

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ
ΜΕΣΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕ
ΕΞΑΓΩΝΙΚΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΠΟΡΩΝ**

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

ΚΥΡΙΑΚΟΥ ΜΑΡΙΑ
Χημικός

Ηράκλειο 2007

Στους αγαπημένους μου
γονείς..

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	
Κεφάλαιο 1	
1.1 Γενικά για πορώδη στερεά	3
1.2 Μη - οξειδικά πορώδη στερεά	11
Αποτελέσματα – Συζήτηση Αποτελεσμάτων	
Κεφάλαιο 2	
2.1 Σύνθεση της Πρόδρομης Ένωσης $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	20
2.2 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών	22
2.3 Ερμηνεία του Ρόλου του Αντισταθμιστικού Ιόντος του Μετάλλου	30
2.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	34
2.5 Ο Ρόλος του Είδους της Υδρόφιλης Ομάδας του Επιφανειοδραστικού μορίου	37
2.6 Επίδραση του Άλατος στην Τελική Δομή των Στερεών	39
Κεφάλαιο 3 : Μελέτη της Επίδρασης του Μήκους της Ανθρακικής Αλυσίδας του Επιφανειοδραστικού Μορίου	
3.1 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $\text{C}_n\text{Py}^+/\text{ZnSO}_4/\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ($n = 18, 20$)	46
3.2 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	49
3.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $\text{C}_n\text{Py}^+/\text{ZnCl}_2$ ή $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ($n = 18, 20$)	51
3.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	53
Κεφάλαιο 4 : Επίδραση της Συγκέντρωσης του Επιφανειοδραστικού Μορίου στο Είδος της Τελικής Δομής	55
Κεφάλαιο 5 : Μελέτη του Συστήματος $\text{C}_{16}\text{PyBr}/\text{M}^{2+}\text{SO}_4^{2-}/[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$). Επίδραση του Είδους του Μεταλλοκατιόντος	

(M = Ni, Fe, Cu, Co, Mn) και χαρακτηρισμός της δομής τους	60
5.1 Σύνθεση μεσοδομημένων στερεών $C_{16}PyBr / M^{2+}SO_4^{2-} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ (M = Ni, Fe, Cu, Co, Mn) και χαρακτηρισμός της δομής τους	60
5.2 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	64
5.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $C_nPyBr / CoSO_4 / TMA_4Ge_4S_{10}$ (n = 16, 18, 20)	66
Κεφάλαιο 6 : Μελέτη της Επίδρασης του Είδους του Επιφανειοδραστικού Μορίου	
6.1 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών με τη Χρήση του Επιφανειοδραστικού Μορίου $C_nH_{2n+1}N^+CH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$ (n = 12, 14, 16, 18, 20)	71
6.2 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	74
6.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών με τη Χρήση του Επιφανειοδραστικού Μορίου $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr^1$ (n = 14, 16)	74
6.3.1 Σύνθεση των επιφανειοδραστικών μορίων $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ (n = 14, 16) ⁴²	75
6.3.2 Σύνθεση των μεσοδομημένων στερεών $C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ (n = 14, 16)	78
6.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση	80
6.5 Προσπάθειες υδρόλυσης και απομάκρυνσης των επιφανειοδραστικών μορίων $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ (n = 14, 16)	82
6.6 Εξάρτηση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας σε σχέση με το επιφανειοδραστικό μόριο	83
Κεφάλαιο 7 : In-situ Μελέτη με Ακτίνες-X της Θερμικής Διάσπασης Μεσοδομημένων Στερεών.	
	85
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Προοπτικές	89
Παράρτημα Α –ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΜΟΡΙΑ	92
Παράρτημα Β – ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	100

¹ Jayanta Haldar, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal, and Santanu Bhattacharya, *Angew. Chem. Int.*, **2001**, 40, No 7, 1228-1231.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μεσοπορώδη ημιαγώγιμα υλικά αποτελούν σήμερα μία πολύ σημαντική κατηγορία στερεών, τα οποία αναμένεται να βρουν εφαρμογές σε πεδία τόσο της φυσικής όσο και της χημείας. Από τις αρχές του 1990 τέθηκαν νέες βάσεις για τη σύνθεση καλά οργανωμένων μεσοπορωδών αργυλοπυριτικών υλικών με καθορισμένη διάμετρο πόρων από την ερευνητική ομάδα της Mobil. Στη συνέχεια, πολλές ερευνητικές ομάδες ακολουθώντας είτε το ίδιο συνθετικό πρωτόκολλο είτε διαφοροποιώντας μερικώς την αρχική συνθετική πορεία, παρασκεύασαν διάφορες μεσοδομές άλλων οξειδίων όπως του Βαναδίου, Τιτανίου κ.λ.π. Τα μεσοπορώδη οξειδικά υλικά υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές σε καταλυτικές και άλλες διεργασίες. Παρόλα αυτά, στερούνται ηλεκτρονικών, οπτικών και φωτονικών ιδιοτήτων, η απουσία των οποίων εντοπίζεται στο γεγονός ότι ο ανόργανος οξειδικός σκελετός είναι μονωτής. Η εισαγωγή ημιαγώγιμων ιδιοτήτων σε ένα μεσοπορώδες στερεό, μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη πορωδών υλικών βασισμένα σε χαλκογονίδια.(S, Se, Te). Τα ενδιαφέροντα αυτά υλικά υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές που αφορούν μεταξύ άλλων, διάφορες καταλυτικές διεργασίες, μοριακούς ανιχνευτές, κβαντικά φωτονικά στερεά και μη γραμμικά οπτικά συστήματα.

Μία από τις μεθόδους που εφαρμόζονται για τη ανάπτυξη τέτοιων υλικών περιλαμβάνει τη σύνδεση μοριακών ενώσεων μετάλλου-χαλκογονιδίου $[MQ_4]^{4+}$, $[M_2Q_6]^{4+}$, $[M_4Q_{10}]^{4+}$, $[M'Q_3]^{3-}$ όπου $M=Ge, Sn$, $M'=Ga, In, Sb$ και $Q=S, Se, Te$, με διάφορα συνδεδετικά μέταλλα (π.χ. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}), παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα λαμβανόμενα στερεά είναι μεσοδομημένα και όχι μεσοπορώδη, επειδή η απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τα κανάλια της δομής με ταυτόχρονη διατήρηση τους, δεν είναι εφικτή.

Σημαντικά ερωτήματα τα οποία σχετίζονται με α) πώς αυτές οι δομές σχηματίζονται καθώς και β) ποια είναι η ακριβής χημική σύσταση των λαμβανομένων στερεών, παραμένουν αναπάντητα. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι περισσότερα από ένα είδη ανιονικών ομάδων μετάλλου-χαλκογονιδίου είναι απαραίτητα για το σχηματισμό τακτοποιημένης οργάνωσης των πόρων. Παρόλο που σε κάθε περίπτωση έχει χρησιμοποιηθεί μόνο ένα είδος ανιόντος, στο τελικό προϊόν υπάρχουν περισσότερα, τα οποία προφανώς προκύπτουν από την αρχική ανιονική ομάδα μέσω άγνωστης έως σήμερα πορείας.

Σημαντική παράμετρος που φαίνεται να επιδρά στην παρατηρούμενη "χημική μετατροπή" των αρχικών ανιονικών ομάδων είναι ο διαλύτης. Για παράδειγμα, σε συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη φορμαμίδιο, τα αποτελέσματα συνηγορούν με "χημική μετατροπή" των ανιονικών ομάδων. Αντίθετα σε νερό, οι χημικοί τύποι των ενώσεων που έχουν απομονωθεί, δείχνουν στοιχειομετρική αντίδραση, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των ανιόντων $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$.



Η διατήρηση των ανιονικών δομικών ομάδων στην περίπτωση των $[\text{SnSe}_4]^{4-}$, $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ και $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ σε H_2O έχει αποδειχθεί με Φασματοσκοπία NMR. Επομένως, γίνεται φανερό ότι η σύνθεση υλικών σε διαλύτη H_2O θα βοηθήσει στην κατανόηση της χημείας σχηματισμού αυτών, με απώτερο στόχο τον συστηματικό σχεδιασμό τους καθώς και την περαιτέρω χημεία τους για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τη δομή.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκε η σύνθεση μεσοδομημένων υλικών βασισμένη σε ανιόντα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, σε διαλύτη νερό. Για πρώτη φορά, επιτεύχθηκε η σύνθεση μεσοδομημένων στερεών με εξαγωγική οργάνωση πόρων, η οποία ελέγχεται όχι μόνο από το είδος του συνδετικού μεταλλικού κατιόντος και του επιφανειοδραστικού μορίου, αλλά και από το είδος του αντισταθμιστικού ανιόντος στην ένωση του συνδετικού μετάλλου. Τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών, συμπεριλαμβανομένων της Φασματοσκοπίας IR, Περίθλασης Ακτίνων X σε δείγμα σκόνης (PXRD), Θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Γενικά περί Πορωδών Στερεών

Δύο κατηγορίες υλικών με εκτεταμένη χρήση σε διεργασίες ετερογενούς κατάλυσης και προσρόφησης, είναι τα μικροπορώδη (διάμετρος πόρων $< \sim 20$ Å) και μεσοπορώδη ($\sim 20 - 500$ Å) ανόργανα στερεά. Η χρησιμότητα αυτών των υλικών, προέρχεται από τη φύση της δομής τους, η οποία επιτρέπει σε διάφορα μόρια να έχουν πρόσβαση σε μεγάλες εσωτερικές επιφάνειες.

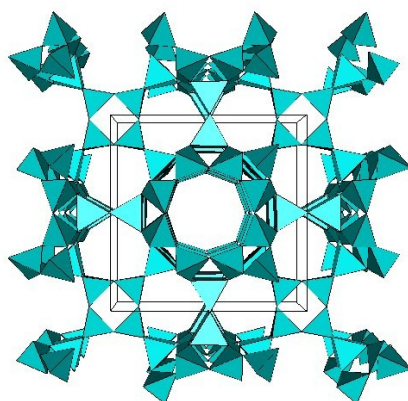
- Σύμφωνα με την IUPAC, τα πορώδη στερεά κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος των πόρων που διαθέτουν σε:

- Μικροπορώδη, με διάμετρο πόρων μεταξύ 4-15 Å
- Μεσοπορώδη, με διάμετρο πόρων 20 – 500 Å
- Μακροπορώδη, με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη των 500 Å.

Τα πιο γνωστά και αντιπροσωπευτικά μικροπορώδη στερεά είναι οι ζεόλιθοι, οι οποίοι είναι τόσο φυσικοί όσο και συνθετικοί. Γενικά, οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογή στις παρακάτω διεργασίες:

- α) Προσρόφηση, όπως για παράδειγμα απομάκρυνση τοξικών ουσιών από ένα μίγμα
- β) Επιλεκτική ιονανταλλαγή
- γ) Ως καταλύτες, σε ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις (π.χ. αναμόρφωση υδρογονανθράκων).

Συγκεκριμένα, οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι μία κατηγορία ενυδατωμένων αργιλο-πυριτικών υλικών με γενικό μοριακό τύπο $A_{x/n}[Si_{1-x}Al_xO_2] \cdot mH_2O$ (βλέπε σχήμα 1.1.1). Μετά από μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των φυσικών ζεολίθων, εξέλιξη αποτέλεσε η σύνθεση νέων μικροπορωδών στερεών ζεολιθικού τύπου, στο σκελετό των οποίων συμμετέχουν διάφορα μέταλλα (πχ V, Mn, Co, Fe, Zn) εκτός των ατόμων του πυριτίου ή αργιλίου.



Σχήμα 1.1.1 Απεικόνιση της δομής ενός ζεολίθου, ο οποίος αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου.

Στους ζεόλιθους το μέγεθος των πόρων είναι πολύ περιορισμένο (κυμαίνεται συνήθως από 4–10 Å) αποτρέποντας έτσι την προσρόφηση μορίων μεγαλύτερου μεγέθους. Ο συγκεκριμένος περιορισμός αποτέλεσε την αιτία για τις προσπάθειες-ανάπτυξης υλικών τα οποία θα διέθεταν ιδιότητες και μορφή ανάλογες με αυτές των ζεολίθων αλλά με μεγαλύτερη διάμετρο πόρων. Τα μεσοπορώδη στερεά δεν έχουν τους γεωμετρικούς περιορισμούς των μικροπορώδων υλικών, λόγω των οποίων περιορίζονται οι προσροφητικές και καταλυτικές εφαρμογές τους με αποτέλεσμα να έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας. Τέτοια στερεά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες καθώς και ως μεμβράνες διαχωρισμού. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι μία κανονική μεσοπορώδης δομή μπορεί να αποτελέσει υποστηρικτικό υλικό για αγωγία και μαγνητικά υλικά, χρήσιμα στη κατασκευή καλωδίων για ηλεκτρονικές συσκευές.²

Μέχρι και τα τέλη περίπου της δεκαετίας του 1980, οι προσπάθειες που είχαν πραγματοποιηθεί και αφορούσαν την επίτευξη της σύνθεσης μεσοπορώδων στερεών, δεν είχαν αποφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Σημαντική εξέλιξη σε αυτή την προσπάθεια, αποτέλεσαν τα μικροπορώδη Αργίλο-φωσφορικά υλικά (AlPO₄-8),³ VPI – 5,⁴ και ο κλοβερίτης⁵ που συντέθηκαν με διάμετρο πόρων 8-13 Å. Ο κακοξενίτης, ένα σίδηρο- άργιλο-φωσφορικό ορυκτό που απαντάται στη φύση, χαρακτηρίστηκε δομικά με περίθλαση

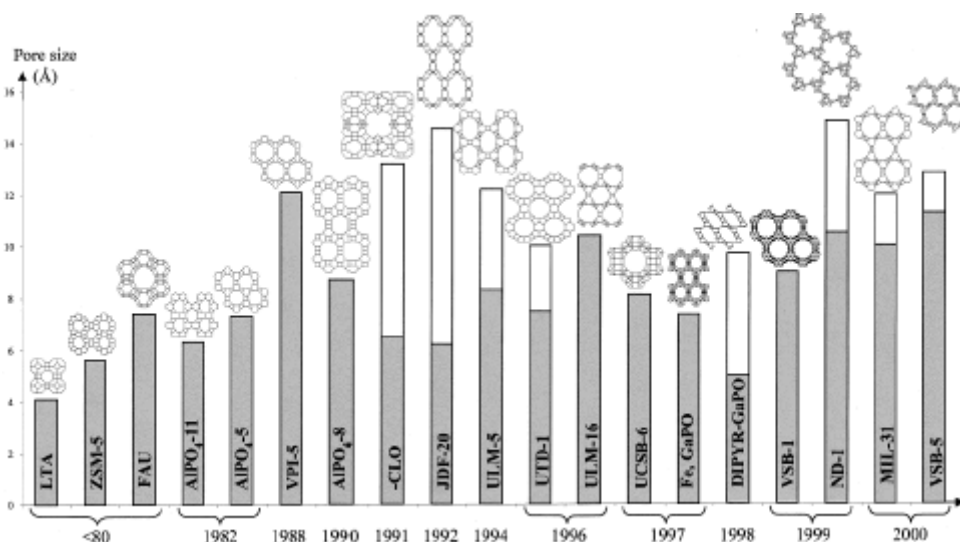
² Wu C. G, Bein T., *Science*, 264, **1994**, 1757.

³ Dessau, R. M. , Schlenker, J. L., Higgins, J. B., *Zeolites* **1990**, 10, 522-524

⁴ Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., Crowder, C. *Nature* **1988**, 331, 698-699

⁵ Estermann, M., McCusker, L. B., Baerlocher, C., Merrouche, A., Kessler, H. *Nature* **1991**, 352, 320-323

ακτίνων X και ηλεκτρονική μικροσκοπία όπου βρέθηκε ότι η διάμετρος των πόρων του πλησιάζει τα 14 Å, πολύ κοντά συνεπώς στη μεσοπορώδη περιοχή⁶ (βλέπε σχήμα 1.1.2). Δυστυχώς, όλα τα πορώδη υλικά που είχαν συντεθεί μέχρι τότε, δεν ξεπερνούσαν την κλίμακα των 15 Å.



Σχήμα 1.1.2 Χρονική εξέλιξη της διαμέτρου των πόρων σε κρυσταλλικά μικροπορώδη στερεά.

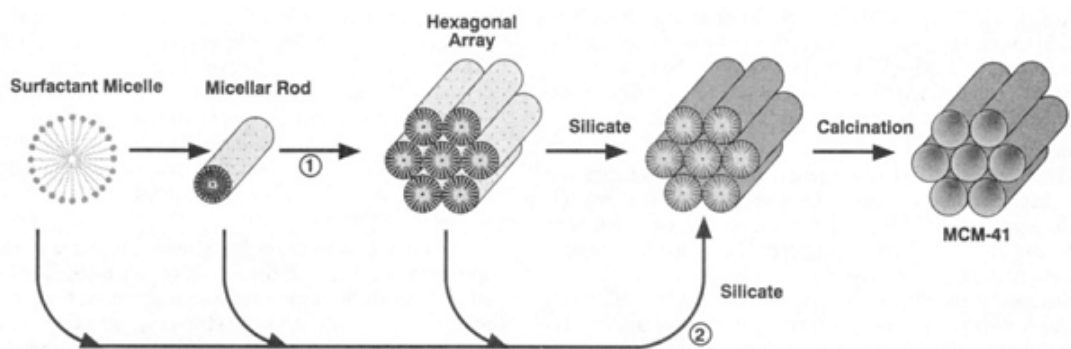
Για πρώτη φορά επιτεύχθηκε από την ομάδα της Mobil το 1992⁷, η σύνθεση πυριτικών (SiO_x) υλικών που διέθεταν οργανωμένους και ομοιόμορφους πόρους, το μέγεθος των οποίων ήταν ελεγχόμενο στην περιοχή 20 – 100Å (μεσοπορώδης κλίμακα). Η ανακάλυψη των μεσοπορωδών αυτών υλικών θεωρείται «επανάσταση» στο πεδίο της χημείας των πορωδών στερεών. Η σπουδαιότητα της συγκεκριμένης ανακάλυψης εντοπίζεται όχι στις ιδιότητες των λαμβανομένων στερεών αλλά στην πρωτοποριακή μέθοδο σύνθεσής τους. Κατά την μέθοδο αυτή, γίνεται χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) όπως alkyltrimethylammonium bromide (CTABr), τα οποία διαθέτουν ένα υδρόφοβο (ανθρακική αλυσίδα) και ένα υδρόφιλο (φορτισμένη ομάδα) τμήμα.

Τα μόρια αυτά όταν βρεθούν σε πολικούς διαλύτες έχουν την τάση να σχηματίζουν σφαιρικά μικκύλια, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να αποκτήσουν ραβδοειδές σχήμα και υπό

⁶ Moore, P. B., Shen, J. *Nature*, **1983**, 306, 356-358

⁷ J. S. Beck, J. C. Vertuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCulln, J. B. Higgins, and J. L. Schienker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 – 10843, **1992**

κατάλληλες συνθήκες να σχηματίσουν μία δομημένη διάταξη (εξαγωνική, κυβική, φυλλόμορφη) στην υγρή φάση (υγρός κρύσταλλος). Η ελεγχόμενη υδρόλυση αλκοξυσιλανίων (πχ TEOS) και ο πολυμερισμός των πυριτικών ανιόντων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ γύρω από τα οργανωμένα επιφανειοδραστικά μόρια, επιφέρει την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πλέγματος με οργανωμένη δομή πόρων, στο εσωτερικό των οποίων βρίσκονται εγκλωβισμένα τα οργανικά μόρια (βλέπε σχήμα 1.1.3). Η απομάκρυνση των οργανικών μορίων είτε με θέρμανση είτε με ιονανταλλαγή είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ανοικτού πυριτικού σκελετού με ομοιόμορφο πορώδες (βλέπε σχήμα 1.1.4). Η διάμετρος των πόρων του κάθε υλικού, είναι ανάλογη του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου (βλέπε πίνακα 1.1.1).



Σχήμα 1.1.3 Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού σύνθεσης των μεσοπορώδων πυριτικών στερεών όπως προτάθηκε από την ομάδα της Mobil.



Σχήμα 1.1.4⁸ Λαμβανόμενες δομές πυριτικών στερεών μετά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων.

⁸ Thomas J. Barton, Lucy M. Bull, Walter G. Klemperer, Douglas A. Loy, Brian McEnaney, Makoto Misono, Peter A. Monson, Guido Pez, George W. Scherer, James C. Vartuli, and Omar M. Yaghi, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2633-265

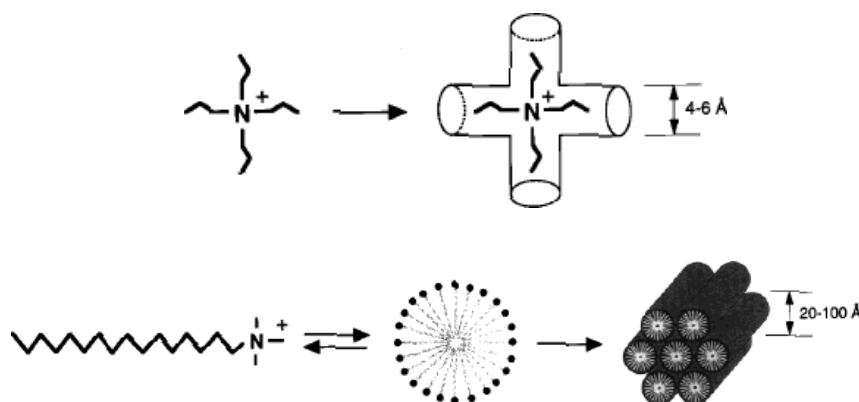
$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ n		Διάμετρος πόρων (Å)
	SiO ₂	
8		31
10		33
12		33
14		38
16		40
	SiO ₂ – Al ₂ O ₃	
12		36
14		39
16		45

Πίνακας 1.1.1 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας της επιφανειοδραστικής ένωσης

Με βάση την περιγραφή της σύνθεσης της Mobil, τα επιφανειοδραστικά μόρια είναι πιθανόν να προϋπάρχουν ήδη σε οργανωμένα συσσωματώματα στο διάλυμα, στην επιφάνεια των οποίων πολυμερίζονται τα πυριτικά ανιόντα δημιουργώντας έτσι τον σκελετό της δομής. Εξίσου πιθανό μηχανισμό σχηματισμού των στερεών της Mobil αποτελεί η συνεργιστική αλληλεπίδραση των ανόργανων πυριτικών ανιόντων με τα επιφανειοδραστικά μόρια (**βλέπε σχήμα 1.1.3**). Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, τα επιφανειοδραστικά μόρια βρίσκονται σαν μονομερή στο διάλυμα και αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τα πυριτικά ανιόντα που προστίθενται. Η συνεχόμενη προσθήκη πυριτικών ανιόντων και ο πολυμερισμός τους, προσελκύει όλο και περισσότερα οργανικά μόρια, τα οποία έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, με συνέπεια την ανάπτυξη υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις καθοδηγούν τα μονομερή επιφανειοδραστικά μόρια να οργανωθούν σε μικκύλια, τα οποία στην συνέχεια συσσωματώνονται σε οργανωμένες διατάξεις και δρουν σαν δομικά περιγράμματα για τη δημιουργία του πυριτικού σκελετού. Πρόσφατες μελέτες ενισχύουν τη δεύτερη πορεία, η οποία όπως αναφέρθηκε υποδεικνύει ένα συνεργιστικό μηχανισμό.

Η συνθετική καινοτομία της Mobil που περιλαμβάνει τη χρήση μεγάλων, οργανικών επιφανειοδραστικών μορίων, αποτελεί ουσιαστικά εξέλιξη της συνθετικής πορείας των

ζεολίθων, κατά την οποία χρησιμοποιούνται μικρά, τεταρτοταγή κατιόντα αλκυλαμμωνίου ως δομικά περιγράμματα (βλέπε σχήμα 1.1.5)⁷.



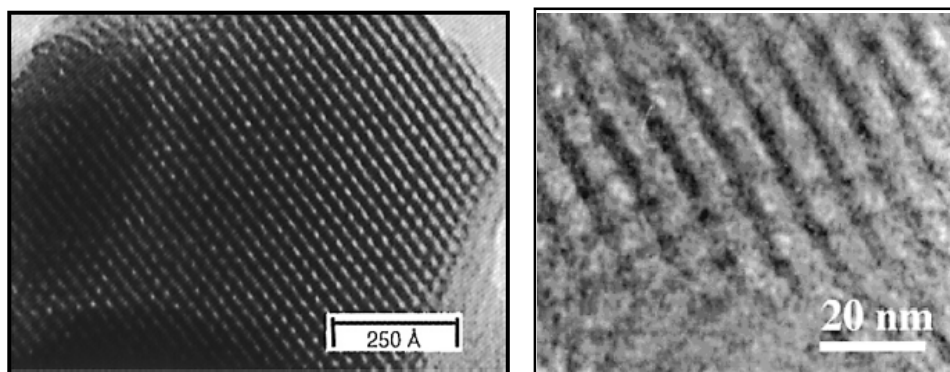
Σχήμα 1.1.5 Μικρά τεταρτοταγή κατιόντα αλκυλαμμωνίου τα οποία δρουν σαν δομικά περιγράμματα για τη σύνθεση μικροπορωδών στερεών (πάνω) και αντίστοιχα κατιοντικά μόρια με μακριά ανθρακική αλυσίδα τα οποία 'αυτό-οργανώνονται και δρουν σαν δομικά περιγράμματα στο σχηματισμό μεσοπορωδών στερεών.

Η πρωτοποριακή αυτή μέθοδος άνοιξε ένα εντελώς καινούριο και ενδιαφέρον κεφάλαιο στο χώρο των πορωδών στερεών καθώς παρέχει την δυνατότητα σύνθεσης υλικών με μέγεθος πόρων στην μεσοπορωδή κλίμακα. Παρόλη τη σπουδαιότητα της σύνθεσης υλικών με μεγάλο πορώδες, τα στερεά που λαμβάνονται από το συγκεκριμένο συνθετικό πρωτόκολλο είναι φτωχά από άποψη χημικών ιδιοτήτων λόγω του *χημικά αδρανούς* πυριτικού σκελετού τους.

Η νέα πρόκληση λοιπόν, εντοπίζεται στην ανάπτυξη νέων υλικών που να συνδυάζουν το ομοιόμορφο και οργανωμένο πορώδες με τις οξινο-βασικές ή/και οξειδοαναγωγικές και μαγνητικές ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης. Έτσι, επόμενο στάδιο αποτέλεσε η τροποποίηση του ανόργανου πυριτικού σκελετού, με αντικατάσταση του πυριτίου από άλλα μέταλλα και συγκεκριμένα από μέταλλα μετάπτωσης.

Σε πολλές όμως προσπάθειες σύνθεσης μεσοπορωδών οξειδίων μετάλλων, η εφαρμογή του συνθετικού πρωτοκόλλου των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών, απέτυχε. Ο βασικός λόγος είναι η αδυναμία πολλών οξειδικών ανιόντων των μετάλλων μετάπτωσης $[MO_x]^{y-}$, να συμμετέχουν σε αντιδράσεις αυτό-πολυμερισμού και συμπύκνωσης, όπως ακριβώς συμβαίνει με τα πυριτικά ανιόντα $[SiO_4]^{4-}$. Σύντομα, έγινε φανερό ότι απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες και νέα συνθετικά πρωτόκολλα.

Τα σημαντικότερα μεσοπορώδη οξειδικά υλικά που έχουν συντεθεί έως σήμερα είναι τα οξείδια του Ti, Nb, Ta, W, Zr, Al, Hf και Sn (**Βλέπε σχήμα 1.1.6**).⁹ Πολλά όμως από τα οξειδικά, μη πυριτικά στερεά εμφανίζουν πολύ μικρή θερμική σταθερότητα και η θερμική απομάκρυνση των οργανικών μορίων έχει ως αποτέλεσμα την κατάρρευση της δομής. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται τα σημαντικότερα μεσοδομημένα¹⁰ και μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (**βλέπε πίνακα 1.1.2**), καθώς και η θερμική σταθερότητα που τα χαρακτηρίζει.¹¹



Σχήμα 1.1.6 Φωτογραφίες TEM του μεσοπορώδους οξειδίου του Νιοβίου με εξαγωνική (αριστερά)¹² και του μεσοπορώδους οξειδίου του Ζιρκονίου με κυβική (δεξιά)¹³ συμμετρία πόρων.

⁹ P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, **1998**, 396, 152.

¹⁰ Ως μεσοδομημένα, χαρακτηρίζονται τα στερεά των οποίων οι μεσοπόροι (διάμετρος πόρων 20-500 Å) καταλαμβάνονται από τα διάφορα κατιοντικά μόρια και δεν καθίσταται δυνατή η πρόσβαση στο πορώδες της δομής. Ο αντίστοιχος χαρακτηρισμός χρησιμοποιείται για τα υλικά με διάμετρο πόρων μικρότερη των 20 Å, που καταλαμβάνονται από κατιόντα (μικροδομημένα).

¹¹ Moises A. Carreon and Vadim V. Gulians, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2005**, 27-43.

¹² P. Liu, I. L. Moudrakouski, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2513.

¹³ D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126.

Ανόργανος Σκελετός	Αντιδραστήρια	Συμμετρία μεσοπόρων και σταθερά μοναδιαίας κυψελίδας (Å)	Αναφορά
Οξείδιο του Βαναδίου (c)	Ammonium vanadate, CTACl, H ₂ O	Φυλλόμορφο ($a_0 = 27$) Εξαγωνική ($a_0 = 39$)	14
Οξείδιο του Βαναδίου (a)	V ₂ O ₅ , DTABr, H ₂ O	Φυλλόμορφο ($a_0 = 27$)	15
Οξείδιο του Βαναδίου (a)	VCl ₄ , triblock copolymers, ETOH	Μεσοδομημένο	16
Οξείδιο του Μολυβδενίου (a)	Na ₂ MoO ₄ , H ₂ MoO ₄ , DTABr, H ₂ O	Φυλλόμορφο ($a_0 = 22.9$)	13
Οξείδιο του Νιοβίου (b)	NbCl ₅ , triblock copolymers, ethanol	Εξαγωνική ($a_0 = 32-52$)	17, 18
Οξείδιο του Τιτανίου (b)	TiCl ₄ , triblock copolymers, ETOH	Εξαγωνική ($a_0 = 117$)	15, 16
Οξείδιο του Ζιρκονίου (b)	ZrCl ₄ , triblock copolymers, ETOH	Εξαγωνική ($a_0 = 122$)	15, 16
Οξείδιο του Νικελίου (a)	NiSO ₄ ·6H ₂ O, CTABr, H ₂ O	Μη οργανωμένη + Φυλλόμορφη (channel spacings = 46)	19
Οξείδιο του Σιδήρου	Iron (III) ethoxide, CTAB	Μεσοπορώδες και φυλλόμορφο	20, 21

Πίνακας 1.1.2 Μεσοδομημένα και μεσοπορώδη οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (a) Θερμικά μη σταθερά, (b) Θερμικά σταθερά (c) Ενδιάμεση θερμική σταθερότητα μέχρι T=625 K.

¹⁴ V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2220.

¹⁵ G. G. Janauer, A. Doble, J. Guo, P. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2096.

¹⁶ P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813. US Patent 5 895 821 to E. I. DuPont de Nemours and

¹⁷ P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813.

¹⁸ P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152.

¹⁹ X. Liu, C.-M. Chun, I. A. Aksay, W.-H. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 684.

²⁰ D. N. Srivastava, N. Perkas, A. Gedanken, I. Felner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8, 1878.

²¹ Y. Wang, L. Yin, A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2002**, 9, 6, 285.

1.2 Μη-Οξειδικά Πορώδη Στερεά

Παρόλο που τα μεσοπορώδη οξειδικά υλικά υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές σε καταλυτικές και άλλες διεργασίες, δεν εμφανίζουν ενδιαφέρουσες οπτικές, ηλεκτρονικές και φωτονικές ιδιότητες. Η απουσία αυτών των ιδιοτήτων εντοπίζεται στο γεγονός ότι ο ανόργανος οξειδικός σκελετός είναι μονωτής. Οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες εμφανίζουν τα συστήματα των ημιαγωγών, οι οποίοι σε πολύ μεγάλο βαθμό είναι ενώσεις των χαλκογονιδίων (S, Se, Te). Επομένως, η ανάπτυξη πορωδών υλικών βασισμένα σε χαλκογονίδια θα είχε ως αποτέλεσμα τον συνδυασμό των ημιαγωγικών ιδιοτήτων και του πορώδους σε ένα υλικό. Τέτοιου είδους ηλεκτρονικά υλικά, υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές σε πεδία τόσο της χημείας όπως φωτοκατάλυση, μοριακοί ανιχνευτές όσο και της φυσικής όπως μη-γραμμικά οπτικά συστήματα, δίοδοι εκπεμπόμενου φωτός και κβαντικά φωτονικά στερεά.

Η συσχέτιση των ημιαγωγικών πορωδών υλικών με τα πεδία της κβαντικής φυσικής και της νανοτεχνολογίας, εξηγείται ως εξής: Οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού (σε bulk μορφή) αλλάζουν δραστικά όταν το μέγεθος των σωματιδίων του εμπίπτει στην περιοχή των νανομέτρων. Αυτό, είναι αποτέλεσμα της εμφάνισης κβαντικών φαινομένων εξαιτίας του περιορισμού της μέσης ελεύθερης διαδρομής (confinement) των ηλεκτρονίων, οπών και εξιτονίων. Τέτοια συστήματα ονομάζονται «κβαντικές κουκίδες» (quantum dots) και αποτελούν σήμερα το επίκεντρο της έρευνας στη νανοτεχνολογία των ημιαγωγών (πχ CdS, ZnS, PbTe). Η απεικόνιση ενός οργανωμένου συστήματος «κβαντικών κουκκίδων» προσομοιάζει με την εικόνα ενός πορώδους ημιαγωγικού υλικού. Τα υλικά αυτά, περιγράφονται στη βιβλιογραφία ως «κβαντικές αντι-κουκίδες» και τα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζουν οφείλονται στον περιορισμό των ηλεκτρονίων και οπών αποκλειστικά στο σκελετό της δομής,^{22,23} ο οποίος έχει πάχος μερικά νανόμετρα.

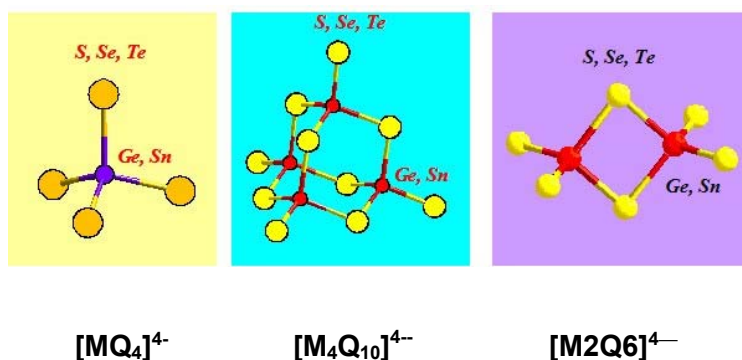
Τα τελευταία χρόνια, το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητών σε διεθνές επίπεδο, εντοπίζεται στη σύνθεση μεσοπορωδών ημιαγωγικών στερεών. Η εφαρμογή ανάλογης συνθετικής πορείας με εκείνη που ανακοίνωσε η Mobil και αφορούσε τα μεσοπορώδη

²² Weiss, D. *et al.* Quantized Periodic-Orbits in Large Antidot Arrays. *Physical Review Letters* **70**, 4118-4121 (1993).

²³ Ozin, G. A. in *Materials Chemistry* 335-371 (Amer Chemical Soc, Washington, 1995)

οξειδικά υλικά,⁶ θα απαιτούσε για παράδειγμα, τη χρήση αλκοχαλκογονιδίων του πυριτίου, αντίστοιχων των αλκοξειδίων. Τα μόρια αυτά όμως, είναι ιδιαίτερα ασταθή στην υδρόλυση και επομένως στην περίπτωση αυτή, δεν μπορεί να σχηματισθεί πολυμερικός σκελετός παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των πυριτικών ανιόντων .

Μία αρκετά καλή λύση στο πρόβλημα αυτό, προσφέρει η χρήση άλλων ιοντικών ομάδων από μέταλλο-χαλκογονίδιο όπως είναι για παράδειγμα τα ανιόντα $[MQ_4]^{4-}$, $[M_2Q_6]^{4-}$, $[M_4Q_{10}]^{4-}$ και $[M'Q_3]^{3-}$ όπου $M=Ge, Sn$, $M'=Ga, In$, S και $Q=S, Se, Te$. Η ύπαρξη και τα χαρακτηριστικά των παραπάνω ανιόντων ήταν ήδη γνωστά από το 1983, όταν ο B.Krebs διαπίστωσε τη σταθερότητα αυτών των ανιόντων σε υδατικά διαλύματα, σε συγκεκριμένες τιμές pH.²⁴ Συγκεκριμένα, το τετραμερές ανιόν $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ είναι ιδιαίτερα σταθερό σε εύρος pH 3-11. Τα ανιόντα αυτά είναι δυνατόν να σταθεροποιηθούν σε πολικούς διαλύτες (πχ H_2O , φορمامίδιο) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες (βλέπε σχήμα 1.2.1).



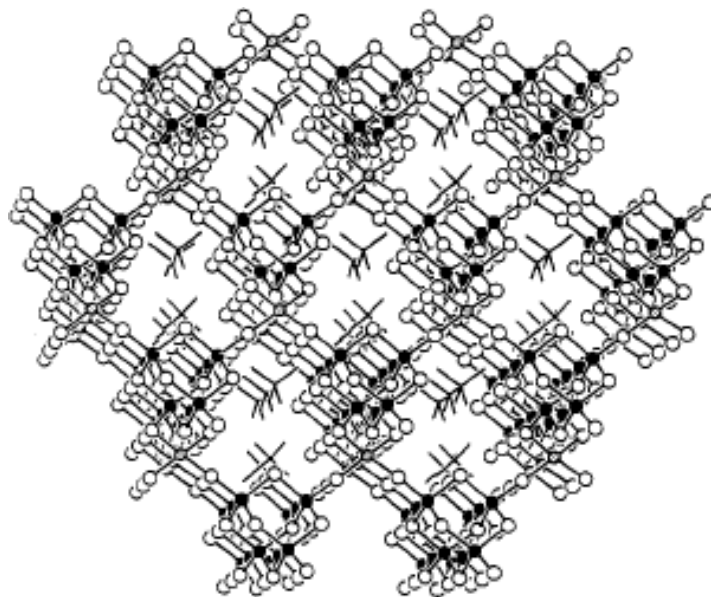
Σχήμα 1.2.1 Μοριακά ανιόντα μετάλλου-χαλκογονιδίου ως δομικά συστατικά για την ανάπτυξη μεσοπορωδών ημιαγωγικών υλικών

Για την ανάπτυξη όμως ενός τρισδιάστατου σκελετού, απαιτείται να συνδεθούν τα ανιόντα αυτά μεταξύ τους. Ένας τρόπος είναι να συνδεθούν μέσω ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών με κατιόντα μετάλλων (πχ Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}).

Ο συγκεκριμένος τρόπος σχηματισμού του ανόργανου σκελετού προέκυψε από την υδροθερμική σύνθεση μικροδομημένων ημιαγωγικών στερεών, συνενώνοντας

²⁴ Bernt Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1983**, 22, 113-134

ανιόντα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ με το μεταλλοκατιόν Mn^{2+} , υπό την παρουσία μικρών αλκυλαμμωνιακών μορίων (βλέπε σχήμα 1.2.2),²⁵ αλλά και των αντιστοίχων στερεών με τα μέταλλα Fe^{2+} , Co^{2+} και Zn^{2+} .²⁶



Σχήμα 1.2.2 Απεικόνιση της δομής του στερεού $\text{MnGe}_4\text{S}_{10} \cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{N}$ κατά την κρυσταλλογραφική διεύθυνση [100] το οποίο περιέχει σαν δομικές μονάδες ανιονικά τετραμερή $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ φθναρμοσμένα με $\text{Mn}(\text{II})$ σε παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρική διεύθετηση. Μαύρες σφαίρες: $\text{Ge}(\text{IV})$, κενές σφαίρες: S , σκιασμένες σφαίρες: $\text{Mn}(\text{II})$. Οι κοιλότητες που παρουσιάζονται στη δομή, είναι κατειλημμένες από κατιόντα $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$.

Στην πραγματικότητα, η σύνθεση των στερεών αυτών είχε επιτευχθεί αρκετά χρόνια πριν, το 1989, όταν ο R. L. Bedard και οι συνεργάτες του ανακοίνωσαν τη σύνθεση μικροδομημένων στερεών βασιζόμενη στην υδροθερμική αντίδραση SnS_2 ή GeS_2 με μεταλλοκατιόντα Zn^{2+} , Cu^{2+} και Mn^{2+} , υπό την παρουσία μικρών κατιόντων αλκυλαμμωνίου.²⁷ Πιθανόν, το γεγονός ότι στις συγκεκριμένες συνθέσεις δεν χρησιμοποιήθηκαν πρόδρομες ενώσεις που να περιέχουν διακριτά τετραμερή ανιόντα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, δεν δημιούργησε υποψίες για την πιθανή χρήση τους ως πρόδρομες ενώσεις. Με βάση λοιπόν την πρωτοποριακή ιδέα της Mobil, τη χρήση δηλαδή επιφανειοδραστικών

²⁵ O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, and T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 807-808.

²⁶ Mark J. MacLachlan, Robert W. J. Scott, Geoffrey A. Ozin, and Douglas F. McIntosh, *Journal of Chemical Education*, 77 (5), **2000**, 630 -632

²⁷ R. L. Bedard, S. T. Wilson, L. D. Vail, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Zeolites*, **1989**, 375-387.

μορίων αντί μικρών κατιόντων αλκυλαμμωνίου αλλά και τον τρόπο σύνθεσης μικροδομημένων ημιαγωγικών στερεών, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης πορωδών υλικών με τη χρήση δομικών μονάδων ανιόντων μετάλλου-χαλκογονιδίου, διαφόρων συνδετικών μεταλλοκατιόντων και επιφανειοδραστικών μορίων.

Τα πρώτα πειράματα σύνθεσης τέτοιων υλικών πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη φορμαμίδιο (FM) και περιλάμβαναν τη χρήση ανιονικών τετραμερών $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ και των συνδετικών μεταλλοκατιόντων Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} και Zn^{2+} , υπό την καθοδήγηση αλκυλαμμωνιακών επιφανειοδραστικών μορίων.²⁸ Η επιλογή του συγκεκριμένου διαλύτη στηρίχτηκε στο γεγονός ότι το σύστημα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ /επιφανειοδραστικό μόριο δεν είναι διαλυτό στο νερό. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ένας παραπλήσιος πολικότητας διαλύτης με το νερό. Τα υλικά όμως που προέκυψαν δεν επιδεικνύουν ίδια θερμική σταθερότητα με τα αντίστοιχα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά και η απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τους πόρους οδηγεί σε κατάρρευση της δομής.

Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (PXRD), καθώς και φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) των στερεών που προκύπτουν από την παραπάνω συνθετική πορεία (**βλέπε σχήμα 1.2.3**), αν και άμορφα σε ατομικό επίπεδο, επιδεικνύουν υψηλής οργάνωσης εξαγωνική συμμετρία πόρων. Μεταβάλλοντας το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του οργανικού μορίου, λαμβάνονται στερεά με διαφορετική διάμετρο πόρων όπως ακριβώς συμβαίνει με τα αντίστοιχα πυριτικά στερεά.⁶

Για τα στερεά που προέκυψαν από την παραπάνω σύνθεση, προτάθηκε ο μοριακός τύπος $(\text{CTA})_2\text{M}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ για $\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} και $(\text{CTA})_2\text{M}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ για $\text{M}=\text{Cu}^+$. Όμως, στους συγκεκριμένους χημικούς τύπους που δόθηκαν από τον Ozin και τους συνεργάτες του²⁴, όπως είναι φανερό, δεν γίνεται ισοστάθμιση των φορτίων των ενώσεων αυτών, γεγονός που δημιουργεί διάφορα ερωτήματα για την πραγματική χημική τους σύσταση.

Η σύνθεση ανάλογων μεσοδομημένων στερεών με εξαγωνική συμμετρία πόρων, επιτεύχθηκε πρόσφατα και με τα τρισθενή μεταλλοκατιόντα (Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} και Sn^{3+})^{29,30}

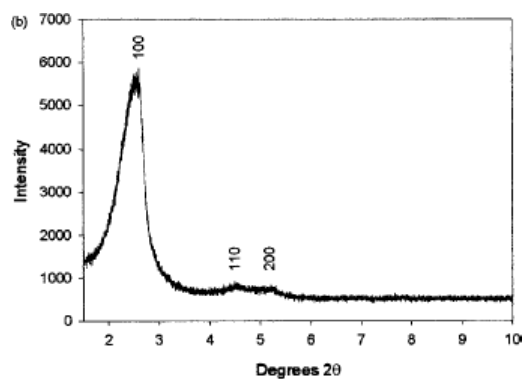
²⁸ Mark J. MacLachlan, Neil Coombs & Geoffrey A. Ozin, *Nature*, **1999**, 397, 681-684.

²⁹ K. Kasthuri Rangan, Pantelis N. Trikalitis, and Mercouri G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10230-10231.

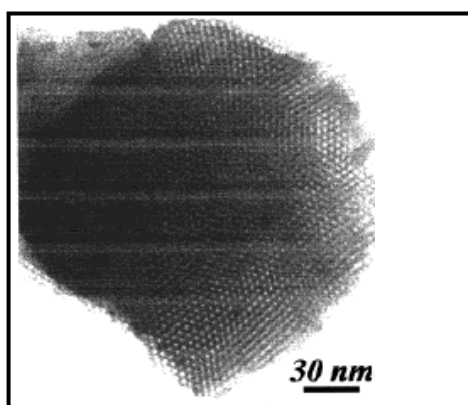
³⁰ Krishnaswamy K. Rangan, Pantelis N. Trikalitis, Thomas Bakas and Mercouri G. Kanatzidis, *Chem. Commun.*, **2001**, 109-110.

πάλι σε διαλύτη FM. Τα μέταλλα αυτά, τα οποία έχουν τετραεδρική τοπολογία, συνενώνονται με τα ανιονικά τετραμερή $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ υπό την παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Cetylpyridinium bromide (βλέπε σχήμα 1.2.4). Δυστυχώς, ούτε σ' αυτές τις περιπτώσεις κατέστη δυνατή η διευκρίνιση του ακριβούς μοριακού τύπου των υλικών αυτών.

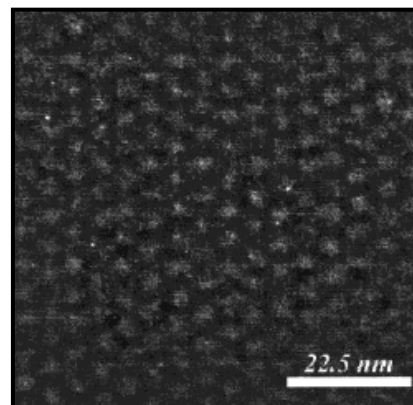
A)



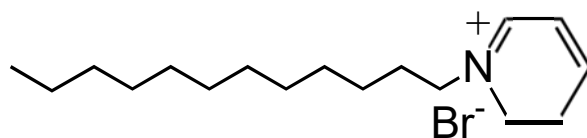
B)



Γ)



Σχήμα 1.2.3 (A) Διάγραμμα PXRD του στερεού CTA-Ni/Ge₄S₁₀, (B) Φωτογραφία TEM του στερεού CTA-Cu/Ge₄S₁₀ και Γ) του στερεού CTA-Ni/Ge₄S₁₀ με κατεύθυνση κάθετη στον άξονα των πόρων.²⁴



Σχήμα 1.2.4 Απεικόνιση του επιφανειοδραστικού μορίου C_nH_{2n+1}PyBr (n=16)

Ο Ozin G. και οι συνεργάτες του, αναφέρουν στην δημοσίευσή τους που αφορά τη σύνθεση μεσοδομημένων ημιαγωγικών στερεών με εξαγωνική συμμετρία μεσοπόρων, ότι το στερεό CTA-Ni/Ge₄S₁₀ παρουσιάζει την υψηλότερη συμμετρία πόρων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά που προέκυψαν από την ίδια συνθετική πορεία.²⁴ Η υψηλή οργάνωση αυτού του στερεού αποδόθηκε στην πιθανή επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία του κατιόντος Ni²⁺. Σε περαιτέρω μελέτες που ακολούθησαν, επιτεύχθηκε η σύνθεση εξαγωνικών ημιαγωγικών στερεών με τα μεταλλοκατιόντα Pd²⁺ και Pt²⁺.³¹ Η σύνθεση αυτή πραγματοποιήθηκε πάλι σε διαλύτη FM, με τη χρήση ανιοντικών τετραμερών [Sn₄Se₁₀]⁴⁺ και [Ge₄Q₁₀]⁴⁺ (Q=S, Se) και των επιφανειοδραστικών μορίων C_nH_{2n}PyBr (n=12, 14, 16, 18, 20, και 22). Η χρήση ενός λιγότερο «ευκίνητου» μεταλλοκατιόντος με προτιμώμενη επίπεδη τετραγωνική τοπολογία είναι οι πιθανοί παράγοντες που οδήγησαν στον σχηματισμό του καλύτερου, έως τότε, εξαγωνικά οργανωμένου μεσοπορώδους στερεού.

Τα στερεά που προκύπτουν από όλες τις παραπάνω συνθέσεις είναι προϊόντα απλών αντιδράσεων συναρμογής. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το μεταλλοκατιόν Pt²⁺, η αντίδραση που φαίνεται να λαμβάνει μέρος στον σχηματισμό του στερεού αναγράφεται παρακάτω:



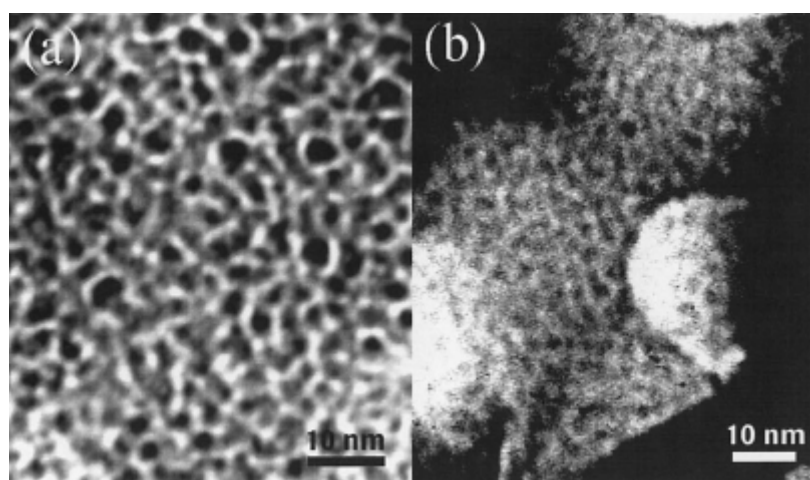
Μελετώντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το σύνολο των συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη FM, είναι πολύ πιθανό ότι στη δομή των τελικών προϊόντων συνυπάρχει το αρχικό ανιόν με προϊόντα μερικής διάσπασής του ή προϊόντων ολιγομερισμού. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι και στην περίπτωση των ανιόντων [SnSe₄]⁴⁺, αν και σταθερά σε υδατικό διάλυμα (pH=7) σε διάλυμα φορμαμίδιου συμμετέχουν σε αντιδράσεις ολιγομερισμού-συμπύκνωσης, σχηματίζοντας ανιόντα [Sn₂Se₆]⁴⁺ και Se²⁻. Τα ανιόντα αυτά σε συνδυασμό με Pt²⁺ και C_nH_{2n+1}PyBr (n=18, 20) οδηγούν στο σχηματισμό μεσοδομημένου στερεού με κυβική συμμετρία πόρων.³² Έτσι, παρόλο που στη συνθετική πορεία χρησιμοποιείται ένα είδος ανιόντος, πιθανότατα συμβαίνει κάποια ‘χημική μετατροπή’ του

³¹ Pantelis N. Trikalitis, Krishnaswamy K. Rangan, and Mercouri G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11, 2604-2613.

³² Pantelis N. Trikalitis, Krishnaswamy K. Rangan, Thomas Bakas and Mercouri G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12255-12260.

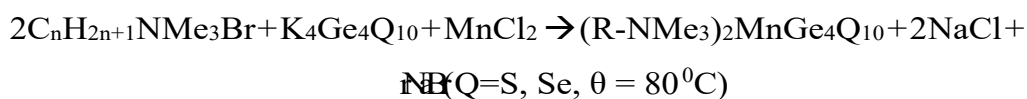
αρχικού ανιονικού τετραμερούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να περιπλέκει περαιτέρω τις προσπάθειες κατανόησης του μηχανισμού σύνθεσης τους και των παραγόντων που επηρεάζουν το είδος και την ποιότητα των τελικών στερεών. Δεν είναι ίσως τυχαίο ότι στην περίπτωση των μεσοδομημένων στερεών της ομάδας του Ozin ο ακριβής χημικός τύπος αυτών δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, από αντίστοιχες συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα H₂O/EtOH ή H₂O/MeOH με τα μεταλλοκατιόντα Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ και Co²⁺ και τις ανιονικές ομάδες [Ge₄Q₁₀]⁴⁻ (Q=S, Se), προέκυψαν υλικά με στοιχειομετρικό χημικό τύπο (RNMe₃)₂M[Ge₄S₁₀].³³ Παρόλα αυτά, τα στερεά αυτά παρουσιάζουν ακανόνιστη δομή μεσοπόρων (wormhole) (βλέπε σχήμα 1.2.5).



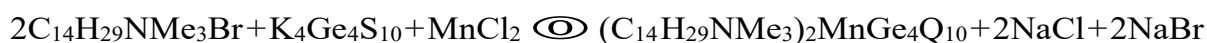
Σχήμα 1.2.5 Φωτογραφία Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης του στερεού (α) C₁₆NiGeS και (β) C₁₄ZnGeSe. Εύκολα διακρίνεται η ακανόνιστη διεύθυνση των πόρων.

Τα στερεά με τύπο (RNMe₃)₂M[Ge₄S₁₀]²⁸ φαίνεται να σχηματίζονται από μία απλή αντίδραση μετάθεσης όπως παρουσιάζεται παρακάτω:



³³Michael Wachhold, K. Kasthuri Rangan, Ming Lei, M. F. Thorpe, Simon J. L. Billinge, Valeri Petkov, Joy Heising, and Mercouri G. Kanatzidis, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 152, 21-36.

Το μόνο μεσοδομημένο στερεό του οποίου η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε καθαρά υδατικό διάλυμα, αλλά υπό υδροθερμικές συνθήκες, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, είναι το $(C_{14}H_{29}Py)_2MnGe_4S_{10}$.³⁴



Ο καλά ορισμένος χημικός τύπος του στερεού αυτού καθώς και η μερική εξαγωνική διάταξη πόρων που παρουσιάζει, συνηγορούν με την ιδέα ότι πιθανόν η πορεία σχηματισμού των στερεών αυτών σε νερό να είναι πιο απλή.

Όπως είναι εμφανές από όλα τα παραπάνω βιβλιογραφικά και πειραματικά δεδομένα, είναι συχνά πολύ δύσκολο να ελεγχθεί η συνολική οργάνωση και η δομή τέτοιων μεσοδομημένων στερεών, καθώς πολλές πειραματικές παράμετροι ρυθμίζουν την τελική δομή και οργάνωση τέτοιων συστημάτων. Το είδος του διαλύτη, το ανιονικό ολιγομερές μετάλλου-χαλκογονιδίου, το συνδετικό μέταλλο καθώς και το είδος και μέγεθος του επιφανειοδραστικού μορίου παίζουν ένα σημαντικό και κρίσιμο ρόλο στην τελική δομή των συντιθέμενων στερεών.

Η σύνθεση μεσοδομημένων μη-οξειδικών στερεών με εξαγωνική και κυβική συμμετρία πόρων έχει επιτευχθεί έως τώρα σε μη υδατικούς διαλύτες (FM), χρησιμοποιώντας ανιόντα μετάλλου-χαλκογονιδίου $[MQ_4]^{4-}$, $[M_2Q_6]^{4-}$, $[M_4Q_{10}]^{4-}$ όπου $M=Ge, Sn$ και $Q=S, Se, Te$. Αντίστοιχα στερεά με οργανωμένη δομή πόρων σε υδατικούς διαλύτες δεν έχουν αναφερθεί. Αντίθετα, όπως ήδη αναφέρθηκε έχει επιτευχθεί η σύνθεση στερεών με ακανόνιστο πορώδες, για τα οποία όπως βρέθηκε δεν αποτελούν χημικά ανάλογα των αντίστοιχων στερεών που προκύπτουν από διαλύτη φορμαμίδιο. Είναι λοιπόν προφανές, ότι η κατανόηση του μηχανισμού ανάπτυξης τέτοιων υλικών καθώς και ο ρόλος του κάθε συστατικού που συμμετέχει στα συστήματα αυτά είναι πρωταρχικής σημασίας παράγοντες για τον συστηματικό σχεδιασμό και την ελεγχόμενη σύνθεση τέτοιων ενώσεων.

³⁴ K. Kasthuri Rangan, Simon J. L. Billinge, Valeri Petkov, Joy Heising, and Mercuri G. Kanatzidis. *Mater*, **1999**, 11, 2629-2632.

Στόχος της ερευνητικής εργασίας

Η σχετική έρευνα σε διεθνές επίπεδο βρίσκεται ακόμα σε αρχικό στάδιο και τα έως τώρα συντιθέμενα στερεά χαρακτηρίζονται ως μεσοδομημένα αφού δεν είναι εφικτή η πρόσβαση στους πόρους της δομής, ενώ ταυτόχρονα η σύνθεσή τους έχει επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό με εμπειρικό και όχι συστηματικό τρόπο. Είναι πολύ σημαντικό να γίνει μια συστηματική μελέτη του τρόπου ανάπτυξης τέτοιων μεσοδομημένων ημιαγωγικών στερεών από καθαρά υδατικά διαλύματα. Η μελέτη του μηχανισμού σύνθεσης τέτοιων υλικών σε ένα λιγότερο πολύπλοκο σύστημα, πρόκειται να συνεισφέρει στην κατανόηση της χημείας σχηματισμού των στερεών αυτών. Απώτερο στόχο αποτελεί ο συστηματικός σχεδιασμός ημιαγωγικών μεσοπορωδών ή και μεσοδομημένων στερεών καθώς και η κατανόηση της περαιτέρω χημείας τους για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τους πόρους της δομής.

Στοχεύοντας στην μελέτη τέτοιων συστημάτων και στην απάντηση των διαφόρων ερωτημάτων, στην παρούσα εργασία επιτεύχθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση μεσοδομημένων ημιαγωγικών στερεών με εξαγωνική συμμετρία πόρων από καθαρά υδατικά διαλύματα. Ο ανόργανος σκελετός σχηματίζεται από την συνένωση ανιόντων $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ και διαφόρων συνδεδετικών κατιόντων (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων. Αποδείχθηκε ότι το είδος του αντισταθμιστικού ανιόντος του μετάλλου παίζει καθοριστικό ρόλο στον βαθμό οργάνωσης των μεσοπόρων. Ο συγκεκριμένος ρόλος ερμηνεύεται ικανοποιητικά λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ισχύ της αλληλεπίδρασης μεταξύ ανιόντος-κατιόντος όσο τον βαθμό ενυδάτωσης τους. Υπό κατάλληλες συνθήκες τα λαμβανόμενα στερεά εμφανίζουν σε υψηλό βαθμό εξαγωνική οργάνωση πόρων, συγκρινόμενη με υψηλής ποιότητας πυριτικά στερεά τύπου MCM-41. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία IR, ακτίνες X, στοιχειακή ανάλυση C,H,N,S, θερμική ανάλυση TGA/DTA και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης TEM.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Μελέτη του συστήματος $C_{16}PyBr/ZnX_y/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ σε καθαρά υδατικό διάλυμα ($X = SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, CH_3COO^-$). Επίδραση του αντισταθμιστικού ιόντος του μετάλλου.

Σε μία πρώτη προσέγγιση της μελέτης του συστήματος επιφανειοδραστικό μόριο / μεταλλοκατιόν / $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ σε καθαρά υδατικό διάλυμα, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις στερεών χρησιμοποιώντας το επιφανειοδραστικό μόριο $C_{16}PyBr$ και διάφορα άλατα του μεταλλοκατιόντος του Zn^{2+} ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(acetate)_2 \cdot 2H_2O$ και $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), καθώς και την πρόδρομη κρυσταλλική ένωση $TMA_4Ge_4S_{10}$. Για το συγκεκριμένο μέρος της έρευνας, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω:

2.1 Σύνθεση της Πρόδρομης Ένωσης $TMA_4Ge_4S_{10}$

Για την σύνθεση της ένωσης $TMA_4Ge_4S_{10}$, πρώτα παρασκευάζεται η ένωση $K_4Ge_4S_{10}$ με αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Συγκεκριμένα, η σύνθεση του $K_4Ge_4S_{10}$ πραγματοποιείται υπό αδρανείς συνθήκες αερίου N_2 στο glove box. Η αντίδραση είναι ποσοτική και αναγράφεται παρακάτω:



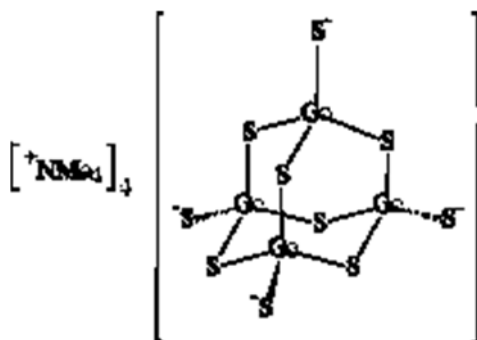
Το στερεό K_2S παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, αντιδρώντας στοιχειομετρικές ποσότητες μεταλλικού καλίου και στοιχειακού θείου σε υγρή αμμωνία στους $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Ποσότητες 20.8 mmol στοιχειακού S (0.668 gr), 5.2 mmol K_2S (0.575 gr) και 10.4 mmol Ge αναμειγνύονται σε σωλήνα quartz ο οποίος σφραγίζεται στη συνέχεια υπό κενό με φλόγα ακετυλενίου/οξυγόνου. Μετά από θέρμανσή του σε $\theta = 800 - 850\text{ }^\circ\text{C}$ για 15 ώρες, το προϊόν της αντίδρασης κονιορτοποιείται και αντιδρά με σχεδόν ισομοριακή ποσότητα (με 1% περίσσεια) βρωμιούχου τετραμεθυλαμμωνίου ($TMABr$), σε $\sim 30\text{ ml}$ διαλύτη αιθυλενοδιαμίνης. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε $\theta = 110\text{ }^\circ\text{C}$ σε ελαιόλουτρο, υπό ισχυρή ανάδευση για 15 ώρες.



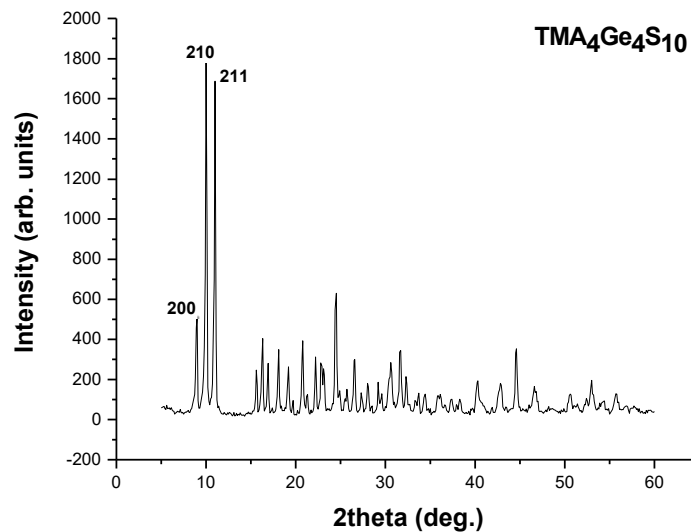
Το στερεό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό, πλένεται δύο φορές με αιθανόλη και μία φορά με ακετόνη. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση του προϊόντος της αντίδρασης.

Ανακρυστάλλωση $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$

Το στερεό $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (βλέπε **σχήμα 2.1.1**) διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα απιονισμένου νερού (~5 ml) και ακολούθως αναμειγνύεται με 400 ml ακετόνης υπό ισχυρή ανάδευση. Αφού παραμείνει για ~30 λεπτά σε ηρεμία, απομονώνεται με διήθηση υπό κενό και ξηραίνεται. Το προϊόν της παραπάνω διαδικασίας λαμβάνεται πάντοτε σε υψηλές αποδόσεις που ξεπερνάνε το 90% και χαρακτηρίζεται με περίθλαση ακτίνων X (PXRD) (βλέπε **σχήμα 2.1.2**).



Σχήμα 2.1.1 Δομή της πρόδρομης κρυσταλλικής ένωση $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$.



Σχήμα 2.1.2 Διάγραμμα PXRD της πρόδρομης ένωσης TMA₄Ge₄S₁₀.

2.2 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών

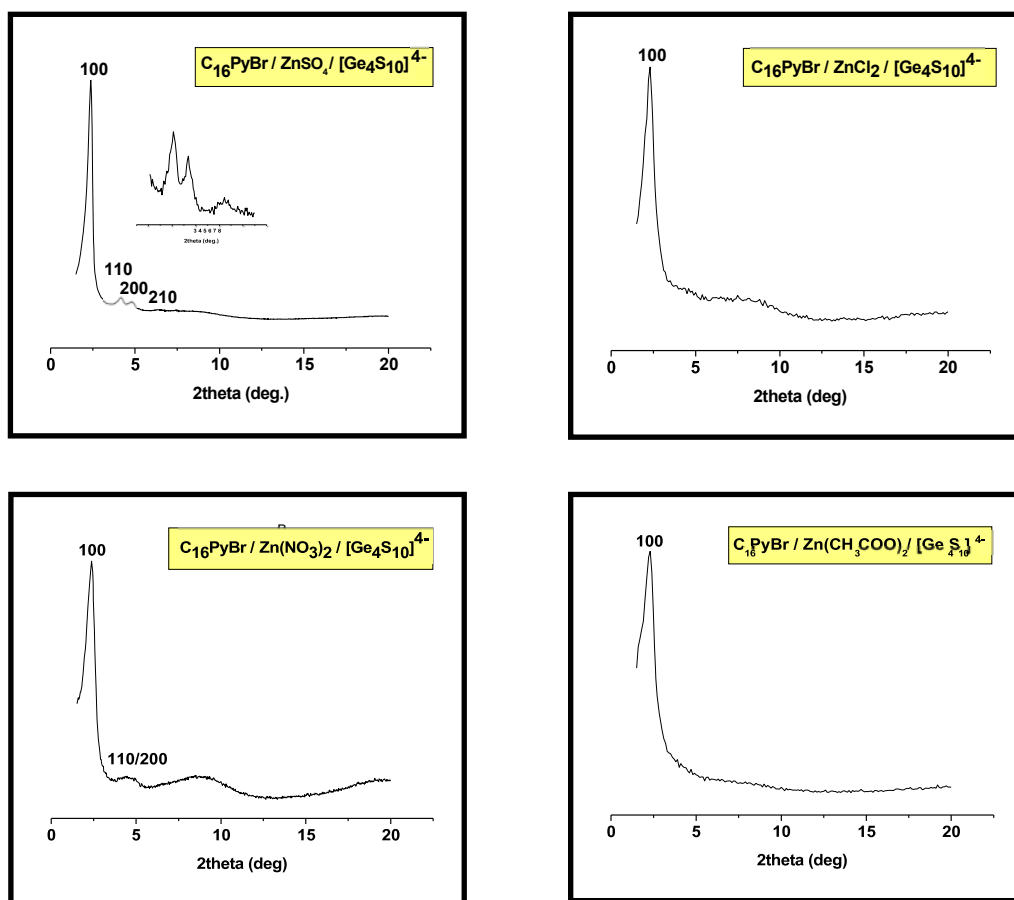
Ποσότητα 4 gr επιφανειοδραστικού μορίου (*surfactant*) C₁₆PyBr διαλύονται σε 20 ml απιονισμένου νερού, σε θερμοκρασία 80 °C. Το επόμενο στάδιο της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους. Παρόλα αυτά, καμία ουσιαστική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στα προκύπτοντα στερεά (γι' αυτό και δεν διαχωρίζονται στη συνέχεια), ενώ οι αποδόσεις και των δύο μεθόδων κυμαίνονταν σε ποσοστό >80% της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας βασιζόμενοι στο αρχικό αντιδραστήριο TMA₄Ge₄S₁₀.

Α' μέθοδος: Αφού η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή σε $\theta = 80-82$ °C, ποσότητα 0.6 mmol (0.545 gr) TMA₄Ge₄S₁₀ και 0.6 mmol της ένωσης του μετάλλου διαλύονται σε 5 και 3 ml H₂O, αντίστοιχα.. Τα δύο διαλύματα θερμαίνονται ελαφρώς και προστίθενται ταυτόχρονα, στάγδην, στο διάλυμα της αντίδρασης που βρίσκεται υπό ανάδευση. Αμέσως παρατηρείται καταβύθιση στερεού στο διάλυμα και αφού παραμείνει σε σταθερή θερμοκρασία για 40 min, προστίθεται ίσος όγκος EtOH και διηθείται υπό κενό. Το στερεό εκπλένεται δύο φορές με EtOH και μία φορά με καυτό νερό και ξηραίνεται υπό κενό.

Β' μέθοδος: Μετά από την πλήρη διάλυση του surfactant, 0.6 mmol (0.545 gr) TMA₄Ge₄S₁₀ προστίθενται στο διάλυμα και το μίγμα θερμαίνεται περαιτέρω μέχρι πλήρη διάλυση, υπό ανάδευση. Σε θερμοκρασία $\theta \sim 110$ °C το διάλυμα αποκτά κίτρινο διαυγές χρώμα και στη συνέχεια ελαττώνεται η θερμοκρασία έως ότου σταθεροποιηθεί στους 80 – 82 °C.

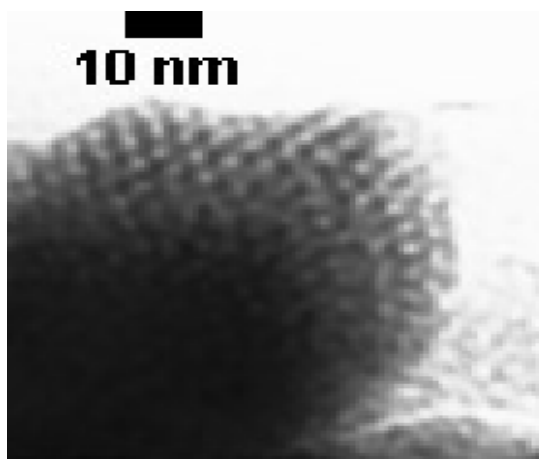
Ποσότητα 0.6 mmol της ένωσης του μετάλλου διαλύονται σε 3 ml νερού και αφού θερμανθούν, προστίθενται στάγδην στο διάλυμα της αντίδρασης. Αμέσως παρατηρείται ο σχηματισμός στερεού και ακολουθεί ίδια συνέχεια με αυτή που περιγράφεται στην Α' μέθοδο.

Ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική διαδικασία, προέκυψαν τέσσερα διαφορετικά στερεά των οποίων τα διαγράμματα PXRD παρουσιάζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 2.2.1):



Σχήμα 2.2.1 Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (PXRD) των στερεών $C_{16}Py^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$, στη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα άλατα του κατιόντος Zn^{2+} .

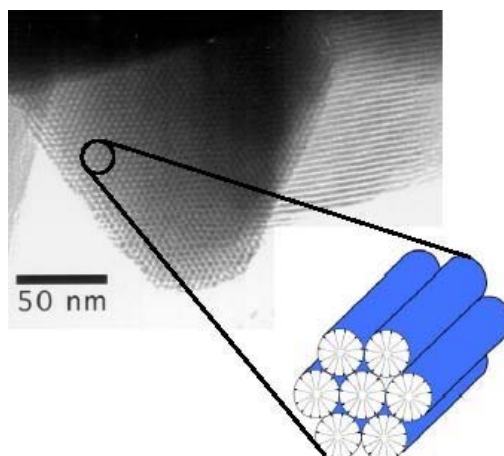
Τα διαγράμματα ακτίνων X των παραπάνω στερεών, εμφανίζουν όλα μία σχετικά ισχυρή ανάκλαση τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες 2θ ($< 5^\circ$). Η παρουσία αυτής της κορυφής υποδηλώνει την ύπαρξη περιοδικότητας στη δομή του υλικού με μέγεθος στην περιοχή των μεσοδομών, δηλαδή 30 – 40 Å. Λόγω ακριβώς του μεγάλου μεγέθους της περιοδικότητας, είναι προφανές ότι η περιοδικότητα αυτή δεν προέρχεται από περιοδική επανάληψη ατόμων (ατομική περιοδικότητα), όπως συμβαίνει στα κρυσταλλικά στερεά γενικότερα. Όπως πιστοποιείται από φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), η συγκεκριμένη περιοδικότητα προέρχεται από την ύπαρξη μεσοπόρων με αντίστοιχο μέγεθος (βλέπε σχήμα 2.2.2).



Σχήμα 2.2.2 Φωτογραφία TEM του στερεού $C_{16}PyZnGeS$, όπου είναι εμφανής η ύπαρξη εξαγωνικής περιοδικότητας σε μεσοσκοπικό επίπεδο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το διάγραμμα PXRD του στερεού $C_{16}Py/ZnSO_4/Ge_4S_{10}$, στο οποίο εκτός από την ισχυρή ανάκλαση τύπου Bragg που αναφέρθηκε παραπάνω, εμφανίζονται ακόμα τρεις Bragg ανακλάσεις σε λίγο μεγαλύτερες γωνίες 2θ (μικρότερες αποστάσεις d) με σημαντικά μικρότερη ένταση. Προσεκτική εξέταση των τεσσάρων αυτών ανακλάσεων και συγκεκριμένα ακριβής προσδιορισμός της θέσης τους, δείχνει ότι αυτές ανήκουν στην ίδια περιοδικότητα, το είδος της οποίας είναι εξαγωνικό. Με άλλα λόγια, οι μεσοπόροι έχουν εξαγωνική οργάνωση – συμμετρία. Τέτοιου είδους

συμμετρία εμφανίζεται σε πυριτικά μεσοπορώδη στερεά τύπου MCM-41⁶ (βλέπε σχήμα 2.2.3).³³



Σχήμα 2.2.3 Αντιπροσωπευτική φωτογραφία TEM ενός μεσοπορώδους πυριτικού στερεού τύπου MCM41, όπου είναι εμφανής η εξαγωνική οργάνωση των μεσοπόρων της δομής.

Αντιθέτως, στο διάγραμμα PXRD του στερεού $C_{16}Py^+/Zn(NO_3)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ οι κορυφές που αντιστοιχούν σε Bragg ανακλάσεις με δείκτες Miller 110 και 200 αλληλοεπικαλύπτονται. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη οργάνωση του μεσοδομημένου πορώδους της δομής αυτού του στερεού. Τα στερεά που συντέθηκαν με $ZnCl_2$ και $Zn(acetate)_2$ εμφανίζουν μόνο μία κορυφή σε $2\theta < 5^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε δείκτες Miller 100 και δηλώνει την παρουσία μεσοπόρων στη δομή του υλικού αλλά χωρίς οργανωμένη διάταξη (wormhole). Ως μέτρο σύγκρισης της οργάνωσης του μεσοπορώδους ενός στερεού μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή *fwhm* (full width at half maximum) που αναγράφεται στην τελευταία στήλη του **πίνακα 2.2.1** και όσο μικρότερη είναι αυτή η τιμή τόσο περισσότερο οργανωμένο είναι το υλικό. Τα αποτελέσματα των ακτίνων X συνοψίζονται στον **πίνακα 2.2.1** που ακολουθεί.

³³ Stucky et al., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1147.

Στερεό	d ₁₀₀ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	D ₂₀₀ (Å)	d ₂₁₀ (Å)	a ₀ (Å)	fwhm
C ₁₆ Py ⁺ / ZnSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	38.2(5)	21.6(6)	18.6(9)	14.2(5)	43.5(4)	0.301
C ₁₆ Py ⁺ / ZnCl ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	39.7(4)	-	-	-	-	0.576
C ₁₆ Py ⁺ / Zn(CH ₃ COO) ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	39.7(4)	-	-	-	-	0.589
C ₁₆ Py ⁺ / Zn(NO ₃) ₂ [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	37.7(9)	19.3(0)	-	-	-	0.497

Πίνακας 2.2.1 Δεδομένα ακτίνων X των μεσοδομημένων στερεών C₁₆Py⁺/Zn²⁺/[Ge₄S₁₀]⁴⁺.

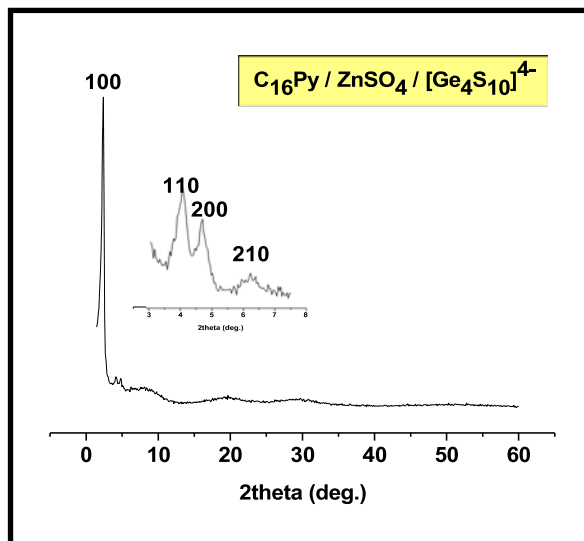
Η ύπαρξη εξαγωνικής συμμετρίας των πόρων της δομής επιβεβαιώνεται ελέγχοντας τους λόγους d₁₀₀/d₁₁₀, d₁₀₀/d₂₀₀ και d₁₀₀ /d₂₁₀ οι οποίοι πρέπει να ισούνται με 0.55, 0.5 και 0.33 αντίστοιχα, σύμφωνα με τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις που συνδέουν τις πλεγματικές αποστάσεις d_{hkl}, τους δείκτες Miller και τις σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας για εξαγωνικό σύστημα:

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

$$(για\ n=1)\ 1/d^2 = 4\sin^2\theta / \lambda^2$$

$$1/d^2 = (4/3)\{h^2 + hk + k^2\}/a^2 + l^2/c^2$$

Κανένα από τα προαναφερθέντα στερεά δεν εμφανίζει περιοδικότητα σε ατομικό επίπεδο, αφού κανένα υλικό δεν εμφανίζει ανακλάσεις Bragg σε υψηλές γωνίες, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο διάγραμμα PXRD του στερεού C₁₆Py⁺ / ZnSO₄ / [Ge₄S₁₀]⁴⁺ σε γωνίες 20⁰ < 2θ < 60⁰ (βλέπε σχήμα 2.2.4).



Σχήμα 2.2.4 Διάγραμμα PXRD του στερεού C₁₆Py / ZnSO₄ / Ge₄S₁₀⁴⁻, στο οποίο είναι εμφανής η απουσία ανακλάσεων σε υψηλές γωνίες.

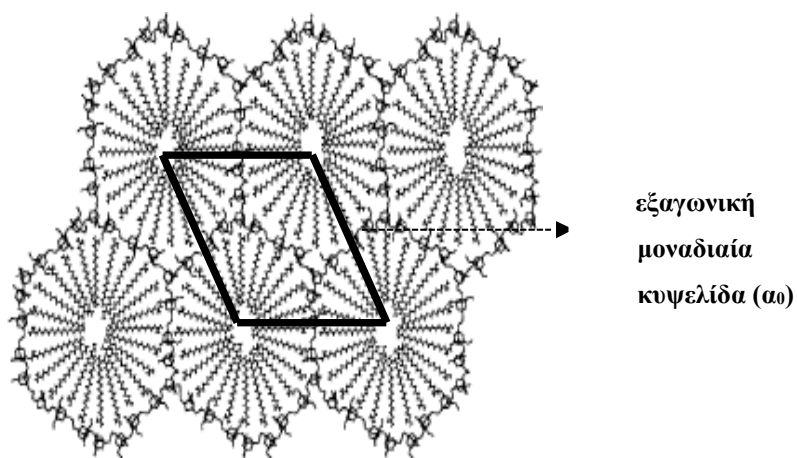
Το μέγεθος της εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας (α_0) που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα στα στερεά που συντέθηκαν με ZnSO₄ και ZnNO₃, αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο πόρων του μεσοδομημένου στερεού όπως φαίνεται παρακάτω (βλέπε σχήμα 2.2.5) και περιλαμβάνει εκτός από τις ακτίνες των πόρων και το ανόργανο τοίχωμα που βρίσκεται ενδιάμεσα.

$$\alpha_0 = 2r + w$$

α_0 : μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας

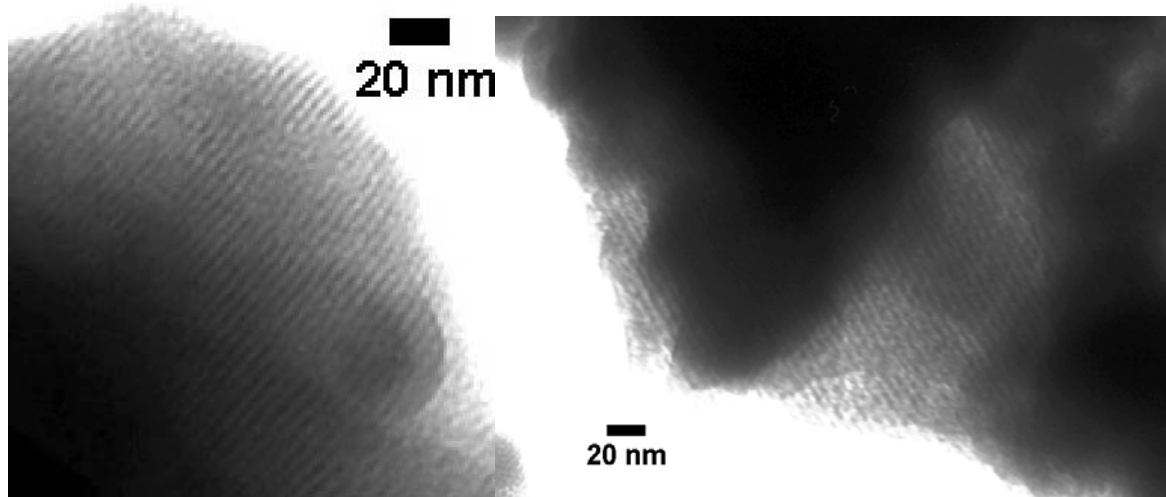
r : ακτίνα μεσοπόρου

w : πάχος ανόργανου τοιχώματος



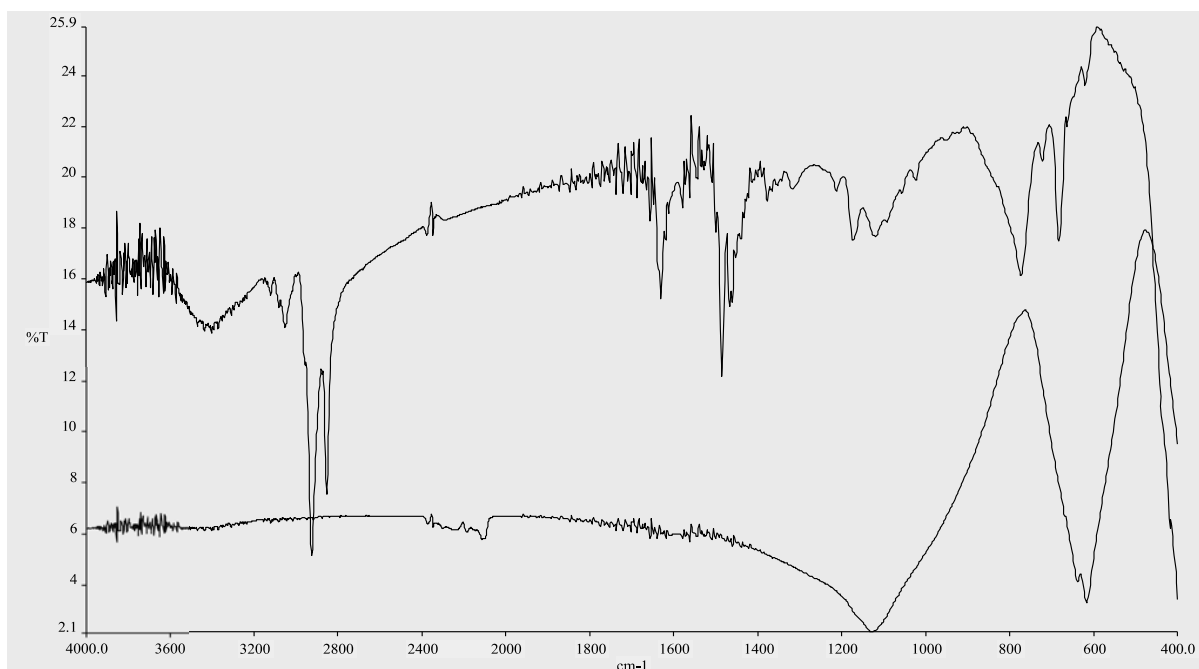
Σχήμα 2.2.5 Μοντέλο δομής εξαγωνικά μεσοδομημένου στερεού M/Ge_4S_{10} .

Παρατήρηση με ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) των προαναφερθέντων μεσοδομημένων στερεών έδειξε αρκετά καλή οργάνωση μεσοπόρων. Επίσης, είναι φανερή η έντονη αντίθεση μεταξύ του ανόργανου σκελετού που αποτελείται από Ge, S και Zn και των πόρων της δομής που καταλαμβάνονται από τα οργανικά μόρια. Χαρακτηριστικές φωτογραφίες TEM του καλύτερα οργανωμένου μεσοδομημένου στερεού ($C_{16}Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$) παρουσιάζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 2.2.6).



Σχήμα 2.2.6 Φωτογραφίες TEM του στερεού στερεού ($C_{16}Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα των πόρων.

Όπως είναι φανερό από τα δεδομένα των ακτίνων-X, το αντισταθμιστικό ανιόν στην ένωση του μετάλλου έχει καθοριστικό ρόλο στην τελική οργάνωση της δομής του μεσοδομημένου στερεού. Στις περιπτώσεις όπου στη σύνθεση των υλικών αυτών χρησιμοποιήθηκε $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, τα προκύπτοντα στερεά παρουσιάζουν καλύτερη οργάνωση μεσοπόρων σε σχέση με τις αντίστοιχες περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκε $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και $Zn(acetate)_2 \cdot 2H_2O$. Ταυτόχρονα, η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) έδειξε ότι τα ανιόντα αυτά δεν συμμετέχουν στην τελική δομή των στερεών, αφού απουσιάζουν οι σχετικές κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των δεσμών S-O και S=O σε συχνότητες ν_1 (983 cm^{-1}), ν_2 (450 cm^{-1}), ν_3 (1150 cm^{-1}) ν_4 (611 cm^{-1}). (βλέπε σχήμα 2.2.7).



Σχήμα 2.2.7 Φάσμα IR του στερεού $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/Ge_4S_{10}$ (πάνω) και της ένωσης Na_2SO_4 (κάτω).

2.3 Ερμηνεία του Ρόλου του Αντισταθμιστικού Ιόντος του Μετάλλου.

Τα φαινόμενα που προκαλούνται από τα διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα των μετάλλων που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των πορωδών υλικών καθώς και η επίδρασή τους στην μορφή και το μέγεθος των μικκυλίων που σχηματίζονται, έχουν αρχίσει να μελετούνται τα τελευταία χρόνια, αφού έχει παρατηρηθεί ότι αυτά έχουν σημαντικό ρόλο στην δομή των τελικών στερεών.³⁵

Είναι γνωστό για πολλά χρόνια, ότι η cmc (critical micelle concentration), ο αριθμός των μορίων που συσσωματώνονται σε μικκύλια καθώς και το φορτίο των μικκυλίων εξαρτώνται από τη φύση του αντισταθμιστικού ιόντος του surfactant.³⁶

Ταξινόμηση ανιόντων κατά Hofmeister

Η σειρά κατάταξης των ιόντων κατά Hofmeister, είχε αρχικά ταξινομηθεί πριν από ένα αιώνα, όταν σε κλασσικά πειράματα αποδείχθηκε ότι ο λογάριθμος της διαλυτότητας ($\log(sol)$) πολλών πρωτεϊνών σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα, εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα. Επίσης, πολύ σύντομα είχε αποδειχθεί **ότι τα ανιόντα των ηλεκτρολυτών, ασκούν μία κατά πολύ μεγαλύτερη επίδραση στη διαλυτότητα της πρωτεΐνης απ' ότι τα αντίστοιχα κατιόντα.** Τα ανιόντα λοιπόν, διαχωρίστηκαν ανάλογα με την επίδρασή τους στη διαλυτότητα των πρωτεϊνών σε ανιόντα που ελαττώνουν τη διαλυτότητα τους (salting-out) και σ' αυτά που αυξάνουν τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών (salting-in). Κατά τη σειρά Hofmeister τα ιόντα κατατάσσονται με αυξανόμενο το salting-in φαινόμενο ως εξής:



Η σειρά κατάταξης αυτών των ανιόντων σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος της ηλεκτροστατικής δέσμευσής τους (electrostatic binding strength). Ανιόντα τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά (π.χ. NO_3^-) με τις πρωτεΐνες ή γενικότερα με επιφανειοδραστικά μόρια, ελαττώνουν τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους, οδηγώντας στον σχηματισμό

³⁵ Wanping Guo, Ji-Yong Park, Mi-Ok Oh, Hye-Won Jeong, Woo-Jin Cho, Il Kim, and Chang-Sik Ha, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2295-2298.

³⁶ A. L. Underwood and E. W. Anacker, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 117, No 1, **May 1987**.

μικκυλίων αποτελούμενων από μεγάλο αριθμό μορίων, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την διαλυτότητα τους. Το φαινόμενο αυτό εξασθενεί για τα ανιόντα που βρίσκονται αριστερά στην σειρά Hofmeister και ερμηνεύεται με το γεγονός ότι αυτά (π.χ. SO_4^{2-}) παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό ενυδάτωσης με αποτέλεσμα την σημαντική εξουδετέρωση του φορτίου τους και επομένως της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασής τους με τα επιφανειοδραστικά μόρια. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται μικρές cmc's και τα μικκύλια αποτελούνται από μικρό αριθμό μορίων τα οποία συνήθως έχουν σφαιρικό σχήμα.

Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα ανιόντα αυτά ασκούν σημαντική επίδραση σε συστήματα σύνθεσης μεσοπορωδών πυριτικών στερεών, παρόλο που δεν συμμετέχουν στα τελικά προϊόντα. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι αυξάνουν τη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα των υλικών αυτών. Ο τρόπος που πιθανόν τα ανιόντα συνεισφέρουν στην βελτίωση της υδροθερμικής σταθερότητας των πυριτικών υλικών είναι αποτέλεσμα της ικανότητας τους να μετριάζουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιοντικών τμημάτων των surfactants και των πυριτικών ανιόντων και να μεταβάλλουν έτσι το ρυθμό υδρόλυσης των πυριτικών.³⁷ Τα ανιόντα αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τις επιφάνειες των θετικά φορτισμένων μικκυλίων και εξασθενούν έτσι την έλξη αυτών με τα πυριτικά ανιόντα. Έτσι, αφού τα πυριτικά δεν αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα surfactants, έχουν την δυνατότητα να αυξάνουν το βαθμό πολυμερισμού τους. Επίσης, εκτός από την αύξηση του βαθμού υδρόλυσης των πυριτικών, τα αντισταθμιστικά ανιόντα έχουν την ικανότητα να καθοδηγούν τη μορφή των σχηματιζόμενων μικκυλίων. Τα ανιόντα τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη σφαίρα ενυδάτωσης (π.χ. SO_4^{2-}), δεν είναι αποτελεσματικά στην εξουδετέρωση του φορτίου του surfactant και γι αυτό οδηγούν στο σχηματισμό μικρών σφαιρικών μικκυλίων.³⁸ Όσο ελαττώνεται η τάση ενός ανιόντος να ενυδατώνεται και η πολωσιμότητά του αυξάνεται, τόσο περισσότερο έχει την ικανότητα να μειώνει τις ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των φορτισμένων επιφανειοδραστικών μορίων, οδηγώντας στο σχηματισμό ραβδοειδών μικκυλίων.

Η ικανότητα ενός αντισταθμιστικού ανιόντος να αλλάζει το σχήμα ενός μικκυλίου (π.χ. μορίων alkyltrimethylammonium), από σφαιρικό σε ραβδοειδές, ακολουθεί πάντα τη σειρά Hofmeister. Για παράδειγμα, για το σχηματισμό μικκυλίων ακανονίστου σχήματος έχει αποδειχθεί ότι απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις NaCl όταν χρησιμοποιείται

³⁷ Ryong Ryoo and Shinae Jun, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 317-320.

³⁸ Epameinondas Leontides, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, **2002**, 81-91.

επιφανειοδραστικό μόριο με αντισταθμιστικό ανιόν το Br^- . Αυτό εξηγείται με την τάση του ανιόντος του Cl^- να μετατρέπει το σφαιρικό σχήμα του μικκυλίου σε ραβδοειδές.

Η επίδραση όμως ενός ανιόντος στο σχηματισμό ενός πυριτικού υλικού δεν είναι πάντα η καλύτερη επιθυμητή. Παράγοντες όπως η συγκέντρωση του στο διάλυμα της αντίδρασης καθώς και η αναλογία του σε σχέση με τα άτομα Si παίζουν σημαντικό ρόλο στον τρόπο που θα επιδράσουν στη σχηματιζόμενη δομή. Από πρόσφατες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν το κυβικής συμμετρίας πυριτικό στερεό MCM-48,³⁹ έχει αποδειχθεί ότι για παράδειγμα, περίσσεια ανιόντων SO_4^{2-} κατά τη σύνθεση του συγκεκριμένου στερεού, επιδρά αρνητικά στην ποιότητα οργάνωσης του υλικού. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στον μεγάλο αριθμό ανιόντων SO_4^{2-} , τα οποία εμποδίζουν εξολοκλήρου τα πυριτικά ανιόντα να έρθουν σε επαφή με τα επιφανειοδραστικά μόρια και συνεπώς δεν επιτρέπουν τη σωστή οργάνωση της δομής. Ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και με τα ανιόντα NO_3^- και Cl^- , αλλά όταν αυτά βρίσκονταν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά των ανιόντων SO_4^{2-} σε σχέση με τα NO_3^- και Cl^- , οφείλεται στο μεγάλο βαθμό ενυδάτωσης τους. Μεγάλη συγκέντρωση των ανιόντων αυτών στην αντίδραση σχηματισμού του στερεού MCM-48, μπορεί να αποσπάσει όλα τα μόρια νερού από τα πυριτικά ανιόντα και τα επιφανειοδραστικά μόρια με αποτέλεσμα αύξηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και συνεπώς μείωση του βαθμού υδρόλυσης. Η σημαντικότερη όμως επίδραση οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος των ενυδατωμένων SO_4^{2-} ανιόντων, τα οποία πιθανόν να έχουν μόνιμα ανταγωνιστική δράση με τα πυριτικά, ως προς την αλληλεπίδρασή τους με τα οργανωμένα επιφανειοδραστικά μόρια.

Τα ανιόντα επηρεάζουν με διάφορους τρόπους τον σχηματισμό των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών. Η σειρά Hofmeister φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στο βαθμό υδρόλυσης των πυριτικών, στη μορφολογία, στην οργάνωση και στο πορώδες της δομής. Μέχρι και σήμερα, δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως ο ακριβής ρόλος αυτών των ανιόντων παρόλο που πολλές έρευνες έχουν στραφεί σε αυτό τον τομέα.

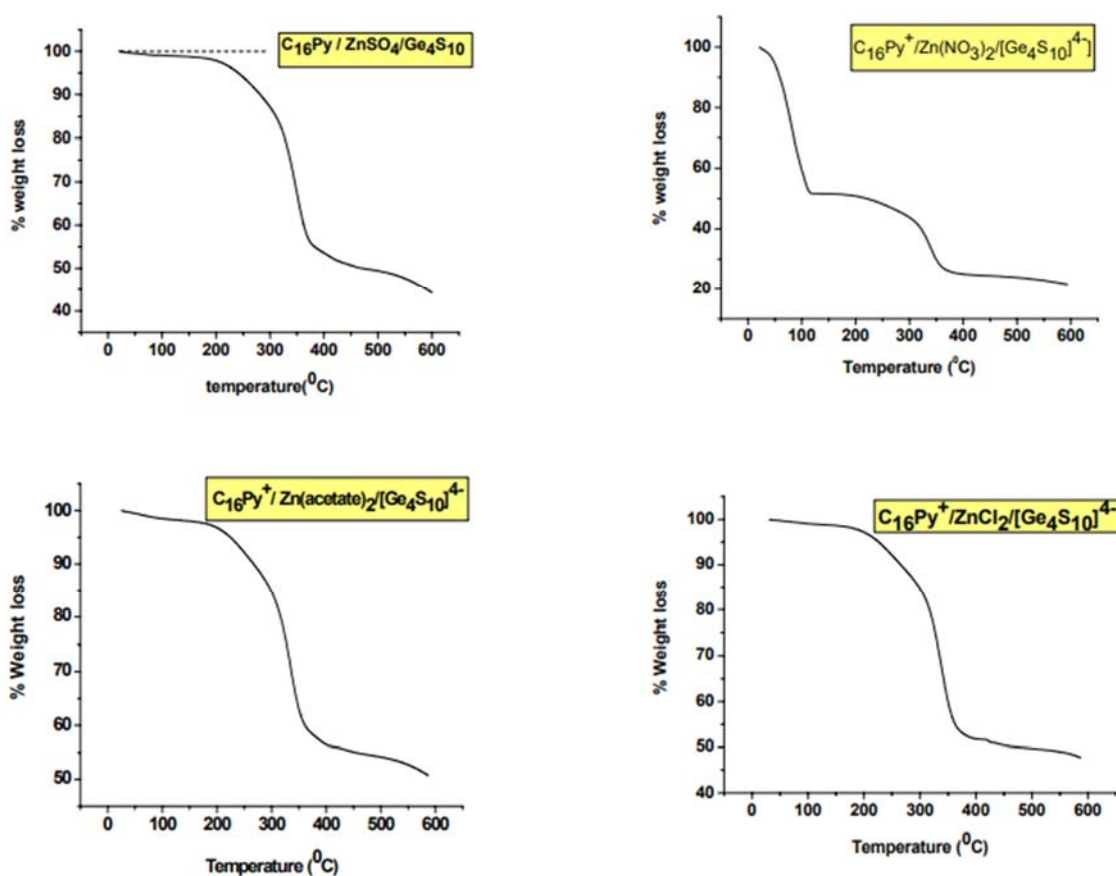
Μελέτη και κυρίως πιστοποίηση του ρόλου των αντισταθμιστικών ανιόντων σε συστήματα πέρα από τα πυριτικά, δεν έχει μέχρι και σήμερα πραγματοποιηθεί. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι για πρώτη φορά εντοπίζεται η επίδραση των ανιόντων του

³⁹ Lingzhi Wang, Yaofeng Shao, Jinlong Zhang and Masakazu Anpo, *Microporous and Mesoporous Materials*, 95, 2006, 18-26.

μετάλλου στην τελική οργάνωση στερεών, των οποίων ο ανόργανος σκελετός δεν προέρχεται από πολυμερισμό ανιονικών πυριτικών ομάδων, αλλά από αντιδράσεις αυτό-συμπύκνωσης μεταξύ ανόργανων τετραμερών ανιόντων μετάλλου-χαλκογονιδίου και διαφόρων μεταλλοκατιόντων. Σε αντίθεση με τα συστήματα των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών, η παρουσία SO_4^{2-} ανιόντων ευνοεί σημαντικά την εξαγωνική οργάνωση μεσοπόρων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός σύνθεσης των μεσοδομημένων μη-οξειδικών στερεών είναι διαφορετικός από εκείνων των πυριτικών. Πιθανώς, επειδή ακριβώς τα μεσοδομημένα ημιαγώγιμα στερεά σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων μετάθεσης, ανιόντα όπως τα SO_4^{2-} τα οποία αλληλεπιδρούν ασθενώς με τα επιφανειοδραστικά μόρια, δρουν λιγότερο ανταγωνιστικά σε σχέση με τα ανιόντα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ οδηγώντας με τον τρόπο αυτό σε πιο οργανωμένες μεσοδομές.

2.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

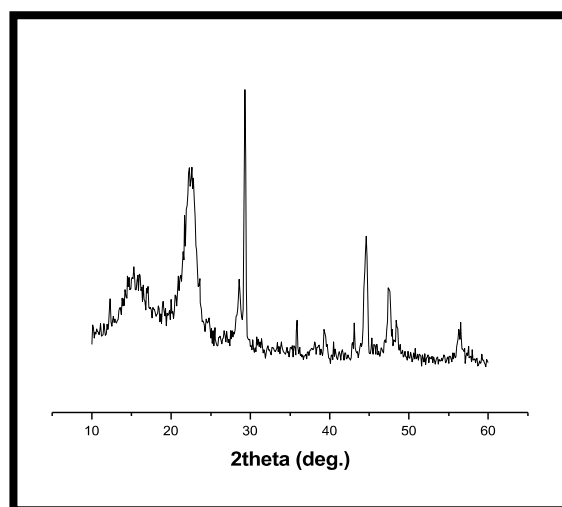
Η μέθοδος θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των μεσοδομημένων στερεών πραγματοποιήθηκε υπό αδρανείς συνθήκες αερίου Ar και έδειξε ίδιες περίπου θερμικές ιδιότητες και για τα τέσσερα στερεά αφού χρησιμοποιήθηκε το ίδιο οργανικό μόριο κατά τη σύνθεσή τους. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα TGA των υλικών $C_{16}Py/Zn/Ge_4S_{10}$ (βλέπε σχήμα 2.4.1).



Σχήμα 2.4.1 Καμπύλες μεταβολής του βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τα στερεά $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$, τα οποία παρασκευάστηκαν με αντισταθμιστικά ιόντα το SO^{2-} , NO^- , Cl^- και $(\text{CH}_3\text{COO})^-$.

Τα μεσοδομημένα στερεά τα οποία συντέθηκαν με $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$ και $Zn(acetate)_2 \cdot 2H_2O$ παρουσιάζουν ένα πολύ μικρό χάσιμο βάρους (1-5%) μεταξύ των θερμοκρασιών 25-200 °C, που πιθανόν αντιστοιχεί σε υγρασία του δείγματος. Στο διάστημα θερμοκρασιών 200 - 600 °C παρατηρείται ένα σημαντικό χάσιμο βάρους ~55 %, το οποίο

συνδέεται με την απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τη δομή. Η μεγάλη μεταβολή βάρους που παρουσιάζεται κατά τη θέρμανση του στερεού που παρασκευάστηκε με $Zn(NO_3)_2$ οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό υγρασίας που περιείχε, αφού μέχρι $\theta = 100^\circ C$ έχει απομακρυνθεί 50 % του βάρους του στερεού. Μετά τη θέρμανση των στερεών και την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών μορίων, η οργανωμένη δομή τους καταστρέφεται πλήρως, όπως αποδεικνύεται και από PXRD, λόγω ακριβώς της απουσίας Bragg ανακλάσεων σε χαμηλές γωνίες 2θ ($< 5^\circ$) (βλέπε σχήμα 2.4.2).



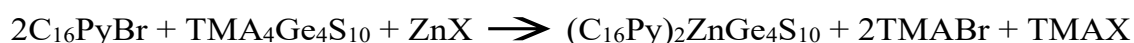
Σχήμα 2.4.2 Διάγραμμα PXRD του στερεού $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/Ge_4S_{10}$ μετά από θέρμανσή του σε $\theta = 600^\circ C$

Στον παρακάτω πίνακα (βλέπε πίνακα 2.4.1) παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα TGA καθώς και τα ποσοστά C, H, N και S που προέκυψαν από στοιχειακή ανάλυση (CHNS) των υλικών αυτών. Σε θερμοκρασία $\sim 250^\circ C$ έχει βρεθεί σε παρόμοια συστήματα³⁰ με φασματομετρία μάζας ότι απομακρύνεται πυριδίνη ενώ οι εναπομείναντες ανθρακικές αλυσίδες αποσπών άτομα θείου από τον ανόργανο σκελετό σχηματίζοντας μερκαπτάνες (RSH). Έτσι λοιπόν, η κατάρρευση του ανόργανου σκελετού είναι αποτέλεσμα μίας χημικής διαδικασίας.

Στερεό	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
C ₁₆ Py ⁺ / ZnSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	55.0	41.1(9)	6.5(4)	2.7(5)	18.5(7)
C ₁₆ Py ⁺ / ZnCl ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	52.3	-	-	-	-
C ₁₆ Py ⁺ / Zn(CH ₃ COO) ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	49.2	-	-	-	-
C ₁₆ Py ⁺ / ZnNO ₃ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	78.4	24.3(4)	3.2(2)	0.4(6)	6.3(5)
ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ (%CHNS)	46.2	38.2	5.9	2.1	24.3

Πίνακας 2.4.1 Αποτελέσματα TGA καθώς και στοιχειακής ανάλυσης (%CHNS) των μεσοδομημένων στερεών C₁₆Py⁺ / Zn²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻ καθώς και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές.

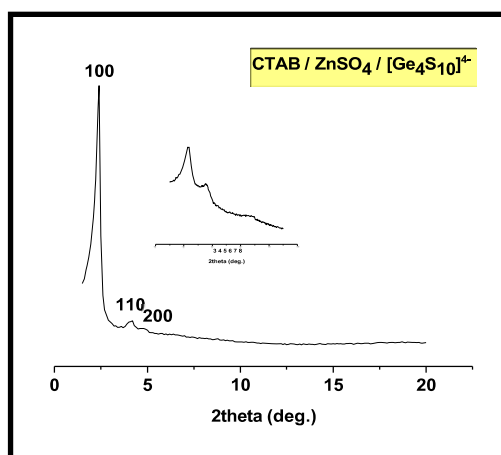
Τα δεδομένα TGA και στοιχειακής ανάλυσης, συνηγορούν σε στοιχειομετρικές ενώσεις με χημικό τύπο (C₁₆Py)₂ZnGe₄S₁₀. Επομένως, μπορούμε να πούμε ότι τα λαμβανόμενα στερεά είναι το αποτέλεσμα της παρακάτω χημικής αντίδρασης μετάθεσης:



Τα στερεά αυτά πιθανόν να έχουν ίδια χημική σύσταση με τα αντίστοιχα, των οποίων η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε μη καθαρά υδατικά διαλύματα (μίγματα EtOH/H₂O). Δυστυχώς, στα πλαίσια της παρούσας έρευνας δεν μπόρεσε να διευκρινιστεί η ακριβής αναλογία Zn:Ge:S οπότε και ο ακριβής χημικός τύπος των ενώσεων αυτών. Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης και TGA βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς βασιζόμενοι στον παραπάνω χημικό τύπο.

2.5 Ο Ρόλος του Είδους της Υδρόφιλης Ομάδας του Επιφανειοδραστικού Μορίου

Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις το επιφανειοδραστικό μόριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το cetyl-pyridinium bromide ($C_{16}PyBr$), επειδή σε παρόμοια συστήματα χρησιμοποιώντας διαλύτη φορμαμίδιο έχει οδηγήσει στον σχηματισμό οργανωμένων στερεών. Με στόχο την περαιτέρω κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την ποιότητα των τελικών στερεών, επιλέξαμε την χρήση του επιφανειοδραστικού μορίου cetyl-trimethylammonium bromide (CTABr) το οποίο και έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην σύνθεση αντίστοιχων πυριτικών στερεών. Η σύνθεση των στερεών έγινε ακριβώς όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα των ακτίνων-X έδειξαν ότι η σημαντική παράμετρος στην ποιότητα των τελικών στερεών είναι και πάλι η φύση του αντισταθμιστικού ανιόντος στην ένωση του συνδετικού μετάλλου. Χαρακτηριστικά, στο **σχήμα 2.5.1** φαίνεται το διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, όπου οι παρουσία ανακλάσεων σε χαμηλές γωνίες αντιστοιχούν σε μεσοδομημένο στερεό με εξαγωνική οργάνωση μεσοπόρων.

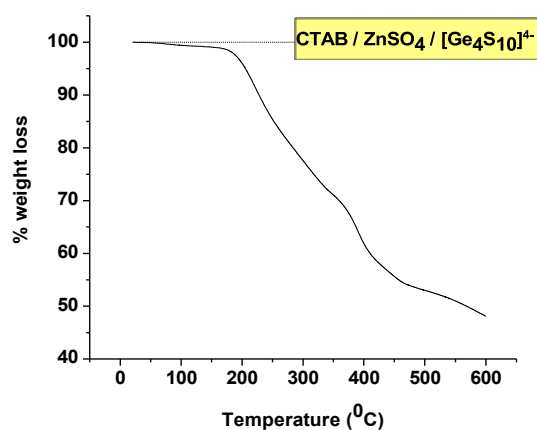


Σχήμα 2.5.1 Διάγραμμα PXRD του στερεού $CTA^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$.

Παρατηρώντας το διάγραμμα PXRD του στερεού $CTA^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και τον **πίνακα 2.5.1** που ακολουθεί, είναι προφανές ότι το στερεό εμφανίζει εξαγωνικά οργανωμένη μεσοδομή, εξίσου καλή με το αντίστοιχο στερεό του οποίου στη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε $C_{16}PyBr$. Αυτό προκύπτει και από σύγκριση των τιμών fwhm των δύο υλικών, οι οποίες είναι σχεδόν ίσες (0.301 για το στερεό $C_{16}Py^+/ZnSO_4/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και 0.313 για το $CTA^+/ZnSO_4/[Ge_4S_{10}]^{4-}$).

Στερεό	d ₁₀₀ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	d ₂₀₀ (Å)	d ₂₁₀ (Å)	a ₀ (Å)	fwhm
CTA ⁺ /ZnSO ₄ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	37.1(7)	21.4(1)	18.5(9)	-	42.8(9)	0.313
C ₁₆ Py ⁺ /ZnSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	38.2(5)	21.6(6)	18.6(9)	14.2(5)	43.5(4)	0.301
CTA ⁺ /ZnCl ₂ , Na ₂ SO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	39.3(7)	22.4(4)	19.2(0)	14.3(4)	44.6(2)	0.313

Πίνακας 2.5.1 Αποτελέσματα PXRD του στερεού CTA⁺/ZnSO₄/[Ge₄S₁₀]⁴⁻ και σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που ισχύουν για τα στερεά CTA⁺ / ZnCl₂, Na₂SO₄ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻ και C₁₆Py⁺/ZnSO₄/[Ge₄S₁₀]⁴⁻.



Σχήμα 2. 5.2 Καμπύλη TGA του στερεού CTAB/ZnSO₄/[Ge₄S₁₀]⁴⁻.

Το χάσιμο βάρους που χαρακτηρίζει αυτό το υλικό κατά τη θερμοσταθμική του ανάλυση, παρουσιάζει μικρή απόκλιση από το ποσοστό που έχει προκύψει από υπολογισμούς. Η χημική σύσταση του στερεού παραπέμπει στο χημικό τύπο (CTA)₂ZnGe₄S₁₀.

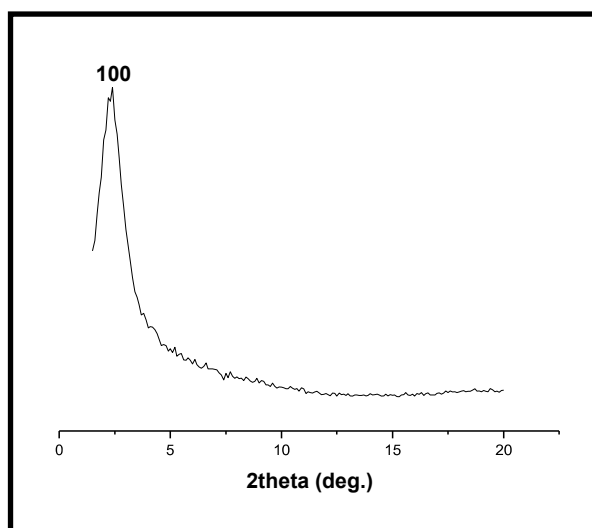
ΣΤΕΠΕΟ	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
CTA ⁺ /ZnSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	51.9	28.2(9)	5.9(6)	1.9(8)	22.7(8)
Θεωρητικές τιμές	45.7(0)	36.6(5)	6.8(0)	2.2(5)	25.6(9)

Πίνακας 2.5.2 Αποτελέσματα TGA καθώς και στοιχειακής ανάλυσης (%CHNS) των μεσοδομημένων στερεών CTA⁺ / ZnSO₄ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻ και CTA⁺ / ZnCl₂, Na₂SO₄ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻, καθώς και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές.

2.6 Επίδραση του Άλατος στην Τελική Δομή των Στερεών

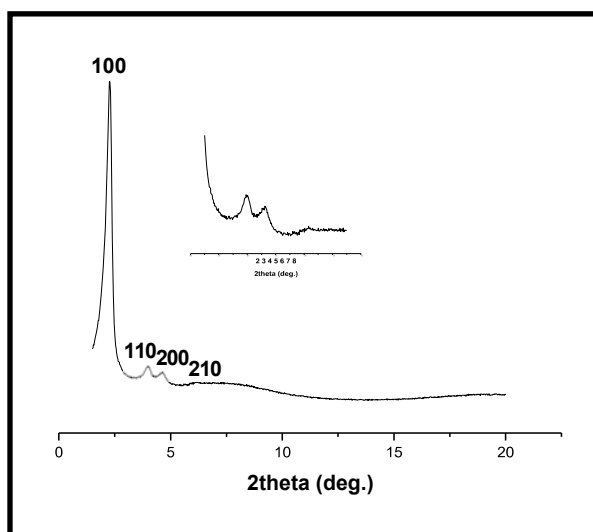
Με στόχο την μελέτη και εξακρίβωση του ρόλου των αντισταθμιστικών ανιόντων στην τελική οργάνωση της δομής των στερεών, πραγματοποιήθηκαν διαφορετικές συνθέσεις με ZnCl₂ και CTABr, όπου στο διάλυμα του μετάλλου προστίθενται κάθε φορά ισομοριακές ποσότητες από καθένα από τα KNO₃, NaSO₄ και NaCl:

- 0.6 mmol ZnCl₂, 0.6 mmol KNO₃



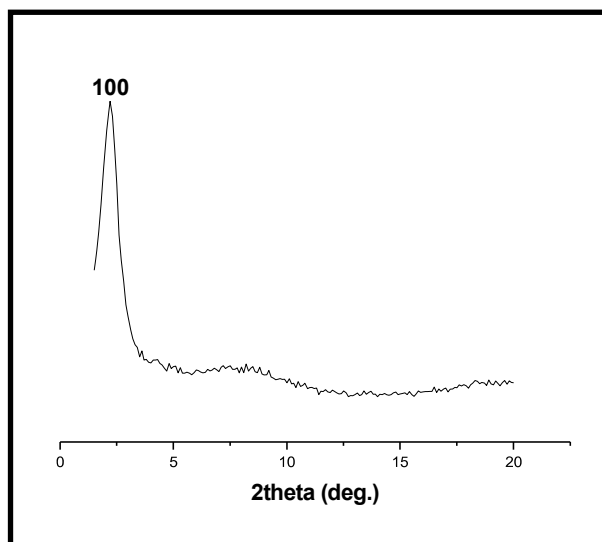
Σχήμα 2.6.1 Διάγραμμα PXRD του στερεού CTA⁺/ZnCl₂, KNO₃/TMA₄Ge₄S₁₀.

- 0.6 mmol ZnCl₂, 0.6 mmol Na₂SO₄



Σχήμα 2.6.2 Διάγραμμα PXRD του στερεού CTA⁺/ZnCl₂, Na₂SO₄/TMA₄Ge₄S₁₀.

- 0.6 mmol ZnCl₂, 0.6 mmol NaCl



Σχήμα 2.6.3 Διάγραμμα PXRD του στερεού CTA⁺/ZnCl₂, NaCl/TMA₄Ge₄S₁₀.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, το στερεό στο οποίο έχει προστεθεί Na₂SO₄ στο διάλυμα του μετάλλου, παρουσιάζει εξαιρετικά καλύτερη οργάνωση σε σχέση

με τα αντίστοιχα με NaCl και KNO₃. Συγκρίνοντας τις τιμές *fwhm* των δύο τελευταίων στερεών, προκύπτει ότι το στερεό με NaCl έχει καλύτερη οργάνωση από το αντίστοιχο με KNO₃. Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε πλήρη συμφωνία με την σειρά **Hofmeister** σύμφωνα με την οποία τα NO₃⁻ ανιόντα αναμένεται να οδηγούν σε στερεά με μικρότερο βαθμό οργάνωσης πόρων σε σχέση με τα Cl⁻ και SO₄²⁻. Οι σταθερές *d_{hkl}* που προκύπτουν από τα διαγράμματα PXRD καθώς και οι σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας (*a*₀), αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (βλέπε πίνακα 2.6.1).

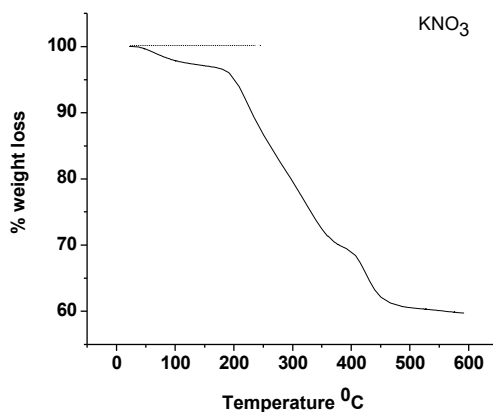
Στερεό	<i>d</i> ₁₀₀ (Å)	<i>d</i> ₁₁₀ (Å)	<i>d</i> ₂₀₀ (Å)	<i>d</i> ₂₁₀ (Å)	<i>a</i> ₀ (Å)	<i>fwhm</i>
CTA ⁺ / ZnCl ₂ , KNO ₃ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	36.6(8)	-	-	-	-	0.855
CTA ⁺ / ZnCl ₂ , Na ₂ SO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	39.3(7)	22.4(4)	19.2(0)	14.3(4)	44.6(2)	0.313
CTA ⁺ / ZnCl ₂ , NaCl / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	42.0(1)	-	-	-	-	0.648

Πίνακας 2.6.1 Επίδραση του αντισταθμιστικού ιόντος του μετάλλου στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών Zn/Ge₄S₁₀.

Αν και τα στερεά αυτά αναμένεται να παρουσιάζουν ίδια δομικά χαρακτηριστικά (*a*₀) μεταξύ τους, αφού για τη σύνθεση τους χρησιμοποιήθηκε το ίδιο επιφανειοδραστικό μόριο (CTABr) καθώς και το ίδιο μεταλλοκατιόν, οι παραπάνω τιμές φαίνεται να διαφοροποιούνται.

Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

Η καμπύλη που προέκυψε κατά τη θερμική ανάλυση του στερεού CTAB⁺/ZnCl₂, KNO₃/TMA₄Ge₄S₁₀, παρουσιάζεται παρακάτω (βλέπε σχήμα 2.6.4). Όπως είναι εμφανές, το στερεό χάνει περίπου 40 % του συνολικού του βάρους μέχρι και θερμοκρασία 600⁰C. Αρχικά, από θ=30-180 ⁰C παρατηρείται μία ελάχιστη μεταβολή στο βάρος του υλικού και οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη διαλύτη. Στη συνέχεια όμως, φαίνεται ότι η διάσπαση του οργανικού μορίου πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Μέχρι τη θερμοκρασία ~350 ⁰C εμφανίζεται μία ομαλή καμπύλη που αντιστοιχεί σε χάσιμο βάρους 25% ενώ, στη συνέχεια ακολουθεί ένα δεύτερο στάδιο μέχρι θ=480⁰ C με απώλεια 10% του βάρους του. Από αυτή τη θερμοκρασία μέχρι και θ=600 ⁰C το βάρος του υλικού σταθεροποιείται.



Σχήμα 2.6.4 Καμπύλη θερμικής ανάλυσης (TGA) του στερεού CTAB⁺/ZnCl₂, KNO₃/TMA₄Ge₄S₁₀.

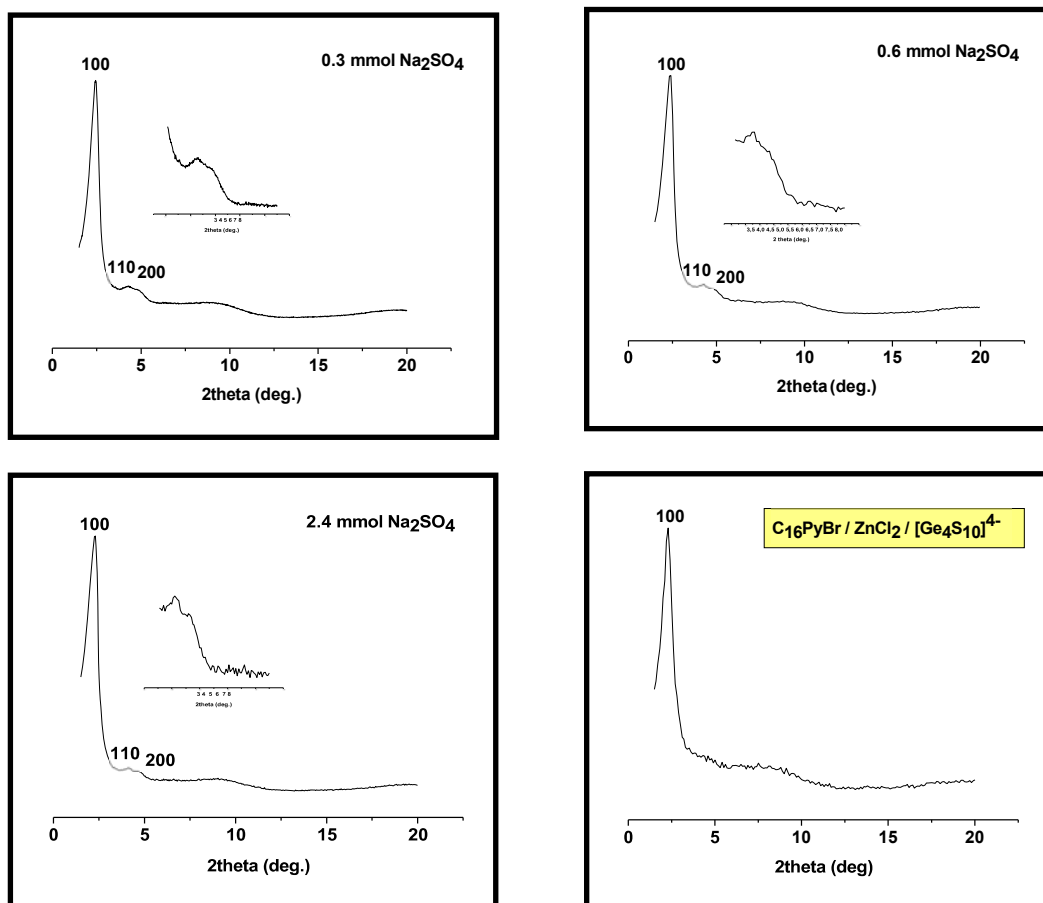
Στερεό	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
CTA ⁺ / ZnCl ₂ , Na ₂ SO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	-	36.5(5)	6.8(6)	2.3(8)	23.8(1)
CTA ⁺ / ZnCl ₂ , KNO ₃ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	40.2(9)	-	-	-	-
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	45.7(0)	36.6(5)	6.8(0)	2.2(5)	25.7(4)

Πίνακας 2.6.2 Αποτελέσματα TGA καθώς και στοιχειακής ανάλυσης (%CHNS) των μεσοδομημένων στερεών C₁₆Py⁺ / Zn²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁺ και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές.

Στη συνέχεια, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση των ανιόντων στην οργάνωση της δομής των στερεών αυτών, όταν τα ανιόντα προστεθούν στο αρχικό διάλυμα του surfactant. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες συνθέσεις:

	$C_{16}PyBr/Na_2SO_4$	$TMA_4Ge_4S_{10}$	$ZnCl_2$
Σύνθεση Α	4 gr / 0.3 mmol	0.6 mmol	0.6 mmol
Σύνθεση Β	4 gr / 0.6 mmol	0.6 mmol	0.6 mmol
Σύνθεση Γ	4 gr / 2.4 mmol	0.6 mmol	0.6 mmol

Τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με Περίθλαση ακτίνων Χ και τα διαγράμματα παρουσιάζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 2.6.5).



Σχήμα 2.6.5 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/Ge_4S_{10}$ κατά τη σύνθεση των οποίων, προστέθηκαν 0.3, 0.6 και 2.4 mmol Na_2SO_4 αντίστοιχα στο διάλυμα του surfactant. Σύγκριση με το διάγραμμα PXRD του στερεού που παρασκευάστηκε με $ZnCl_2$ χωρίς την προσθήκη κάποιου άλατος.

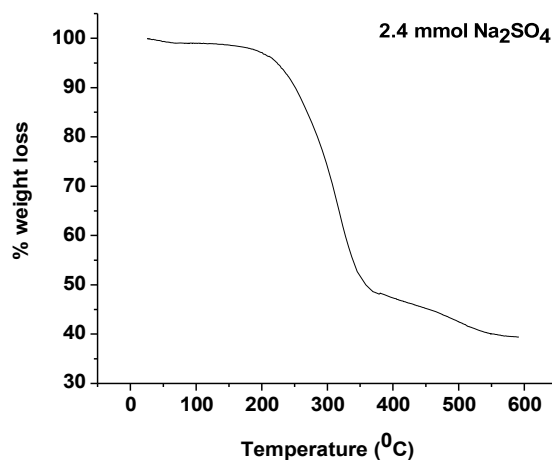
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα PXRD, είναι εμφανής η επίδραση των SO_4^{2-} στην καλύτερη οργάνωση της δομής. Και τα τρία στερεά παρουσιάζουν καλή εξαγωνική συμμετρία μεσοπόρων. Σε αντίθεση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα σε πυριτικά υλικά MCM-41, η μεγάλη συγκέντρωση $[\text{SO}_4^{2-}]$ στο διάλυμα της αντίδρασης φαίνεται να επιδρά θετικά ως προς την οργάνωση της δομής. Συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα μεταξύ τους καθώς και τις τιμές d_{hkl} , δεν παρουσιάζεται κάποια εμφανής επίδραση της συγκέντρωσης του αλατιού στην οργάνωση της δομής. Επίσης, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι ακόμη και η συμμετοχή στην αντίδρασης $n/2 \text{ mmol Na}_2\text{SO}_4$ ($n : \text{mmol ZnCl}_2$) είναι αρκετή για να οδηγήσει στο σχηματισμό εξαγωνικά οργανωμένου μεσοδομημένου στερεού. Στον παρακάτω πίνακα (βλέπε πίνακα 2.6.3), αναγράφονται οι σταθερές πλέγματος που προκύπτουν από τα διαγράμματα PXRD καθώς και οι σταθερές a_0 (Å).

Στερεό	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	a_0 (Å)	fwhm
C_{16}Py^+ , 0.3 mmol Na_2SO_4 / ZnCl_2 / $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$	36.5(4)	20.7(8)	18.2(4)	-	41.9(6)	0.530
C_{16}Py^+ , 0.6 mmol Na_2SO_4 / ZnCl_2 / $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$	36.7(8)	20.5(2)	18.2(6)	-	41.9(0)	0.527
C_{16}Py^+ , 2.4 mmol Na_2SO_4 / ZnCl_2 / $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$	38.4(4)	21.4(5)	18.9(9)	-	43.7(1)	0.497

Πίνακας 2.6.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του ανιόντος SO_4^{2-} στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών $\text{Zn}/\text{Ge}_4\text{S}_{10}$.

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση του ανιόντος SO_4^{2-} στο συγκεκριμένο σύστημα που μελετάται, δεν φαίνεται να έχει σημαντικό ρόλο τόσο στην ποιότητα οργάνωσης του υλικού όσο και στο μέγεθος των πόρων του. Η μόνη περίπτωση όπου παρατηρείται μικρή αύξηση του a_0 είναι όταν χρησιμοποιήθηκε υπερδιπλάσια ποσότητα ανιόντος σε σχέση με το μέταλλο. Το στερεό αυτό, φαίνεται να χάνει και μεγαλύτερο ποσοστό βάρους σε σχέση με τα υπόλοιπα, κατά τη θερμική ανάλυση (βλέπε

πίνακα 2.6.4 και σχήμα 2.6.6). Παρόλα αυτά, οι διαφορές αυτές είναι μικρές και είναι πιθανόν να εντάσσονται στα πλαίσια πειραματικού σφάλματος.



Σχήμα 2.6.6 Καμπύλη TGA του στερεού που προέκυψε από τη σύνθεση Γ.

Σύνθεση	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
A	56.2(2)	-	-	-	-
B	57.9(0)	-	-	-	-
Γ	60.5(5)	-	-	-	-
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	45.7(0)	36.6(5)	6.8(0)	2.2(5)	25.7(4)

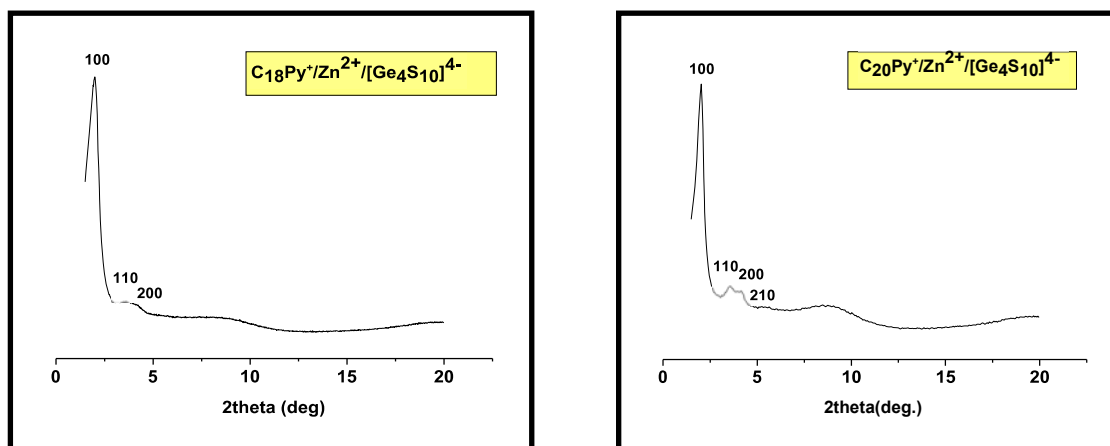
Πίνακας 2.6.4 Αποτελέσματα TGA των μεσοδομημένων στερεών C₁₆Py⁺ / Zn²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻ και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Μελέτη της Επίδρασης του Μήκους της Ανθρακικής Αλυσίδας του Επιφανειοδραστικού Μορίου

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα του πρώτου μέρους της παρούσας ερευνητικής εργασίας, στην εξακρίβωση δηλαδή του ρόλου των SO_4^{2-} στην καλύτερη οργάνωση των μεσοδομημένων ενώσεων χαλκογονιδίων καθώς και στην αποτελεσματικότητα της χρήσης του επιφανειοδραστικού μορίου C_{16}PyBr , ακολούθησε μία περαιτέρω μελέτη που αφορούσε την επέκταση της έρευνας στη χρήση ιδίου είδους οργανικών μορίων αλλά με μεγαλύτερο μέγεθος ανθρακικής αλυσίδας. Έτσι λοιπόν, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα οργανικά μόρια C_{18}PyBr και C_{20}PyBr . Μικρή αύξηση στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των οργανικών μορίων, είναι πιθανόν να επιδράσει στον τρόπο οργάνωσης αυτών στην τελική δομή του στερεού και να οδηγήσει πιθανόν σε διαφορετικής οργάνωσης μεσοδομημένα στερεά.. Λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα g (*packing parameter*, $g = v/l\epsilon a_0$, βλέπε Παράρτημα Α), η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του surfactant επιφέρει μείωση της τιμής a_0 καθώς και μείωση της επιφανειακής καμπυλότητας, οπότε είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μεσοδομημένα στερεά τα οποία εμφανίζουν άλλη συμμετρία οργάνωσης των μεσοπόρων εκτός της εξαγωνικής, όπως κυβική.

3.1 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $\text{C}_n\text{Py}^+/\text{ZnSO}_4/\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ($n = 18, 20$)

Τα διαγράμματα PXRD των στερεών που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα παραπάνω επιφανειοδραστικά μόρια, $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ και ZnSO_4 παρουσιάζονται παρακάτω (**βλέπε σχήμα 3.1.1**).



Σχήμα 3.1.1 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_{18}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και $C_{20}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$.

Όπως είναι φανερό, τα στερεά αυτά παρουσιάζουν καλής ποιότητας εξαγωνική συμμετρία πόρων. Για $n = 18$, η ποιότητα της οργάνωσης του μεσοδομημένου υλικού είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή για $n = 16$ και 20 . Η συγκεκριμένη παρατήρηση προκύπτει από το γεγονός ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν σε ανακλάσεις κατά Bragg 110 και 200, είναι λιγότερο έντονες στο διάγραμμα PXRD του στερεού με $n = 18$, σε σχέση με τις αντίστοιχες για $n = 16$ και 20 . Η διαπίστωση αυτή, ενισχύεται και από τη σύγκριση των τιμών *fwhm* οι οποίες είναι μικρότερες στα στερεά $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και $C_{20}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$. Μικρότερη τιμή *fwhm* σημαίνει και μεγαλύτερη οργάνωση στα μεσοδομημένα υλικά.

Αυξανόμενη της ανθρακικής αλυσίδας των επιφανειοδραστικών μορίων, τα υδατικά διαλύματα των surfactants που σχηματίζονται είναι περισσότερο πυκνόρρευστα σε σχέση με το αντίστοιχο διάλυμα του $C_{16}PyBr$. Συγκεκριμένα, σε όσες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 4 gr $C_{20}PyBr$ σε 20 ml H_2O , αυτό είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεσοδομημένου στερεού τύπου wormhole, είτε ακόμη και το σχηματισμό του αντίστοιχου κρυσταλλικού μικροπορώδους στερεού $TMA_2ZnGe_4S_{10}$. Καλής οργάνωσης εξαγωνικά μεσοδομημένα στερεά προέκυψαν στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε 1gr $C_{20}PyBr$ σε 5 ml H_2O . Αυτό, οφείλεται πιθανόν σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας αφού η συγκέντρωση και το ιξώδες και των δύο διαλυμάτων είναι ίδια. Προφανώς, η επίδραση αυτών των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα περισσότερο στο διάλυμα 4 gr $C_{20}Py^+/20$ ml H_2O , επιφέρει ως αποτέλεσμα την υπερβολική ελάττωση της κινητικής της αντίδρασης με αποτέλεσμα τα διάφορα ανιόντα και κατιόντα του διαλύματος να μην οργανώνονται σωστά. Λόγω του μεγάλου όγκου της

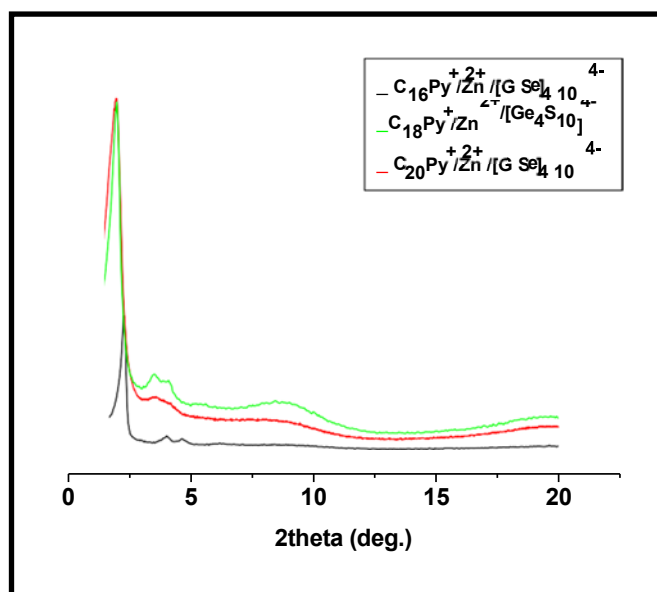
ανθρακικής αλυσίδας του C₂₀PyBr, είναι λογικό στη δομή να συμμετέχουν τελικά τα μικρά, περισσότερο ευκίνητα κατιόντα (CH₃)₄N⁺.

Στον παρακάτω πίνακα (βλέπε πίνακα 3.1.1) αναγράφονται οι τιμές d_{hkl} , οι τιμές $fwhm$, καθώς και οι τιμές της σταθεράς μοναδιαίας κυψελίδας (a_0) για κάθε στερεό.

Στερεό	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	a_0 (Å)	$fwhm$
C ₁₆ Py ⁺ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	38.2(5)	21.6(6)	18.6(9)	14.2(5)	43.5(4)	0.291
C ₁₈ Py ⁺ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	43.6(3)	24.1(9)	21.4(1)	-	49.4(0)	0.406
C ₂₀ Py ⁺ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻	44.1(4)	25.00	22.0(7)	-	50.6(4)	0.340

Πίνακας 3.1.1 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου C_nPyBr (n = 16, 18, 20) στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών Zn/Ge₄S₁₀.

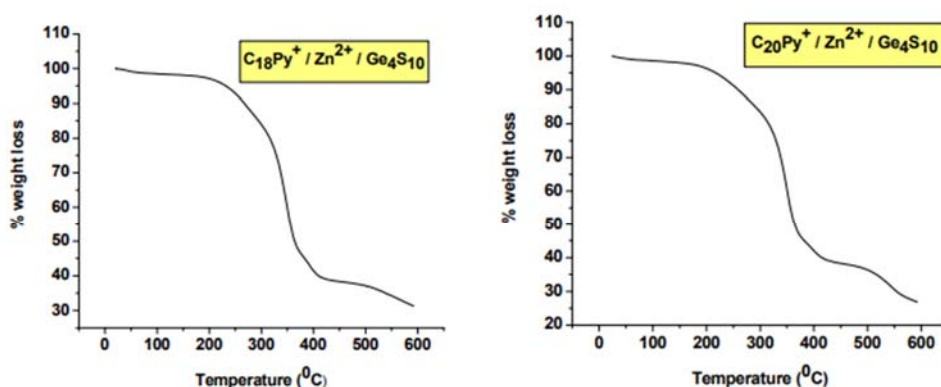
Όπως είναι εμφανές, το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας των μεσοδομημένων υλικών C₁₆Py/Zn²⁺/[Ge₄S₁₀]⁴⁻ και C₁₈Py/Zn²⁺/[Ge₄S₁₀]⁴⁻ αυξάνεται αυξανόμενου του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Αξιοσημείωτη είναι όμως η παρατήρηση ότι το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας του στερεού C₂₀Py/Zn²⁺/[Ge₄S₁₀]⁴⁻ είναι περίπου ίσο με το αντίστοιχο του C₁₈PyBr. Πιθανόν λόγω αυξημένου μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, αυτή αναδιπλώνεται (*recoil effect*). Παρακάτω, απεικονίζεται συγκριτικά τα διαγράμματα ακτίνων-X και των τριών στερεών (βλέπε σχήμα 3.1.2).



Σχήμα 3.1.2 Σύγκριση των διαγραμμάτων PXRD των στερεών $C_{16}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$, $C_{18}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και $C_{20}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$.

3.2 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

Μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των παραπάνω στερεών έδειξαν ότι ένα σημαντικό ποσοστό του βάρους τους χάνεται κατά την θέρμανσή τους μέχρι και $\theta = 600\text{ }^\circ\text{C}$. Τα διαγράμματα TGA των στερεών αυτών απεικονίζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 3.2.1).



Σχήμα 3.2.1 Καμπύλες TGA των στερεών $C_{18}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$, $C_{20}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$

ΣΤΕΡΕΟ	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
$C_{16}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	55.0	41.1(9)	6.5(4)	2.7(5)	18.5(7)
Θεωρητικές τιμές	46.1	38.1(7)	5.8	2.1(2)	-
$C_{18}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	68.7	-	-	-	-
Θεωρητικές τιμές	49.5	41.2(5)	6.3(2)	2.0(9)	-
$C_{20}Py^+/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	73.3	-	-	-	-
Θεωρητικές τιμές	52.0	42.9(7)	6.6(4)	2.0	-

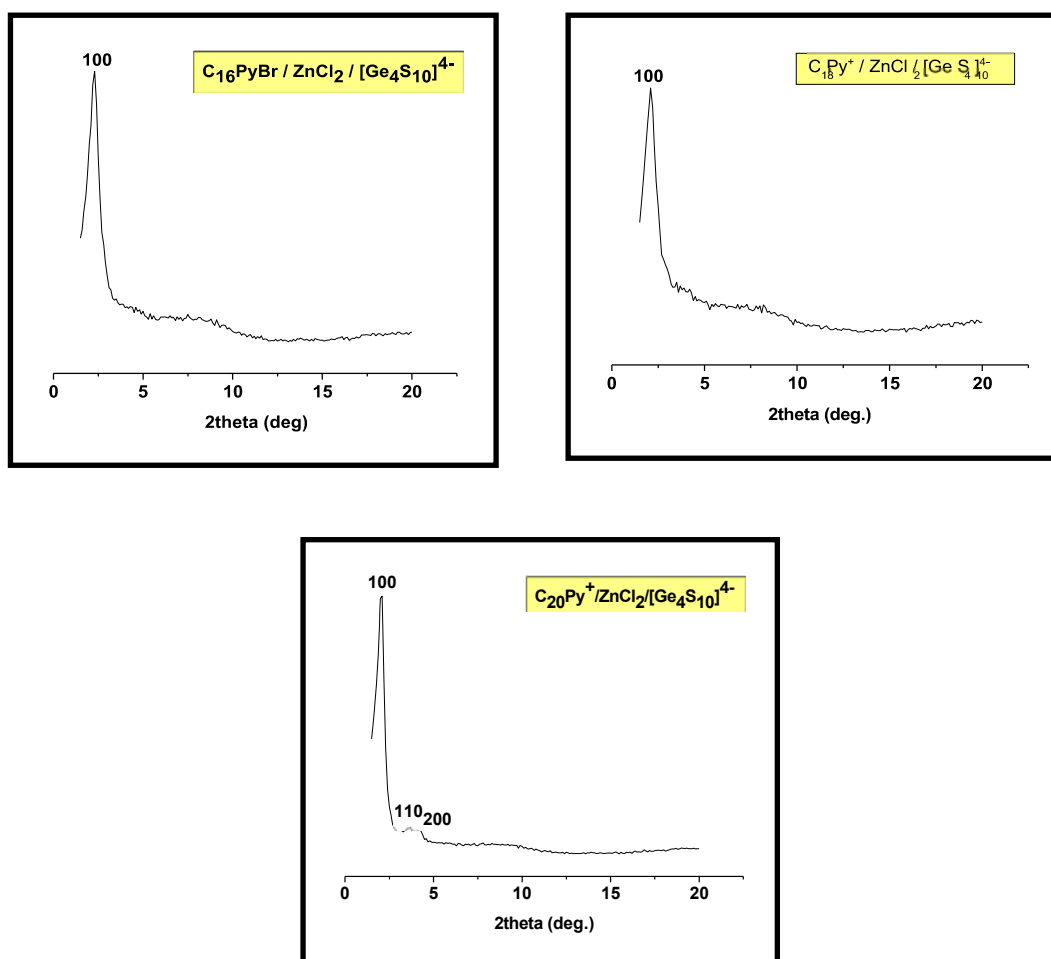
Πίνακας 3.2.1 Αποτελέσματα TGA των μεσοδομημένων στερεών $C_nPy^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ (όπου $n = 16, 18, 20$) και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές καθώς και στοιχειακή ανάλυση του στερεού $C_{16}Py^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα αποτελέσματα TGA και %CHNS του μεσοδομημένου στερεού $C_{16}Py^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ συνηγορούν σε στοιχειομετρικό τύπο $(C_{16}Py)_2Zn[Ge_4S_{10}]$. Στις ανάλογες περιπτώσεις όμως των στερεών $C_nPy^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ ($n = 18, 20$), το ποσοστό βάρους που χάνεται κατά τη θερμική ανάλυση είναι πολύ πιο μεγάλο από αυτό που προκύπτει θεωρητικά. Είναι γνωστό από προηγούμενες έρευνες ότι οι εναπομείναντες ανθρακικές αλυσίδες αποσπούν άτομα S^{2-} από τη δομή σχηματίζοντας ενώσεις του τύπου RSH. Παρόλα αυτά, η τόσο μεγάλη απόκλιση από τις υπολογιζόμενες τιμές δεν δικαιολογείται και είναι πολύ πιθανόν, η σύσταση των στερεών που προκύπτουν

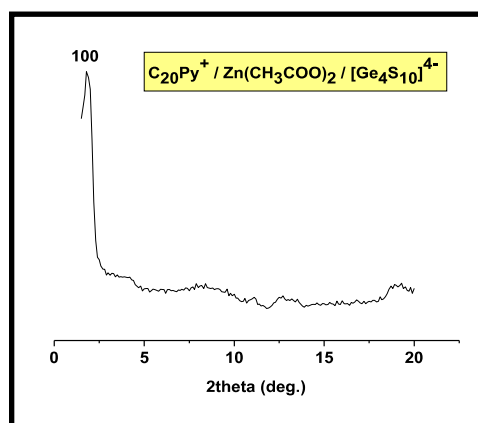
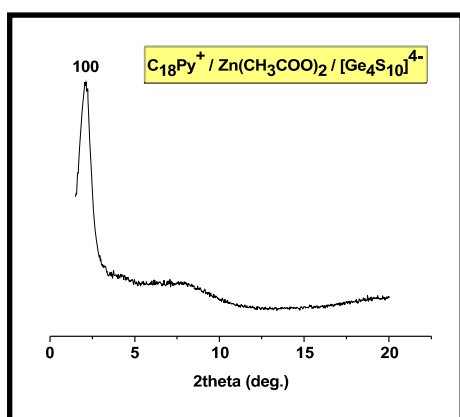
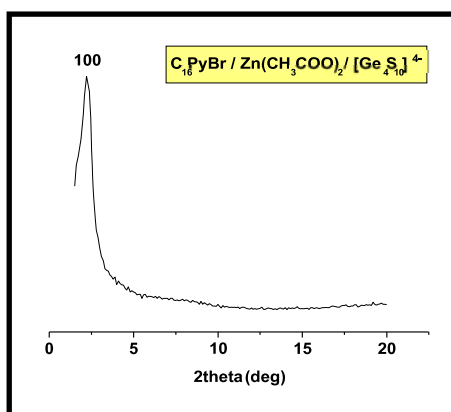
από τα οργανικά μόρια C_nPyBr ($n = 18, 20$) και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης, να μην αντιστοιχούν στον χημικό τύπο $(C_nPy)_2ZnGe_4S_{10}$.

3.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $C_nPy^+/ZnCl_2$ ή $Zn(CH_3COO)_2/Ge_4S_{10}^{4-}$ ($n = 18, 20$)

Αντίστοιχες συνθέσεις με τα επιφανειοδραστικά μόρια $C_nH_{2n+1}Br$ ($n = 16, 18, 20$) πραγματοποιήθηκαν με $ZnCl_2$ (βλέπε σχήμα 3.3.1) και $Zn(acetate)_2$ (βλέπε σχήμα 3.3.2) με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του αντισταθμιστικού ανιόντος του μετάλλου στις μεταβολές του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του surfactant.



Σχήμα 3.3.1 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_{16}Py/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$, $C_{18}Py^+/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και $C_{20}Py/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$.



Σχήμα 3.3.2 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_{16}Py/Zn(acetate)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$, $C_{18}Py^+/Zn(acetate)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και $C_{20}Py/Zn(acetate)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$.

Όπως είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται μία σταδιακή βελτίωση της οργάνωσης της δομής καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου. Όπως είναι αναμενόμενο, τα στερεά που συντέθηκαν με $ZnSO_4$ παρουσιάζουν καλύτερη ποιότητα οργάνωσης μεσοπόρων απ' ό,τι τα αντίστοιχα στερεά με $ZnCl_2$ και $Zn(acetate)_2$. Εξάιρεση αποτελούν τα στερεά με $C_{20}PyBr$, τα οποία έδωσαν σχεδόν εξίσου καλής ποιότητας οργανωμένες δομές με το αντίστοιχο στερεό που συντέθηκε με $ZnSO_4$. Οι τιμές d_{hkl} καθώς και η σταθερά μοναδιαίας κυψελίδας των στερεών που συντέθηκαν με $ZnCl_2$ και $Zn(acetate)_2$ για το κάθε επιφανειοδραστικό μόριο, κυμαίνονται πολύ κοντά μεταξύ τους καθώς και με τις αντίστοιχες τιμές όπου χρησιμοποιήθηκε $ZnSO_4$. Επίσης, οι τιμές $fwhm$ των στερεών που παρασκευάστηκαν με $C_{20}PyBr$ και $ZnCl_2$ είτε $Zn(acetate)_2$, είναι κατά πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες των στερεών με τα άλλα

surfactants ($n = 16, 18$) και βρίσκονται πολύ κοντά στην τιμή $fwhm$ του στερεού που συντέθηκε με $C_{20}PyBr$ και $ZnSO_4$. (βλέπε πίνακα 3.3.1).

Στερεό	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	D_{210} (Å)	a_0 (Å)	$fwhm$
$C_{16}Py^+/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	40.8(4)	-	-	-	-	0.564
$C_{18}Py^+/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	43.2(5)	-	-	-	-	0.557
$C_{20}Py^+/ZnCl_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	43.5(2)	23.7(4)	21.8(8)	-	49.4(2)	0.377
$C_{16}Py^+/Zn(CH_3COO)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	39.7(4)	-	-	-	-	0.588
$C_{18}Py^+/Zn(CH_3COO)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	42.0(1)	-	-	-	-	0.550
$C_{18}Py^+/Zn(CH_3COO)_2/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	49.5(5)	-	-	-	-	0.392

Πίνακας 3.3.1 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου καθώς και του αντισταθμιστικού ανιόντος του μετάλλου στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών Zn/Ge_4S_{10} .

3.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

Οι μετρήσεις TGA ή στοιχειακής ανάλυσης των στερεών που προέκυψαν από τις παραπάνω συνθέσεις παρόλο που οι περισσότερες από αυτές είναι κοντά συγκρίνοντας με αυτές που αντιστοιχούν στα υλικά με $ZnSO_4$, δεν παραπέμπουν στο χημικό τύπο $(surfactant)_2ZnGe_4S_{10}$.

ΣΤΕΡΕΟ	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
C ₁₆ Py ⁺ /ZnCl ₂ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	52.2(9)	-	-	-	-
C ₁₈ Py ⁺ /ZnCl ₂ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	57.6(1)	-	-	-	-
C ₂₀ Py ⁺ /ZnCl ₂ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	-	1.3(0)	43.4(0)	29.3(4)	18.5(0)
C ₁₆ Py ⁺ /Zn(CH ₃ COO) ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	49.25	-	-	-	-
C ₁₈ Py ⁺ /Zn(CH ₃ COO) ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	57.6(3)	-	-	-	-
C ₂₀ Py ⁺ /Zn(CH ₃ COO) ₂ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	-	-	-	-	-

Πίνακας 3.4.1 Αποτελέσματα TGA και CHNS των μεσοδομημένων στερεών C_nPy⁺ / Zn²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁺ (όπου n = 16, 18, 20)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : Επίδραση της Συγκέντρωσης του Επιφανειοδραστικού Μορίου στο Είδος της Τελικής Δομής.

Είναι γενικά γνωστό ότι τα surfactants για να οργανωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν μικκύλια , χρειάζεται να βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο διάλυμα της αντίδρασης. Στο συγκεκριμένο σύστημα surf/M/Ge₄S₁₀, το οργανικό μόριο βρίσκεται στο διάλυμα σε εξαιρετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Πραγματοποιήθηκαν έτσι, κάποιες συνθέσεις με ποσότητες επιφανειοδραστικού μορίου μικρότερες των 4gr, με σκοπό να μελετήσουμε την επίδραση της συγκέντρωσης στο είδος της τελικής δομής (**βλέπε πίνακα 4.1**).

	C ₁₆ PyBr (gr)	TMA ₄ Ge ₄ S ₁₀ (mmol)	ZnSO ₄ (mmol)	a ₀ (Å) (mmol)	fwhm
Σύνθεση Α	1	0.6	0.6	40.5(3)	0.416
Σύνθεση Β	2	0.6	0.6	40.6(9)	0.510
Σύνθεση Γ	3	0.6	0.6	41.96	0.505
Σύνθεση Δ	4	0.6	0.6	43.54	0.301

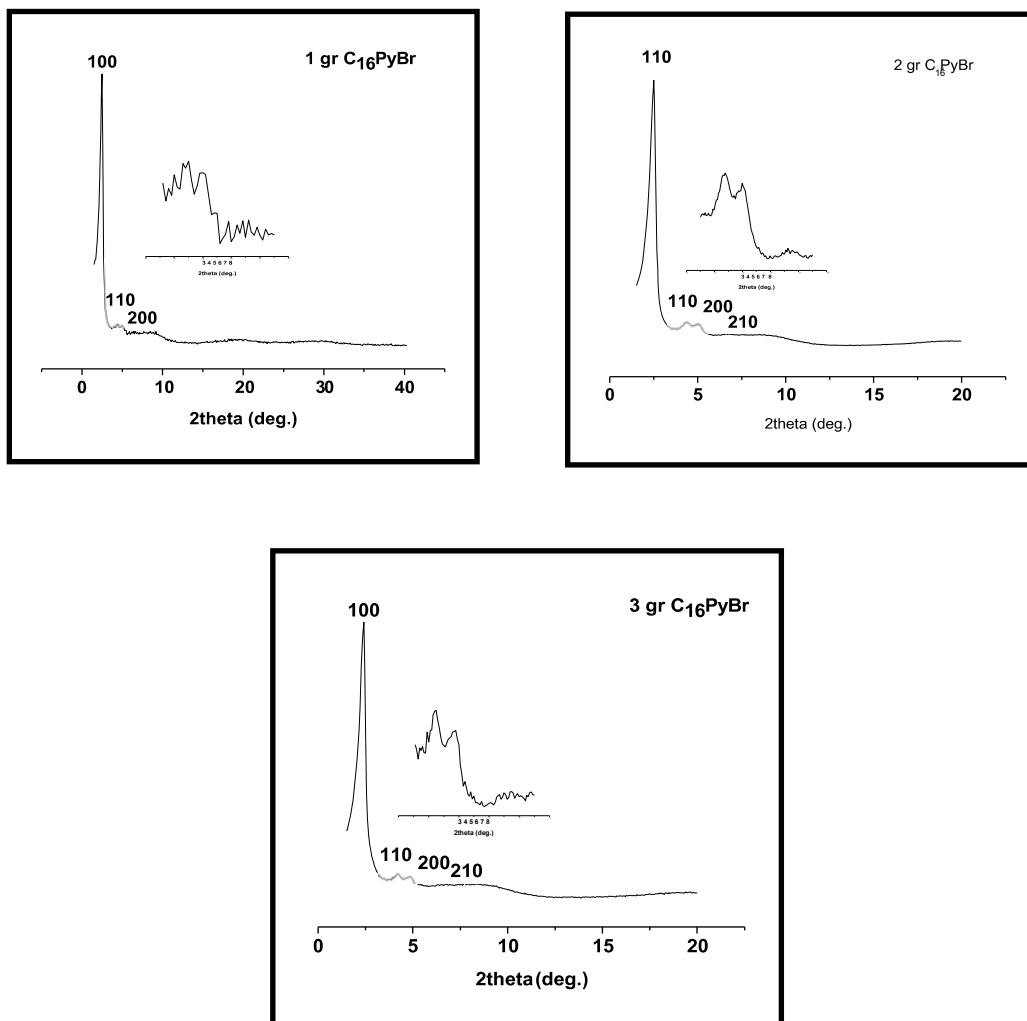
Πίνακας 4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού μορίου στην τελική δομή του προϊόντος.

Όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα PXRD (**βλέπε σχήμα 4.1**) και τα τρία προαναφερόμενα στερεά παρουσιάζουν εξαγωνική οργάνωση μεσοπόρων και οι σταθερές (a₀) του κάθε υλικού είναι ίσες (στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος). Παρόλα αυτά, στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται 4 gr επιφανειοδραστικού μορίου, το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας έχει σχετικά μεγαλύτερη τιμή αλλά και το ίδιο το στερεό εμφανίζει καλύτερη οργάνωση. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει και από σύγκριση των τιμών fwhm, όπου στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται 4gr surfactant η τιμή fwhm ισούται μόλις με 0.301. Από τα αποτελέσματα TGA και στοιχειακής ανάλυσης κάποιων από τα στερεά και σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του στερεού όπου χρησιμοποιούνται 4 gr

επιφανειοδραστικού μορίου (**βλέπε πίνακα 4.2**), δεν φαίνεται να χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα surfactant, όταν αυτή είναι διαθέσιμη, για το σχηματισμό της δομής του στερεού..

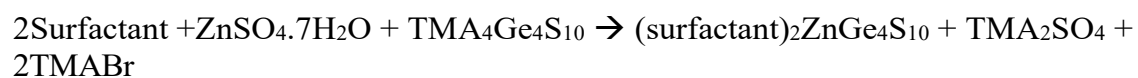
	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
C ₁₆ PyBr (2 gr)	-	41.6(1)	5.6(6)	1.3(0)	20.75
C ₁₆ PyBr (3 gr)	55.6(8)	-	-	-	-
C ₁₆ PyBr (4 gr)	55.0	41.1(9)	6.5(4)	2.7(5)	18.5(7)
Θεωρητικές Τιμές (%CHNS)	46.2	38.2	5.9	2.1	24.3

Πίνακας 4.2 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του surfactant στο είδος της δομής του υλικού C₁₆Py⁺/Zn²⁺/[Ge₄S₁₀]⁴⁻. Αποτελέσματα TGA και στοιχειακής ανάλυσης.



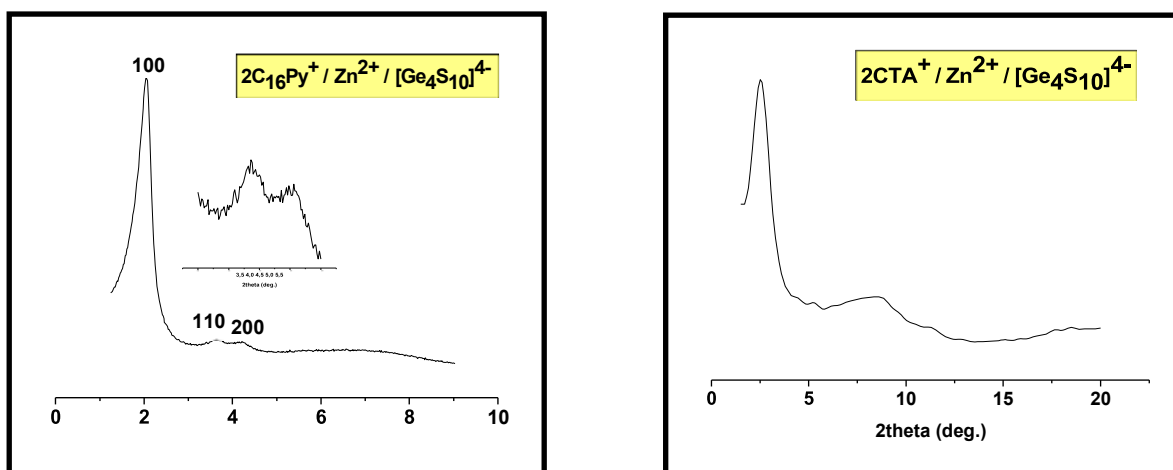
Σχήμα 4.1 Διαγράμματα PXRD των στερεών C₁₆Py⁺/Zn²⁺/Ge₄S₁₀ στην σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν α) 1 gr (πάνω αριστερά), 2 gr (πάνω δεξιά) και γ) 3 gr (κάτω) C₁₆PyBr.

Σ' αυτό το τμήμα της παρούσας έρευνας, πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις μεσοδομημένων στερεών με τη χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας surfactant (πίνακας 4.3), σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:



	Surfactant (mmol)	TMA ₄ Ge ₄ S ₁₀ (mmol)	ZnSO ₄ (mmol)
Σύνθεση Α	1.2 (C ₁₆ PyBr)	0.6	0.6
Σύνθεση Β	1.2 (CTABr)	0.6	0.6

Πίνακας 4.3 Πειραματικές αναλογίες (σε mmol) των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση εξαγωνικά οργανωμένων, μεσοδομημένων δομών.



Σχήμα 4.2 Διαγράμματα PXRD των στερεών που προέκυψαν από τις συνθέσεις Α και Β.

Στερεό	d ₁₀₀ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	d ₂₀₀ (Å)	d ₂₁₀ (Å)	a ₀ (Å)	fwhm
2C ₁₆ Py ⁺ /Zn ²⁺ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻ 1.2 mmol	35.8(9)	20.2(5)	17.4(2)	-	40.7(2)	0.448
2CTA ⁺ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁻ 1.2 mmol	35.8(6)	-	-	-	-	0.867

Πίνακας 4.4 Επίδραση της συγκέντρωσης και του είδους του επιφανειοδραστικού μορίου στην τελική δομή του προϊόντος.

Στην περίπτωση του επιφανειοδραστικού μορίου C₁₆PyBr, προέκυψε ότι ακόμα και η χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας στη σύνθεση μεσοδομημένων στερεών, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε καλά οργανωμένα, μεσοδομημένα στερεά. Το στερεό που συντέθηκε παρουσιάζει ίδια σχεδόν δομικά χαρακτηριστικά με αυτά των οποίων στη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες 1,2 και 3 gr, αλλά συγκρίνοντας τις τιμές fwhm ότι στερείται οργάνωσης σε σχέση με το στερεό που συντέθηκε με 4 gr surfactant. Στην περίπτωση όμως που χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρική ποσότητα CTABr, το προκύπτον στερεό δεν εμφανίζει καλή εξαγωνική οργάνωση δομής. Πιθανόν, για το συγκεκριμένο επιφανειοδραστικό μόριο, η χρήση περίσσειας ποσότητας, να αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την επίτευξη καλά οργανωμένων μεσοδομημένων στερεών. Τα αποτελέσματα TGA και στοιχειακής ανάλυσης παρουσιάζονται στον **πίνακα 4.5** που ακολουθεί.

Στερεό	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
C ₁₆ PyBr (1.2 mmol)	-	42.2(3)	6.0(2)	1.2(5)	19.8(2)
CTABr (1.2 mmol)	50.4(5)	-	-	-	-

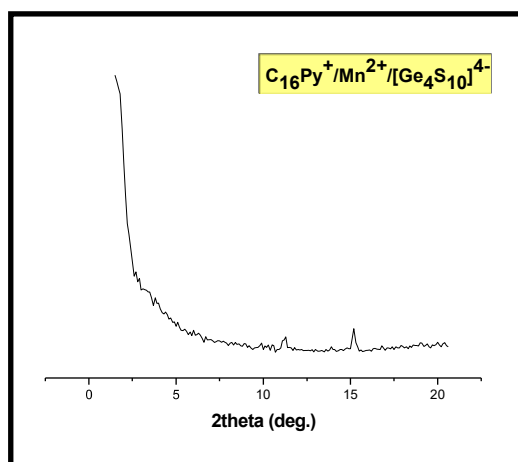
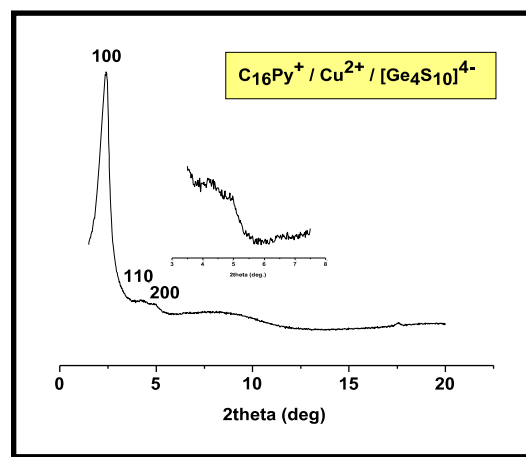
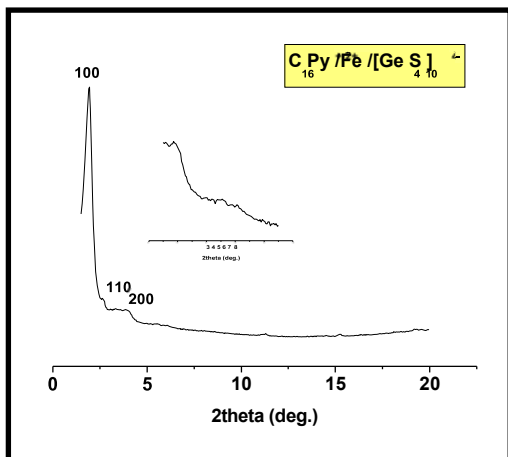
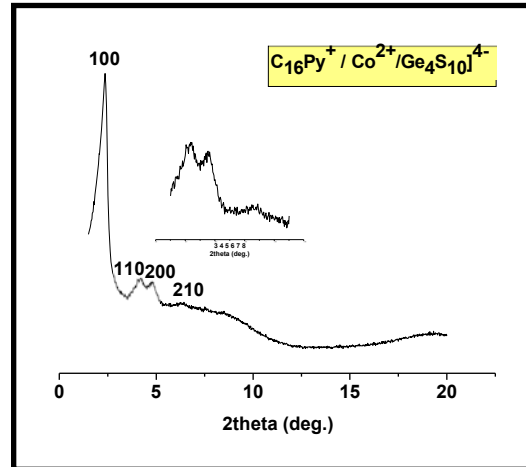
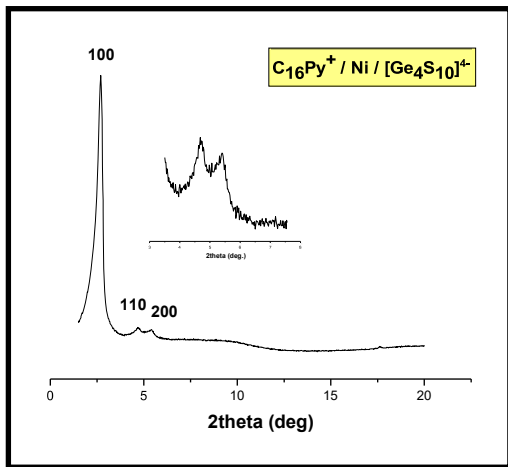
Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα TGA και στοιχειακής ανάλυσης των στερεών που συντέθηκαν με στοιχειομετρικές ποσότητες επιφανειοδραστικού μορίου,

Όπως φαίνεται από τον πίνακα από τον **πίνακα 4.5**, τα παραπάνω στερεά αν και δεν εμφανίζουν την ίδια ποιότητα οργάνωσης με τα αντίστοιχα των οποίων στη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερες ποσότητες surfactant, χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά παραπλήσιες τιμές TGA και στοιχειακής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα αυτά συνηγορούν με το χημικό τύπο (surfactant)₂ZnGe₄S₁₀.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Μελέτη του Συστήματος $C_{16}PyBr / M^{2+}SO_4^{2-} / [GeS_4]^{4-}$ (M = Ni, Fe, Cu, Co, Mn). Επίδραση του Είδους του Μεταλλοκατιόντος.

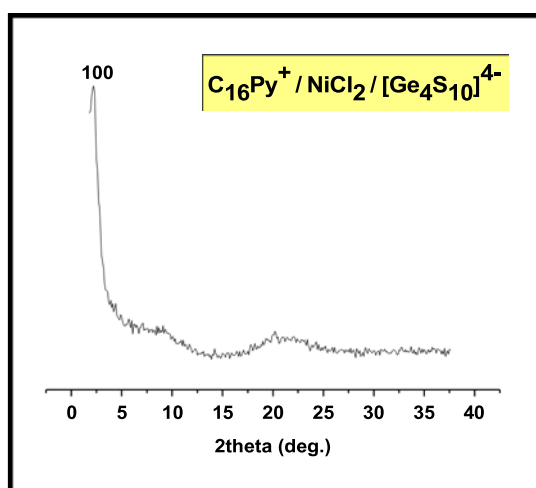
5.1 Σύνθεση μεσοδομημένων στερεών $C_{16}PyBr / M^{2+}SO_4^{2-} / [GeS_4]^{4-}$ (M = Ni, Fe, Cu, Co, Mn) και χαρακτηρισμός της δομής τους.

Λαμβάνοντας υπόψη τον σημαντικό ρόλο των θειικών ανιόντων, χρησιμοποιώντας ως συνδετικό κατιόν Zn^{2+} , προκύπτει το ερώτημα εάν μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος με επιτυχία στην σύνθεση νέων μεσοδομημένων στερεών με οργανωμένους μεσοπόρους, χρησιμοποιώντας άλλα συνδετικά μέταλλα. Επόμενο βήμα λοιπόν, αποτέλεσε η μελέτη του συστήματος $C_{16}Py^+ / M^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ με δισθενή μέταλλα μεταπτώσεως όπως είναι το Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} και Mn^{2+} . Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζονται τα διαγράμματα PXRD των στερεών αυτών (βλέπε σχήμα 5.1.1).



Σχήμα 5.1.1 Διαγράμματα Περίθλασης ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (PXRD) των στερεών C₁₆Py⁺ / M²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁻, (όπου M=Ni, Co, Fe, Cu, Mn)

Όπως φαίνεται καθαρά από τα διαγράμματα PXRD, η σύνθεση ενώσεων χαλκογονιδίων χρησιμοποιώντας $C_{16}PyBr$, $TMA_4Ge_4S_{10}$ και διάφορα μέταλλα μεταπτώσεως με αντισταθμιστικό ανιόν το SO_4^{2-} , οδήγησε σε όλες τις περιπτώσεις, στο σχηματισμό οργανωμένων μεσοδομημένων στερεών με εξαγωνική συμμετρία πόρων. Αντίθετα σε περιπτώσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα χλωριούχα ή νιτρικά άλατα, τα στερεά δεν εμφάνιζαν καμία οργάνωση μεσοπόρων (wormhole) (βλέπε σχήμα 5.1.2)



Σχήμα 5.1.2 Διάγραμμα PXRD του στερεού $C_{16}Py^+ / NiCl_2 / [Ge_4S_{10}]^{4-}$.

Τα στερεά που συντέθηκαν με $CoSO_4$ και $NiSO_4$ επιδεικνύουν εξαιρετικά οργανωμένη εξαγωνική πορώδη διάταξη, καλύτερη ακόμη και από το αντίστοιχο στερεό με $ZnSO_4$. Ανάλογη σύνθεση με $MnSO_4$ δεν μπόρεσε να επιτευχθεί, όπως έχει αναφερθεί εξάλλου και στη βιβλιογραφία σε προσπάθειες που πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη μίγμα $EtOH/H_2O$.⁴⁰ Η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε κατά τη συγκεκριμένη σύνθεση, έδωσε πολύ μικρή απόδοση προϊόντος και το στερεό που προέκυψε ήταν άμορφο.

Στον πίνακα που ακολουθεί (βλέπε πίνακα 5.1.1) αναγράφονται οι αποστάσεις των πλεγματικών επιπέδων (d_{hkl}), οι τιμές $fwhm$ καθώς και η σταθερά μοναδιαίας κυψελίδας (a_0) για το κάθε στερεό.

⁴⁰ K. Kasthuri Rangan, Simon J. L. Billinge, Valeri Petkov, Joy Heising, and Mercuri G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2629 – 2632.

Στερεό	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	d_{210} (Å)	a_0 (Å)	fwhm
$C_{16}Py^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$	38.2(5)	21.6(6)	18.6(9)	14.2(5)	43.5(4)	0.301
$C_{16}Py^+ / Ni^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$	32.9(5)	18.9(6)	16.4(2)	-	37.9(6)	0.399
$C_{16}Py^+ / Cu^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$	36.8(7)	22.0(7)	18.0(8)	-	42.8(2)	0.514
$C_{16}Py^+ / Fe^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$	45.5(8)	26.2(7)	22.7(9)	-	52.5(9)	0.322
$C_{16}Py^+ / Co^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$	37.4(0)	21.1(2)	18.5(4)	13.7(2)	42.5(4)	0.425

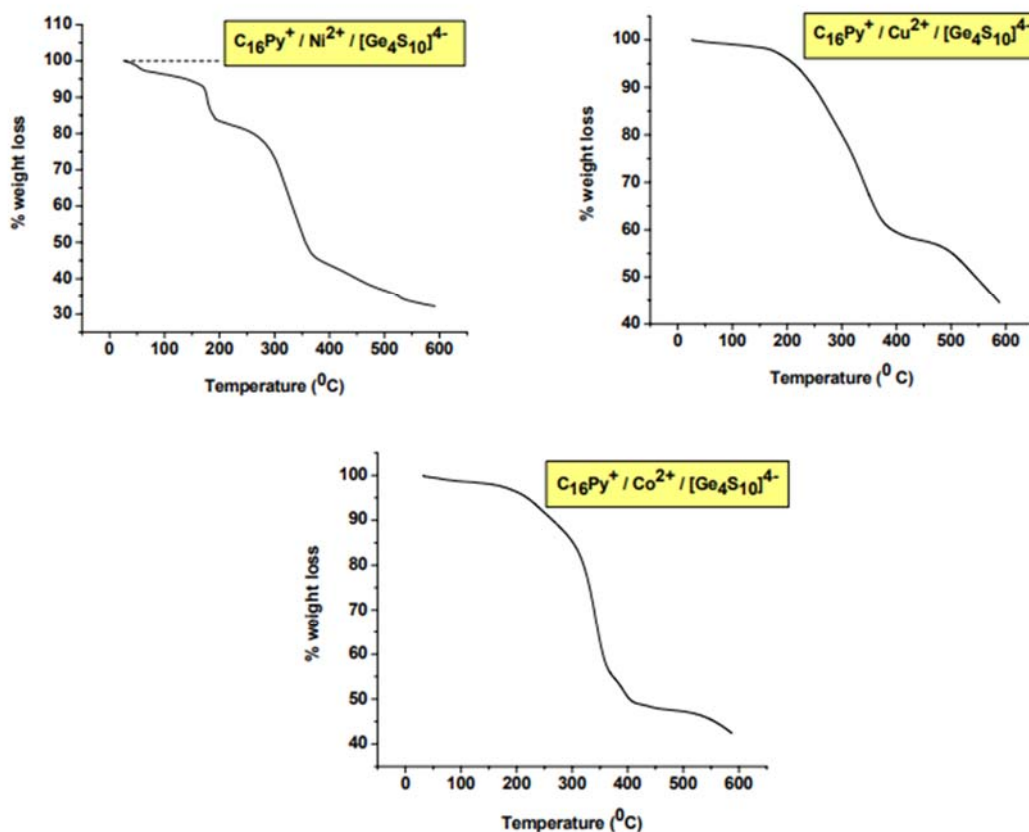
Πίνακας 5.1.1 Επίδραση του είδους του μετάλλου στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών $C_{16}Py^+/M^{2+}/Ge_4S_{10}$ ($M = Zn, Ni, Cu, Fe, Co$).

Είναι προφανές ότι μεταξύ κάποιων στερεών υπάρχει αρκετά μεγάλη διαφορά ως προς την ποιότητα οργάνωσης του στερεού αλλά και ως προς το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Δεν έχει ακόμη αποδειχθεί ποιοι είναι οι παράγοντες που καθορίζουν εάν ένα μεταλλοκατιόν έχει μεγαλύτερη τάση να συνενώνεται με χαλκογονίδια και να σχηματίζει μεσοδομημένα στερεά με εξαγωνικά οργανωμένο πορώδες.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι το μέγεθος του μεταλλοκατιόντος και το είδος του επιφανειοδραστικού μορίου δεν είναι ο μόνος παράγοντας που καθορίζει το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας των μεσοδομημένων στερεών. Επειδή τα στερεά είναι άμορφα σε ατομικό επίπεδο, δεν μπορεί να πιστοποιηθεί ο ακριβής τρόπος που είναι διευθετημένα τα ανιονικά τετραμερή $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ σε κάθε στερεό. Είναι επίσης πολύ πιθανόν τα ανιόντα αυτά να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μέταλλα σε διάφορες διευθετήσεις με αποτέλεσμα το εκάστοτε μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας να ποικίλει ανάλογα με το είδος του μεταλλοκατιόντος.

a. Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

Διαγράμματα TGA μερικών από τα στερεά που συντέθηκαν με τη χρήση μεταβατικών μετάλλων εκτός του Zn^{2+} , παρουσιάζονται παρακάτω (σχήμα 5.2.1). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.2.1, τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στις τιμές που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς, λαμβάνοντας υπόψη το χημικό τύπο $(C_{16}Py)_2MGe_4S_{10}$. Το μόνο στερεό, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση είναι το $C_{16}Py^+ / NiSO_4 / [Ge_4S_{10}]^{4-}$. Το υλικό αυτό, εκτός από το γεγονός ότι χάνει μεγάλο ποσοστό του βάρους του κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση, η καμπύλη TGA που παρουσιάζει αποτελείται από δύο ξεχωριστά στάδια.



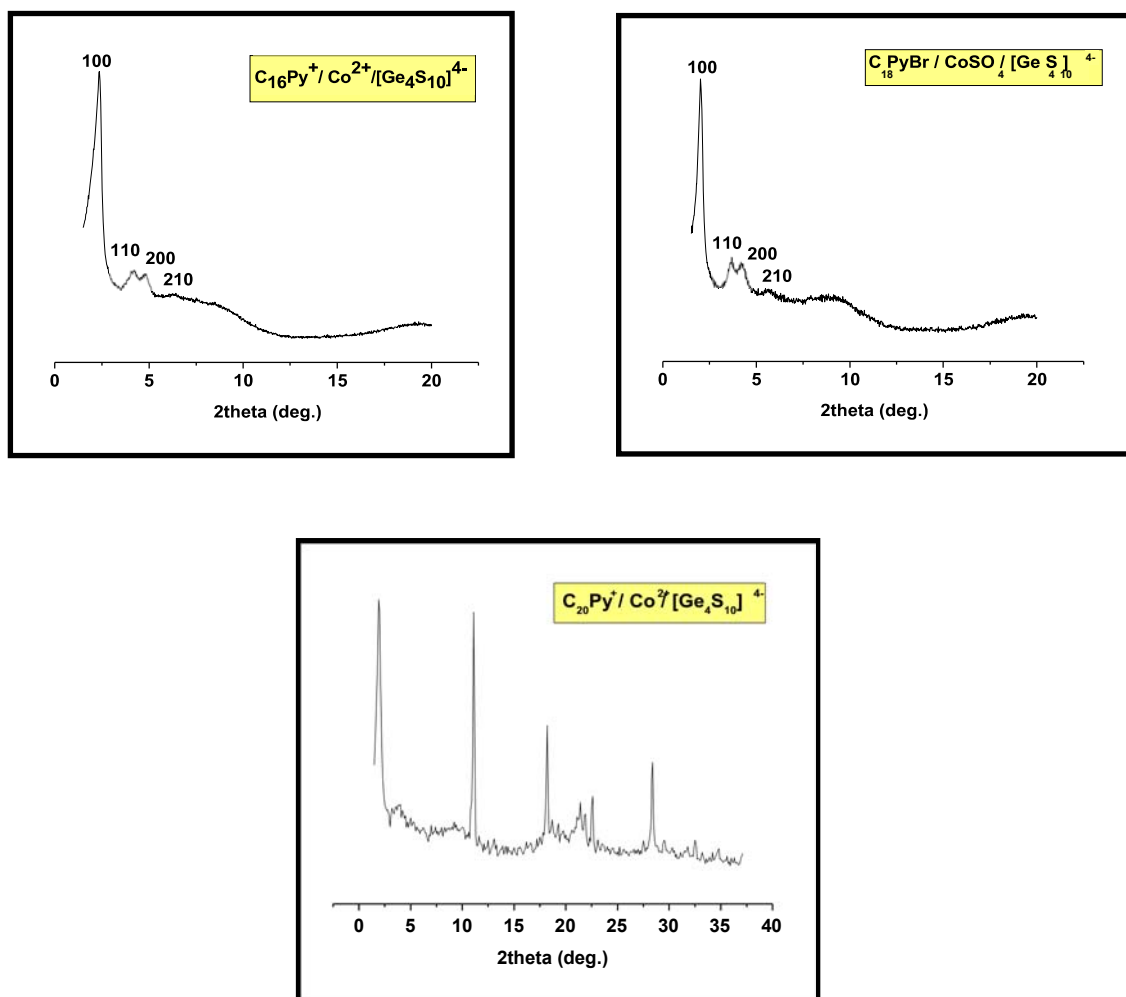
Σχήμα 5.2.1 Διαγράμματα TGA των στερεών $C_{16}Py^+/M^{2+}/Ge_4S_{10}$ (όπου $M^{2+} = Ni, Cu$ και Co).

Στερεό	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
C ₁₆ Py ⁺ / ZnSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	55.8(0)	41.1(9)	6.5(4)	2.7(5)	18.5(7)
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	46.1	38.2	5.9	2.1	24.3
C ₁₆ Py ⁺ / CuSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	55.5(0)	42.6(0)	5.7(5)	1.3(6)	23.1(5)
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	44.7(8)	39.3(0)	3.3(0)	2.1(8)	24.9(8)
C ₁₆ Py ⁺ / CoSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	49.1(0)	40.1(6)	6.4(2)	2.5(2)	20.0(0)
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	47.6(2)	39.4(4)	5.9(9)	2.1(9)	25.0(7)
C ₁₆ Py ⁺ / NiSO ₄ / [Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	67.8(2)	-	-	-	-
Θεωρητικές τιμές (%CHNS)	44.9(5)	39.4(5)	3.3(1)	2.1(9)	25.0(7)

Πίνακας 5.2.1 Αποτελέσματα TGA καθώς και στοιχειακής ανάλυσης (%CHNS) των μεσοδομημένων στερεών C₁₆Py⁺ / M²⁺ / [Ge₄S₁₀]⁴⁺ (M = Co, Cu, Ni, Zn) και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές.

5.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών $C_nPyBr / CoSO_4 / TMA_4Ge_4S_{10}$ ($n = 16, 18, 20$)

Μετά από τη μελέτη του συστήματος $C_{16}Py^+ / M / [Ge_4S_{10}]^{4-}$, θεωρήθηκε σημαντική η μελέτη της επίδρασης του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του surfactant και με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως. Έτσι, επιλέχθηκε το Co^{2+} αφού αποδείχθηκε ότι μπορεί να δώσει εξίσου καλής ποιότητας εξαγωνικά οργανωμένα στερεά, όπως και ο Zn^{2+} . Επιτεύχθηκε λοιπόν η σύνθεση μεσοδομημένων στερεών με εξαγωνική διάταξη πόρων, χρησιμοποιώντας το συνδεδετικό μεταλλοκατιόν Co^{2+} υπό μορφή $CoSO_4$ και το επιφανειοδραστικό μόριο C_nPyBr ($n = 16, 18, 20$). Τα διαγράμματα PXRD των στερεών που προέκυψαν από τις συνθέσεις αυτές, παρουσιάζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 5.3.1).



Σχήμα 5.3.1 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_nPy^+ / Co^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ όπου $n = 16, 18, 20$.

Τα στερεά που συντέθηκαν με CoSO_4 και τα επιφανειοδραστικά μόρια C_{16}PyBr και C_{18}PyBr παρουσιάζουν καλύτερη οργάνωση εξαγωνικά μεσοδομημένου πορώδους από τα αντίστοιχα στερεά με συνδετικό μέταλλο το Zn^{2+} . Εξαιρέση αποτελεί το στερεό που στη σύνθεσή του χρησιμοποιήθηκε το οργανικό μόριο C_{20}PyBr και είχε ως αποτέλεσμα το υλικό να αποτελεί μίγμα δύο φάσεων. Το διάγραμμα PXRD του συγκεκριμένου στερεού εμφανίζει μία κορυφή σε $2\theta < 5^\circ$ η οποία δηλώνει περιοδικότητα σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Παρόλα αυτά, οι υπόλοιπες κορυφές προσομοιάζουν στο διάγραμμα PXRD του μικροδομημένου στερεού $\text{TMA}_2\text{Co}[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$. Ανάλογη περίπτωση έχει αναφερθεί και στην περίπτωση που σαν συνδετικό μεταλλοκατιόν χρησιμοποιήθηκε το Zn^{2+} , όταν κατά τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν 4 gr C_{20}PyBr σε 20 ml νερού. Πιθανώς, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση η σύνθεση να απαιτεί 1 gr C_{20}PyBr σε 5 ml νερού.

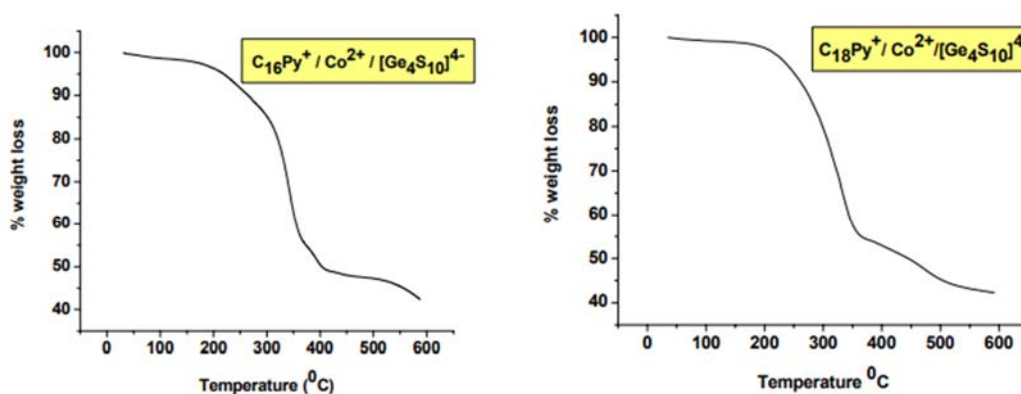
Στερεό	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	a_0 (Å)
$\text{C}_{16}\text{Py}^+/\text{Co}^{2+}/[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$	37.7(8)	21.2(1)	18.5(8)	13.7(5)	42.6(2)
$\text{C}_{18}\text{Py}^+/\text{Co}^{2+}/[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$	43.8(4)	24.0(7)	21.3(1)	15.6(4)	48.9(0)
$\text{C}_{20}\text{Py}^+/\text{Co}^{2+}/[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$	47.3(1)	23.4(3)	-	-	-

Πίνακας 5.3.1 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου C_nPyBr ($n = 16, 18, 20$) στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών $\text{Co}/\text{Ge}_4\text{S}_{10}$.

Οι μετρήσεις TGA και στοιχειακής ανάλυσης έδειξαν τις παρακάτω τιμές, σχετικά με τη σύσταση των ενώσεων αυτών (βλέπε πίνακα 5.3.2). Στο **σχήμα 5.3.2** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες TGA των στερεών.

ΣΤΕΡΕΟ	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
$C_{16}Py^+/Co^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	57.5(7)	44.7(9)	6.3(8)	1.8(2)	17.7(7)
Θεωρητικές τιμές	46.5(3)	39.4(4)	5.9(9)	1.1(0)	25.0(7)
$C_{18}Py^+/Co^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	57.7(3)	50.9(1)	7.2(6)	1.5(4)	18.0(8)
Θεωρητικές τιμές	48.7(7)	41.3(8)	6.3(4)	1.0(5)	24.0(1)
$C_{20}Py^+/Co^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	-	43.0(7)	6.6(4)	2.9(7)	17.0(1)
Θεωρητικές τιμές	-	-	-	-	-

Πίνακας 5.3.2 Αποτελέσματα TGA καθώς και στοιχειακής ανάλυσης (%CHNS) των μεσοδομημένων στερεών $C_nPy^+/Co^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ και σύγκριση με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές



Σχήμα 5.3.2 Καμπύλες TGA των στερεών $C_nPy^+/Co^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ για $n = 16, 18$.

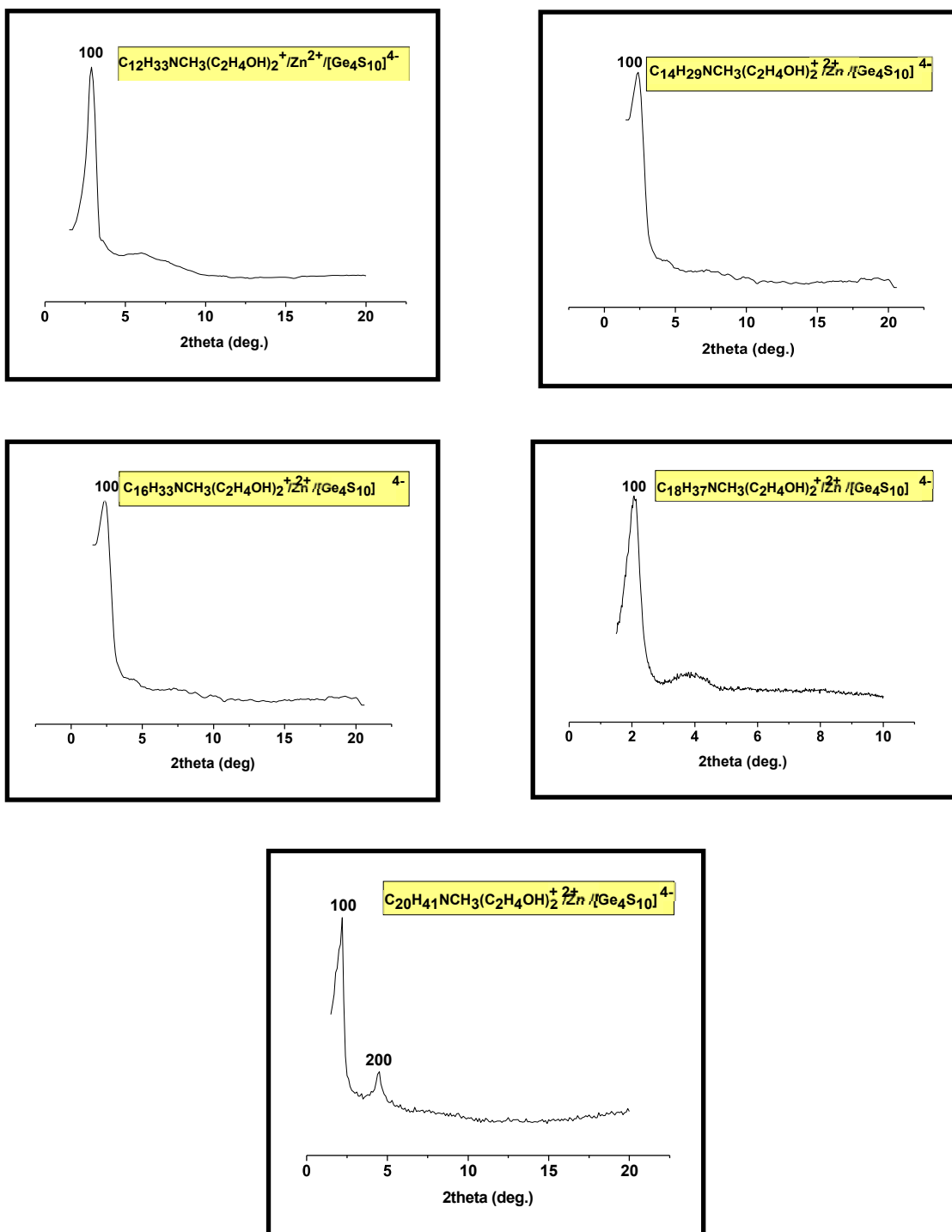
Όπως διαπιστώνεται από τα αποτελέσματα TGA και στοιχειακής ανάλυσης, η σύσταση των στερεών που συντέθηκαν με C_nPyBr ($n = 16, 18$) και $CoSO_4$ φαίνεται να ανταποκρίνεται στο χημικό τύπο $(surfactant)_2CoGe_4S_{10}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Μελέτη της Επίδρασης του Είδους του Επιφανειοδραστικού Μορίου.

Μετά από τη μελέτη της επίδρασης του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου C_nPyBr ($n = 16, 18, 20$) καθώς και του είδους του υδρόφιλου τμήματος (πχ CTAB), πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις μεσοδομημένων υλικών χρησιμοποιώντας διαφορετικά είδη επιφανειοδραστικών μορίων, με στόχο τη διευκρίνιση του ρόλου του είδους του surfactant στο σχηματισμό οργανωμένων μεσοδομημένων δομών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα οργανικά μόρια $C_nH_{2n+1}N^+CH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$ ($n = 12, 14, 16, 18, 20$), καθώς και τα $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ και τα υλικά που προέκυψαν από τις παραπάνω συνθέσεις χαρακτηρίστηκαν με PXRD και η σύστασή τους μελετήθηκε με %CHNS και TGA.

6.1 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών με τη Χρήση του Επιφανειοδραστικού Μορίου $C_nH_{2n+1}N^+CH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$ ($n = 12, 14, 16, 18, 20$)

Η ιδέα χρήσης του συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού μορίου, βασίστηκε στην ύπαρξη των ομάδων υδροξυλίου (-OH) στο υδρόφιλο τμήμα του, τα οποία έχουν την ιδιότητα να αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του διαλύτη. Συνεπώς, είναι πιθανόν η δημιουργία τέτοιων αλληλεπιδράσεων σε διάλυμα να προσδίδει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε αυτά, ως προς την οργάνωση αυτών των μορίων σε μικκύλια. Τα στερεά που συντέθηκαν με το συγκεκριμένο είδος surfactant, φανέρωσαν αρκετά μικρότερο βαθμό οργάνωσης σε σχέση με τα επιφανειοδραστικά μόρια που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τα διαγράμματα ακτίνων X των υλικών αυτών, παρουσιάζονται παρακάτω (βλέπε σχήμα 6.1.1).



Σχήμα 6.1.1 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_nH_{2n+1}NCH_3(C_2H_4OH)_2^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ (n = 12, 14, 16, 18, 20).

Στερεό	d ₁₀₀ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	D ₂₀₀ (Å)	d ₂₁₀ (Å)	A ₀ (Å)	fwhm
C ₁₂ H ₂₅ NCH ₃ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	30.0(3)	-	-	-	-	0.661
C ₁₄ H ₂₉ NCH ₃ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	37.3(4)	-	-	-	-	0.813
C ₁₆ H ₃₃ NCH ₃ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	43.2(3)	24.3(2)	21.1(6)	-	49.1(4)	0.675
C ₁₈ H ₃₇ NCH ₃ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	43.0(5)	-	-	-	-	0.440
C ₂₀ H ₄₁ NCH ₃ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ /Zn ²⁺ /[Ge ₄ S ₁₀] ⁴⁺	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 6.1.1 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου C_nH_{2n+1}NCH₃(CH₂CH₂OH)₂ (n = 12, 14, 16, 18, 20) στις παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg των μεσοδομημένων στερεών Zn/Ge₄S₁₀.

Όπως φαίνεται και από τον **πίνακα 6.1.1**, η σταθερά d₁₀₀ αυξάνεται αισθητά, μεταβαίνοντας από το μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας μόριο στο άλλο. Στο μόνο σημείο που η σταθερά d₁₀₀ παραμένει σχεδόν σταθερή είναι στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε το C₁₈H₃₉N⁺CH₃(CH₂CH₂OH)₂. Αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται στην αναδίπλωση της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου ενώ στην περίπτωση του μορίου C₂₀H₄₁N⁺CH₃(CH₂CH₂OH)₂ σχηματίζεται φυλλόμορφο στερεό (d₁₀₀ = 40.04 και d₂₀₀ = 19.80).

6.2 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

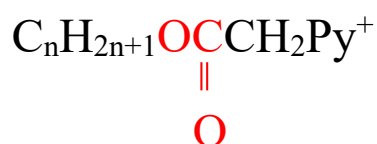
Μελετώντας τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη στοιχειακή ανάλυση του στερεού $C_{12}H_{25}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2 / Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$ (βλέπε πίνακα 6.2.1) και συγκρίνοντας τα με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές, προκύπτει ότι η σύσταση του συγκεκριμένου στερεού συνηγορεί με τον χημικό τύπο $(C_{12}H_{25}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2)_2 ZnGe_4S_{10}$.

ΣΤΕΡΕΟ	% weight loss (TGA)	%C	%H	%N	%S
$C_{12}H_{25}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2$ $/Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$	-	33.8(7)	5.5(4)	1.4(4)	11.8(9)
Θεωρητικές τιμές	45.7(0)	34.3(8)	6.1(1)	2.3(6)	26.9(9)

Πίνακας 6.2.1 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του στερεού $C_{12}H_{25}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2 / Zn^{2+}/[Ge_4S_{10}]^{4-}$

6.3 Σύνθεση Μεσοδομημένων Στερεών με τη Χρήση του Επιφανειοδραστικού Μορίου $C_nH_{2n+1} OCOCH_2Py^{41}$ (n = 14, 16).

Η ιδέα χρήσης αυτού του επιφανειοδραστικού μορίου, προέκυψε από την ανάγκη σύνθεσης ημιαγωγικών στερεών στα οποία να είναι εφικτή, με ήπιες μεθόδους απομάκρυνσης, η πρόσβαση στο μεσοπορώδες της δομής. Το γεγονός ότι το συγκεκριμένο επιφανειοδραστικό μόριο περιέχει μια εστερο-ομάδα, το καθιστά ευαίσθητο σε συνθήκες υδρόλυσης (βλέπε σχήμα 6.3.1). Στόχο αποτελεί, μετά την σύνθεση των μεσοδομημένων στερεών να γίνει υδρόλυση των συγκεκριμένων μορίων με τέτοιο τρόπο ώστε η ομάδα $HOOCCH_2Py^+$ να παραμείνει στον σκελετό της δομής αντισταθμίζοντας το αρνητικό του φορτίο, ενώ η απομάκρυνση της ανθρακικής αλυσίδας $C_nH_{2n+1}OH$ να οδηγήσει στην διάνοιξη των πόρων.



Σχήμα 6.3.1 Η δραστική ομάδα (εστερο-ομάδα) του μορίου Hexadecyl-N-ethanoate pyridinium bromide

⁴¹ Jayanta Halder, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal, and Santanu Bhattacharya, *Angew. Chem. Int.*, **2001**, 40, No 7, 1228-1231.

6.3.1 Σύνθεση των επιφανειοδραστικών μορίων $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ ($n = 14, 16$)⁴².



Η σύνθεση των επιφανειοδραστικών μορίων $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$ ($n = 14, 16$), πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που αναγράφεται στη βιβλιογραφία [Santanu Bhattacharia and Jayanta Halder, *Langmuir*, 21, 5747- 5751]

A)



Ποσότητα 4.13 mmol δεκαεξανόλης (1 gr) ή δεκατετρανόλης διαλύονται σε 8 ml CH_2Cl_2 . Στην αντίδραση προστίθενται 0.56 mmol Διμέθυλαμινο-πυριδίνης, DMAP (0.068 gr), καθώς και 0.74 ml Et_3N . Η σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει τα αντιδρώντα τοποθετείται σε παγόλουτρο για ~20 λεπτά, και κατά τη διάρκεια προστίθενται στάγδην στο διάλυμα με αργό ρυθμό, βρωμοακετύλοβρωμιδίου. Το μίγμα της αντίδρασης παραμένει για 10 λεπτά ακόμη σε παγόλουτρο ενώ στη συνέχεια αναδεύεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστίθενται στο διάλυμα 50 ml $CHCl_3$ και 10 ml HCl (2 M, 10 ml). Η οργανική φάση διαχωρίζεται από την υδατική με εκχυλιστική χοάνη. Ακολουθούν διαδοχικές εκχυλίσεις της οργανικής φάσης με απιονισμένο νερό (3 φορές με 10 ml και 1 φορά με 100 ml) έως ότου το pH της οργανικής φάσης γίνει ουδέτερο. Τέλος, η οργανική φάση εκχυλίζεται με $NaHCO_3$ (0.5 M, 10 ml) και με υπερκορεσμένο διάλυμα $NaCl$ (20 ml). Το προκύπτον διάλυμα ξηραίνεται με άνυδρο $MgSO_4$ και διηθείται. Το διήθημα τοποθετείται σε rotor evaporator για απομάκρυνση του διαλύτη και το στερεό ταυτοποιείται με 1H -NMR (σχήμα 6.3.2). Η καθαρότητά του προϊόντος ήταν αρκετά ικανοποιητική (~90%) ώστε δεν απαιτούνταν ο διαχωρισμός του από τυχόν παραπροϊόντα με χρωματογραφία στήλης.

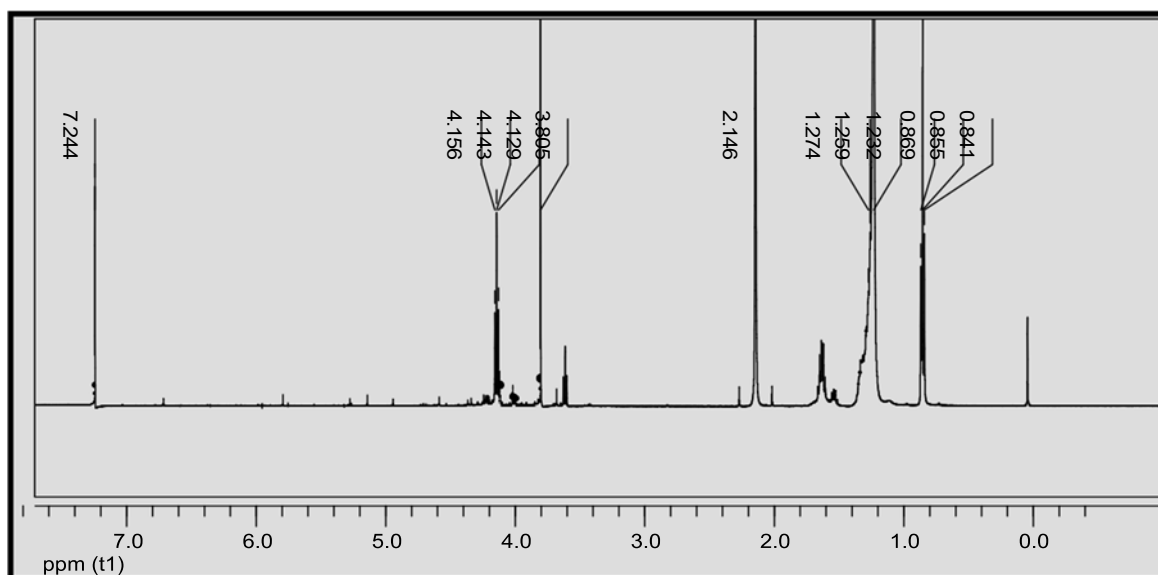
⁴² Jayanta Halder, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal, and Santanu Bhattacharya, *Angew. Chem. Int.*, **2001**, 40, No 7, 1228-1231.

(β)

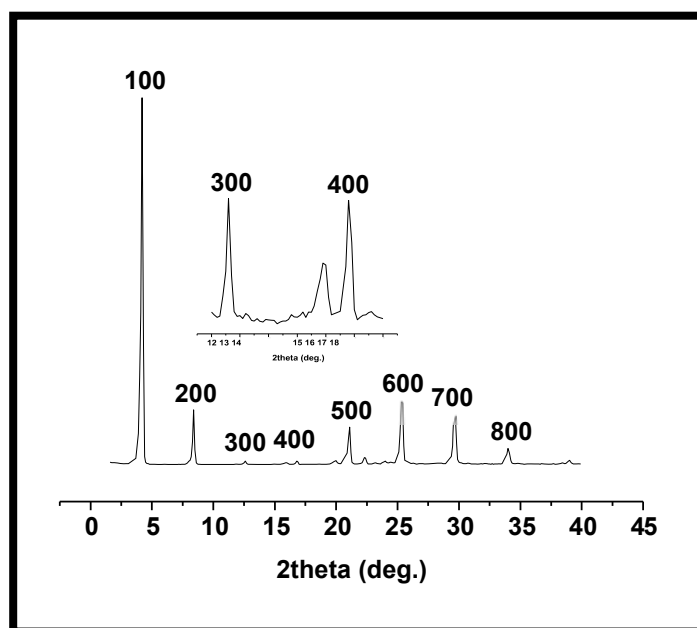


Το προϊόν της παραπάνω πειραματικής πορείας διαλύεται σε 10 ml ξηρής ακετόνης και τοποθετείται σε γυάλινο σωλήνα με πλαστικό πώμα. Με σύριγγα προστίθενται ~ 1 ml (~12 mmol) ξηρής πυριδίνης και η αντίδραση αφήνεται σε ελαιόλουτρο για 12 ώρες σε $\theta = 50^\circ\text{C}$, υπό ανάδευση. Μετά την πάροδο του χρόνου αντίδρασης, ένα λευκό στερεό έχει σχηματισθεί, το οποίο απομονώνεται με διήθηση υπό κενό. Μετά από διαδοχικές εκπλύσεις με ξηρή ακετόνη, το στερεό ξηραίνεται και χαρακτηρίζεται με περίθλαση ακτίνων X σε δείγμα σκόνης (PXRD) (σχήμα 6.3.3).

• Όσες φορές κρίθηκε απαραίτητο μετά από έλεγχο με TLC, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διαχωρισμού με χρωματογραφία στήλης για απομόνωση του προϊόντος. Χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλύτη EtOAc/kekane (10:90). Η απόδοση της αντίδρασης πλησιάζει ποσοστό 80%.



Σχήμα 6.3.2 Φάσμα ^1H NMR του surfactant $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCOCH}_2\text{Br}$. [CDCl_3 , 500 MHz : δ : 0.88 (t, terminal CH_3 , 3H), 1.25 (m, $\text{CH}_2 \times 13$, 26 H), 1.59 – 1.7 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 3.85 (s, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$, 2H), 4.17 (t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 2H)].



Σχήμα 6.3.3 Διάγραμμα PXRD του επιφανειοδραστικού μορίου $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ ($n = 14, 16$).

Τα οργανικά επιφανειοδραστικά μόρια στη στερεά φάση, οργανώνονται μεταξύ τους σε φυλλόμορφη διάταξη (lamellar), όπως φαίνεται και από το διάγραμμα PXRD που απεικονίζεται παραπάνω. Οι αποστάσεις d των πλεγματικών επιπέδων αναγράφονται στον **πίνακα 6.3.1** που ακολουθεί.

d_{100} (Å)	d_{200} (Å)	d_{300} (Å)	d_{400} (Å)	D_{500} (Å)	d_{600} (Å)	d_{700} (Å)	d_{800} (Å)
21.3(1)	10.5(7)	7.0(5)	5.2(9)	4.2(2)	3.5(2)	3.0(1)	2.6(4)

Πίνακας 6.3.1 Αποστάσεις d των πλεγματικών επιπέδων που προκύπτουν από το διάγραμμα PXRD του οργανικού μορίου $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ ($n = 14, 16$).

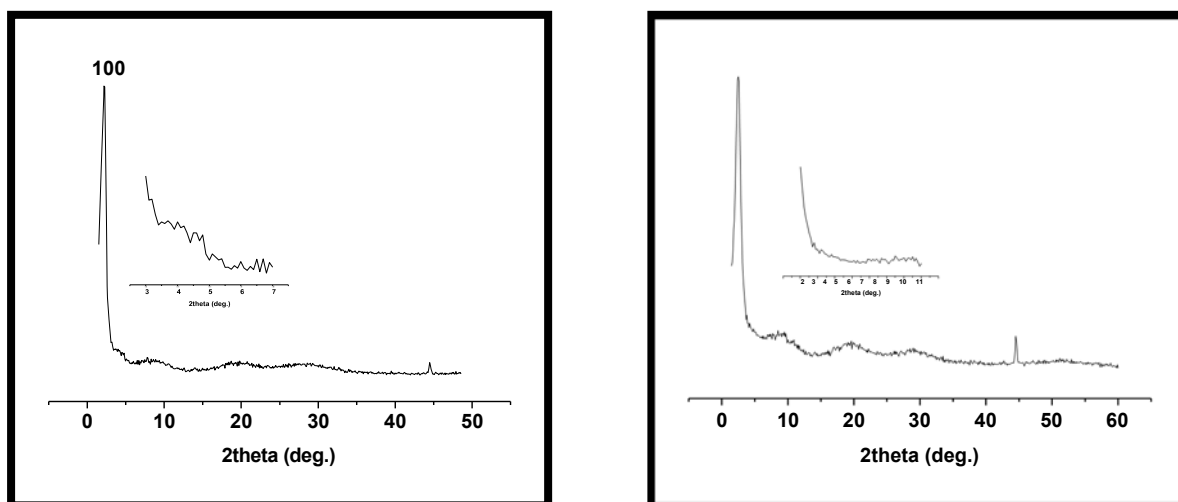
6.3.2 Σύνθεση των μεσοδομημένων στερεών $C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ (n = 14, 16).

Πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις μεσοδομημένων στερεών χρησιμοποιώντας τα συγκεκριμένα επιφανειοδραστικά μόρια $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$ (n = 14, 16) σε διαφορετικές ποσότητες κάθε φορά (πίνακας 6.3.2), $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$ (n = 14, 16). Τα επιφανειοδραστικά μόρια διαλύονται σε 20 ml H_2O σε θερμοκρασία 80-83 °C. Σε δύο ξεχωριστές φιάλες διαλύονται 0.6 mmol στερεού $TMA_4Ge_4S_{10}$ (0.545 gr) σε 5 ml απιονισμένου H_2O και 0.6 mmol της στερεάς ένωσης του μετάλλου σε 3 ml H_2O , αντίστοιχα και θερμαίνονται ελαφρά. Στη συνέχεια, ταυτόχρονα, προστίθενται και τα δύο διαλύματα στάγδην, με πιπέτα, στο διάλυμα της αντίδρασης (Αρχικά προστίθενται 2-3 στυ του υδατικού διαλύματος της ένωσης του μετάλλου). Αμέσως, παρατηρείται σχηματισμός στερεού και το μίγμα αναδεύεται για 30 λεπτά. Το στερεό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό ενώ ήταν απαραίτητη η πρόσθεση ίσης ποσότητας αιθανόλης για να είναι εφικτή η καταβύθιση του στερεού. Αφού απομονωθεί, το μίγμα πλένεται με αιθανόλη και στο τέλος με καυτό νερό για απομάκρυνση τυχόν περίσσειας ποσότητας επιφανειοδραστικού μορίου που δεν συμμετέχει στο σχηματισμό της δομής του στερεού.

Επιφανειοδραστικό μόριο $[C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$	$TMA_4Ge_4S_{10}$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Για n = 16, 0.515 gr	0.6 mmol / 0.545 gr	0.6 mmol / 0.172 gr
Για n = 16, 0.670 gr	0.6 mmol / 0.545 gr	0.6 mmol / 0.172 gr
Για n = 16, 0.670 gr	0.1 mmol / 0.091 gr	0.1 mmol / 0.029 gr
Για n = 14, 1.8 gr	0.6 mmol / 0.545 gr	0.6 mmol / 0.172 gr
Για n = 14, 1.34 gr	0.6 mmol / 0.545 gr	0.6 mmol / 0.172 gr

Πίνακας 6.3.2 Ποσοτικά δεδομένα των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν με το επιφανειοδραστικό μόριο $C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ για n=14, 16.

Τα διαγράμματα PXRD των στερεών που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω ενώ (βλέπε σχήμα 6.3.4), οι αποστάσεις (d_{hkl}) των πλεγματικών επιπέδων αναγράφονται στον πίνακα 6.3.3.



Σχήμα 6.3.4 Διαγράμματα PXRD των στερεών $C_nH_{2n+1}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ με $n = 16$ (αριστερά) και $n = 16$ (δεξιά).

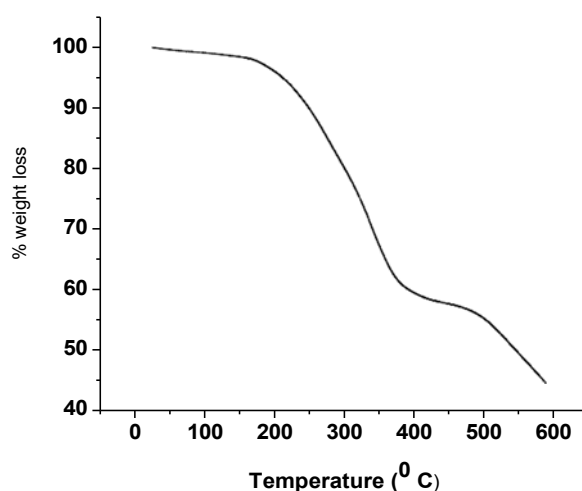
Τα στερεά που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα συγκεκριμένα οργανικά μόρια, $ZnSO_4$ και $TMA_4Ge_4S_{10}$ εμφανίζουν μία οξεία κορυφή σε $2\theta < 2.5^\circ$, η οποία δηλώνει την ύπαρξη περιοδικότητας σε μεσοσκοπικό επίπεδο στην περιοχή των μεσοδομών (30-40 Å), όπως και στα αντίστοιχα στερεά που αναφέρονται στο προηγούμενο μέρος αυτού του κεφαλαίου. Παρόλα αυτά, από τα διαγράμματα PXRD συμπεραίνεται ότι τα στερεά αυτά διέπονται από εξαγωνικά παραμορφωμένη οργάνωση μεσοπόρων αφού οι κορυφές που αντιστοιχούν σε δείκτες Miller 110 και 200 δεν είναι πλήρως διαχωρισμένες. Οι διαφορετικές ποσότητες επιφανειοδραστικού μορίου που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά, δεν φάνηκαν να έχουν κάποια επίδραση στη δομή των στερεών που προέκυψαν.

Στερεό	d ₁₀₀ (Å)	d ₁₁₀ (Å)	d ₂₀₀ (Å)	d ₂₁₀ (Å)	A ₀ (Å)
C ₁₄ H ₂₉ OCOCH ₂ Py / ZnSO ₄ / Ge ₄ S ₁₀	36.7(5)	-	-	-	-
C ₁₆ H ₃₃ OCOCH ₂ Py / ZnSO ₄ / Ge ₄ S ₁₀	40.5(4)	-	-	-	-

Πίνακας 6.3.3 Δεδομένα PXRD των στερεών C_nH_{2n+1}OCOCH₂Py / ZnSO₄ / Ge₄S₁₀

6.4 Μελέτη Θερμικής Σταθερότητας και Στοιχειακή Ανάλυση

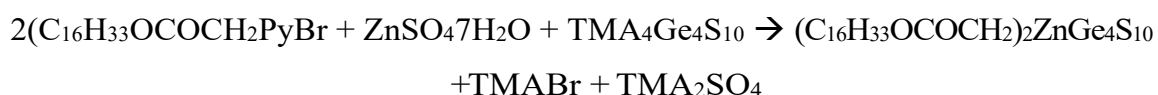
Χαρακτηριστικό διάγραμμα TGA των παραπάνω στερεών, δίνεται παρακάτω (βλέπε σχήμα 6.4.1).



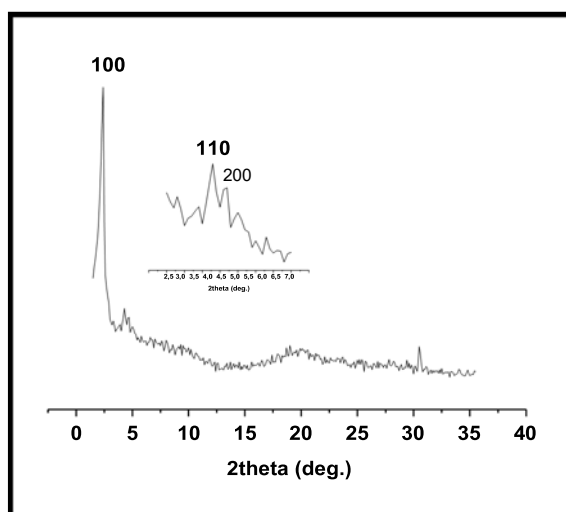
Σχήμα 6.4.1 Χαρακτηριστική καμπύλη TGA του στερεού C₁₆H₃₃OCOCH₂Py / ZnSO₄ / Ge₄S₁₀.

	% weight loss
C ₁₆ H ₃₃ OCOCH ₂ Py / ZnSO ₄ / Ge ₄ S ₁₀	66.4(9)
Θεωρητική τιμή	51.7(8)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα TGA του στερεού C₁₆H₃₃OCOCH₂Py / ZnSO₄ / Ge₄S₁₀, προκύπτει ότι πιθανόν η σύστασή του να μην συνηγορεί με το χημικό τύπο (C₁₆H₃₃OCOCH₂Py)₂ZnGe₄S₁₀, ο οποίος προκύπτει από την αντίδραση.



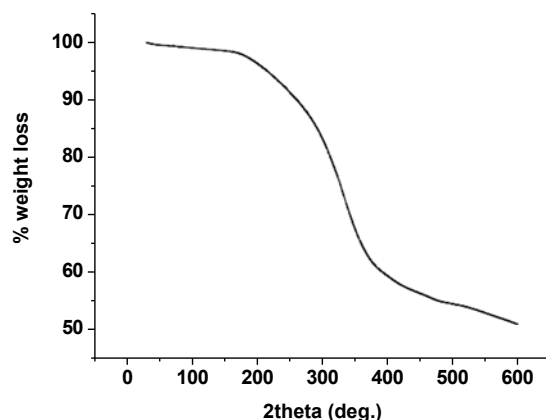
Παρόλα αυτά, από ανάμειξη στοιχειομετρικών ποσοτήτων surfactant, ZnSO_4 και $\text{TMA}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, προέκυψε καλύτερης ποιότητας εξαγωνικά μεσοδομημένο στερεό ως προς την οργάνωση του πορώδους της δομής του. Το διάγραμμα PXRD του στερεού απεικονίζεται στο **σχήμα 6.4.2** που ακολουθεί.



Σχήμα 6.4.2 Διάγραμμα PXRD του στερεού $2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCOCH}_2\text{Py} / \text{ZnSO}_4 / \text{Ge}_4\text{S}_{10}$

Στερεό	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	d_{210} (Å)	a_0 (Å)
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCOCH}_2\text{Py} / \text{ZnSO}_4 / \text{Ge}_4\text{S}_{10}$	44.1(4)	22.0(7)	19.1(5)	-	48.6(9)

Πίνακας 6.4.1 Παρατηρούμενες ανακλάσεις Bragg του μεσοδομημένου στερεού $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCOCH}_2\text{Py} / \text{ZnSO}_4 / \text{Ge}_4\text{S}_{10}$.



Σχήμα 6.4.3 Καμπύλη TGA του μεσοδομημένου στερεού $2C_{16}H_{33}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ το οποίο συντέθηκε με τη χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων.

	% weight loss
$C_{16}H_{33}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$	48.9(2)
Θεωρητική τιμή	51.7(8)

Πίνακας 6.4.4 Αποτελέσματα TGA του στερεού $C_{16}H_{33}OCOCH_2Py / ZnSO_4 / Ge_4S_{10}$ το οποίο συντέθηκε με τη χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων.

Το παραπάνω στερεό παρουσιάζει καλύτερα οργανωμένη, εξαγωνική διάταξη μεσοπόρων και το οργανικό φορτίο που χάνει κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση βρίσκεται αρκετά κοντά σ' αυτό που προέκυψε θεωρητικά, σύμφωνα με το χημικό τύπο $(C_{16}H_{33}OCOCH_2Py)_2ZnGe_4S_{10}$. Δυστυχώς, ο ακριβής μοριακός τύπος αυτών των στερεών δεν μπόρεσε να διευκρινισθεί πλήρως στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

65 Προσπάθειες υδρόλυσης και απομάκρυνσης των επιφανειοδραστικών μορίων

$C_nH_{2n+1}OCOCH_2PyBr$ (n = 14, 16).

- 1) Ποσότητες 0.2-0.4 gr, των στερεών $[C_{16}H_{33}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$ και $[C_{14}H_{29}OCOCH_2Py]_2ZnGe_4S_{10}$ αναμειγνύονται με 10 ml HCl 2 M, σε 20 ml διαλύτη αιθανόλης. Κάθε φορά, το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε RT για 24 ώρες (reflux). Στη συνέχεια απομονώνεται με φυγοκέντριση και ξηραίνεται. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και σε θερμοκρασίες $\sim 60^\circ C$ καθώς και με συγκεντρώσεις HCl 12

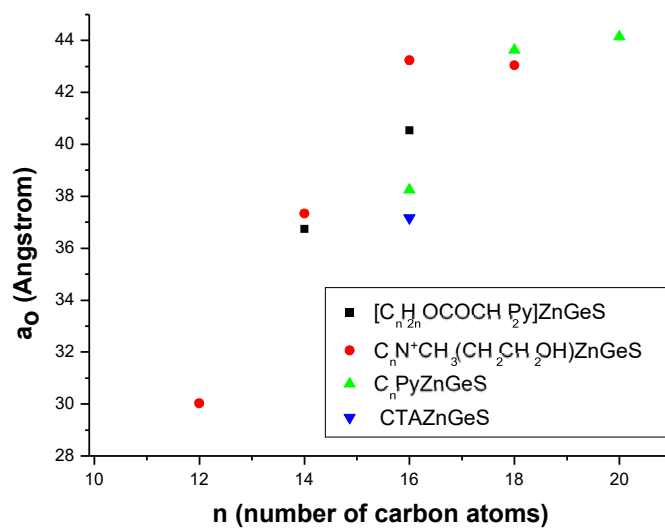
M (2 στυ) σε διαλύτη THF υπό ροή αερίου N₂, Μία παρόμοια διαδικασία περιελάμβανε την προσθήκη 2 ml NaOH σε 25 ml ETOH και θέρμανση σε $\theta = 50$ °C.

2) Ποσότητα 0.4 gr (2.8 mmol) του στερεού [C₁₆H₃₃OCOCH₂Py]₂ZnGe₄S₁₀ αναμειγνύονται με 0.05 gr LiOH σε μείγμα διαλύτη THF:H₂O (1:1). Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 45-50 °C, για 24 ώρες. Το στερεό της αντίδρασης απομονώνεται με φυγοκέντριση και αφήνεται για ξήρανση.

Οι συγκεκριμένες προσπάθειες που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την απομάκρυνση των οργανικών μορίων από το εσωτερικό των πόρων των στερεών, δεν επέφεραν κάποιο θετικό αποτέλεσμα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες πυκνού HCl 12 M για την υδρόλυση των surfactants, αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την πλήρη διάλυση του στερεού. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις, δεν παρατηρήθηκε καμία ουσιαστική μεταβολή στα στερεά που προέκυψαν.

66 Εξάρτηση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας σε σχέση με το επιφανειοδραστικό μόριο.

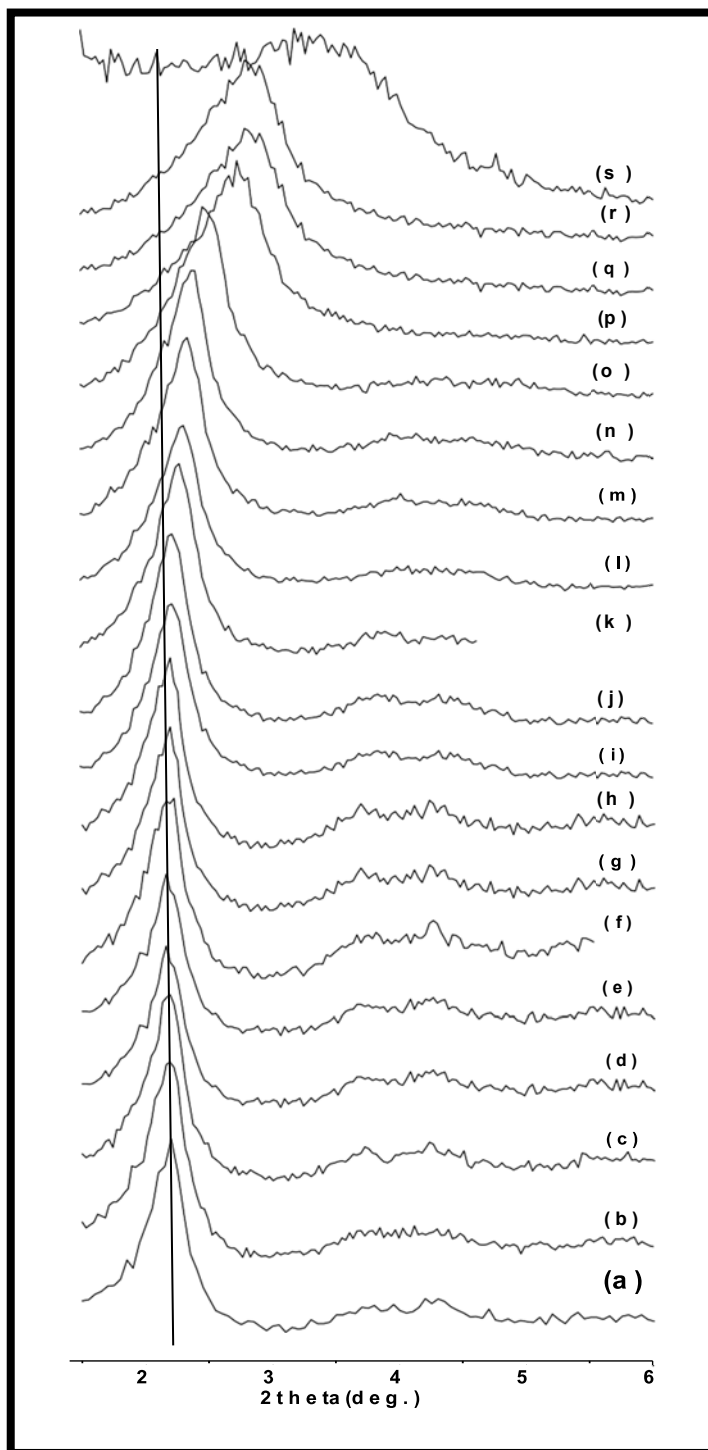
Στο παρακάτω σχήμα, απεικονίζεται μία γραφική παράσταση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας (a_0) συναρτήσει του n (βλέπε σχήμα 6.6.1). Όπως γίνεται προφανές, ανεξάρτητα από το είδος του επιφανειοδραστικού μορίου, το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας παίζει καθοριστικό ρόλο ως προς το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και συνεπώς και το μέγεθος των πόρων της δομής.



Σχήμα 6.6.1 Γραφική παράσταση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας (a_0) σε σχέση με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το είδος του surfactant.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : In-situ Μελέτη με Ακτίνες-X της Θερμικής Διάσπασης Μεσοδομημένων Στερεών.

Με στόχο την κατανόηση του μηχανισμού της θερμικής διάσπασης των μεσοδομημένων στερεών που μελετήθηκαν παραπάνω, πραγματοποιήθηκε μελέτη ενός αντιπροσωπευτικού στερεού και συγκεκριμένα $C_{20}Py^+ / Zn^{2+} / [Ge_4S_{10}]^{4-}$ με High Temperature PXRD υπό κενό. Τα διαγράμματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο **σχήμα 7.1**.

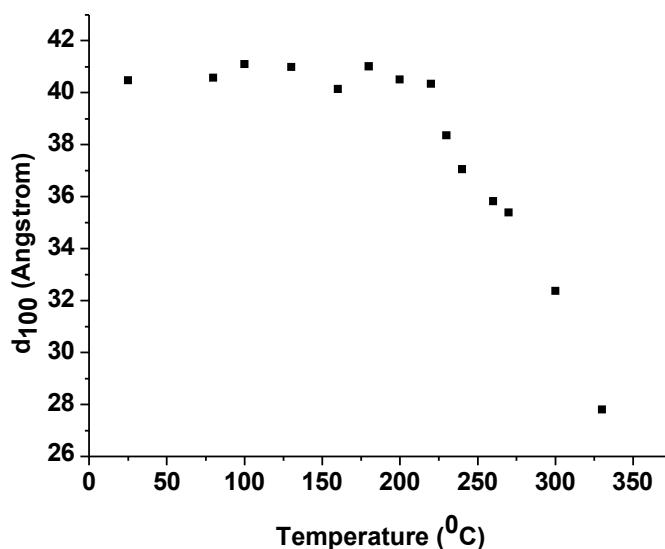


Σχήμα 7.1 Διαγράμματα High-Temperature PXRD του στερεού $C_{20}Py^+/Zn^{2+}/Ge_4S_{10}$. a & b) $25^{\circ}C$, c) $80^{\circ}C$, d) $100^{\circ}C$, e) $130^{\circ}C$, f) $180^{\circ}C$, g) $200^{\circ}C$, h) $220^{\circ}C$, i) $220^{\circ}C$, $\Delta t = 17$ min, j) $220^{\circ}C$, $\Delta t = 25$ min, k) $220^{\circ}C$, $\Delta t = 30$ min, l) $230^{\circ}C$, m) $230^{\circ}C$, $\Delta t = 9$ min, n) $240^{\circ}C$, o) $260^{\circ}C$, p) $270^{\circ}C$, q) $300^{\circ}C$, r) $330^{\circ}C$, s) $360^{\circ}C$.

(Δt ο χρόνος που παρέμεινε το στερεό στη συγκεκριμένη θερμοκρασία)

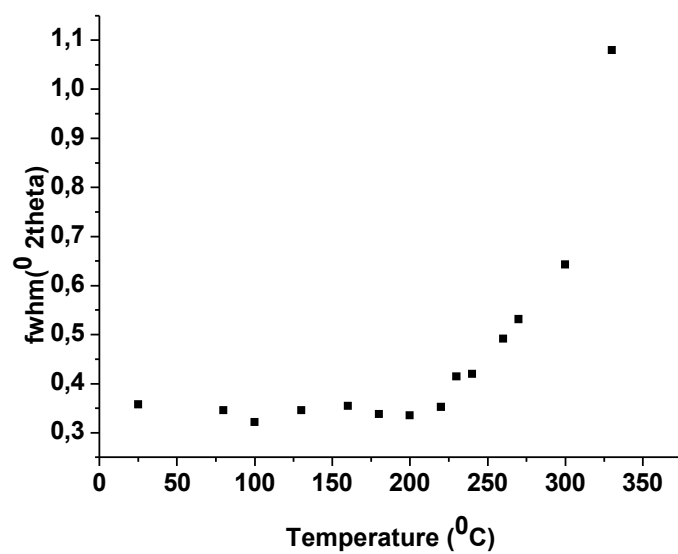
Τα πειράματα Περίθλασης ακτίνων-X, πραγματοποιήθηκαν σε $1.5^{\circ} < 2\theta < 6^{\circ}$. Αρχικά, σε $\theta = 25^{\circ}\text{C}$ παρατηρήθηκαν τέσσερις κορυφές με την μεγαλύτερης έντασης κορυφή που αντιστοιχεί σε δείκτες Miller d_{100} σε $d = 43.2(5) \text{ \AA}$. Παράλληλα με την θέρμανση του στερεού, το μέγεθος της d_{100} μικραίνει, και σε $\theta = 220^{\circ}$ αποκτά την τιμή $40.4(7) \text{ \AA}$. Όσο περισσότερο χρόνο παραμένει το στερεό σε αυτή τη θερμοκρασία, τόσο μικραίνει η τιμή της d_{100} και τόσο περισσότερο καταρρέει η δομή του στερεού. Η τιμή $fwhm$ παραμένει σχεδόν σταθερή (0.360) μέχρι και $\theta=220^{\circ}\text{C}$ (για $t=10 \text{ min}$), ενώ από τη $\theta=230-360^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μία δραματική μείωση της οργάνωσης της δομής του υλικού με τις κορυφές που αντιστοιχούν σε δείκτες Miller 110 και 200, να εξαφανίζονται.

Σε $\theta = 220^{\circ}\text{C}$ και αφού το στερεό έχει παραμείνει σε αυτή τη θερμοκρασία για $\sim 30 \text{ min}$ η d_{100} έχει τιμή $38.8(4) \text{ \AA}$. Σε $\theta=330^{\circ}\text{C}$, όπου και η οργανωμένη δομή του υλικού έχει καταστραφεί πλήρως η d_{100} ισούται με $27.8(8) \text{ \AA}$.



Σχήμα 7.2 Γραφική παράσταση που παρουσιάζει τη μεταβολή του μεγέθους της d_{100} σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το στερεό παρουσιάζει μία σημαντική συστολή μετά τους 220°C .

Από τα **σχήματα 7.2 και 7.3** φαίνεται ότι η περιοχή θερμοκρασιών που αρχίζει να καταρρέει η οργανωμένη δομή του στερεού βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα πειράματα TGA του υλικού. Επίσης, υπάρχει μία γραμμική σχέση μεταξύ του ρυθμού μείωσης του μεγέθους των πόρων του στερεού και της αύξησης της τιμής $fwhm$.



Σχήμα 7.3 Γραφική παράσταση που παρουσιάζει τη μεταβολή της τιμής fwhm της ανάκλασης (100) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το στερεό αρχίζει να χάνει την οργανωμένη δομή του σε $\theta = 230^{\circ}\text{C}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 : Συμπεράσματα – Προοπτικές

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση νέων, ημιαγώγιμων στερεών βασισμένων στα ανιόντα $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$, με εξαγωνική συμμετρία πόρων, από καθαρά υδατικά διαλύματα και με πιθανό χημικό τύπο $(\text{surfactant})_2\text{MGe}_4\text{S}_{10}$. Η αντίδραση που φαίνεται να λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Χρησιμοποιήθηκαν τα επιφανειοδραστικά μόρια C_nPyBr ($n = 16, 18, 20$), $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Br}$ ($n = 12, 14, 16, 18, 20$), CTABr και $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCOCH}_2\text{PyBr}$ ($n=14, 16$) καθώς και τα δισθενή μέταλλα μετάπτωσης Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} και Mn^{2+} . Η καινοτομία σ' αυτά τα υλικά, στηρίζεται στο γεγονός ότι παλαιότερες έρευνες που έχουν γίνει χρησιμοποιώντας ίδιες δομικές μονάδες, ανιονικά τετραμερή $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ και διάφορα συνδεδετικά μέταλλα, παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων, πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ και φορμαμίδιο και μόνο στη δεύτερη περίπτωση προέκυψαν καλής ποιότητας οργανωμένα μεσοδομημένα στερεά.

Στη συγκεκριμένη μελέτη, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά σε τέτοια συστήματα, η διευκρίνιση της επίδρασης του αντισταθμιστικού ανιόντος του μετάλλου χωρίς αυτά να συμμετέχουν στην τελική δομή του στερεού. Η σειρά επίδρασης που προέκυψε, βρίσκεται σε συμφωνία με τη σειρά Hofmeister.



Από την εργασία αυτή, κατέστη σαφές ότι σημαντικό ρόλο στην ποιότητα οργάνωσης των εξαγωνικής συμμετρίας μεσοδομημένων στερεών, διαδραματίζουν οι εξής παράγοντες:

I. Το είδος του μεταλλοϊόντος.

Τα στερεά που συντέθηκαν με Zn^{2+} και Co^{2+} επιδεικνύουν την καλύτερη οργάνωση, με υψηλό βαθμό εξαγωνικής οργάνωσης μεσοπόρων. Κατέστη δυνατή η επιβεβαίωση της επίδρασης του ανιόντος τόσο στο διάλυμα του surfactant όσο και στο διάλυμα του μετάλλου.

Επίσης, στο συγκεκριμένο σύστημα δεν ασκεί καμία επίδραση η συγκέντρωση των ανιόντων του μετάλλου ως προς την οργάνωση της δομής.

II. Το είδος του αντισταθμιστικού ανιόντος του μετάλλου κατά τη σειρά που αναφέρθηκε παραπάνω.

III. Το είδος του επιφανειοδραστικού μορίου.

Η χρήση των επιφανειοδραστικών μορίων C_nPyBr ($n = 16, 18, 20$) και CTABr οδήγησαν στον σχηματισμό μεσοδομημένων στερεών με υψηλό βαθμό εξαγωνικής οργάνωσης με όλα τα μεταλλοκατιόντα εκτός του Mn, το οποίο έδωσε άμορφο υλικό. Αντιθέτως, τα επιφανειοδραστικά μόρια $C_nH_{2n+1}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$ έδωσαν μεσοδομημένα υλικά τύπου wormhole.

IV. Η επίδραση της συγκέντρωσης του επιφανειοδραστικού μορίου.

Συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν με διάφορες ποσότητες $C_{16}PyBr$ καθώς και με στοιχειομετρική ποσότητα CTABr οδήγησαν στη σύνθεση εξαγωνικά μεσοδομημένων στερεών, με μικρότερο βαθμό οργάνωσης σε σχέση με την περίπτωση όπου χρησιμοποιείται μεγάλη περίσσεια επιφανειοδραστικού μορίου. Επίσης, η χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας επιφανειοδραστικού μορίου $C_{16}H_{33}OCOCH_2PyBr$ έδωσε καλύτερης ποιότητας εξαγωνικά μεσοδομημένο υλικό από τις περιπτώσεις όπου έγινε χρήση περίσσειας surfactant.

V. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του surfactant.

Συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν με οργανικά μόρια C_nPyBr ($n = 16$ και 20) έδωσαν καλύτερης ποιότητας εξαγωνικά μεσοδομημένα στερεά σε σχέση με το $C_{18}PyBr$.

Μελέτη με HT-PXRD ενός από τα στερεά που περιγράφονται στην παρούσα έρευνα, του $C_{20}Py^+ / Zn^{2+} / Ge_4S_{10}$, ανέδειξε μία ιδιαίτερη θερμική σταθερότητα μέχρι και $\theta = 320$ °C ενώ, η δομή καταστρέφεται τελείως σε $\theta = 360$ °C.

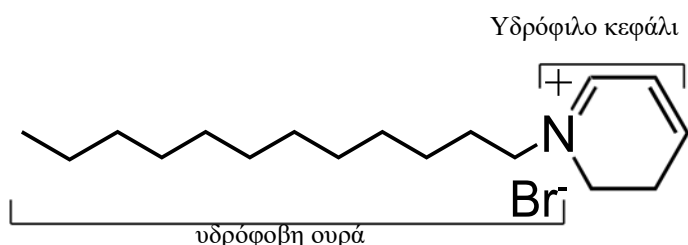
Η μελέτη και η κατανόηση τέτοιων μεσοδομημένων συστημάτων, είναι δυνατόν να οδηγήσει στην εύρεση νέων, ηπιότερων μεθόδων απομάκρυνσης των οργανικών μορίων από το εσωτερικό των πόρων και σε τιμές θερμοκρασιών κατά τις οποίες η δομή τους διατηρείται σταθερή, αφού αυτά τα συστήματα εμφανίζονται πολύ πιο ευαίσθητα από τα ανάλογά τους πυριτικά. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία οδήγησαν στην απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ταυτόχρονη κατάρρευση της δομής. Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό, θα μπορούσε να επιφέρει η χρήση ουδέτερων οργανικών μορίων αντί κατιονικών. Η απομάκρυνση των μορίων αυτών από τη δομή πιθανόν να είναι πιο

εύκολη αφού δεν θα υπάρχουν οι ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ανόργανου σκελετού και των μορίων αυτών.

Παράρτημα Α

ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΜΟΡΙΑ

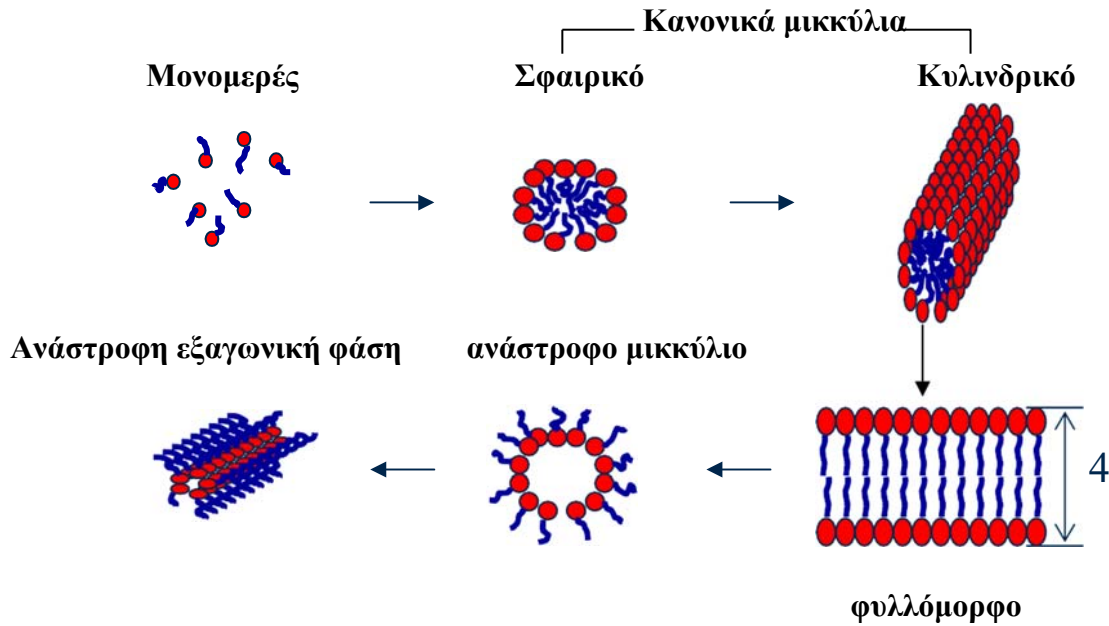
Τα επιφανειοδραστικά μόρια είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από τουλάχιστον δύο διαφορετικά μέρη, εκ των οποίων το ένα είναι διαλυτό σε πολικούς διαλύτες ενώ το άλλο αδιάλυτο. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, τότε το διαλυτό μέρος καλείται υδρόφιλο ενώ το μη διαλυτό χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβο. Το υδρόφιλο μέρος αναφέρεται ως το κεφάλι του επιφανειοδραστικού μορίου ενώ, το υδρόφοβο που μπορεί να είναι γραμμικό ή και με διακλαδώσεις, αναφέρεται ως ουρά (βλέπε σχήμα Α1).



Σχήμα Α1 Απεικόνιση του κατιονικού επιφανειοδραστικού μορίου hexadecylpyridinium bromide.

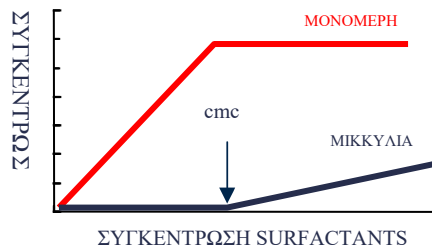
Μία σημαντική ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων είναι η ιδιότητά τους να σχηματίζουν συσσωματώματα, τα λεγόμενα μικκύλια, όταν βρεθούν σε διάλυμα. Για παράδειγμα, ο σχηματισμός των μικκυλίων σε διαλύτη νερό είναι το αποτέλεσμα της τάσης των υδρόφοβων ομάδων να αυξήσουν τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και ταυτόχρονα των υδρόφιλων ομάδων να είναι επιδιαλυτωμένες. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο αφού τα επιφανειοδραστικά μόρια έχουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά όταν βρίσκονται σαν μονομερή⁴³ στο διάλυμα και όταν είναι ενσωματωμένα σε μικκύλια.

⁴³ Σαν μονομερές αναφέρεται στη βιβλιογραφία ένα ελεύθερο επιφανειοδραστικό μόριο στο διάλυμα.



Σχήμα Α2 Σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης των μονομερών surfactants σε μικκύλια.

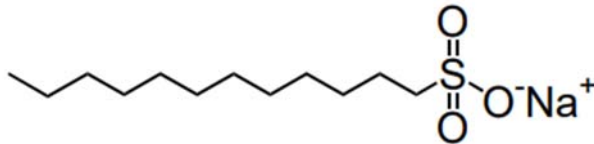
Στο νερό τα μικκύλια σχηματίζονται ήδη σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση των *surfactants* που απαιτείται για το σχηματισμό μικκυλίων, ονομάζεται *critical micelle concentration (CMC)* και αποτελεί ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων οργανικών μορίων. Για παράδειγμα, όταν ένα είδος οργανικού επιφανειοδραστικού μορίου χαρακτηρίζεται από CMC 1 mM, αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των μονομερών δεν πρόκειται να υπερβεί ποτέ αυτή την τιμή ανεξάρτητα από την ποσότητα που προστίθεται επιπλέον στο διάλυμα.



Σχήμα Α3. Συσχέτιση του σχηματισμού μικκυλίων και της συγκέντρωσης των μονομερών σε διάλυμα.

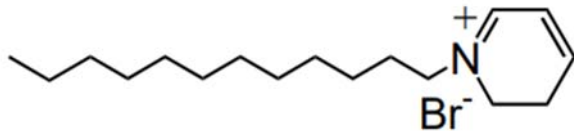
Ανάλογα με το είδος του υδρόφιλου τμήματος του *surfactant*, τα επιφανειοδραστικά μόρια χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

Α) Ανιοντικά, με ανιοντικά φορτισμένο «κεφάλι»

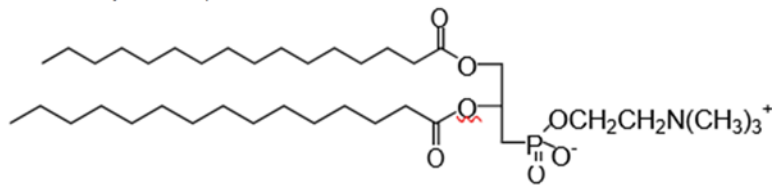


Σχήμα Α4 sodium dodecylsulphate (SDS)

Β) Κατιονικά, με θετικά φορτισμένο «κεφάλι»

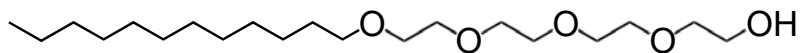


Γ) Μη-ιοντικά, με ουδέτερο «κεφάλι»



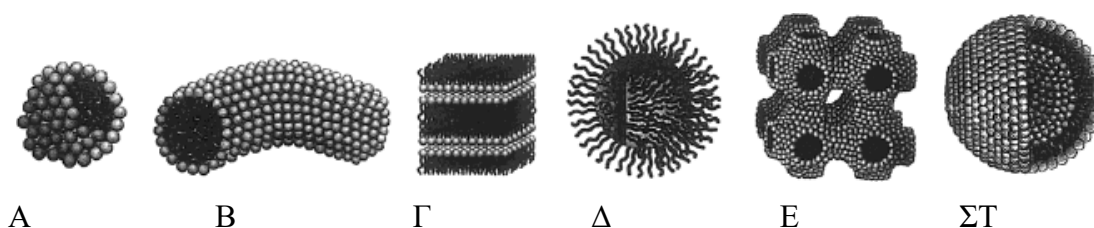
Σχήμα Α6 Dipalmitoylphosphatidylcholine (Lecithin)

Δ) Επαμφοτερίζοντα, με θετικά και αρνητικά φορτισμένο «κεφάλι».



Σχήμα Α7. Polyoxyethylene(4) lauryl ether (Brij 30)

Βασιζόμενοι στην ιδιότητα των surfactants να σχηματίζουν μικκύλια σε διάλυμα, οι διάφοροι επιστήμονες στο χώρο της σύνθεσης των προηγμένων υλικών χρησιμοποιούν αυτά τα οργανικά μόρια σαν δομικά περιγράμματα για το σχηματισμό πορωδών δομών. Η παρουσία των συγκεκριμένων οργανικών μορίων σε ένα διαλύτη όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω ενεργειακών παραγόντων, οδηγεί στο σχηματισμό μικκυλίων. Ένας συνδυασμός ενδομοριακών και εντροπικών αλληλεπιδράσεων οδηγεί τα συσσωματώματα αυτά να αυτό-οργανώνονται και να σχηματίζουν κολλοειδή συστήματα τα οποία παρουσιάζουν διάφορα είδη νανοδομών: κυλινδρικές, σφαιρικές, φυλλόμορφες κ.τ.λ. (σχήμα Α8). Το είδος του σχηματιζόμενου συσσωματώματος εξαρτάται από τη φύση και μορφολογία του μονομερούς οργανικού μορίου.



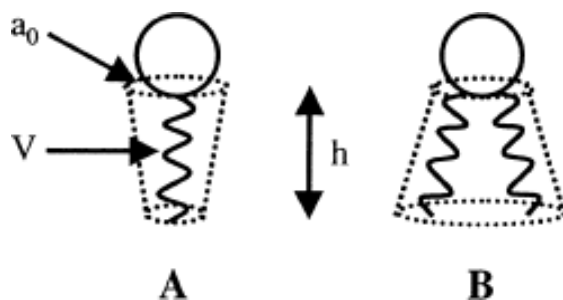
Σχήμα Α8. Δομές μικκυλίων (A = σφαιρικό, B = κυλινδρικό, Γ = επίπεδη διπλοστοιβάδα, E = bicontinuous phase, ΣΤ = λιποσώματα)

Καθώς υπάρχει μία προοδευτική αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών μορίων σε ένα υδατικό διάλυμα, εμφανίζεται ένας αριθμός φάσεων ο οποίος ακολουθεί πάντα την ίδια σειρά: σφαιρικές, κυλινδρικές, φυλλόμορφες, «ανάστροφες» σφαιρικές, «ανάστροφες» κυλινδρικές. Η παραπάνω σειρά σχηματισμού φάσεων συνοδεύεται από μία γραμμική αύξηση της καμπυλότητας. Ένα απλό μοντέλο το οποίο έχει προταθεί από τον Israelashvili και τους συνεργάτες του,^{44,45} βασίζεται αποκλειστικά σε γεωμετρικούς παράγοντες και προβλέπει το κάθε είδος δομής που προκύπτει ως αποτέλεσμα της αυτό-οργάνωσης των οργανικών μορίων. Αυτοί οι γεωμετρικοί παράγοντες ορίζονται ουσιαστικά από την επιφάνεια του πολικού μέρους του οργανικού μορίου ως προς τον όγκο της υδρόφοβης

⁴⁴ Israelachvili, N., Mitchell, D. J., Niham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1525.

⁴⁵ *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Israelachvili, J., Ed., Academic Press: New York, **1992**.

ουράς. Έτσι λοιπόν, το υδρόφοβο μέρος απεικονίζεται με ένα κώνο ενώ, το φορτισμένο κεφάλι σαν μία σφαίρα προσαρμοσμένη πάνω σ' αυτό (βλέπε σχήμα Α9).



Σχήμα Α9. Σχηματική αναπαράσταση ενός οργανικού επιφανειοδραστικού μορίου το οποίο έχει υιοθετήσει μορφή κώνου (icecream cone A) ή αντίστροφου κώνου (champagne cone, B).

Οι στερικές παρεμποδίσεις της υδρόφοβης αλυσίδας χαρακτηρίζονται από το λόγο v/l , όπου v είναι ο όγκος της ανθρακικής αλυσίδας και l το μήκος της. Πρέπει να ισχύει πάντοτε $l < l_c$, όπου l_c είναι ανάλογο του αριθμού των ατόμων C στην ανθρακική αλυσίδα. Η παράμετρος πακεταρίσματος (critical packing parameter, g), $g = v/la_0$, χρησιμοποιείται για να συνδέει την μοριακή δομή του μονομερούς οργανικού μορίου με τη αντίστοιχη δομή του συσσωματώματος. .

Μελέτες σε πυριτικά συστήματα έχουν αποδείξει ότι αύξηση του g , (δηλ. μείωση της καμπυλότητας του μοτίβου του μικκυλίου) έχει ως αποτέλεσμα μεταβάσεις φάσεων κατά την ακόλουθη σειρά: κυβική ($Pm\bar{3}n$), εξαγωνική ($P6m$), bicontinuous κυβική ($Ia\bar{3}d$), φυλλόμορφη (βλέπε σχήμα Α10).

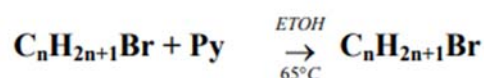
<u>Packing Parameter, $g = V/a_0 l$</u>	
1/3	cubic ($Pm\bar{3}n$)
1/2	hexagonal ($P6m$)
1/2-1/3	cubic ($Ia\bar{3}d$)
1	lamellar

Σχήμα Α10. Μεταβολή του παράγοντα g και μεταβολές του τρόπου οργάνωσης της δομής των στερεών.

Η ιδιότητα των οργανικών μορίων να δρουν σαν δομικά περιγράμματα (template effect) συνεισφέρει στην σταθεροποίηση του ανόργανου σκελετού στις πορώδεις δομές. Οι δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ οργανικών ειδών και σκελετού μπορεί να είναι δυνάμεις Coulomb, δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις τύπου Van der Waals.

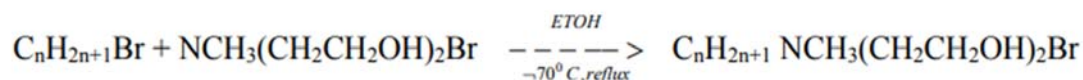
ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ

I. Σύνθεση των επιφανειοδραστικών μορίων $C_nH_{2n+1}PyBr$ ($n= 12, 14, 16, 18, 20$)



Ποσότητα 0.055 mol $C_nH_{2n+1}Br$ και διπλάσια ποσότητα πυριδίνης αναμειγνύονται σε σφαιρική φιάλη με 100 ml διαλύτη αιθανόλη. Στην σφαιρική φιάλη εφαρμόζεται ψυκτήρας και η αντίδραση αφήνεται για 18 ώρες σε $T= 75$ 0C σε ελαιόλουτρο, υπό ισχυρή ανάδευση. Ακολούθως, το περιεχόμενο της αντίδρασης τοποθετείται σε rotor evaporator μέχρι την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Το παραμένον στερεό διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα $CHCl_3$ (2-3 ml). Στη συνέχεια, το διάλυμα προστίθεται αργά σε ~300 ml οξικού αιθυλεστέρα υπό ανάδευση. Αφού παρατηρηθεί καταβύθιση του στερεού, τοποθετείται στο ψυγείο για ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης του και ακολουθεί απομόνωσή του υπό κενό και ξήρανση.

II. Σύνθεση των επιφανειοδραστικών μορίων $C_nH_{2n+1}NCH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$ ($n = 12, 14, 16, 18, 20$)



Σε σφαιρική φιάλη αναμειγνύονται 0.066 mol $C_nH_{2n+1}Br$ και 0.066 mol (+ 5% περίσσεια) $NCH_3(CH_2CH_2OH)_2Br$, σε ~100 ml αιθανόλης. Στην σφαιρική φιάλη εφαρμόζεται ψυκτήρας και η αντίδραση αφήνεται για 18 ώρες σε $T= 80$ 0C σε ελαιόλουτρο, υπό ισχυρή ανάδευση. Στη συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης αποστάζεται υπό κενό σε rotor evaporator για απομάκρυνση του διαλύτη και στη φιάλη παραμένει ένα λευκό στερεό. Το στερεό αυτό,

διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα CHCl_3 (2-3 ml). Στη συνέχεια, το διάλυμα προστίθεται αργά σε ~300 ml οξικού αιθυλεστέρα υπό ανάδευση. Αφού παρατηρηθεί καταβύθιση του στερεού, τοποθετείται στο ψυγείο για ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης του και ακολουθεί απομόνωσή του υπό κενό και ξήρανση.

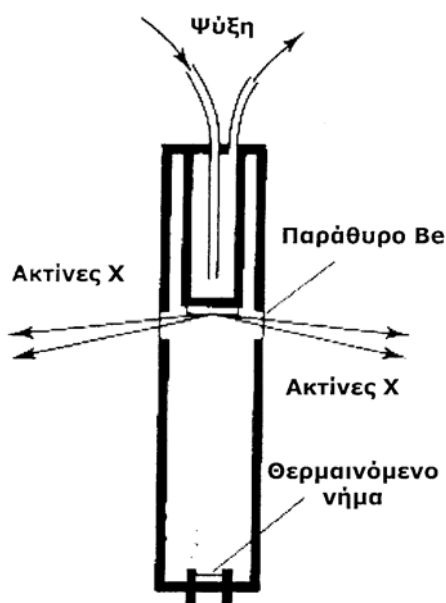
Παράρτημα Β

ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Ι. Περίθλαση Ακτίνων Χ σε δείγματα σκόνης (XRD)

Αν μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας κατευθύνεται σε ένα μεταλλικό στόχο μέσα σε μία λυχνία με κενό, μέρος της κινητικής ενέργειας μπορεί να μετατραπεί σε μία πολύ διεσδυτική μορφή ακτινοβολίας. Αυτές, οι «μυστήριες ακτίνες» παρατηρήθηκαν πρώτα από το Wilhelm Rontgen, ένα Γερμανό φυσικό, το 1895. Επειδή δεν ήξερε την προέλευσή τους, τις κάλεσε «ακτίνες Χ». Είκοσι χρόνια περίπου αργότερα ο Max von Laue, ένας άλλος Γερμανός φυσικός, ανακάλυψε ότι οι ακτίνες Χ περιθλώνται από τα κανονικά διαταγμένα άτομα σε ένα κρύσταλλο με τον ίδιο τρόπο που περιθλάται και το φως από ένα γραμμικό σύστημα κανονικά διατεταγμένων οπών. Λίγο μετά, ο Henry Moseley, ένας Άγγλος φυσικός, μελέτησε τις εκπεμπόμενες ακτίνες Χ από έναν αριθμό στοιχείων και βρήκε ότι τα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του στοιχείου. Πραγματικά, αν ταξινομήσουμε τα στοιχεία με την τάξη που εμφανίζονται στον περιοδικό πίνακα, υπάρχει μία κανονική ελάττωση στο μήκος κύματος.

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda \approx 10^{-11} - 10^{-9}$ m και παράγονται με βομβαρδισμό ενός μετάλλου από δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (βλέπε σχήμα Β1).



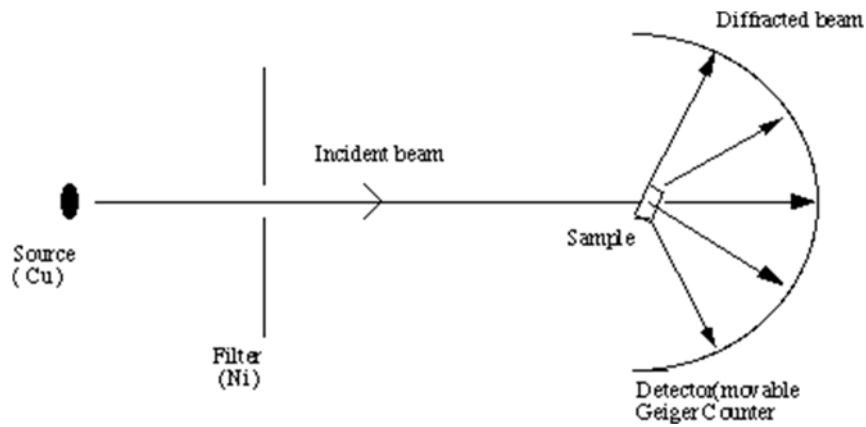
Σχήμα Β1 Παραγωγή ακτίνων-Χ

Η επιβράδυνση της δέσμης κατά τη συνάντησή της με το μέταλλο παράγει ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας πεδήσεως (Bremsstrahlung), στο οποίο κυριαρχούν κάποιες οξείες κορυφές. Οι κορυφές αυτές οφείλουν την ύπαρξή τους στις συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα μεταλλικά στοιχεία κατά τις οποίες απομακρύνονται ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας από το περιβάλλον των πυρήνων. Οι κενές θέσεις πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με τη μορφή ακτινοβολίας. Εάν η ηλεκτρονιακή θέση που πληρώνεται είναι η K στοιβάδα ($n = 1$) οι ακτίνες X καλούνται K – ακτινοβολία. Παρόμοια, για μεταπτώσεις στην L ($n = 2$) και M ($n = 3$) στοιβάδα, έχουμε L και M ακτινοβολία, αντίστοιχα.

Το 1923, ο Max von Laue πρότεινε ότι : το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις ενδοατομικές αποστάσεις στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X, όταν αυτές προσπίπτουν πάνω σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο. Στο παρακάτω σχήμα, μία δέσμη ακτίνων- X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία. Τέλος, ένα σημαντικό μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τον κρύσταλλο. Επειδή τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στον πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες X έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να προκαλείται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης. Οι μόνες διευθύνσεις σκέδασης στις οποίες δεν συμβαίνει απόσβεση είναι εκείνες στις οποίες εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής .

Σε ένα τυπικό πείραμα περίθλασης ακτίνων X, απαιτείται ο παρακάτω εξοπλισμός **(βλέπε σχήμα B2):**

- πηγή ακτίνων X, συνήθως Cu, ή Mo
- δειγματοφορέας όπου τοποθετείται το δείγμα
- ανιχνευτής, ο οποίος «συλλέγει» τις περιθλώμενες ακτίνες X

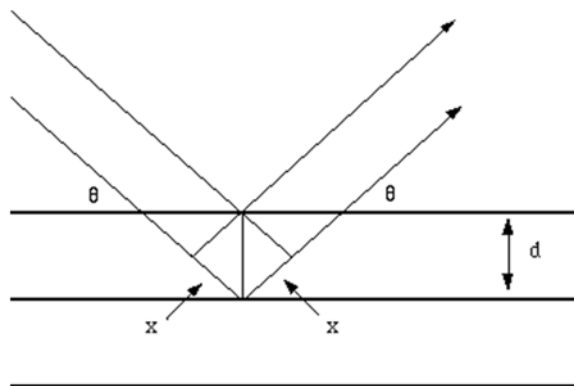


Σχήμα Β2 Σχηματική αναπαράσταση ενός οργάνου περίθλασης ακτίνων Χ.

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την ακόλουθη σχέση, η οποία είναι γνωστή ως νόμος του Bragg.

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

όπου n είναι ο μικρός ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ η γωνία πρόσπτωσης (**βλέπε σχήμα Β3**).



Σχήμα Β3 Φυσική αναπαράσταση του νόμου του Bragg

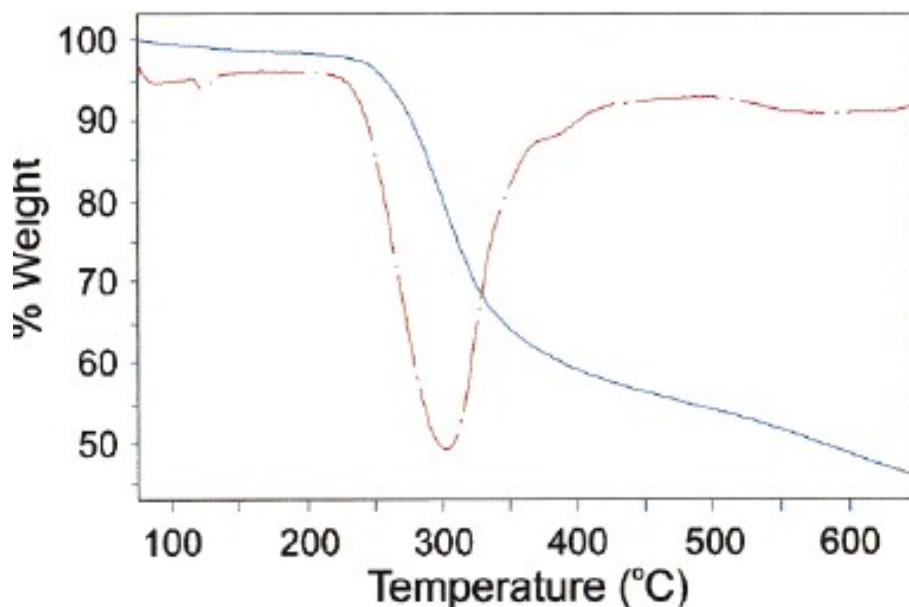
Για πολυκρυσταλλικά υλικά χρησιμοποιείται το δείγμα με μορφή σκόνης, σύμφωνα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Peter Debye και Paul Scherrer. Βασικές απαιτήσεις της τεχνικής αυτής είναι: (α) η χρήση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X και (β) η χρήση δείγματος σωματιδίων με μεγάλο αριθμό κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού, το οποίο περιστρέφεται προκειμένου να εξασφαλίζεται η τυχαία διευθέτηση των κρυστάλλων. Έτσι, καθώς το περιστρεφόμενο δείγμα ακτινοβολείται, παράγονται κώνοι ανακλώμενων ακτίνων X, απόλυτα χαρακτηριστικών για κάθε κρυσταλλικό στερεό.

II. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού και επιτρέπει τον έλεγχο των πτητικών ουσιών που προκύπτουν καθώς αυτό καίγεται. Αυτό επιτυγχάνεται παρακολουθώντας το ποσοστό του βάρους του υλικού που χάνεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η μέτρηση πραγματοποιείται συνήθως υπό ροή ατμοσφαιρικού αέρα ή υπό αδρανείς συνθήκες, με αέριο He ή N₂.

Εκτός από τη μεταβολή του βάρους του υλικού, μερικά όργανα έχουν την ικανότητα να μετράνε και τη διαφορά θερμοκρασίας που υφίσταται μεταξύ του υλικού που αναλύεται και ενός δείγματος αναφοράς (Differential Thermal Analysis, DTA) ή ακόμη και τη ροή θερμότητας στο δείγμα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

Σε μία διαδικασία θερμοσταθμικής ανάλυσης, ελέγχεται ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ανάλογα με τις επιθυμητές συνθήκες καθώς και η τελική θερμοκρασία. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα TGA ενός μεσοδομημένου στερεού (*βλέπε σχήμα Β4*).



Σχήμα Β5 Διάγραμμα TGA του μεσοδομημένου στερεού CTA-CuGe₄S₁₀

(Mark J. MacLachlan, Neil Coombs, Robert L. Bedard, Steve White, Laurence K. Thompson, and Geoffrey A. Ozin, *JACS*, **1999**, 121, 12005-12017)

III. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

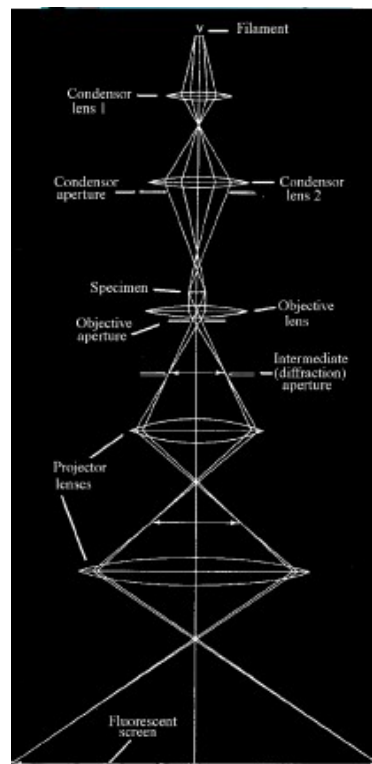
Οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της υφής των υλικών, όπως μέγεθος και σχήμα σωματιδίων, καθώς και δομικά χαρακτηριστικά.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης είναι μία τεχνική κατά την οποία μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, προσπίπτει επί ενός δείγματος και το διαπερνά. Τότε, η εξερχόμενη ακτινοβολία μεταφέρει πληροφορίες για το εν λόγω δείγμα μέσω του ειδώλου που σχηματίζεται, οι οποίες διαμορφώνονται κατάλληλα ώστε να είναι ορατές με το ανθρώπινο μάτι το οποίο είναι ευαίσθητο στις αλλαγές της έντασης του φωτός (αντίθεση πλάτους) και στις αλλαγές του μήκους κύματος (αντίθεση χρώματος). Έτσι λοιπόν, οι πληροφορίες που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε αντιθέσεις πλάτους και αντιθέσεις φάσεως των διαφόρων κυμάτων, από τα οποία το μάτι είναι ευαίσθητο μόνο σε διαφορές ή αντιθέσεις πλάτους. Η αντίθεση πλάτους ή απλώς αντίθεση (contrast), εκφράζει την διαφορά στην ένταση του φωτός που μπορεί να ευαισθητοποιήσει το ανθρώπινο μάτι.

Για το TEM, η αντίθεση πλάτους σχηματίζεται είτε πάνω στη φθορίζουσα οθόνη είτε αποτυπώνεται επάνω σε κατάλληλη φωτογραφική πλάκα και η εικόνα είναι συνδυασμός άσπρου (έντονο φως) και μαύρου (καθόλου φως).

Η δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να εστιασθεί με την επίδραση μαγνητικού ή ηλεκτροστατικού πεδίου. Με εξαίρεση την εστίαση της δέσμης που εξέρχεται από την πηγή παραγωγής ηλεκτρονίων, όλες οι άλλες εστιάσεις γίνονται σχεδόν κατά αποκλειστικότητα από μαγνητικά πεδία (μαγνητικοί φακοί). Η διακριτική ικανότητα του TEM περιορίζεται από την τελειότητα αυτών των μαγνητικών φακών που το αποτελούν. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα είναι της τάξεως των 1.2 \AA κάτω από ιδανικές συνθήκες δείγματος και περιβάλλοντος.

Για το σχηματισμό του ειδώλου του δείγματος, τέσσερις βασικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα. Αυτές είναι η απορρόφηση, η συμβολή, η περίθλαση και η σκέδαση. Η απορρόφηση, η οποία είναι και ο πιο σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό του ειδώλου, είναι υπεύθυνη για την αντίθεση του πλάτους (αλλαγές στη φωτεινότητα). Η συμβολή οδηγεί σε φαινόμενα αλλαγής φάσης προς τα οποία το μάτι δεν είναι ευαίσθητο εκτός εάν μετατραπούν σε αντίθεση πλάτους ενώ, η περίθλαση είναι μία διαδικασία στην



Αριστερά: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JEOL-100CX (Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη). **Δεξιά:** Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού της κολώνας του μικροσκοπίου.

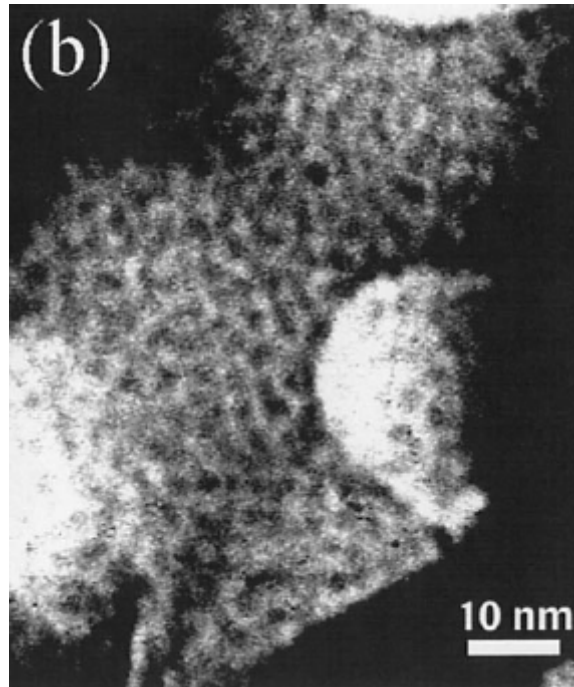
οποία οφείλεται η εν μέρει αλλοίωση του ειδώλου. Το φαινόμενο όμως της σκέδασης είναι εξαιρετικής σημασίας για το σχηματισμό του ειδώλου στο TEM.

Όταν μία δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά ένα λεπτό δείγμα, τότε τα άτομα του δείγματος αλληλεπιδρούν με τα γρήγορα ηλεκτρόνια της δέσμης με δύο τρόπους: α) Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου – πυρήνα δείγματος, και β) αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου με τα ηλεκτρόνια τροχιακών γύρω από τον πυρήνα. Ο δεύτερος τύπος σκέδασης είναι πολύ πιο σημαντικός στο σχηματισμό ειδώλου σε ένα Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα τροχιακά είναι πολύ περισσότερα από τους πυρήνες των ατόμων.

Ο αριθμός των σκεδαζόμενων πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι προφανώς ανάλογος του αριθμού και του μεγέθους των ατόμων του δείγματος. Επίσης, είναι ανάλογος του πάχους του δείγματος. Επομένως, η συνολική σκέδαση είναι ανάλογη του γινομένου αυτών των παραμέτρων, δηλαδή της πυκνότητας και του πάχους του δείγματος. Αυτό το γινόμενο είναι χαρακτηριστικό για κάθε δείγμα και ονομάζεται «πυκνότητα μάζας». Συνεπώς, ο σχηματισμός του ειδώλου του δείγματος στο TEM γίνεται από τα ηλεκτρόνια, τα οποία αφού προηγουμένως έχουν σκεδαστεί από το δείγμα μεταφέρουν πληροφορίες για την δομή του δείγματος, οι οποίες είναι ανάλογες της σκέδασης που έχουν υποστεί από τις διάφορες περιοχές. Περιοχές με μεγάλη «πυκνότητα μάζας» θα δώσουν λιγότερα ηλεκτρόνια (πιο σκοτεινή περιοχή στην οθόνη), ενώ περιοχές περισσότερο διαπερατές (περισσότερο φωτεινή περιοχή) και έτσι σχηματίζεται το είδωλο του δείγματος.

Το TEM μπορεί να σχηματίσει είδωλα δειγμάτων μόνο όταν αυτά είναι αρκετά λεπτά (~ 500 Å) ώστε ένα σημαντικό ποσοστό (50 – 90 %) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να διαπερνά το δείγμα.

Με τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεγέθυνση των διαφόρων χαρακτηριστικών του δείγματος μέχρι και 100 000 φορές. Παρακάτω (βλέπε σχήμα B5).



Σχήμα Β5 Αντιπροσωπευτική φωτογραφία TEM του στερεού $C_{14}ZnGeS$, στην οποία οι πόροι οι οποίοι περιέχουν τα επιφανειοδραστικά μόρια παρουσιάζουν έντονη φωτεινότητα.