείς φάσεις που ανήκουν στην κατηγορία των μη νευτώνειων υγρών, όπως τηγμένα πολυμερή ή υδατικοί διαλύτες που περιέχουν επιφανειοδραστικές ουσίες ή άλλα πρόσθετα, τροποποιούν τις ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις σε διασπορές ή γαλακτώματα. Στις περιπτώσεις μη νευτώνειων υγρών το πρόβλημα μιας τοπικά αυξημένης δύναμης συνάφειας λόγω της κίνησης των σωματιδίων αποκτά σημασία. Λόγω της εξάρτησης από τη δύναμη συνάφειας, μία διανομή ιξώδους μπορεί να σημειωθεί στη συνεχή φάση. Έτσι, η κίνηση των σωματιδίων κατά τη ροή μπορεί να είναι τροποποιημένη συγκρινόμενη με αυτή στην περίπτωση μιας συνεχούς φάσης που ανήκει στην κατηγορία των νευτώνειων υγρών. Εάν η συνεχής φάση είναι πολύ ελαστική, οι διαφορές στην τάση λόγω τοπικών δυνάμεων συνάφειας μπορούν να τεμαχίσουν τα ασθενή συσσωματώματα σε μικρότερα στοιχεία.

### **5.1.2 Ιδιότητες της υπό διασπορά φάσης**

Η διεσπαρμένη φάση μπορεί να αποτελείται από σωματίδια που ίσως να έχουν ένα εύρος μεγεθών, σχημάτων, πυκνοτήτων και επιφανειακών μορφολογιών. Η επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να είναι χημικά ή μη επεξεργασμένη. Η επεξεργασία

της επιφάνειας των σωματιδίων, επηρεάζει τις ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις και με αυτό τον τρόπο τις ρεολογικές ιδιότητες της διασποράς.

Στην απλούστερη περίπτωση μιας διασποράς, τα σωματίδια είναι σφαιρικά, άκαμπτα και μονο-δισπαρμένα. Σε περιπτώσεις απόκλισης από το σφαιρικό σχήμα, ή απόκλισης του λόγου δύο διαστάσεων των σωματιδίων, ο λόγος των δύο κύριων αξόνων του σωματιδίου πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Εάν ο λόγος δύο διαστάσεων είναι αρκετά υψηλός, για παράδειγμα για ραβδόμορφα σωματίδια, αυτά ευθυγραμμίζονται κατά τη ροή με αποτέλεσμα μία αντίστοιχη τιμή ιξώδους.

Μία επιπλέον δυσκολία εμφανίζεται εάν τα σωματίδια είναι πορώδη ή εάν συσσωματώνονται. Σε αυτές τις περιπτώσεις κάποια ποσότητα της συνεχούς φάσης μπορεί να ακινητοποιηθεί εντός των πόρων των σωματιδίων ή στα κενά ανάμεσα στα συσσωματώματα. Έτσι, η ποσότητα της συνεχούς φάσης γύρω από τα σωματίδια μειώνεται. Τότε, οι τιμές της φαινομενικής συγκέντρωσης των στερεών σωματιδίων όπως και του ιξώδους της διασποράς είναι μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες για μη πορώδη σωματίδια ή για διασπορές που δεν παρουσιάζουν συσσωματώματα.

## **5.2 Ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις και σταθεροποίηση κολλοειδών συστημάτων**

Τα κολλοειδή σωματίδια σε ένα μέσο διασποράς υποβάλλονται πάντα σε κίνηση Brown με συχνές συγκρούσεις μεταξύ τους. Η σταθερότητα και άλλα χαρακτηριστικά της διασποράς, συνεπώς, καθορίζονται από τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων κατά τη διάρκεια των συγκρούσεων αυτών. Όταν υπερिशύουν ελκτικές δυνάμεις, τα σωματίδια θα συσσωματωθούν και η διασπορά θα βρεθεί εκτός ισορροπίας. Αντίστοιχα, όταν υπερिशύουν απωστικές δυνάμεις, το σύστημα θα παραμείνει σε κατάσταση διασποράς.

### 5.2.1 Κίνηση Brown

Εάν τα υπό διασπορά σωματίδια σε μία συνεχή φάση χαμηλού ιξώδους είναι σχετικά μικρά (μικρότερα από 1μm) και σφαιρικά, εκτελούν μία τυχαία θερμική κίνηση που ονομάζεται κίνηση Brown.

Ο μηχανισμός της κίνησης αυτής μπορεί να περιγραφεί από μία μετατροπή του συντελεστή διάχυσης. Για ένα απομονωμένο σωματίδιο ο συντελεστής διάχυσης είναι ο λόγος της θερμικής ενέργειας του σωματιδίου και της τριβής που δέχεται το σωματίδιο που βρίσκεται υπό διασπορά σε ένα νευτώνιο υγρό με ιξώδες  $\eta_c$  :

$$D_t = \frac{k_B T}{f_t},$$

όπου  $f_t = 6\pi\eta_c a_H$  είναι η μετατροπή του συντελεστή διάχυσης με το  $a_H$  να συμβολίζει την υδροδυναμική ακτίνα του σωματιδίου. Για σφαιρικά σωματίδια το  $a_H$  είναι ισοδύναμο με την ακτίνα του  $a$ . Φαίνεται ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι αντιστρόφως ανάλογος του ιξώδους της συνεχούς φάσης και του μεγέθους του σωματιδίου. Υποθέτοντας ότι ο χρόνος παρακολούθησης  $t$  είναι μεγαλύτερος από το χρόνο χαλάρωσης του υλικού (χρόνος που απαιτείται ώστε να μηδενιστούν οι εναπομείνουσες τάσεις εντός του υλικού μετά την επιβολή τους,  $\tau_v = \rho_c a_H^2 / \eta_c$ ), η μέση τιμή του τετραγώνου της μετατόπισης του σωματιδίου είναι [148]:

$$\langle s^2(t) \rangle = 2D_t t$$

Εάν σωματίδια σε μία διασπορά πλησιάσουν μεταξύ τους, διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων σημειώνονται. Αυτές οι ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις καθορίζονται από τη συγκέντρωση της υπό διασπορά στερεής φάσης.

### 5.2.2 Υδροφοβική Δύναμη

Οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να υπάρχουν φυσικά ή μπορεί να προκληθούν από την προσρόφηση υδροφοβικών στοιχείων. Τα μόρια του πολικού διαλύτη που εξωθούνται από την περιοχή ανάμεσα σε δύο υδρόφοβες επιφάνειες έχουν μειωμένη ελευθερία για τον σχηματισμό δομών σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, καθώς η επαφή με τα σωματίδια ουσιαστικά αποφεύγεται. Συνεπώς, οι υδρόφοβες

επιφάνειες προτιμούν να συνδέονται μεταξύ τους. Έχει βρεθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο υδρόφοβων επιφανειών δρουν σε μεγαλύτερο πεδίο απ' ότι οι δυνάμεις van der Waals. Τις περισσότερες φορές υδρόφοβες επιφάνειες των στερεών σωματιδίων μπορούν να δημιουργηθούν από την προσρόφηση επιφανειοδραστικών ουσιών.

Έχει βρεθεί ότι οι δυνάμεις που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση δύο υδρόφοβων επιφανειών μειώνονται εκθετικά για μεγέθη σωματιδίων από 0 έως 10nm. Ο ρυθμός της μείωσης των δυνάμεων αυτών συναρτῆσει της απόστασης αναφορικά με την ενέργεια της αλληλεπίδρασης δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta G_l = \pi R \lambda \Delta G_{l_0} \exp\left[-(l_0 - l) / \lambda\right]$$

όπου

$\lambda$  είναι η συσχέτιση της απόστασης των μορίων του υγρού μέσου

$\Delta G$  είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης σε απόσταση  $l_0$

$l_0$  η ελάχιστη απόσταση όπου τα σωματίδια ισορροπούν.

Παρόλο που η πραγματική προέλευση της δύναμης μεταξύ δύο υδρόφοβων σωματιδίων παραμένει ένα μυστήριο, η επίδρασή της στην σταθερότητα της διασποράς έχει αναγνωριστεί. Τέλος, έχει αναφερθεί βέβαιη συσχέτιση μεταξύ της σταθερότητας και της έντασης της προσρόφησης επιφανειοδραστικών ουσιών όπως και του μήκους της αλυσίδας των ουσιών αυτών [150].

### 5.2.3 Δυνάμεις van der Waals

Είναι ένας συνδυασμός δυνάμεων προκαλούμενων από την αλληλεπίδραση δύο στιγμιαίων διπόλων (London), δύο μόνιμων διπόλων (Keeson) και τέλος ενός μόνιμου και ενός στιγμιαίου διπόλου (Debye) [151]. Αυτές οι δυνάμεις οφείλονται σε μία προσωρινή ανακατανομή του φορτίου γύρω από ένα ουδέτερο άτομο ή μόριο, λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων του. Η φύση των δυνάμεων van der Waals καθορίζεται από τη μοναδική για το κάθε υλικό σταθερά Hamaker, η οποία χαρακτηρίζει τη σχετική ισχύ των δυνάμεων van der Waals μεταξύ δύο επιφανειών. Η πιθανότητα ύπαρξης αλληλεπίδρασης λόγω δυνάμεων van der Waals εξαρτάται από το λόγο των διαμέτρων των δύο σφαιρικών σωματιδίων και από την μεταξύ τους απόσταση.

Εάν τα δύο σφαιρικά σφαιρικά σωματίδια είναι πανομοιότυπα, τότε η σταθερά Hamaker είναι θετική και οι δυνάμεις van der Waals ελκτικές. Αντίθετα, αν η σταθερά Hamaker της συνεχούς φάσης είναι μεταξύ αυτών των σωματιδίων, οι van der Waals είναι απωστικές [156].

Λόγω του γεγονότος ότι η δυνάμεις van der Waals είναι στην πλειονότητα των περιπτώσεων ελκτικές, μειώνουν τη σταθερότητα των διασπορών προωθώντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων.

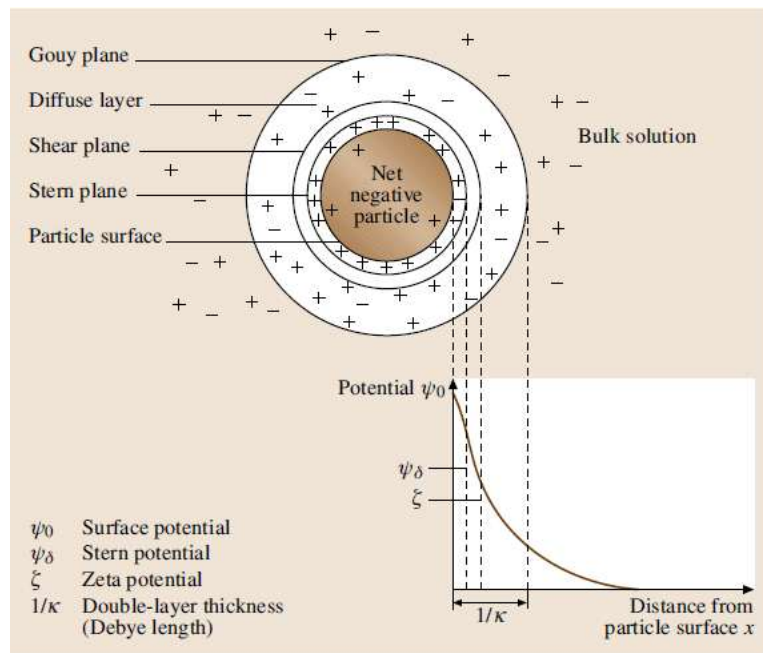
#### 5.2.4 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις

Υπάρχουν τρεις κύριοι μηχανισμοί που επιφέρουν τη δημιουργία φορτισμένων επιφανειών των υπό διασπορά φάσεων σε υδατικά διαλύματα: η μετάβαση των ιόντων από τη διεσπαρμένη προς τη συνεχή φάση, η προσρόφηση ιόντων από τη συνεχή στη διεσπαρμένη φάση και η προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων επιφανειοδραστικών ουσιών που φέρουν πολικές ομάδες.

Αυτοί οι μηχανισμοί οδηγούν σε ένα μερικό διαχωρισμό του φορτίου μεταξύ της επιφάνειας του σωματιδίου και του περιβάλλοντος μέσου. Συγχρόνως με τη θερμική κίνηση παρατηρείται η *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer-EDL)*. Τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν ένα αρνητικό φορτίο όταν αρνητικά φορτισμένα ιόντα του μέσου διασποράς προσροφώνται στην επιφάνειά τους. Το αρνητικά αυτό φορτισμένο σωματίδιο έλκει θετικά ιόντα που το περιτριγυρίζουν.

Το EDL αποτελείται από την φορτισμένη επιφάνεια του σωματιδίου, ένα επίπεδο με πάχος όσο η διάμετρος ενός ιόντος που περιλαμβάνει τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα που έλκονται από την φορτισμένη επιφάνεια και ένα τρίτο επίπεδο χωρίς συγκεκριμένο πάχος όπου ελεύθερα ιόντα βρίσκονται σε διάχυση [152].

Ο Stern πρότεινε ένα μοντέλο κατά το οποίο γίνεται η υπόθεση ότι κοντά στην επιφάνεια του σωματιδίου κάποια από τα ελεύθερα ιόντα προσροφώνται (επίπεδο Stern) κοντά στην επιφάνεια και έτσι τα εναπομείναντα ιόντα κατανέμονται διαχεόμενα σε μία διπλοστοιβάδα (επίπεδο Gouy) λόγω της θερμικής κίνησης Brown.



Εικόνα 17. Το ηλεκτρικό δυναμικό και η διπλοστοιβάδα που περιβάλλουν ένα φορτισμένο σωματίδιο που βρίσκεται σε ένα πολικό υγρό [152].

Η εξάρτηση της απωστικής ενέργειας λόγω αλληλεπίδρασης των σωματιδίων από την απόσταση από την επιφάνεια του σωματιδίου φαίνεται στην παραπάνω εικόνα.

Στην απλούστερη περίπτωση η απωστική ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης δύο πανομοιότυπων φορτισμένων σφαιρών της ίδιας ακτίνας  $a$  και του ίδιου δυναμικού επιφάνειας  $\psi_0$  δίνεται από την εξίσωση [153]:

$$V_e(x) = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2a \begin{cases} \ln(1 + e^{-\kappa x}) & \kappa a > 10, \\ e^{-\kappa x} & \kappa a < 5, \end{cases}$$

όπου  $x$  η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων,  $\epsilon_r$  και  $\epsilon_0$  είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού και η διηλεκτρική σταθερά του κενού, και  $\kappa^{-1}$  είναι η «απόσταση Debye» (“Debye length”) που μπορεί να θεωρηθεί ως το πάχος της διπλοστοιβάδας. Φαίνεται ότι για μικρές αποστάσεις, για παράδειγμα εντός του επιπέδου Stern, η απωστική ενέργεια της αλληλεπίδρασης αυξάνεται ανάλογα με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων.

Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις έχουν μία σταθεροποιητική επίδραση στις διασπορές παρεμποδίζοντας τη συσσωμάτωση.

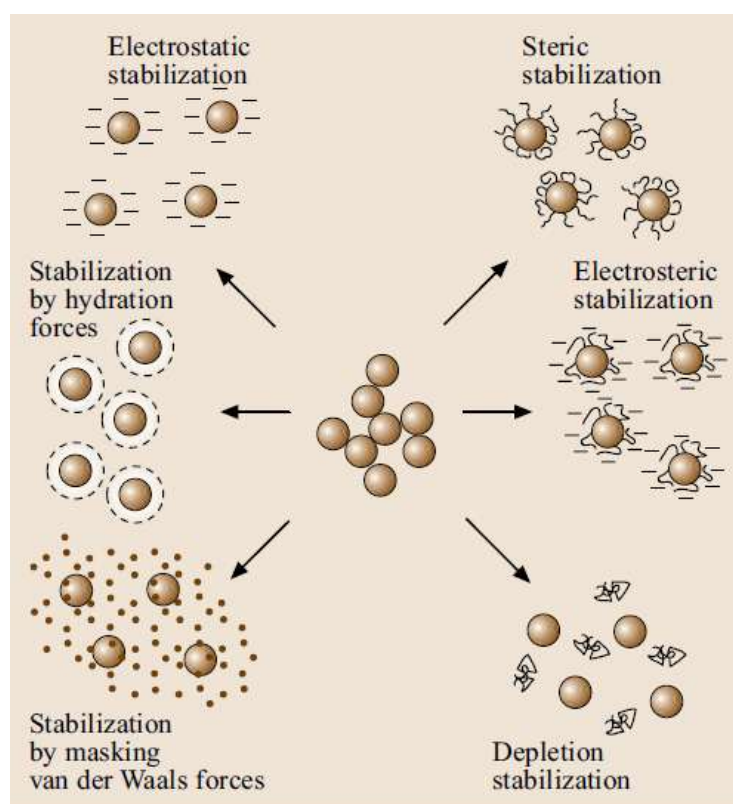


### 5.3 Πως επιτυγχάνεται η κολλοειδής σταθερότητα

Η κολλοειδής σταθερότητα επιτυγχάνεται με την εξισσορόπηση των ελκτικών δυνάμεων με άλλες απωστικές ή με την υπερίσχυση αυτών.

Ανάλογα με το είδος των απωστικών δυνάμεων, τρεις μηχανισμοί κολλοειδούς σταθεροποίησης λαμβάνουν χώρα:

- 1) Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση
- 2) Σταθεροποίηση μέσω χωρική παρεμπόδισης
- 3) Σταθεροποίηση μέσω ελεύθερων στο διάλυμα πολυμερικών μορίων



Εικόνα 18. Μέθοδοι σταθεροποίησης διασπορών [153]

#### 5.3.1 Ηλεκτροστατική Σταθεροποίηση

Είναι ο μηχανισμός στον οποίο οι ελκτικές δυνάμεις vanderWaals εξισσοροπούνται από τις δυνάμεις Coulomb που ασκούνται μεταξύ ομογενώς φορτισμένων κολλοειδών σωματιδίων.

### 5.3.1.1 Θεωρία DLVO

Οι Deryagin και Landau [154], όπως και οι Vewey και Overbeek [155] ανέπτυξαν ανεξάρτητα την πρώτη ποσοτική θεωρία για τις αλληλεπιδράσεις στις διασπορές.

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η συνολική δύναμη της αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων  $V_T$  είναι το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων van der Waals  $V_A$  και των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων  $V_R$

$$V_T = V_A + V_R.$$

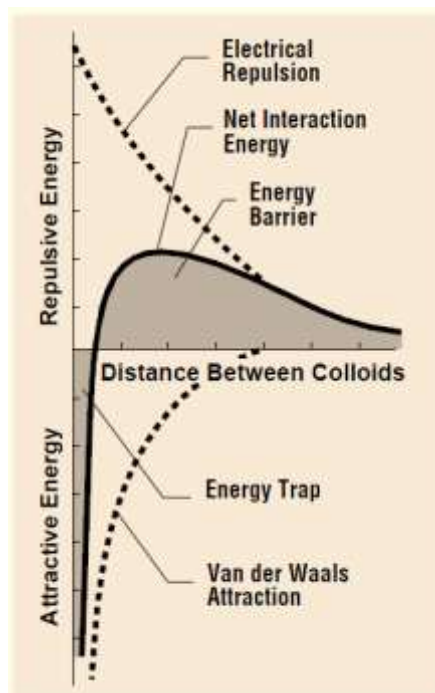
Για σφαιρικά σωματίδια ισχύουν τα παρακάτω:

$$V_A = -Ar / (12x)$$

όπου:  $A$  η σταθερά Hamaker,  $r$  η ακτίνα των σωματιδίων και  $x$  η απόσταση μεταξύ των επιφανειών και

$$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\zeta^2 e^{-\kappa x}$$

όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $\zeta$  το ζ δυναμικό,  $\kappa^{-1}$  πάχος του EDL.



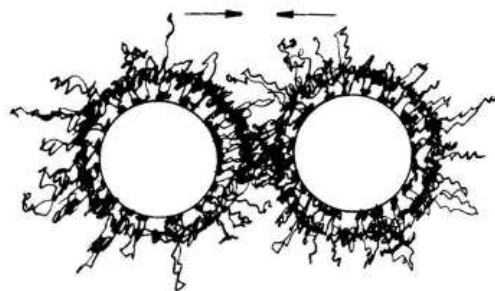
Εικόνα 19. Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της μεταξύ τους απόστασης: θεωρία DLVO [153].

Η θεωρία DLVO εξηγεί την τάση των κολλοειδών να συσσωματώνονται ή να μένουν σε απόσταση συνδυάζοντας τις ελκτικές van der Waals δυνάμεις με την ηλεκτροστατική άπωση ώστε να δημιουργηθεί η καμπύλη της καθαρής ενέργειας. Για κάθε τιμή της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων η μικρότερη τιμή αφαιρείται από τη μεγαλύτερη ώστε να δώσει την καθαρή ενέργεια. Τότε, η καμπύλη δημιουργείται από σημεία που έχουν τοποθετηθεί πάνω από τον άξονα  $x$  εάν είναι απωστική η ενέργεια και κάτω από αυτόν εάν είναι ελκτική. Εάν υπάρχει τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί σε απωστική ενέργεια, τότε το σημείο της μέγιστης τιμής της ονομάζεται ενεργειακό φράγμα. Το πόσο μεγάλη είναι η τιμή της ενέργειας στο σημείο αυτό, υποδηλώνει πόσο σταθερό είναι το σύστημα. Για να προκληθεί συσσωμάτωση 2 σωματιδίων μετά από σύγκρουσή τους, θα πρέπει να έχουν κινητική ενέργεια λόγω της ταχύτητας και της μάζας τους τόση ώστε να ξεπεράσουν αυτό το ενεργειακό φράγμα. Εάν το φράγμα αυτό βρίσκεται κάτω από τον άξονα  $x$ , τότε η συνολική ενέργεια είναι ελκτική και τα σωματίδια συσσωματώνονται. Γι' αυτό και η περιοχή που ορίζεται από τους δύο άξονες και την καμπύλη της συνολικής ενέργειας ονομάζεται ενέργεια εγκλωβισμού, διότι ορίζει τις τιμές της ενέργειας για τις οποίες θα ακολουθήσει συσσωμάτωση στο κολλοειδές διάλυμα [156].

Μία σχηματική παρουσίαση της ενέργειας με την αντίστοιχη δομή της διασποράς δίνεται παρακάτω. Επικράτηση των ελκτικών δυνάμεων προκαλεί συσσωμάτωση και έτσι μη σταθερότητα της διασποράς, ενώ ισχυρές απωστικές δυνάμεις σταθεροποιούν τη διασπορά.

### 5.3.2 Σταθεροποίηση μέσω χωρικής παρεμπόδισης

Βασίζεται στη φυσική ή χημική προσρόφηση μέσων διασποράς (dispersants, πολυμερικά μόρια ή επιφανειοδραστικές ουσίες) στην επιφάνεια του κολλοειδούς σωματιδίου.



Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση της σταθεροποίησης κολλοειδών σωματιδίων μέσω χωρικής παρεμπόδισης (steric stabilization) [159].

Πολλές θεωρίες έχουν προταθεί για την εξήγηση του μηχανισμού της σταθεροποίησης κατά τη μέθοδο αυτή και πολλές θεωρητικές εξισώσεις για τον υπολογισμό της μεταβολής της ενέργειας λόγω της επικάλυψής του έχουν επινοηθεί.

Εδώ θα αναφερθούμε μόνο στην κοινά αποδεκτή θεωρία: “entropic stabilization theory”. Κατά τη θεωρία αυτή εικάζεται ότι η δεύτερη επιφάνεια που προσεγγίζει το προσροφημένο στρώμα είναι μη διαπερατή. Έτσι το στρώμα συμπιέζεται και τα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται στην περιοχή της αλληλεπίδρασης χάνουν ένα ποσό της εντροπίας τους. Αυτό σημαίνει ότι τα μόρια των πολυμερών καταλαμβάνουν όσο το δυνατό λιγότερες δομές στην κατάσταση αυτής της συμπίεσης.

Η σχέση που ισχύει πάντα κατά την αλληλεπίδραση 2 προσροφημένων στρωμάτων είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

όπου  $\Delta G$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $\Delta H$  η μεταβολή της ενθαλπίας και  $\Delta S$  η μεταβολή της εντροπίας. Όμως, κατά τη θεωρία αυτή η μετατροπή της ενθαλπίας θεωρείται αμελητέα.

Εφόσον η εντροπία μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αυξάνεται, παράγοντας το τελικό αποτέλεσμα που είναι η απώθηση μεταξύ των σωματιδίων, εμποδίζοντάς τα από το να κροκιδωθούν. Προφανώς σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες ισχύει:  $\Delta G = -\Delta S$ .

Ο μηχανισμός, πιο απλά, βασίζεται στο ότι οι ελκτικές δυνάμεις θα μειωθούν έτσι ώστε να μην ακολουθήσει συσσωμάτωση ή κροκιδώση, με την προϋπόθεση ότι το προσροφημένο στρώμα έχει ένα επαρκές πάχος και πυκνότητα [153].

### **5.3.2.1 Τρόποι προσρόφησης των διαφόρων μέσων διασποράς**

Τα πολυμερικά μόρια που χρησιμοποιούνται, διαφοροποιούνται από τα άλλα είδη μέσων διασποράς λόγω του μεγάλου μοριακού τους βάρους. Λόγω των γνωρισμάτων της δομής τους, ένα πολυμερές είναι καθηλωμένο σε διαφορετικά σημεία ενός σωματιδίου, σχηματίζοντας ανθεκτικά προσροφημένα στρώματα πάνω σε πολλά νανοσωματίδια. Οι βέλτιστες συνθήκες του μηχανισμού της σταθεροποίησης μέσω χωρικής παρεμπόδισης επιτυγχάνονται όταν οι πολυμερικές αλυσίδες είναι καλώς διαλελυμένες και πλήρως ανεπτυγμένες (όχι συμπυκνωμένες), γι' αυτό πρέπει να είναι πολύ συμβατές με το μέσο διασποράς. Εάν αυτή η συνάφεια για κάποιο λόγο παρεμποδιστεί, οι πολυμερικές αλυσίδες καταρρέουν με αποτέλεσμα να χαθεί η σταθερότητα του κolloειδούς συστήματος.

Τελικά, οι ενδοσωματιδιακές δυνάμεις είναι συνάρτηση της απόστασης των σωματιδίων και της ισχύος των "steric layers", δηλαδή των στρωμάτων που σχηματίζονται από την προσρόφηση μέσων διασποράς.

Για να είναι αποδοτική η προσθήκη των πολυμερικών μέσων διασποράς, θα πρέπει η απορρόφηση στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου να είναι ανθεκτική και μόνιμη. Συνεπώς οι επιφανειακές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι υψίστης σημασίας για την αποτελεσματικότητα της ενεργοποίησης.

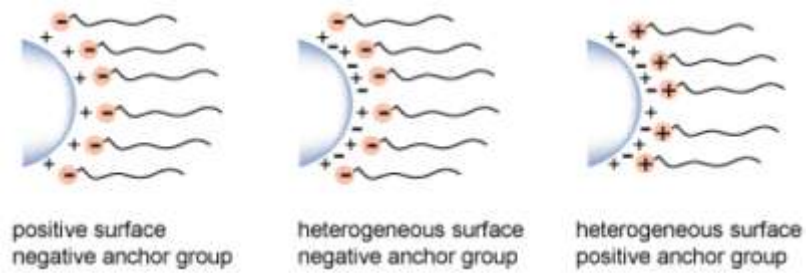
Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- Νανοσωματίδια με υψηλή επιφανειακή πολικότητα όπου η απορρόφηση του μέσου διασποράς είναι σχετικά εύκολη
- Νανοσωματίδια με μη πολικές επιφάνειες όπου η απορρόφηση dispersant είναι δύσκολο να γίνει με τις συμβατικές προσθετικές ουσίες.

Όμως, το ευρύ φάσμα ομάδων που παρέχουν τα πολυμερικά μέσα διασποράς με τις οποίες «αγκυροβολούν» στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, τα καθιστούν πολύ αποδοτικά με τις μη πολικές επιφάνειες.

- ◆ Προσρόφηση μέσω ζεύγους ιόντων

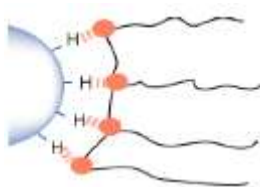
Ισχύει για νανοσωματίδια που έχουν μία σχετικά αντιδραστική επιφάνεια (π.χ. ανόργανα). Είναι δυνατό να σχηματίσουν ένα δεσμό μεταξύ της φορτισμένης επιφάνειάς τους και της λειτουργικής ομάδας του μέσου διασποράς με ζεύγος ιόντων.



Εικόνα 21. Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης μέσω διασποράς μέσω ζεύγους ιόντων.

◆ Προσρόφηση μέσω δεσμών υδρογόνου,

Για αδρανή σωματίδια που δεν έχουν φορτίο αλλά μπορεί να έχουν ομάδες που δρουν ως δέκτες (ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων) ή δότες (ηλεκτραρνητικά στοιχεία) δεσμού υδρογόνου.

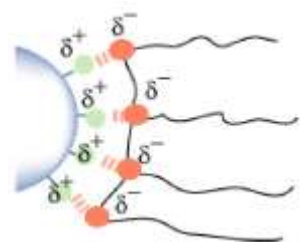


Έτσι, είναι δυνατό να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του νανοσωματιδίου και της ομάδας του πολυμερικού μέσου διασποράς.

Εικόνα 22. Προσρόφηση μέσω διασποράς μέσω Δεσμών υδρογόνου.

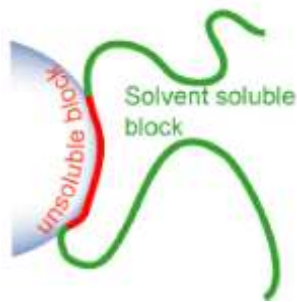
◆ Προσρόφηση μέσω πολικών ομάδων (polarizing groups)

Αλληλεπίδραση μεταξύ πολικών ομάδων του νανοσωματιδίου και του μέσου διασποράς (π.χ πολυηλεκτρολύτης).



Εικόνα 23. Προσρόφηση μέσω πολικών ομάδων

◆ Προσρόφηση μέσω αδιάλυτων στο μέσο διασποράς ομάδων πολυμερών



Η προσρόφηση γίνεται λόγω δυνάμεων van der Waals και χωρίς ιοντικούς, δεσμούς υδρογόνου ή επίδραση πολικών ομάδων. Η πολυμερική αλυσίδα μέσω της οποίας συνδέεται το πολυμερές με την επιφάνεια του σωματιδίου πρέπει να είναι αδιάλυτη στο μέσο διασποράς. Στην πραγματικότητα είναι δύσκολο να διαχωρίσουμε τους δύο παραπάνω μηχανισμούς από αυτόν.

Εικόνα 24. Προσρόφηση μέσω αδιάλυτων στο μέσο διασποράς ομάδων πολυμερών

Οι περισσότερες πολυμερικές συνδέονται με συνδυασμό ηλεκτροστατικών δυνάμεων (δεσμούς υδρογόνου και/ή δράση πολικών ομάδων) και δυνάμεων van der Waals. Κάποιος από τους μηχανισμούς μπορεί να υπερισχύει, αλλά τα πιο αποτελεσματικά μέσα διασποράς από πολυμερή μεγιστοποιούν τη δράση όλων των μηχανισμών.

Μία θεμελιώδης απαίτηση για τη σίγουρη επιτυχία αυτής της μεθόδου σταθεροποίησης είναι η πλήρης διαλυτότητα των πολυμερικών αλυσίδων στο μέσο διασποράς. Αυτό είναι σημαντικό διότι σημαίνει ότι οι αλυσίδες θα είναι ελεύθερες να εξέχουν στο διαλύτη ώστε, όπως ειπώθηκε παραπάνω, να μειώνεται η ενέργειά τους λόγω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης (μείωση της εντροπίας) και έτσι να εξασφαλίζεται η μη περαιτέρω έλξη των σωματιδίων. Με άλλα λόγια, η πολυμερική αλυσίδα πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε το μέσο διασποράς να αποτελεί καλό διαλύτη γι' αυτήν.

Σε αντίθετη περίπτωση, οι αλυσίδες προτιμούν να «απλώνονται» επάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου η μία δίπλα στην άλλη, σχηματίζοντας ένα πολύ μικρό σε πάχος στρώμα γύρω από αυτό και συνεπώς όχι τόσο μεγάλη αντίσταση στην έλξη των σωματιδίων.

Σημαντικό ρόλο παίζει και το μοριακό βάρος των πολυμερών που θα χρησιμοποιηθούν ώστε να υπάρχουν αλυσίδες με το βέλτιστο μήκος που θα ανταγωνίζονται με επιτυχία τις ελκτικές δυνάμεις vanderWaals μεταξύ των σωματιδίων. Διακρίνουμε 2 περιπτώσεις:

- Εάν οι αλυσίδες είναι πολύ μικρές, δεν θα παράσχουν ένα παχύ στρώμα για την αποφυγή της κροκύδωσης. Δηλαδή, αλυσίδες με μικρό μοριακό βάρος θα προκαλέσουν αστάθεια στη διασπορά και θα οδηγήσουν σε αύξηση του ιξώδους.
- Εάν οι αλυσίδες είναι πολύ μεγάλες, έχουν την τάση να συμπύσσονται. Συνεπώς, πολυμερικά μόρια μεγάλου μοριακού βάρους θα έχουν επίσης μειωμένη απόδοση.

Μία ακόμα παράμετρος που παίζει ρόλο είναι η ποσότητα του πολυμερούς, με αντίστοιχη επίδραση στο πάχος του σχηματιζόμενου στρώματος από πολυμερικά μόρια.

### **5.3.2.2 Προσρόφηση πολυηλεκτρολυτών**

Ειδικά στην περίπτωση όπου γίνεται χρήση πολυηλεκτρολυτών (πολυμερή των οποίων οι επαναλαμβανόμενες μονάδες φέρουν ομάδα ηλεκτρολύτη), η ενεργοποίηση της επιφάνειας προκύπτει λόγω της δομής αυτών, που αποτελούνται από δύο τμήματα που εμφανίζουν αντίθεση στη διαλυτότητα ή στην πολικότητα. Σε υδατικά διαλύματα, το πολικό τμήμα είναι γνωστό ως υδρόφιλη ομάδα και το μη πολικό ως υδρόφοβη ή λιπόφιλη ομάδα.

Η αποτελεσματικότητα αυτών των επιφανειοδραστικών ουσιών (π.χ γαλακτωματοποιητές) καθορίζεται από:

- Την προσρόφηση της πολικής ομάδας στην επιφάνεια του σωματιδίου (αμινοξέα, καρβοξυλικά, σουλφονικά, φωσφορικά οξέα και τα άλατά τους)
- Τη συμπεριφορά της μη πολικής ομάδας στο μέσο, που περικυκλώνει το σωματίδιο.

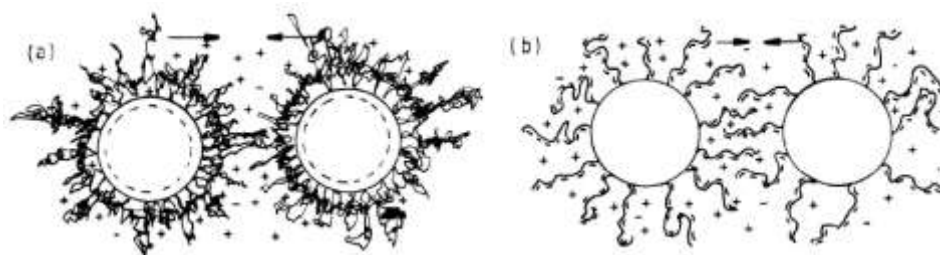
Οι πολυηλεκτρολύτες ως σταθεροποιητές για υδατικές διασπορές συνδυάζουν αλληλεπιδράσεις χώρου και ηλεκτροστατικές. Οι λειτουργικές ομάδες που έχουν μπορούν να ιονιστούν και είναι υπεύθυνες για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η αλυσίδα των πολυηλεκτρολυτών δημιουργεί αλληλεπιδράσεις χώρου. Η προσρόφηση των πολυηλεκτρολυτών επηρεάζεται από τις ηλεκτροχημικές και φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας των σωματιδίων και της συνεχούς φάσης. Σε μικρές περιεκτικότητες ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να παρουσιαστεί ασθενής κροκίδωση των σωματιδίων, ενώ σε μεγαλύτερες η διασπορά σταθεροποιείται λόγω των μεγάλου εύρους απωστικών



δυνάμεων που προκύπτουν σε συνδυασμό των ηλεκτροστατικών και των αλληλεπιδράσεων χώρου.

Το πάχος του στρώματος του πολυηλεκτρολύτη επηρεάζεται κυρίως από την συγκέντρωσή του στη συνεχή υδατική φάση, δηλαδή από το pH και την ισχύ των ιόντων (μία εκτίμηση της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη).

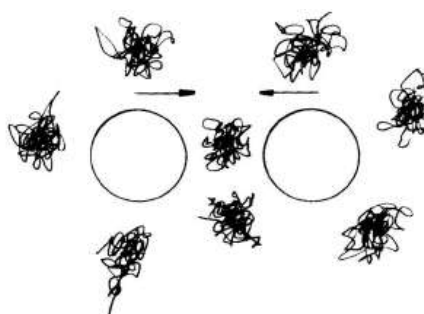
Ο μηχανισμός σταθεροποίησης σε αυτή την περίπτωση των πολυηλεκτρολυτών ονομάζεται «ηλεκτροχωρική σταθεροποίηση» (*electrosteric stabilization*)[157,159].



Εικόνα 25. Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτροχωρικής σταθεροποίησης (a) φορτισμένα σωματίδια με μη ιοντικά πολυμερή, (b) μη φορτισμένα σωματίδια με πολυηλεκτρολύτες [159].

### 5.3.3 Σταθεροποίηση μέσω ελεύθερων πολυμερικών μορίων

Η σταθερότητα του κολλοειδούς συστήματος στην περίπτωση αυτή προέρχεται από την εξισορρόπηση των ελκτικών δυνάμεων van der Waals με αντίστοιχες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης, λόγω των αλληλεπιδράσεών τους σε μία συνεχή φάση που περιέχει μη προσροφημένα συστατικά (depletants), τα οποία μπορεί να είναι πολυμερή, πολυηλεκτρολύτες ή μικρότερα σωματίδια.



Εικόνα 26. Σχηματική αναπαράσταση της σταθεροποίησης μέσω ελεύθερων στο διάλυμα πολυμερικών μορίων [159].

Σε αυτό το μηχανισμό, “depletion” χαρακτηρίζεται μια κατάσταση όπου η συγκέντρωση των μη προσροφημένων συστατικών αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση της απόστασης μεταξύ των σωματιδίων, μέχρι μία τιμή ισορροπίας στη συνεχή φάση. Η απόσταση αυτή ονομάζεται “depletion layer thickness”. Το σχήμα των ελεύθερων πολυμερικών μορίων επηρεάζει την απωστική δύναμη που παράγεται μέσω του μηχανισμού (“depletion force”). Είναι γνωστό ότι για ραβδόμορφα μακρομόρια, σε σύγκριση με σφαιρικά, αυξάνεται η δύναμη αυτή. Στην περίπτωση που τα ελεύθερα πολυμερικά μόρια μεταφερθούν από το ενδοσωματιδιακό κενό λόγω διαφοράς στην οσμωτική πίεση, μπορεί να σημειωθεί κροκίδωση. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων πολυμερικών μορίων, είναι δυνατή η επανασταθεροποίηση του συστήματος [158,159].

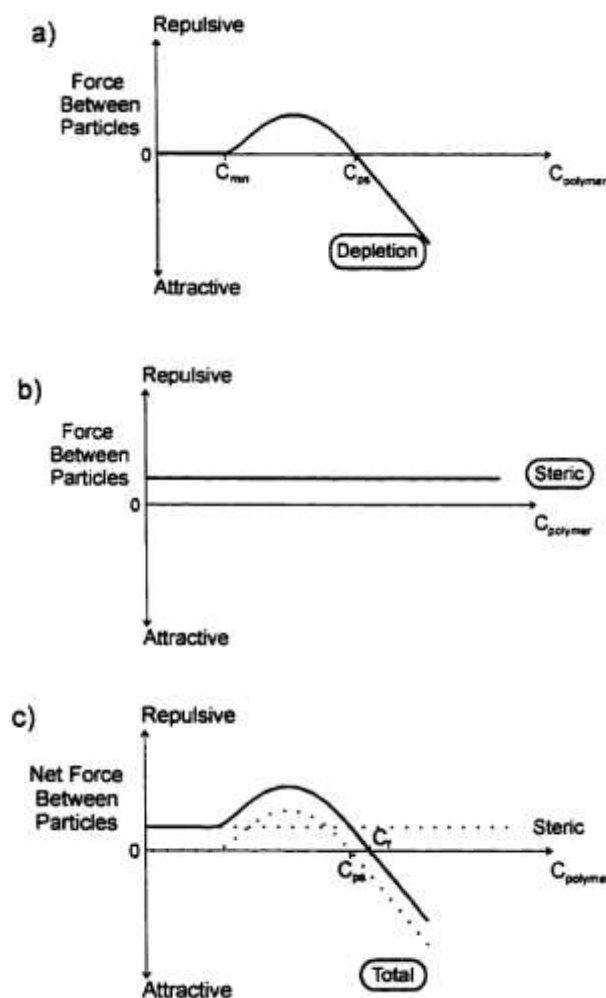
### **5.3.3.1 Περιγραφή του μηχανισμού**

Τα ελεύθερα μόρια πολυμερούς βρίσκονται σε ισορροπία, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες του διαλύματος. Σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς, θα υπάρχει επαρκής ποσότητά του ώστε να κατανεμηθεί σε όλη την έκταση του διαλύματος. Καθώς δύο νανοσωματίδια πλησιάζουν, η ισορροπία των πολυμερικών μορίων μεταξύ αυτών, διαταράσσεται. Τα πολυμερικά μόρια έχουν στη συνέχεια την τάση να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση, παρέχοντας έτσι μία σταθεροποιητική δράση αντίθετα σε κάθε περαιτέρω προσέγγιση των σωματιδίων. Μία ελάχιστη ποσότητα πολυμερούς είναι απαραίτητη για να είναι επαρκής η σταθεροποιητική αυτή δράση. Η ελάχιστη συγκέντρωση πολυμερούς που απαιτείται για τη σταθεροποίηση του συστήματος συμβολίζεται με  $C_{\min}$ .

Ένα σωματίδιο που εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πολυμερούς δέχεται οσμωτική πίεση. Σε ένα απομονωμένο σωματίδιο, το σύνολο της πίεσης αυτής σε όλη του την επιφάνεια, ασκεί μηδενική δύναμη. Όμως όταν δύο νανοσωματίδια πλησιάζουν πολύ μεταξύ τους, το πολυμερές εξωθείται εκτός της ενδοσωματιδιακής περιοχής. Ως συνέπεια, η πίεση που οφείλεται στο διάλυμα του πολυμερούς γίνεται άνιση, προκαλώντας έλξη των σωματιδίων. Αυτή το φαινόμενο σημειώνεται πάνω από μία κρίσιμη μέγιστη συγκέντρωση ελεύθερου πολυμερούς. Στην περίπτωση αυτή, ο αριθμός των ελεύθερων πολυμερικών μορίων ανά μονάδα όγκου υγρού που υπάρχει μεταξύ των σωματιδίων είναι μικρότερος από αυτόν στο ελεύθερο διάλυμα. Αυτό

επιφέρει τη διαφοροποίηση της οσμωτικής πίεσης μεταξύ των ενδοσωματιδιακών κενών και του ελεύθερου διαλύματος. Ως αποτέλεσμα, έχουμε την εξώθηση του διαλύτη από τις περιοχές αυτές, παρακινώντας τα σωματίδια σε μεγαλύτερη προσέγγιση, δημιουργώντας συμπλέγματα. Λόγω της βαρύτητας και της διαφοράς πυκνότητας μεταξύ των συμπλεγμάτων αυτών και του διαλύτη, σημειώνεται διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η κατώτερη φάση αποτελείται από όλα τα στερεά σωματίδια ενώ η ανώτερη φάση το μεγαλύτερο μέρος του ελεύθερου πολυμερούς. Λόγω της συνεχούς μετακίνησης του διαλύτη στην ανώτερη φάση, τα μόρια πολυμερούς συσσωματώνονται, καθώς τα σωματίδια προσεγγίζουν όλο και περισσότερο το ένα το άλλο, οδηγώντας στο φαινόμενο “depletion flocculation”.

Η συγκέντρωση πολυμερούς που απαιτείται για την εκκίνηση του διαχωρισμού των φάσεων συμβολίζεται με  $C_{ps}$ .



Εικόνα 27. Ποιοτική απεικόνιση της επίδρασης της αύξησης της συγκέντρωσης του ελεύθερου πολυμερούς στις ενδοσωματιδιακές δυνάμεις και τη σταθερότητα της διασποράς.

Η σύντομη περιγραφή των παραπάνω φαινομένων αναφέρεται στην ιδανική περίπτωση που δεν υπάρχει προσρόφηση πολυμερικών μορίων. Παρ'όλα αυτά, στην πράξη όλα τα σωματίδια σε κάποιο βαθμό προσροφούν πολυμερές, εμποδίζοντας έτσι την παραμονή του εξ' ολοκλήρου στο διάλυμα, ελεύθερο. Ένας τρόπος ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό είναι η εφαρμογή μιας κατάλληλης επικάλυψης στα υπό διασπορά σωματίδια, που θα λειτουργήσει ως φράγμα στην προσρόφηση πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, στις περιπτώσεις υψηλούς συγκέντρωσης πολυμερούς, όταν τα σωματίδια οδηγούνται σε συνάθροιση καθώς ο διαλύτης εξωθείται από την ενδοσωματιδιακή περιοχή λόγω της διαφοράς οσμωτικής πίεσης, οι επικαλύψεις αυτές αλληλοεπικαλύπτονται. Έτσι, δρουν ως χωρικοί σταθεροποιητές ("steric stabilizers"), δημιουργώντας μία αντιστάθμιση της οσμωτικής πίεσης στο υγρό, που εμποδίζει τα σωματίδια από το να εξωθούν όλο το διαλύτη από τις μεταξύ τους περιοχές. Τελικά, η διασπορά και πάλι θα χωριστεί σε δύο ευδιάκριτες φάσεις. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής, το περισσότερο από το διεσπαρμένο πολυμερές δεν βρίσκεται στην περιοχή που καταλαμβάνεται από τα κολλοειδή σωματίδια. Η κατώτερη φάση περιέχει όλα τα στερεά σωματίδια διεσπαρμένα σταθερά στο διαλύτη, μαζί με πολύ λίγη ποσότητα πολυμερούς. Ο όγκος της κατώτερης φάσης είναι μικρός και η περιεκτικότητα σε σωματίδια μεγάλη. Η ανώτερη φάση περιέχει το περισσότερο από το ελεύθερο πολυμερές [160].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

#### 6.1 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 μικροσκοπιών 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 μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

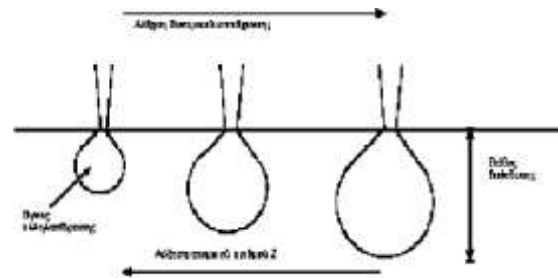
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και 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.

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



Εικόνα 28 Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

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) [161].



Εικόνα 29. Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης δείγματος-δέσμης ηλεκτρονίων.

## 6.2 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 υπέρυθρη 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 υπέρυθρη 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.

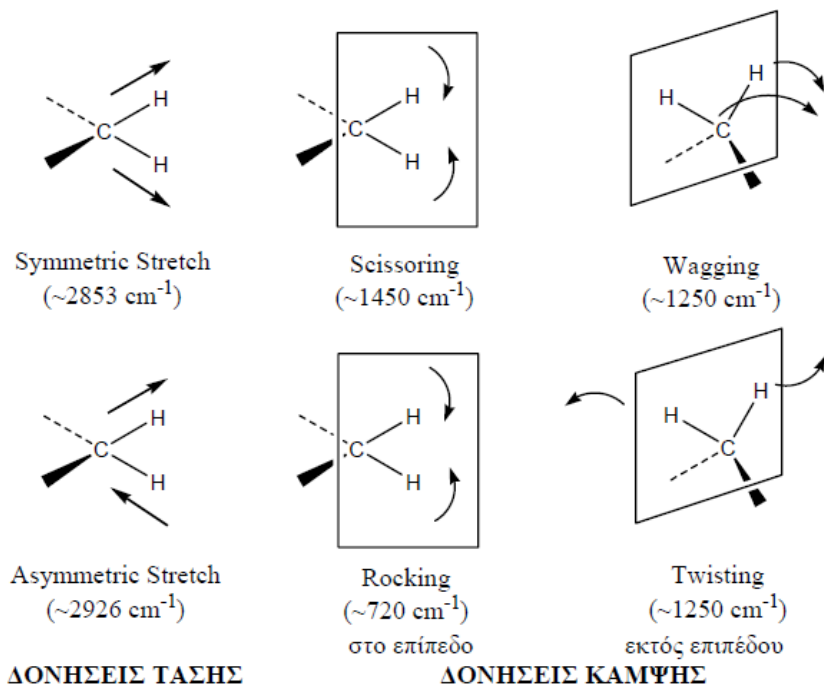
Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες, αλλά κυμαίνονται συνεχώς ως συνέπεια των πολλών διαφορετικών ειδών δονήσεων και περιστροφών γύρω από τους δεσμούς του με το μόριο. Για ένα απλό διατομικό μόριο, ο προσδιορισμός του αριθμού και του είδους των δονήσεων, ως και ο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





Εικόνα 10. Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή.

### 6.2.1 Τεχνικές φασματοσκοπικών μετρήσεων – Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση, ATR (Attenuated Total Reflectance)

Η φασματοσκοπία του μέσου υπέρυθρου φωτός είναι μία εξαιρετικά αξιόπιστη και αναγνωρισμένη τεχνική για την μελέτη των χαρακτηριστικών πολλών ουσιών ώστε αυτές να αναγνωριστούν και να καθοριστούν ποσοτικά.

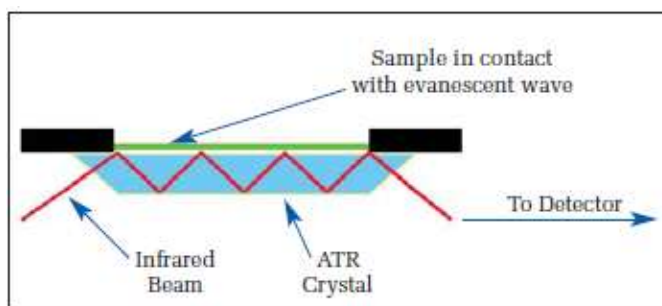
Ένα από τα δυνατά σημεία της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι η δυνατότητά της ως αναλυτική τεχνική να παράγει ένα φάσμα από μία μεγάλη γκάμα στερών, υγρών και αερίων. Όμως σε κάποιες περιπτώσεις κάποιο είδος προετοιμασίας του δείγματος είναι απαραίτητο να γίνει. Τα φασματοφωτόμετρα IR χρησιμοποιούνται για την ανάλυση στερεών, υγρών και αερίων καθώς επιτρέπουν τη διάδοση της υπέρυθρης ακτινοβολίας απευθείας μέσα από το δείγμα. Όταν το δείγμα βρίσκεται σε υγρή ή στερεή μορφή, η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος εξαρτάται από το πάχος του δείγματος και συνήθως αυτό το πάχος δεν ξεπερνά μερικές δεκάδες μικρομέτρων.

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας ATR είναι ότι τα φάσματα απορρόφησης μιας μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων λαμβάνονται άμεσα και με ελάχιστη προετοιμασία. Ίνες, νήματα και υφάσματα μπορούν να εξετασθούν με πίεση

τους πάνω στον στερεό κρύσταλλο. Με παρόμοιο τρόπο αντιμετωπίζονται πάστες, σκόνες και εναιωρήματα. Υδατικά διαλύματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, επειδή ο κρύσταλλος δεν είναι διαλυτός στο νερό. Επιπλέον ο κρύσταλλος ATR μπορεί απ' ευθείας να βυθιστεί σε υγρά δείγματα.

### **Αρχές της τεχνικής ATR**

Το φασματοφωτόμετρο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης λειτουργεί μετρώντας τις αλλαγές που εμφανίζονται σε μία εσωτερικά ανακλώμενη υπέρυθρη ακτίνα όταν αυτή έρχεται σε επαφή με το δείγμα.



Εικόνα 31. Σύστημα πολλαπλής ανάκλασης ATR.

Μία ακτίνα υπέρυθρου φωτός ανιχνεύεται από έναν αδιαφανή κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης σε μία συγκεκριμένη γωνία. Αυτή η εσωτερική ανάκλαση δημιουργεί ένα απορροφώμενο κύμα σαν μία φυσαλίδα υπέρυθρου φωτός που επικάθεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτό το κύμα εξέχει μόνο κατά μερικά μικρά ( $0.5 \mu - 5 \mu$ ) πάνω από την επιφάνεια του κρυστάλλου και από το δείγμα. Κατά συνέπεια, πρέπει να υπάρχει καλή επαφή μεταξύ του δείγματος και της επιφάνειας του κρυστάλλου. Στις περιοχές του υπέρυθρου όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το απορροφούμενο κύμα συνεχώς θα ισχναίνεται ή θα μεταβάλλεται. Η μεταβαλλόμενη ενέργεια από κάθε απορροφούμενο κύμα προωθείται προς την ακτίνα του υπέρυθρου, το οποίο στη συνέχεια εξέρχεται από την αντίθετη άκρη του κρυστάλλου και περνά στον ανιχνευτή του φασματοφωτομέτρου. Στη συνέχεια το σύστημα παράγει μία ακτίνα υπέρυθρου.

Απαραίτητες προϋποθέσεις για την επιτυχία της εκτέλεσης της διαδικασίας είναι οι εξής:

- Το δείγμα πρέπει να είναι σε άμεση επαφή με τον κρύσταλλο του ATRδιότι το απορροφούμενο κύμα ή η φυσαλίδα εξέχει κατά μόνο 0.5  $\mu$  – 5  $\mu$  από την επιφάνεια του κρυστάλλου.
- Ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτόν του δείγματος, διαφορετικά δεν θα πραγματοποιηθεί εσωτερική ανάκλαση ( το φως απλά θα διαδοθεί και δεν θα ανακλαστεί εσωτερικά του κρυστάλλου). Συνήθως οι κρύσταλλοι που χρησιμοποιούνται στην τεχνική ATR έχουν δείκτη διάθλασης με τιμές μεταξύ 2.38 και 4.01 στα 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Η πλειονότητα των στερεών και των υγρών έχουν πολύ μικρότερους δείκτες διάθλασης.

Το ζήτημα της καλής επαφής δείγματος/κρυστάλλου ξεπεράστηκε σε μεγάλο βαθμό με την καθιέρωση συσκευών με πολύ μικρούς κρυστάλλους, περίπου 2mm. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος κρύσταλλος είναι το διαμάντι λόγω της ανθεκτικότητας και της χημικής του σταθερότητας. Αυτή η μικρή επιφάνεια του κρυστάλλου του ATR μπορεί να προσφέρει μόνο μία ανάκλαση, αλλά αυτή είναι αρκετή με δεδομένο τα πολύ χαμηλά επίπεδα θορύβου των νέων φασματοφωτομέτρων. Πολύ μεγαλύτερη πίεση με περιορισμένη εφαρμογή δύναμης μπορεί να παραχθεί σε αυτή τη μικρή περιοχή. Έτσι, απαιτείται μία πολύ μικρότερη περιοχή επαφής και ως αποτέλεσμα, μπορεί να παραχθεί το φάσμα ενός πλήθους στερεών υλικών, περιλαμβάνοντας και τα ορυκτά.

Μετά τον καθαρισμό της περιοχής του κρυστάλλου με εμποτισμένο χαρτομάντιλο με αιθανόλη και αφού συλλεχθεί το δείγμα αναφοράς (background), τοποθετείται το στερεό δείγμα προς εξέταση στην περιοχή του κρυστάλλου.



Εικόνα 32. Τοποθετώντας το δείγμα σε μορφή σκόνης στο όργανο ATR.

Μία κατάλληλη κατασκευή είναι υπεύθυνη για την εφαρμογή της κατάλληλης πίεσης στην περιοχή δείγματος κρυστάλλου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 33. Εφαρμόζοντας πίεση στο στερεό δείγμα.

Καθώς εφαρμόζουμε την κατάλληλη δύναμη υπάρχει η δυνατότητα μιας πρώτης προβολής του φάσματος, για την σωστή ρύθμιση της πίεσης. Όταν ο χρήστης μείνει ικανοποιημένος με τα πρώτα αποτελέσματα, οι πληροφορίες συλλέγονται και αποθηκεύονται κανονικά. Η συνολική διάρκεια τη μέτρησης δεν ξεπερνά τα 32 δευτερόλεπτα [161,163,164].

### **6.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)**

Όταν μια παράλληλη δέσμη ακτίνων X 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  $2\pi$ , 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,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των κρυστάλλων και  $\theta$  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  $100 \text{ \AA}$ . Η φασματομετρία ακτίνων  $X$  χρησιμοποιεί τα μήκη κύματος που είναι στην περιοχή  $0.1$  έως  $25 \text{ \AA}$ . 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  $\theta$  μεταξύ του δείγματος και της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων  $X$ . Η τράπεζα αυτή τοποθετείται πάνω σε μια δεύτερη τράπεζα η οποία κινείται με ταχύτητα  $2\theta$ . 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 [161].

#### **6.4 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.

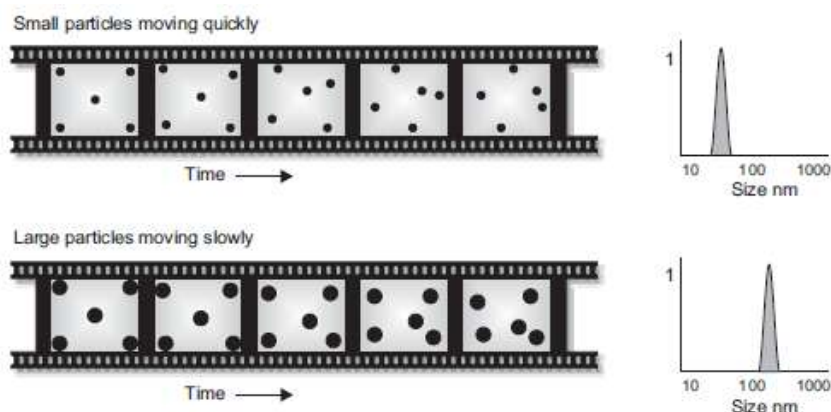
#### ♦ Μέτρηση Μεγέθους

Το μέγεθος είναι η διάμετρος της σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα με το σωματίδιο που μετρείται. 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 34. 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.

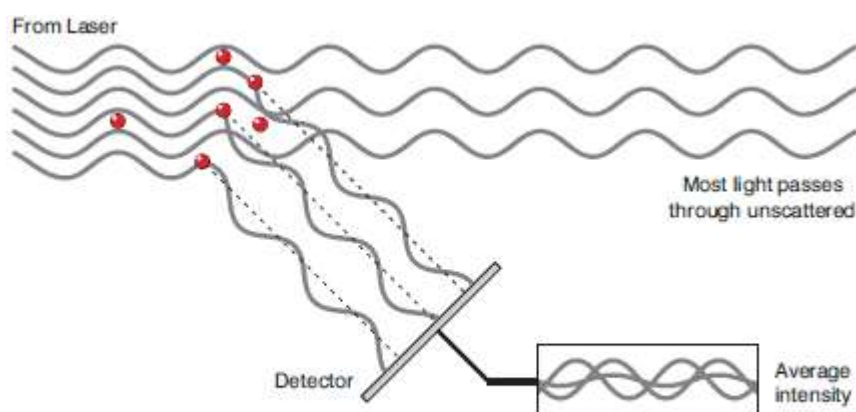
Με την τεχνική DLS μετριέται η κίνηση Brown και συσχετίζεται αυτή με το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό πραγματοποιείται ακτινοβολώντας τα σωματίδια με ένα laser και αναλύοντας τη διακύμανση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός.



Εικόνα 35. Οπτική απεικόνιση ενός δείγματος που ακτινοβολείται με φως

Η εικόνα αυτή αποτελείται από φωτεινές και σκοτεινές περιοχές, όπου ανιχνεύεται και δεν ανιχνεύεται φως, αντίστοιχα.

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.



The scattered light falling on the detector.

Εικόνα 36. Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής κυμάτων λόγω της σκέδασης του φωτός μετά από την πρόσπτωσή του σε κάποιο σωματίδιο.

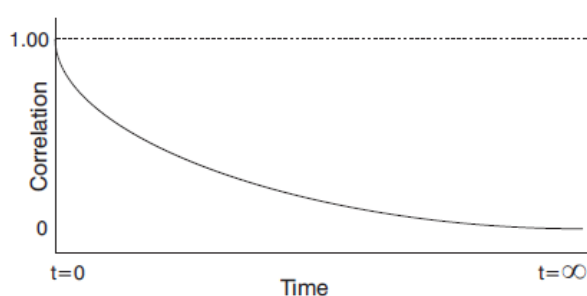
Με την ίδια λογική, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε μία διαρκή κίνηση, η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός συνεχώς διακυμαίνεται συνεχώς.

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
- $\eta$ : ιξώδες

Ένα από τα στοιχεία του οργάνου μετράει το βαθμό της ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων μετά από μία χρονική περίοδο,  $\delta t$ . 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..

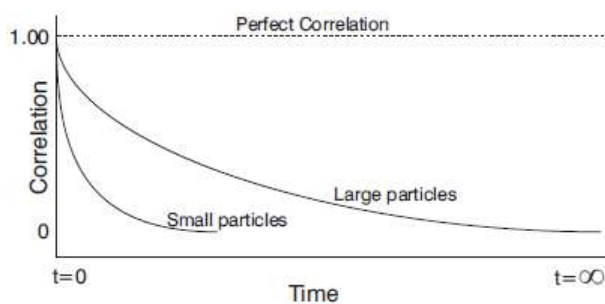


Εικόνα 37. Ένα τυπικό διάγραμμα της συσχέτισης μεταξύ των εντάσεων που λαμβάνεται μετά το πέρας μιας μέτρησης.

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



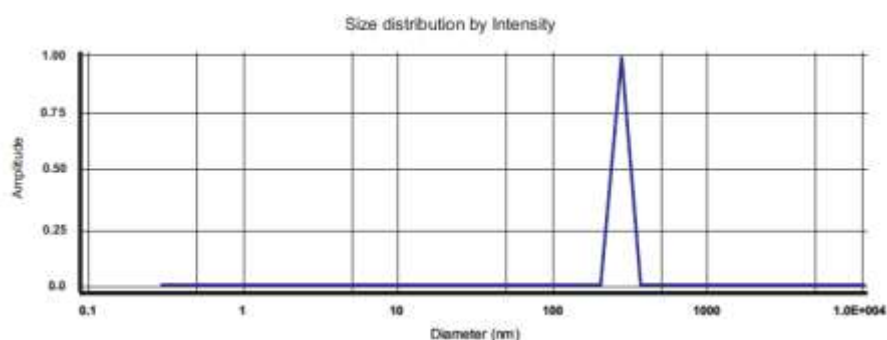
σωματίδια που κινούνται αργά, η ένταση διακυμαίνεται αργά. Το αντίθετο ισχύει για τα μικρά σωματίδια. Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τη συνάρτηση της συσχέτισης για τα μεγάλα και τα μικρά σωματίδια. Όπως είναι φανερό, ο ρυθμός της μείωσης της συσχέτισης σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων, δηλαδή ο ρυθμός αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος για τα μικρά από ότι για τα μεγάλα σωματίδια.



Εικόνα 38. Συσχέτιση μεταξύ μεγέθους σωματιδίων και έντασης των σημάτων που λαμβάνονται.

Αφού έχει μετρηθεί η συσχέτιση αυτή, η πληροφορία χρησιμοποιείται ώστε να υπολογιστεί η κατανομή του μεγέθους. Το όργανο χρησιμοποιεί αλγορίθμους ώστε να εξαγάγει 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.



Εικόνα 39. Τυπικό γράφημα απεικόνισης του μέσου μεγέθους σωματιδίων.

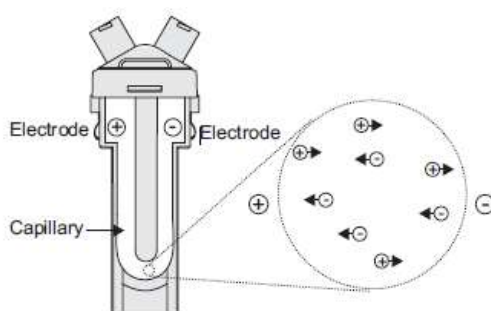
#### ♦ Μέτρηση ζ-δυναμικού

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
- $\varepsilon$  : διηλεκτρική σταθερά
- $\eta$  : ιξώδες
- $f(ka)$  : συνάρτηση Henry

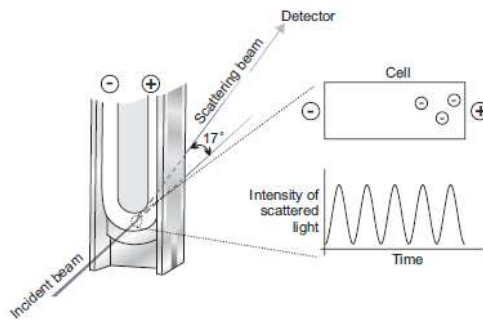
Δύο τιμές χρησιμοποιούνται γενικά προσεγγιστικά για τον υπολογισμό της συνάρτησης Henry, είτε 1.5 είτε 1.0. Σε υδατικά μέσα και μέτριες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών, λαμβάνεται ως τιμή το 1.5 και αναφέρεται ως προσέγγιση Smoluchowski. Για μικρά σωματίδια σε μέσα με χαμηλή διηλεκτρική σταθερά λαμβάνεται ως τιμή του  $f(ka)$  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).



Εικόνα 40. Σχηματική απεικόνιση του κελιού που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ζ-δυναμικού και της ηλεκτροφορητικής ικανότητας των σωματιδίων..

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 41. Αναπαράσταση της μέτρησης

Γίνεται εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, το φως σκεδάζεται σε μία γωνία  $17^\circ$  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 [165].

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Το διοξείδιο του τιτανίου, ή αλλιώς τιτανία, είναι ένας από τους πιο δημοφιλής ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες σε εφαρμογές όπως η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας και η αφαίρεση ρύπων του περιβάλλοντος. Οι ιδιαίτερες ιδιότητες του υλικού αυτού όπως η ισχυρή οξειδωτική του δύναμη, η μη τοξικότητά του και η μακράς διάρκειας φωτοσταθερότητά του το έχουν καθιερώσει ως ένα από τους πιο σημαντικούς φωτοκαταλύτες.

Συγκεκριμένα σε περιπτώσεις όπου τα νανοδοχεία διοξειδίου του τιτανίου προορίζονται για εφαρμογές που απαιτούν κάποιο προστάδιο επιφανειακής κατεργασίας (τροποποίηση) είναι ιδιαίτερα σημαντική η συνθετική πορεία που θα ακολουθηθεί, καθώς έχει σημαντική επίδραση στις χημικές και φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των ανόργανων νανοδοχείων έχει δημοσιευθεί και περιλαμβάνει τη δημιουργία οργανικών πυρήνων-καλουπιών αποτελούμενων από πολυστυρένιο, την επικάλυψη αυτών με τη μέθοδο sol-gel με το ανόργανο κέλυφος αποτελούμενο από τιτανία και τέλος την απομάκρυνση του οργανικού τμήματος μέσω θερμικής επεξεργασίας [166]. Η θερμική αυτή επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κρυσταλλικού πλέγματος αποτελούμενου από μία ή περισσότερες από τις τρεις κρυσταλλικές φάσεις της τιτανίας, ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκρίτη, κάτι το οποίο εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη θερμοκρασία και τη διάρκεια παραμονής σε αυτή. Όμως, η υψηλή θερμοκρασία έχει σημαντική επίδραση και στον αριθμό των επιφανειακών υδροξυλίων των νανοδοχείων και μάλιστα αυτά μειώνονται περισσότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η παρακάτω αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη θερμική επεξεργασία:



Τα υδροξύλια δρουν ως ρίζες για την έναρξη οποιασδήποτε χημικής αντίδρασης θα θελήσουμε να πραγματοποιήσουμε στα τελικά ανόργανα νανοδοχεία. Μετά από βιβλιογραφική έρευνα βρέθηκε ως εναλλακτική λύση η απομάκρυνση του οργανικού πυρήνα των αρχικών σύνθετων νανοδοχείων με κατάλληλο διαλύτη (π.χ. τολουόλιο).

Για το λόγο αυτό ακολούθησε ένα πλήθος πειραμάτων με πολλές επαναλήψεις, με αλλαγές διαφόρων παραμέτρων (όπως εφαρμογή θερμοκρασίας, μείξη διαλυτών) με σκοπό την αποφυγή του σταδίου της θερμικής επεξεργασίας με την ταυτόχρονη διατήρηση της σφαιρικής δομής των ανόργανων νανοδοχείων ή ακόμα και προσπάθεια επανεμφάνισης των υδροξυλικών ομάδων μετά τη θερμική επεξεργασία με κάποιο οξύ ή βάση [168-171].

## **7.1. Σύνθεση νανοδοχείων πολυστυρενίου επικαλυμμένα με διοξείδιο του τιτανίου**

### **7.1.1. Αντιδραστήρια**

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Το στυρένιο ( $C_6H_5CH=CH_2$ , styrene, Aldrich), αποστάχθηκε διπλά υπό ελαττωμένη πίεση πριν τη χρησιμοποίησή του. Το τετραϊσοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium(IV) isopropoxide, TTIP,  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ , Aldrich), η πολυβινυλπυρολυδόνη ( $C_6H_9NO$ )<sub>n</sub>, PVP, μέσο μοριακό βάρος: 55000, Aldrich), το χλωριούχο νάτριο (NaCl, Aldrich, Riedel de Haen), το 2,2αζωδισ (2-μεθυλοπροπιοαμιδιο διυδροχλωριδιο (AMPA, Aldrich) και η απόλυτη αιθανόλη (Aldrich) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

### **7.1.2. Προετοιμασία των νανοσφαιρών**

Η σύνθεση των κοίλων σφαιρών διοξειδίου του τιτανίου αποτελείται από τρία πειραματικά στάδια. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την προετοιμασία των θετικά φορτισμένων σφαιρών πολυστυρενίου. Για το λόγο αυτό, το αντιδραστήριο AMPA χρησιμοποιείται ως απαρχητής, προκειμένου να πολυμεριστούν τα μονομερή του στυρενίου.

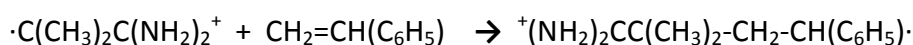
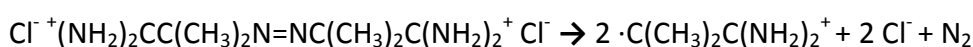
Το μονομερές (στυρένιο) προστίθεται στο νερό. Υπό συνεχή ανάδευση διασπείρεται

στο νερό και ξεκινά ο σχηματισμός των σφαιρών. Ο αδιάλυτος στο νερό απαρηχτής (AMPA), προστίθεται στη συνέχεια στο διάλυμα. Πάνω από 70°C, το AMPA δίνει θετικά φορτισμένες ρίζες ( $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ ), οι οποίες ενεργούν ως απαρηχτές για τον πολυμερισμό.

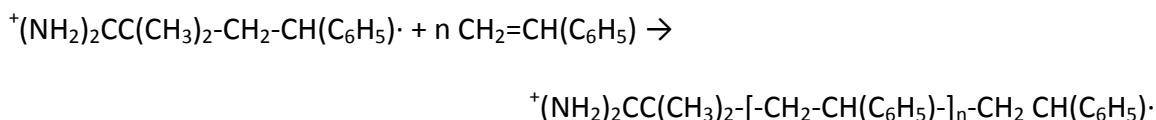
Το μονομερές στυρένιο έχει επιλεγεί για τον πολυμερισμό, επειδή οι αναπτυγμένες ρίζες από πολυστυρένιο  $\{^+(\text{NH}_2)_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2-[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\}$  τερματίζονται με σύνδεση.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού είναι οι εξής:

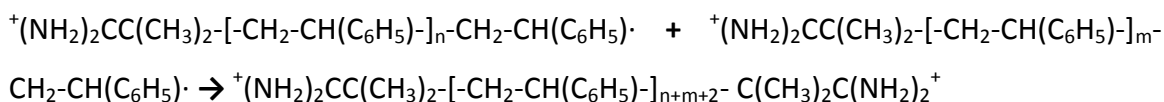
-Εκκίνηση πολυμερισμού στυρενίου:



-Διάδοση του πολυμερισμού στυρενίου



-Τερματισμός πολυμερισμού πολυστυρενίου



Κατά το δεύτερο στάδιο το θετικά φορτισμένο πολυστυρένιο αντιδρά με το αρνητικά φορτισμένο τιτάνιο, δηλαδή το προϊόν της υδρόλυσης του TTIP στην αιθανόλη.

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης του TTIP φαίνονται παρακάτω:

- $\text{Ti}-\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}-\text{OH} + \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  ΥΔΡΟΛΥΣΗ
- $\text{Ti}-\text{OH} + \text{Ti}-\text{OH} \rightarrow \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$  ΥΔΑΤΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ (OXOLATION)
- $\text{Ti}-\text{OH} + \text{Ti}-\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) \rightarrow \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} + \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ (ALCOXOLATION)

Το PVP προστέθηκε στο μείγμα αντίδρασης, προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων των σφαιρών πολυστυρενίου. Το τρίτο βήμα είναι ο σχηματισμός των κούφιων σφαιρών διοξειδίου του τιτανίου.

**Νανοσφαίρες πολυστυρενίου.** Η μέθοδος του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή κατιονικού πολυστυρενίου, βασικό συστατικό του πυρήνα. Για το σκοπό αυτό, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε δοχείο όγκου 500 cm<sup>3</sup> υπό τους όρους που αναφέρονται στον πίνακα 1. Για την εξάλειψη των συνεπειών του οξυγόνου, εφαρμόστηκε πλήρωση του δοχείου με άζωτο πριν την αρχή της διαδικασίας. Η διάρκεια του πολυμερισμού ήταν 12 ώρες. Οι διασπορές που λήφθηκαν, φυγοκεντρήθηκαν σε 15000 rpm για 15 λεπτά, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε, και στη συνέχεια, τα σωματίδια επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε απόλυτη αιθανόλη χρησιμοποιώντας υπερηχητή (sonicator). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές.

**Επικαλυμένες σφαίρες.** Η διαδικασία επικάλυψης αποτελείται από ελεγχόμενη υδρόλυση διαλύματος αιθανόλης TTIP παρουσία πολυστυρενίου. Διάλυμα PVP και NaCl 10mM προστέθηκε στο μείγμα της αντίδρασης για την πρόληψη της δημιουργίας συσσωματωμάτων των σωματιδίων πυρήνα. Οι ληφθείσες διασπορές υποβλήθηκαν σε φυγοκέντρηση σε 10000 rpm για 10 λεπτά, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε, και στη συνέχεια, τα σωματίδια επαναδιαλυτοποιήθηκαν σε απόλυτη αιθανόλη με χρήση υπερηχητή. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τρεις φορές, και το δείγμα τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα. Οι συνθήκες της προετοιμασίας των επικαλυμμένων σφαιρών μετά από πολλά πειράματα τυποποιήθηκαν και αναφέρονται στον πίνακα 2, τροποποιημένες από αυτές της δημοσιευμένης εργασίας.

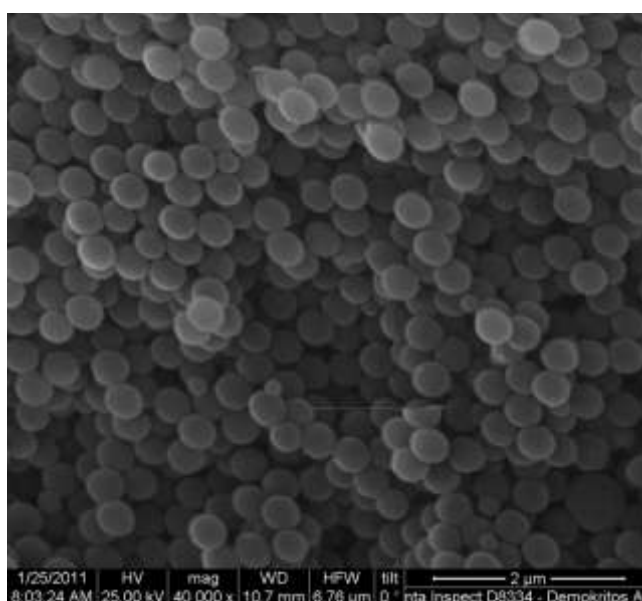
<b>Συστατικό</b>	<b>Ποσότητα (g)</b>
<b>Στυρένιο</b>	4.5
<b>ΑΜΡΑ</b>	0.4
<b>Νερό</b>	150

Πίνακας 1. Οι συνθήκες που τηρήθηκαν κατά την προετοιμασία του πολυστυρενίου στους 80°C.

Συστατικό	Ποσότητα
Αιθανόλη (ml)	450
PVP (g)	4.0
NaCl 10mM (ml)	5
Πολυστυρένιο (g)	1.3
TTIP (ml)	5

Πίνακας 2. Οι συνθήκες που τηρήθηκαν για τη προετοιμασία των επικαλυμμένων σφαιρών.

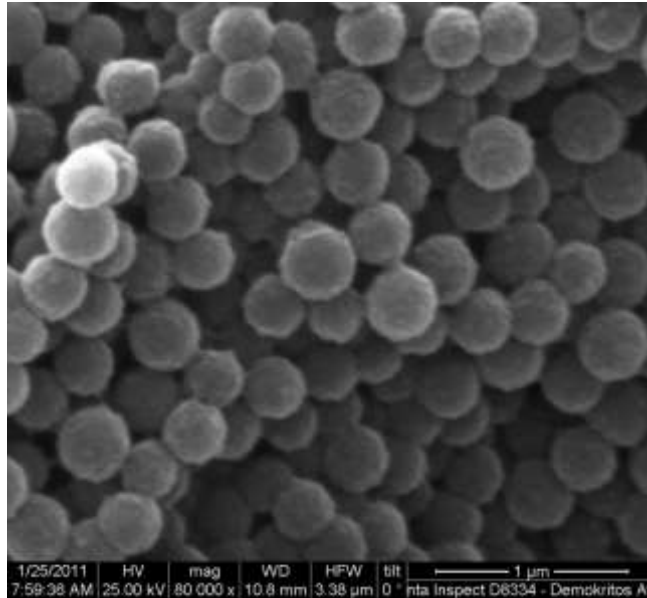
## 7.2 Αποτελέσματα



Εικόνα 41. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοσφαιρών πολυστυρενίου.

Όπως φαίνεται η παραπάνω μέθοδος πολυμερισμού καταλήγει σε σφαίρες μεγέθους 280-330 nm. Η παραμόρφωση των νανοσφαιρών οφείλεται στην πολύ υψηλή ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων εντός του οργάνου.





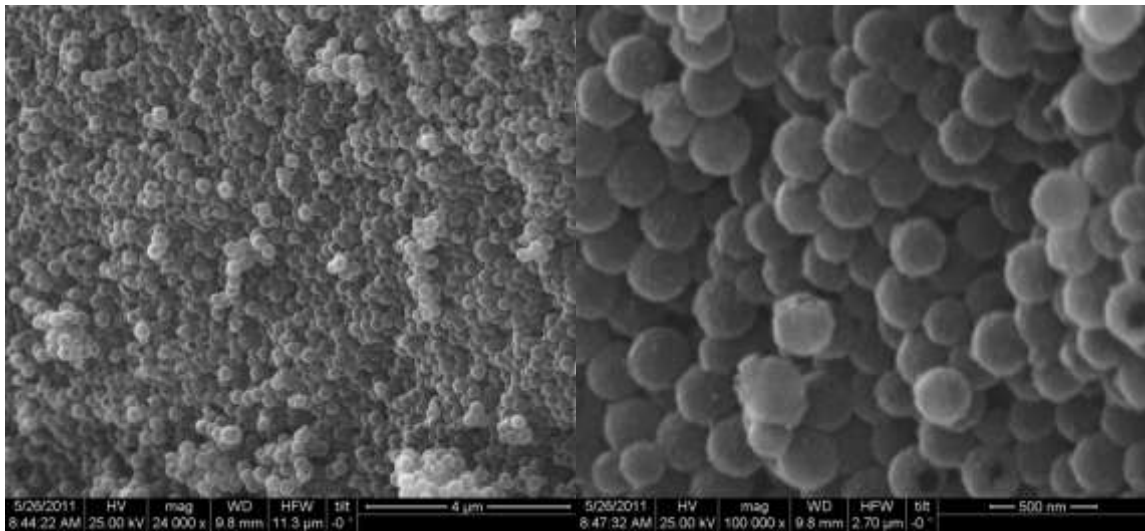
Εικόνα 42. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου με διοξείδιο του τιτανίου

Παρατηρούμε ότι είναι εμφανής η αλλαγή της υφής και εμφάνισης των νανοσφαιρών του πολυστυρενίου, κάτι που οφείλεται στην επιτυχημένη επικάλυψη των σφαιρών και αποδεικνύεται και από το μέγεθος αυτών που κυμαίνεται από 450-480 nm.

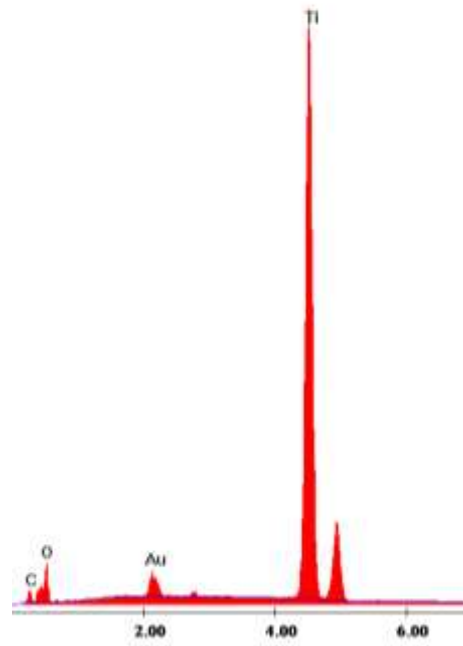
### **7.3. Δημιουργία κούφινων νανοσφαιρών διοξειδίου του τιτανίου**

Η πρώτη μέθοδος για το σκοπό αυτό περιελάμβανε δύο βήματα: τη θερμική επεξεργασία των επικαλυμμένων σφαιρών ώστε να απορριφθεί ο οργανικός πυρήνας και στη συνέχεια προσπάθεια επανεμφάνισης των υδροξυλίων στην επιφάνεια των κούφινων νανοδοχείων.

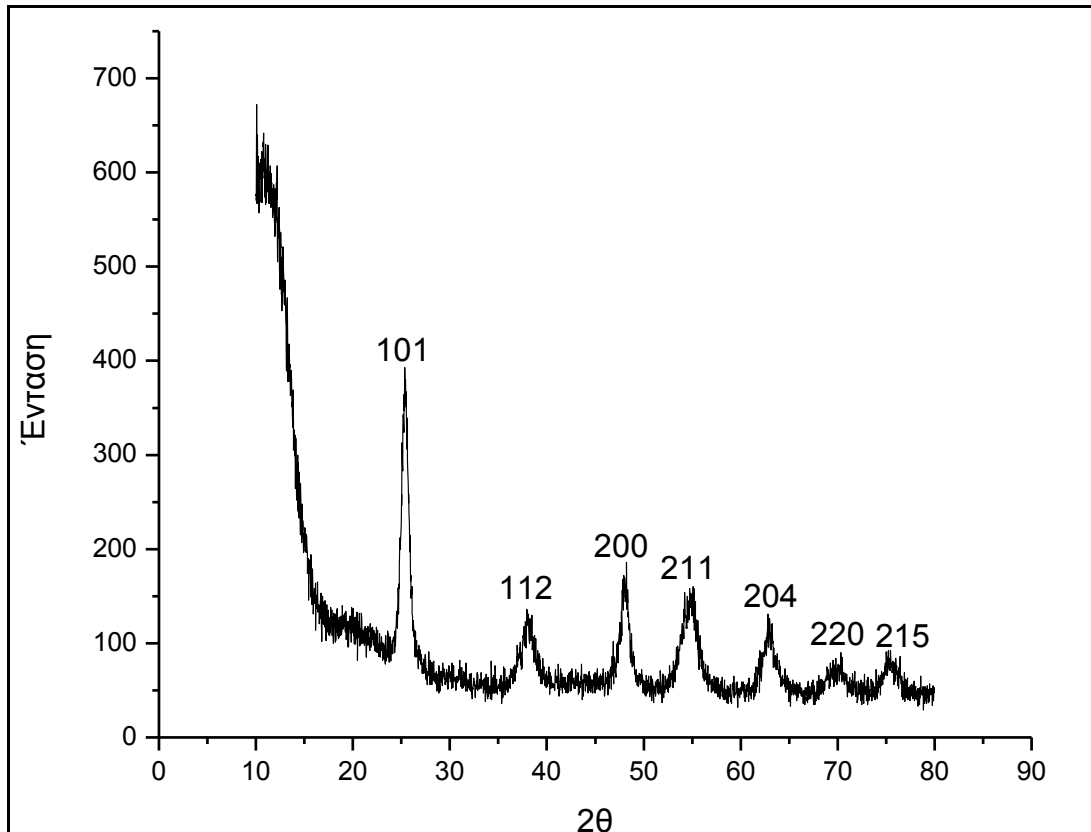
Η θερμική επεξεργασία μετά από πολλές αποτυχημένες προσπάθειες καθορίστηκε στους 480° C με ρυθμό θέρμανσης 0,5° C/min, διότι με αυτές τις συνθήκες είχαμε διατήρηση της σφαιρικής δομής των νανοδοχείων σε συνδυασμό με την απόρριψη των οργανικών πυρήνων.



Label A: Chlorite (Norm.X= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.20)



Εικόνα 43. Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου και η αντίστοιχη ανάλυση EDX.



Εικόνα 44. Γράφημα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των κούφιων σφαιρών από  $\text{TiO}_2$ .

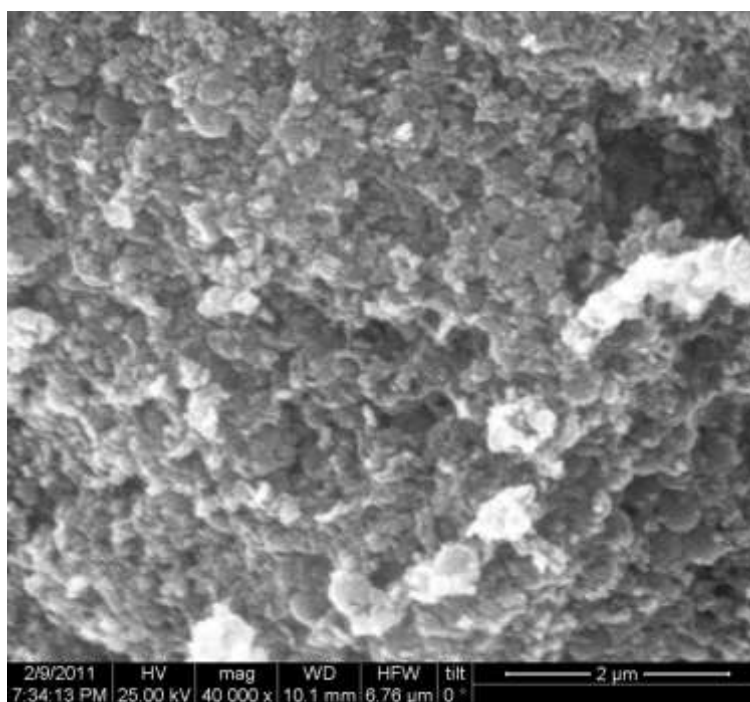
**JCPDS-ICDD 1997 International Center for Diffraction Data 00-021-1272 Anatase, syn (Titanium Oxide)  $\text{TiO}_2$**

2-Theta	d(A)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2πi/d
<u>25.281</u>	<u>3.5200</u>	<u>100.0</u>	<u>(1 0 1)</u>	<u>12.641</u>	<u>0.1420</u>	<u>1.7850</u>
36.947	2.4310	10.0	(1 0 3)	18.473	0.2057	2.5846
37.801	2.3780	20.0	(0 0 4)	18.900	0.2103	2.6422
<u>38.576</u>	<u>2.3320</u>	<u>10.0</u>	<u>(1 1 2)</u>	<u>19.288</u>	<u>0.2144</u>	<u>2.6943</u>
<u>48.050</u>	<u>1.8920</u>	<u>35.0</u>	<u>(2 0 0)</u>	<u>24.025</u>	<u>0.2643</u>	<u>3.3209</u>
53.891	1.6999	20.0	(1 0 5)	26.945	0.2941	3.6962
<u>55.061</u>	<u>1.6665</u>	<u>20.0</u>	<u>(2 1 1)</u>	<u>27.531</u>	<u>0.3000</u>	<u>3.7703</u>
62.120	1.4930	4.0	(2 1 3)	31.060	0.3349	4.2084
<u>62.690</u>	<u>1.4808</u>	<u>14.0</u>	<u>(2 0 4)</u>	<u>31.345</u>	<u>0.3377</u>	<u>4.2431</u>
68.762	1.3641	6.0	(1 1 6)	34.381	0.3665	4.6061

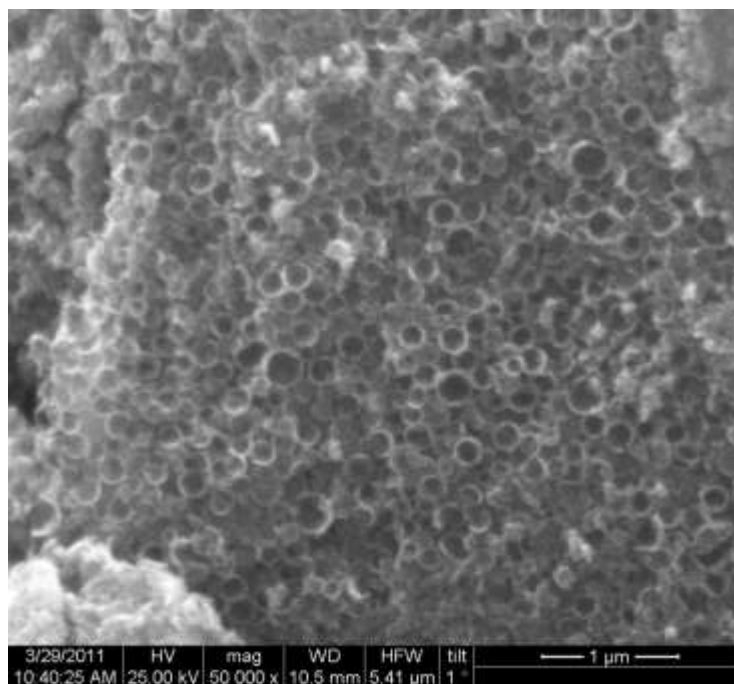
<u>70.310</u>	<u>1.3378</u>	<u>6.0</u>	<u>( 2 2 0 )</u>	<u>35.155</u>	<u>0.3737</u>	<u>4.6967</u>
74.031	1.2795	2.0	( 1 0 7 )	37.015	0.3908	4.9107
<u>75.031</u>	<u>1.2649</u>	<u>10.0</u>	<u>( 2 1 5 )</u>	<u>37.516</u>	<u>0.3953</u>	<u>4.9673</u>
76.019	1.2509	4.0	( 3 0 1 )	38.010	0.3997	5.0229
80.727	1.1894	2.0	( 0 0 8 )	40.363	0.4204	5.2827

Όπως επιβεβαιώθηκε με τη μελέτη EDX τα κύρια στοιχεία από τα οποία αποτελούνται τα νανοδοχεία είναι τα: τιτάνιο και οξυγόνο. Το διάγραμμα της διάθλασης των ακτίνων Χ δείχνει ότι τα νανοδοχεία μετά από τη θερμική επεξεργασία στους 480° C αποτελούνται από ανατάση (00-021-1272 Anatase, syn (Titanium Oxide) TiO<sub>2</sub>).

Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων μετά την κατεργασία των δειγμάτων με οξύ ή βάση με σκοπό την επανεμφάνιση επιφανειακών υδροξυλίων.

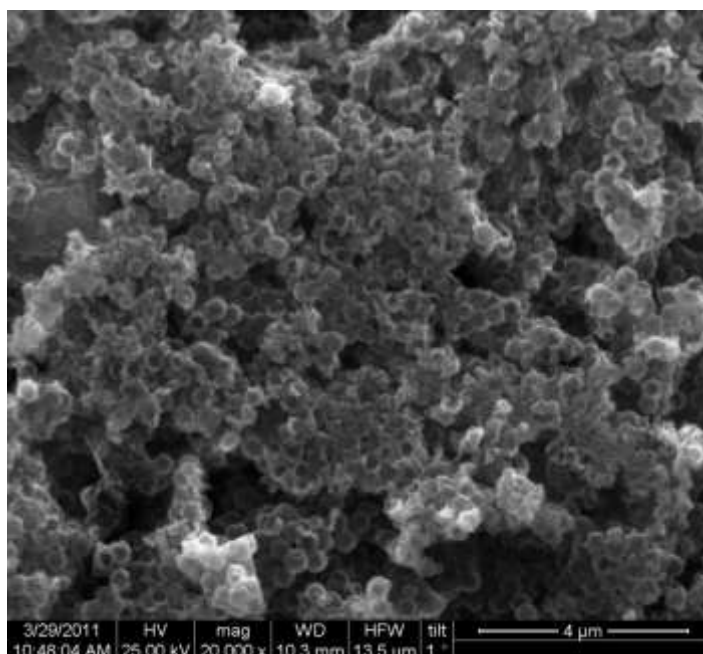


Εικόνα 44. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα θειικού οξέως 0,5M για 24 ώρες.

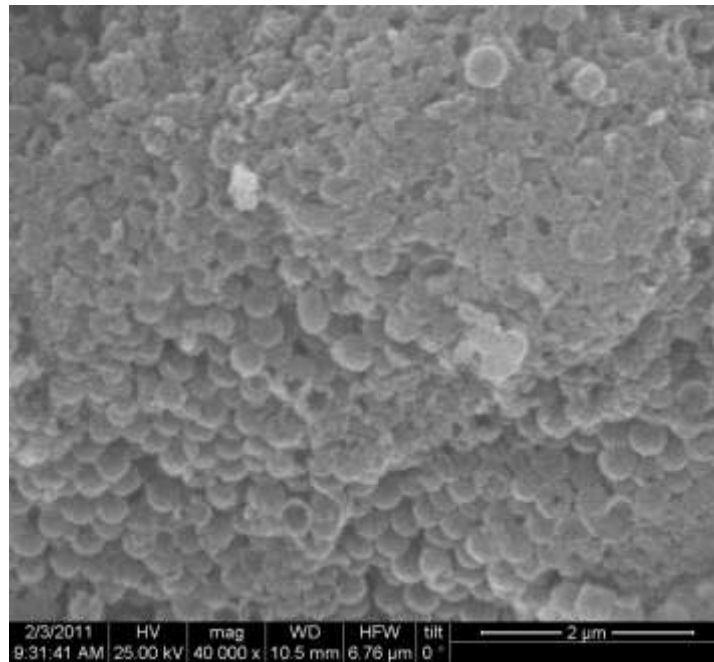


Εικόνα 45. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα NaOH (pH=9) για 24 ώρες.

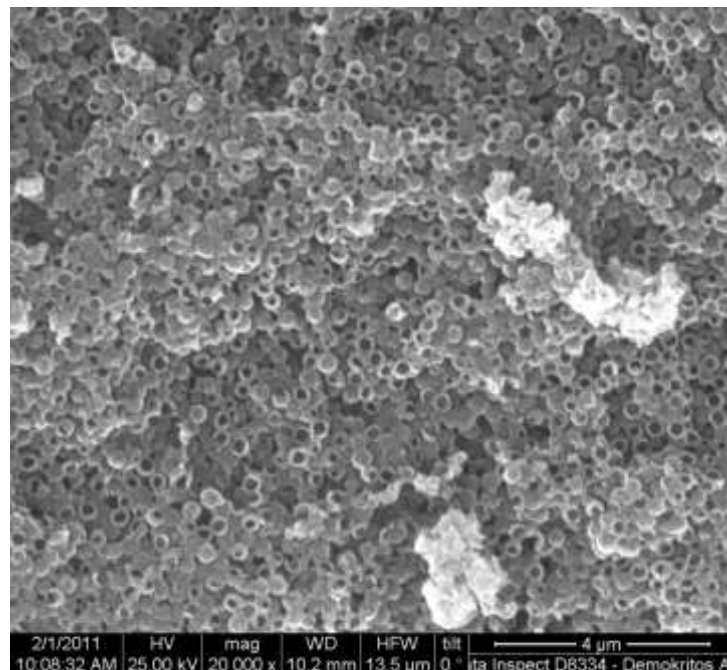
Με τη δεύτερη μέθοδο έγινε προσπάθεια αποφυγής της θερμικής επεξεργασίας και την απομάκρυνση των πυρήνων με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη. Παρακάτω παρατίθενται οι μικρογραφίες από τη μελέτη στο SEM μετά την έκπλυσή τους με νερό.



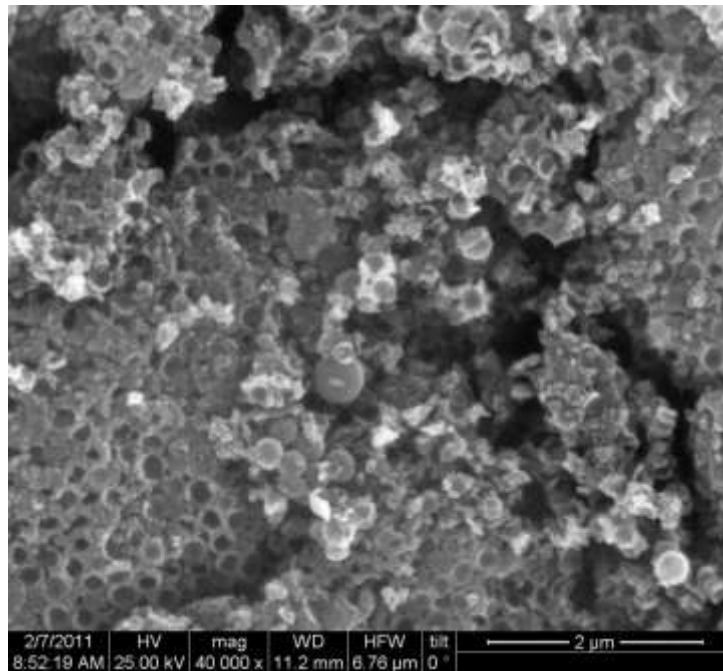
Εικόνα 46. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα τετραυδροφουρανίου (THF) (0,51g νανοδοχείων σε 40ml διαλύτη).



Εικόνα 47. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα αιθανόλης-χλωροφωρμίου 1/2 για 24 ώρες.



Εικόνα 48. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα τολουολίου για 48 ώρες.



Εικόνα 49. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου μετά από παραμονή τους υπό ανάδευση σε διάλυμα χλωροφορμίου για 24 ώρες και θερμική επεξεργασία στους 480° C με ρυθμό θέρμανσης 0,5° C.

Λόγω έλλειψης χρόνου τα πειράματα δεν συνεχίστηκαν για την αλλαγή περισσότερων παραμέτρων και την επιδίωξη καλύτερων αποτελεσμάτων με τα νανοδοχεία διοξειδίου του τιτανίου. Συνεπώς, δεν ακολούθησε τροποποίηση των δειγμάτων αυτών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ- ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

Παρασκευάστηκαν *νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου* χρησιμοποιώντας αρνητικά φορτισμένους πυρήνες πολυστυρενίου, οι οποίοι συντέθηκαν με πολυμερισμό γαλακτώματος του στυρενίου, χρησιμοποιώντας υπερθειικό κάλιο ως απαρχητή [150]. Αυτό το αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές διάλυμα σε νερό αναμίχθηκε με υδατικά διαλύματα ακετυλοακετονικού δημητρίου ( $\text{Ce}(\text{acac})_3$ ) και μολυβδαινικού νατρίου παρουσία πολυβινυλπυρολυδόνης. Στη συνέχεια, τα *νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου* αποκτήθηκαν με θερμική επεξεργασία (calcination) σε υψηλές θερμοκρασίες των επικαλυμμένων πυρήνων πολυστυρενίου παρουσία αέρα. Ο χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με SEM, FT-IR, TGA, DTA και XRD.

#### 8.1 Αντιδραστήρια και Υλικά

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Το ακετυλοακετονικό δημήτριο ( $\text{Ce}(\text{III})(\text{acac})_3$ , Aldrich), το μολυβδαινικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , Aldrich), το θειικό κάλιο ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , KPS (Aldrich), η πολυβινυλπυρολιδόνη ( $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , PVP, μέσο μοριακό βάρος: 55000, Aldrich), το δωδέκυλο θειικό κάλιο (SDS, Aldrich) και το χλωριούχο νάτριο ( $\text{NaCl}$ , Riedel de Haen) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το στυρένιο ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ , styrene, Aldrich), αποστάχθηκε διπλά υπό ελαττωμένη πίεση πριν τη χρησιμοποίησή του.

#### 8.2 Πειραματική Διαδικασία

Η σύνθεση των *νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου* αποτελείται από δύο πειραματικά βήματα. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει την προετοιμασία αρνητικά φορτισμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται το αντιδραστήριο KPS ως απαρχητής ώστε να πολυμεριστούν τα μονομερή στυρενίου.

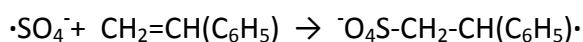
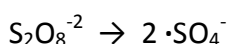


Ο γαλακτωματοποιητής (SDS) προστίθεται στο νερό ώστε να δημιουργηθούν τα μικκύλια και στη συνέχεια, το μονομερές (στυρένιο) προστίθεται στο διάλυμα. Μία μικρή ποσότητα μονομερούς διεισδύει στα μικκύλια και τα διογκώνει, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα του μονομερούς σχηματίζει σφαίρες οι οποίες σταθεροποιούνται στο διάλυμα από τα μόρια του γαλακτωματοποιητή. Στη συνέχεια, ο υδατοδιαλυτός απαρχητής (KPS) προστίθεται στο διάλυμα.

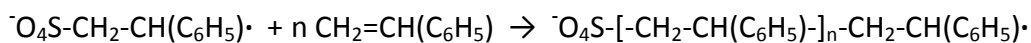
Πάνω από τους 80 °C, το KPS δίνει αρνητικά φορτισμένες θειϊκές ρίζες ( $\cdot\text{SO}_4^-$ ) οι οποίες δρουν ως απαρχητές του πολυμερισμού. Αυτές οι ρίζες εισχωρούν στο εσωτερικό των μικκυλίων (τα μικκύλια είναι  $10^6 - 10^8$  φορές μεγαλύτερα από τις σφαίρες του μονομερούς) και ο πολυμερισμός ξεκινά. Τα μόρια του μονομερούς διαχέονται συνεχώς από τις σφαίρες μονομερούς στα μικκύλια μέσω του διαλύτη (νερό) ώσπου το μονομερές να εξαλειφθεί.

Το μονομερές στυρένιο επιλέχθηκε για τον πολυμερισμό διότι οι παραγόμενες ρίζες  $\{\text{O}_4\text{S}-[\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}]_n\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\}$  τερματίζονται με συνένωση και έτσι αποφεύγεται η χρήση επιπλέον αντιδραστηρίων για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού είναι οι εξής:

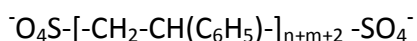
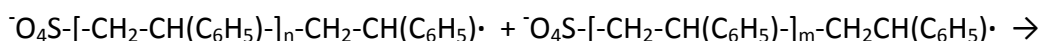
- Έναρξη του πολυμερισμού στυρενίου



- Διάδοση του πολυμερισμού



- Τερματισμός πολυμερισμού στυρενίου



Κατά τη διάρκεια του δεύτερου βήματος οι αρνητικά φορτισμένες σφαίρες πολυστυρενίου αντιδρούν με τα θετικά φορτισμένα προϊόντα της υδρόλυσης του  $\text{Ce}(\text{acac})_3$  και με τα ανιόντα μολυβδαινίου. Μονομερή από την υδρόλυση του  $\text{Ce}(\text{acac})_3$

συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του πολυστυρενίου μαζί με ανιόντα μολυβδαινίου και σχηματίζουν μόρια πολυμερούς οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου. Το PVP προστίθεται στο μείγμα ώστε να αποτρέψει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τελικά, νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου προκύπτουν μετά τη θερμική επεξεργασία των σύνθετων, όπου τα εσωτερικά καλούπια πολυστυρενίου καίγονται και αποβάλλονται [172].

*Νανόσφαιρες πολυστυρενίου.* Η μέθοδος του πολυμερισμού γαλακτώματος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστυρενίου. Για αυτό το σκοπό, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 cm<sup>3</sup> υπό τις συνθήκες που αναφέρονται στον πίνακα 1. Για να εξαλειφθεί το αποτέλεσμα της επίδρασης του οξυγόνου, το διάλυμα καθαρίστηκε με αέριο άζωτο πριν ξεκινήσει η διαδικασία του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός διήρκεσε 12 ώρες. Το διάλυμα πολυμερούς φυγοκεντρήθηκε, το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και το ίζημα ξεπλύθηκε με αποσταγμένο νερό.

Υλικό	Ποσότητα
Στυρένιο	5,5 ml
Θειικό Κάλιο (Potassium Persulfate, KPS)	0,65 g
Δωδέκυλο θειικό Νάτριο (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)	0.21g
Νερό	450 ml
Μέγεθος νανοσφαιρών (nm)	115 ± 10 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση.

Πίνακας 3. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστυρενίου στους 80°C.

Υλικό	Ποσότητα (g)
Πολυστυρένιο	5 g
PVP (Polyvinylpyrrolidone)	5 g
Ακετυλακετονικό Δημήτριο ((Cerium (III) acetylacetonate- Ce(acac) <sub>3</sub> )	2,5
Μολυβδαινικό Νάτριο (Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> )	0,25
Νερό	500
Μέγεθος νανοσφαιρών (nm)	145 ± 10 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση.

Πίνακας 4. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου

*Επικάλυψη νανοσφαιρών πολυστυρενίου.* Οι νανοσφαίρες πολυστυρενίου επικαλύφθηκαν μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτής για να σχηματιστεί ένα στρώμα οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου. Οι επικαλύψεις λύματος πηκτής παρασκευάστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση υδατικού διαλύματος Ce(acac)<sub>3</sub> παρουσία Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, νανοσφαιρών πολυστυρενίου και PVP (πίνακας 2). Ακολούθησε γήρανση των διαλυμάτων, φυγοκέντρωση και έκπλυση των επικαλυμμένων νανοσφαιρών με αποσταγμένο νερό.

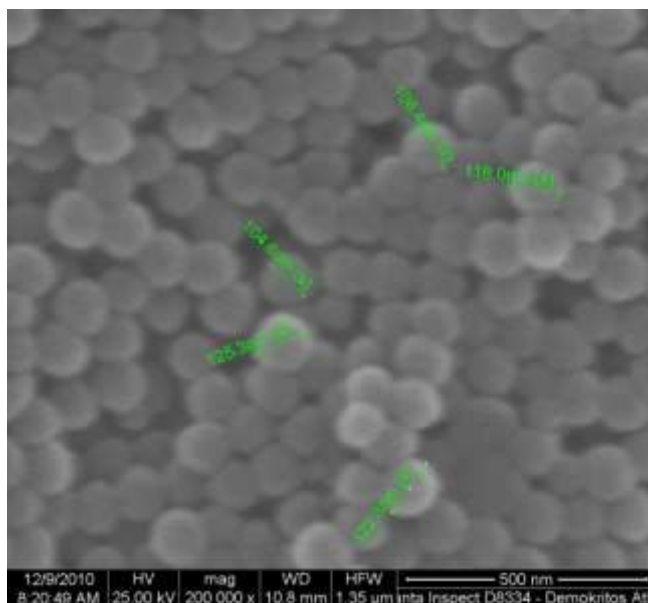
*Νανοδοχεία.* Για την παραγωγή νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου/μολυβδαινίου, απομακρύνθηκαν οι πυρήνες πολυστυρενίου με κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Αρχικά, οι επικαλυμμένες νανοσφαίρες τοποθετήθηκαν σε ύαλο ωρολογίου και ξηράθηκαν, πρώτα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά στους 60°C. Στη συνέχεια, το σύνθετο υλικό υπέστη θερμική επεξεργασία για 4 ώρες στους 500°C. Η ταχύτητα θέρμανσης ήταν 10 °Cmin<sup>-1</sup>.

### 8.3 Αποτελέσματα

Ο μέσος όρος του μεγέθους των νανοδοχείων προσδιορίστηκε με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) με νήμα βολφραμίου (W) πυρακτώσεως 25 kV, το οποίο είναι εξοπλισμένο με EDAX GENESIS (AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS). Τα κοίλα και επικαλυμμένα

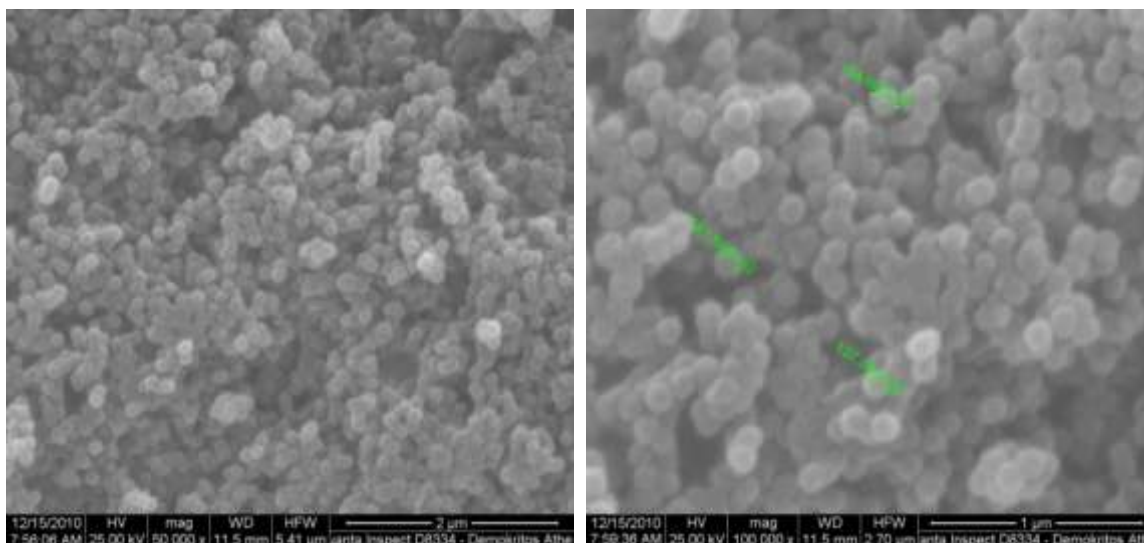
σωματίδια εξετάστηκαν με τη μέθοδο FT-IR χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Bruker EQUINOX 55-S, με XRD με χρήση φασματογράφου κόνεως (SIEMENS D-500 εξοπλισμένου με λαμπτήρα CuK<sub>α</sub> μήκους κύματος 1.5418 Å) και TGA και DTA με χρήση αναλυτή Perkin Elmer (Pyris Diamand SII) με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min στον αέρα.

### 8.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης



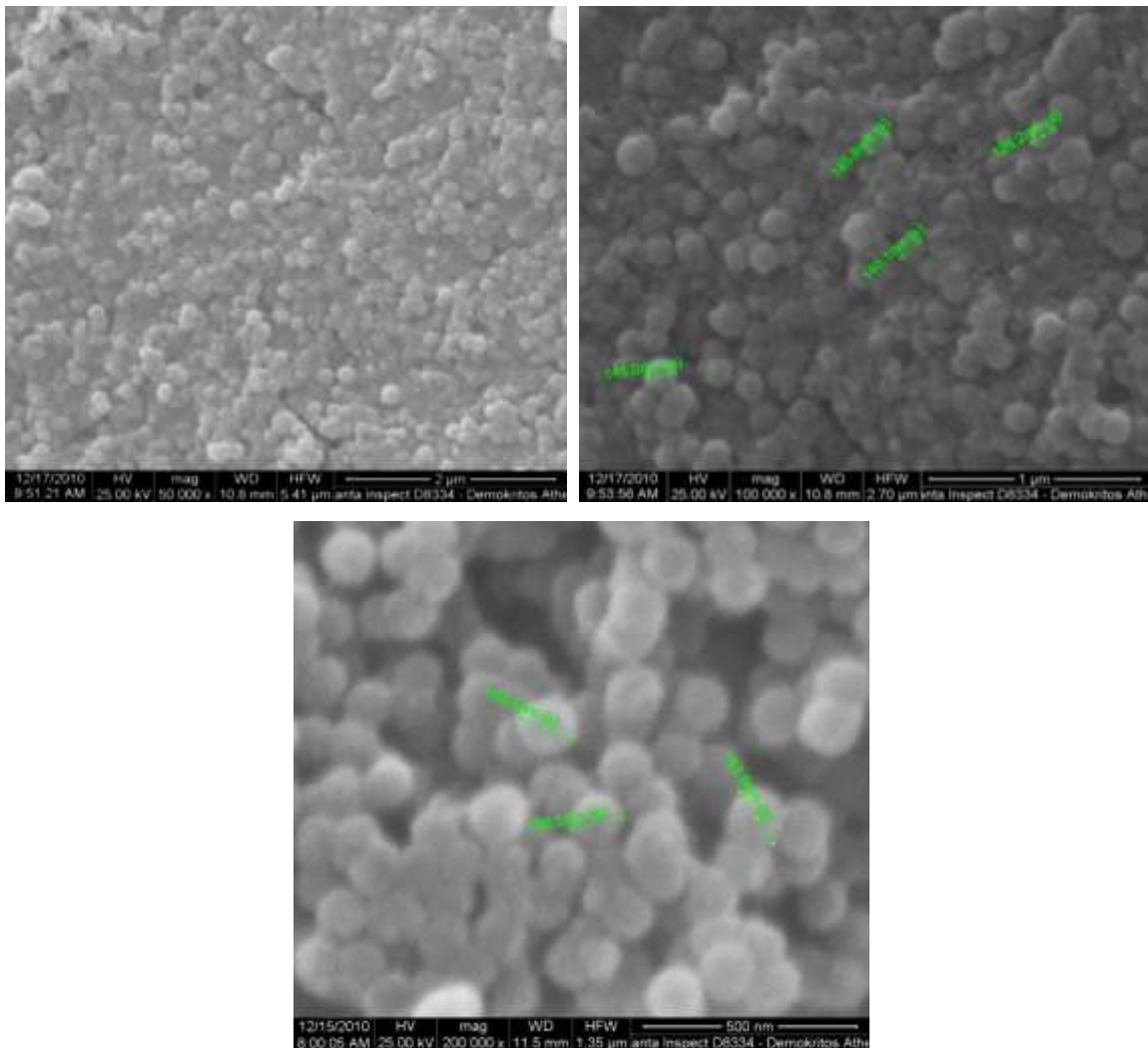
Εικόνα 50. Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοσφαιρών πολυστυρενίου.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα η συγκεκριμένη μέθοδος πολυμερισμού καταλήγει σε νανοσφαίρες πολυστυρενίου ομοιόμορφου μεγέθους. Προκύπτουν νανοσφαίρες πολυστυρενίου με μέση διάμετρο νανοσφαιρών 115+/- 10 nm.



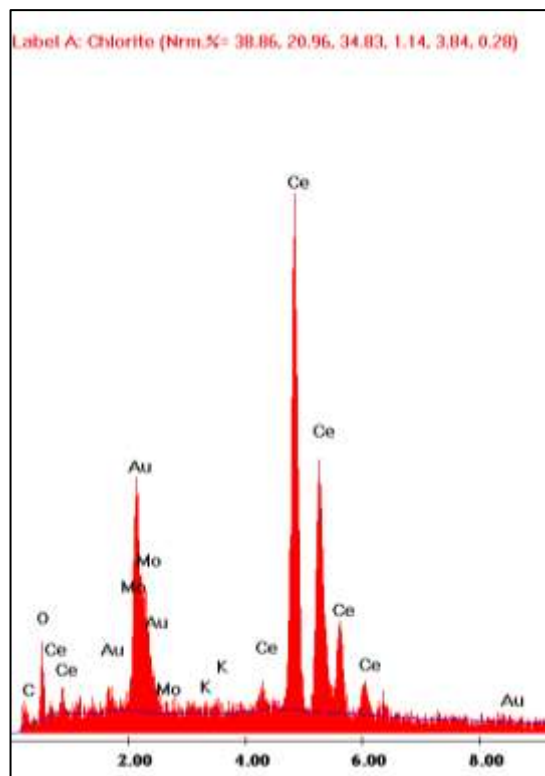
Εικόνα 51. Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου με οξείδιο δημητρίου-μολυβδαινίου

Πρέπει να σημειωθεί ότι, με σκοπό οι σφαίρες να είναι αγωγίμες για τις μετρήσεις στο SEM, μία επικάλυψη χρυσού εφαρμόσθηκε σε αυτές, αυξάνοντας την εξωτερική τους διάμετρο κατά 15 nm περίπου. Η ανόργανη επικάλυψη των νανοσφαιρών πολυστυρενίου δημιούργησε σφαίρες με μέση διάμετρο  $145 \pm 10$  nm (περιλαμβάνοντας και την επικάλυψη χρυσού).



Εικόνα 52. Μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοσφαιρών οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Μετά την θερμική επεξεργασία τα νανοδοχεία που προέκυψαν είχαν εξωτερική διάμετρο  $135 \pm 10$  nm.



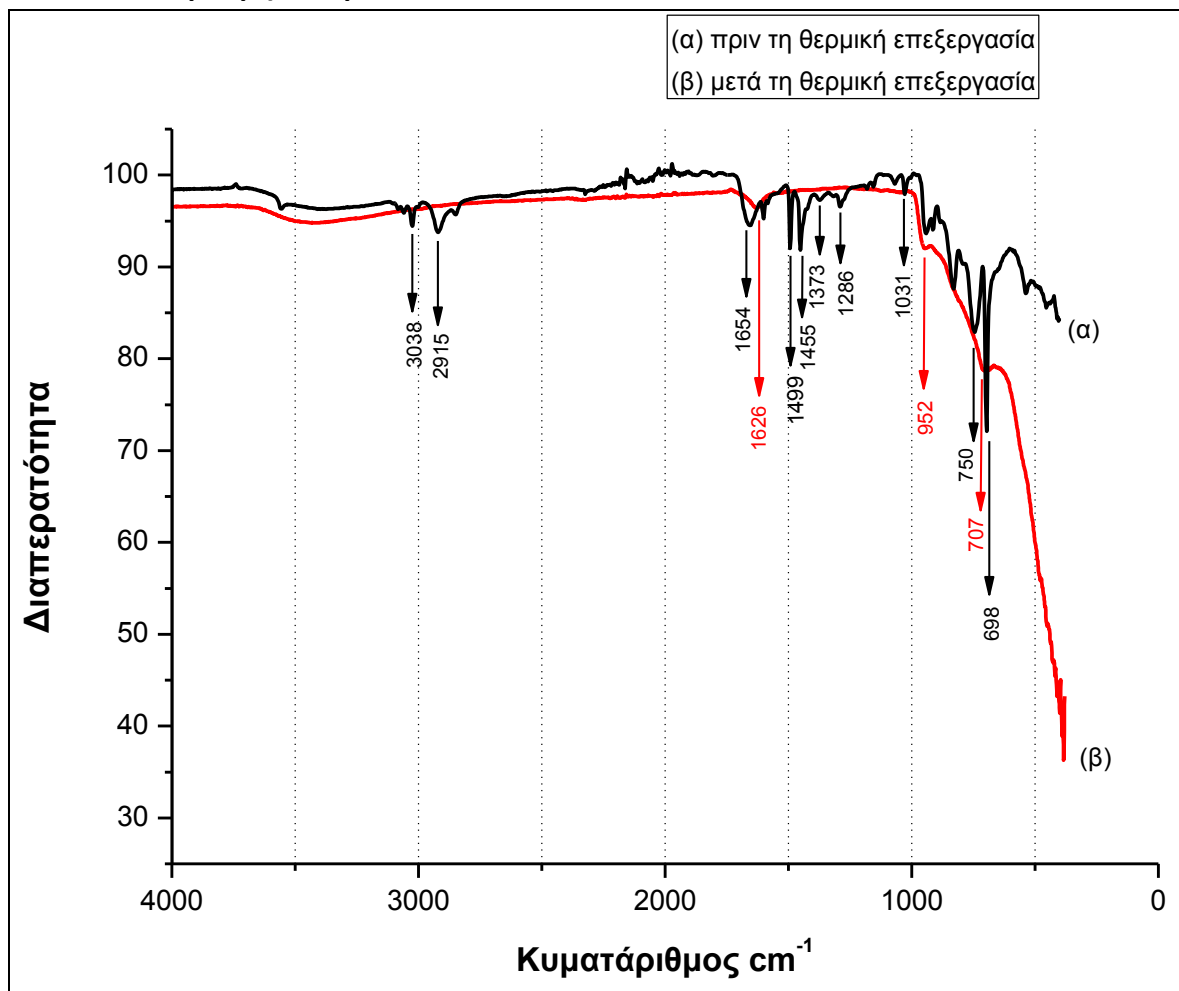
Εικόνα 53. Ανάλυση EDX νανοσφαιρών οξειδίου δημητρίου - μολυβδαινίου

Η ανάλυση EDX δείχνει ότι τα βασικά στοιχεία που απαρτίζουν τις σφαίρες είναι το δημήτριο, το μολυβδαίνιο και το οξυγόνο. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει το % κατά βάρος (%κ.β.) ποσοστό των στοιχείων αυτών. Ο χρυσός εμφανίζεται λόγω της επικάλυψης χρυσού που εφαρμόσθηκε στις σφαίρες.

Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
Άνθρακας	6,78
Οξυγόνο	18,42
Μολυβδαίνιο	9,12
Δημήτριο	65,67

Πίνακας 3. % κατά βάρος περιεκτικότητα στοιχείων των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

### 8.3.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία



Εικόνα 54. Φάσμα FT-IR (α) επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυουρετανίου πριν από τη θερμική επεξεργασία, (β) νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου (μετά τη θερμική επεξεργασία).

Το φάσμα FT-IR επιβεβαιώνει το σχηματισμό των ανόργανων κελυφών και την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών στοιχείων. Το φάσμα για τα νανοδοχεία πριν από την πυροσυσσώματωση αποκαλύπτει σαφώς προσδιορισμένες ζώνες της φαινολικού δακτυλίου ( $698, 750, 1455, 1499,$  και  $3038 \text{ cm}^{-1}$ ) του πολυουρετανίου. Η κορυφή στα  $2915 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην μεθυλο-ομάδα ( $\text{CH}_2$ ) [173,174]. Οι κορυφές στα  $1654$  (δόνηση έκτασης  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  του δακτυλίου της πυρρολιδόνης) και  $1031, 1286, 1373 \text{ cm}^{-1}$  είναι η χαρακτηριστική ζώνη του PVP, υποδηλώνοντας ότι δεν έχει απομακρυνθεί τελείως κατά την επεξεργασία των δειγμάτων [173-175].

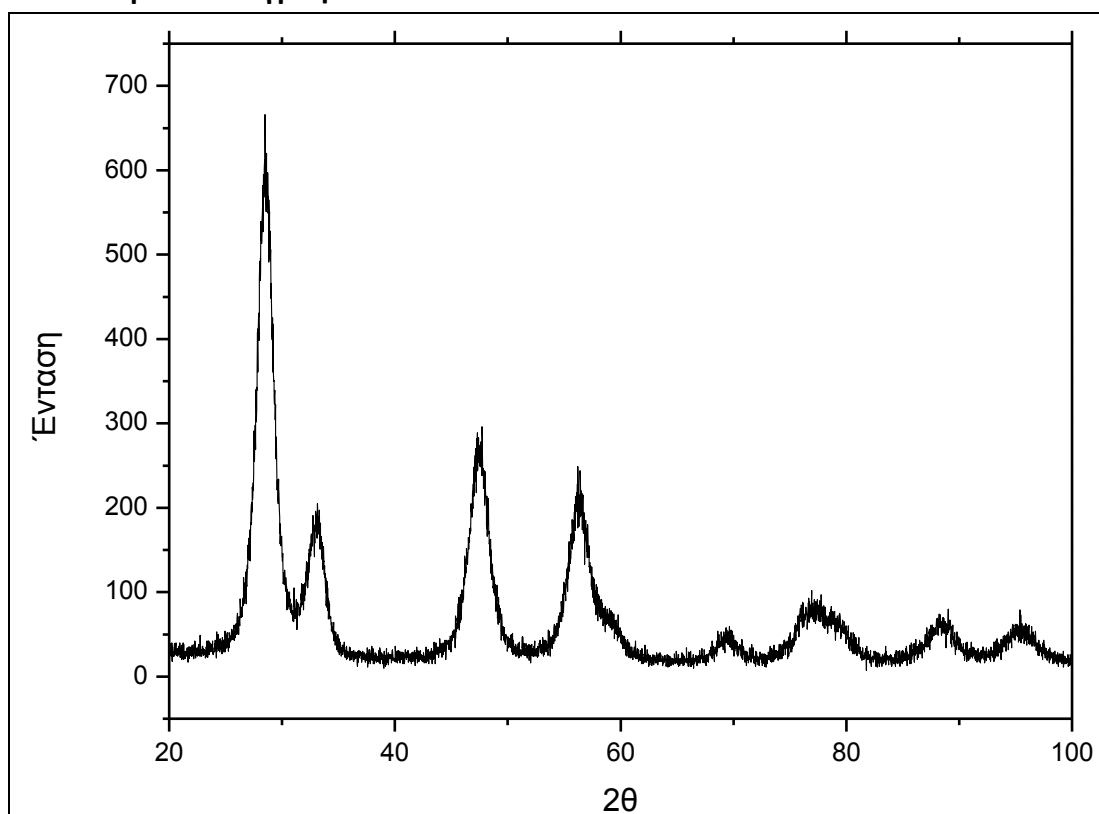
Το φάσμα FT-IR για τα νανοδοχεία μετά την θερμική επεξεργασία, δείχνει ότι η χαρακτηριστική ζώνη του πολυουρετανίου εξαφανίζεται, δείχνοντας ότι ο πυρήνας

πολυστερενίου έχει απομακρυνθεί από την αρχική σύνθετη δομή των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους, με τη θέρμανση στους 500 °C.

Οι πεπλατυσμένες κορυφές στα 707 και 952 $\text{cm}^{-1}$  και η ευρεία απορρόφηση των 380-660  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη των ζωνών που αντιστοιχούν στο ιόν μολυβδαινίου και στην ένωση  $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$  διότι το δημήτριο εμφανίζει συνήθως κορυφές στην περιοχή 600-750  $\text{cm}^{-1}$  και το ιόν του μολυβδαινίου εμφανίζει κάποιες μεμονωμένες κορυφές στην περιοχή 300-950  $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή στα 1626  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα.

Συνεπώς, από την IR ανάλυση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , ιόν μολυβδαινίου και  $\text{Ce-O-H}$  είναι παρόντα. Οι πεπλατυσμένες κορυφές στα 3000–3700 $\text{cm}^{-1}$  και στα 1600 $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων έκτασης και κάμψης του δεσμού O-H και αντιστοιχούν στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα [173,175].

### 8.3.3 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

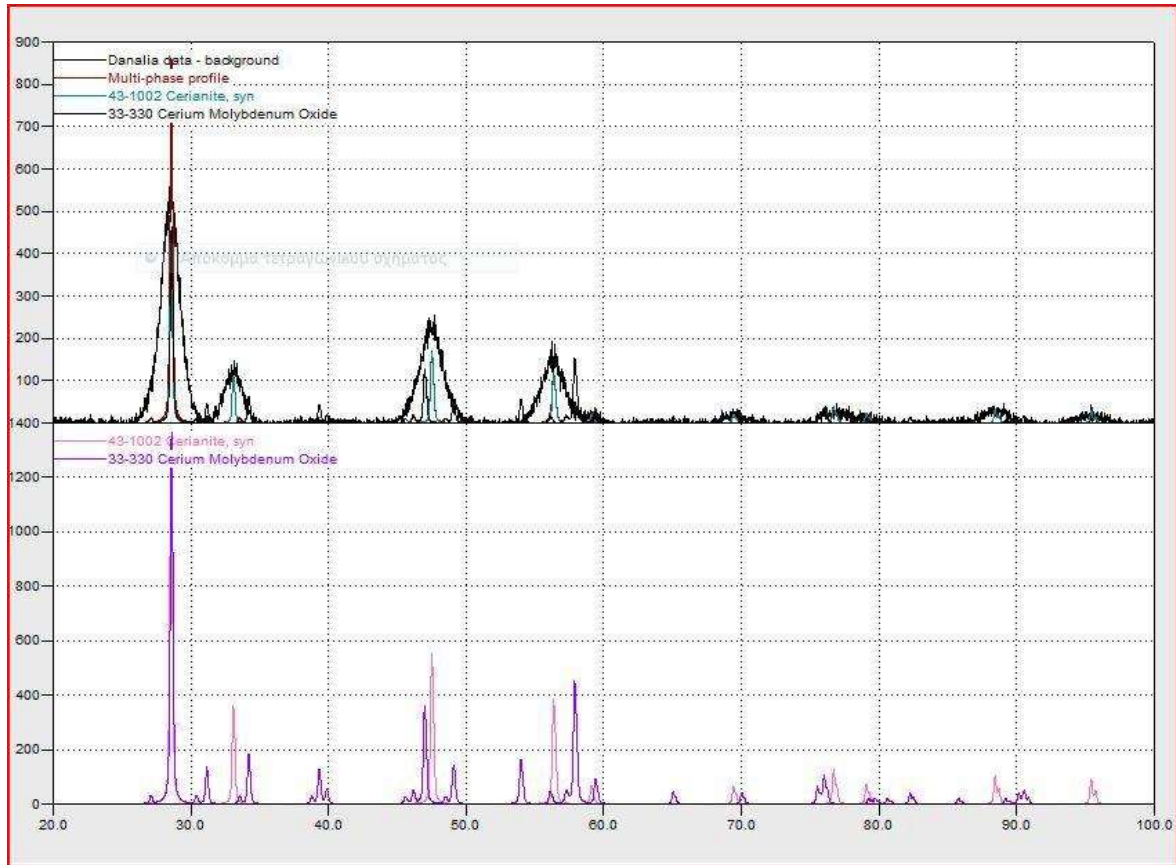


Εικόνα 55. Διάγραμμα XRD νανοσφαιρών οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

Το διάγραμμα από την ανάλυση XRD δείχνει τις δομές των νανοδοχείων που προέκυψαν σε θερμοκρασία 500 °C. Η δομή αντιστοιχεί σε διοξείδιο του δημητρίου και οξείδιο δημητρίου μολυβδαινίου, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα. Το



γεγονός ότι οι κορυφές είναι πολύ στενές, δηλώνει ότι τα νανοδοχεία είναι κρυσταλλικά. (Library: JCPDS-ICDD 1997 International Center for Diffraction Data).



Εικόνα 56. Ταυτοποίηση των κορυφών του διαγράμματος XRD με τη βοήθεια του προγράμματος Crystallographica. Οι κορυφές του διαγράμματος του δείγματος συμπίπτουν με αυτές των δομών: οξείδιο του δημητρίου  $\text{CeO}_2$  (43-1002 Cerianite, syn) και οξείδιο δημητρίου μολυβδαινίου με μοριακό τύπο  $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$  (33-330 Cerium Molybdenum Oxide).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΟΥ

#### 9.1 Αντιδραστήρια και Υλικά

Το APTES (3-aminopropyltriethoxysilane, 99%, ACROSORGANICS) και το υδατικό διάλυμα αμμωνίας ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 33%) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περεταίρω καθαρισμό. Η αιθανόλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αιθανόλη εμπορίου (~4% νερό). Τα νανοδοχεία που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν με την παραπάνω μέθοδο (κεφάλαιο 9).

#### 9.2 Πειραματική Διαδικασία

Προετοιμάστηκαν 2 διαλύματα καθένα από τα οποία περιείχε τις ίδιες ακριβώς ποσότητες αντιδραστηρίων. Διαχωρίζουμε όμως δύο περιπτώσεις ανάλογα με τη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

**A)** Διεξαγωγή του πειράματος σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος**

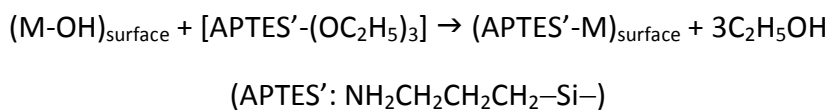
**B)** Διεξαγωγή του πειράματος στους **50°C**.

1g νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου διασπάρθηκαν σε 100 ml αιθανόλης εμπορίου με τη βοήθεια υπερηχητή (sonicator) ώστε να μην παρατηρούμε οπτικά καταβύθιση τμήματος του δείγματος. Η διασπορά αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στη μία περίπτωση και σε θερμοκρασία 50°C στην άλλη. Στη συνέχεια, 2 ml APTES και 0,5 ml υδατικού διαλύματος αμμωνίας ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) προστέθηκαν σε κάθε διάλυμα, τα οποία πάντα υπό ανάδευση αφέθηκαν για όλη τη διάρκεια της νύχτας σε σταθερή θερμοκρασία. Ακολούθησαν οι εκπλύσεις του στερεού για τον καθαρισμό του, με αιθανόλη εμπορίου στις 8000 rpm για 5 λεπτά για 3 επαναλήψεις, ώστε να απορριφθεί η ποσότητα του APTES που δεν αντέδρασε αλλά και η αμμωνία.

Η διαδικασία της επιφανειακής τροποποίησης μέσω της αντίδρασης της σιλανοποίησης είναι πολύπλοκη. Πειραματικές παράμετροι που περιλαμβάνουν τη διάρκεια της αντίδρασης, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του σιλανίου επηρεάζουν την αντίδραση μεταξύ του πορίου του σιλανίου και της ανόργανης

επιφάνειας. Η αντίδραση μεταξύ ενός αλκόξυ-σιλανίου (γενικά) και ενός στερεού υλικού δεν περιλαμβάνει μόνο ένα μηχανισμό, αλλά πολλά επιμέρους στάδια είναι πιθανά. Έχουν γίνει υποθέσεις για δύο διαφορετικούς μηχανισμούς οργάνωσης για τη χημική ρόφηση των μορίων APTES σε μία ανόργανη επιφάνεια.

Δεν έχει προταθεί θεωρητικά κάποια γεωμετρία του μορίου APTES στην ανόργανη επιφάνεια. Η χημική προσρόφηση του μορίου APTES σε μία επιφάνεια με εκτεθειμένα υδροξύλια (-OH) μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω σχηματική αντίδραση:

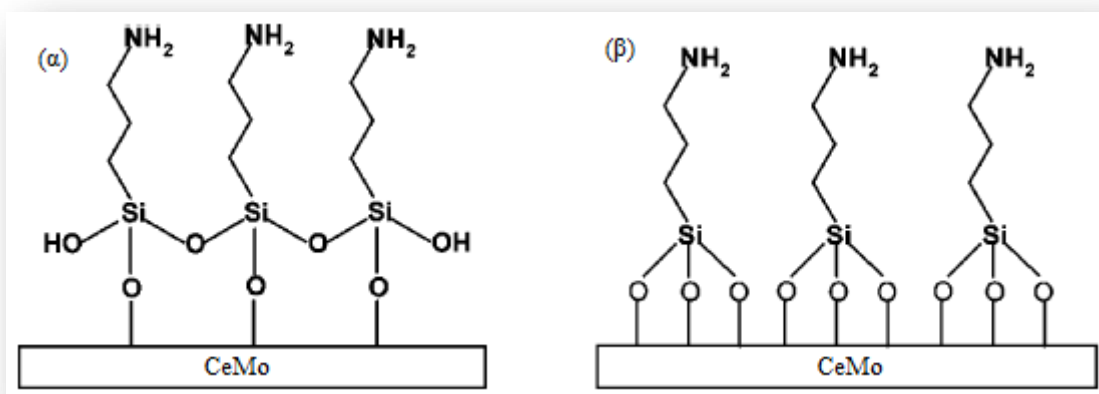
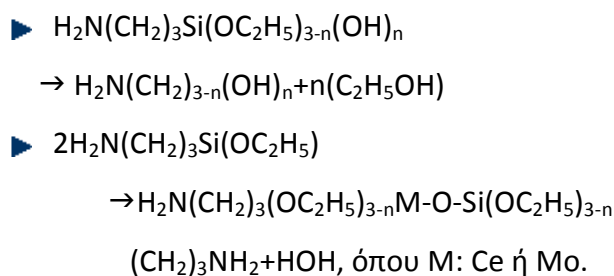


Η αντίδραση αυτή χημικά σημαίνει ότι η πιο ευθεία και άμεση διαδικασία για τη σύνδεση μορίων APTES σε μία επιφάνεια είναι η οργανική αντίδραση μέσω των αιθόξυ ομάδων (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) των μορίων. Κατά αυτή την αντίδραση, οι επιφανειακές υδροξυλομάδες αντιδρούν με τις αιθόξυ ομάδες του μορίου APTES, παράγοντας μόρια αιθανόλης ως παραπροϊόν. Πειραματικά, έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί μηχανισμοί οργάνωσης των μορίων του σιλανίου.

Κατά τον πρώτο μηχανισμό, τα μόρια του σιλανίου αντιδρούν ταχύτατα με το νερό του διαλύματος για να δημιουργήσουν ολιγομερή. Σε αυτά τα ολιγομερή, οι αλκυλο-αλυσίδες παραμένουν κοντά η μία στην άλλη ώστε να μειώσουν την ενέργειά τους μέσω δυνάμεων van der Waals. Όμως, δεν είναι δυνατός ο ολοκληρωτικός πολυμερισμός σε δύο διαστάσεις λόγω των χωρικών περιορισμών που προκαλούνται από τις αλκυλο-αλυσίδες. Έτσι, θα υπάρχουν ομάδες σιλανόλης (-Si-OH) που θα αιωρούνται από το δίκτυο δύο διαστάσεων. Όταν τα ολιγομερή έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια μπορεί να ακολουθεί φυσική προσρόφηση πριν τη χημική. Η δύναμη που κινεί τις αντιδράσεις σε αυτό το στάδιο είναι οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ολιγομερών (συμπύκνωση δύο διαστάσεων). Το τελευταίο και αργό στάδιο κατά τη δημιουργία της μονοστιβάδας (monolayer) έχει υποτεθεί ότι είναι η χημική προσρόφηση στην επιφάνεια, δηλαδή μείωση των μορίων νερού στην επιφάνεια και δημιουργία δεσμών Si-O-Si.

Κατά τον δεύτερο προτεινόμενο μηχανισμό, αντί για ολιγομερή, κυρίως μονομερή αντιδρούν με την επιφάνεια. Καθώς τα μονομερή είναι λιγότερο κινητικά απ' ό τι αν βρίσκονταν στο διάλυμα, ο πολυμερισμός παρεμποδίζεται χωρικά, σε αντίθεση με την παραπάνω περίπτωση. Ως αποτέλεσμα έχουμε τη δημιουργία τριών δεσμών των μορίων APTES με την επιφάνεια. Κατ' αυτό το μηχανισμό, δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη μορίων νερού.

Γενικά, συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις εντός του διαλύματος: κατά την υδρόλυση οι αιθοξυ-ομάδες ( $-OC_2H_5$ ) αντικαθιστώνται με υδροξυλομάδες ( $-OH$ ) και δημιουργούν δεσμούς  $Si-OH$ . Οι ομάδες αυτές κατά τη συμπύκνωση που ακολουθεί συμπυκνώνονται και συνδέονται μεταξύ τους και δημιουργούν δεσμούς  $Si-O-Si$ . Τέλος, συνδέονται με την επιφάνεια των νανοδοχείων μέσω ομοιοπολικού δεσμού  $Si-O-M$  (όπου  $M$ :  $Ce$ ,  $Mo$ ). Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης του APTES είναι οι παρακάτω [176,177]:



Εικόνα 57. Μοντέλα για τη σύνδεση των μορίων APTES στην επιφάνεια των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου και γενικά σε επιφάνεια με υδροξυλομάδες. (α) Το άτομο του πυριτίου δημιουργεί ένα ή δύο δεσμούς με τα υδροξύλια. Οι αιθόξυ ομάδες υδρολύονται δημιουργώντας δεσμούς  $Si-OH$  και δεσμούς  $Si-O-Si$  μεταξύ γειτονικών μορίων APTES. Οι δεσμοί

Si-O-Si μπορούν επίσης να συνδεθούν εντός της μονοστοιβάδας με άτομα πυριτίου που δεν έχουν δημιουργήσει κανένα δεσμό με τα υδροξύλια της επιφάνειας. (β) Το άτομο πυριτίου δημιουργεί τρεις δεσμούς με τα υδροξύλια της επιφάνειας. Η δημιουργία της δομής αυτής δεν προϋποθέτει την ύπαρξη μορίων νερού [176].

Μετά την επιβεβαίωση της επιτυχίας της τροποποίησης μέσω της μελέτης με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ακολούθησε η μελέτη του αν και κατά πόσο βελτιώθηκε η κolloειδής σταθερότητα της διασποράς των νανοσφαιρών σε οργανικούς διαλύτες (π.χ. αιθανόλη). Έγιναν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού του δείγματος, που αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία για την διερεύνηση της κolloειδούς σταθερότητας. Όπως έχει περιγραφεί διεξοδικά και στο θεωρητικό μέρος, εάν το ζ-δυναμικό είναι αρκετά ισχυρό ώστε να υπερνικήσει τις ελκτικές δυνάμεις που δρουν ανάμεσα στα διεσπαρμένα σωματίδια, τότε αυτά απωθούν το ένα το άλλο και δεν σχηματίζουν συσσωματώματα. ***Για να χαρακτηριστεί μία διασπορά ως κolloειδώς σταθερή είναι γενικά γνωστό ότι η τιμή του ζ-δυναμικού πρέπει να είναι εντός της περιοχής  $30\text{ mV} \leq \zeta \leq -30\text{ mV}$  [178-180].*** Κυρίως με βάση τον γενικό αυτό κανόνα θα γίνει η σύγκριση των νανοδοχείων πριν και μετά την τροποποίησή τους για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητά της.

Επίσης, έγινε μελέτη της διακύμανσης του ζ-δυναμικού συναρτήσει με το pH, καθώς το pH είναι ο παράγοντας που καθορίζει το ζ-δυναμικό σε υδατικούς διαλύτες και μέσω αυτής της μελέτης έγινε και ο προσδιορισμός του ισηλεκτρικού σημείου των νανοσφαιρών, δηλαδή του pH στο οποίο έχουμε μηδενικό επιφανειακό φορτίο άρα και τη χαμηλότερη δυνατή σταθερότητα της διασποράς. Γενικά, όσο πιο πολικός είναι ένας διαλύτης, τόσο πιο ακραία είναι η τιμή του ζ-δυναμικού, θετική ή αρνητική, ανάλογα με το επιφανειακό φορτίο των νανοσφαιρών. Συνεπώς, αναμένουμε λίγο καλύτερα αποτελέσματα στους υδατικούς και όχι στους οργανικούς διαλύτες.

Τέλος, για τα δείγματα όπου τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά στη μέτρηση του ζ-δυναμικού, ακολούθησε μελέτη τους οπτικά μέσω φωτογραφιών ώστε να απεικονιστούν οι διαφορές ανάμεσα στις διασπορές των τροποποιημένων επιφανειακά και μη δειγμάτων. Κατά τη μελέτη αυτή, παρασκευάστηκαν διασπορές συγκεκριμένης περιεκτικότητας κατά βάρος σε ακετόνη και αιθανόλη, οι οποίες αφέθηκαν σε ηρεμία, ώστε να γίνει και οπτικά η σύγκριση και η εξακρίβωση της επιτυχίας της επιφανειακής

τροποποίησης και στην πράξη. Για την μελέτη της βελτίωσης της διασποράς στην ακετόνη, δεν ήταν δυνατό να γίνει μέτρηση του ζ-δυναμικού λόγω έλλειψης της κατάλληλης κυψελίδας. Λήφθηκαν μόνο φωτογραφίες των διαλυμάτων σε χρόνο  $t=0$  και μετά από  $t=72$  ώρες.

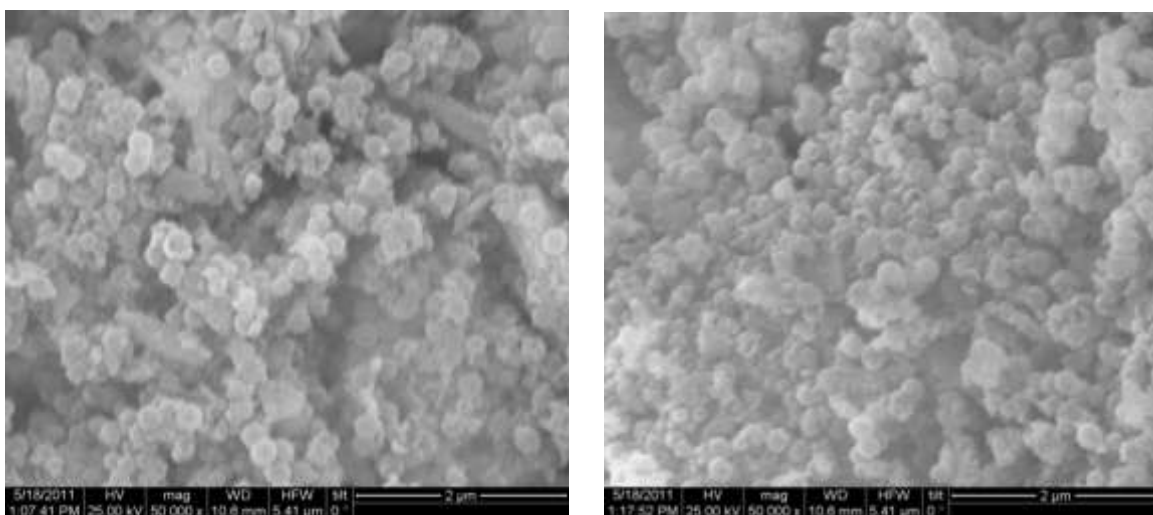
### 9.3 Αποτελέσματα τροποποίησης νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

Παρακάτω θα παρατεθούν, θα σχολιαστούν και θα επεξηγηθούν τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των 2 δειγμάτων (A,B) και θα ακολουθήσει η σύγκρισή τους.

#### 9.3.1. Διεξαγωγή του πειράματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Δείγμα A)

##### 9.3.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

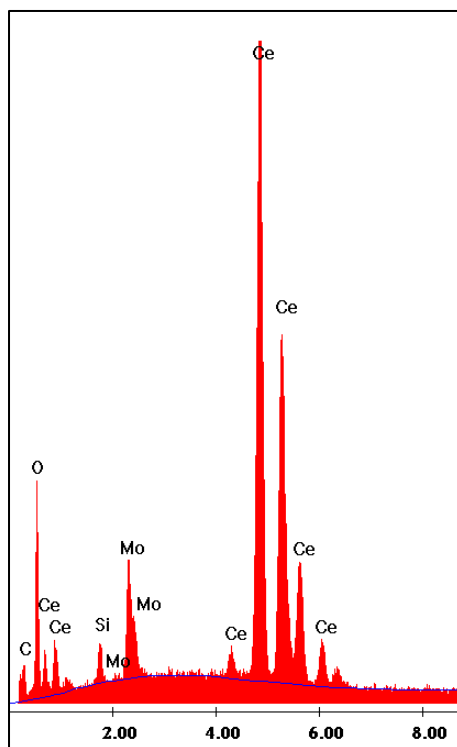
Ακολουθεί η παράθεση φωτογραφιών της μελέτης από το SEM. Στην πρώτη φωτογραφία, δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στη σφαιρική δομή του δείγματος συγκριτικά με αυτή των μη τροποποιημένων νανοςφαιρών. Σε περιοχές όμως του δείγματος είναι φανερά κάποια τμήματα ακανόνιστου σχήματος, όπως φαίνεται στην πρώτη εικόνα, που ίσως να οφείλονται στο πλεόνασμα του APTES που δεν απομακρύνθηκε παρά τις 3 επαναλήψεις των εκπλύσεων.



Εικόνα 58. Νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου μετά την τροποποίησή τους με APTES

σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στην εικόνα αυτή παρατηρούμε μία γενικά καλύτερη εικόνα του τροποποιημένου δείγματος όπου δεν γίνονται φανερά τμήματα με ακανόνιστη μορφολογία, παρά μόνο ίσως κάποια συσσωματώματα μεγαλύτερων νανοσφαιρών με μικρότερες, κάτι που μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση υπερήχων πριν την προσθήκη του σιλανίου για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.



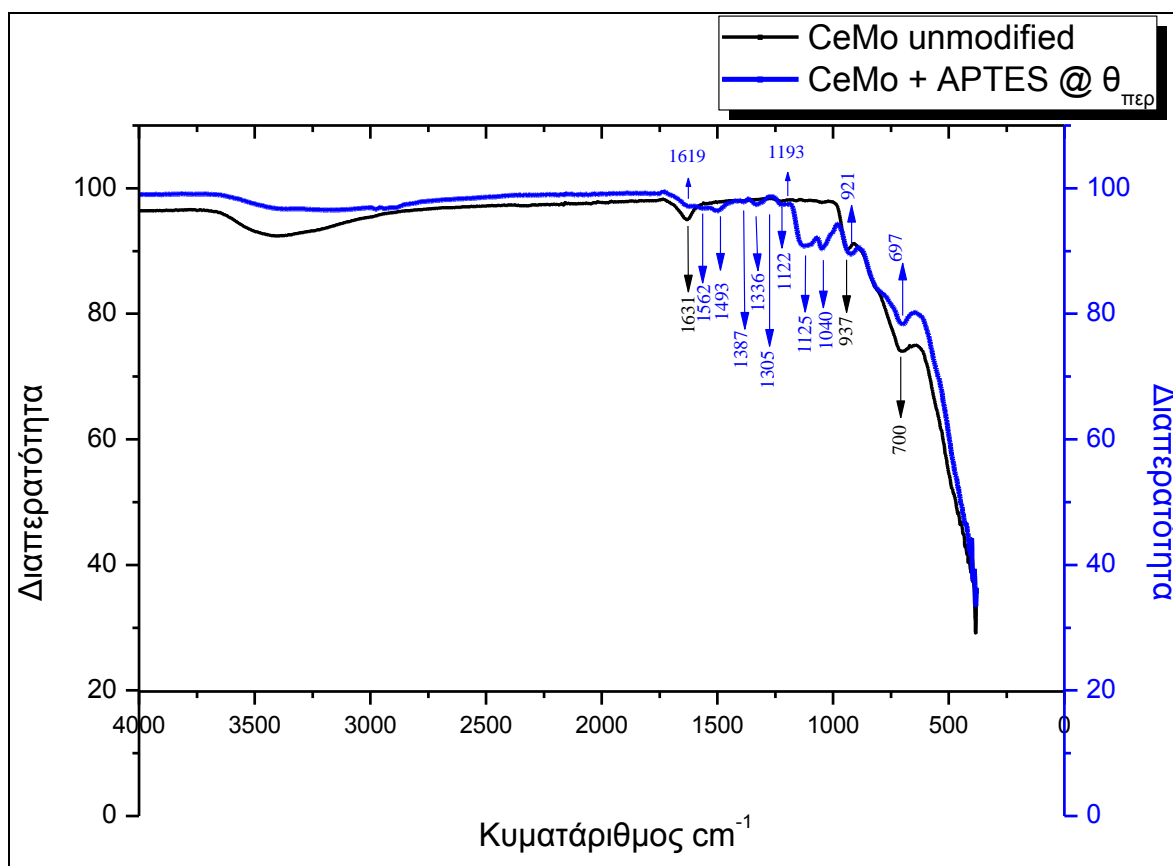
Εικόνα 59. Ανάλυση EDX των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Στοιχείο	%κ.β. περιεκτικότητα
Άνθρακας	14,62
Οξυγόνο	16,44
Πυρίτιο	1,83
Μολυβδαίνιο	8,35
Δημήτριο	58,76

Πίνακας 4. % κατά βάρος περιεκτικότητες των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου (Σκόπιμα δεν έγινε επιχρύσωση στο δείγμα για τη μελέτη EDAX)

### 9.3.1.3 Υπέρυθη Φασματοσκοπία

Στο επόμενο σχήμα παριστάνεται το φάσμα διαπερατότητας των νανοσφαιρών οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου μετά την μελέτη τους με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.



Εικόνα 60. Φάσμα FT-IR των μη, και των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

Στην καμπύλη που αντιστοιχεί στα αρχικά - μη τροποποιημένα νανοδοχεία η ευρεία απορρόφηση από τα  $400-600\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη των ζωνών  $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$  και του ιόντος του μολυβδαινίου. Πιο συγκεκριμένα, συνήθως το δημήτριο εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές στην περιοχή από  $600-750\text{ cm}^{-1}$  [187], συνεπώς η κορυφή στα  $700\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε αυτό, ενώ η κορυφή στα  $937\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο ιόν του μολυβδαινίου. Η κορυφή στα  $1619\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του OH (δόνηση κάμψης) του δεσμού Ce-O-H, ενώ η ευρεία απορρόφηση στα  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στο φυσικά προσροφημένο νερό (δόνηση έκτασης OH).

Στην καμπύλη των τροποποιημένων νανοδοχείων η κορυφή στα  $697\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο δεσμό Si-C(δόνηση έκτασης) και η επόμενη κορυφή στα  $921\text{ cm}^{-1}$  στο



δεσμό Si-O-M (όπου M: Ce, Mo). Οι δύο κορυφές στα 1040 και 1125 $\text{cm}^{-1}$  επιβεβαιώνουν τη σύνδεση των μορίων του APTES στην επιφάνεια των νανοδοχείων μέσω ομοιοπολικού δεσμού. Μόνο ένας ισχυρός δεσμός Si-O-Si μπορεί να δώσει αυτό το φαινόμενο, κάτι που καταδεικνύει την σύνδεση των μορίων του APTES μεταξύ τους (horizontal polymerization). Η κορυφή στα 1193  $\text{cm}^{-1}$  μαρτυρά την παρουσία αιθόξυομάδων(-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) που δεν έχουν υδρολυθεί (δόνηση κάμψης (λικνιζόμενη)) όπως και η κορυφή στα 1222  $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή στα 1305  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην παλλόμενη δόνηση κάμψης της ομάδας CH<sub>3</sub> των μορίων του APTES που δεν έχουν πλήρως υδρολυθεί. Η κορυφή στα 1336  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην παρουσία διττανθρακικού αμινικού άλατος μετά την αλληλεπίδραση των τερματικών αμινομάδων με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Η κορυφή στα 1387  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση παραμόρφωσης της μεθυλοομάδας (CH<sub>3</sub>). Η ύπαρξη της ομάδας NH<sub>3</sub><sup>+</sup> λόγω της συμμετρικής δόνησης παραμόρφωσης που δηλώνεται μέσω της κορυφής στα 1493  $\text{cm}^{-1}$ , υποδεικνύει ότι όταν τα δείγματα αφεθούν στην ατμόσφαιρα μετά τη σύνθεσή τους, μόρια νερού συνδέονται ασθενώς στις αμινομάδες, επιτρέποντας έτσι την πρωτονίωσή τους. Μία ακόμα κορυφή που κάνει φανερή την ύπαρξη μορίων APTES στην επιφάνεια των νανοδοχείων είναι αυτή στα 1562  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στη ψαλλιδοειδή δόνηση έκτασης της τερματικής αμινομάδας των μορίων του APTES (NH<sub>2</sub>). Η παρουσία των αμινομάδων αποδεικνύεται και με την κορυφή στα 1631 $\text{cm}^{-1}$  χαρακτηριστική του δεσμού N-H και της δόνησης παραμόρφωσης των αμινομάδων. Τέλος, η πλατιά δόνηση στα 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο δεσμό O-H του προσροφημένου φυσικά νερού στην επιφάνεια [181-187].

#### **9.3.1.4 Δυναμική Σκέδαση Φωτός – Υπολογισμός Ηλεκτροφορητικής Κινητικότητας και ζ-δυναμικού**

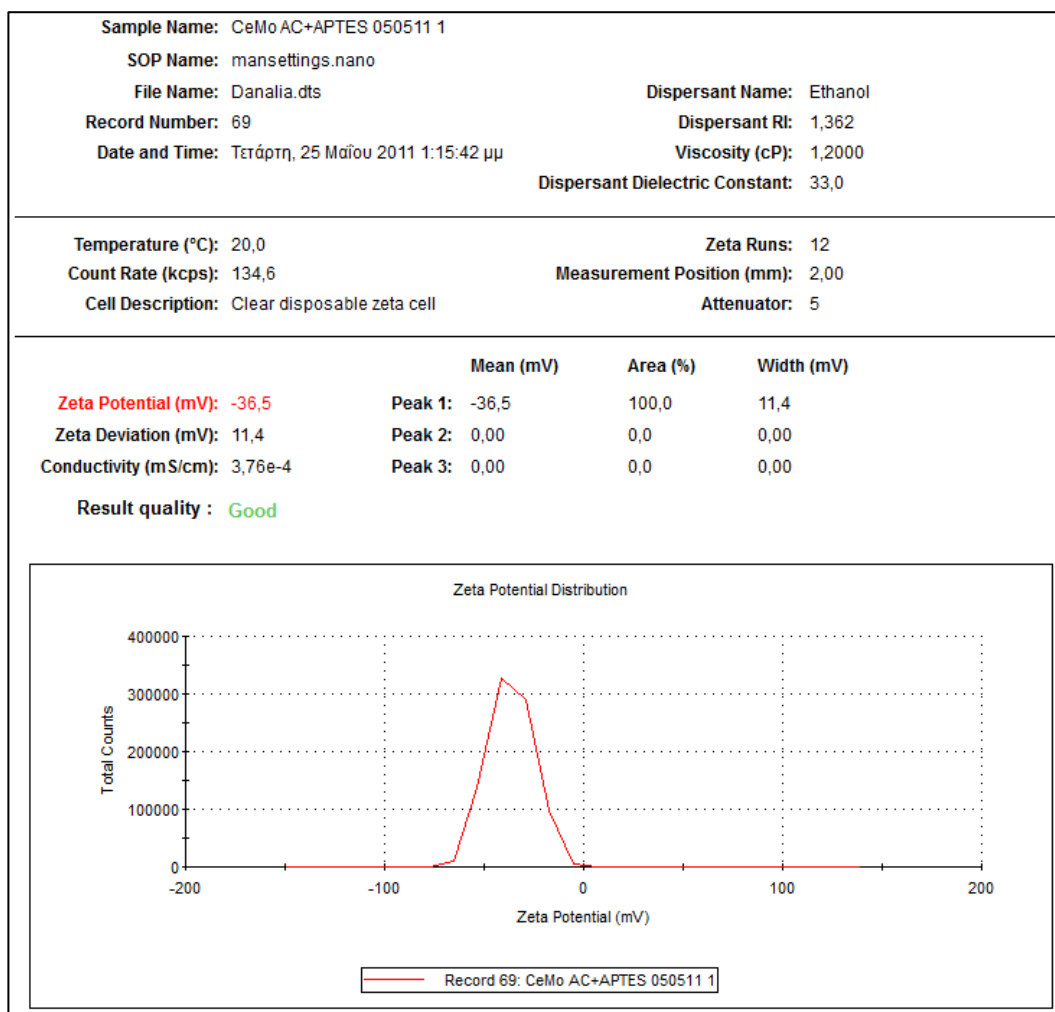
Προετοιμάστηκε διάλυμα απόλυτης αιθανόλης με τυχαία (πολύ μικρή) περιεκτικότητα σε τροποποιημένα νανοδοχεία με τη βοήθεια υπερηχητή, καθώς για τη μέτρηση ζ-δυναμικού δεν υπάρχουν αυστηρές προϋποθέσεις συγκέντρωσης. Άλλωστε, εάν η συγκέντρωση δεν συμφωνεί με τις προϋποθέσεις του ανιχνευτή, ειδική διάταξη ανιχνεύει το πρόβλημα, η μέτρηση ακυρώνεται και εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή κατάλληλο μήνυμα.

Από το μενού του μηχανήματος επιλέχθηκε ως διαλύτης η αιθανόλη και αυτόματα εισάχθηκαν οι ιδιότητές της σε θερμοκρασία 20°C, όπως το ιξώδες, ο δείκτης διάθλασης και η διηλεκτρική της σταθερά. Αμέσως μετά, μέρος του διαλύματος εισάχθηκε με σύριγγα στην κατάλληλη κυψελίδα και το δείγμα αφέθηκε για 5 λεπτά εντός του μηχανήματος υπό σταθερή θερμοκρασία 20°C, ώστε να έρθει σε ισορροπία.

Κανονικά, περιμέναμε την πρωτονίωση του μορίου της αμινομάδας (NH<sub>2</sub>), δηλαδή τη λήψη ενός υδρογόνου (H<sup>+</sup>) από το μόριο -OH της αιθανόλης (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), ώστε να έχουμε μόρια NH<sub>3</sub><sup>+</sup> και ένα ζ-δυναμικό στο θετικό τμήμα του άξονα χ του παρακάτω διαγράμματος. Το βέλτιστο αποτέλεσμα που θα μπορούσαμε να έχουμε με τη μέτρηση αυτή είναι το ζ-δυναμικό να υπερβαίνει τα 30mV, ώστε να μπορεί να γίνει λόγος για κολλοειδές διάλυμα.

*Η ηλεκτροφορητική ικανότητα υπολογίστηκε 0,8897  $\mu\text{mcm/Vs}$  και το ζ-δυναμικό στα -36,5 mV.*

Παρακάτω δίνεται το ακριβές αρχείο του προγράμματος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση, που συνοψίζει τις συνθήκες και τα αποτελέσματα του προσδιορισμού των παραπάνω τιμών.

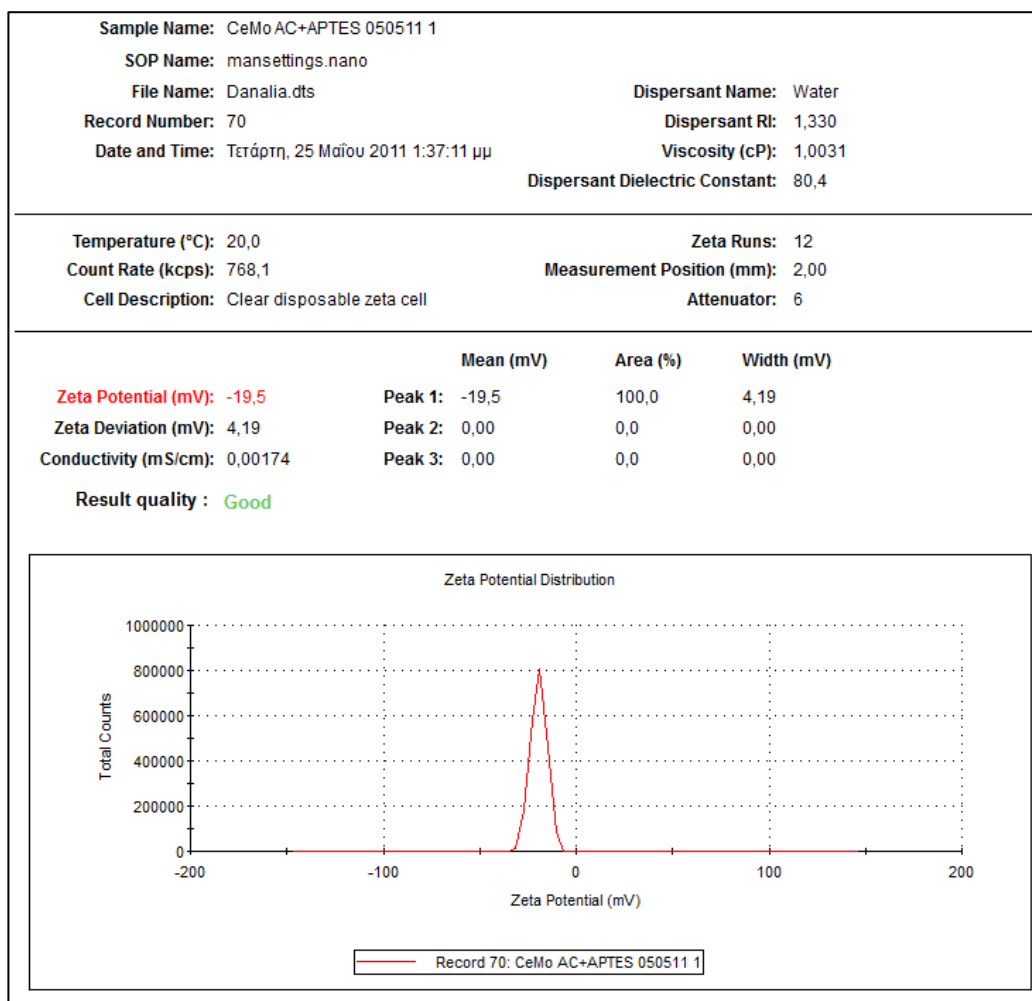


Εικόνα 61. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε απόλυτη αιθανόλη.

Μετά την εξέλιξη αυτή, έγινε μελέτη του ίδιου δείγματος σε υπερκάθαρο νερό. Ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία, με τη διαφορά ότι ως διαλύτης επιλέχθηκε το νερό και αυτόματα εισάχθηκαν οι κατάλληλες τιμές ιζώδους, δείκτη διάθλασης και διηλεκτρικής σταθεράς.

Λόγω της φύσης του διαλύτη (περισσότερο πολικός από την αιθανόλη) περιμένουμε μετακίνηση του μέσου όρου του δυναμικού προς τα δεξιά του άξονα χ, όπως και έγινε.

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα υπολογίστηκε στα  $1,381 \mu\text{mcm/Vs}$  και η αρνητική τιμή του δυναμικού εξακολουθεί να παραμένει με τη μέτρηση να μας δίνει τιμή  $-19.5 \text{ mV}$ .



Εικόνα 62. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε υπερκάθαρο νερό.

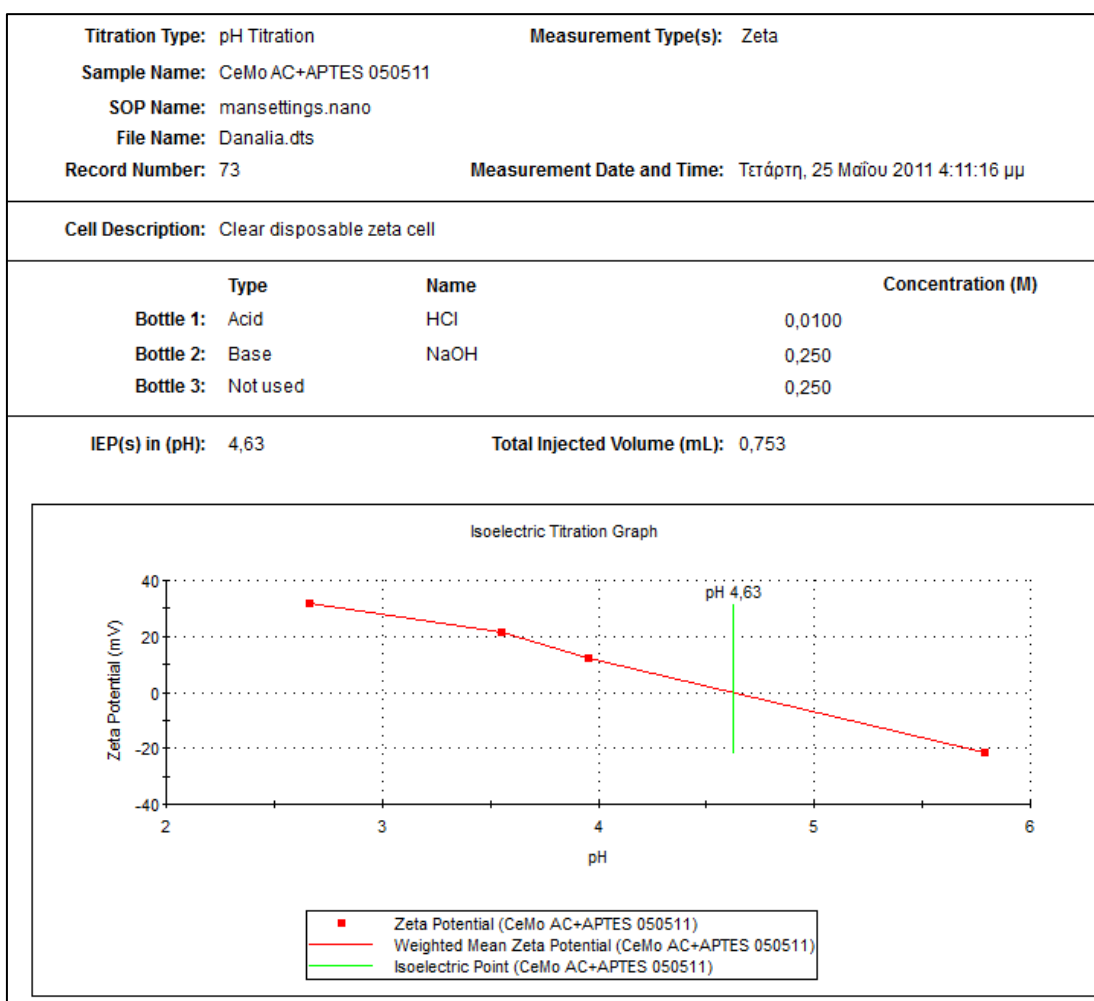
Ακολούθησε μελέτη του ζ-δυναμικού συναρτήσει της διακύμανσης του pH και πάλι σε νερό. Το οξύ και η βάση που χρησιμοποιήθηκαν για την τιτλοδότηση ήταν HCl 0,25M και NaOH 0,1M αντίστοιχα. Επιλέχθηκε η μέτρηση να ξεκινήσει από το υπάρχον pH του υπερκάθαρου νερού και να φτάσει μέχρι περίπου το 2,5.

Με αρχική τιμή του pH στο 5,78 συλλέχθηκαν οι παρακάτω μετρήσεις:

pH	Z-δυναμικό
5,78	-21,6
3,95	12,5
3,55	21,6
2,67	32,1

Πίνακας 5. Διακύμανση του ζ-δυναμικού των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου συναρτήσει του pH.

Όπως θα έπρεπε να γίνει, καθώς το pH διαρκώς μειώνεται, παρατηρούμε ότι η τιμή του ζ-δυναμικού μετακινείται συνεχώς προς τις θετικές τιμές. Αυτό είναι λογικό, διότι οι επιφανειακές αμινομάδες πρωτονιώνονται πιο έντονα σε σύγκριση με την αιθανόλη καθώς το πλήθος των ιόντων  $H^+$  από το HCl συνεχώς αυξάνεται και μας δίνει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο λόγω της αύξησης των μορίων  $NH_3^+$ . Το ισοηλεκτρικό σημείο βρέθηκε σε pH 4,63 (μηδενικό επιφανειακό φορτίο).



Εικόνα 63. Τιτλοδότηση του διαλύματος των τροποποιημένων σε θερμοκρασία δωματίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Θα περιμέναμε εφόσον ταυτοποιήθηκαν οι δεσμοί των μορίων APTES με την επιφάνεια των νανοσφαιρών να έχουμε θετικές τιμές του ζ-δυναμικού και αρκετά υψηλή ηλεκτροφορητική κινητικότητα.

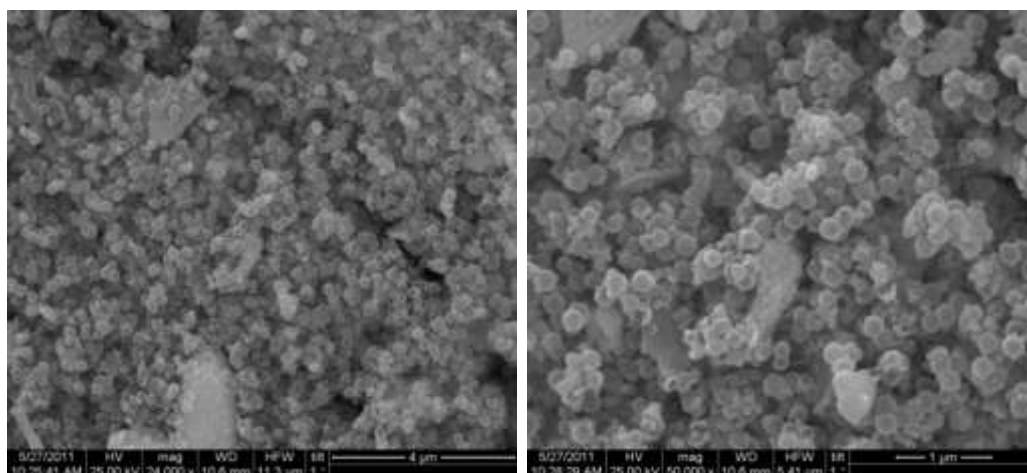
Αρχικά, παρατηρήσαμε βελτίωση των αποτελεσμάτων στο νερό. Αυτό συνέβη διότι το νερό και η αιθανόλη ανήκουν μεν στους πολικούς διαλύτες (ή πρωτικούς που έχουν και οι δύο εκτεθειμένα πρωτόνια στην επιφάνειά τους), όμως η διηλεκτρική τους σταθερά που είναι ένα άμεσο μέτρο προσδιορισμού της ισχύος ενός πολικού διαλύματος, εκφράζει το κατά πόσο πολικός διαλύτης είναι ο καθένας. Το νερό με διηλεκτρική σταθερά 80,4 (στους 20°C) είναι πολύ πιο πολικός διαλύτης από την αιθανόλη με διηλεκτρική σταθερά 33. Η πολικότητα για έναν πρωτικό διαλύτη εκφράζει την ικανότητά του να σχηματίζει με τη διαλυμένη ουσία δεσμούς υδρογόνου. Εάν λάβουμε ακόμα υπόψη το πολύ μικρό μέγεθος του μορίου του νερού, που βοηθά να βρίσκονται πολλά μόρια του γύρω από ένα μόριο διαλυμένης ουσίας, γίνεται κατανοητό που έγκειται η σχετική μετατόπιση του ζ-δυναμικού προς τις θετικές τιμές στην περίπτωση που έχουμε ως διαλύτη το νερό.

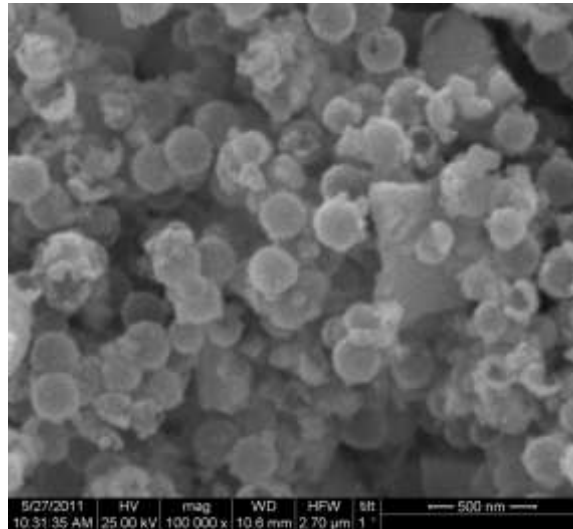
Παρόλα αυτά, και στις 2 περιπτώσεις διαλυτών, οι μετρήσεις έδωσαν αρνητικό ζ-δυναμικό, αντίθετα από τις προσδοκίες μας. Αυτό σημαίνει ότι η τροποποίηση με μόρια APTEC δεν λειτουργεί με τον επιθυμητό τρόπο εντός των οργανικών διαλυτών στην περίπτωση του πρώτου δείγματος. Το φαινόμενο αυτό καθώς και η σύγκριση των δύο πειραματικών διαδικασιών θα επεξηγηθούν παρακάτω.

### 9.3.2 Διεξαγωγή του πειράματος σε θερμοκρασία 50°C (Δείγμα Β)

#### 9.3.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

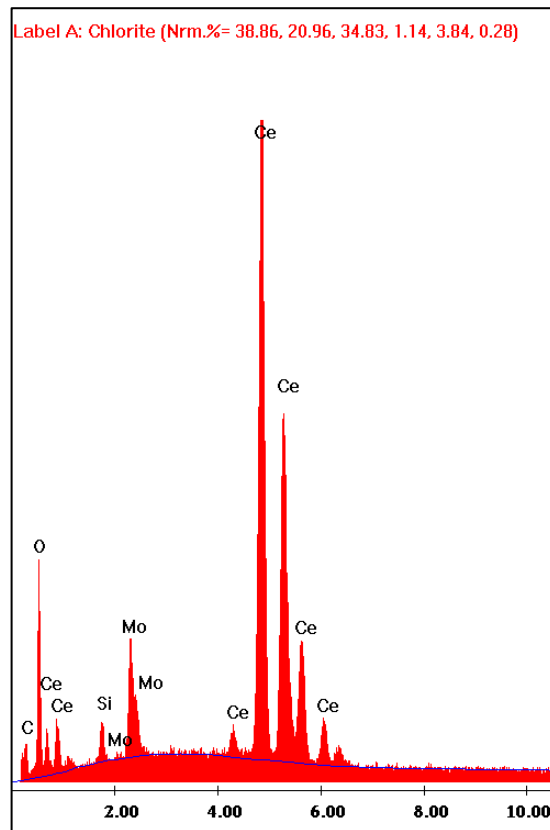
Αρχικά, έγινε μελέτη και αυτού του δείγματος στο SEM. Θυμίζουμε ότι η μόνη διαφοροποίηση είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος (50°C). Οι φωτογραφίες παρατίθενται και σχολιάζονται παρακάτω.





Εικόνα 64. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου μετά την τροποποίησή τους με APTES σε θερμοκρασία 50°C.

Η πρώτη εικόνα αποτελεί μία γενική άποψη του δείγματος με τη κλίμακα να βρίσκεται στα 4μm. Η ομογένεια του μεγέθους είναι χαρακτηριστική. Στις επόμενες εικόνες με την κλίμακα στο 1μm και στα 500 nm αντίστοιχα, γίνεται αντιληπτό ότι δεν έχει αλλοιωθεί η σφαιρική δομή των νανοδοχείων, υπάρχει ομοιομορφία μεγέθους. Συσσωματώματα που γίνονται αντιληπτά θα μπορούσαν να αποφευχθούν με περαιτέρω χρήση υπερηχητή, για την καλύτερη διασπορά των νανοδοχείων πριν την προσθήκη του APTES.



Εικόνα 65. Ανάλυση EDX των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

Στοιχείο	%κ.β. περιεκτικότητα
Άνθρακας	9,34
Οξυγόνο	15,48
Πυρίτιο	2,11
Μολυβδαίνιο	8,70
Δημήτριο	64,37

Πίνακας 6.% κατά βάρος περιεκτικότητες των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

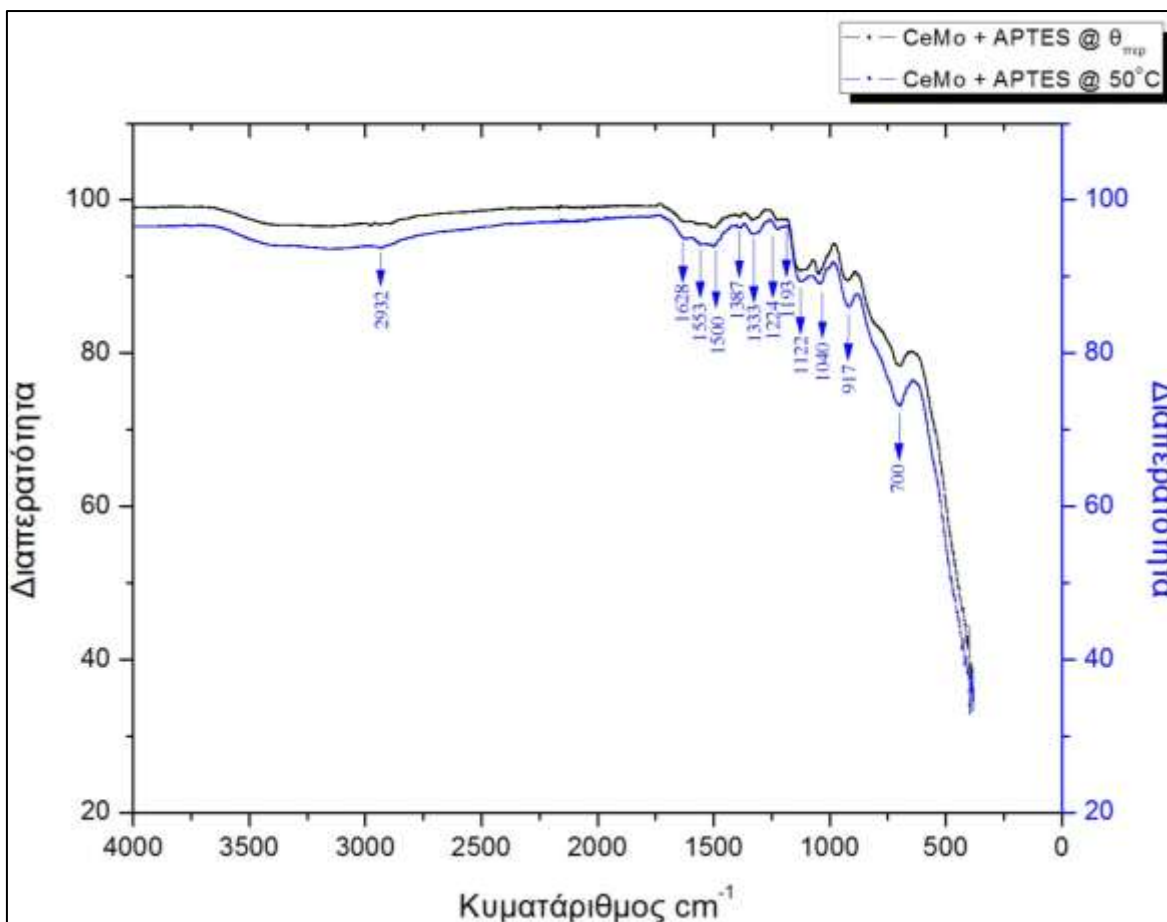
(Σκόπιμα δεν έγινε επιχρύσωση στο δείγμα για τη μελέτη EDAX)

### 9.3.2.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία

Με την μελέτη FT-IR, διαπιστώθηκε ότι το φάσμα απορρόφησης είναι ακριβώς το ίδιο χωρίς την παραμικρή αλλαγή και στα δύο δείγματα. Παρατίθεται το φάσμα όπου έχουν σημειωθεί οι κορυφές που καταδεικνύουν όπως και παραπάνω την προσρόφηση μορίων APTEs στην επιφάνεια των νανοδοχείων.



Δεν θα γίνει διεξοδική ανάλυση των κορυφών, καθώς το φάσμα είναι ταυτόσημο με το πρώτο, θα δοθούν όμως επιγραμματικά οι αντιστοιχίες κορυφών-δεσμών.



Εικόνα 66. Φάσμα FT-IR των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

400-600  $\text{cm}^{-1}$ : αλληλοεπικάλυψη των ζωνών  $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$  και του ιόντος του μολυβδαινίου

700  $\text{cm}^{-1}$ : Ce (δόνηση έκτασης)

917  $\text{cm}^{-1}$ : Si-O-M

1040, 1122  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{SiO}_2$  (δόνηση έκτασης)

1193, 1224  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{SiO}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  (λικνιζόμενη δόνηση κάμψης)

1333  $\text{cm}^{-1}$ : παρουσία διττανθρακικού αμινικού άλατος, λόγω της αντίδρασης επιφανειακών αμινομάδων με το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας

1387  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CH}_3$  (συμμετρική δόνηση παραμόρφωσης)

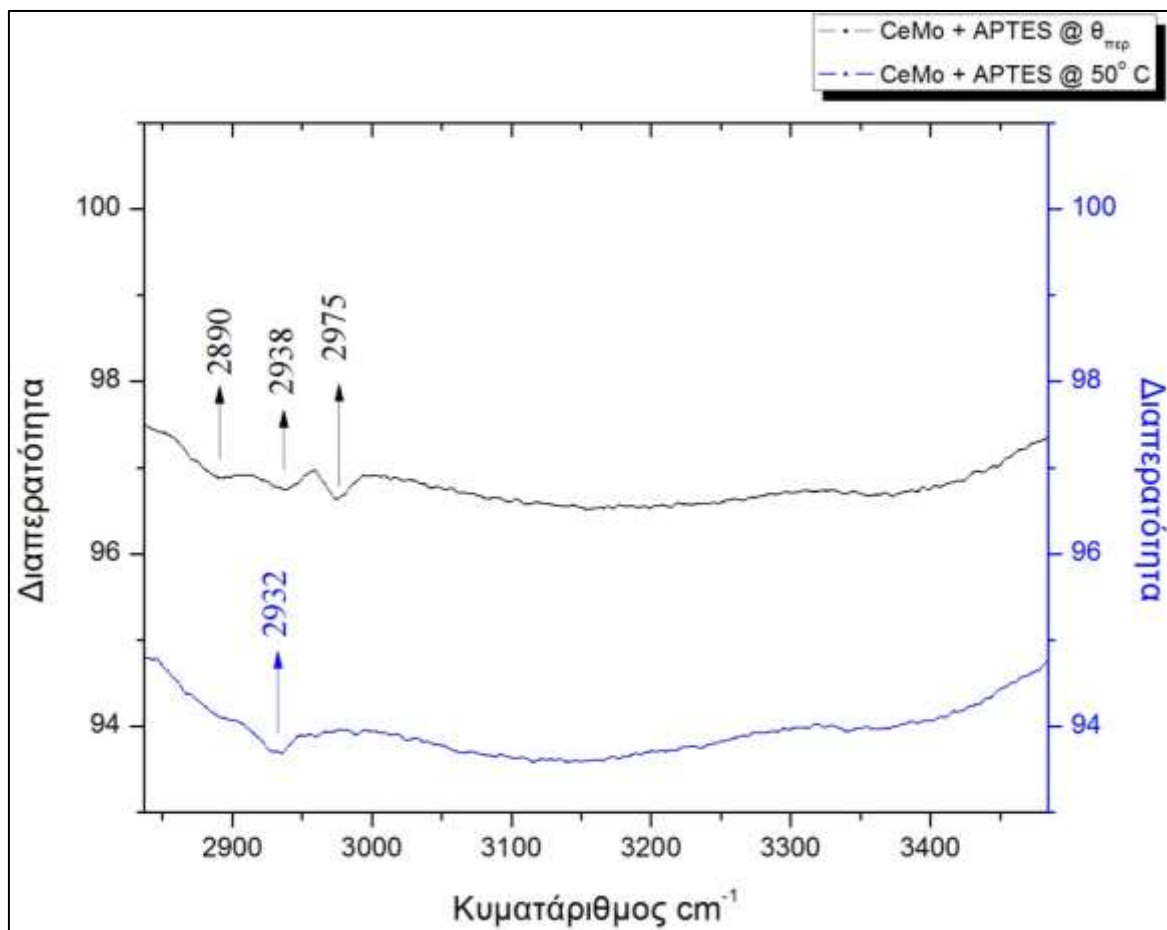
1500  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{NH}_3$  (συμμετρική δόνηση παραμόρφωσης)

1553  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{NH}_2$  (ψαλλιδοειδής δόνηση έκτασης)

1628  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{NH}_2$  (δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού N-H)

2932  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CH}_2$  (ασύμμετρη δόνηση έκτασης)

Με εστίαση στην περιοχή 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο φασμάτων, παρατηρείται δηλαδή εμφάνιση τριών κορυφών στο φάσμα των τροποποιημένων νανοδοχείων στους 50° C.



Εικόνα 67. Σύγκριση των φασμάτων των 2 τροποποιημένων δειγμάτων.

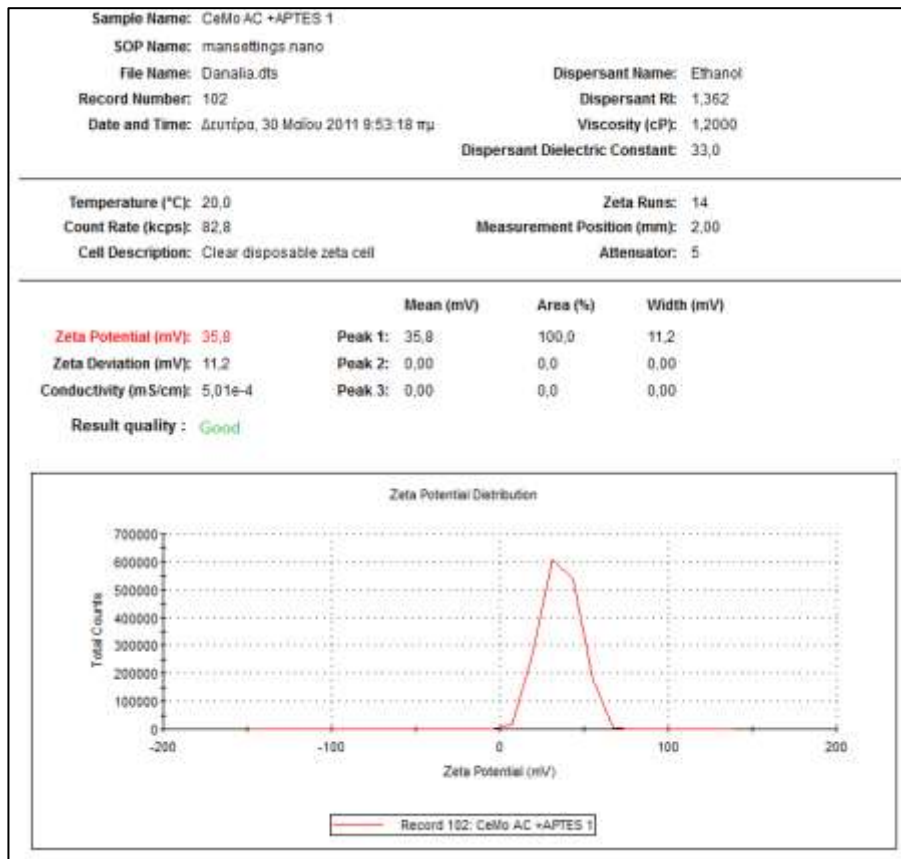
Οι κορυφές στα 2890  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται λόγω της συμμετρικής δόνησης έκτασης των ομάδων  $-\text{CH}_3$  των αιθόξυ ομάδων του APTES που δεν έχουν υδρολυθεί και η επόμενη στα 2938  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των ομάδων  $-\text{CH}_2$  που μπορεί να ανήκουν είτε στις προπυλο είτε στις αιθόξυ ομάδες του APTES [186]. Τέλος, η κορυφή στα 2975  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση των ομάδων  $-\text{CH}_3$  αιθόξυ ομάδων που δεν έχουν πλήρως υδρολυθεί. Όπως παρατηρούμε δεν εμφανίζεται αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα που ανήκει στο πείραμα που διεξήχθη στους 50° C. Η ύπαρξη αιθόξυ ομάδων που δεν έχουν υδρολυθεί σημαίνει ότι τα

μόρια APTES δεν έχουν συνδεθεί πλήρως με την επιφάνεια των νανοδοχείων αλλά και ούτε με γειτονικά μόρια APTES στο δείγμα όπου η τροποποίηση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (οριζόντιος πολυμερισμός – horizontal polymerization) [185]. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι κατά πάσα πιθανότητα το πλέγμα που έχει διαμορφωθεί μετά την τροποποίηση των νανοδοχείων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προσομοιάζει στο δεύτερο μοντέλο όπως αυτά παρουσιάστηκαν παραπάνω, καθώς σε αυτή την περίπτωση λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας διεξαγωγής του πειράματος η κίνηση Brown των μορίων νερού είναι περιορισμένη σε σύγκριση με τη δεύτερη περίπτωση, με αποτέλεσμα να έχουμε την ύπαρξη περισσότερων αιθόξυ ομάδων που δεν υδρολύθηκαν. Οι ομάδες αυτές αποτελούν ελάττωμα στο πλέγμα και δεν επιτρέπουν τη σύνδεση μορίων APTES μεταξύ τους [185]. Για το λόγο αυτό τα μόρια του διαλύτη είναι δυνατό να εισέλθουν στο πλέγμα με αντίστοιχη επίπτωση στη μέτρηση του ζ-δυναμικού και στην αναμενόμενη δράση της τροποποίησης.

### ***9.3.2.3 Δυναμική Σκέδαση Φωτός – Υπολογισμός Ηλεκτροφορητικής Κινητικότητας και ζ-δυναμικού***

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία πολύ μικρή ποσότητα τροποποιημένων νανοδοχείων διασπάρθηκε σε απόλυτη αιθανόλη και ακολούθησε μέτρηση του ζ-δυναμικού τους.

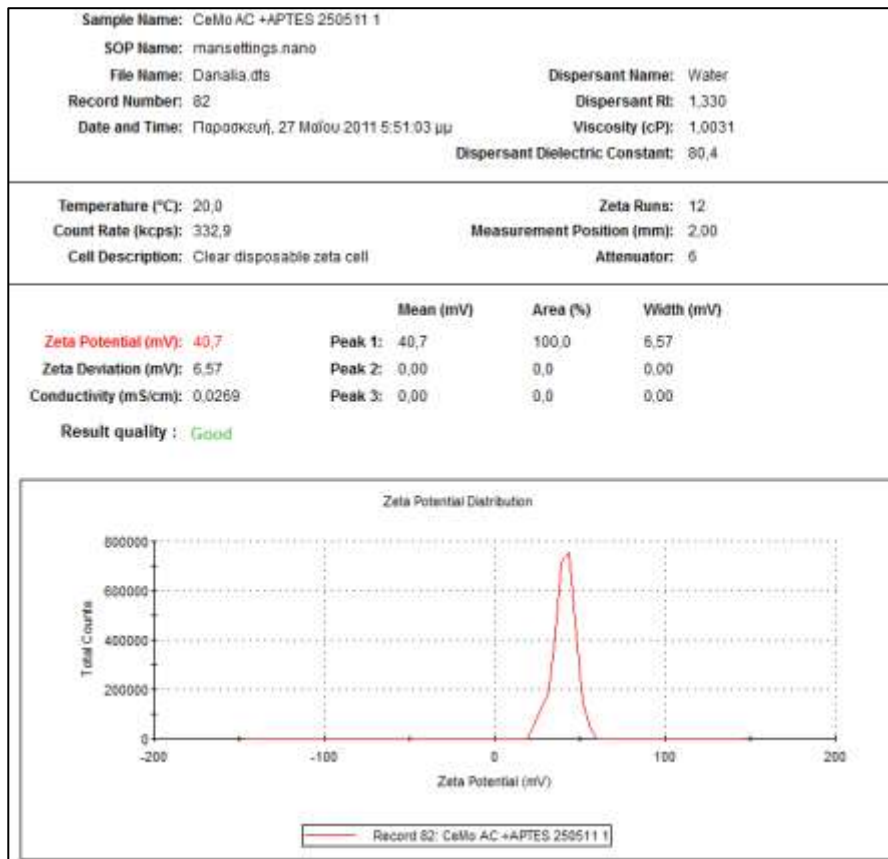
Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση το αποτέλεσμα που περιμένουμε είναι θετική τιμή του ζ-δυναμικού και αν ισχύει  $\zeta \geq 30$  mV τότε η τροποποίηση είναι επιτυχημένη και το αποτέλεσμά της είναι ένα κολλοειδές διάλυμα με μεγαλύτερη σταθερότητα από το αρχικό. Παρατίθεται το αρχείο όπως λήφθηκε μετά το πέρας της μέτρησης.



Εικόνα 68. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε απόλυτη αιθανόλη.

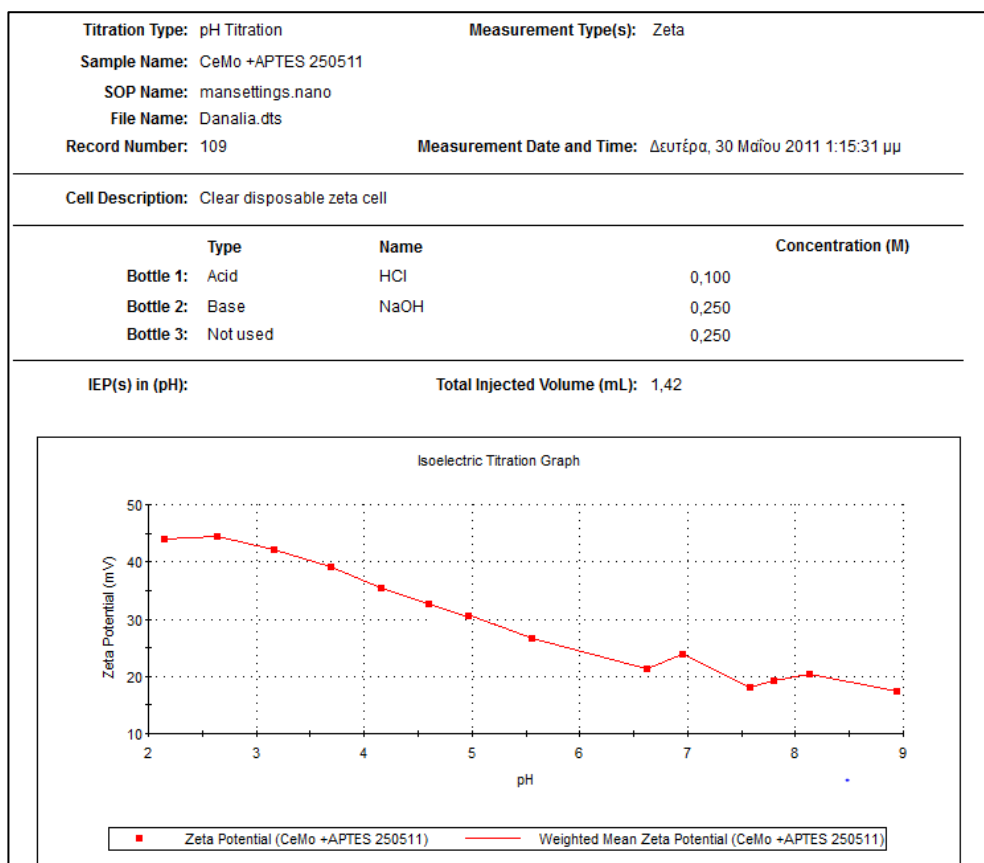
Βλέπουμε ότι σε αντίθεση με το πρώτο πείραμα που έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το αποτέλεσμα της τροποποίησης με μόνη διαφοροποίηση στην θερμοκρασία που εφαρμόζεται στο δείγμα πριν τη προσθήκη του APTES στη διασπορά νανοδοχείων σε απόλυτη αιθανόλη αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης, είναι πολύ θετικό. Αν και η παραπάνω μέτρηση που λάβαμε είναι από τις βέλτιστες, οι επαναληπτικές μετρήσεις του έδωσαν τις εξής τιμές: 32.3, 31.1, 34.4, 48, 49.1, 51.8, 50.6, 47.3mV. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν μόνο η αλλαγή στο εύρος των τιμών του ζ-δυναμικού, ιδιαίτερα στις μετρήσεις που έδωσαν πολύ υψηλές τιμές, π.χ. 50.6, 51.8 mV.

Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έγινε μέτρηση του ζ-δυναμικού του δείγματος σε υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια η μελέτη της επίδρασης του pH σε αυτό.



Εικόνα 69. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε υπερκάθαρο νερό.

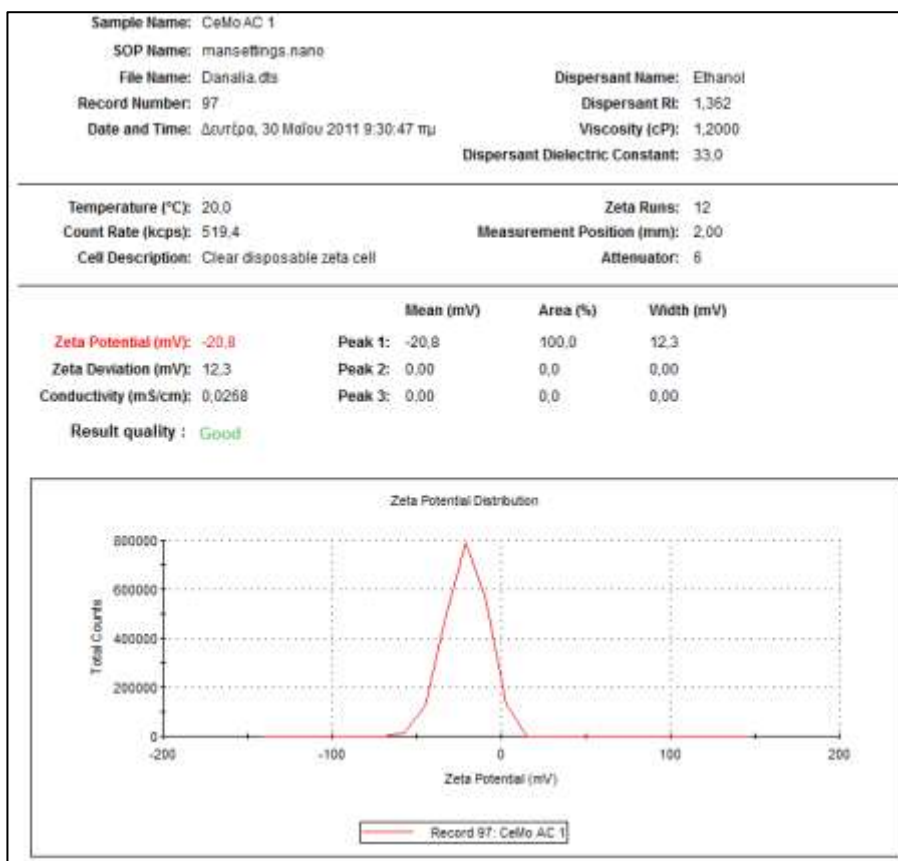
Παρατηρούμε ότι το ζ-δυναμικό των τροποποιημένων νανοδοχείων ενισχύεται στο νερό. Ακολουθούν τα αποτελέσματα από την τιτλοδότηση του διαλύματος.



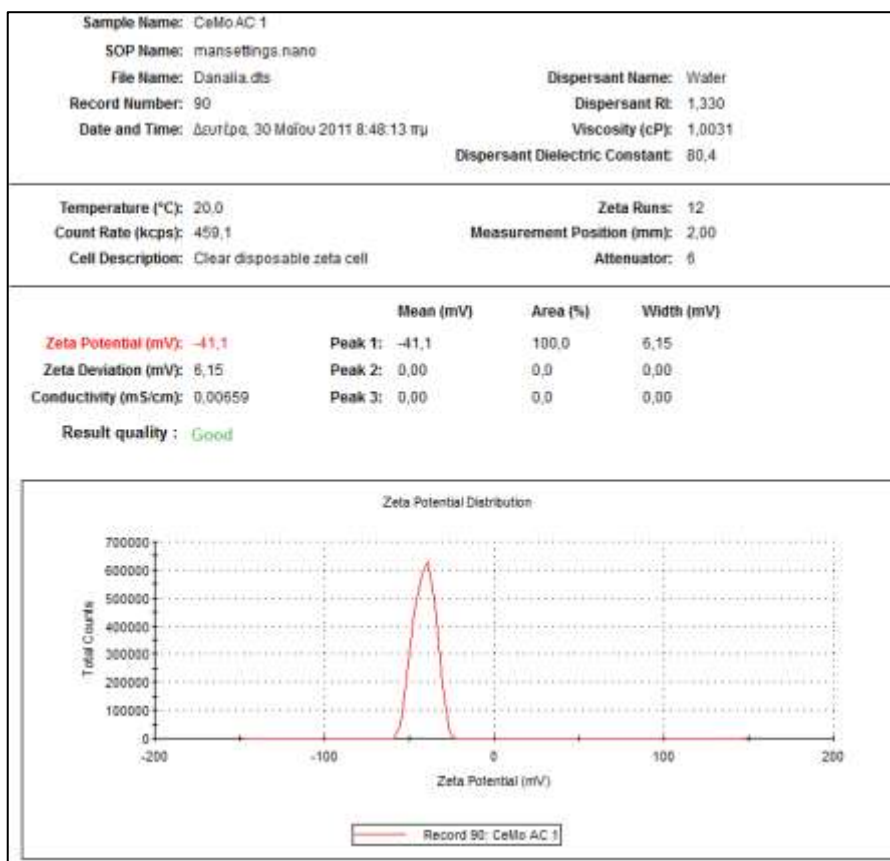
Εικόνα 70. Τιτλοδότηση του διαλύματος των τροποποιημένων σε θερμοκρασία 50° C νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Γενικά, η εξέλιξη των τιμών του ζ-δυναμικού καθώς μειώνεται το pH είναι από λιγότερο προς πολύ θετικές τιμές, δηλαδή ενισχύεται. Πρέπει να σημειώσουμε ότι σε αυτή την περίπτωση, παρόλο που η μέτρηση έγινε σε μεγάλο εύρος τιμών του pH, δεν βρέθηκε ισοηλεκτρικό σημείο.

Τελευταία, παραθέτουμε τη μέτρηση του ζ-δυναμικού των μη τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε αιθανόλη και νερό, αντίστοιχα, η οποία είναι απαραίτητη για την σύγκριση των αρχικών με τα τροποποιημένα νανοδοχεία και την εξαγωγή ενός ασφαλούς συμπεράσματος για την επιτυχία ή όχι της τροποποίησης.



Εικόνα 71. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των μη τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε απόλυτη αιθανόλη.



Εικόνα 72. Μέτρηση του ζ-δυναμικού των μη τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε υπερκάθαρο νερό.

Όπως ήταν αναμενόμενο, το ζ-δυναμικό των μη τροποποιημένων νανοδοχείων κυμαίνεται σε αρνητικές τιμές. Αυτό οφείλεται στη διάσπαση των επιφανειακών υδροξυλίων, στη δημιουργία δηλαδή δεσμού  $\text{Ce-O}^-$  και στην απελευθέρωση στο διάλυμα  $\text{H}^+$  ( $-\text{Ce-OH} \rightarrow -\text{Ce-O}^- + \text{H}^+$ ). Επίσης, όπως αναλύθηκε και για την πρώτη περίπτωση, λόγω της διαφορετικής φύσης των δύο διαλυτών το ζ-δυναμικό ενισχύεται στην περίπτωση του νερού.



Συνοψίζοντας, θα λέγαμε ότι τα αποτελέσματα των 2 διαφορετικών πειραματικών διαδικασιών ήταν εντελώς διαφορετικά όσον αφορά στη μέτρηση του ζ-δυναμικού των 2 τροποποιημένων δειγμάτων. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία στην οποία εκτελείται η αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας των νανοδοχείων και του σιλανίου έχει καθοριστική επίδραση στην ποιότητά του δημιουργούμενου στρώματος του σιλανίου και τη σύνδεσή του με αυτή. Άλλωστε, έχουν αναφερθεί μελέτες που δηλώνουν την σπουδαιότητα της επίδρασης της θερμοκρασίας όσον αφορά στον τρόπο που αυτή εφαρμόζεται, σε ποιο στάδιο εφαρμόζεται και ποια θερμοκρασία ακριβώς χρησιμοποιείται. Με γνώμονα τη σύγκριση των ποσοστών Si και C στην ανάλυση EDAX, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το υψηλότερο ποσοστό του Si και το αρκετά χαμηλότερο του C κατά την εξέταση του (B) δείγματος οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία διεξάχθηκε το πείραμα.

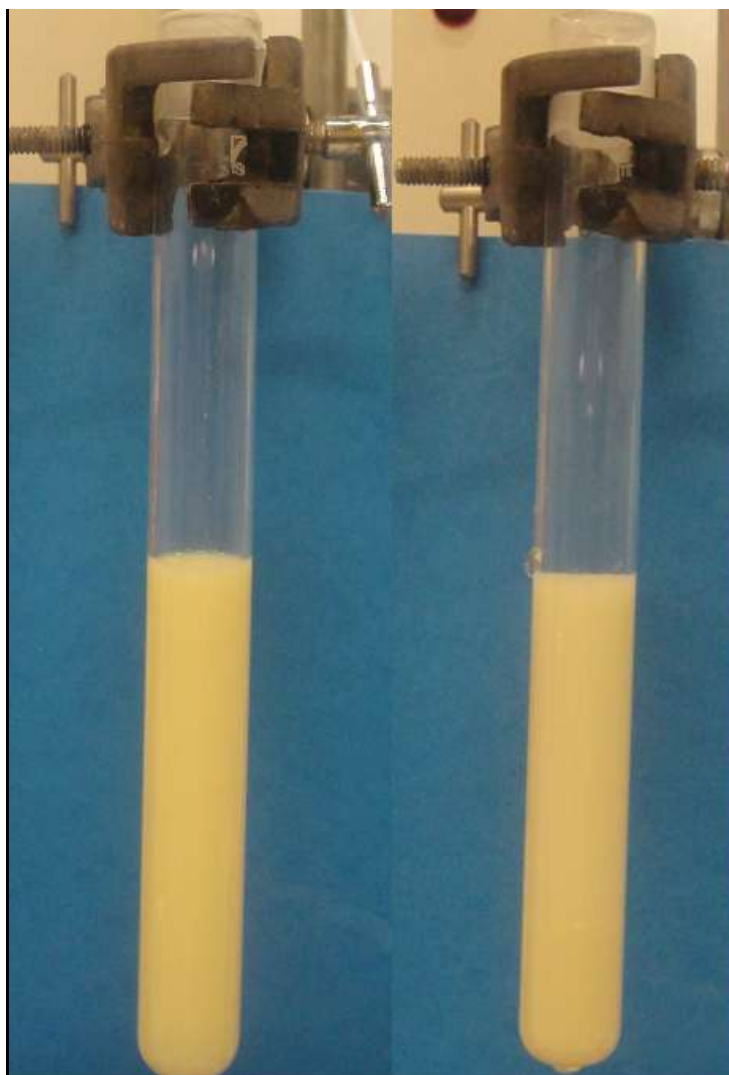
Η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει την κίνηση Brown των μορίων νερού που υπάρχουν στο διάλυμα, με συνέπεια την ευκολότερη κίνηση και υδρόλυση των αιθόξυ-ομάδων ( $-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}$ ) και τη δημιουργία δεσμών Si-O-M (όπου M: Ce ή Mo) με την επιφάνεια των νανοδοχείων. Κατά συνέπεια, οι λιγότερες αιθοξυ-ομάδες επιτρέπουν στις αλυσίδες του APTES να είναι πιο κοντά η μία στην άλλη με μεγαλύτερη πυκνότητα, δημιουργώντας έτσι ομοιοπολικούς δεσμούς Si-O-Si μεταξύ «γειτονικών» μορίων APTES. Συνεπώς, με την επίδραση της υψηλότερης θερμοκρασίας δημιουργείται ένα περισσότερο οργανωμένο, διατεταγμένο και πυκνό στρώμα αποτελούμενο από μόρια APTES στην επιφάνεια των νανοδοχείων. Σε αντίθεση, κατά την τροποποίηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παραμένουν περισσότερες αιθόξυ-ομάδες που δεν έχουν υδρολυθεί (όπως φάνηκε και στη σύγκριση των δύο φασμάτων της υπέρυθρης φασματοσκοπίας), γι' αυτό και παρατηρείται υψηλότερο ποσοστό άνθρακα στο δείγμα αυτό. Οι ομάδες αυτές, αποτελούν ελάττωμα στο στρώμα που δημιουργείται μετά την τροποποίηση, επιτρέποντας στα μόρια του διαλύτη να εισέλθουν στο πλέγμα καταλύοντας τη διάταξή του και απομακρύνοντας, τελικά, τις αλυσίδες APTES από την επιφάνεια των νανοδοχείων. Αυτός είναι και ο λόγος που κατά τη μέτρηση του ζ-δυναμικού στο δείγμα που τροποποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος λαμβάνουμε αρνητικές τιμές.

Στο δεύτερο δείγμα, τα μόρια του διαλύτη παρεμποδίζονται χωρικά και δεν εισέρχονται στο πλέγμα που έχουν δημιουργήσει τα μόρια APTES. Δεν έχουμε λύση των

δεσμών Si-O-Si διότι το πλέγμα που έχει σχηματιστεί είναι πυκνότερο λόγω του οριζόντιου πολυμερισμού μεταξύ των μορίων APTES [170,179-181]. Στο φαινόμενο αυτό οφείλεται η εντονότερη πρωτονίωση των τερματικών αμινομάδων, η δημιουργία ενός θετικού επιφανειακού φορτίου και έτσι η βελτίωση της διασποράς των νανοδοχείων σε έναν οργανικό διαλύτη όπως η αιθανόλη.

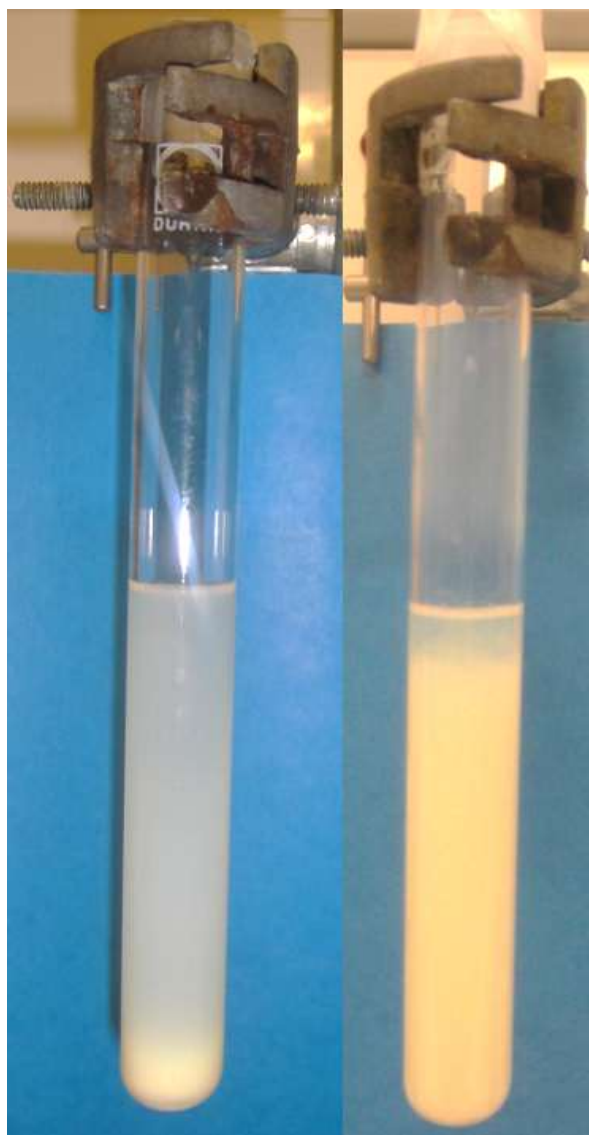
Τέλος, λήφθηκαν φωτογραφίες των διασπορών τροποποιημένων (σε θερμοκρασία 50°C) και μη νανοδοχείων σε αιθανόλη και ακετόνη. Χρησιμοποιήθηκαν περιεκτικότητες 0,1 g νανοδοχείων σε 10ml διαλύτη. Δυστυχώς, δεν ήταν δυνατή η μελέτη του ζ-δυναμικού στην περίπτωση της ακετόνης, λόγω έλλειψης της κατάλληλης κυψελίδας, συμβατικής σε τέτοιου είδους οργανικούς διαλύτες. Αμέσως μετά τη διασπορά των νανοδοχείων με τη βοήθεια υπερηχητή, λήφθηκαν φωτογραφίες ( $t=0$ ) και στη συνέχεια τα διαλύματα αφήθηκαν σε ηρεμία. Οι επόμενες φωτογραφίες λήφθηκαν μετά την πάροδο 3 ημερών ( $t=72$  ώρες).

1<sup>A</sup>) Αιθανόλη,  $t=0$



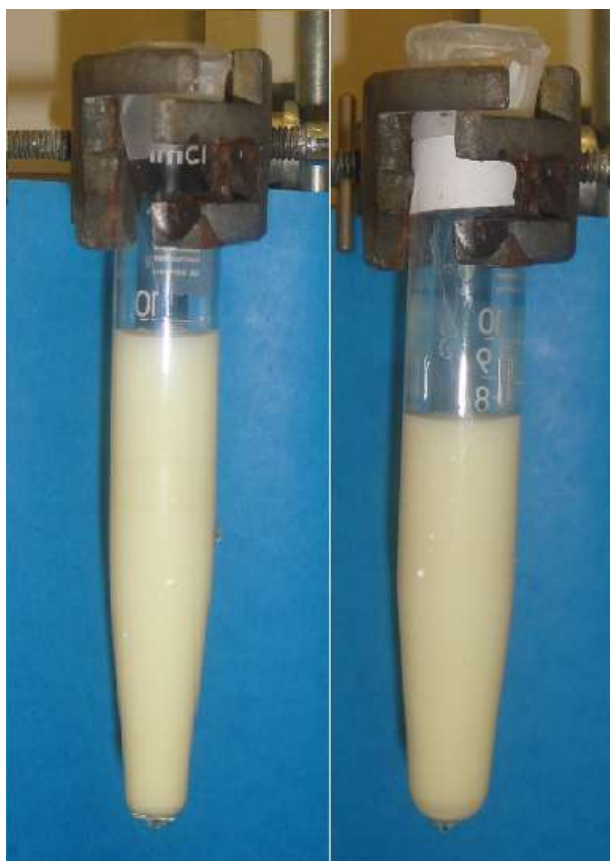
Εικόνα 73. Αιώρημα μη τροποποιημένων και τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δολομίου-μολυβδαινίου σε χρόνο  $t=0$ .

1<sup>B</sup>) Αιθανόλη,  $t=72$  ώρες



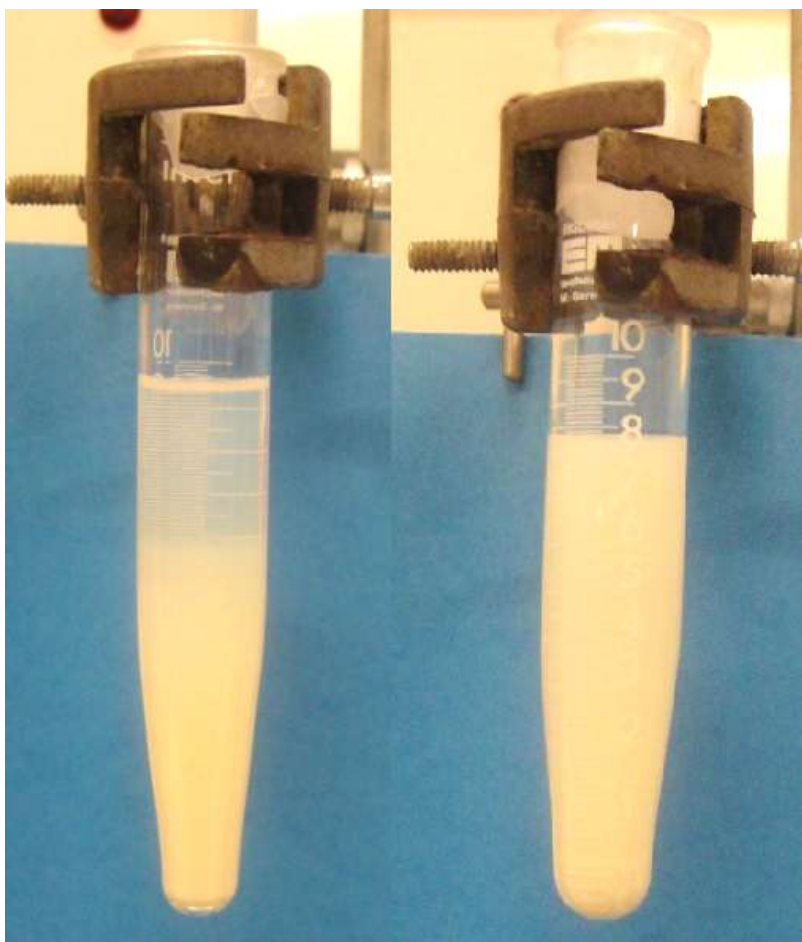
Εικόνα 74. Αιώρημα μη τροποποιημένων και τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε χρόνο  $t=72$  ώρες.

2<sup>A</sup>) Ακετόνη, t=0



Εικόνα 75. Αιώρημα μη τροποποιημένων και τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε χρόνο t=0.

2<sup>B</sup>) Ακετόνη, t=72 ώρες



Εικόνα 76. Αιώρημα μη τροποποιημένων και τροποποιημένων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου σε χρόνο t=72 ώρες.

# Συμπεράσματα

---

Κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν νανοδοχεία διοξειδίου του τιτανίου και οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου. Συνοπτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

Μέσω πολυμερισμού αιωρήματος παρασκευάστηκαν θετικά φορτισμένες σφαίρες πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκαν ως πυρήνας στη δημιουργία νανοσφαιρών διοξειδίου του τιτανίου. Επίσης, μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος συντέθηκαν αρνητικά φορτισμένες σφαίρες πολυστυρενίου οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως πυρήνες στη δημιουργία νανοσφαιρών οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού οι νανοσφαίρες καθαρίστηκαν από τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στον πολυμερισμό. Μετά την επικάλυψη των νανοσφαιρών πολυστυρενίου μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης με τη μέθοδο sol-gel δημιουργήθηκαν νανοσφαιρών διοξειδίου του τιτανίου και οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου.

Στις νανόσφαιρες διοξειδίου του τιτανίου έγιναν προσπάθειες απομάκρυνσης του πολυμερικού πυρήνα μέσω κατάλληλων διαλυτών με ανεπιθύμητα αποτελέσματα στη μορφολογία των σφαιρών. Καθώς στόχος μας ήταν η δημιουργία σφαιρών που έχει διατηρηθεί ανέπαφη η σφαιρική τους δομή, οι προσπάθειες αυτές εγκαταλείφθηκαν και καταλήξαμε στην απομάκρυνση των πυρήνων μέσω θερμικής επεξεργασίας. Μετά από αλληπάλληλα πειράματα όπου υπήρχαν διαφοροποιήσεις και στη συνθετική πορεία αλλά και στη θερμοκρασία που εφαρμοζόταν κατά τη θερμική αυτή επεξεργασία, τελικά νανοδοχεία διοξειδίου του τιτανίου (κρυσταλλική δομής ανατάση) προέκυψαν στους 480° C με ρυθμό θέρμανσης 0,5° C ανά λεπτό. Λόγω της μείωσης των επιφανειακών υδροξυλίων, έγινε προσπάθεια επανεμφάνισής τους μέσω της επεξεργασίας του δείγματος με κάποιο οξύ ή βάση σε διάφορες τιμές pH και πάλι όμως με δυσάρεστα αποτελέσματα στη σφαιρική δομή των νανοδοχείων. Λόγω έλλειψης χρόνου δεν ακολούθησε η επιφανειακή τροποποίηση των νανοδοχείων αυτών.

Τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου προέκυψαν επίσης μέσω θερμικής επεξεργασίας στους 500° C με ρυθμό θέρμανσης 10° C ανά λεπτό.

Ακολούθησε η τροποποίηση αυτών με το APTES (αμινοπροπυλτριαιθοξυ σιλάνιο) με σκοπό οι επιφανειακές υδροξυλομάδες να αντικατασταθούν με τις αμινομάδες του σιλανίου, έτσι ώστε να έχουμε καλύτερη διασπορά των σφαιρών σε οργανικούς διαλύτες. Η τροποποίηση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 50° C.

Όλα τα δείγματα σε όλα τις περιπτώσεις μελετήθηκαν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων όσον αφορά στο μέγεθος αλλά και στη μορφολογία των νανοσφαιρών.

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μας έδωσε πληροφορίες για τη δομή των νανοσφαιρών σε κάθε στάδιο. Μελετήθηκαν οι δονήσεις των δεσμών και έγινε επιβεβαίωση των φάσεων σε κάθε στάδιο του πειράματος. Στο πρώτο δείγμα είδαμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυστυρενίου ενώ στο επόμενο δείγμα παρατηρήθηκαν επιπλέον κορυφές από αυτές του πολυστυρενίου κάτι που αποδεικνυε ότι η επικάλυψη ήταν επιτυχής. Στο τρίτο δείγμα φάνηκαν τελικά μόνο κορυφές οι οποίες οφείλονταν στους δεσμούς του τιτανίου στη μία περίπτωση και του δημητρίου και μολυβδαινίου στη δεύτερη. Αυτό επιβεβαίωσε ότι απορρίφθηκε ο πυρήνας πολυστυρενίου και ότι επετεύχθη το ανόργανο κέλυφος χωρίς πυρήνα. Κατά τη μελέτη του τέταρτου δείγματος επιβεβαιώθηκε η επιτυχία της τροποποίησης των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου, καθώς παρατηρήθηκαν επιπλέον κορυφές από αυτές του τρίτου δείγματος, οι οποίες αντιστοιχούσαν στους δεσμούς του αντιδραστηρίου APTES.

Η μελέτη μέσω περίθλασης ακτίνων X μας έδωσαν πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή των δύο δειγμάτων. Τα φάσματα που προέκυψαν για τα δύο φάσματα ταυτοποιήθηκαν με τις δομές του ανατάση στην περίπτωση των νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου και με τη δομή οξειδίου δημητρίου και οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου.

Μετά την τροποποίηση των δειγμάτων, παρασκευάστηκαν οι διασπορές τους σε αιθανόλη και νερό για τη μελέτη του ζ-δυναμικού. Τελικά, μόνο στο δείγμα όπου η τροποποίηση έγινε στους 50° C είχαμε την επιτυχή της δράση δηλαδή τη δημιουργία ενός ανόργανου δικτύου που παρεμποδίζει την εισχώρηση μορίων του διαλύτη σε αυτό. Έτσι διατηρείται ένα ισχυρό θετικό φορτίο στην επιφάνεια των νανοσφαιρών με αποτέλεσμα την καλή τους διασπορά. Αυτό οφείλεται στην εφαρμογή της θερμοκρασίας, καθώς αυτή επιτρέπει την ταχύτερη κίνηση Brown των μορίων του



νερού κατά την τροποποίηση και την ευκολότερη κίνηση και υδρόλυση περισσότερων αιθόξυ ομάδων του APTES. Στην περίπτωση αυτή έχουμε όχι μόνο τη σύνδεση μορίων APTES με την επιφάνεια των νανοδοχείων αλλά και τη σύνδεση γειτονικών μορίων APTES με δεσμούς Si-O-Si (οριζόντιος πολυμερισμός) [176, 185-187].

# Αναφορές

---

1. U. Brautigam, H. Burger, W. Vogel, Some aspects for property tailoring of sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  thin films, *J. Non-Cryst. Solids*, 110, (1989), 163.
2. M. Pilz, H. Romich, Sol-Gel derived coating for outdoor bronze conservation, 8<sup>th</sup> Intern. Workshop on Glasses and ceramics from gels, Faro, Portugal, (September 1995), 18.
3. S. Kohjiya, K. Ochiai, S. Yamashita, Preparation of inorganic-organic hybrid gels by sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 119, (1990), 132.
4. S.E. Friberg, H.F. Helbig, A poly(methyl-methacrylate)/silica combination material, *J. Mater. Science Letters*, 11, (1992), 1373.
5. A. Matsuda, T. Tsuno, Weathering resistance of glass plates coated with sol-gel derived 9TiO<sub>2</sub>-91SiO<sub>2</sub> films, *J. Mater. Science Letters*, 8, (1989), 902.
6. Ebelmen, *Annalas de Chimie et de Physique*, Ser. 3, Bd 57, (1846), 319.
7. W. Geffcken, and E. Berger, Deutsches Reichspatent 736411, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., (May 6, 1939).
8. H. Dislich, and P. Hinz, *J. Non Cryst. Solids*, 48, (1982), 11.
9. Εκπαιδευτική Ελληνική Εγκυκλοπαίδεια, τόμος 14, Μαθηματικά Φυσική Χημεία, Εκδοτική Αθηνών, (1991), 402.
10. D.C. Bradley, R.C. Mehrotta and D.P. Gauer, *Metal Alkoxides*, Academic Press (1978).
11. M. Yamane, S. Inoue and K. Nakazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, (1982), 153.
12. J.D. Machenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 48, (1982), 1.
13. P.F. Janes, Glass ceramics, new composition and uses, *J. Non-Cryst. Solids* 181, (1985), 1.
14. J.M. Zeigler, F.W. Gordan, J.E. Mark, Silicon-based polymer science, silicon containing polymers, A.C.S. Symposium Series 224, Washington D.C., (1990).

15. K. Kamiya, and S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, 15, (1980), 2937.
16. C. Shen, L. L. Shaw, *J Sol-Gel Sci Technol*, 53, 571-577, (2010)
17. L. L. Shaw, C. Shen, E. L. Thomas, *J Sol-Gel Sci Technol*, 53, 1–11, (2010)
18. E.M. Rabinovich, *J. Mat. Sci.*, 20, (1985), 4259.
19. M.F. Bechtold, W. Mahler & R.A. Schunn, *J. Polymer Sci., Chem. Ed.*, 18, (1980), 2823.
20. V. Gottardi, M. Guglieimi, A. Bertoluzza, C. Fangano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst.Solids*, 63, (1984), 71.
21. J.C. Debsikdar, *Advanced Ceramic Materials*, 1 [1], (1986), 93.
22. A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Sec.Edition, Chapman and Hall, (1990), 62.
23. L.C. Klein and E.J. Garvey, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* Eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich, J. Wiley, (1984).
24. J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, (1982), όλεςοιαναφορέςστιςσελ.27-42.
25. R.K. Iller, *The Chemistry of Silica*, J. Wiley, New York, (1979).
26. M.A. Aegerter, M. Jafelici, D.F. Souza and E.D. Zanotto, *Sol-Gel Science and Technology*, Proceedings of the Winter School on Glasses and Ceramics from Gels, São Carlos (SP), Brazil, World Scientific, (14-19 August, 1989).
27. Lisa C. Klein, *Sol-Gel Technology for thin films, fibers, preforms, electronic, and specialty shapes*, Noyes Publications, (1988).
28. C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processisng*, Academic Press, (1990), καθώςκαιόλεςοιαναφορέςστιςσελ. 871-880.
29. M.Mennig, H. Krug, C. Fink-Straube, P.W. Oliveira, H. Schmidt, *SPIE, Sol-Gel Optics II*, 1758, (1992), 387.

30. L. Hou, B. Hoffmann, M. Menning, H. Schmidt, *J. Sol-Gel Tech.*, 2, (1994), 635.
31. D. Levy, S. Einhorn, D. Avnir, *J Non-Cryst Solids*, (1989), 113.
32. M. Ueda, *J. Non-Cryst Solids*, (1993), 163.
33. M. Nogami, T. Sugiura, *Mat. Sci. Lett.*, (1993), 12.
34. E. Hadjoudis, *Photochromic and Thermochromic Anils*, H. Durz and H. Buas-Laurent (eds), *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, (1990).
35. E. Hadjoudis, *Molecular Engineering*, 5, (1995), 301.
36. I. Moustakali-Mavridis, E Hadjoudis and A. Mavridis, *Acta Cryst.*, B 34, (1978), 3709.
37. E. Hadjoudis, I.Mavridis, T.Dziembowska, Z.Rozwadowski and R. Anulewicz, *Molecular Engineering*, 8, (1999), 97.
38. V. de Zea Bermudez, L.D. Carlos, and L. Alcácer, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 569.
39. J. Livage, *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, NATO ASI series E, no. 141, ed. R.M. Laine, Martinus Nijhoff, Dordrecht, (1988), 250.
40. J. Livage, *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., (1986), 717.
41. J. Livage and Lemerle, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 12, (1982), 103.
42. J. Livage, *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, Elsevier, New York, (1984), 125.
43. S.G. Shyu, T.J. Smith, S. Baskaran, and R.C. Buchaman, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C.J. Brinker, D. E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., (1988), 767.
44. M.F. Gruninger, J.B. Wachtman, Jr., and R.A. Haber, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 54 (1986), 823.

45. B.D. Fabes, W.F. Doyle, B.J.J. Zelinski, L.A. Silverman, and D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, (1986), 349.
46. F. Orgaz and F. Capel, *Riv. Stn. Sper. Vetro*, 16, (1986), 147.
47. L.H. Smiley, *Mech. Eng.*, 27, (Feb. 1986).
48. P.C. Souers, R.T. Tsugawa, and R.R. Stone, *Fabrication of the Glass Microballoon Laser Target*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-51609, (1974).
49. R.T. Paine, J.F. Janik, and C. Narula, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., (1988), 461.
50. L.V. Interrante, C. L. Czekaj, J.L.J. Hackney, G.A. Sigel, P.J. Schields, and G.A. Slack, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds, C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., (1988), 465.
51. M. Yamane, J.B. Caldwell, and D.T. Moore, *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds, C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mat. Res. Soc.*, Pittsburgh, Pa., (1988), 765.
52. C.J. Brinker and D.M. Haaland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, (1983), 754.
53. F. Mahloojchi, F.R. Sale, N.J. Shah, and J.W. Ross, *Br. Ceramic. Proc.*, 40, (1988), 1.
54. M.J. Clima, R. Chiu, and W.E. Rhine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 9, (1988), 241.
55. S. Sakka, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, ed. L.C. Klein, Noyers, Park Ridge, N.J., (1988), 140.
56. H. G. Sowman, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, ed. L.C. Klein, Noyers, Park Ridge, N.J., (1988), 162.
57. W.C. LaCourse, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, ed. L.C. Klein, Noyers, Park Ridge, N.J., (1988), 184.
58. *Principles of polymerization*, ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, 298, 350.
59. Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.*, (1948), 16, 592.

60. Fitch, R. M. *Polymer Colloids*, Plenum, NY 1971
61. D.A. Antelmi, O. Spalla, *Langmuir* 15 (1999) 7478
62. E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schaertl, H. Silesco, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 3743
63. F. Caruso, *Adv. Mater.* 13 (2001) 11
64. M. Ohmori, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 160 (1993) 288
65. D. V. Goia, E. Matijevic, *New J. Chem.* (1998) 1203
66. F. Caruso, R.A. Caruso, H. Mohwald, *Science* 282 (1998) 1111
67. I.A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Danilidis, D. Bouzarelou, G. Kordas, *J. Phys. Chem. Sol.* 69 (2008) 214–221
68. X. Cheng, M. Chen, L. Wu, G. Gu, *Langmuir* 2006, 22, 3858-3863
69. Z. Deng, M. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, *Langmuir* 2006, 22, 6403-6407
70. C.X. Song, D.B. Wang, G.H. Gu, Y.S. Lin, J.G. Yang, L. Chen, X. Fu, Z.S. Hu, *J. Colloid Interface Sci.* 272 (2004) 340
71. J.H. Park, C.O. Shin, S.K. Moon, S.G. Oh, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 107
72. P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 271 (1996) 1267
73. T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Chem. Phys. Lett.* 374 (2003) 170
74. G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707
75. Y.F. Lu, H.Y. Fan, A. Stump, T.L. Ward, T. Reiker, C.J. Brinker, *Nature* 398
76. M. Sato, *8th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (ICLASS)* (2000) 400
77. G. Demirel, M. Cü akmak, T. Cü aykara, Sü . Ellialtıog˘lu, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 15020-15025

78. U. Jeong, X. W. Teng, Y. Wang, H. Yang and Y. N. Xia, *Adv. Mater.*, **19**, 33 (2007).
79. E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet and J. M. Devoisselle, *Nanomedicine*, **1**, 157 (2006).
80. S. Peng, C. Wang, J. Xie and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10676 (2006).
81. U. Wiedwald, K. Fauth, M. Hessler, H. G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Giersig, G. Schutz, P. Ziemann and M. Farle, *Chem Phys Chem*, **6**, 2522 (2005).
82. 11. C. C. You, A. Chomposor and V. M. Rotello, *Nano Today*, **2**, 34 (2007).
83. J. P. Ge, T. Huynh, Y. P. Hu and Y. D. Yin, *Nano Lett.*, **8**, 931 (2008).
84. J. P. Ge, Y. X. Hu, T. R. Zhang and Y. D. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8974 (2007).
85. J. Lee, J. C. Park and H. Song, *Adv. Mater.*, **20**, 1523 (2008).
86. J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 9999, NA (2008).
87. K. Woo and J. W. Hong, *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 4137 (2005).
88. R. Shen, P. H. C. Camargo, Y. Xia and H. Yang, *Langmuir*, **24**, 11189 (2008).
89. L. M. LizMarzan, M. Giersig and P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, 4329 (1996).
90. A. M. De Campos, A. Sanchez, R. Gref, P. Calvo and M. J. Alonso, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **20**, 73 (2003).
91. Z. W. Deng, M. Chen and L. M. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11692 (2007).
92. J. F. Ding and J. S. Jiang, *J. Inorg. Mater.*, **22**, 859 (2007).
93. Y. Wang, X. W. Teng, J. S. Wang and H. Yang, *Nano Lett.*, **3**, 789 (2003).

94. J. Kim, J. E. Lee, S. H. Lee, J. H. Yu, J. H. Lee, T. G. Park and T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 20, 478 (2008).
95. F. Caruso, *Adv. Mater.*, 13, 11 (2001).
96. F. Caruso, *Chem.-Eur. J.*, 6, 413 (2000).
97. F. Caruso, E. Donath and H. Mohwald, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2011 (1998).
98. G. A. Diaz-Quijada and D. D. M. Wayner, *Langmuir*, 20, 9607 (2004).
99. K. P. Lee, A. I. Gopalan, P. Santhosh, K. M. Manesh, J. H. Kim and K. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 6, 1575 (2006).
100. L. Bin, L. Jun and J. H. Li, *Chin. J. Chem. Phys.*, 20, 495 (2007).
101. T. Y. Liu, L. Y. Huang, S. H. Hu, M. C. Yang and S. Y. Chen, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 3, 353 (2007).
102. M. Aslam, L. Fu, S. Li and V. P. Dravid, *J. Colloid Interface Sci.*, 290, 444 (2005).
103. J. E. Fuller, G. T. Zugates, L. S. Ferreira, H. S. Ow, N. N. Nguyen, U. B. Wiesner and R. S. Langer, *Biomaterials*, 29, 1526 (2008).
104. T. I. Armstrong, M. C. Davies and L. Illum, *J. Drug Target.*, 4, 389 (1997).
105. A. S. Ethiraj, N. Hebalkar, S. R. Sainkar, J. Urban and S. K. Kulkarni, *Surf. Eng.*, 20, 367 (2004).
106. J. H. Gao, W. Zhang, P. B. Huang, B. Zhang, X. X. Zhang and B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3710 (2008).
107. D. X. Li, Q. He, H. F. Zhu, C. Tao and J. B. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 3089 (2007).
108. D. E. Bergbreiter, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 38, 2870 (1999).
109. H. Ai, S. A. Jones and Y. M. Lvov, *Cell Biochem. Biophys.*, 39, 23 (2003).
110. F. Caruso, M. Spasova, V. Saigueirino-Maceira and L. M. Liz-Marzan, *Adv.*



Mater., 13, 1090 (2001).

111. Y. Wang, J. F. Wong, X. W. Teng, X. Z. Lin and H. Yang, Nano Lett., 3, 1555 (2003).

112. F. Caruso and H. Mohwald, Langmuir, 15, 8276 (1999).

113. T. Cassagneau and F. Caruso, J. Am. Chem. Soc., 124, 8172 (2002).

114. D. I. Gittins and F. Caruso, Adv. Mater., 12, 1947 (2000).

115. Y. J. Wang, V. Bansal, A. N. Zelikin and F. Caruso, Nano Lett., 8, 1741 (2008).

116. G. Decher, Science, 277, 1232 (1997).

117. Y. Wang, A. S. Angelatos and F. Caruso, Chem. Mat., 20, 848 (2008).

118. C. Flesch, C. Delaite, P. Dumas, E. Bourgeat-Lami and E. Duguet, J. Polym. Sci. Pol. Chem., 42, 6011 (2004).

119. A. Aumelas, A. Serrero, A. Durand, E. Dellacherie and M. Leonard, Colloid Surf. B-Biointerfaces, 59, 74 (2007).

120. E. J. Tang, G. X. Cheng, X. L. Ma, X. S. Pang and Q. Zhao, Appl. Surf. Sci., 252, 5227 (2006).

121. T. Tsuruoka, K. Akamatsu and H. Nawafune, Langmuir, 20, 11169 (2004).

122. I. J. Bruce and T. Sen, Langmuir, 21, 7029 (2005).

123. R. De Palma, S. Peeters, M. J. Van Bael, H. Van den Rul, K. Bonroy, W. Laureyn, J. Mullens, G. Borghs and G. Maes, Chem. Mat., 19, 1821 (2007).

124. H. Iida, T. Nakanishi and T. Osaka, Electrochim. Acta, 51, 855 (2005).

125. S. Park and M. J. Weaver, J. Phys. Chem. B, 106, 8667 (2002).

126. D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang and M. Muhammed, Chem. Mat., 15, 1617 (2003).

127. M. Mikhaylova, D. K. Kim, C. C. Berry, A. Zagorodni, M. Toprak, A. S. G. Curtis and M. Muhammed, *Chem. Mat.*, 16, 2344 (2004).
128. M. Marini, B. Pourabbas, F. Pilati and P. Fabbri, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 317, 473 (2008).
129. E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato and N. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 563 (2007).
130. J. Dai, L. Guo, Y. Jiang, Q. Y. Zhu, R. A. Gu, D. X. Jia and W. J. Guo, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, D. Jiang, Y. Xu, B. Hou, D. Wu and Y. H. Sun, *J. Solid State Chem.*, 180, 1787 (2007). 5, 474 (2005)
131. M. A. White, J. A. Johnson, J. T. Koberstein and N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11356 (2006).
132. L. Chen, J. Zhu, Q. Li, S. Chen and Y. R. Wang, *Eur. Polym. J.*, 43, 4593 (2007).
133. E. Dzunuzovic, M. Marinovic-Cincovic, K. Jeremic, J. Vukovic and J. Nedeljkovic, *Polym. Degrad. Stabil.*, 93, 77 (2008).
134. E. Dzunuzovic, K. Jeremic and J. M. Nedeljkovic, *Eur. Polym. J.*, 43, 3719 (2007).
135. J. W. Hotchkiss, A. B. Lowe and S. G. Boyes, *Chem. Mat.*, 19, 6 (2007).
136. S. S. Davis, L. Illum and S. Stolnik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1, 660 (1996).
137. C. Flesch, Y. Unterfinger, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, C. Delaite and P. Dumas, *Macromol. Rapid. Comm.*, 26, 1494 (2005).
138. S. S. Davis, L. Illum and S. Stolnik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1, 660 (1996).
139. C. X. Zhang, S. O'Brien and L. Balogh, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10316 (2002).
140. R. Matmour and Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1350 (2008).
141. V. Salgueirino-Maceira and M. A. Correa-Duarte, *Adv. Mater.*, 19, 4131 (2007).

142. V. Salgueirino-Maceira, F. Caruso and L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B*, 107, 10990 (2003).
143. E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 1 (2002).
144. M. Chen, Y. N. Kim, H. M. Lee, C. Li and S. O. Cho, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8870, (2008).
145. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 26, 62 (1968).
146. S. Ramesh, E. Sominska and A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.*, 9, 61 (2002).
147. W. J. Chen, P. J. Tsai and Y. C. Chen, *Small*, 4, 485 (2008).
148. I.D. Morrison, S. Ross: *Colloidal Dispersions – Suspensions, Emulsions, and Foams* (Wiley, New York, 2002)
149. W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter: *Colloidal Dispersions* (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1989)
150. M. Takeo: *Disperse Systems* (Wiley-VCH, Weinheim, 1999)
151. P. Somasundaran, T.W. Healey, and D.W. Fuerstenau, *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 1966, 599.
152. H.R. Kruyt: *Colloidal Science Vol. I* (Elsevier, Amsterdam, 1952)
153. K.S. Birdi (Ed.): *Handbook of Surface and Colloid Science* (CRC Press, Boca Raton 1997)
154. J.A. Lewis: *Colloidal Processing of Ceramic*, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2341–2358 (2000)
155. B.V. Derjaguin, L. Landau: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, *Acta Physicochim URSS* 14, 633–652 (1941)
156. E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam 1948)

157. Zeta-Meter Inc. Brochure, USA
158. O.J. Rojas, P.M. Claesson, D. Muller, R.D. Neuman: The Effect of Salt Concentration on Adsorption of Low-Charge-Density Polyelectrolytes and Interactions between Polyelectrolyte-Coated Surfaces, *J. Colloid. Interface Sci.* 205, 77–78 (1998)
159. C. Trpea, A. L. Yarin, J. F. Foss (Eds.), *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*, 688, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007
- 160 J. Shi, *Steric Stabilization*, 2002
161. J. Hedwig Wernet, *Composite and microcomposite fabrication via depletion stabilization routes*, Department of Chemical Engineering, Case Western Reserve University, 1995.
162. D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, (μεταφρασμένη Πέμπτη έκδοση 2002), κεφάλαια 16,17 σελ.- 466-500, κεφάλαιο 21, σελ. 633-638, κεφάλαιο 12 σελ. 324-354
163. <http://mse.iastate.edu/microscopy/college.html>
164. Αθ.Π. Βαλαβανίδης, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006
165. Perkin Elmer, Technical Note, FT-IR Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance.
166. I.A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Danilidis, D. Bouzarelou, G. Kordas *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 214–221
167. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13871-13879
168. *Langmuir* 2001, 17, 3579-3585
169. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2010, 57, 1091-1098
170. *Angew. Chem.* 2003, 115, 1987-1989
171. Wiley InterScience, DOI: 10.1002/jbm.a.3048
172. Malvern Instrument Ltd. Zetasizer Nano User Manual

173. Ioannis A. Kartsonakis, George Kordas - J. Am. Ceram. Soc., 93 [1] 65–73 (2010)
174. I.A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Danilidis, D. Bouzarelou, G. Kordas, J. Phys. Chem. Sol. 69 (2008) 214–221
175. Y. Gao, L. Song, P. Jiang, L.F. Liu, X.Q. Yan, Z.P. Zhou, D.F. Liu, J.X. Wang, H.J. Yuan, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie, H.Y. Chenc, J.Q. Lic, Journal of Crystal Growth 276 (2005) 606–612 (1999) 223
176. G. Demirel, M. Cü akmak, T. Cü aykara, Sü . Ellialtiog˘lu, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 15020-15025
177. M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macedoc, M. Nakamura, H.E. Toma, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 279 (2004) 210–217
178. Scott Lewis and Lucio Piccirillo, Influence of Nanocomposite Materials for Next Generation Nano Lithography
179. Slurry particle size evolution during the polishing of optical glass," Appl. Opt. 34, 3743-3755 (1995)
180. O. Yunus Gumus, H. Ibrahim Unal, Ozlem Erol, Bekir Sari, Polymer Composites, 418-426
181. Investigation of the Formation and Structure of APTES Films on Silicon Substrates, Joonyeong Kim, PhD.
182. G. Tan, et al., Thin Solid Films (2011), doi:10.1016/j.tsf.2011.01.068
183. R.Tian, O. Seitz, M. Li, W. Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, Langmuir 2010, 26(7), 4563–4566
184. Jung A Bae, Ki-Chang Song, Jong-Ki Jeon, Young Soo Ko, Young-Kwon Park, Jin-Heong Yim, Microporous and Mesoporous Materials 123 (2009) 289–297
175. R. M. Pasternack, S.R. Amy, Y.J.Chabal, Langmuir 2008, 24, 12963-12971.

186. Z. Xu, Q. Liu, J.A.Finch, *Applied Surface Science*, 120, (1997), 269-278
187. S.K. Srivastava, R. P. Singh, S. Agrawal, S. Kumar, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol- 40 (1977) 7-15