



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

**ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ
ΕΜΠΛΟΚΗ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**

Ουρανία Τζιάλλα

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019



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

**ΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ
ΕΜΠΛΟΚΗ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**

Ουρανία Τζιάλλα

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2019

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

Ημερομηνία αίτησης της κ. Τζιάλλα Ουρανίας: 24/1/2014

Ημερομηνία ορισμού τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 12/02/2014

Μέλη τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Ρωμανός Γεώργιος, Ερευνητής Α, του Ι.Ν.Ν., του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Φωκάς Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού του θέματος: 12/02/2014

«Ροφητικά υλικά και Μembrάνες Διαχωρισμού με εμπλοκή Προδρόμων Φάσεων Ιοντικών Υγρών»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΑΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 05/06/2019

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
Ρωμανός Γεώργιος	Ερευνητής Α, του Ι.Ν.Ν., του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Φωκάς Δημοσθένης	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
Χαραλαμποπούλου Γεωργία	Ερευνήτρια Α' του Ινστιτούτου Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ) του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»,
Παναγιωτόπουλος Ιωάννης	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
Παπαγιάννης Δημήτριος	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
Χατζηγεωργίου Ευάγγελος	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 16/7/2019

**Ο Πρόεδρος του
τμήματος**

**Η Γραμματέας του
τμήματος**

Αλκιβιάδης Παϊπέτης
Καθηγητής

Μαρία Κόντου

Αφιερώνεται,

Στο σύζυγο, σύντροφο, φίλο και συνάδελφό μου Άσεμ Αμπουμόγλι

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Βρίσκομαι στην πολύ ευχάριστη θέση, με αφορμή την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που επίσης με μύησαν στην έρευνα ή/και συνέβαλαν στην διαμόρφωση της ερευνητικής προσωπικότητάς μου, με έκαναν να αγαπήσω την επιστήμη και να γίνω καλύτερος άνθρωπος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον «επιστημονικό μου πατέρα», Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Κ.Μπέλτσιο, ο οποίος κέντρισε, με συγγράμματα και συζητήσεις, το ενδιαφέρον μου για την Επιστήμη των Υλικών, έκανε την μελέτη κομμάτι της καθημερινότητάς μου, ανέλαβε την επίβλεψη της διπλωματικής εργασίας, της μεταπτυχιακής εργασίας και της διδακτορικής διατριβής μου και υπήρξε ένας από τους ανθρώπους που με βοήθησαν να μη χάσω το κουράγιο μου και να συνεχίσω να προσπαθώ παρά τις αντίξοες συνθήκες που αντιμετώπισα όλο αυτό το διάστημα (πως θα μπορούσα άλλωστε να απογοητεύσω τον «επιστημονικό μου πατέρα»;!).

Εκ παραλλήλου, θα ήθελα να ευχαριστήσω έναν άλλο μεγάλο Επιστήμονα και Άνθρωπο, ο οποίος απετέλεσε μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον κ. Γ.Ρωμανό, Ερευνητή Α, του Ι.Ν.Ν., του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Ο κ. Γ.Ρωμανός επέβλεψε άμεσα το εργαστηριακό μου έργο και την συγγραφή της διπλωματικής και μεταπτυχιακής εργασίας μου όσο και της διδακτορικής διατριβής μου. Ο κ. Γ.Ρωμανός εκτός του ότι έθεσε στην διάθεσή μου την απαραίτητη για την εκπόνηση της διατριβής μου υλικοτεχνική εργαστηριακή υποδομή, συνέβαλε κομβικά στην εκπαίδευσή μου, με καθοδήγησε με αποφασιστικότητα, επέδειξε αδιάκοπο ενδιαφέρον για την πρόοδό μου και απετέλεσε για μένα παράδειγμα επιστήμονα και ανθρώπου που ξεχωρίζει για την εργατικότητα, την υπευθυνότητα και την ανάπτυξη αποτελεσματικών σχημάτων αλληλοβοήθειας. Ταυτόχρονα, με τη στάση του όλα αυτά τα χρόνια, μου προσέφερε ελευθερία κινήσεως στο εργαστήριο και ελευθερία επιλογών διοχετεύσεως/αξιοποιήσεως των γνώσεών μου σε πολλές κατευθύνσεις, ενώ η εμπιστοσύνη που μου έδειξε ήταν καταλυτική για τη συνέχιση των προσπαθειών μου και έναυσμα βελτίωσης σε επιστημονικό επίπεδο - κανείς δε θέλει να απογοητεύσει ανθρώπους που έχει ως πρότυπο! Επιπλέον, μου προσέφερε μέσα από προσωπικό αγώνα, κόπο και θυσίες οικονομική υποστήριξη καθώς υπήρξε συντονιστής του Ευρωπαϊκού προγράμματος “Iolicap” FP7, μέσα από το οποίο μπόρεσε να χρηματοδοτηθεί ένα μέρος της διδακτορικής διατριβής μου. Επιπλέον, φρόντισε ώστε τα πειράματα να διεξάγονται υπό τις πιο ασφαλείς συνθήκες, ακόμα και κατά την περίοδο που εγκυμονούσα, με αποτέλεσμα να μη χάσω πολύτιμο χρόνο και να ολοκληρώσω σχετικά σύντομα, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, την έρευνά μου. Θα μπορούσα να πω κι άλλα για τον

κ.Ρωμανό, αλλά θα καταλήξω στο ότι είναι πολύ τυχεροί οι επόμενοι φοιτητές που θα συνεργαστούν μαζί του.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή μου και Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Δημοσθένη Φωκά, που συμμετείχε, πάντα με ουσιαστικές συμβουλές και καλή διάθεση, στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή της διδακτορικής έρευνάς μου. Ευχαριστώ επίσης όλα τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής που δέχτηκαν αυτό το ρόλο, όπως και για την συμβολή τους στην εκπαίδευσή μου, θεωρητική ή/και εργαστηριακή, από το προπτυχιακό επίπεδο μέχρι και σήμερα.

Μέρος της χρηματοδότησης του διδακτορικού μου αποτέλεσε και η χρηματοδότηση από το πρόγραμμα Greece-China Collaboration «Iolipure», συντονιστής του οποίου ήταν ο Ερευνητής Γ' κ. Α. Σαπαλίδης, τον οποίο τον ευχαριστώ πολύ για το γεγονός αυτό. Επίσης, θα ήθελα να αναγνωρίσω την συμβολή της εταιρίας «Iolitech» η οποία στα πλαίσια των προαναφερθέντων προγραμμάτων προσέφερε τα απαραίτητα Ιοντικά Υγρά στο εργαστήριο, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη και σύνθεση των υλικών της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ πολύ επίσης του Ερευνητές του Εργαστηρίου Υλικών και Μεμβρανών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Γ.Ρωμανό, Γ.Πιλάτο, Φ.Κατσαρό, Σ.Παπαγεωργίου και Χ.Αθανασέκου, τον Καθηγητή του “Khalifa University” Γ.Καρανικολό και τον Δρα G. Giambastiani του Ινστιτούτου Χημείας του “University of Florence” για τη σημαντικότερη υποστήριξη και διάθεση εξειδικευμένου αναλυτικού και ερευνητικού εξοπλισμού για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους συναδέλφους μου Δρα Α.Λαμπρόπουλο και Δρα Δ.Καρούσσο οι οποίοι συνέβαλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της διατριβής προσφέροντας εργαστηριακή βοήθεια όπως και διαφωτιστική ανάλυση αποτελεσμάτων που περιλήφθηκαν σε δύο κοινές δημοσιεύσεις μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη μεγάλη ή μικρή (αλλά σημαντική) βοήθεια που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια σε επιστημονικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο, ιδιαίτερα κατά την περίοδο που εγκυμονούσα. Το αποτέλεσμα ήταν η ανάπτυξη ισχυρών δεσμών φιλίας με κάποια από τα πρόσωπα αυτά και αναφέρω εδώ τον Δρα Α.Λαμπρόπουλο (με τον οποίο η δουλειά γινόταν διασκέδαση), τον Ερευνητή Γ' Γ.Πιλάτο και την υποψήφια Διδάκτορα Ε.Γαλατά (που μου μετέδωσε την όρεξή της για δουλειά και βελτίωση).

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα νέα παιδιά που ήρθαν στο εργαστήριο για πρακτική ή για την υλοποίηση των πειραμάτων στο πλαίσιο των Διπλωματικών ή Μεταπτυχιακών εργασιών τους, τα οποία με καθαρό νου μετάφεραν στο εργαστήριο νέες

ιδέες, ενθουσιασμό για μάθηση και ζωντάνια, τα οποία ήταν απαραίτητα για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ανάμεσά τους, ξεχώρισα την MSc Μαρία Αντωνίου και τον Χρήστο Παπαναγιώτου, οι οποίοι κατέληξαν να είναι και φίλοι μου, και τον MSc Γεώργιο Κακοσίμο για την πολύτιμη βοήθειά του στις μετρήσεις διαπερατότητας των ανθρακούχων μεμβανών της παρούσας έρευνας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγό μου Δρα Άσεμ Αμπουμόγλι, που εκτός από ότι στάθηκε δίπλα μου με κάθε τρόπο καθόλη αυτή την περίοδο, διδάσκοντάς μου την υπομονή και την αγάπη, με βοήθησε σε μεγάλο βαθμό στην κατανόηση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των υλικών και με καθοδήγησε στη συγγραφή του κειμένου, προσφέροντάς μου την εμπειρία και τις γνώσεις του.

Εκτός επιστημονικού χώρου, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και την οικογένεια του συζύγου μου για τη βοήθειά τους με κάθε τρόπο στην διεκπεραίωση αυτής της προσπάθειας και στην ενίσχυση της θέλησής μου να γίνομαι όλο και καλύτερη.

Ξεχωριστή θέση στις ευχαριστίες έχει η μητέρα μου, η οποία εκτός όλων μου δίδαξε τι θα πει να υποστηρίζεις το παιδί σου πραγματικά και να του έχεις τυφλή εμπιστοσύνη η οποία να προκύπτει από καθαρή αγάπη, δηλαδή από την μοναδική ιδιότητα της καλής Μαμάς.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
1 Προσοφητικά υλικά και πορώδεις μεμβράνες διαχωρισμού αερίων.....	7
1.1 Πορώδεις δομές των στερεών.....	8
1.2 Προσρόφηση σε πορώδη υλικά.....	10
1.2.1 Δυνάμεις προσρόφησης.....	11
1.3 Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των στερεών και μέθοδοι χαρακτηρισμού τους.....	14
1.4 Κατηγοριοποίηση των πορωδών υλικών ανάλογα με το υλικό σύνθεσής τους....	17
1.5 Τεχνολογία πορωδών μεμβρανών.....	19
1.6 Διάχυση αερίων σε πορώδη στερεά.....	21
1.6.1 Μεταφορά μάζας με διάχυση.....	21
1.6.2 Πειράματα διέλευσης.....	23
1.6.2.1 Σταθερή κατάσταση.....	24
1.7 Παράμετροι αποτίμησης πορωδών μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων.....	26
1.8 Βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού αερίων με πορώδεις μεμβράνες.....	27
1.8.1 Επέκταση σε πορώδη υλικά.....	32
1.9 Βελτίωση της προσροφητικής και διαχωριστικής ικανότητας αερίων των πορωδών προσροφητών και μεμβρανών.....	34
1.9.1 Ανάπτυξη και τροποποίηση νανοπορωδών ανθράκων για διαχωρισμό αερίων.....	34
1.9.1.1 Προεκτάσεις των ενισχυμένων με ετεροάτομα ανθρακούχων νανοδομών (ηλεκτροκατάλυση).....	40
1.9.2 Πορώδη υλικά και μεμβράνες υποστηριγμένης υγρής φάσης.....	42

2	Ιοντικά Υγρά.....	45
2.1	Χαρακτηριστικά των Ιοντικών Υγρών.....	45
2.2	Σύνθεση Ιοντικών Υγρών.....	48
2.3	Εφαρμογές των Ιοντικών υγρών	49
2.3.1	Μεμβράνες Ιοντικών Υγρών για διαχωρισμό αερίων	50
2.3.1.1	Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM) για διαχωρισμό αερίων.....	51
2.3.1.2	Γέλες Ιοντικών Υγρών (Ionogels, IG)	53
2.3.2	Ανθρακούχα υλικά από εξανθράκωση Ιοντικών Υγρών	57
2.3.2.1	Πλεονεκτήματα των Ιοντικών Υγρών έναντι άλλων προδρόμων εξανθράκωσης.....	57
2.3.2.2	Μηχανισμοί θερμολυτικής κατεργασίας Ιοντικών Υγρών	61
	ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	63
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	65
3	Συνθετική πορεία ανάπτυξης υλικών	65
3.1	Χημικές ύλες	66
3.2	Τύποι πορωδών υποστρωμάτων προς κατεργασία.....	69
3.3	Ανάπτυξη IG πυριτίας και της αντίστοιχης αερογέλης της.....	71
3.4	Ανάπτυξη υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού	73
3.4.1	Θερμική κατεργασία των SILM	75
3.4.2	Ανάπτυξη και θερμική κατεργασία της υποστηριγμένης φάσης Ιοντικού Υγρού.....	75
3.5	Ανάπτυξη ανθρακούχων πορωδών νανοδομών και μεμβρανών	77
4	Τεχνικές χαρακτηρισμού	81
4.1	Τεχνικές χαρακτηρισμού Ιοντικών Υγρών.....	81
4.1.1	Συσκευή αποτίμησης πυκνότητας και ιξώδους	81
4.1.2	Μικροζυγός αποτίμησης ικανότητας ρόφησης υδρατμών.....	82
4.1.3	Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού	82
4.1.4	Συσκευές θερμικής ανάλυσης.....	84

4.2	Τεχνικές χαρακτηρισμού των ανεπτυγμένων νανοδομών	86
4.2.1	Στοιχειακή ανάλυση	86
4.2.2	Ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης	87
4.2.3	Ισόθερμες ρόφησης υγρού αζώτου (77 K).....	88
4.2.4	Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δακτυλίου-δίσκου.....	89
4.3	Τεχνικές χαρακτηρισμού προσροφητικής και διαχωριστικής ικανότητας των ανεπτυγμένων υλικών	91
4.3.1	Σταθμικό σύστημα μετρήσεων ρόφησης αερίων σε υψηλές πιέσεις	91
4.3.2	Πειραματικές διατάξεις απόδοσης διαχωρισμού των ανεπτυγμένων μεμβρανών.....	92
4.3.2.1	Συσκευή εκλεκτικότητας-διαχωρισμού Wicke-Kallenbach	93
4.3.2.2	Συσκευή υψηλών πιέσεων για τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης διαπερατότητας.	95
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		101
5	Γέλες Ιοντικών Υγρών	101
5.1	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IG ..	101
5.2	Αποτελέσματα απόδοσης διαχωρισμού αερίων της μεμβράνης IG	103
6	Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικού Υγρού μετά από κύκλους θερμικής επεξεργασίας	107
6.1	Αποτελέσματα απόδοσης διαχωρισμού της υποστηριγμένης μεμβράνης Ιοντικού Υγρού.....	107
6.1.1	Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης της θερμοκρασίας μέτρησης στις ιδιότητες διαπέρασης και εκλεκτικότητας της μεμβράνης.....	111
6.2	Αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας και συμπεριφοράς του περιορισμένου σε νανοπεριβάλλοντα Ιοντικού Υγρού	114
6.2.1	Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC/MDSC	114
6.2.2	Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DTG και DTA.....	119
6.2.3	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV/Vis	129

7	Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές και μεμβράνες από εξανθράκωση Ιοντικών Υγρών.....	133
7.1	Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση περιορισμένων σε βοριοπυριτικές μήτρες Ιοντικών Υγρών	133
7.1.1	Αποτελέσματα διερεύνησης της ικανότητας των Ιοντικών Υγρών στην πλήρωση των πόρων του υποστρώματος.....	134
7.1.2	Αποτελέσματα απόδοσης των περιορισμένων Ιοντικών Υγρών σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού	136
7.1.3	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των εξανθρακωμένων Ιοντικών Υγρών μετά τον περιορισμό τους στους πόρους του υποστρώματος.....	141
7.1.4	Αποτελέσματα της διερεύνησης καθορισμού της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης.....	145
7.1.5	Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του υποστρώματος στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών	148
7.1.6	Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών	152
7.1.7	Αποτελέσματα της καταλυτικής απόδοσης των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών στις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου.....	160
7.2	Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού.....	165
7.2.1	Αποτελέσματα αξιολόγησης των συνθηκών ανάπτυξης των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού.....	166
7.2.2	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού.....	169
7.3	Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών.....	171
7.3.1	Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανθρακούχων νανοδομών στο μ-ξυλόλιο.....	172

7.3.2	Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανθρακούχων νανοδομών στο CO ₂	175
7.4	Σύνθετες ανθρακούχες μεμβράνες/βοριοπυριτικού υποστρώματος.....	178
7.4.1	Αποτελέσματα πειραμάτων διέλευσης αερίων	180
7.4.2	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανθρακούχων μεμβρανών μέσω ρόφησης υγρού N ₂	199
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		203
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ		208
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		209

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα «Ιοντικά Υγρά» (Ionic Liquids, IL) είναι μια νέα κατηγορία ενώσεων-οργανικών αλάτων σε πλήρη διάσταση. Τα IL μπορεί να είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω της ασυμμετρίας ενός από τα ιόντα από τα οποία αποτελούνται. Τα IL λόγω ενός μοναδικού συνδυασμού αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών, όπως το χαμηλό σημείο τήξης, το ικανό θερμοκρασιακό εύρος υγρής φάσης, η αμελητέα τάση ατμών, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα, η ικανότητα διαλυτοποίησης-διάλυσης πληθώρας συστατικών, η θερμοφυσική αναμιξιμότητα με το νερό, η υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα η ποικιλία πιθανών συστάσεων (10^{18} συνδυασμοί ανιόντος-κατιόντος), αποτελούν αντικείμενο εντατικής μελέτης τα τελευταία χρόνια, ενώ έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές από τις σύγχρονες προηγμένες τεχνολογίες ως ελπιδοφόρα, εναλλακτικά, λειτουργικότερα, φιλικότερα στο περιβάλλον, νέα υλικά/διαλύτες.

Συγκεκριμένα, τα IL έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στη χημική βιομηχανία ως διαλύτες σε αντιδράσεις σύνθεσης, πολυμερισμού και κατάλυσης, ενώ επίσης έχουν ενσωματωθεί σε ηλεκτροχημικές και βιοχημικές εφαρμογές, έχουν χρησιμοποιηθεί ως θερμικά ρευστά, ως πληρωτικά υλικά, ως μέσα ανάκτησης μετάλλων, ως αντιμικροβιακοί παράγοντες, ως αντιδιαβρωτικές ουσίες, κ.α. Στον τομέα του διαχωρισμού αερίων τα IL έχουν αντικαταστήσει επιτυχώς τους κοινούς υγρούς διαλύτες, καθώς συνδυάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα συμπυκνώσιμων αερίων (όπως, CO_2 , SO_2 , H_2S), με υψηλή εκλεκτικότητα έναντι μόνιμων αερίων (όπως, N_2 , O_2 , CO , H_2).

Για την αύξηση της απολεσματοκότητας διεργασιών στις οποίες εμπλέκονται IL (αυξάνοντας τις κινητικές των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα με μείωση του πάχους της υγρής φάσης και ταυτόχρονα ελαχιστοποιώντας το κόστος του συστήματος) έχουν αναπτυχθεί σύνθετα συστήματα πορωδών υλικών/IL, είτε με τροποποίηση του πορώδους μέσου μετά τη σύνθεσή του, είτε με τη συμμετοχή του IL στην σύνθεση του υλικού, κατά την οποία ως επί το πλείστον, το IL αποτελεί συστατικό και μέσο οικοδόμησης της πορώδους δομής.

Η τροποποίηση πορωδών υλικών με IL συνάδει με την αναζήτηση της επιστημονικής κοινότητας για νέους τρόπους βελτίωσης της επιφανειακής χημείας των υπαρχόντων πορωδών υλικών. Εξαιτίας του ιοντικού χαρακτήρα τους, τα IL διαβρέχουν με ευκολία την επιφάνεια σχεδόν οποιουδήποτε πορώδους υλικού, σχηματίζοντας πολύ ομογενή υμένια στα τοιχώματα των πόρων, χωρίς να είναι απαραίτητο να διευκολυνθεί η διαβροχή/διείσδυση στους πόρους μέσω της χρήσης συνδιαλυτών ή της εφαρμογής υψηλής πίεσης (liquid entry pressure). Το ανωτέρω χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα επιλογής κατάλληλου IL από ένα τεράστιο πλήθος δυνατών συνδυασμών

ανιόντος-κατιόντος, αποτελεί και ένα ευέλικτο και ισχυρό εργαλείο ανάπτυξης νέων, προηγμένων ανθρακούχων νανοδομών με ενισχυμένες επιφανειακές ιδιότητες, αφού εν γένει τα ανθρακοποιήσιμα IL αποτελούνται από ιόντα τα οποία εμπεριέχουν λειτουργικές ομάδες νιτριλίου (κυανομάδες), που λειτουργούν ως σταθεροποιητικά μέσα κατά την εξανθράκωση, δίνοντας τελικά, πλούσια σε άζωτο ανθρακούχα υλικά.

Βάσει των ανωτέρω και λόγω των αξιοσημείωτων αποδόσεων που έχουν επιδείξει τα IL, καθώς και τα πολυμερικά και ανθρακούχα ανάλογά τους σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων, η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία είχε ως κύριο στόχο την ανάπτυξη πορωδών μέσων με εμπλοκή IL. Η μελέτη συμπεριέλαβε συστήματα πορωδών υλικών και μεμβρανών όπου τα IL βρίσκονταν σε διαφορετικές καταστάσεις, όπως η υγρή κατάσταση που περιορίζεται σε νανοπόρους δεχόμενη την επίδραση του δυναμικού των τοιχωμάτων τους, η πολυμερισμένη φάση που προέρχεται από αντιδράσεις συμπύκνωσης σε χαμηλή θερμοκρασία θερμόλυσης και τέλος η εξανθρακωμένη φάση που προκύπτει από την εξανθράκωση του IL σε υψηλή θερμοκρασία. Τα ανωτέρω συστήματα μελετήθηκαν ως προς την απόδοση σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν:

- Γέλες (πήγματα) Ιοντικών Υγρών (Ionogels, IG) με τη μέθοδο διαλύματος πηκτής όπου η υγρή φάση του IL παρέμεινε εγκλωβισμένη στην πορώδη δομή των ανεπτυγμένων μεμβρανών,
- Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM) μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας, καθώς με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας τα IL μετασχηματίζονται σε πολυμερικά συμπυκνώματα (κυρίως τριαζίνες),
- Ανθρακούχες μεμβράνες με χρήση κεραμικών πορωδών μονόλιθων ως υποστηρικτικών μέσων
- Ανθρακούχοι προσροφητές που προκύπτουν ως το αρνητικό αντίγραφο-έκμαγμα, νανοπορωδών κεραμικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως καλούπι (εκμαγείο) και διαλυτοποιούνται μετά την εξανθράκωση.

Αρχικά μελετήθηκαν οι θερμοφυσικές ιδιότητες των IL στην ελεύθερη υγρή φάση τους, καθώς και οι αντίστοιχες ιδιότητες όταν τα IL βρίσκονται υπό περιορισμό σε νανοπόρους. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η χημεία και τα δομικά χαρακτηριστικά των ανεπτυγμένων πορωδών νανοδομών και τέλος τα ανθρακούχα υλικά/ροφητές υποβλήθηκαν σε μετρήσεις ισόθερμων προσρόφησης μ-ξυλολίου (C_8H_{10}) και CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές πιέσεις με εφαρμογή της ογκομετρικής μεθόδου, ενώ για τις ανεπτυγμένες ανθρακούχες και υγρές μεμβράνες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπέρασης διαφόρων αερίων.

Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης που αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό της επίδρασης του πορώδους εκμαγείου στην πορώδη δομή και ροφητική ικανότητα των ανθρακώδων νανοδομών που προέκυψαν από τα IL, αναπτύχθηκαν και ανθρακώδεις πορώδεις νανοδομές με εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL ([BMIM][TCM]). Οι άνθρακες που προέκυψαν μελετήθηκαν επίσης ως προς την πορώδη δομή τους και την ικανότητά τους να προσροφούν μ-ξυλόλιο και CO₂.

Οι αξιολογούμενες αποδόσεις προσρόφησης και διαχωρισμού αερίων που επέδειξαν κάποια από τα ανεπτυγμένα υλικά της παρούσας εργασίας αποδίδονται τόσο στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους, όσο και στη χημεία των διαφόρων φάσεων των IL. Επιπλέον, στο πλαίσιο των προεκτάσεων εφαρμογής των υποκατεστημένων με ετεροάτομα (N) ανθρακώδων υλικών, οι ανακτημένες από πορώδη υποστρώματα (εκμαγεία) νανοδομές άνθρακα μελετήθηκαν και ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους συμπεριφορά σε αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction, ORR), επιδεικνύοντας υψηλές αποδόσεις.

ABSTRACT

‘Sorbents and Separation Membranes involving Ionic Liquid phases as precursors’

Ionic Liquids (ILs) are a new class of organic salts that are liquids even at room temperature because of asymmetric features of their ions. During the recent years, these compounds are considered as of special interest since they exhibit a combination of remarkable features, such as low melting points, a wide liquid phase temperature range with negligible vapor pressure, high ionic conductivity combined with wide electrochemical window, ability to dissolve a plurality of components, high chemical and thermal stability, water miscibility and great chemical tunability (10^{18} combinations). As a result, ILs have already been considered for numerous new and advanced technologies as hopeful, alternative, more functional, environmental friendly, new solvents and components of new materials. Specifically, ILs have already been used in chemical industry as solvents in synthesis, polymerization and catalytic reactions and also as thermal liquids, viscous liquid fillers, agents for metal recovery, antimicrobial and anticorrosion agents etc. In the field of gas separations, ILs have already successfully replaced some common liquid solvents, as they combine high adsorption capacity of condensable gases (e.g. CO₂, SO₂ and H₂S) with high selectivity over permanent gases (e.g. N₂, O₂, CO and H₂).

In order to accelerate processes that involve ILs and, at the same, time reduce cost, bicontinuous composite materials, with an IL phase hosted in a continuous network, have been developed. The modification of porous materials with ILs is consistent with the search for new routes for the improvement of the surface chemistry of existing porous materials. Because of their ionic character, ILs can easily wet the surface of almost all porous materials, with simultaneous creation of very thin layers at the porous walls, without the need of employment of co-solvents or application of pressure. The combination of the above characteristics with the endless variety of possible IL compositions can be viewed as a flexible and powerful means to generate, upon proper carbonization, advanced new carbonaceous nanomaterials, including nitrogen-rich ones (e.g. as a result of precursors bearing CN groups), with attractive surface properties.

In view of the above, we aim, in this dissertation, at developing and characterizing new porous adsorbents and separation membranes using ILs as precursors. Specifically, we develop IL-related porous systems and membranes, by taking advantage of various possible impregnation, polymerization and carbonization processes. The developed systems were studied with respect to the separation efficiency. More specifically we developed:

- Ionogels (IGs) with the sol-gel method, in which the liquid phase of the IL remained confined within porous structure of the developed membranes,
- Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) after heating cycles, because of ILs are gradually transformed into polymeric condensates with increasing temperature
- Carbonaceous adsorbents as the inverse replica of nanoporous ceramic materials, that are used as replicas and are dissolved/removed following the carbonization process.

First of all, the thermophysical properties of the ILs were studied in their free/bulk liquid state and in their confined, within selected nanoporous materials, states. Then, we investigated the surface chemistry and the structural properties of the developed nanoporous structures and finally the carbonaceous materials were studied as regards their adsorption properties for m-xylene (C_8H_{10}) and carbon dioxide (CO_2), via isothermal adsorption measurements at room temperature and low pressures with the employment of the volumetric method. Also, the developed carbonaceous and liquid membranes were evaluated as regards their separation capacity for various gas mixtures. Also, for comparison purposes we developed and characterized as regards structure and adsorption efficiency of materials developed via carbonization and activation processes of the free phase of the ([BMIM][TCM]) Ionic Liquid.

The remarkable adsorption and separation efficiency exhibited by some of the new materials described in this work result from a combination of porous geometry and chemical features of the solid part. Finally, nitrogen bearing/doped carbonaceous materials, were studied and found attractive on the basis of their electrochemical efficiency in Oxygen Reduction Reaction (ORR) processes.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Προσοφητικά υλικά και πορώδεις μεμβράνες διαχωρισμού αερίων

Η διεργασία του διαχωρισμού ενός μείγματος συστατικών περιλαμβάνει τη μετατροπή του μείγματος αυτού σε δύο ή και περισσότερα προϊόντα τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη σύσταση. Ο διαχωρισμός είναι η αντίστροφη διεργασία της ανάμιξης. Η ανάμιξη ευνοείται από τον εντροπικούς όρους ελεύθερης ενέργειας [1] αλλά διαχωρισμός είναι δυνατόν να επιτευχθεί, εύκολα ή όχι, είτε δια αλλαγών P,T και παρεμβάσεων στην συνολική σύσταση ή/και με εμπλοκή καταλλήλων διατάξεων (πχ μεμβράνες, στήλες κ.ά.) και βαθμίδων (θερμοκρασίας κ.ά.). Σε οποιαδήποτε περίπτωση διαχωρισμοί περιλαμβάνονται στους στόχους πολλών βιομηχανιών (χημικές, πετροχημικές, φαρμακευτικές βιομηχανίες, βιομηχανίες τροφίμων, κ.α.) όπως και τεχνολογιών που αφορούν στο περιβάλλον, την ενέργεια κ.ά. Για το λόγο αυτό, η έρευνα στον τομέα του διαχωρισμού έχει επικεντρωθεί στη βελτίωση των ήδη υπαρχόντων ή στην εύρεση νέων αποδοτικότερων τεχνολογιών.

Μια ελπιδοφόρα εναλλακτική τεχνολογία που έχει μελετηθεί εκτενώς και δύναται να αντικαταστήσει παλαιότερες πολύ ενεργοβόρες ή και ρυπογόνες διεργασίες διαχωρισμού (όπως η απόσταξη, η κρυστάλλωση, η εκχύλιση διαλύτη, η απορρόφηση από υγρούς διαχωριστές, η καύση αερίων συστατικών, η αναμόρφωση μέσω χημικών αντιδράσεων, κ.α. [2,3]) είναι η τεχνολογία προσροφητών και μεμβρανών [4–6].

Συγκεκριμένα, όσον αφορά στους διαχωρισμούς αερίων (ενδεικτικά αναφέρεται η δέσμευση του CO₂ από απαέρια καύσης, η επανάκτηση του H₂ από αέρια ρεύματα χημικών διεργασιών, η επεξεργασία και ο εξευγενισμός του φυσικού αερίου [7]), τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας προσροφητικών υλικών και μεμβρανών είναι τα εξής:

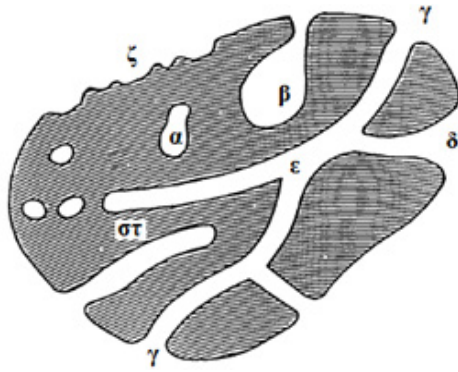
- Το κόστος από την απαίτηση πρόσθετων εγκαταστάσεων και την κατανάλωση τεράστιων ποσών ενέργειας για τη διεργασία της δέσμευσης-αποδέσμευσης κάποιου από τα συστατικά του αερίου μείγματος μέσω κύκλων θέρμανσης-ψύξης ή/και συμπίεσης-αποσυμπίεσης ή πολύπλοκων χημικών μεθόδων, μειώνουν την απόδοση της διεργασίας [8]. Επιπλέον, η θερμική και η μηχανική ενέργεια που απαιτείται για τη διεργασία της δέσμευσης-αποδέσμευσης κάποιου συστατικού είναι μικρότερη στους στερεούς προσροφητές (ο μηχανισμός που διέπει τη διεργασία είναι η φυσική προσρόφηση (ασθενείς δυνάμεις αλληλεπίδρασης)) απ' ότι στους υγρούς ροφητές (ο μηχανισμός που διέπει τη διεργασία είναι η χημική ρόφηση (ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης)) [9].

- Στις διεργασίες διαχωρισμού αερίων με προσροφητικά υλικά και μεμβράνες η χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών και νερού καθώς και η παραγωγή επιβλαβών χημικών αποβλήτων είναι περιορισμένη σε αντίθεση με άλλες χημικές μεθόδους διαχωρισμού. Επομένως, είναι φιλικότερες στο περιβάλλον και δεν απαιτούνται πρόσθετες, υψηλού κόστους, ανθεκτικές στην διάβρωση και με υψηλό κόστος συντήρησης εγκαταστάσεις αποθήκευσης χημικών ουσιών [10]..
- Σε διαχωρισμούς αερίων με χρήση της τεχνολογίας προσροφητικών υλικών και μεμβρανών οι εγκαταστάσεις αποτελούνται από σταθερά τμήματα, έχοντας την επιλογή της προσάρτησης στις ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις, της αναδιάρθρωσης, πρόσθεσης ή αφαίρεσης τμημάτων ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις.

Στην τεχνολογία διαχωρισμού αερίων μέσω προσροφητικών υλικών και μεμβρανών καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας διαχωρισμού διαδραματίζει το διαχωριστικό μέσο. Συγκεκριμένα, όταν το διαχωριστικό μέσο αποτελείται από πορώδη υλικά ή πορώδεις μεμβράνες βασικοί παράγοντες διαχωρισμού είναι τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των υλικών καθώς και η χημεία των επιφανειών τους. Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες πληθώρα νέων πορωδών υλικών έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί με σκοπό το διαχωρισμό αερίων, όπως ο ενεργός ή αλλιώς ενεργοποιημένος άνθρακας (Activated Carbon, AC), τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα (carbon molecular sieves), η ενεργοποιημένη αργιλία, οι ζεολιθικού τύπου νανοδομές, κ.α., ενώ μεταξύ όλων οι ανθρακούχες νανοδομές αποτελούν τους πιο κοινούς προσροφητές σε βιομηχανικό επίπεδο.

1.1 Πορώδεις δομές των στερεών

Τα περισσότερα στερεά υλικά φέρουν στη μάζα τους πόρους. Στην πραγματικότητα είναι πολύ δύσκολο να βρούμε ή να κατασκευάσουμε ένα μη πορώδες στερεό. Μακροσκοπικά, πορώδες μπορεί να θεωρηθεί ένα στερεό που φέρει στη μάζα του πόρους, δηλαδή ανοίγματα, κανάλια ή κοιλότητες, το βάθος των οποίων πρέπει να ξεπερνά πολύ το πλάτος τους (σε διαφορετική περίπτωση θεωρούνται ως επιφανειακές ατέλειες (επιφανειακή τραχύτητα, **Σχήμα 1** (ζ)).



Σχήμα 1: Η πορώδης δομή των στερεών (α) «κλειστοί» πόροι, (β, γ, δ, ε, στ) «ανοιχτοί» πόροι, (ζ) τραχύτητα [11].

Στο **Σχήμα 1** φαίνονται οι διαφορετικές μορφολογίες των πόρων (κυλινδρικοί (γ) και (στ), σχήμα χωνιού (δ), σχήμα «δοχείου-μελάνης» (ink-bottle shape) (β), ή σχισμοειδείς) οι οποίοι μπορεί να είναι παρόντες σε ένα στερεό. Οι πόροι ενός στερεού μπορεί να είναι απομονωμένοι από τους γειτονικούς πόρους και να μην έχουν έξοδο στην επιφάνεια του υλικού (κλειστοί πόροι) (α), ή να επικοινωνούν με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού (ανοιχτοί πόροι) (β, γ, δ, ε, στ). Οι κλειστοί πόροι επηρεάζουν σημαντικά κάποια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του υλικού, όπως την πυκνότητα και την μηχανική αντοχή, αλλά δεν εκλαμβάνονται ως παράγοντας σε διεργασίες όπου εμπλέκονται αλληλεπιδράσεις του στερεού με ρευστά, όπως η προσρόφηση ή η διάχυση των ρευστών διαμέσου του υλικού. Οι ανοιχτοί πόροι έχουν τη μορφή συνεχόμενων καναλιών με μόνο μία έξοδο (τυφλοί ή σακκοειδείς (dead-end or saccate) πόροι) (β, στ) ή με δύο εξόδους (διαμπερείς πόροι (through pores)) (ε)).

Τα πορώδη υλικά αποτελούνται από σωματίδια τα οποία μπορεί να είναι μη πορώδη ή να παρουσιάζουν εγγενές πορώδες. Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται ένα δίκτυο πόρων από τα διάκενα των σωματιδίων που απαρτίζουν την πορώδη δομή, με τα χαρακτηριστικά του να εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα και την διάταξη των σωματιδίων στο χώρο. Στην δεύτερη περίπτωση οι εγγενείς πόροι των σωματιδίων μαζί με τα διάκενα των σωματιδίων μεταξύ τους τείνουν να συσχετίζονται, δημιουργώντας ένα ενιαίο δίκτυο πόρων. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι εγγενείς πόροι είναι μικρότεροι σε μέγεθος και συνολικό όγκο από τα διάκενα μεταξύ των σωματιδίων. Σε κάθε περίπτωση τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα από τις διαστάσεις των πόρων. Τα συσσωματώματα αυτά συγκρατούνται μεταξύ τους είτε ισχυρά (στην Αγγλική βιβλιογραφία αναφέρονται ως «agglomerates»), σχηματίζοντας άκαμπτα υλικά, είτε ασθενώς ώστε η συνάθροισή τους μπορεί εύκολα να καταρρεύσει (στην Αγγλική βιβλιογραφία αναφέρονται ως «aggregates») [11].

Με βάση τα παραπάνω, τα πορώδη στερεά μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα το είδος των σωματιδίων που τα αποτελούν και τις συνδέσεις των σωματιδίων αυτών μεταξύ τους. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα στερεά που οι πόροι τους αποτελούν εγγενές χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών δομών τους, όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι. Οι ενδοκρυσταλλικοί πόροι έχουν συνήθως διαστάσεις συγκρίσιμες με τα μεγέθη των μορίων και σχηματίζουν πορώδη δίκτυα με υψηλό βαθμό συμμετρίας. Στην δεύτερη κατηγορία πορωδών υλικών ανήκουν τα στερεά τα οποία σχηματίζονται από συσσωμάτωση χαλαρής συνάθροισης μικρών σωματιδίων (ανόργανες γέλες και κεραμικά υλικά). Η τελική δομή αυτών των πορωδών υλικών εξαρτάται κυρίως από την αρχική διεύθυνση των σωματιδίων στο χώρο και το μέγεθός τους. Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τα στερεά που οι πόροι τους σχηματίστηκαν από την επιλεκτική αφαίρεση κάποιων συγκεκριμένων στοιχείων από το αρχικό υλικό (π.χ. πορώδη οξειδία μετάλλων που αναπτύχθηκαν μετά την θερμική αποικοδόμηση υδροξειδίων, ανθρακικών ή και νιτρικών αλάτων, πορώδεις ύαλοι μετά από χημική προσβολή της επιφάνειάς τους, ενεργοί άνθρακες, κ.α.) [11,12].

1.2 Προσρόφηση σε πορώδη υλικά

Η δυνατότητα ελέγχου της πορώδους δομής ενός στερεού είναι ύψιστης βιομηχανικής σημασίας διότι πολλές από τις φυσικές ιδιότητες των στερεών όπως, η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, κ.α., εξαρτώνται από την πορώδη δομή τους. Επιπλέον, η παρουσία πόρων σε ένα στερεό είναι ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τις φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις των στερεών με τις ρευστές φάσεις που έρχονται σε επαφή.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές περιγράφονται από το φαινόμενο που αποκαλείται «ρόφηση» (sorption). Στο φαινόμενο της ρόφησης περιλαμβάνεται η «απορρόφηση» (absorption) και η «προσρόφηση» (adsorption). Ο όρος απορρόφηση (absorption) ορίζεται ως το φαινόμενο όπου τα μόρια ή ιόντα ενός ρευστού μείγματος εισέρχονται μέσα στο πλέγμα του απορροφητικού στερεού, ενώ με τον όρο «προσρόφηση» περιγράφεται το φαινόμενο κατά το οποίο ένα ή περισσότερα συστατικά ενός ρευστού (προσροφούμενη ουσία, (adsorbate)) συγκεντρώνονται στην επιφάνεια στερεού (προσροφητής (adsorbent)). Η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η ελάττωση της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων συστατικών σε μία επιφάνεια, αποκαλείται «εκρόφηση» [13].

Η προσρόφηση είναι φαινόμενο που εμπλέκεται σε πολλούς βιολογικούς μηχανισμούς και σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Ως επί το πλείστον, οι πορώδεις προσροφητές αποτελούν σημαντικά βιομηχανικά υλικά και έχουν βρει ευρεία εφαρμογή σε πολλούς

τεχνολογικούς τομείς ως αποξηραντικά υλικά, ως καταλυτικά μέσα ή ως υποστηρικτικά μέσα καταλυτών, σε εφαρμογές διαχωρισμού και αποθήκευσης αερίων, σε διεργασίες διήθησης ρευστών μιγμάτων, σε διεργασίες ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, κ.α. [14]. Μεταξύ όλων, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πορώδεις προσροφητές είναι οι ενεργοί άνθρακες, τα μοριακά κόσκινα, οι πολυμερικοί προσροφητές και άλλα χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά [15].

1.2.1 Δυνάμεις προσρόφησης

Αναλόγως των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή, η ρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως «χημική προσρόφηση» (chemical adsorption) ή ως «φυσική προσρόφηση» (physical adsorption).

Κατά τη χημική προσρόφηση οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ προσροφούμενης ουσίας και προσροφητή είναι ισχυρότερες απ' ό τι στη φυσική προσρόφηση και είναι ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφάται σχηματίζει μονομοριακή στιβάδα πάνω στη στερεή επιφάνεια του προσροφητή και τα προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια. Επομένως, μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται, δηλαδή, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία, είναι φαινόμενο που εξελίσσεται αργά και είναι ενεργοποιημένο. Επίσης είναι φαινόμενο που μπορεί να συμβεί σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών με τη θερμότητα ρόφησης να είναι 2 με 3 φορές μεγαλύτερη της θερμότητας εξάτμισης των αερίων.

Κατά το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ασθενείς ελκτικές δυνάμεις, δυνάμεις van der Waals, καθώς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων που υφίστανται πόλωση ή που έχουν μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή. Τα μόρια που προσροφούνται δεν δεσμεύονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή και μπορεί να εμφανίσουν συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματισθούν μοριακές στιβάδες που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Είναι φαινόμενο που εξελίσσεται γρήγορα, είναι μη ενεργοποιημένο και αντιστρεπτό, διότι η προσροφημένη ουσία βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την ουσία στο διάλυμα. Επίσης, η φυσική προσρόφηση είναι πάντοτε εξώθερμο φαινόμενο, με εκλύομενη θερμότητα της τάξης των θερμοτήτων υγροποίησης των αερίων και εξελίσσεται μόνο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [16,17].

Η πιο απλή περίπτωση αλληλεπίδρασης δύο ατόμων ή μορίων περιγράφεται από την εξίσωση δυναμικού «Lennard-Jones» ή αλλιώς «δυναμικό των 6–12 εκθετών» (**Σχήμα 2, Εξίσωση 1**). Η **Εξίσωση 1** περιγράφει την εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας, που αναπτύσσεται από ελκτικές δυνάμεις διασποράς από τη στιγμιαία διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από τον πυρήνα κάθε ατόμου ή μορίου και των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μικρής εμβέλειας σε σχέση με την απόσταση των κέντρων των ατόμων ή μορίων μεταξύ τους.

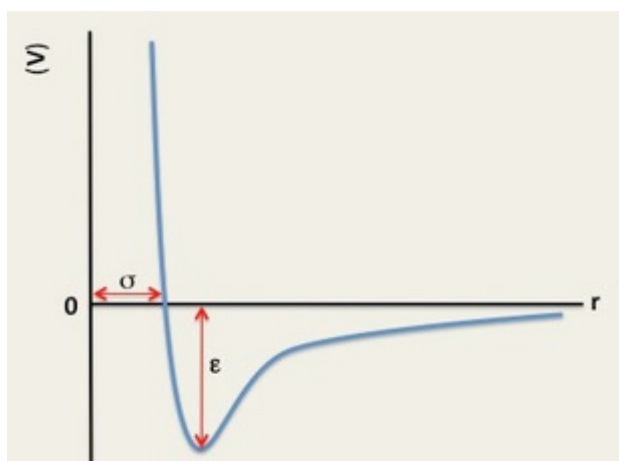
$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Εξίσωση 1}$$

Όπου: $V_{LJ}(r)$, το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο άτομα (ή μόρια),

ε , σταθερά εξαρτώμενη από τη φύση κάθε συστήματος και είναι μέτρο ελκτικών δυνάμεων,

σ , σταθερά εξαρτώμενη από τη φύση κάθε συστήματος και συμβολίζει την απόσταση των ατόμων ή μορίων για την οποία το δυναμικό μηδενίζεται ($\sigma > r$, ελκτικές δυνάμεις και $\sigma < r$ απωστικές δυνάμεις) και

r , η απόσταση των κέντρων δύο ατόμων ή μορίων.



Σχήμα 2: Το δυναμικό αλληλεπίδρασης $V_{LJ}(r)$ Lennard-Johnes ανάμεσα σε δύο άτομα ή μόρια, συναρτήσει της απόστασής τους r .

Η επιφάνεια ενός στερεού μπορεί να θεωρηθεί ως ένα δισδιάστατο πλέγμα ατόμων τα οποία δημιουργούν θέσεις προσρόφησης με ενεργειακά μέγιστα και ελάχιστα που ακολουθούν περιοδικές (ομοιογενής επιφάνεια) και μη (ετερογενής επιφάνεια) ενεργειακές κατανομές. Στην πραγματικότητα οι επιφάνειες σπάνια είναι ομοιογενείς και

χαρακτηρίζονται από μη περιοδική μεταβολή της δυναμικής ενέργειας λόγω ατελειών, προσμίξεων, μη κανονικής διάταξης ατόμων κλπ. Η παρουσία ιόντων στο στερεό, ή επίσης όταν περιέχει πολικές ομάδες ή π-ηλεκτρόνια, δημιουργεί γύρω του ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επάγει διπολική ροπή σε οποιοδήποτε μόριο βρεθεί στην περιοχή του. Η προκύπτουσα ενέργεια αλληλεπίδρασης δίνεται από μία σχέση της μορφής:

$$V_{\mu}(r) = -\frac{1}{2}a^2F_e \quad \text{Εξίσωση 2}$$

Όπου: F_e , η ένταση του πεδίου στο κέντρο του μορίου και a η πολωσιμότητα του μορίου.

Επιπρόσθετα, εάν το προσροφούμενο μόριο έχει μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή η αλληλεπίδρασή της με το πεδίο συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο, $V_{F\mu}(r)$ (Εξίσωση 3) ενισχύοντας έτσι την προσρόφηση του μορίου στην επιφάνεια του στερεού.

$$V_{F\mu}(r) = -F_e\mu_e \cos \varphi \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Όπου: μ_e , η διπολική ροπή του μορίου και φ η γωνία μεταξύ του ανύσματος της έντασης και του άξονα του διπόλου.

Τέλος, εάν το μόριο έχει τετραπολική ροπή (όπως τα μόρια των αερίων CO, CO₂ και N₂), η έντονη αλληλεπίδρασή της με τη βαθμίδα του πεδίου F_e , συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο που συμβολίζεται ως $V_{FQ}(r)$.

Η ολική δυναμική ενέργεια $V_{LJ}(r)$ ενός μορίου σε απόσταση r από στερεή επιφάνεια δίνεται από τη γενική έκφραση:

$$V(r) = V_{LJ}(r) + V_{\mu}(r) + V_{F\mu}(r) + V_{FQ}(r) \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις φυσικής προσρόφησης, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων εξαρτάται από τη φύση του αερίου που ροφάται και του προσροφητή.

Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και των ατόμων ή μορίων της προσροφούμενης ουσίας αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες στο φαινόμενο της

προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η δυναμική ενέργεια γίνεται τόσο μεγαλύτερη όσο μικραίνουν τα άτομα της επιφάνειας του στερεού σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων του αερίου και όσο πυκνότερη είναι η δομή του στερεού. Σε αυτήν την περίπτωση αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων ή μορίων του στερεού που αλληλεπιδρούν με κάθε σωματίδιο προσροφούμενης ουσίας σε απόσταση r από την επιφάνεια [18].

1.3 Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των στερεών και μέθοδοι χαρακτηρισμού τους

Το φαινόμενο της προσρόφησης εκτός ότι αποτελεί σημαντικό φαινόμενο σε βιολογικές και τεχνολογικές εφαρμογές, έχει χρησιμοποιηθεί και ως ένα ισχυρό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των στερεών. Η ερευνητική κοινότητα χρησιμοποιώντας ογκομετρικές και σταθμικές μεθόδους προσρόφησης αερίων κατηγοριοποίησε τα πορώδη υλικά με βάση το μέγεθος (εύρος) των πόρων τους σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά (**Πίνακας 1**). Το «μέγεθος πόρων» (pore size) ορίζεται ως η διάμετρος για κυλινδρικούς πόρους ή η απόσταση μεταξύ των πλακών για σχισμοειδείς πόρους και συμβολίζεται με το λατινικό γράμμα w . Στα μικροπορώδη υλικά το δυναμικό αλληλεπίδρασης θεωρείται αυξημένο και ελαττώνεται όσο το μέγεθος των πόρων αυξάνεται. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει διαχωρισμός της μικροπορώδους περιοχής σε δύο κατηγορίες, εκ των οποίων η πρώτη περιλαμβάνει τους πολύ στενούς μικροπόρους (ultra-micropores, με εύρος 3-7 Å) όπου παρατηρείται αυξημένη προσροφητικότητα και την περιοχή super-μικροπόρων (7-18 Å), που ουσιαστικά “γεφυρώνουν” το κενό ανάμεσα στην υπερ-μικροπορώδη και τη μικροπορώδη περιοχή [11].

Άλλα μεγέθη που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την πορώδη δομή ενός υλικού είναι:

- Το πορώδες (porosity): ορίζεται ως το κλάσμα (ϵ) (**Εξίσωση 5**) του όγκου των πόρων (V_p) προς τον συνολικό όγκο (V , ο όγκος του υγρού που εκτοπίζεται εάν βυθιστεί το δείγμα στο υγρό αυτό) του δείγματος.

$$\epsilon = V_p / V$$

Εξίσωση 5

Συνήθως χρησιμοποιείται το μέγεθος του «συνολικού όγκου των πόρων» (total pore volume, V_t), για τον χαρακτηρισμό ενός πορώδους υλικού, αντί του «πορώδους».

- Η ειδική επιφάνεια (specific surface area): ορίζεται ως η προσβάσιμη (ή ανιχνεύσιμη) έκταση της επιφάνειας του στερεού ανά μονάδα μάζας υλικού και συμβολίζεται με τα αρχικά a , a_p , ή s .

Ο προσδιορισμός των μεγεθών που περιγράφηκαν παραπάνω είναι μια διαδικασία αρκετά πολύπλοκη και οι τιμές τους εξαρτώνται από τη μέθοδο, τις πειραματικές συνθήκες και την πολικότητα των ατόμων του προσροφούμενου αερίου. Επιπλέον, το πορώδες δίκτυο των υλικών συνήθως αποτελείται από πόρους με ποικιλία μεγεθών και σχημάτων με αλληλοσυνδέσεις. Επομένως για τη διεξαγωγή ποσοτικών περιγραφών χρησιμοποιούνται απλοποιημένα μοντέλα τα οποία συνιστώνται με τη μορφή πληθώρας παραδοχών.

Πίνακας 1: Εύρος πόρων (w)

Μικροπόροι	Μικρότεροι από $\sim 20 \text{ \AA}$, (2 nm)
Μεσοπόροι	Μεταξύ 20 και 500 \AA , (2-50 nm)
Μακροπόροι	Μεγαλύτεροι από 500 \AA , (50 nm)

Ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μαθηματικά μοντέλα περιγράφει το φαινόμενο της προσρόφησης με τη μορφή γραφικών παραστάσεων που καλούνται «ισόθερμες ρόφησης». Η ισόθερμη προκύπτει με την παρέλευση ικανού χρόνου έκθεσης ενός στερεού σε αέριο μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ αέριας και προσροφημένης φάσης. Ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού, εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση του αερίου και την ισχύ των αλληλεπιδράσεων των μορίων του αερίου με τη στερεή επιφάνεια (δυναμικό ρόφησης). Για δεδομένο αέριο που προσροφάται σε συγκεκριμένο στερεό, το οποίο διατηρείται σε μία καθορισμένη θερμοκρασία (T), μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η ισόθερμη ρόφησης είναι συνάρτηση της ποσότητας του ροφημένου αερίου (n) εκφρασμένη σε moles/gram στερεού με την πίεση (P) προς την τάση ατμών της προσροφούμενης αέριας ουσίας (P_0) (**Εξίσωση 6**).

$$n = f(P/P_0)T, \text{ αέριο, στερεό}$$

Εξίσωση 6

Εάν το πείραμα προσδιορισμού της ισόθερμης γίνεται με την αποκατάσταση ισορροπίας σε διαδοχικά υψηλότερες πιέσεις, η γραφική παράσταση καλείται ισόθερμη προσρόφησης, ενώ εάν προσδιορίζεται με διαδοχικά βήματα μείωσης της πίεσης αποτελεί την ισόθερμη εκρόφησης.

Η πιο συνηθισμένη τεχνική για καθορισμό της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων χρησιμοποιώντας δεδομένα από τις ισόθερμες ρόφησης είναι η μέθοδος Brunauer-Emmett-Teller (BET). Η μέθοδος BET βασίζεται σε ένα μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Langmuir, στο οποίο η επιφάνεια ενός στερεού εκλαμβάνεται σαν ένα σύνολο θέσεων προσρόφησης. Το φαινόμενο της προσρόφησης αντιμετωπίζεται ως μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας κατά την οποία ο ρυθμός συμπύκνωσης των μορίων από την αέρια φάση πάνω σε κενές θέσεις προσρόφησης, είναι ίσος με τον ρυθμό που τα μόρια εξατμίζονται από κατειλημμένες θέσεις της επιφάνειας του στερεού. Το απλοποιημένο αυτό μοντέλο χρησιμοποιεί τις παρακάτω παραδοχές [19]:

- Για όλα τα ροφημένα στρώματα εκτός από το πρώτο, η θερμότητα ρόφησης ισούται με τη μοριακή θερμότητα συμπύκνωσης.
- Σε όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο οι συνθήκες εξάτμισης-συμπύκνωσης είναι ίδιες.
- Όταν η πίεση P , φτάνει την τάση ατμών του υγρού, P_0 , για συγκεκριμένη θερμοκρασία, η ροφούμενη ουσία συμπυκνώνεται πάνω στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα ο αριθμός των σχηματιζόμενων στρωμάτων να γίνεται άπειρος.

Εκτός από τη μέθοδο της προσρόφησης αερίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες φυσικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής ενός στερεού όπως, η μέθοδος εκτοπισμένου υγρού, θερμοδομετρικές μέθοδοι, μέθοδοι υπερήχων, κ.α. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οπτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού για την απευθείας παρατήρηση των επιφανειακών δομικών χαρακτηριστικών ενός πορώδους υλικού, οι οποίες περιλαμβάνουν διάφορα είδη οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Αν και οι οπτικές μέθοδοι μπορούν να παρέχουν άμεσα αποτελέσματα, η μελέτη της μικροδομής της μάζας του στερεού με τις συγκεκριμένες τεχνικές αποτελεί δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία.

Κάποιες από τις πιο συνηθισμένες και διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού της πορώδους δομής ενός στερεού είναι η τεχνική του σημείου φυσαλίδας (bubble point test), η ποροσιμετρία υδραργύρου, η ποροσιμετρία προσρόφησης αζώτου (77 K), η τεχνική διαπερατότητας αερίου, η θερμοποροσιμετρία κ.α. [20].

1.4 Κατηγοριοποίηση των πορώδων υλικών ανάλογα με το υλικό σύνθεσής τους

Εκτός των χαρακτηριστικών της μικροδομής των πορώδων υλικών, σημαντική παράμετρος επιλογής τους είναι και το υλικό σύνθεσής τους. Η επιλογή του κατάλληλου κάθε φορά υλικού έγκειται στα επιθυμητά λειτουργικά χαρακτηριστικά του, αναλόγως των συνθηκών λειτουργείας των διεργασιών που εμπλέκονται, καθώς και σε οικονομικούς παράγοντες. Συγκεκριμένα, σε διεργασίες πορώδων υλικών που εμπλέκεται ρευστή φάση, όπως διεργασίες προσρόφησης και διαχωρισμού, είναι θεμιτό τα στερεά να κατέχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά για να θεωρούνται δελεαστικά για βιομηχανικές εφαρμογές [9,21]:

- φυσική και χημική σταθερότητα
- αντοχή σε μηχανική καταπόνηση και φθορά
- χαμηλό βάρος
- ποικιλία και ευκολία στον τρόπο παραγωγής τους
- απαίτηση ελάχιστης προεπεξεργασίας και
- χαμηλό κόστος ανά μονάδα μάζας ή όγκου του

Τα τεχνητά πορώδη υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα τη χημική τους σύσταση σε πορώδη ανόργανα (μεταλλικά, κεραμικά, ανθρακούχα, ανόργανα πολυμερικά), πολυμερικά ή πολυμερικοί αφροί και σύνθετα υλικά. Σε κάθε κατηγορία αντιστοιχούν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, τα οποία διαμορφώνονται περαιτέρω από τη μέθοδο και τις συνθήκες των διεργασιών ανάπτυξης και τροποποίησης της μικροδομής τους, ώστε να μπορούν επιτυχώς να προσαρμοστούν στις εκάστοτε εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται [22,23].

Τα ανόργανα πορώδη υλικά όπως οι ενεργοί άνθρακες, τα οξειδία μετάλλων, οι ζεόλιθοι, οργανομεταλλικές ενώσεις ζεολιθικής δομής, κ.α. παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των πορώδων πολυμερικών υλικών. Τα πλεονεκτήματα αυτά αποτελούν σημαντικές τεχνικές παραμέτρους και παράγοντες οικονομικού οφέλους, ενώ τα καθιστούν τα πλέον κατάλληλα υλικά όχι μόνο για εφαρμογές διαχωρισμού και προσρόφησης, αλλά και για προηγμένες εφαρμογές, όπως η κατάλυση και η ηλεκτροχημεία, ως υποστηρικτικά μέσα καθώς και ως σταθερές μήτρες ανάπτυξης προηγμένων πορώδων νανοδομών [20].

Συγκεκριμένα, τα πορώδη κεραμικά υλικά όπως η αργιλία, η ζirkονία, η πυριτία, το οξείδιο του μαγνησίου, η τιτανία, τα καρβίδια του πυριτίου, οι πορώδεις ύαλοι, κ.α, χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα ($0.1-1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), υψηλά θερμοκρασιακά όρια λειτουργείας τους ($1000 \text{ }^\circ\text{C}-2000 \text{ }^\circ\text{C}$), σκληρότητα, υψηλή αντοχή στη φθορά και στη διάβρωση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ειδική επιφάνεια, και υψηλή διαπερατότητα (για υλικά με δίκτυα ανοιχτού πορώδους). Εξαιτίας των χαρακτηριστικών αυτών, τα πορώδη κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται σε πολλούς

τεχνολογικούς και επιστημονικούς τομείς, όπως η χημεία, η τεχνολογία υλικών, η μεταλλουργία, η τεχνολογία τροφίμων, η φαρμακευτική, η βιολογία και χρησιμοποιούνται σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές, σε εφαρμογές που αφορούν στην ενέργεια, κ.α., με δυνατότητα λειτουργίας τους σε έντονα θερμικά και χημικά περιβάλλοντα [24]. Επιπλέον, λόγω της χημείας τους δεν επιτρέπουν την επικάλυψη μεγάλων οργανικών μορίων, βιομορίων και μικροοργανισμών (fouling) με αποτέλεσμα την αστοχία τους, ενώ λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής τους μπορούν εύκολα να καθαριστούν από μόρια και σωματίδια που απορρίφθηκαν κατά το διαχωρισμό ή συστατικά που απλά παρέμειναν στο υπό διαχωρισμό ρευστό (πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization)) με απλή εφαρμογή ρεύματος ρευστού υπό πίεση, με σκοπό την εκτόπιση των στοιχείων από το πορώδες του υλικού [22].

Μια άλλη κατηγορία σημαντικών ανόργανων υλικών που έχουν ευρεία εφαρμογή σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο καθώς και στην καθημερινή μας ζωή, είναι τα ανθρακούχα υλικά. Η ανάπτυξη νέων ανθρακούχων υλικών έχει μελετηθεί ήδη εκτενώς, διότι παρουσιάζουν ένα πλήθος αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών, όπως:

- Υψηλή φυσική, χημική και μηχανική σταθερότητα,
- Εμφανίζονται με περισσότερες της μίας φυσικές μορφές, αφού τα άτομα άνθρακα συνδυάζονται με ποικίλους τρόπους σχηματίζοντας αλλότροπα με δομές από τελειώς άμορφες έως εντελώς κρυσταλλικές, ενώ μπορεί να εμφανίζουν μεγάλο όγκο πόρων ή εντελώς πυκνή δομή.
- Έχουν χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ίδια εφαρμογή, αφού υπάρχει η δυνατότητα επιλογής κατάλληλου προδρόμου (ανάμεσα από ένα πλήθος οργανικών ουσιών) και διεργασίας ανάπτυξης, ώστε το κόστος του αναπτυγμένου υλικού να μπορεί να προσαρμόζεται στην εκάστοτε εφαρμογή για την οποία προορίζεται.
- Υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών της δομής τους, καθώς μπορούν να αναπτυχθούν σε πολλές διαφορετικές μορφολογίες όπως, υμένια, ίνες, μονόλιθους, σφαιρίδια, κ.α., παρουσία ή μη πορώδους και να επιδέχονται πολλές τροποποιήσεις μετά τη σύνθεσή τους.

Οι νανοπορώδεις άνθρακες, όπως ο ενεργός άνθρακας, οι μοριακοί ηθμοί άνθρακα, οι αερογέλες άνθρακα (Carbon Aerogels, CAs), οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes), οι οργανωμένοι μεσοπορώδεις άνθρακες τύπου CMK (Carbon Mesostuctures from Korea), κ.α., εμφανίζοντας τα παραπάνω χαρακτηριστικά των ανθράκων, σε συνδυασμό με τον μεγάλο όγκο πόρων και την υψηλή ειδική επιφάνεια που διαθέτουν, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές όπως το διαχωρισμό και την αποθήκευση αερίων, την κατάλυση, την ηλεκτροχημεία, κ.α., ενώ αποτελούν αντικείμενο ενεργού μελέτης της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια [25].

1.5 Τεχνολογία πορωδών μεμβρανών

Τα πορώδη στερεά τα οποία προορίζονται για εφαρμογές που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις με ρευστή φάση, όπως η αποθήκευση ή και ο διαχωρισμός ενός ή και περισσοτέρων συστατικών ενός ρευστού μείγματος, καταλυτικές διεργασίες, κ.α., συναντώνται είτε σε κλίνες προσρόφησης (adsorption beds) με τη μορφή σωματιδίων, είτε με τη μορφή εκλεκτικών μεμβρανών σε σειρά. Ο όρος «μεμβράνη» αποδίδεται σε δομές με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος τους και μέσω των οποίων επιτρέπεται η εκλεκτική διέλευση συγκεκριμένων συστατικών/συστατικού ρευστού μείγματος κάτω από την επίδραση κάποιας κινούσας δύναμης [26]. Η κινούσα δύναμη μπορεί να είναι η διαφορά πίεσης, η διαφορά συγκέντρωσης, η διαφορά θερμοκρασίας ή η διαφορά δυναμικού μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης.

Η προηγμένη μορφή των μεμβρανών έναντι των προσροφητών στη μορφή σωματιδίων αποτελεί μια εναλλακτική βελτίωσης του τρόπου λειτουργίας των συστημάτων διαχωρισμού ρευστών. Στα συστήματα προσροφητών στη μορφή σωματιδίων (συστήματα διαλείποντος έργου (batch systems)) τα προσροφητικά υλικά μπορεί να είναι ακινητοποιημένα, αποτελώντας το πληρωτικό υλικό της κλίνης προσρόφησης (fixed bed) ή να είναι ελεύθερα να κινούνται μέσα σε κινούμενη κλίνη ή/και σε διαφορετικές κλίνες με διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (moving beds). Η κίνηση των σωματιδίων του προσροφητή μπορεί να οφείλεται και σε ελεγχόμενη διέλευση αερίου ρεύματος διαμέσου της κλίνης (fluidised bed). Στα συστήματα αυτά οι ενεργειακές απαιτήσεις (καθώς για την ολοκλήρωση της διεργασίας ρόφησης/εκρόφησης απαιτούνται κύκλοι θέρμανσης-ψύξης ή/και συμπίεσης-αποσυμπίεσης), η απώλεια μάζας του προσροφητικού υλικού, η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων και των παραμέτρων που υπεισέρχονται στη διεργασία (ομοιομορφία θερμοκρασιακής κατανομής στην κλίνη, ομοιομορφία συγκέντρωσης του ρευστού σε κάθε σωματίδιο, ταχύτητα κινητικών ρόφησης, κ.α.) ανάλογα την εκάστοτε μέθοδο, αποτελούν κάποια από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των συστημάτων στερεών προσροφητών [27–29]. Για το λόγο αυτό η ερευνητική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στη μετατροπή τους σε συνεχούς λειτουργίας διεργασίες [30].

Το πλεονέκτημα των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες είναι εκτός του ότι επιτρέπουν συνεχή λειτουργία, χωρίς την άσκηση υψηλών πιέσεων ή και θερμοκρασιών για την αποδέσμευση κάποιου αερίου συστατικού, αποτελούν διεργασίες ενός βήματος και είναι πλήρως αντιστρεπτές [31]. Παρ' όλα αυτά, στην τεχνολογία μεμβρανών υπεισέρχεται η παράμετρος της αστοχίας με επακόλουθο την απόρριψη του υλικού και διακοπή της διεργασίας. Εν ολίγοις, η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου βασίζεται σε τεχνολογικά και οικονομικά κριτήρια.

Οι μεμβράνες έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία και σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς ως παθητικά μέσα διήθησης και διαχωρισμού, όπως στην τεχνολογία τροφίμων και ποτών, στην τεχνολογία πετρελαίου, στην βιοτεχνολογία, στην τεχνολογία περιβάλλοντος, στη μεταλλουργία, κ.α., αλλά και ως ενεργητικά μέσα σε αντιδραστήρες μεμβρανών στην ηλεκτροχημεία και στην κατάλυση (με τη μορφή καταλυτικών μέσων ή υποστηρικτικών μέσων καταλυτών). Οι βιομηχανικές μεμβράνες συναντώνται στη μορφή μονο-κάναλων μονόλιθων (σωλήνες), πολύ-κάναλων μονόλιθων, δισκίων, ινών ή είναι φυλλοειδούς μορφής (flat-sheet). Οι διαμορφώσεις των μεμβρανών στις μονάδες των εκάστοτε διεργασιών ποικίλουν και η επιλογή της κατάλληλης διαμόρφωσης έγκειται στο κόστος παραγωγή τους, στην πυκνότητα πακεταρίσματός τους (packing density) (είναι επιθυμητή η μεγάλη επιφάνεια διαχωρισμού ανά μονάδα όγκου), στη μείωση των ενεργειακών απαιτήσεων και στον έλεγχο της πόλωσης συγκέντρωσης (concentration polarization) στην επιφάνειά τους (με τον όρο «πόλωση συγκέντρωσης» αναφέρεται η συσσώρευση μορίων και σωματιδίων που απορρίφθηκαν κατά το διαχωρισμό ή που παρέμειναν στο υπό διαχωρισμό ρευστό, στην επιφάνεια της μεμβράνης) [32].

Σε διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες απαιτείται ταυτόχρονα υψηλή απόδοση διαχωρισμού και υψηλοί ρυθμοί ροής των προς διαχωρισμό ρευστών διαμέσου αυτών. Ο ρυθμός ροής είναι αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της μεμβράνης, οπότε προκύπτει η αναγκαιότητα η μεμβράνη να είναι όσο πιο λεπτή γίνεται. Για την αύξηση της μηχανικής σταθερότητας των μεμβρανών σε πολλές εφαρμογές εμφανίζονται ως πολυστρωματικές μεμβράνες, όπου ο διαχωρισμός διενεργείται από μια υπέρλεπτη μεμβράνη η οποία καλείται «υμένιο διαχωρισμού» (separation layer) και υποστηρίζεται μηχανικά από μια ή και περισσότερες μεγαλύτερου πάχους πορώδεις μεμβράνες (υποστρώματα). Τα πορώδη υποστρώματα διαθέτουν αρκετά μεγάλους πόρους ώστε να μην παρεμποδίζεται η ροή του προς διαχωρισμό ρευστού. Οι πορώδεις μεμβράνες όπου και το διαχωριστικό υμένιο και το υπόστρωμα έχουν ίδιο μέγεθος πόρων και αποτελούν ένα ομοιογενές, ισότροπο και συμμετρικό υλικό, ονομάζονται «συμμετρικές» μεμβράνες και αντιστρόφως αν οι πόροι της λεπτής μεμβράνης είναι αισθητά μικρότεροι από τους πόρους του υποστρώματος, ονομάζονται «ασύμμετρες» μεμβράνες.

Συγκεκριμένα για διαχωρισμούς αερίων με πορώδεις μεμβράνες, τα μεγέθη των πόρων του διαχωριστικού υμενίου είναι της τάξης των μικρο- και μεσοπόρων, ενώ για διεργασίες διήθησης υγρών οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το μέγεθος των πόρων τους σε μικροδιήθησης (Microfiltration, MF) (μέγεθος πόρων: 0,1 μm), υπερδιήθησης (Ultrafiltration, UF) (μέγεθος πόρων: 0,01 μm), νανοδιήθησης (NF) (μέγεθος πόρων: 0,001 μm), αντίστροφης ώσμωσης (μέγεθος πόρων: 1-5 nm). Όσον αφορά στο σχήμα και την κατανομή των πόρων στις μεμβράνες διαχωρισμού, οι πόροι μπορεί να απαντηθούν ευθυγραμμισμένοι και παράλληλοι ή αλληλοσυνδεδεμένοι σχηματίζοντας πολύπλοκα

δίκτυα και καλούνται «μεμβράνες δικτυωμένων πόρων» (“tortuous pores”) ή απλά μεμβράνες «υψηλού δαιδαλώδους». Το δαιδαλώδες είναι ένα μέτρο σύγκρισης του συνολικού μήκους των πόρων ως προς το πάχος του τοιχώματος της μεμβράνης [7].

1.6 Διάχυση αερίων σε πορώδη στερεά

Σε διεργασίες διαχωρισμού εκτός του φαινομένου της προσρόφησης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το φαινόμενο της διάχυσης της διαχεόμενης ουσίας στο πορώδες δίκτυο των στερεών. Η διάχυση συνίσταται στη μεταφορά ύλης από ένα σημείο του χώρου σε άλλο και οφείλεται στη χαοτική θερμική κίνηση των δομικών σωματιδίων [33][34].

Στους στερεούς προσροφητές η διάχυση αποτελεί καθοριστικό παράγοντα των κινητικών δέσμευσης/αποδέσμευσης, ενώ στις πορώδεις μεμβράνες ο ρόλος της διάχυσης αποκτά μεγαλύτερη σημασία διότι η απόδοσή τους εξαρτάται τόσο από την ισορροπία του συστήματος κατά το φαινόμενο της προσρόφησης όσο και από τους ρυθμούς των ροών του διαχεόμενου συστατικού/συστατικών διαμέσου αυτής.

1.6.1 Μεταφορά μάζας με διάχυση

Μακροσκοπικά ως διάχυση εκλαμβάνονται τα φαινόμενα μεταφοράς που περιγράφονται από τους νόμους του Fick (διάχυση μάζας) [35], τους νόμους του Fourier για την διάχυση θερμότητας [36] και τον νόμο του Νεύτωνα για το ιξώδες ρευστών και την διάχυση ορμής [37]. Η θεωρία της διάχυσης κατά Fick βασίζεται στην υπόθεση ότι η ροή (J) του διαχεόμενου συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας του μέσου μετακίνησης είναι ανάλογη προς τη βαθμίδα συγκέντρωσης του συστατικού [34]. Για μονοδιάστατη διάχυση σε ένα ισότροπο μέσο ισχύει η παρακάτω σχέση, η οποία αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του 1^{ου} νόμου διάχυσης του Fick:

$$J = \frac{F}{U} = -D_F \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

Όπου: J , είναι η καθαρή ροή του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας του μέσου ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$),

F , είναι η καθαρή ροή του συστατικού ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$),

U , είναι η διατομή του μέσου (cm^2),

D_F , είναι ο συντελεστής διάχυσης κατά Fick ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

C , είναι η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού στο μέσο ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ μέσου) και

x , είναι η συντεταγμένη του χώρου κατά τη διεύθυνση ροής (cm).

Το αρνητικό πρόσημο της **Εξίσωσης 7** σημαίνει ότι, για $DF > 0$, η κατεύθυνση ροής πρέπει να είναι αντίθετη αυτής της αύξησης της συγκέντρωσης.

Η ροή του διαχύτη ανά μονάδα επιφάνειας του μέσου είναι γνωστή και ως πυκνότητα ροής του διαχύτη. Θεωρώντας ότι η διάχυση ενός συστατικού πραγματοποιείται κατά τις τρεις συντεταγμένες του χώρου (x, y, z), η διαφορική εξίσωση διάχυσης προκύπτει κατά την εισαγωγή της **Εξίσωσης 7** στην έκφραση που λαμβάνεται με βάση το ισοζύγιο μάζας σε στοιχειώδη όγκο του μέσου διέλευσης:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad \text{Εξίσωση 8}$$

οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου στην πιο απλή περίπτωση ο D_F είναι σταθερός (ιδανικά συστήματα). Στη γενικότερη περίπτωση όπου το μέσο δεν είναι ομογενές, τόσο ο D_F όσο και η συγκέντρωση, C , διαφέρουν από σημείο σε σημείο. Συχνά η διάχυση πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά προς μία κατεύθυνση μόνο, δηλαδή η βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο κατά μήκος του άξονα x . Συνεπώς, η **Εξίσωση 9** ανάγεται στις σχέσεις:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

και

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Εξίσωση 11}$$

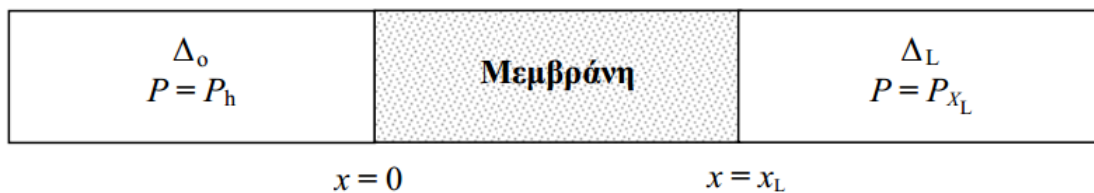
Η **Εξίσωση 10**, όπου ο D_F είναι σταθερός, αποτελεί την συνήθη έκφραση του 2^{ου} νόμου διάχυσης του Fick [34].

1.6.2 Πειράματα διέλευσης

Για τη μελέτη και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής μιας μεμβράνης, με σκοπό τη διεξαγωγή των παραμέτρων αποτίμησης της απόδοσής της μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

- Μικροσκοπικές μεθόδους, όπως η τεχνική της ημι-ελαστικής σκέδασης ηλεκτρονίων (Quasi-Elastic Neutron Scattering (QENS)) και ο πυρινικός μαγνητικός συντονισμός βαθμίδωσης πεδίου παλμού PF (Pulse-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance (PFG-NMR)),
- Μεσοσκοπικές μεθόδους, όπως μικροσκοπική μελέτη της διεπιφάνειας των μεμβρανών μέσω τεχνικών μικροσκοπίας και
- Μακροσκοπικές μεθόδους, μέσω πειραματικών συσκευών οι οποίες περιλαμβάνουν τη βασική διάταξη του **Σχήματος 3**, όπου μετρείται το ποσό του συστατικού/συστατικών που διέρχεται από τη μεμβράνη ως συνάρτηση του χρόνου.

Στις μακροσκοπικές μεθόδους χαρακτηρισμού μέσω διέλευσης αερίων, η κινούσα δύναμη είναι η διαφορά συγκέντρωσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης και το φαινόμενο που διέπει τη διεργασία είναι η διάχυση μάζας (mass diffusion) ή αλλιώς διάχυση συγκέντρωσης (concentration diffusion) ή αλλιώς κανονική διάχυση (ordinary diffusion), ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις συνδυάζεται και με φαινόμενα προσρόφησης. Η βασική διάταξη αποτίμησης μεμβρανών μέσω διέλευσης αερίων (**Σχήμα 3**) αποτελείται από το πορώδες διάφραγμα (μεμβράνη) και δύο χώρους αερίων (ή ατμών) Δ_o και Δ_L εκατέρωθεν αυτής, με τους οποίους χωρίζεται από τις διεπιφάνειες $x = 0$ και $x = x_L$. Οι χώροι Δ_o και Δ_L αποτελούν (ως προς τη μεμβράνη) το χώρο της εισόδου και της εξόδου αντίστοιχα, ενώ οι διεπιφάνειες ορίζουν το πάχος της μεμβράνης που είναι x_L .

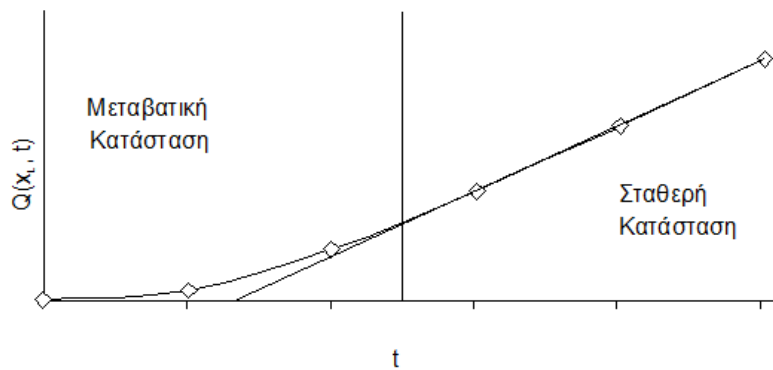


Σχήμα 3: Σχηματική παράσταση βασικής διάταξης πειραμάτων διάχυσης.

Η βασική αρχή του πειράματος διέλευσης συνίσταται στη διατήρηση σταθερής πίεσης P_h και P ($P < P_h$) στους χώρους Δ_o και Δ_L αντίστοιχα και μέτρηση της μικρής αύξησης πίεσης ΔP στο χώρο Δ_L της εξόδου (υπό την προϋπόθεση ότι $\Delta P \ll P_h - P$), συναρτήσει του

χρόνου. Για το λόγο αυτό, στους χώρους Δ_0 και Δ_L φέρεται αρχικά η ίδια πίεση αερίου (ή ατμού) και η μεμβράνη εξισορροπείται με συγκέντρωση $C_g^{X_L}$, που αντιστοιχεί σε πίεση P . Τη χρονική στιγμή $t = 0$, η συγκέντρωση (πίεση) στο χώρο Δ_L αυξάνεται από $C_g^{X_L}$ σε C_g^0 .

Διατηρώντας τις συγκεντρώσεις σταθερές μετρείται το ποσό του αερίου $Q(x_L, t)$, που διέρχεται από τη μεμβράνη στο χώρο Δ_L ως συνάρτηση του χρόνου. Όταν ο χρόνος $t \rightarrow \infty$, το σύστημα οδηγείται σε “σταθερή κατάσταση” και η συνάρτηση $Q(x_L, t)$ τείνει ασυμπτωτικά σε ευθεία (Σχήμα 4). Η κλίση της ασύμπτωτης ισοδυναμεί με το ρυθμό ροής, J , του διαχύτη κατά τη σταθερή κατάσταση και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαπερατότητας, η οποία αποτελεί παράμετρο αποτίμησης της απόδοσης της μεμβράνης [16,26,38].



Σχήμα 4: Αποκατάσταση σταθερής κατάστασης κατά τη ροή μέσω μεμβράνης.

1.6.2.1 Σταθερή κατάσταση

Ας θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα διάχυση μέσω μίας μεμβράνης πάχους L , επί των διεπιφανειών $x = 0$ και $x = L$ της οποίας, οι συγκεντρώσεις του διαχύτη είναι σταθερές και ίσες με C_0 και C_L αντίστοιχα. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα αποκαθίσταται σταθερή κατάσταση κατά την οποία η συγκέντρωση του διαχύτη παραμένει σταθερή σε όλα τα σημεία της μεμβράνης. Με ολοκλήρωση της Εξίσωσης 7 σε όλο το πάχος (L) της μεμβράνης προκύπτει η σχέση:

$$\int_0^L J dx = \int_0^L \frac{F}{U} dx = \int_{C_L}^{C_0} D_F dC$$

Εξίσωση 12

Η συνολική συγκέντρωση του διαχύτη στη μεμβράνη είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως το άθροισμα της συγκέντρωσης στην αέρια φάση εντός των πόρων, C_g και της συγκέντρωσης μίας προσροφημένης φάσης του διαχύτη, C_s , που εκφράζονται σε cm^3 υπό Κ.Σ. (STP) ανά cm^3 μεμβράνης ($C = C_g + C_s$). Εφόσον η C_g αναφέρεται στην αέρια φάση, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι: $C_g = \varepsilon \cdot c_g$, όπου ε είναι το πορώδες και c_g είναι η συγκέντρωση της αέριας φάσης θεωρούμενης ως ιδανικής, η οποία εκφράζεται σε cm^3 (STP) ανά cm^3 κενού όγκου μεμβράνης. Στην κατάσταση της ισορροπίας ρόφησης, η προσροφητική ικανότητα της μεμβράνης ως προς το διαχύτη σε δεδομένη θερμοκρασία εκφράζεται από το συντελεστή ρόφησης, S_{ads} , ο οποίος δηλώνει τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η κατανομή του διαχεόμενου συστατικού μεταξύ προσροφημένης και αέριας φάσης στην ισορροπία και ορίζεται από τη σχέση:

$$S_{ads} = \frac{C}{\gamma_g C_g} \quad \text{Εξίσωση 13}$$

Όπου: γ_g είναι ο συντελεστής ενεργότητας, ($\gamma_g=1$ για ιδανικό αέριο)

Σε ιδανικά συστήματα ο συντελεστής D_F είναι σταθερός και ανεξάρτητος της συγκέντρωσης, οπότε η **Εξίσωση 12** απλοποιείται ως εξής:

$$JL = \frac{FL}{U} = D_F (C_o - C_L) = P_e (\alpha_o - \alpha_L) \quad \text{Εξίσωση 14}$$

Όπου: $\alpha = \gamma_g C_g$ και είναι η ενεργότητα του διαχύτη

Από την **Εξίσωση 14** προκύπτει:

$$P_e = \frac{FL}{U(\alpha_o - \alpha_L)} = \frac{JL}{(\alpha_o - \alpha_L)} \quad \text{Εξίσωση 15}$$

Όπου: ο όρος P_e ονομάζεται συντελεστής διαπερατότητας ή απλώς διαπερατότητα και ορίζεται με βάση τη σχέση:

$$P_e = D_F S_{ads} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

1.7 Παράμετροι αποτίμησης πορωδών μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων

Η «διαπερατότητα» (permeability), P_e , αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά του συστήματος διάχυσης και εκφράζει το κατά πόσο μια μεμβράνη επιτρέπει να διαπεράσει ένα συγκεκριμένο αέριο από τη μάζα της. Εξαρτάται από τα εγγενή χαρακτηριστικά του συστήματος, καθώς και από τη θερμοκρασία, το πάχος, τη διατομή και τη διαφορά δυναμικού στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Οι μονάδες μέτρησης της διαπερατότητας είναι σε $\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, σε $\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$ ή το Barrer, όπου $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\mu\text{m}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$. Στην τεχνολογία ανόργανων μεμβρανών συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται οι πρώτες μονάδες μέτρησης, ενώ το Barrer χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό πολυμερικών μεμβρανών.

Μια άλλη παράμετρος αποτίμησης των ιδιοτήτων μεταφοράς μέσω μεμβρανών είναι η «διαπέραση» (permeance), Q . Η διαπέραση ενός αερίου δια μέσω μίας μεμβράνης ορίζεται ως ο λόγος της ροής του αερίου ανά μονάδα επιφάνειας, προς τη διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης. Η διαπέραση δίνεται από τη σχέση:

$$Q = \frac{P_e}{L} = \frac{J}{\Delta P} = \frac{F}{U \cdot \Delta P} \quad \text{Εξίσωση 17}$$

Όπου: P_e , η διαπερατότητα της μεμβράνης ($\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$),

L , το πάχος της μεμβράνης (cm),

J , η ροή του αερίου ανά μονάδα επιφάνειας ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$),

ΔP , η διαφορά πίεσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης (Pa) και

U , η διατομή του μέσου (cm^2).

Η διαπέραση στην περίπτωση των ανόργανων μεμβρανών μετρείται συνήθως σε $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Άλλες μονάδες μέτρησης επίσης είναι $\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$ και για πολυμερικές μεμβράνες είναι το Barrer (ισχύει ότι $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$). Η διαπέραση δεν εμπεριέχει το πάχος (L) της μεμβράνης και συνεπώς δεν αποτελεί μία πραγματική σταθερά του υλικού.

Ο λόγος των τιμών διαπέρασης δύο καθαρών αερίων συστατικών, Q_A/Q_B , μετρημένες στις ίδιες συνθήκες, διαμέσου μίας μεμβράνης ορίζεται ως «διαπερατοεκλεκτικότητα» (permselectivity) ή «ιδανική εκλεκτικότητα» (ideal selectivity) διαχωρισμού μείγματος δύο αερίων A και B. Παρ' όλα αυτά, η ιδανική εκλεκτικότητα δεν εκφράζει τις περισσότερες φορές την πραγματική εκλεκτικότητα μιας μεμβράνης, καθώς δεν εμπλέκεται ο παράγοντας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του αερίου μίγματος. Πραγματική παράμετρος αποτίμησης της διαχωριστικής ικανότητας ενός προσροφητικού μέσου σε συγκεκριμένο συστατικό ενός αερίου μείγματος, αποτελεί η

«εκλεκτικότητα» (selectivity) ή αλλιώς «παράγοντας διαχωρισμού» (separation factor). Η εκλεκτικότητα, $\alpha_{i/j}$, της μεμβράνης για δυαδικό μείγμα αερίων, i/j , ως προς το αέριο i , εκφράζει τη διαφορά στην ταχύτητα με την οποία τα δύο αέρια διέρχονται μέσω αυτής, σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η εκλεκτικότητα δεν έχει διαστάσεις και υπολογίζεται από την **Εξίσωση 18**:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad \text{Εξίσωση 18}$$

Όπου: x_i και x_j είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των αερίων i και j στην πλευρά του ρεύματος διαχωρισθέντων στοιχείων και y_i και y_j είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των αερίων στην πλευρά του ρεύματος μη διαχωρισθέντων στοιχείων.

Ένας απλός τρόπος σύγκρισης της απόδοσης μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων είναι αυτός που προτάθηκε από τον Robeson το 1991 [39]. Ο Robeson απεικόνισε τον παράγοντα διαχωρισμού, $\alpha_{A/B}$ δυαδικού μίγματος, ως συνάρτηση της διαπερατότητας του αερίου με τη μεγαλύτερη διαπερατότητα από το μίγμα αερίων, σε λογαριθμική γραφική παράσταση (log-log), για έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών πολυμερικών μεμβρανών. Στο διάγραμμα Robeson υπάρχει μια χαρακτηριστική καμπύλη, η οποία ονομάζεται ως «άνω όριο» (upper bound) ή αλλιώς αναφέρεται και ως «καμπύλη του θανάτου» (line of death) καθώς ελάχιστες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από έναν αξιοσημείωτο συνδυασμό εκλεκτικότητας/διαπερατότητας ο οποίος να ξεπερνά το όριο αυτό. Με βάση αυτή την πολύ απλή προσέγγιση σύγκρισης της απόδοσης μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων, στη συνέχεια αναπτύχθηκαν και άλλα διαγράμματα τύπου Robeson από διάφορες ερευνητικές ομάδες, τα οποία συγκρίναν μεμβράνες και άλλων υλικών εκτός των πολυμερικών, όπως κεραμικών, σύνθετων και υγρών μεμβρανών [40].

1.8 Βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού αερίων με πορώδεις μεμβράνες

Τα χαρακτηριστικά της μικροδομής των πορωδών μεμβρανών, όπως το μέγεθος, η κατανομή και το σχήμα των πόρων τους, είναι παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στην τελική απόδοσή τους σε διεργασίες διαχωρισμού. Το μέγεθος των πόρων αποτελεί βασική παράμετρο διαφοροποίησης των μηχανισμών διαχωρισμού που προσφέρουν οι μεμβράνες, αφού για παράδειγμα ένα αέριο αλληλεπιδρά με τα τοιχώματα με τρόπο / σε βαθμό που εξαρτάται από την απόσταση των μορίων από αυτά.

Με αξιοποίηση των δεδομένων που προκύπτουν από πειράματα διέλευσης αερίων μπορεί να γίνει εκτίμηση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών, αναδεικνύοντας τα

χαρακτηριστικά κάθε μηχανισμού, με την υπόθεση ότι διάχυση λαμβάνει χώρα διαμέσου ευθύγραμμων, κυλινδρικού σχήματος και με λεία τοιχώματα πόρων.

Συγκεκριμένα, για πολύ μεγάλα μεγέθη πόρων ($\sim 1 \mu\text{m}$) η ροή διαμέσου της μεμβράνης είναι στρωτή ή αλλιώς τυρβώδης, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο διαχωρισμός των συστατικών του αερίου σε επίπεδο μεγέθους μορίων. Στην περίπτωση αυτή συμβαίνουν κυρίως συγκρούσεις μεταξύ των μορίων του αερίου, με αποτέλεσμα η συνεισφορά από τα τοιχώματα να είναι αμελητέα και ο μηχανισμός διάχυσης είναι αυτός της διάχυσης στην αέρια φάση. Στην αέρια φάση η μέση ελεύθερη διαδρομή, λ , των μορίων του αερίου (δηλαδή η απόσταση ανάμεσα σε δύο διαδοχικές συγκρούσεις των μορίων του) εξαρτάται από τη φύση του αερίου και είναι ανάλογη της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογη της πίεσης του αερίου, όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_m^2 N}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_m^2}} \frac{k_B T}{P} \quad \text{Εξίσωση 19}$$

Όπου: σ_m είναι η ενεργή διατομή κρούσης (cm^2),

N , είναι ο αριθμός των μορίων ανά cm^3 ,

k_B , η σταθερά Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$),

T , η απόλυτη θερμοκρασία (K) και

P , η πίεση ($P=Nk_B T$) (dyn/cm).

Σε μοριακό επίπεδο οι βασικοί μηχανισμοί διάχυσης των αερίων διαμέσου ενός πόρου, οι οποίοι διέπουν τις διεργασίες διαχωρισμού, είναι η ιξώδης ροή, η διάχυση τύπου Knudsen, η επιφανειακή διάχυση, η τριχοειδής συμπύκνωση και ο μηχανισμός μοριακού ηθμού (**Σχήμα 5**).

Όταν το μέγεθος του πόρου είναι αρκετά μεγαλύτερο από τη μέση ελεύθερη διαδρομή λ των μορίων του αερίου ($r > 50\lambda$, όπου r η ακτίνα του κυλινδρικού πόρου) μπορεί να εμφανιστεί μια ροή οφειλόμενη στην διαφορά πίεσης στα άκρα του πόρου. Η ροή αυτή είναι στρωτή (laminar flow) και στην περίπτωση πόρων / σωλήνων σταθερής διαμέτρου καλείται ροή Poiseuille (**Σχήμα 5** (α)) και ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσής της δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$D_p = \frac{Pr^2}{8\eta} \quad \text{Εξίσωση 20}$$

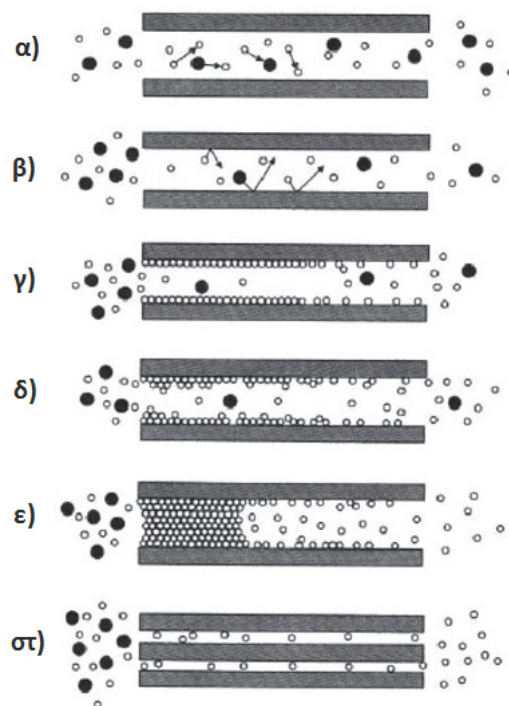
Όπου: r , η ακτίνα του τριχοειδούς και η ο συντελεστής ιξώδους.

Σημειώνεται πάντως ότι η ροή Poiseuille δεν είναι διαχυτική και ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης προκύπτει βάσει μίας μηχανιστικής αναλογίας του πρώτου νόμου του Fick και της εξίσωσης Poiseuille ειδικά για αέρια.

Ο μοριακός ρυθμός ροής (molecules/sec) διαφορικού πειράματος με ροή Poiseuille δίνεται από τη σχέση:

$$J_P = \frac{\pi r^2}{L} D_P (C_o^2 - C_L^2) \quad \text{Εξίσωση 21}$$

Όπως μπορεί να γίνει φανερό από την **Εξίσωση 20** και την **Εξίσωση 21** η συνεισφορά της ροής Poiseuille στη συνολική ροή του αερίου γίνεται μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η πίεση και το μέγεθος του πόρου, εξαιτίας της αύξησης των διαμοριακών συγκρούσεων της αέριας φάσης, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται αύξηση του ιξώδους της αέριας φάσης ($\eta \propto T^{1/2}$) με αποτέλεσμα την μείωση της διαπερατότητας του μέσου [26].



Σχήμα 5: Βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού με πορώδεις μεμβράνες [41].

Στην περίπτωση όμως πόρων μικρού μεγέθους (της τάξης των μεσοπόρων) ή στην περιοχή χαμηλών ή σχεδόν μηδενικών πιέσεων, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων μπορεί να γίνει συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από τη διάμετρο των πόρων (**Σχήμα 5** (β)), με αποτέλεσμα οι συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα να είναι συχνότερες από τις

διαμοριακές συγκρούσεις. Κάθε αέριο μόριο προσκρούοντας στα τοιχώματα του πόρου, ανταλλάσσει ενέργεια με τα άτομα ή μόρια της επιφάνειας και ανακλάται προς τυχαία κατεύθυνση, με ταχύτητα ανεξάρτητη της ταχύτητας πρόσκρουσης, ενώ τα διάφορα συστατικά ενός μείγματος αερίων ρέουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο [16]. Ο μηχανισμός αυτός διάχυσης καλείται «διάχυση Knudsen» και ο συντελεστής διάχυσης (D_K) δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$D_K = \frac{4r}{3} \left(\frac{2k_B T}{M\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{2-f}{f} \quad \text{Εξίσωση 22}$$

Όπου: f , η αναλογία των προσπιπτόντων μορίων που ανακλούνται τυχαία (συνήθως παίρνει την τιμή 1) και M , η μοριακή μάζα του αερίου.

Από την **Εξίσωση 22** προκύπτει πως ο μηχανισμός διάχυσης Knudsen μεταβάλλεται ασθενώς με τη θερμοκρασία και είναι ανεξάρτητος της πίεσης, ενώ εξαρτάται από τη μοριακή μάζα του αερίου συστατικού. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick και την **Εξίσωση 22**, ο ρυθμός μοριακής ροής (molecules/sec) σε σταθερή κατάσταση διαφορικού πειράματος, για ευθύγραμμο τριχοειδές κυλινδρικού σχήματος θα δίνεται από τη σχέση:

$$J_K = -\pi r^2 D_K \frac{dC}{dx} = \frac{-4r^3}{3} \left(\frac{2\pi kT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{C_o - C_L}{L} \quad \text{Εξίσωση 23}$$

Με βάση τον ορισμό του συντελεστή διαπερατότητας (**Εξίσωση 16**) μπορεί να οριστεί και ο συντελεστής διαπερατότητας Knudsen P_K ($P_K = D_K$ για $S_{ads} = 1$) που για τριχοειδής επιφάνεια U δίνεται από τη σχέση:

$$P_K = \frac{J_K L}{U (C_o - C_L)} \quad \text{Εξίσωση 24}$$

Από την **Εξίσωση 23** και την **Εξίσωση 24** προκύπτει ότι για δυαδικό μείγμα αερίων (αέριο A και B) που ρέουν στο ίδιο τριχοειδές με μηχανισμό Knudsen, ισχύει ότι ο λόγος των διαπερατοτήτων τους είναι αντιστρόφως ανάλογος της ρίζας των μοριακών βαρών τους:

$$\frac{P_A}{P_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \text{Εξίσωση 25}$$

Ένας ακόμη μηχανισμός διάχυσης ο οποίος μπορεί να λάβει χώρα όταν πραγματοποιείται προσρόφηση της αέριας φάσης στα τοιχώματα του πόρου, είναι αυτός της «επιφανειακής διάχυσης» (**Σχήμα 5** (γ) και (δ)). Η επιφανειακή διάχυση πραγματοποιείται διαμέσου της προσροφημένης φάσης, τα μόρια της οποίας παρουσιάζουν σχετικά μικρότερη κινητικότητα με αυτή των μορίων στην αέρια κατάσταση στην κεντρική περιοχή του πόρου. Επομένως, η διαχυτότητα δίνεται από το άθροισμα των συνεισφορών των ροών στην προσροφημένη και στην αέρια φάση, οι οποίες μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες και προσθετικές.

Ο βαθμός της συνεισφοράς καθορίζεται από τη διαφορά των μοριακών πυκνοτήτων ανάμεσα στην προσροφημένη και την αέρια φάση. Επομένως, για έναν πόρο ισχύει:

$$D = D_p + K'D_S \quad \text{Εξίσωση 26}$$

Όπου: D_S , ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης,

K' , η αδιάστατη σταθερά ισορροπίας ρόφησης εκφρασμένη σε μονάδες όγκου πόρων (γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου πόρων/γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου στην αέρια φάση) και

D_p , ο συντελεστής διάχυσης ο οποίος περιλαμβάνει τη συνεισφορά από τη διάχυση Knudsen, τη ροή Poiseuille και τη στρωτή ροή των μορίων της αέριας φάσης.

Ο παράγοντας $K'D_S$ αυξάνεται με την πτώση της θερμοκρασίας, καθώς η ενέργεια ενεργοποίησης της επιφανειακής διάχυσης είναι μικρότερη από τη θερμότητα ρόφησης, με αποτέλεσμα η επιφανειακή διάχυση να γίνεται ασήμαντη σε θερμοκρασίες που είναι υψηλές σε σχέση με το κανονικό σημείο ζέσεως του προσροφημένου μέσου [16].

Η ολική διαπερατότητα μέσω πορώδους διαφράγματος μπορεί να υπολογιστεί ως το άθροισμα των δύο ανεξάρτητων αυτών συνεισφορών:

$$P_{ολική} = P_p + P_S \quad \text{Εξίσωση 27}$$

Όπου: P_p , η διαπερατότητα μέσω μηχανισμών διάχυσης Knudsen, Poiseuille και τη στρωτή ροή των μορίων της αέριας φάσης και P_S , η διαπερατότητα μέσω επιφανειακής διάχυσης

Όταν συμβαίνει πολυστρωματική προσρόφηση αερίου στον πόρο, το αέριο μπορεί να συμπυκνωθεί με αποτέλεσμα την υγροποίησή του και την πλήρωση του πόρου. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται συνήθως σε τριχοειδείς πόρους μικρής διαμέτρου και

καλείται μηχανισμός «τριχοειδούς συμπύκνωσης». Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της τριχοειδούς συμπύκνωσης είναι ότι συμβαίνει υπό πίεση χαμηλότερη αυτής των κεκορεσμένων ατμών. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη αλληλεπίδραση των μορίων του αερίου μέσα στον πόρο με δυνάμεις van der Waals. Όταν πραγματοποιηθεί η συμπύκνωση, σχηματίζεται ένας μηνίσκος μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία. Έτσι, το αέριο περνά μέσα από την υγρή φάση του πόρου και καταλήγει στην άλλη πλευρά της μεμβράνης.

Στην περίπτωση πόρων πολύ μικρού μεγέθους σε σχέση με το μέγεθος των μορίων του αερίου διαχύτη οι απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των πόρων και των μορίων γίνονται καθοριστικές, με αποτέλεσμα τα διαχεόμενα σωματίδια να απαιτούν μια ορισμένη ενέργεια ενεργοποίησης ώστε να μπορέσουν να διέλθουν μέσω των πόρων. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός διάχυσης διαμέσου πόρων συγκρίσιμου μεγέθους με τις μοριακές διαστάσεις των αερίων αναφέρεται και ως «ενεργοποιημένη» διάχυση ή διάχυση «μοριακού ηθμού» (**Σχήμα 5** (στ)). Η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης διαφοροποιείται για διαφορετικές κινητικές διαμέτρους των μορίων των αερίων, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός αερίων μιγμάτων από μικροπορώδη υλικά να βασίζεται στον αποκλεισμό κάποιων συστατικών λόγω μεγέθους. Τα υλικά αυτά αναφέρονται και ως «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves) [42]. Ο συντελεστής διάχυσης D_C , των μορίων του διαχύτη για μικροπορώδη διάχυση ακολουθεί τη σχέση Arrhenius:

$$D_C = D_{C,o} \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad \text{Εξίσωση 28}$$

Όπου: $D_{C,o}$, ένας συντελεστής αναλογίας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και E_m η ενέργεια ενεργοποίησης μικροπορώδους διάχυσης ($E_m > 0$) ($J \cdot K^{-1}$).

1.8.1 Επέκταση σε πορώδη υλικά

Για έναν ευθύγραμμο, κυλινδρικού σχήματος και με λεία τοιχώματα πόρο, η μετάπτωση από τον ένα μηχανισμό διάχυσης αερίων στον άλλο με αλλαγή του μεγέθους του, αποτελεί σταδιακή μεταβολή και αναμένεται ενδιάμεσος τύπος ροής σε οριακές περιπτώσεις [26].

Επιπλέον, σε ένα πραγματικό πορώδες υλικό ο μηχανισμός διάχυσης των αερίων μπορεί να διαφοροποιείται και σε διαφορετικές περιοχές του υλικού, διότι το πορώδες σύστημα αποκλίνει από την ιδανικότητα. Η απόκλιση από την ιδανικότητα μπορεί να εκφραστεί από έναν συντελεστή ο οποίος πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή διάχυσης κατά Fick

(D_f) και καλείται «παράγοντας δομής», κ_g [12]. Ο παράγοντας δομής είναι ίσος με τη μονάδα για παράλληλους μη αλληλοσυνδεόμενους πόρους με πολύ λεία επιφάνεια και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\kappa_g = \frac{\delta \varepsilon}{\tau}$$

Εξίσωση 29

Όπου: ε , το πορώδες,

δ , η πιθανότητα να διαχυθεί ένα μόριο του αερίου το οποίο συγκρούεται με τα τοιχώματα του πόρου και κινείται σε τυχαίες κατευθύνσεις (για πολύ λείες επιφάνειες πόρου, $\delta = 1$) και

τ , το δαιδαλώδες του πορώδους μέσου, το οποίο είναι το μέτρο του συνολικού μήκους του πόρου διαιρεμένο με το μακροσκοπικό πάχος της μεμβράνης.

Στην πραγματικότητα όμως οι πόροι ενός υλικού:

- Δεν έχουν κυκλική διατομή,
- Δεν έχουν το ίδιο σχήμα διατομής κατά το μήκος τους,
- Δεν έχουν το ίδιο εύρος κατά το μήκος τους,
- Είναι μαιανδροειδείς,
- Μπορεί να είναι «κλειστοί» πόροι που δεν συνεισφέρουν στη ροή (κατά τη σταθερή κατάσταση) και
- Υπάρχει απόκλιση από την παραδοχή της τυχαίας ανάκλασης των μορίων στα τοιχώματά τους

Επομένως, η τιμή του κ_g διαφοροποιείται από τη μονάδα.

Για τη φυσική ερμηνεία των αποτελεσμάτων διαπερατότητας ενός πραγματικού πορώδους υλικού, η πορώδης δομή του μπορεί να αναπαρασταθεί ως μία σειρά ευρύτερων και στενότερων θαλάμων που συνδέονται μεταξύ τους. Οι δύο κυριότερες απλοποιημένες δομές είναι:

- Η δομή πορώδους μεμβράνης με πόρους διαφορετικών και αμετάβλητων διαμέτρων σε όλο το πάχος της μεμβράνης («μοντέλο παράλληλων αντιστάσεων») και
- η δομή με πόρους ίδιας διαμέτρου, η οποία όμως μεταβάλλεται από μεγαλύτερη προς μικρότερη τιμή (ή αντίστροφα) σε κάποιο σημείο κατά μήκος της μεμβράνης, («μοντέλο αντιστάσεων σε σειρά»).

1.9 Βελτίωση της προσροφητικής και διαχωριστικής ικανότητας αερίων των πορωδών προσροφητών και μεμβρανών

Οι βασικοί στόχοι που θέτονται κατά τον σχεδιασμό και ανάπτυξη προσροφητικών μέσων είναι τα ανεπτυγμένα υλικά να διαθέτουν υψηλή χωρητικότητα σε συγκεκριμένο αέριο (επομένως και μεγάλη εκλεκτικότητα) και μεγάλη ταχύτητα δέσμευσης [43], ενώ κατ' αντιστοιχία στην ανάπτυξη μεμβρανών είναι η επίτευξη συνδυασμού υψηλής διαπερατότητας και μεγάλης εκλεκτικότητας [40,44]. Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη πορωδών υλικών με:

- τη μεγαλύτερη δυνατή ειδική επιφάνεια,
- το μεγαλύτερο δυνατό όγκο πόρων,
- πόρους κατάλληλων διαστάσεων και
- τις περισσότερες δυνατές θέσεις δέσμευσης (binding sites) σε συγκεκριμένο αέριο.

Μέχρι τώρα έχει αναπτυχθεί πληθώρα μεθοδολογιών για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του συστήματος των πορωδών υλικών. Παρ' όλα αυτά, η προσπάθεια ελέγχου του μεγέθους των πόρων για την επίτευξη ενός συγκεκριμένου διαχωρισμού αερίων φέρει τον περιορισμό πως με μείωση του μεγέθους των πόρων αυξάνεται η εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα αέρια μικρότερης κινητικής διαμέτρου, αλλά ταυτόχρονα μειώνεται ο ρυθμός προσρόφησης και χωρητικότητας για τους πορώδεις προσροφητές και η διαπερατότητα για τις μεμβράνες αντίστοιχα [18].

Από τα μέχρι σήμερα ανεπτυγμένα νανοπορώδη υλικά (με εύρος πόρων στην περιοχή 1-1000 nm [45]) αξιοσημείωτη, υψηλή εκλεκτικότητα αερίων επιδεικνύουν μόνο αυτά που παρουσιάζουν ειδικές αλληλεπιδράσεις (διπολική, ηλεκτροστατική, χημική) μεταξύ των μορίων συγκεκριμένου αερίου και των φορτίων ή ατόμων της επιφάνειας των πόρων τους όπως, τα Ιμιδαζολικά Δίκτυα Ζεολιθικού τύπου (Zeolite Imidazolate Frameworks (ZIFs)), οι νανοσωλήνες άνθρακα, κ.α. [46–49]. Οι ανωτέρω περιορισμοί έχουν στρέψει την ερευνητική κοινότητα στην αναζήτηση τρόπων βελτίωσης των ήδη υπαρχόντων υλικών ή στην ανάπτυξη νέων, προηγμένων δομών, με ενισχυμένες επιφανειακές ιδιότητες.

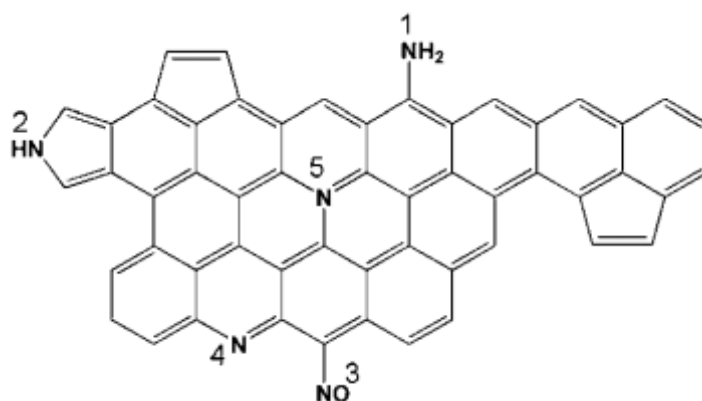
1.9.1 Ανάπτυξη και τροποποίηση νανοπορωδών ανθράκων για διαχωρισμό αερίων

Η διαδικασία της ανάπτυξης αποδοτικών, νανοπορωδών ανθρακούχων προσροφητών και μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων μέσω εξανθράκωσης ενώσεων πλούσιων σε άνθρακα, περιλαμβάνει την επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης χημικής ουσίας και την ανθρακοποίησή της, ενώ μπορεί να διενεργηθεί και ένα τρίτο στάδιο τροποποίησης/ενεργοποίησης του τελικού ανθρακούχου υλικού με σκοπό τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του πορώδους συστήματος και της χημείας της επιφάνειας των πόρων του υλικού.

Η βελτιστοποίηση της χημείας της επιφάνειας των νανοπορωδών ανθράκων μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω της μετασυνθετικής (Post-synthesis) επεξεργασίας, «νόθευσης» (doping) της επιφάνειας με τις επιθυμητές λειτουργικές ομάδες ή τα επιθυμητά ετεροάτομα, είτε μέσω εξανθράκωσης οποιασδήποτε οργανικής ουσίας πλούσιας στις ομάδες ή στα ετεροάτομα αυτά. Με τον δεύτερο τρόπο εξασφαλίζεται μεγαλύτερη ομοιογένεια στη σύσταση του ανθρακούχου υλικού, με τις ομάδες ή τα ετεροάτομα να παραμένουν στον ανθρακούχο σκελετό ενσωματωμένα στους αρωματικούς δακτυλίους των γραφενίων (ενιαίο φύλλο άνθρακα στο επίπεδο, με sp^2 δεσμούς ατόμων άνθρακα, το οποίο αποτελεί την κύρια δομική μονάδα όλων των γνωστών γραφιτικών δομών) ή να σχηματίζουν νέες χημικές δομές μετά το στάδιο της εξανθράκωσης. Η ενσωμάτωση των ομάδων και των ετεροατόμων στα γραφένια θεωρείται ότι απαντάται κυρίως στα γραφιτικά άκρα αυξάνοντας την προσροφητική ικανότητα και εκλεκτικότητα των ανθρακούχων υλικών [50].

Μεταξύ άλλων ετεροατόμων (όπως το υδρογόνο, το οξυγόνο, το χλώριο, το βρώμιο και διάφορα μέταλλα όπως το λίθιο, το καίσιο, το κάλιο, το ρουβίδιο, κ.α. [51]), το άζωτο μπορεί να προσδώσει στις ανθρακούχες νανοδομές αυξημένη προσροφητική ικανότητα, υψηλή εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένα αέρια και υψηλή σταθερότητα στη σύσταση του υλικού. Το τελευταίο χαρακτηριστικό μπορεί να αποδοθεί στην χημική συγγένεια του αζώτου με τον άνθρακα, σχηματίζοντας ανθρακούχες νανοδομές με το άζωτο να είναι ισχυρά προσαρτημένο στην ανθρακούχος νανοδομή ή και να αποτελεί μέρος της δομής σε βαθμό που να επιτρέπεται και ο σχηματισμός αλλοτροπικών μορφών C-N με διαφορετικές ιδιότητες (αναφέρονται και ως κράματα C/N) [52] (στο **Σχήμα 6** φαίνονται οι πιθανές διευθετήσεις του αζώτου στην ανθρακούχος νανοδομή [53]).

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών πλούσιων σε άζωτο έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομες ουσίες εξανθράκωσης αζωτούχοι υδρογονάνθρακες, η μελαμίνη, η βενζυλαμίνη, ετεροκυκλικές αζωτούχες ενώσεις ή οι φθαλοκυανίνες [53].



Σχήμα 6: Σχηματική παράσταση των πιθανών διευθετίσεων του αζώτου στην ανθρακούχο δομή. 1) αμινική (aminic) ομάδα, 2) πυρολική (pyrrolic) ομάδα, 3) νίτρο (nitro) ομάδα, 4) πυριδινικό (pyridinic) άζωτο 5) τεταρτοταγούς (quaternary) δομής άζωτο [53].

Γενικά, για την ανάπτυξη ανθρακούχων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε οργανικό υλικό ως πρόδρομη ύλη εξανθράκωσης (φλοιοί δέντρων, άλγη, μύκητες, σακχαρόζη, κ.α.), ενώ για την ανάπτυξη προηγμένων ανθρακούχων νανοδομών χρησιμοποιούνται κυρίως πολυμερικά υλικά όπως πολυϊμίδια, πολυεθεριμίδια, φαινολικές ρητίνες, κ.α. Προϋπόθεση για τη χρήση ενός πολυμερικού υλικού ως πρόδρομη ουσία εξανθράκωσης είναι να διαθέτει [25,54]:

- υψηλή περιεκτικότητά του σε αρωματικούς ανθρακούχους δακτυλίους,
- υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης, T_g ,
- χημική σταθερότητα και
- υψηλή διαχωριστική ικανότητα,

ενώ για την επιλογή του κατάλληλου πολυμερικού προδρόμου θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη οι επιθυμητές ιδιότητες του τελικού ανθρακούχου υλικού. Εκτός της βελτιστοποίησης της χημείας της επιφάνειας, με προσεκτική επιλογή και σχεδιασμό ανθρακούχων γραμμικών ή σφαιρικών προδρόμων ενώσεων εξανθράκωσης μπορεί να βελτιωθεί και η γεωμετρία των αναπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών, οδηγώντας σε νανοδομές καλά διευθετημένων πόρων μετά την ανθρακοποίησή τους [21].

Μετά την επιλογή κατάλληλου προδρόμου ακολουθεί το στάδιο της εξανθράκωσης, ενώ για τα περισσότερα πολυμερικά υλικά η εξανθράκωση εμπεριέχει και το στάδιο της σταθεροποίησης. Η σταθεροποίηση πραγματοποιείται με σταδιακή θέρμανση του πολυμερικού υλικού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές της τελικής θερμοκρασίας εξανθράκωσης (μεταξύ 150 και 460 °C αναλόγως του πολυμερικού προδρόμου), υπό κενό, υπό ροή αδρανούς αερίου (αργό ή άζωτο) ή αέρα. Συνήθως προτιμάται η σταθεροποίηση υπό ροή αέρα λόγω της συνεισφοράς του οξυγόνου στις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης. Οι βασικές λειτουργίες του οξυγόνου είναι η μετατροπή των απλών δεσμών άνθρακα (C-C) σε διπλούς (C=C) και η δημιουργία οξυγονούχων ομάδων (όπως καρβονιλικές και φαινολικές ομάδες) από την καύση του στοιχειακού οξυγόνου στην πολυμερική αλυσίδα. Οι οξυγονούχες ομάδες μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία σταυροδεσμών στις πολυμερικές αλυσίδες, αυξάνοντας τη σταθερότητα του πολυμερικού υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες (μειώνοντας φαινόμενα όπως η τήξη και η απόσταξη τα οποία μπορεί να προκαλέσουν απώλεια της πρόδρομης ουσίας εξανθράκωσης). Με τον τρόπο αυτό ανακτάται μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακούχου υλικού και πραγματοποιείται ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών με μεγάλο όγκο πόρων. Συγκεκριμένα, η σταθεροποίηση θερμοπλαστικών πολυμερικών υλικών υπό ροή αέρα δημιουργεί γέφυρες οξυγόνου μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, παρεμποδίζοντας την αναδιάταξη και την ανάπτυξη αρωματικών κρυσταλλιτών κατά το στάδιο της εξανθράκωσης, Ως επί το πλείστον, η

εξάτμιση μικρών πτητικών προϊόντων στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες σταθεροποίησης οδηγεί στην διατήρηση της μορφολογίας του πολυμερικού σκελετού στο ανθρακούχο υλικό και στην ανάπτυξη μικροπόρων. Γενικά, με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών σταθεροποίησης (όπως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, η θερμοκρασία σταθεροποίησης και ο χρόνος ισόθερμης παραμονής στη θερμοκρασία αυτή) μπορεί να επιτευχθεί έλεγχος των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του ανθρακούχου υλικού, ώστε να χαρακτηρίζονται από τις επιθυμητές ιδιότητες. Όπως έχει αναφερθεί, τα ανθρακούχα υλικά από σταθεροποίηση/εξανθράκωση πολυμερικών υλικών παρουσιάζουν αυξημένες διαχωριστικές και προσροφητικές αποδόσεις (λόγω του μεγαλύτερου όγκου των πόρων τους) σε σχέση με τα ανθρακούχα ανάλογά τους από απλή εξανθράκωση πολυμερικών υλικών [54].

Η εξανθράκωση της πρόδρομης οργανικής ουσίας επέρχεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στη θερμοκρασία εξανθράκωσης και ισόθερμη παραμονή του υλικού στη θερμοκρασία αυτή για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Με τον όρο «εξανθράκωση» χαρακτηρίζεται η εκτενής πυρόλυση (χημική αποσύνθεση ή μετασχηματισμός) μιας οργανικής ένωσης με θέρμανση, απουσία οξυγόνου ή άλλων χημικών ενώσεων με πιθανή εξαίρεση υδρατμούς, που αφήνει μόνο άνθρακα ως κατάλοιπο. Η πυρολυτική διεργασία αποτελεί μερική περίπτωση της θερμόλυσης κατά την οποία μια οποιαδήποτε χημική ένωση διασπάται σε άλλες με τη βοήθεια θέρμανσης [55] και η διαφορά τους έγκειται και στο εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιούνται (η πυρόλυση είναι η θερμολυτική διεργασία ενός υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, προς σχηματισμό ανθρακούχου υλικού) [56]. Για το λόγο ότι η εξανθράκωση είναι μια περίπλοκη διεργασία η οποία περιλαμβάνει διαφορετικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα (όπως η αφυδρογόνωση, η συμπύκνωση, η μεταφορά ατόμων υδρογόνου και η ισομερίωση), ο ρυθμός θέρμανσης ως την τελική θερμοκρασία εξανθράκωσης, η θερμοκρασία εξανθράκωσης και ο χρόνος ισόθερμης παραμονής, διαφέρουν αναλόγως του οργανικού προδρόμου, των επιθυμητών χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του ανθρακούχου υλικού και της επιθυμητής περιεκτικότητας του τελικού προϊόντος σε άλλα στοιχεία εκτός του άνθρακα.

Εκτός των παραπάνω παραγόντων που επιδρούν στην τελική διαμόρφωση της πορώδους δομής των νανοπορωδών ανθράκων, η τελευταία μπορεί περαιτέρω να τροποποιηθεί μέσω απλής εξανθράκωσης με τη μέθοδο «εκμαγείου» [57]. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει:

- τη διαπότιση μιας σκληρής μήτρας (συνήθως καλά καθορισμένων πόρων όπως οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά και αργιλίες [58,59]) ή μαλακής μήτρας (υπερμοριακά συσσωματώματα, όπως ανόργανα άλατα [60]) με μια οργανική πρόδρομη ένωση εξανθράκωσης (η οποία συνήθως έχει την ιδιότητα να πολυμερίζεται),

- την εξανθράκωση του συστήματος και
- την αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής του πορώδους του εκμαγείου, μέσω διαλυτοποίησης της μήτρας και ανάκτησης του ανθρακούχου υλικού.

Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται ο έλεγχος των δομικών χαρακτηριστικών του πορώδους συστήματος των ανεπτυγμένων ανθρακούχων υλικών, όπως η κατανομή εύρους και το εύρος των πόρων του, καθώς και η περιοδικότητά τους. Προϋπόθεση για την ανάκτηση της αντίστροφης δομής της μήτρας είναι η πλήρης διαβροχή του πορώδους δικτύου του εκμαγείου με την πρόδρομη ανθρακούχα ένωση. Για το λόγο αυτό, πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή του συνδυασμού της ανθρακούχου πρόδρομης ουσίας και της μήτρας. Συγκεκριμένα, η μήτρα πρέπει να παρέχει τις κατάλληλες θέσεις αλληλεπίδρασης με τα μόρια του ανθρακούχου προδρόμου στην επιφάνεια των πόρων της, ώστε να μπορεί να επιτευχθεί πλήρης κάλυψη του κενού όγκου των πόρων μέσω τριχοειδών φαινομένων. Τα τελευταία χρόνια τα ανθρακούχα υλικά που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του «εκμαγείου» αποτελούν πορώδεις δομές άμορφου άνθρακα και επιδεικνύουν ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, οργανωμένη δομή και υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικά προσροφητικά μέσα και υποστηρικτικά μέσα καταλυτών [61].

Μετά το στάδιο της εξανθράκωσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί τροποποίηση της επιφάνειας των νανοπορωδών ανθράκων, ενώ για κάποια ανθρακούχα υλικά το στάδιο της τροποποίησης/ενεργοποίησης είναι επιτακτικό, καθώς αποτελεί μέρος της συνθετικής πορείας τους. Η τροποποίηση μέσω της τεχνικής «χημική εναπόθεση ατμών» (Chemical Vapor Deposition, CVD) ατόμων άνθρακα (σε υψηλές θερμοκρασίες 700 °C - 1200 °C) για τη στένωση των πόρων μικροπορωδών ανθράκων και την ανάπτυξη μοριακών ηθμών άνθρακα με στενή κατανομή εύρους πόρων [62] και η ενεργοποίηση εξανθρακωμένων νανοπορωδών υλικών για την ανάπτυξη ενεργών ανθράκων, αποτελούν τα δύο πιο κοινά παραδείγματα απαίτησης του σταδίου της τροποποίησης για την ανάπτυξη νανοδομημένων ανθρακούχων υλικών.

Όσον αφορά στους ενεργούς άνθρακες, η συνθετική πορεία περιλαμβάνει την εξανθράκωση της πρόδρομης ουσίας εξανθράκωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (έως τους 800 °C) και τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού (το οποίο αποτελείται από πολύ μικρούς κρυσταλλίτες γραφίτη και άμορφο άνθρακα) μέσω του σταδίου της ενεργοποίησης. Η ενεργοποίηση πραγματοποιείται είτε με τη θερμική είτε με τη χημική μέθοδο, ώστε το τελικό προϊόν να παρουσιάζει τον μεγαλύτερο δυνατό όγκο τυχαία διευθετημένων πόρων, διαφορετικών μεγεθών και μορφολογιών, με τους μικροπόρους να αποτελούν το 95 % του συνολικού όγκου των πόρων και την ειδική επιφάνεια να μπορεί να φτάσει και πάνω από τα 2.500

m²/g. Η θερμική μέθοδος περιλαμβάνει την κατεργασία του ανθρακούχου υλικού στην περιοχή θερμοκρασιών από τους 800 έως τους 900 °C περίπου, σε οξειδωτικά περιβάλλοντα (όπως περιβάλλον ατμού, CO₂, μείγμα ατμού/CO₂ ή αέρα (φυσική ενεργοποίηση)), ενώ η χημική μέθοδος την επεξεργασία του ανθρακούχου υλικού στην περιοχή θερμοκρασιών από τους 500 έως του 800 °C περίπου, παρουσία αφυδατικών ουσιών όπως ZnCl₂, H₃PO₄ ή KOH, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινται σε έκπλυση. Εκτός, της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του υψηλού όγκου πόρων, οι ενεργοί άνθρακες χαρακτηρίζονται και από υψηλή συγκέντρωση ομάδων ετεροατόμων όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο με τον άνθρακα, οι οποίες απαντώνται κυρίως στα άκρα και στις αιχμές των γραφενίων. Το τελευταίο χαρακτηριστικό αποδίδεται στην τυχαία διεύθετηση των αρωματικών ανθρακούχων στρωμάτων και στην ανάπτυξη ατελειών εξαιτίας της παρουσίας ετεροατόμων μετά την ενεργοποίηση, προκαλώντας διαφοροποιήσεις στην κατανομή του νέφους των ηλεκτρονίων στον ανθρακούχο σκελετό. Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και τα ηλεκτρόνια σθένους στην επιφάνεια των πόρων του ανθρακούχου υλικού, επιτρέπουν τον σχηματισμό των ομάδων αυτών προσδίδοντας στους ενεργούς άνθρακες υψηλή προσροφητική ικανότητα και εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένα αέρια. Επομένως, με κατάλληλη επιλογή των συνθηκών ενεργοποίησης, όπως το μέσο, ο χρόνος και η θερμοκρασία ενεργοποίησης, μπορούν να ρυθμιστούν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των νανοπορωδών ανθράκων [63].

Αν και εξαιτίας των παραπάνω χαρακτηριστικών οι ενεργοί άνθρακες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε διεργασίες δέσμευσης και διαχωρισμού αερίων, η απαίτηση για τη βελτίωση της χημείας της επιφάνειάς τους είναι επιτακτική για τη χρήση τους σε προηγμένες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, όσον αφορά στη δέσμευση CO₂, αν και θεωρούνται καταλληλότερα από άλλους κοινούς προσροφητές (όπως οι ζεόλιθοι) εξαιτίας της μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας αποδέσμευσης, της μη απαίτησης του σταδίου αφαίρεσης υγρασίας πριν τη χρήση τους, τη μεγαλύτερη καθαρότητα της ανακτημένης αέριας φάσης και τη μεγαλύτερη απόδοση δέσμευσης σε υψηλές πιέσεις (> 4 bar)), σε χαμηλές πιέσεις η απόδοση δέσμευσης είναι χαμηλή εξαιτίας της απουσίας φορτίου ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των πόρων του [50,64].

Εκτός από τους ενεργούς άνθρακες, η διεργασία της τροποποίησης για την εισαγωγή επιπλέον λειτουργικών ομάδων έχει μελετηθεί εκτενώς για όλους τους νανοπορωδεις άνθρακες και μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με μηχανικό [65], ηλεκτροχημικό [66] ή χημικό τρόπο (όπως ο εμποτισμός του ανθρακούχου υλικού με χημικές ουσίες πλούσιες στα επιθυμητά ετεροάτομα [67] και η θερμική κατεργασία σε έντονα χημικά περιβάλλοντα [68] (συγκεκριμένα, για τη νόθευση ατόμων αζώτου έχουν χρησιμοποιηθεί πολυαμίνες, αμωνία, χιτοζάνη, κ.α.) [64])), μέσω υγρών ή ξηρών μεθόδων οι οποίες μπορεί να έχουν όξινο, βασικό ή ουδέτερο χαρακτήρα.

Παρ' όλα αυτά, η χρήση μετασυνθετικών μεθόδων για τη βελτίωση της χημείας της επιφάνειας των νανοπορωδών ανθράκων μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του πορώδους τους (όπως στη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων τους (λόγω στένωσης ή και φραγής των πόρων) ή και στην κατάρρευση της πορώδους δομής), με αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφητικής και διαχωριστικής απόδοσής τους [50]. Αντίστοιχα, η θερμική ενεργοποίηση με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων μπορεί να επιφέρει μείωση κάποιων λειτουργικών ομάδων από την επιφάνεια των πόρων των νανοπορωδών υλικών [69]. Επομένως, για την ανάπτυξη προηγμένων ανθρακούχων νανοδομών με καλά καθορισμένες ιδιότητες θα πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή των μεθοδολογιών και των συνθηκών ενεργοποίησης/τροποποίησης των ανεπτυγμένων υλικών, ενώ το αντικείμενο της βελτίωσης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των νανοπορωδών ανθράκων αποτελεί αντικείμενο μείζονος σημασίας και ενεργούς μελέτης της επιστημονικής κοινότητας.

1.9.1.1 Προεκτάσεις των ενισχυμένων με ετεροάτομα ανθρακούχων νανοδομών (ηλεκτροκατάλυση)

Στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα πληθώρα ανόργανων νανοπορωδών υλικών ως καταλυτικά μέσα (όπως οι ζεδίλιοι και τα οξειδία μετάλλων σε καταλυτικές αντιδράσεις υδρογόνωσης, αφυδρογόνωσης, φωτοκατάλυσης, κ.α.), αλλά και ως υποστηρικτικά μέσα καταλυτών (συνήθως στοιχείων μετάπτωσης, όπως ο λευκόχρυσος, ο χρυσός, και το ρουβίνιο) στην ηλεκτροχημεία, σε καταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης CO σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε καταλυτικές διεργασίες σύνθεσης και αποικοδόμησης οργανικών ουσιών, κ.α. [70,71].

Οι νανοπορώδεις άνθρακες αν και χαρακτηρίζονται από χημική αδράνεια (απαιτώντας το στάδιο της προεπεξεργασία τους σε έντονα οξειδωτικά περιβάλλοντα ή υψηλές θερμοκρασίες για την εναπόθεση μεταλλικών στοιχείων στην επιφάνειά τους), αποτελούν ιδανικούς υποστηρικτές καταλυτών εξαιτίας της μεγάλης ευελιξίας στην ανάπτυξη πορωδών νανοδομών με συγκεκριμένα επιθυμητά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά (υψηλό όγκο πόρων, υψηλή ειδική επιφάνεια, υδροφοβικότητα, χημική σταθερότητα, κ.α), δρώντας ως προσροφητικά και καταλυτικά μέσα ταυτόχρονα. Παραδείγματα τέτοιων δομών είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα γραφένια και οι ενεργοί άνθρακες [71–74].

Αν και για την ανάπτυξη υποστηριγμένων μεταλλικών νανοσωματιδίων σε ανόργανα πορώδη υλικά έχουν εφαρμοστεί πολλές μέθοδοι, η πολυπλοκότητα του σχεδιασμού τους έχει οδηγήσει στην περισσότερο εμπειρική βελτιστοποίηση της ανάπτυξης των καταλυτών αυτών σε βιομηχανική κλίμακα, απ' ότι στην πλήρως κατανοητή πορεία της σύνθεσής

τους. Η πολυπλοκότητα του σχεδιασμού τους έγκειται στην προσεκτική επιλογή πολλών παραμέτρων, που υπεισέρχονται τόσο από την επιλογή του υποστρώματος, όσο και της δραστικής ομάδας (μέγεθος, διασπορά, δραστικότητα, σταθερότητα και ποσοστό φόρτωσης) [71]. Επιπλέον, τα μέταλλα τείνουν να σχηματίζουν ισχυρά συσσωματώματα εμποδίζοντας την εμφάνιση διακριτών ενεργών κέντρων ατόμων μετάλλου για τον σχηματισμό συμπλόκων με την απαιτούμενη ενέργεια δεσμού [21].

Ως ελπιδοφόρα, εναλλακτικά υλικά κατάλυσης έναντι των υποστηριγμένων καταλυτών μεταλλικών σωματιδίων, έχουν προταθεί οι ενισχυμένες με ετεροάτομα, πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές σε πλήθος καταλυτικών εφαρμογών, όπως η οξειδωτική αφυδρογόνωση υδρογονανθράκων, η αφυδρογόνωση αλκοολών, η οξείδωση του διοξειδίου του θείου, η αναγωγή οξειδίων του αζώτου και η οξείδωση οργανικών ουσιών σε υγρές καταλυτικές εφαρμογές [75], ενώ στην ηλεκτροχημεία έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε διεργασίες στοιχειακών μετατροπών [56]. Οι νανοπορώδεις άνθρακες εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων που σχηματίζονται από την παρουσία ενεργών κέντρων στις ανθρακούχες νανοδομές, λόγω των ατελειών που σχηματίζονται εξαιτίας της παρουσίας ετεροατόμων στα γραφιτικά φύλλα και της τυχαίας διευθέτησης των γραφενίων στον ανθρακούχο σκελετό, παρουσιάζουν εγγενείς καταλυτικές ιδιότητες. Η χρήση νανοπορώδων ανθρακούχων δομών πλούσιες σε ετεροάτομα, άρει την απαίτηση υποστρωμάτων και πολύπλοκων χημικών διεργασιών για την εναπόθεση των υψηλού κόστους μεταλλικών νανοσωματιδίων και παρέχει ταυτόχρονα σταθερότερες δομές στο χρόνο, χωρίς τον κίνδυνο απώλειας των καταλυτικών κέντρων κατά τη διάρκεια της διεργασίας [73,76,77].

Οι πιο κοινές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες έχουν μελετηθεί εκτενέστερα μέχρι σήμερα, είναι οι οξυγονούχες ομάδες, καθώς σχηματίζονται αυθόρμητα με απλή έκθεση του ανθρακούχου υλικού στην ατμόσφαιρα, ενώ μπορούν να προστεθούν και μέσω του σταδίου της ενεργοποίησης. Εντούτοις, στην ηλεκτροκατάλυση η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων και άλλων ετεροατόμων εκτός του οξυγόνου, όπως το άζωτο, το βόριο και ο φώσφορος, στον ανθρακούχο σκελετό έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει τη χημεία της επιφάνειας των ανθρακούχων νανοδομών, προσδίδοντάς τους μεγαλύτερη οξειδωτική σταθερότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, βασικότητα, κ.α. [52,78–80]. Ως αποτέλεσμα της βελτίωσης της χημείας των νανοπορώδων ανθράκων με ετεροάτομα, είναι οι υψηλότερες ηλεκτροκαταλυτικές αποδόσεις και η μεγαλύτερη σταθερότητά τους στο χρόνο σε σχέση με τους υποστηριγμένους καταλύτες μετάλλων, οι οποίοι αποτελούν τους πιο κοινούς καταλύτες στην ηλεκτροχημεία [77,81].

1.9.2 Πορώδη υλικά και μεμβράνες υποστηριγμένης υγρής φάσης

Μια άλλη κατεύθυνση βελτίωσης της διαχωριστικής ικανότητας ενός πορώδους μέσου είναι η τροποποίησή του με υγρή φάση και πιο συγκεκριμένα η ανάπτυξη πορωδών υλικών που εσωκλείουν την υγρή φάση μέσα στην νανοπορώδη δομή τους. Στις περιπτώσεις αυτές οι ιδιότητες της υγρής φάσης καθορίζουν την ροφητική ικανότητα, το ρυθμό διάχυσης και την εκλεκτικότητα του υλικού [82].

Τα τροποποιημένα με υγρή φάση πορώδη υλικά για διεργασίες διαχωρισμού συστατικών από ρευστά μείγματα έχουν μελετηθεί κυρίως με την μορφή μεμβρανών (Supported Liquid Membranes, SLMs). Η έρευνα άρχισε εδώ και περίπου 30 χρόνια με σκοπό κυρίως τη δέσμευση ιόντων μετάλλων και για την ανάκτηση προϊόντων ζύμωσης από υγρά διαλύματα και μείγματα αντίστοιχα, ενώ σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων έχουν μελετηθεί περισσότερο για τη δέσμευση ρύπων από απαέρια καύσης [83–87]. Παρ' όλα αυτά, δεν βρήκαν ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία κυρίως λόγω της έλλειψης σταθερότητας που επιδεικνύουν, με αποτέλεσμα την μείωση της διαπερατότητας και της εκλεκτικότητάς τους, επομένως και της απόδοσή τους με το χρόνο [88]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια του διαλύτη λόγω εξάτμισής του ή στην εκτόπισή του από το πορώδες δίκτυο κατά τη διάρκεια των κύκλων συμπίεσης/αποσυμπίεσης ή και θέρμανσης/ψύξης που μπορεί να απαιτούνται σε διεργασίες διαχωρισμού, αλλά και στη χημική αστάθεια που μπορεί να επιδεικνύει ο υγρός διαλύτης στα διαλυόμενα στοιχεία, με αποτέλεσμα την αλλοίωσή του [89].

Για την προσαρμογή των SLMs σε βιομηχανικό επίπεδο έχουν γίνει προσπάθειες τροποποίησής τους με σκοπό την αύξηση της σταθερότητάς τους (όπως η επικάλυψή τους με κάποιο προστατευτικό υμένιο πηκτώματος (gel)), ενώ έχουν διερευνηθεί εκτενώς οι συνθήκες χρήσης τους (με κατεύθυνση την εφαρμογή τους σε ηπιότερες συνθήκες διεργασιών) [90], οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των υποστρωμάτων για την ανάπτυξη των SLMs (όπως ο όγκος και το μέγεθος των πόρων των υποστρωμάτων και οι ιδιότητες διαβροχής τους), καθώς και οι αλληλεπιδράσεις των SLMs με τις διάφορες φάσεις που έρχονται σε επαφή [91].

Παρ' όλα αυτά η τεχνολογία πορωδών υλικών και μεμβρανών υποστηριγμένης υγρής φάσης αναπτύχθηκε ραγδαία με τη χρήση υγρών οργανικών αλάτων, των «Ιοντικών Υγρών» (Ionic Liquids, IL) ως υγρά μέσα ανάπτυξης, ενώ τα IL που έχουν χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί περισσότερο καθίσταται υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου (Room Temperature Ionic Liquids, RTIL). Τις τελευταίες δύο δεκαετίες ποικίλα υποστηριγμένα συστήματα IL έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, τόσο για διαχωρισμούς αερίων (όπως οι υποστηριγμένες φάσεις IL (Supported Ionic Liquid Phase, SILPs), οι υποστηριγμένες μεμβράνες IL (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM)

[92] και οι γέλες Ιοντικών Υγρών (Ionogels) [93]), όσο και για καταλυτικές διεργασίες (όπως τα υποστηριγμένα ΙΛ κατάλυσης (Supported Ionic Liquid Catalysis, SILC) [94], οι υποστηριγμένοι καταλύτες ΙΛ (Supported Ionic Liquid Catalysts, SILCAs) [95], τα περιορισμένα ΙΛ στην επιφάνεια στερεού καταλύτη (Surface Confined Ionic Liquids, SCIL) [96], κ.α.).

Η ευρεία χρήση των ΙΛ στον τομέα ανάπτυξης υποστηριγμένων υγρών μέσων για διαχωρισμούς έγκειται σε έναν μοναδικό συνδυασμό αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών που επιδεικνύουν (αναφέρονται σε επόμενες παραγράφους), τα οποία καθιστούν τα ανεπτυγμένα συστήματα σταθερότερα, επομένως και αποδοτικότερα στο χρόνο σε σχέση με άλλα υποστηριγμένα υγρά μέσα. Παράλληλα, λόγω της αμελητέας τάσης ατμών που επιδεικνύουν αποφεύγεται ο κίνδυνος της επιμόλυνσης των ρευστών ρευμάτων διαχωρισμού λόγω εξάτμισης του διαλύτη [97].

2 Ιοντικά Υγρά

Ο σύγχρονος ορισμός των IL χρησιμοποιεί το σημείο ζέσεως του νερού ως σημείο αναφοράς και σύμφωνα με αυτόν, τα IL είναι μια κατηγορία ενώσεων που αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα και είναι υγρά σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C [98]. Διάφορα συνώνυμα χρησιμοποιούνται αντί του όρου «Ιοντικό Υγρό» όπως «Τηγμένο Άλας Θερμοκρασίας Δωματίου» (Room Temperature Molten Salt), «Τηγμένο Άλας Χαμηλής Θερμοκρασίας» (Low Temperature Molten Salt), «Υγρό Οργανικό Άλας» (Liquid Organic Salt). Η διαφορά ωστόσο μεταξύ των IL και Τηγμένων Αλάτων εντοπίζεται στην κλίμακα θερμοκρασίας για την οποία οι ενώσεις αυτές είναι ρευστές, αποδεικνύοντας πως οι δύο όροι δεν είναι ταυτόσημοι ή μπορεί να θεωρηθούν τα IL ως ένα υποσύνολο των Τηγμένων Αλάτων [99]. Το πρώτο Τηγμένο Άλας (νιτρικό αιθυλαμμώνιο, EAN), με σημείο τήξης 12 °C, συντέθηκε από τον Walden το 1914 και από το 1990 το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας αυξήθηκε κατακόρυφα, συνειδητοποιώντας ότι τα τηγμένα αυτά άλατα μπορούν να παραμένουν ρευστά ακόμα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [98]. Παράλληλα, τα IL έχουν ήδη ευρεία χρήση και στη βιομηχανία, με πληθώρα εφαρμογών [100].

2.1 Χαρακτηριστικά των Ιοντικών Υγρών

Τα περισσότερα IL αποτελούνται από ασύμμετρα οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα, που συγκρατούνται κυρίως με ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Εξαιτίας της ιοντικής τους φύσης είναι δυνατός ο έλεγχος της χημείας τους με μεγάλη ευκολία, καθώς υπάρχει η δυνατότητα επιλογής του κατάλληλου συνδυασμού κατιόντος-ανιόντος ανάμεσα από ένα τεράστιο πλήθος επιλογών ($\sim 10^{18}$), επομένως είναι εφικτή η ανάπτυξη IL με συγκεκριμένες, επιθυμητές θερμοφυσικές (όπως την πυκνότητα, το ιξώδες, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, κ.α.) και χημικές ιδιότητες ανάλογα τη χρήση για την οποία προορίζονται και γι' αυτό αναφέρονται και ως «σχεδιασμένοι διαλύτες» [101].

Γενικά, τα IL θεωρούνται ιξώδη υγρά με το μέγεθος του ιξώδους τους να είναι συγκρίσιμο με αυτό των ελαίων και μεγαλύτερο δύο με τρεις τάξεις μεγέθους από το ιξώδες των κοινών οργανικών διαλυτών. Το χαρακτηριστικό αυτό των IL θεωρείται ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματά τους, καθώς μειώνονται οι κινητικές διάχυσης μάζας των διαχεόμενων συστατικών από τη μάζα τους, με αποτέλεσμα να επηρεάζει αρνητικά την απόδοση πολλών φυσικών και χημικών διεργασιών στις οποίες εμπλέκονται. Παρ' όλα αυτά, με κατάλληλη επιλογή ιόντων (με βάση το μέγεθος και τη φύση των ιόντων) μπορεί να παρασκευαστούν χαμηλής πυκνότητας IL (της τάξης των 20 mPa·s). Άλλοι

παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την τιμή του ιξώδους τους είναι η θερμοκρασία και η παρουσία ακαθαρσιών και νερού [102]. Σε αντίθεση με το ιξώδες, η πυκνότητα των ΠΛ είναι μια αδιαμφισβήτητη φυσική ιδιότητα των ΠΛ και συγκεκριμένα, τα ΠΛ είναι πυκνότερα από το νερό με τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1 και $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [98].

Το μεγάλο όμως ερευνητικό ενδιαφέρον για τη δυνατότητα χρήσης των ΠΛ σε νέες τεχνολογίες και της προσαρμογή τους σε πολλές υπάρχουσες τεχνολογίες ως ελπιδοφόρα, εναλλακτικά, λειτουργικότερα, νέα υλικά, φιλικότερα στο περιβάλλον, έγκειται στο γεγονός ότι τα ΠΛ παρουσιάζουν ένα σύνολο από αξιοσημείωτα, ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως:

- Τα χαμηλά σημεία τήξης τους:

Τα ΠΛ χαρακτηρίζονται από χαμηλά σημεία τήξης. Οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στα σημεία τήξης των ΠΛ είναι η κατανομή φορτίου των ιόντων τους και η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και ασθενών δεσμών van der Waals μεταξύ των ιόντων τους. Σε αντίθεση με τα κοινά ανόργανα άλατα, που η συμμετρία των ιόντων τους επιτρέπει τον σχηματισμό κρυσταλλικών δομών, τα ΠΛ αποτελούνται από μεγάλα κατιόντα ή/και ανιόντα τα οποία συνήθως χαρακτηρίζονται από ασυμμετρία. Το χαρακτηριστικό αυτό των ιόντων των ΠΛ οδηγεί σε μείωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση της δομής και τη μείωση τους σημείου τήξης των ΠΛ. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι με αύξηση του μεγέθους των ιόντων των ΠΛ μειώνεται και το σημείο τήξης τους. Συγκεκριμένα, στα ΠΛ η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (ακόμα και χαμηλότερες από τους $-100 \text{ }^\circ\text{C}$), ενώ η μορφή του στερεού που σχηματίζεται σε πολλές περιπτώσεις είναι υαλώδης και τότε χρησιμοποιείται ο όρος «υαλώδης μετάπτωση» έναντι του όρου «τήξη» για τον χαρακτηρισμό της μετάβασης [98,103].

- Η αμελητέα τάση ατμών τους:

Μια ακόμα ενδιαφέρουσα ιδιότητα των ΠΛ είναι η αμελητέα τάση ατμών τους τόσο σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η χρήση των μη πτητικών ΠΛ έναντι άλλων χημικών διαλυτών με χαμηλά σημεία ζέσεως, μπορεί να συμβάλει θετικά στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και να απλοποιήσει χημικές διεργασίες που απαιτούν δέσμευση πτητικών προϊόντων, που σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να είναι και αναφλέξιμα. Για το λόγο αυτό τα ΠΛ δίκαια μπορούν να θεωρηθούν «πράσινοι» αντικαταστάτες των οργανικών, πτητικών χημικών ουσιών στη χημική βιομηχανία [104,105].

- Η ικανότητα διαλυτοποίησης-διάλυσης πληθώρας ουσιών:

Τα ΠΛ πλεονεκτούν έναντι άλλων διαλυτών, καθώς μπορούν να διαλυτοποιούν πληθώρα ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και πολυμερικών συστατικών. Κατατάσσονται στους πολικούς διαλύτες, με τιμές πολικότητας οι οποίες εξαρτώνται από την ιοντική τους σύσταση και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι παρόμοιες με εκείνες των μικρών αλκοολών και άλλων πολικών, μη-πρωτικών διαλυτών. Το χαρακτηριστικό της υψηλής διαλυτικής τους δράσης τα χαρακτηρίζει και ως «υπερδιαλύτες» [101,106].

Επιπλέον, τα ΠΛ παρουσιάζουν ισχυρή διαλυτική δράση και ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων αερίων, κυρίως συμπυκνώσιμων (όπως, CO₂, SO₂, H₂S) έναντι μόνιμων αερίων (όπως, N₂, O₂, CO, H₂) με υψηλή εκλεκτικότητα [107,108].

Ακόμα, μέσω κατάλληλης επιλογής ανιόντων και κατιόντων μπορεί να μεταβληθεί και η ικανότητα αναμιξιμότητάς (υδροφιλικότητα/λυποφιλικότητα) τους με άλλους διαλύτες, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ομογενών ή διφασικών διαλυμάτων. Η αναμιξιμότητα των ΠΛ με το νερό καθορίζεται από το μέγεθος της υδροφιλικότητάς τους, η οποία έγκειται στην ευκολία δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ΠΛ και του νερού, παράγοντας ο οποίος ελέγχεται κυρίως από το ανιόν των ΠΛ και δευτερευόντως από το κατιόν του [109].

- Η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητά τους:

Τα ΠΛ λόγω της μη πτητικότητάς τους, δεν διαθέτουν σημείο βρασμού, αλλά αρχίζουν να αποικοδομούνται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Έχουν αναφερθεί θερμοκρασίες έναρξης διάσπασης των ΠΛ πάνω και από τους 300 °C [102], θερμοκρασία η οποία θεωρείται η συνήθης θερμοκρασία διάσπασης των ΠΛ [105]. Το χαρακτηριστικό αυτό και η μεγάλη χημική σταθερότητά τους στον αέρα και το νερό [110], επιτρέπουν τη χρήση τους σε έντονα χημικά και θερμικά περιβάλλοντα και την αποθήκευσή τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Εκτός από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, τα ΠΛ διαθέτουν κι άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως το ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ρευστότητας που επιδεικνύουν (το οποίο δεν εμφανίζεται σε κανέναν μοριακό διαλύτη, παρέχοντας πρωτοφανείς δυνατότητες κινητικού ελέγχου και δυνατότητα διεύρυνσης του θερμοκρασιακού ορίου λειτουργίας των διεργασιών που απαιτούν υγρά μέσα), η ευκολία επαναχρησιμοποίησής τους, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα και η δυνατότητα διαβροχής οποιασδήποτε επιφάνειας, κοιλότητας ή πορώδους ενός στερεού χωρίς προσθήκη διαλυτών ή την απαίτηση για υψηλή πίεση (liquid entry pressure), με ταυτόχρονο σχηματισμό πολύ λεπτών υμενίων [111].

Παρ' όλα αυτά, αν και τα IL θεωρούνται «πράσινοι διαλύτες», με τη βιομηχανική εφαρμογή των ενώσεων αυτών αναπόφευκτα ποσότητες τους διαφεύγουν στο περιβάλλον και εξαιτίας της υψηλής σταθερότητάς τους αποτελούν ανθεκτικούς ρυπαντές. Η κυριότερη αιτία διαφυγής των IL στο περιβάλλον είναι η αναμιξιμότητά τους με άλλους διαλύτες και κυρίως με το νερό. Επομένως η τοξικότητα των IL αποτελεί σημαντικό κριτήριο για τη εφαρμογή τους στη βιομηχανία και για το λόγο αυτό, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στη μελέτη της τοξικότητας των IL [112], αλλά και στην ανάπτυξη ανανεώσιμων, μη τοξικών και βιοαποικοδομήσιμων IL [113].

2.2 Σύνθεση Ιοντικών Υγρών

Τα IL που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί εκτενέστερα, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την χαρακτηριστική οργανική ομάδα του κατιόντος τους (πυριδινικά, πυρολιδινικά, αμμωνιακά, γουανιδινικά, φωσφονικά κ.α.). Μεταξύ όλων των οργανικών κατιόντων, τα ιμιδαζολικά πλειοψηφούν στη χρήση τους για την ανάπτυξη IL. Τα κατιόντα αυτά μπορούν να συνδιαστούν με ένα μεγάλο αριθμό ανιόντων αποτελούμενων από σουλφίδια, σουλφωνίδια, αμίδια, ιμίδια, αλογόνα, ενώσεις του βορίου, του φωσφόρου, του αντιμονίου και καρβοξυλικές ενώσεις [114]. Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί IL για συγκεκριμένες εφαρμογές (Task Specific Ionic Liquids, TSIL) με συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά όπως, ένα χειρόμορφο κέντρο (χειρόμορφα IL), μία παραμαγνητική ομάδα ή άτομο (μαγνητικά IL), ένα πολυμερικό ιόν ή ιόν το οποίο μπορεί να πολυμεριστεί (πολυμερικά IL), ένα φθοροανθρακούχο τμήμα (φθοριούχα IL), κ.α. [115].

Τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των εμπορικά διαθέσιμων IL, αποτελούν συνθετικά χημικά προερχόμενα από την επεξεργασία του πετρελαίου, ενώ εργαστηριακά γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης IL από βιολογικές, ανανεώσιμες πρώτες ύλες [113].

Η λεπτομερής περιγραφή της συνθετικής πορείας των IL συναντάται σε πολλές επιστημονικές δημοσιεύσεις [116]. Γενικά, η σύνθεση των IL είναι μια λεπτομερής διεργασία, καθώς λόγω της μη πτητικότητας των IL δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί καθαρισμός μετά τη σύνθεσή του (παραδείγματος χάρη με απόσταξη), όπως γίνεται με άλλους πτητικούς διαλύτες. Επομένως, τα IL πρέπει να παρασκευάζονται με την υψηλότερη δυνατή καθαρότητα. Το ποσοστό της καθαρότητας των IL είναι ένας παράγοντας ο οποίος καθορίζεται ανάλογα την εφαρμογή και το επιθυμητό κόστος της διεργασίας για την οποία προορίζονται [105]. Εμπορικά διαθέσιμα IL μπορεί να βρεθούν και με καθαρότητα ακόμα και μεγαλύτερη από 99 %. Τις πιο κοινές προσμίξεις αποτελούν ίχνη ουσιών, προϊόντα οξειδωσης και θερμικής αποδιάταξης (τα οποία προέρχονται από τα αρχικά αντιδρώντα), πτητικές προσμίξεις από οργανικούς διαλύτες

που χρησιμοποιούνται κατά της σύνθεση των IL, αλογόνα, πρωτικές ενώσεις και νερό. Το νερό είναι παρόν σχεδόν σε κάθε IL με περιεκτικότητα που καθορίζεται από τη φύση του IL [98,105,106,109]. Η παρουσία προσμίξεων είναι παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των IL όπως το χρώμα, το ιξώδες, την πυκνότητα και τη σταθερότητά τους [108,109], καθώς και το κόστος τους και για το λόγο αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ανάλογα την εκάστοτε εφαρμογή.

Τα IL μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε πρωτικά και απρωτικά και με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση μπορεί να περιγραφούν και οι διαδικασίες σύνθεσής τους. Τα πρωτικά IL παράγονται με αποπρωτονίωση ασθενούς οξέος Brønsted (ιμιδαζόλιο, πυραζόλιο, τριαζόλιο) από μια ισχυρή βάση Brønsted [114]. Στα απρωτικά IL η σύνθεση δεν γίνεται με απλή μετάθεση φορτίων, αλλά είναι διεργασία πολυπλοκότερων αντιδράσεων, περισσότερων σταδίων, οξειδοαναγωγικής εξουδετέρωσης και άμεσου συνδυασμού. Παρ' όλα αυτά, η βασική πορεία της σύνθεσης αποτελείται από δύο στάδια, τον σχηματισμό του κατιόντος και την ανταλλαγή του ανιόντος [102,113].

2.3 Εφαρμογές των Ιοντικών υγρών

Στη βιομηχανία τα IL έχουν τεράστια εφαρμογή ως διαλύτες διότι παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς δραστηριότητας, ευκολία ανάκτησης τους προϊόντος, δυνατότητα ελέγχου της πορείας της αντίδρασης, δυνατότητα ενσωμάτωσης καταλυτών, απουσία βλαβερών αναθυμιάσεων και δυνατότητα ανακύκλωσης. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες αντιδράσεις οργανικής (αλκυλίωση, αλληλομετατροπή λειτουργικών ομάδων, προσθετικές αντιδράσεις, κ.α.) και ανόργανης σύνθεσης (μεταλλικά νανοσωματίδια, μεταλλικά οξείδια, τεχνητοί ζεόλιθοι, κ.α.) [117], πολυμερισμού (πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, κατιοντικός και ανιοντικός πολυμερισμός, κ.α.), αλλά και ως υγρό μέσο για καταλυτικές διεργασίες (οργανική κατάλυση, ομογενής κατάλυση και υποστηριγμένα συστήματα καταλυτών), αλλά και ως ενεργοποιητές καταλυτών ή και ως συν-καταλύτες, επιτυγχάνοντας υψηλούς ρυθμούς καταλυτικών αντιδράσεων με υψηλή εκλεκτικότητα [118].

Επίσης, τα IL έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία και ως πολυμερισμένα IL (Poly(Ionic Liquids), PIL), τα οποία αναπτύσσονται μέσω πολυμερισμού IL τα οποία διαθέτουν μια χαρακτηριστική ομάδα που μπορεί να πολυμεριστεί. Τα PIL χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική σταθερότητα και αντοχή, ευκολία ελέγχου ανάπτυξης και επεξεργασίας της δομής τους, ελαστικότητα και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Τα PIL αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα διασποράς, ροφητές, ηλεκτρολύτες και μέσα εκχύλισης, ενώ η εφαρμογές τους στη νανοτεχνολογία αυξάνονται συνεχώς [119].

Ακόμα, τα μοναδικά χαρακτηριστικά των ΙΛ, σε συνδυασμό με τις καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητές τους και την υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητά τους, έχουν ενσωματώσει τα υλικά αυτά και σε ηλεκτροχημικές βιομηχανικές εφαρμογές όπως, σε μπαταρίες ιόντων λιθίου ως ηλεκτρολύτες, σε φωτοβολταϊκά ως υλικά επίστρωσης, σε κυψέλες καυσίμων με τη μορφή πολυμερικών μεμβρανών ηλεκτρολύτη (Polymeric Membrane Fuel Cells, PEMFCs), σε ηλεκτροχημικές διεργασίες σύνθεσης, κ.α. [120].

Ευρεία είναι η χρήση των ΙΛ και στη βιοτεχνολογία ως διαλύτες οργανικών μορίων και ενεργά υγρά μέσα βιοκατάλυσης, αλλά και ως βιοδιασπώμενα και βιοσυμβατά βιοπολυμερή (ως μεταφορείς φαρμάκων (drug delivery), για την ανάπτυξη ιστών, βιοσένσορες κ.α.) [121].

Τα ΙΛ έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες διαχωρισμού στοιχείων από ρευστά μείγματα, όπως ο καθαρισμός του νερού από ιόντα μετάλλων, οργανικών μορίων και βιομορίων, η αποθείωση των καυσίμων, και ο διαχωρισμός αερίων, είτε με τη μορφή υγρών διαλυτών, είτε με τη μορφή τροποποιημένων υλικών με ΙΛ. Συγκεκριμένα, στον τομέα διαχωρισμού αερίων ενδιαφέρει παρουσιάζει το γεγονός ότι στα προϊόντα πολυμερισμού ΙΛ με ιμιδαζολικές ομάδες, η ικανότητα ρόφησης CO₂ ήταν σημαντικά αυξημένη από τα αντίστοιχα ΙΛ [122], ενώ τα προϊόντα ανθρακοποίησης τους εμφάνισαν ακόμα υψηλότερες αποδόσεις σε διεργασίες διαχωρισμού CO₂ από μίγματα αερίων CO₂/N₂ [123].

Επιπρόσθετα, τα ΙΛ χρησιμοποιούνται σε καινοτόμες βιομηχανικές εφαρμογές ως υγρά μεταφοράς θερμότητας (σε συστήματα ψύξης ή σε συσσωρευτές ηλιακής ενέργειας), ως λιπαντικά, ως πληρωτικά υλικά σε αέριους-υγρούς χρωματογράφους και ηλεκτροφορητικές συσκευές, ως πλαστικοποιητές, ως επιφανειοενεργά, ως αντιμικροβιακοί παράγοντες, ως αντιδιαβρωτικές ενώσεις και ως πρόδρομα υλικά ανάπτυξης νανοδομημένων ανθράκων με ενσωματωμένες λειτουργικές ομάδες [118,124].

2.3.1 Μεμβράνες Ιοντικών Υγρών για διαχωρισμό αερίων

Η διαλυτότητα και η διάχυση διαφόρων αερίων σε RTIL έχουν ήδη μελετηθεί εκτενώς [125–129] και τα αποτελέσματα των μελετών αυτών αποδείχθηκαν πολύ ελπιδοφόρα, καθιστώντας τα ελκυστικά για την χρήση τους σε διεργασίες που αφορούν στο περιβάλλον και σε εφαρμογές σχετικές με την ενέργεια, αντικαθιστώντας τους μέχρι τώρα επιβλαβείς για το περιβάλλον κοινούς υγρούς διαλύτες (αμίνες) [10,130,131].

Παρ' όλα αυτά, (όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο **2.1**) τα περισσότερα RTIL εν γένει χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες (επομένως και αργές κινητικές διάχυσης των συστατικών από τη μάζα τους), ενώ σε πολλές εφαρμογές η απαίτηση για υψηλή

καθαρότητα των IL φέρει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους τους σε βαθμό που να υπερβαίνει κατά πολύ την τιμή των κοινών διαλυτών.

Ως μια λύση στα παραπάνω ζητήματα είναι η τροποποίηση πορώδων υλικών με IL. Με τον τρόπο αυτό απαιτείται μικρότερη ποσότητα IL και ταυτόχρονα αυξάνεται η απόδοση των εκάστοτε διεργασιών [132]. Οι ως σήμερα εφαρμοσμένες μέθοδοι ανάπτυξης τέτοιων υλικών μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε κάθε μία από τις οποίες παρατηρείται πληθώρα παραλλαγών. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τροποποιήσεις μετά τη σύνθεση του πορώδους μέσου ενώ η δεύτερη κατηγορία αντιστοιχεί στις περιπτώσεις που το IL αποτελεί συστατικό της σύνθεσης του υλικού και ταυτόχρονα λειτουργεί και ως μέσο οικοδόμησης της πορώδους δομής, όπου και εγκλωβίζεται.

2.3.1.1 Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM) για διαχωρισμό αερίων

Οι υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικών Υγρών (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM), αποτελούν τον βασικό εκπρόσωπο των τροποποιημένων με IL υλικών, μετά τη σύνθεση του πορώδους μέσου, για διαχωρισμό αερίων. Μέχρι σήμερα, τα πορώδη υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για ακινητοποίηση των RTIL αποτελούνται από μακροπορώδη πολυμερικά υλικά [129,130,133–142], ενώ υπάρχουν και αναφορές ακινητοποίησής τους σε ανόργανα νανοπορώδη υποστρώματα [143,144]. Αν και οι αποδόσεις των ανεπτυγμένων SILM σε πολυμερικά υποστρώματα φάνηκαν να είναι αρκετά ενθαρρυντικές κυρίως για τον διαχωρισμό του CO₂ από αέρια μείγματα [39,145], οι κεραμικές μεμβράνες όπως αναφέρθηκε, πλεονεκτούν των πολυμερικών όσον αφορά στην επίτευξη υψηλότερων ροών και στη χημική σταθερότητά τους, ενώ αποτελούν την πλέον κατάλληλη επιλογή για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ή/και διαφορά πίεσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης.

Συγκεκριμένα για τις κεραμικές πορώδεις μεμβράνες, η ακινητοποίηση των IL στο πορώδες δίκτυό τους μπορεί να επιτευχθεί με απλή ανάμιξη ενός καλώς απαερωμένου υλικού με το IL ή με διάλυμα IL υπό κενό, μέσω δυνάμεων van der Waals ή/και ηλεκτροστατικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης που αναπτύσσονται μεταξύ του IL και των τοιχωμάτων των πόρων. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος ακινητοποίησης με απλή ανάμιξη δεν αποτελεί πάντα δόκιμη και επαναλήψιμη μέθοδο σε ότι αφορά στην ποσότητα του IL που εγκλωβίζεται στην πορώδη δομή. Κατά συνέπεια δεν επιτυγχάνεται πάντα πλήρης κάλυψη της πορώδους δομής με το IL και αυτό έχει αρνητική επίπτωση στην εκλεκτικότητα του τελικού υλικού. Μια άλλη μέθοδος ακινητοποίησης IL είναι με χημική τροποποίηση (chemical grafting), δηλαδή με δημιουργία χημικού δεσμού με ενεργές ομάδες της

επιφάνειας των πόρων. Με την τελευταία τεχνική έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να αναπτυχθούν αποδοτικότερες μεμβράνες, όσον αφορά στη ροή του αερίου, με μεγαλύτερη θερμική και μηχανική σταθερότητα, ενώ υπάρχει καλύτερος έλεγχος της ποσότητας του IL που εγκλωβίζεται στους πόρους, καθώς αυτή είναι ευθέως ανάλογη της ειδικής επιφάνειας και συγκεκριμένα του πληθυσμού των ενεργών ομάδων πρόσδεσης που φέρει το στερεό στην επιφάνεια των πόρων του. Παρ' όλα αυτά, η μέθοδος ανάπτυξης SILM με χημική πρόσδεση IL φέρει το μειονέκτημα της έλλειψης ευελιξίας στην επιλογή IL και υποστρώματος. Συγκεκριμένα, το IL θα πρέπει να αποτελείται από κατιόν που να περιέχει ιμιδαζολικό δακτύλιο, ενώ το υπόστρωμα θα πρέπει να παρουσιάζει στενή κατανομή μεγέθους πόρων ώστε να αποφεύγεται η ύπαρξη ανοικτής πορώδους δομής [144].

Ανεξάρτητα από το είδος του IL, το είδος του υποστρώματος και την μέθοδο ακινητοποίησης των IL στα διάφορα υποστρώματα, η κατάλληλη στρατηγική για την ανάπτυξη SILM που προορίζονται για διεργασίες διαχωρισμού αερίων, πρέπει να βασίζεται στην ικανότητα πρόβλεψης της απόδοσής τους, έχοντας ως απώτερο σκοπό την επίτευξη ενός συγκεκριμένου στόχου. Οι μεθοδολογίες που έχουν αναπτυχθεί για την πρόβλεψη των άνω ορίων των διαπεράσεων για δεδομένο αέριο μέσω μιας μεμβράνης SILM, υπακούουν στο μοντέλο διάλυσης/διάχυσης του αερίου μέσω της μεμβράνης, όπου η διαπερατότητα της μεμβράνης εξαρτάται από τον παράγοντα διαλυτότητας (ο οποίος εκφράζει την προσροφητική ικανότητα της μεμβράνης ως προς τον διαχύτη στην κατάσταση ισορροπίας ρόφησης για δεδομένη θερμοκρασία) και τον παράγοντα διαχυτότητας (ο οποίος εκφράζει την ταχύτητα με την οποία κινούνται τα μόρια του διαχύτη) των υπό διαχωρισμό στοιχείων του αερίου μείγματος, όπως ορίζεται από την **Εξίσωση 16**. Προεκτάσεις του παραπάνω μοντέλου, αποτελούν και κάποια τα οποία έχουν προταθεί για να περιγράψουν τις παραμέτρους διαλυτότητας και διαχυτότητας σε RTIL και πολλά από τα οποία βασίζονται στην σύγκριση των παραμέτρων με αυτών με τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων για τις SILM. Σε κάθε περίπτωση, όλα τα μοντέλα συμφωνούν ότι οι εγγενείς ιδιότητες των RTIL (όπως ο μοριακός όγκος και το ιξώδες τους), επηρεάζουν την απόδοση των SILM, ενώ υπάρχει συμφωνία στις τιμές της διαλυτότητας/εκλεκτικότητας μεταξύ των RTIL και των SILM οι οποίες έχουν αναπτυχθεί σε μακροπορώδη υποστρώματα [146–151]. Παρ' όλα αυτά ο περιορισμός των IL σε πορώδεις δομές με μεγέθη πόρων της τάξης των νανομέτρων επιφέρει διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες διάλυσης και διάχυσης των αερίων από τη μάζα τους, επομένως και διαφοροποιήσεις στην διαπερατότητα και εκλεκτικότητα των SILM σε σχέση με τα αντίστοιχα IL στην ελεύθερη φάση τους [152]. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στη διαφορετική δυναμική των ζευγών ιόντων των περιορισμένων IL από τα αντίστοιχα στην ελεύθερη φάση τους, όπως ακριβώς συμβαίνει και στα μόρια του νερού [153,154]. Στην ελεύθερη φάση τους τα IL σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα από

δεσμούς υδρογόνου. Όταν όμως αυτά περιοριστούν σε πόρους συγκρίσιμου μεγέθους με τις διαστάσεις των ιοντικών ζευγών τους, οι διαμορφώσεις τους και οι διευθετήσεις των ιοντικών ζευγών στον χώρο έγκλησής τους διαφοροποιούνται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων φάσεων με διαφορετικές ιδιότητες αυτοδιάχυσης των ιόντων του IL. Οι νέες αυτές φάσεις χαρακτηρίζονται από διαφορετικές θερμοφυσικές (όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και η θερμοκρασία τήξης T_m) και φυσικοχημικές ιδιότητες από αυτές των αντίστοιχων IL στην ελεύθερη υγρή φάση τους [155–160]. Η έκταση η οποία καταλαμβάνει το IL και η τελική διαμόρφωσή του στο πορώδες δίκτυο του υποστρώματος εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά της μικροδομής του πορώδους υλικού (όπως το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των πόρων του σε σχέση με το μέγεθος του ζεύγους ιόντων του IL), όσο και από την ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων του IL και την ενέργεια αλληλεπίδρασης του IL με την επιφάνεια των πόρων που έρχεται σε επαφή [144].

Εντούτοις, για τη βελτιστοποίηση των SILM απαιτείται η χρήση πορωδών υποστρωμάτων με στενή κατανομή πόρων και χαμηλό δαιδαλώδες ώστε να διευκολύνεται ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη SILM με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, ενώ είναι επιτακτική η περαιτέρω διερεύνηση για την ανάπτυξη IL υψηλότερης εκλεκτικότητας σε συγκεκριμένα αέρια και υψηλότερης θερμικής σταθερότητας [152].

2.3.1.2 Γέλες Ιοντικών Υγρών (Ionogels, IG)

Οι τροποποιήσεις πορωδών υλικών και μεμβρανών με απλές διεργασίες ανάμιξης και εμποτισμού IL δεν οδηγούν πάντα σε υλικά υψηλής απόδοσης. Ακόμη και στην περίπτωση πλήρους κάλυψης της πορώδους δομής (που εξασφαλίζει υψηλή απόδοση σε εκλεκτικότητα), ο περιορισμός των IL σε πόρους της τάξης των νανομέτρων είναι δυνατόν να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητές του, όπως το ιζώδες. Το ιζώδες επηρεάζει καθοριστικά τη διάχυση των αερίων στην υγρή φάση, καθώς με αύξηση του ιζώδους παρατηρείται σημαντική μείωση του ρυθμού διαλυτοποίησης. Επομένως, μπορεί να εμφανιστεί και στην περίπτωση των SILM το φαινόμενο της αύξησης της εκλεκτικότητας με παράλληλη μείωση της διαπερατότητας, όπως και στην περίπτωση άλλων πορωδών υλικών. Επιπλέον, η τροποποίηση πορωδών υλικών και μεμβρανών μέσω χημικής πρόσδεσης IL φέρει το μειονέκτημα της μειωμένης ελευθερίας επιλογών συνδυασμού υποστρώματος/IL.

Μια άλλη κατηγορία μεμβρανών IL που άρει τα παραπάνω προβλήματα των SILM είναι οι γέλες ή αλλιώς πηκτώματα Ιοντικών Υγρών (Ionogels, IG). Τα IG θεωρούνται ως μια νέα κατηγορία υβριδικών υλικών (η οποία άρχισε να μελετάται τις τελευταίες δύο δεκαετίες), στα οποία οι πόροι τους καταλαμβάνονται πλήρως από το IL, καθώς αυτό

αποτελεί συστατικό της σύνθεσης του υλικού και μάλιστα αποτελεί μέσο οικοδόμησης της πορώδους δομής του στην οποία και εγκλωβίζεται. Επιπλέον, στα IG υπάρχει μεγάλη ελευθερία επιλογής IL και υλικού της μήτρας που τα εσωκλείει, η οποία μπορεί να αποτελείται από οργανικά, ανόργανα ή από συνδυασμό οργανικών και ανόργανων υλικών. Ακόμα, αν και κάποια από τα χαρακτηριστικά των IL, όπως η κινητικότητα και οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων τους, διαφοροποιούνται και στην περίπτωση των IG εξαιτίας του περιορισμού τους, τα βασικά χαρακτηριστικά των IL, όπως το ιξώδες και η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους διατηρούνται. Επομένως, τα χαρακτηριστικά των IG αποτελούν συνδυασμό των χαρακτηριστικών των IL και των υλικών μήτρας που τα εσωκλείει. Εξαιτίας των χαρακτηριστικών αυτών και της ευκολίας διαμόρφωσής τους σε μεμβράνες, τα IG μελετούνται ως πιθανοί αντικαταστάτες των μέχρι τώρα μεμβρανών στερεού ηλεκτρολύτη σε κυψέλες καυσίμου, ηλιακές κυψελίδες και μπαταρίες λιθίου, αυξάνοντας την ασφάλεια και τα θερμοκρασιακά όρια λειτουργίας των διεργασιών, ενώ δύνανται να χρησιμοποιηθούν και σε τεχνολογίες διαχωρισμού. Επιπλέον, η δυνατότητα εμπλουτισμού της στερεάς μήτρας ή/και των IL με μεταλλικά σύμπλοκα, ένζυμα, οργανικά και ανόργανα μόρια, μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων προηγμένων νανοδομημένων υλικών για χρήση τους σε καταλυτικές, βιοκαταλυτικές, φαρμακευτικές, κ.α. διεργασίες [93].

Στα IG οι δεσμοί που συγκρατούν το τρισδιάστατο πλέγμα της δομής τους μπορεί να είναι ασθενείς, όπως δεσμοί υδρογόνου, υδροβοτικές αλληλεπιδράσεις, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, κ.α. ή ομοιοπολικοί, σχηματίζοντας αντίστοιχα τα φυσικά και χημικά IG. Η ανάπτυξη φυσικών IG μπορεί να επιτευχθεί είτε με προσθήκη χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών μορίων (όπως υδατάνθρακες, πρωτεϊνικά οξέα, λιπίδια κ.α.) [161–163] είτε με διασπορά ανόργανων νανοσωματιδίων όπως τα οξειδία μετάλλων (οξείδιο του πυριτίου, του τιτανίου, κ.α.) [164,165], το υδροθειούχο καίσιο [166], οι νανοσωλήνες άνθρακα [160], κ.α., που δρουν ως πτηκτωματοποιητές (gelators) των IL. Αν και τα φυσικά IG χαρακτηρίζονται από έλλειψη μηχανικής σταθερότητας (συχνά συναντούνται με τη μορφή γέλης (jelly), πολτού (slurry) ή πάστας (paste)), γεγονός το οποίο περιορίζει το εύρος των εφαρμογών τους, έχουν αναφερθεί αξιοσημείωτα αποτελέσματα σχετικά με τη χρήση τους σε ηλεκτροχημικές διεργασίες (όπως, ως επιχρίσματα σε ηλεκτροχημικές συσκευές και ηλεκτρολυτικές μεμβράνες ημι-στερεάς κατάστασης (quasi-solid membranes)) [167–170]. Συγκεκριμένα, τα φυσικά IG νανοσωλήνων άνθρακα (bucky gels) θεωρούνται αρκετά ελπιδοφόρα υλικά για την εφαρμογή τους σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, καθώς συνδυάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα με την ιοντική αγωγιμότητα των IL, ενώ επιπλέον οι φυσικοί σταυροδεσμοί που αναπτύσσονται στη μάζα τους επιτρέπουν την ανάπτυξη σταθερών υλικών με τη δυνατότητα μορφοποίησής τους στα επιθυμητά γεωμετρικά χαρακτηριστικά [171].

Αντίθετα, τα χημικά IG εξαιτίας των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται στο τρισδιάστατο πλέγμα της δομής τους αποτελούν σταθερότερες δομές από τα φυσικά IG, οι οποίες μπορούν εύκολα να διαμορφωθούν ως μεμβράνες επιτρέποντας την εφαρμογή τους σε πληθώρα εφαρμογών. Από τα χημικά IG, τα πολυμερικά συνδυάζουν την ευκαμψία των πολυμερών με την αγωγιμότητα των IL, συνδυασμός ο οποίος τα καθιστά κατάλληλα και ελπιδοφόρα υλικά για εφαρμογή τους σε ηλεκτροχημικές διεργασίες [172]. Η ανάπτυξη χημικών, πολυμερικών IG μπορεί να επιτευχθεί με χρήση πολυμερών (όπως το πολυακρυλονιτρίλιο (polyacrylonitrile, PAN), ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (polymethyl methacrylate, PMMA), το πολυαιθυλενοξειδίο (polyethylene oxide, PEO), το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (polyvinylidene fluoride, PVDF) και το Nafion[®]) [173,174] και βιοπολυμερών (όπως η ζελατίνη (gelatin) και οι πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη, χιτοσίνη ή αλλιώς χιτοζάνη, αγορόζη ή αλλιώς αγαρόζη, καραγενάνη, κ.α.)) [162,163,174–177], είτε μέσω διόγκωσής τους (swelling) με κάποιο IL [178] είτε μέσω διάλυσής τους σε IL με τη βοήθεια ενός επιπλέον διαλύτη, ο οποίος στη συνέχεια αφαιρείται. Ένας άλλος τρόπος ανάπτυξης πολυμερικών IG είναι με πολυμερισμό μονομερούς ή και μονομερών σε IL τα οποία κατέχουν το ρόλο διαλύτη [179]. Το μειονέκτημα της τελευταίας μεθόδου είναι ο ελλιπής έλεγχος της συνθετικής πορείας του πολυμερισμού, καθώς διαφοροποιείται η αναμιξιμότητα των συστατικών κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του υλικού, με αποτέλεσμα την υπονόμευση της σταθερότητας της μεμβράνης με το χρόνο, λόγω πιθανών αστοχιών εξαιτίας της διαρροή του IL από τη δομή του IG [180]. Ως μια λύση στο παραπάνω πρόβλημα είναι η ανάπτυξη IG διασταυρωμένου πολυμερούς, στα οποία οι σταθεροί δεσμοί που αναπτύσσονται προσδίδουν στο υλικό μεγαλύτερη μηχανική σταθερότητα χωρίς ιδιαίτερη μείωση της ηλεκτρικής και ιοντικής αγωγιμότητάς τους [181,182].

Χημικά IG επίσης αποτελούν και τα ανεπτυγμένα με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής (sol-gel) ανόργανα ή οργανο-ανόργανα IG. Η μέθοδος διαλύματος-πηκτής είναι ένας από τους κλασικούς τρόπους ανάπτυξης πορωδών υλικών, όπου η γέλη θεωρείται ως μια στερεά δομή αλληλοσυνδεδεμένων δικτύων πόρων η οποία καταλαμβάνει όλη τη μάζα μιας υγρής φάσης (η οποία κατείχε το ρόλο διαλύτη κατά τη σύνθεση) που στη συνέχεια η δεύτερη αφαιρείται (ξηρογέλες (xerogel), αερογέλες (aerogels)). Τα IL έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτες για την ανάπτυξη πληθώρας ανόργανων πορωδών υλικών όπως οξείδια του πυριτίου [183], του τιτανίου [184][185], του κασσιτέρου [186], του αργίλου [187], του βαναδίου [188] και μιγμάτων οξειδίων [189] με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής, ενώ παράλληλα λειτουργούν και ως παράγοντες σχηματισμού της πορώδους δομής τους. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα IL για το συγκεκριμένο σκοπό είναι τα ιμιδαζολικά IL, που θεωρούνται ως παράγοντες αυθόρμητου σχηματισμού καλά οργανωμένων πορωδών δομών σε όλη την έκταση των ανεπτυγμένων IG [190].

Επιπλέον, λόγω της αμελητέας τάσης ατμών των IL, η ανάπτυξη IG με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής αποτελεί έναν απλό και οικονομικό τρόπο ανάπτυξης μηχανικά και θερμικά σταθερών μεμβρανών, χωρίς τον κίνδυνο δημιουργίας ατελειών (όπως ρωγμές), επιπλοκή η οποία εμφανίζεται συχνά κατά την ανάπτυξη κεραμικών μεμβρανών.

Ακόμα, τα IG μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως προηγμένες μεμβράνες χωρίς την αφαίρεση του IL, κατέχοντας τα χαρακτηριστικά τόσο των IL όσο και των οξειδίων που τα αποτελούν. Η μεγάλη ελευθερία επιλογής προδρόμων οξειδίων όπως και IL επιτρέπει την ανάπτυξη πληθώρας υλικών με διαφορετικά φυσικοχημικά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τα οποία καθορίζονται τόσο από τα υλικά σύνθεσής τους όσο και από την συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε [190]. Ως επί το πλείστον, η ευελιξία στην τροποποίηση τόσο της στερεάς δομής με οργανικές ομάδες, όσο και η ενσωμάτωση λειτουργικών μορίων, καταλυτών, και συμπλόκων μετάλλων στα IL, διευκολύνει την ενσωμάτωσή τους σε ηλεκτροχημικές, καταλυτικές, μικροηλεκτρονικές διεργασίες, καθώς και σε διεργασίες διαχωρισμού συστατικών [191].

Η πρώτη προσπάθεια ανάπτυξης IG με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής αναφέρθηκε το 2000, για την ανάπτυξη μεσοπορώδους αερογέλης πυριτίας μετά την αφαίρεση του IL [192]. Η ανάπτυξη IG πυριτίας έχει μελετηθεί περισσότερο από άλλα IG οξειδίων, καθώς το τελικό ανεπτυγμένο υλικό μπορεί να έχει τη μορφή μεμβράνης με υψηλή μηχανική και θερμική σταθερότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Οι ιδιότητες αυτές των IG πυριτίας έγκεινται στον σχηματισμό ενός μη πτητικού υγρού υμενίου IL στα τοιχώματα των πόρων, το οποίο προστατεύει την πορώδη δομή του στερεού από δυνάμεις τάσης που αναπτύσσονται από την εξάτμιση πτητικών προϊόντων κατά τη διεργασία ανάπτυξης των IG. Με τον τρόπο αυτό το IL κατευθύνει τη διεργασία της πηκτωματοποίησης και ενισχύει τη μηχανική αντοχή της στερεάς δομής κατά τη γήρανση και οδηγώντας στην ανάπτυξη μιας εξαιρετικά πορώδους δομής [193]. Η τελική μορφή των IG πυριτίας μπορεί να θεωρηθεί ως ένα διφασικό σύστημα στερεού οξειδίου πυριτίας και IL, όπου το δεύτερο παγιδεύεται στο στερεό πορώδες δίκτυο με ισχυρούς σταυροδεσμούς. Το μέγεθος των πόρων και η ειδική επιφάνεια είναι χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζονται τόσο από την επιλογή του IL όσο και από την αναλογία IL:Si κατά τη σύνθεση, ενώ η συνθετική πορεία μπορεί να ακολουθηθεί τόσο μέσω της υδρολυτικής μεθόδου (παρουσία ή μη καταλύτη) [194,195], όσο και της μη υδρολυτικής μεθόδου (παρουσία ή μη οργανικού οξέος) προδρόμων ενώσεων πυριτίου σε IL [191,196,197].

2.3.2 Ανθρακούχα υλικά από εξανθράκωση Ιοντικών Υγρών

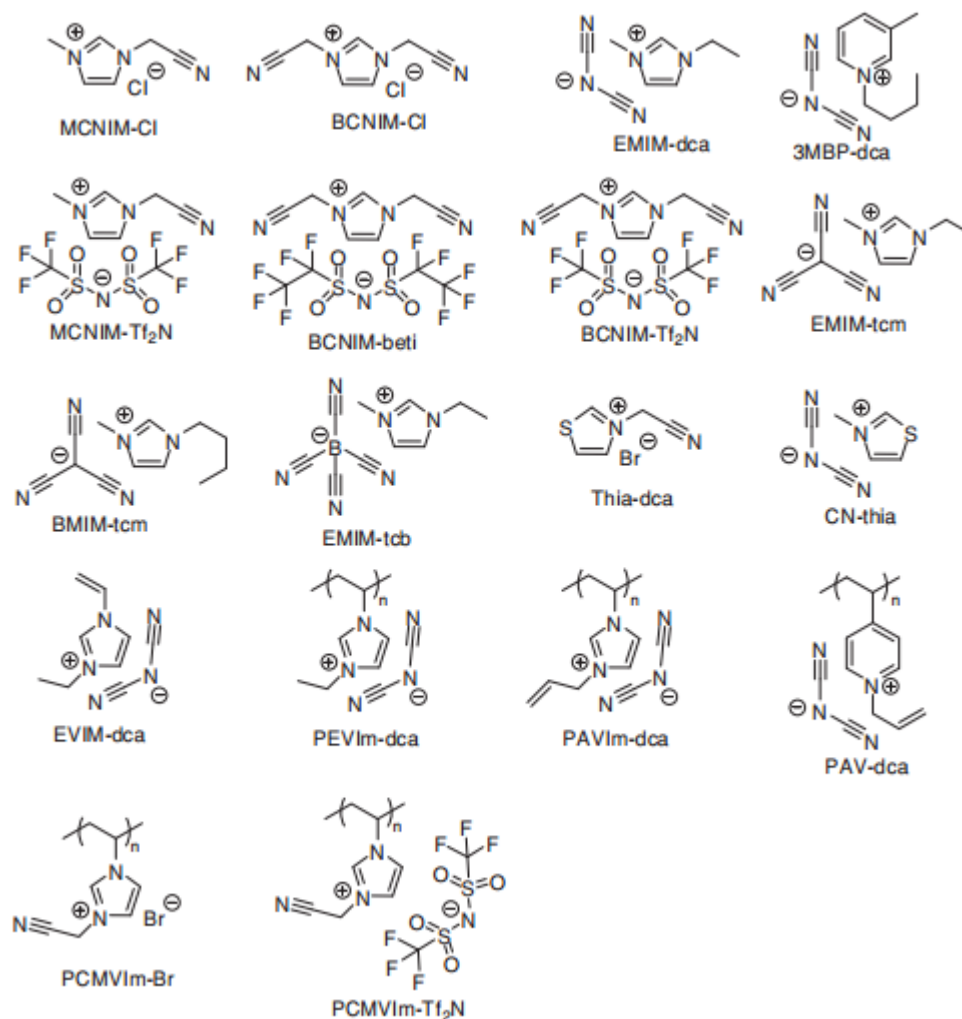
Τα IL στην υγρή αλλά και στην πολυμερισμένη φάση τους, τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί ως νέοι πρόδρομοι εξανθράκωσης για την ανάπτυξη νανοδομημένων ανθράκων [25,56,198].

Η διεργασία της θερμικής κατεργασίας των IL προς σχηματισμό ανθράκων αναφέρεται στην Αγγλική βιβλιογραφία ως “carbonization” [56]. Η Ελληνική μετάφραση της λέξης “carbonization” έχει διάφορα συνώνυμα (όπως εξανθράκωση, ανθρακοποίηση, απανθράκωση, πυρόλυση) σύμφωνα με την ορολογία της βάσης δεδομένων της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Inter Active Terminology of Europe, IATE [199]). Η αντίστροφη μετάφραση όμως του κάθε ορισμού αναφέρεται σε διαφορετικές διεργασίες όπου εμπλέκεται ο άνθρακας και σε διαφορετικά επιστημονικά και τεχνολογικά πεδία, σύμφωνα με το «Αγγλο-Ελληνικό και Ελληνο-Αγγλικό Λεξικό Χημικών και Συγγενών με τη Χημεία Όρων» του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, του τμήματος Χημείας (βλέπε επίσης [200]). Στην παρούσα εργασία η διαδικασία θερμικής μετατροπής IL προδρόμων υλών σε ανθρακούχα υλικά αναφέρεται ως «εξανθράκωση».

2.3.2.1 Πλεονεκτήματα των Ιοντικών Υγρών έναντι άλλων προδρόμων εξανθράκωσης

Τα IL ως πρόδρομοι εξανθράκωσης, μπορούν να δώσουν ανθρακούχα υλικά πλούσια σε άζωτο, αφού εν γένει τα ανθρακοποιήσιμα IL αποτελούνται από ιόντα τα οποία εμπεριέχουν κυανιδικές ή αλλιώς νιτριλικές λειτουργικές ομάδες ($-C\equiv N$) (η διαφορά στην ορολογία έγκειται στους διαφορετικούς επιστημονικούς τομείς της χημείας και συγκεκριμένα, η οργανική χημεία χρησιμοποιεί τον όρο νιτρίλιο (νιτριλομάδα) και η ανόργανη τον όρο κυανίδιο (κυανομάδα)) [201]. Οι νιτριλομάδες μπορεί να βρίσκονται τόσο στο ανιόν όσο και στο κατιόν των IL. Στο **Σχήμα 7** παρουσιάζονται τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα IL και PIL ως πρόδρομοι εξανθράκωσης, με τα ιμιδαζολικά και πυριδινικά IL να πλειοψηφούν.

Συγκεκριμένα, τα IL και τα PIL ως πρόδρομοι εξανθράκωσης μπορούν να δώσουν ανθρακούχα υλικά ενισχυμένα με άζωτο, με τιμές περιεκτικότητας αζώτου έως και 25 % της συνολικής μάζας του ανθρακούχου υλικού [53]. Η τιμή αυτή υπερβαίνει κατά πολύ την απαιτούμενη περιεκτικότητα του ανθρακούχου υλικού σε άζωτο (10 % της συνολικής μάζας του υλικού), ώστε οι ιδιότητες των ανεπτυγμένων ανθράκων να υπερβαίνουν τις αντίστοιχες ιδιότητες των μη ενισχυμένων ανθρακούχων αναλόγων τους για εφαρμογή τους σε προηγμένες εφαρμογές [52].



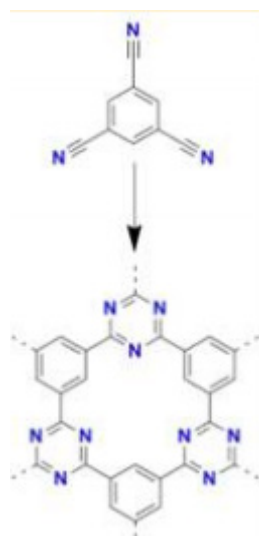
Σχήμα 7: Οι μοριακές δομές και οι συντομογραφίες κάποιων από τα IL και PIL που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομες ουσίες για την ανάπτυξη ανθρακούχων υλικών [56].

Εκτός του ρόλου τους ως πηγές αζώτου, οι κυανομάδες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης μετασχηματίζονται σε τραζίνες (**Σχήμα 8**) μέσω του μηχανισμού τριμερισμού, οι οποίες λειτουργούν ως αρκετά σταθεροί σταυροδεσμοί, οδηγώντας στην ανάκτηση υψηλής ποσότητας ανθρακούχου υλικού ακόμα και σε θερμοκρασίες πάνω από τις απαιτούμενες για εξανθράκωση [56]. Αντίθετα, στην περίπτωση πολυμερικών προδρόμων εξανθράκωσης, για την ανάκτηση σημαντικής ποσότητας ανθρακούχου υλικού, απαιτείται συνήθως το στάδιο της σταθεροποίησης, όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο **1.9.1** [54].

Επιπλέον, ο συνδυασμός του μηχανισμού σταθεροποίησης μέσω τριμερισμού με τραζίνες και του χαρακτηριστικού της αμελητέας τάσης ατμών των IL ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, απλοποιεί τη διεργασία της εξανθράκωσης αφού δεν εμπλέκονται φαινόμενα όπως η απόσταξη, η εξάχνωση και ο σχηματισμός ενδιάμεσων πτητικών

προϊόντων, τα οποία αποτελούν συνήθεις, ρυπογόνες επιπλοκές της διεργασίας [56]. Τα παραπάνω πλεονεκτήματα των IL έναντι άλλων προδρόμων εξανθράκωσης, δίνουν τη δυνατότητα ανάπτυξης ανθρακούχων υλικών ελεγχόμενης μορφολογίας και σύστασης με την εξανθράκωση να πραγματοποιείται με απλή αύξηση της θερμοκρασίας.

Παρ' όλα αυτά, στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες πυρόλυσης των IL, κάποιες ενδιάμεσες ενώσεις μπορεί να σχηματιστούν στα πρώτα στάδια αποικοδόμησής τους, οι οποίες μπορεί να είναι ιδιαίτερα πτητικές, παρά την αμελητέα τάση ατμών των IL. Τα IL στα οποία εμφανίζεται αυτό το φαινόμενο δεν θεωρούνται καλοί πρόδρομοι εξανθράκωσης, λόγω πιθανής πλήρους αποσύνθεσής τους με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας [53]. Ακόμα και στα ανθρακοποιήσιμα IL, πολλές ακαθαρσίες που μπορεί να περιέχονται στη μάζα τους, μπορεί να είναι πτητικότερες ή και λιγότερο θερμικά σταθερές, με αποτέλεσμα να αποστάζονται. Εντούτοις, το γεγονός αυτό δεν μπορεί να θεωρηθεί ως επιπλοκή αλλά ως θεμιτό φαινόμενο της διεργασίας εξανθράκωσης των IL, διότι η υψηλή καθαρότητα των IL, η οποία είναι επιτακτική σε ορισμένες εφαρμογές (με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους των διεργασιών που εμπλέκονται) δεν εκλαμβάνεται ως παράμετρος στην προκειμένη περίπτωση [198].



Σχήμα 8: Μετατροπή νιτριλίου σε τριαζίνη.

Επιπλέον, εξαιτίας της μεγάλης ελευθερίας επιλογής ανιόντων και κατιόντων για την ανάπτυξη IL μπορούν να αναπτυχθούν ενισχυμένες ανθρακούχες δομές και με άλλα ετεροάτομα εκτός του αζώτου. Ως εκ τούτου, η ευελιξία ανάπτυξης IL και PIL με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, δίνει και τη δυνατότητα διαβροχής οποιασδήποτε επιφάνειας και για το λόγο αυτό έχουν χαρακτηριστεί και ως «υπερβροχητές» ('universal' surface active molecules)) (όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 2.1) [111].

Το χαρακτηριστικό αυτό επιτρέπει την ανάπτυξη ανθρακούχων δομών ελεγχόμενου σχήματος (ίνες [202] και υμένα [203]) και μορφολογίας του πορώδους τους [172], με απλή εξανθράκωση IL αφού περιοριστούν σε κάποια μήτρα (μέθοδος εκμαγείου) ή αναμιχθούν με στερεά σωματίδια δημιουργώντας νανοδομές, όπως κοίλες σφαίρες (hollow spheres) [204]. Μέχρι τώρα ως μήτρες περιορισμού IL με σκοπό την ανθρακοποίησή τους, έχουν χρησιμοποιηθεί ανόργανα υποστρώματα υψηλής αντοχής σε έντονα θερμοκρασιακά περιβάλλοντα, ώστε να μην πραγματοποιηθεί αλλοίωση ή και κατάρρευση της δομής τους ή παράλληλη ανθρακοποίησής τους με την εξανθράκωση των IL. Τέτοια υποστρώματα είναι οι πορώδεις αργιλίες και πυριτίες [58,59] και τα ανόργανα άλατα, όπως χλωρίδια του ψευδαργύρου και του λιθίου κ.α. [60].

Αν και τα IL με απλή εξανθράκωσή τους (χωρίς την απαίτηση διαλυτών, καταλυτών ή και υποστρωμάτων) μπορούν να δώσουν ανθρακούχες νανοδομές με μεγάλη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων (και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται και ως “self-porogen” υλικά [124]), με τη χρήση ανόργανων υποστρωμάτων αυξάνονται και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά των ανθρακούχων πορώδων υλικών.

Στην περίπτωση ενισχυμένων με άζωτο ανθρακούχων πορώδων υλικών, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας συνεπάγεται και αύξηση των ενεργών θέσεων αζώτου, καθώς το άζωτο διευθετείται κυρίως σε πυριδινικής και τεταρτοταγούς δομής διατάξεις στον ανθρακούχο σκελετό. Συγκεκριμένα, το ανεπτυγμένο ανθρακούχο υλικό μπορεί είτε να ανακτηθεί με κατάλληλη αφαίρεση της μήτρας μετά την ανθρακοποίησή του, είτε μπορεί να χρησιμοποιηθεί προσαρτημένο στη στερεά μήτρα, ως σύνθετο σύστημα ανθρακούχου υλικού/υποστρώματος. Το συνολικό πορώδες της πρώτης περίπτωσης αποτελείται από τον συνδυασμό του πορώδους του ανθρακούχου υλικού, με αυτό που σχηματίστηκε λόγω αφαίρεσης του υποστρώματος [205].

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων πορώδων υλικών με τη μέθοδο εκμαγείου, έχει χρησιμοποιηθεί πληθώρα πολυμερικών και άλλων οργανικών ουσιών ως πρόδρομοι εξανθράκωσης. Παρ’ όλα αυτά, για τη διασφάλιση της ομοιογένειας κάλυψης της μήτρας με τα υλικά αυτά απαιτείται η χρήση διαλυτών, ενώ για την ανάπτυξη ανθρακούχων υλικών χωρίς ατέλειες απαιτούνται επαναλήψεις των διεργασιών εμποτισμού/εξανθράκωσης [54]. Αντιθέτως, με χρήση IL ως προδρόμους εξανθράκωσης περιορισμένα σε πορώδεις νανοδομές, όχι μόνο διασφαλίζεται η ομοιογένεια κάλυψης της στερεάς μήτρας, αλλά αυξάνεται και η απόδοση της διεργασίας εξανθράκωσης σε ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος και σε τριχοειδή φαινόμενα που αναπτύσσονται στους πόρους της μήτρας, παρεμποδίζοντας τη διαφυγή ενδιάμεσων πτητικών ενώσεων που μπορεί να σχηματιστούν κατά το πρώτο στάδιο της αποικοδόμησης των IL [206].

Ως επί το πλείστον, η ιδιότητα της σταθεροποίησης του ανθρακούχου σκελετού των IL [124], σε συνδυασμό με την υψηλή διαλυτική ικανότητα πλήθους οργανικών και ανόργανων ουσιών στη μάζα τους, δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων, προηγμένων ανθρακούχων υλικών, εμπλουτισμένα με λειτουργικές ομάδες και ετεροάτομα [207], ενώ μελετάται και η χρήση τους ως «μαλακές μήτρες» εξανθράκωσης υδατανθράκων, με δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής τους [208][209][210].

2.3.2.2 Μηχανισμοί θερμολυτικής κατεργασίας Ιοντικών Υγρών

Με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας τα IL μετασχηματίζονται σε πολυμερικά συμπυκνώματα, ανθρακούχες δομές και τελικά σε ανθρακούχα υλικά, όπου η κάθε φάση χαρακτηρίζεται από διαφορετικές ιδιότητες, εξαρτώμενες ισχυρά από την θερμοκρασία της κατεργασίας. Κατά το πρώτο στάδιο της θερμολυτικής κατεργασίας των IL έως τους 300 °C αρχίζει η σταδιακή συμπίκνωση των κυανομάδων, οδηγώντας σε υδατοδιαλυτά, ιξώδη υγρά ή ολιγομερή, ενώ από τους 300 °C έως τους 400 °C συνεχίζεται η συμπίκνωση με εξάλειψη των αλκυλικών αλυσίδων και των λειτουργικών ομάδων, οδηγώντας σε πολυμερικές μικροδομές, οι οποίες διατηρούν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής από τη διευθέτηση των IL στη μάζα του υγρού [211].

Καθώς η διεργασία της συμπίκνωσης συνεχίζεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (γεγονός το οποίο αποδεικνύεται από τη σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας του υλικού σε υδρογόνο), στους 500 °C αρχίζει να σχηματίζεται η τελική δομή του υλικού με ταυτόχρονη απότομη μείωση της περιεκτικότητάς του σε υδρογόνο και άζωτο (λόγω πιθανής πλήρους αποβολής των θραυσμάτων των αλκυλικών αλυσίδων και των προϊόντων τα οποία περιέχουν άζωτο από τη μάζα του υλικού). Στη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών πιστεύεται ότι οι ιμιδαζολικοί δακτύλιοι λειτουργούν ως σταθεροποιητές της δομής μέσω του μετασχηματισμού τους σε τριαζίνες [53]. Από τους 500 °C έως τους 600 °C σχηματίζονται προϊόντα με πολύ καλά καθορισμένη δομή και περιεκτικότητα N 30-40 % της συνολικής μάζας του ανθρακούχου υλικού (αναλόγως το σύστημα), τα οποία χαρακτηρίζονται ως «ενδιάμεσα προϊόντα». Έπειτα ακολουθεί αυθόρμητος σχηματισμός πορώδους, τα χαρακτηριστικά του οποίου όπως το μέγεθος των πόρων, η ειδική επιφάνεια και οι ιδιότητες ρόφησης του υλικού εξαρτώνται τόσο από το ανιόν όσο και από το κατιόν του IL [124][212][213]. Τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα συνεχίζουν να ανθρακοποιούνται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, με ταυτόχρονη μείωση του πορώδους του υλικού, έως τους 1000 °C ή 1400 °C για συστήματα τα οποία περιέχουν βόριο. Το τελικό προϊόν στις θερμοκρασίες αυτές χαρακτηρίζεται από αδιαλυτότητα και μεταλλική όψη δίνοντας μαύρες σκόνες. Επιπλέον, αν και η δομή του τελικού ανθρακούχου υλικού διαφέρει από αυτή κατά την

έναρξη της διεργασίας εξανθράκωσης, καθώς συνεχίζεται η αποβολή στοιχειακού υδρογόνου και αζώτου από τη μάζα του υλικού, η περιεκτικότητά του σε N κυμαίνεται από 10 έως 12 % της συνολικής μάζας του υλικού, σχηματίζοντας σταθερές ανθρακούχες δομές C_9N ή C_5BN για IL που περιέχουν βόριο. Πάνω από τους 1000 °C η διεργασία καλείται «γραφίτιοποίηση» και μπορεί να περιγραφεί ως μια συνεχόμενη συμπύκνωση των αρωματικών δακτυλίων της ανθρακούχου δομής, εξαιτίας της αποβολής στοιχειακού υδρογόνου και αζώτου [214].

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων, προηγμένων υλικών για την εφαρμογή τους σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων και με βάση την αξιοσημείωτη ικανότητα διαχωρισμού αερίων που έχουν επιδείξει μέχρι τώρα τα PL, καθώς και τα πολυμερικά και ανθρακούχα ανάλογά τους, η παρούσα εργασία είχε ως στόχο την ανάπτυξη προσροφητικών υλικών και μεμβρανών διαχωρισμού με εμπλοκή διαφόρων φάσεων PL και τη μελέτη της προσροφητικής και διαχωριστικής τους απόδοσης αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε:

- Διερεύνηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των PL όταν αυτά βρίσκονται στην υγρή κατάσταση,
- Η ανάπτυξη υποστηριγμένης μεμβράνης Ιοντικού Υγρού, στη μορφή δισκίου πυριτικής γέλης Ιοντικού Υγρού (IG πυριτίας),
- Η ανάπτυξη της αντίστοιχης αερογέλης (με απομάκρυνση του PL) με σκοπό τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής της,
- Αποτίμηση της διαπέρασης και ιδανικής εκλεκτικότητας του IG πυριτίας στα αέρια CO₂, N₂ και He,
- Η ανάπτυξη υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού (SILM),
- Αποτίμηση της διαπέρασης CO₂ και της πραγματικής εκλεκτικότητας CO₂/N₂ μίας εκ των ανεπτυγμένων SILM (πριν και μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας της σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης), για διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης και γραμμομοριακές αναλογίες CO₂/N₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας,
- Ανάπτυξη υποστηριγμένης φάσης Ιοντικού Υγρού (SILP) με μεθοδολογία παρόμοια με αυτή που εφαρμόστηκε στην περίπτωση των SILM,
- Διερεύνηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων PL που περιορίζεται σε νανοπόρους και δέχεται την επίδραση του δυναμικού των τοιχωμάτων (στους πόρους των SILM και στους πόρους ανάμεσα από τα στερεά σωματίδια του SILP),
- Διερεύνηση της αποτελεσματικότητας πλήρωσης των πόρων κεραμικού υποστρώματος από διάφορα PL, για την ανάπτυξη υποκατεστημένων με άζωτο πορωδών ανθρακούχων νανοδομών και μεμβρανών,
- Καθορισμός του βέλτιστου προδρόμου και της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης, μέσω διερεύνησης της απόδοσης σε ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού διαφόρων PL, για διάφορες θερμοκρασίες εξανθράκωσης και

μέσω πλήρους χαρακτηρισμού της πορώδους δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των ανθρακούχων νανοδομών που προκύπτουν με διάφορες τεχνικές,

- Διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος (εκμαγείου) στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής και της μορφολογίας των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών (έκμαγμα) μετά τη διαλυτοποίηση του κεραμικού υποστρώματος, με διάφορες τεχνικές,
- Διερεύνηση της καταλυτικής απόδοσης αναγωγής O_2 που παρουσιάζουν τα ανακτημένα ανθρακούχα νανοδομημένα εκμάγματα, όταν αυτά προκύπτουν από τα διευρυμένων πόρων κεραμικά εκμαγεία,
- Ανάπτυξη υποκατεστημένων με ετεροάτομα αζώτου ανθρακούχων πορωδών νανοδομών μέσω εξανθράκωσης/ενεργοποίησης ελεύθερου ΠL με CO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες και αποτίμηση των παραμέτρων ανάπτυξης στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους,
- Αποτίμηση της προσροφητικής απόδοσης των ανακτημένων από τα διευρυμένων πόρων υποστρώματα και των ανεπτυγμένων με εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου ΠL ανθρακούχων πορωδών νανοδομών στο μ-ξυλόλιο και στο CO_2 ,
- Ανάπτυξη σύνθετων ανθρακούχων μεμβρανών/κεραμικού υποστρώματος,
- Χαρακτηρισμός της πορώδους δομής τους και αποτίμηση της διαπέρασης και ιδανικής εκλεκτικότητάς τους σε διάφορα αέρια.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3 Συνθετική πορεία ανάπτυξης υλικών

Στο πλαίσιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής έγινε προσπάθεια ανάπτυξης υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού για διαχωρισμό αερίων μέσω δύο μεθόδων:

- με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής (IG πυριτίας) και
- με τροποποίηση εμπορικών κεραμικών μεμβρανών υπερδιήθησης, μέσω διαβροχής των πόρων με IL, που διευκολύνεται με την εφαρμογή κενού στην πλευρά διαπέρασης της κεραμικής μεμβράνης (SILM).

Ακόμα, με σκοπό τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής του IG αναπτύχθηκε και η αντίστοιχη αερογέλη του, με αφαίρεση του IL από τους πόρους του υπό υπερκρίσιμες συνθήκες CO₂ (Cold Process).

Επιπλέον, για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της θερμικής συμπεριφοράς του περιορισμένου στους πόρους της κεραμικής μεμβράνης υπερδιήθησης IL, αναπτύχθηκε και SILP, με απλή διασπορά μη πορώδους κόνεος αργιλίας σε διάλυμα IL/μεθανόλης, ακολουθούμενης από εξάτμιση της μεθανόλης. Το σύστημα αυτό (SILP), αναπτύχθηκε με τρόπο που προσομοιάζει κατά το δυνατόν τους πόρους του διαχωριστικού υμενίου της μεμβράνης (SILM) αλλά και το πάχος του υμενίου IL που επικάθεται στους πόρους της.

Επίσης, αναπτύχθηκαν και ανθρακούχα πορώδη υλικά με δύο μεθόδους:

- με χρήση κεραμικών πορωδών υποστρωμάτων,
 - για την ανάπτυξη ανθρακούχων πορωδών προσροφητών με τη δομή της αντίστροφης μήτρας (εκμάγματος), με τη μέθοδο «εμποτισμού πορώδους εκμαγείου/εξανθράκωσης/υδρόλυσης του εκμαγείου» και
 - για την ανάπτυξη σύνθετων ανθρακούχων μεμβρανών/κεραμικού υποστρώματος, με φυσικό εμποτισμό/διαβροχή των υποστρωμάτων με IL υπό κενό και εξανθράκωση του συστήματος και
- με ενεργοποίηση με CO₂ ανθράκων που έχουν προκύψει από εξανθράκωση, ελεύθερου IL σε υψηλές θερμοκρασίες.

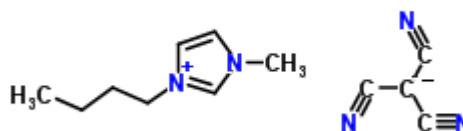
3.1 Χημικές ύλες

Στον **Πίνακα 2** παρουσιάζονται τα IL που επιλέχθηκαν για την ανάπτυξη των υλικών της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τα IL προμηθεύτηκαν από την εταιρία IoLiTech GmbH και χαρακτηρίζονται από ονομαστική καθαρότητα ως κλάσμα μάζας (mass fraction purity) κάθε IL, μεγαλύτερη από 98 % και περιεκτικότητα σε νερό μικρότερη από 120 ppm.

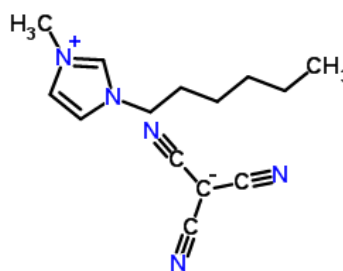
Τα IL του **Πίνακα 2** έχουν χρησιμοποιηθεί και για τη δέσμευση και το διαχωρισμό CO₂ από μείγματα αερίων, επιδεικνύοντας υψηλή ροφητική ικανότητα και εκλεκτικότητα στο συγκεκριμένο αέριο [215]. Συγκεκριμένα, για την ανάπτυξη των SILM και τη μελέτη της απόδοσης διαχωρισμού CO₂ από δυαδικά μείγμα αερίων CO₂/N₂ μιας εκ των ανεπτυγμένων SILM, επιλέχθηκε το IL [OMIM][TCM], το οποίο αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο IL για διαχωρισμό CO₂ από μίγματα αερίων.

Πίνακας 2: Τα IL που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή με τη συντομογραφία τους (αριστερά) και ο συντακτικός τύπος των ζευγών κατιόντων-ανιόντων τους (δεξιά.)

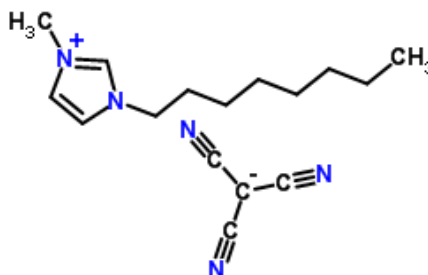
(1-butyl-3-methylimidazolium
tricyanomethanide) [BMIM][TCM]



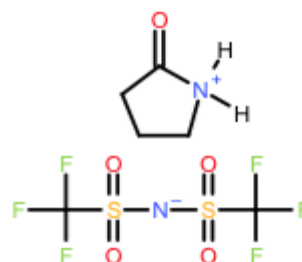
(1-hexyl-3-methylimidazolium
tricyanomethanide) [HMIM][TCM]



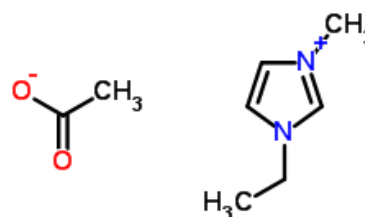
(1-octyl-3-methylimidazolium
tricyanomethanide) [OMIM][TCM]



Pyrrolidinium-2 one
bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
[BHC][BTA]



1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate
([EMIM][OAc])



Το [OMIM][TCM] ανήκει στην οικογένεια των [RMIM][TCM] (όπου R υποδηλώνει την αλκυλική ομάδα του ιμιδαζολικού κατιόντος) IL, τα οποία εμφανίζουν εν γένει εξαιρετικά χαμηλό διατμητικό ιξώδες συγκριτικά με τα άλλα ιμιδαζολικά IL, λόγω τόσο της χαλαρής συνάθροισης των ιόντων τους, όσο και από την απουσία δεσμών υδρογόνου οι οποίοι συγκρατούν τα ιόντα των ιμιδαζολικών IL μεταξύ τους. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι θεμιτό σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων, καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί διάλυσης των αερίων στη μάζα τους [216][217]. Επιπλέον, τα [RMIM][TCM] IL χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα επιτρέποντας τη θερμική κατεργασία τους χωρίς τον κίνδυνο αλλοίωσης ή/και απώλειας της μάζας τους. Ως επί το πλείστον, το [OMIM][TCM] επιδεικνύει την υψηλότερη ροφητική ικανότητα, διαλυτότητα και διαπερατότητα CO₂ σε σχέση με τα άλλα IL της οικογένειας των [RMIM][TCM] (όπου R υποδηλώνει την αλκυλική ομάδα του ιμιδαζολικού κατιόντος) που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία [150][218]. Η υψηλότερη απόδοση διαχωρισμού CO₂ του [OMIM][TCM] οφείλεται στη χαμηλότερη πυκνότητα που εμφανίζει σε σχέση με τα άλλα [RMIM][TCM] IL, εξαιτίας της αύξησης του ελεύθερου όγκου του IL με αύξηση του αριθμού των ανθράκων της αλκυλικής αλυσίδας του ιμιδαζολικού κατιόντος [198].

Ακόμα, τα ιμιδαζολικά IL πλειοψηφούν και στην σύνθεση οργανικών, ανόργανων υλικών, καθώς και στην ανάπτυξη IG, εξαιτίας της διαμόρφωσης των ιόντων των ιμιδαζολικών IL, η οποία λειτουργεί ως δομικό μέσο ανάπτυξης των μικροδομών τους. Συγκεκριμένα, τα ιόντα των ιμιδαζολικών IL σχηματίζουν υπερμοριακά συσσωματώματα εξαιτίας του εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου, σε αντίθεση με τα μη ιμιδαζολικά IL που σχηματίζουν ιοντικά ζεύγη. Συγκεκριμένα, στην ανάπτυξη IG οξειδίων, τα ιμιδαζολικά IL θεωρούνται ως εντροπικοί παράγοντες αυθόρμητου σχηματισμού εκτεταμένων,

ομοιόμορφων δομών [190][219] (όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 2.3.1.2). Αν και για την ανάπτυξη ανόργανων IG οξειδίων έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως ιμιδαζολικά IL ανιόντων αλογόνου, στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή για την ανάπτυξη IG πυριτίας επιλέχθηκε το IL, [EMIM][Ac]. Το [EMIM][Ac] παρουσιάζει χαμηλότερη τοξικότητα και διαβρωτικότητα από τα ιμιδαζολικά IL ανιόντων αλογόνου, ενώ έχει αναφερθεί ότι με χρήση του συγκεκριμένου IL μπορούν να αναπτυχθούν IG πυριτίας με τη μορφή σταθερών μικροπορωδών μεμβρανών (δισκίων), με υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων [220].

Επιπλέον, με σκοπό την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών εμπλουτισμένων με ετεροάτομα αζώτου (n-doped), τα IL που επιλέχθηκαν αποτελούνται από αζωτούχα κατιόντα ή και ανιόντα (**Πίνακας 2**). Όπως έχει αποδειχθεί, με χρήση ιμιδαζολικών κατιόντων και κυανομεθανιδικών ή δισ-φθοροσουλφονυλαμιδικών ανιόντων μπορούν να αναπτυχθούν IL τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι εξανθράκωσης, δίνοντας ανθρακούχες νανοδομές πλούσιες σε ετεροάτομα αζώτου [124][221].

Εκτός των IL, άλλες χημικές ύλες (αναλυτικής καθαρότητας χωρίς την απαίτηση για περαιτέρω καθαρισμό τους) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- το τετραμεθοξυσιλάνιο ($\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4$, TMOS, $\geq 99\%$ w/w, Sigma-Aldrich) και το μεθυλ-τριμεθοξυσιλάνιο ($\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{O}_3$, MTMS, 95% w/w, Sigma-Aldrich) ως πρόδρομες πηγές πυριτίου και το υδροχλωρικό οξύ (ACS reagent $36.5\text{-}38\%$ (w/w) HCl basis (Sigma-Aldrich)) ως καταλύτης των αντιδράσεων υδρόλυσης για την ανάπτυξη των IG,
- η απόλυτη αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, ACS for analysis Reag. Ph. Eur. (Carlo Erba)) για τη διεργασία αφαίρεσης του IL με υπερκρίσιμο CO_2 με σκοπό την ανάπτυξη αερογέλης,
- η απόλυτη μεθανόλη (CH_4O , puriss p.a. ACS reagent (Aldrich)), για την ανάπτυξη των SILPs,
- η απόλυτη ισοπροπανόλη ($((\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, puriss p.a. ACS reagent (Sigma-Aldrich)) για τη διάλυση των IL με σκοπό τον χαρακτηρισμό τους,
- το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 30% (w/v) (Panreac)) για τον καθαρισμό των κεραμικών υποστρωμάτων (εκμαγείων) ανάπτυξης ανθρακούχων νανοδομών και μεμβρανών,
- υπερκάθαρο νερό $18\text{M}\Omega$ με τη βοήθεια συσκευής αντίστροφης ώσμωσης Barnstead EASYPure RoDi για την αποθήκευση των υποστρωμάτων και για πλύσεις των υλικών,

- το διφθοριούχο αμμώνιο ($\text{NH}_4\text{HF}_2 \geq 95 \%$ (w/w) (Sigma-Aldrich)) και το νιτρικό οξύ ($\text{HNO}_3 \text{ } 65 \%$ (w/w) (Carlo Erba)) για τη διεύρυνση των πόρων των υποστρωμάτων ανάπτυξης ανθρακούχων νανοδομών,
- το υδροφθορικό οξύ ($\text{HF } 40 \%$ (w/w) GR for analysis ISO (Merck)) για τη διαλυτοποίηση των υποστρωμάτων και την ανάκτηση των ανθρακούχων νανοδομών και
- η απόλυτη ακετόνη ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ puriss p.a. ACS reagent (Aldrich)) για πλύσεις των ανακτημένων ανθράκων μετά την αφαίρεση της κεραμικής μήτρας.

Τέλος, για τις μετρήσεις διαπερατότητας και εκλεκτικότητας των μεμβρανών, για την εξανθράκωση/ενεργοποίηση των δειγμάτων και για την αφαίρεση του IL από το ανεπτυγμένο IG χρησιμοποιήθηκαν αέρια υψηλής καθαρότητας από την L' AIR LIQUID: Ar (99,998 %), He (99,999 %), N_2 (99,999 %), CO_2 (99,998 %), SF_6 (>99,9 %), n- C_4H_{10} (n-βουτένιο) (99 %), C_3H_6 (προπένιο) (99,5 %), CO ($\geq 99,6 \%$), CH_4 (>99,5 %) και H_2 (99,999 %).

3.2 Τύποι πορωδών υποστρωμάτων προς κατεργασία

Για την ανάπτυξη των SILM χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα δύο εμπορικές, πολυστρωματικές μεμβράνες υπερδιήθησης α -/ γ - αργιλίας (Inopor[®] GmbH), στη μορφή μονοκάναλου μονόλιθου, εξωτερικής διαμέτρου 10 mm, εσωτερικής διαμέτρου 6.7 mm και μήκους 50 cm και 15 cm για κάθε μεμβράνη αντίστοιχα, με υαλωμένα άκρα μήκους 1.75 cm.

Η μεμβράνη με το μεγαλύτερο μήκος (SILM_1) αναπτύχθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της απόδοσης διαχωρισμού της πριν και μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας της και η άλλη (SILM_2) αναπτύχθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και συμπεριφοράς του περιορισμένου στους πόρους της διαχωριστικού υμενίου IL, μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας.

Το υμένιο διαχωρισμού των κεραμικών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο κέλυφος του μονόλιθου και αποτελείται από μεσοπορώδη γ -αργιλία, ονομαστικού μεγέθους πόρων 10 nm, ενώ είναι υποστηριγμένο από δύο ενδιάμεσα μακροπορώδη υποστηρικτικά υμένια α -αργιλίας ενδιάμεσου μεγέθους πόρων και ένα παχύ μακροπορώδες υπόστρωμα α -αργιλίας το οποίο εκτείνεται μέχρι τον αυλό του μονόλιθου. Επιπλέον, για την ανάπτυξη των SILPs χρησιμοποιήθηκε μη πορώδης γ -αργιλία στη μορφή κόνεος (Aluminiumoxid C, Degussa AG) με ειδική επιφάνεια $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου» και σύνθετων ανθρακούχων μεμβρανών/κεραμικού υποστρώματος, χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα ακινητοποίησης των ΙΙ δείγματα της εμπορικής, βοριοπυριτικής σύστασης, πορώδους υάλου τύπου Vycor[®]. Το Vycor[®] επιλέχθηκε ανάμεσα από άλλα κεραμικά πορώδη υποστρώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως μήτρες ανάπτυξης ανθρακούχων νανοδομών λόγω του χαμηλού του κόστους και λόγω των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών του, όπως: η χημική του αδράνεια, η υψηλή θερμική σταθερότητά του (μέχρι και πάνω από τους 900 °C), η αντοχή του σε θερμοκρασιακά σοκ, η ακαμψία του, η σκληρότητά του και η μηχανική αντοχή του. Κάποιες τιμές από τα φυσικά χαρακτηριστικά του Vycor[®] παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3** [222].

Τα δείγματα Vycor[®] επιλέχθηκαν στη μορφή μικρών κυλίνδρων πάχους 1 mm, ονομαστικής εξωτερικής διαμέτρου = 7 mm, ονομαστικού πάχους = 1 mm και μήκους 2-4 cm, ενώ για τη διασφάλιση της καθαρότητάς τους χρησιμοποιήθηκαν μετά από καθαρισμό, καθώς το Vycor[®] αποτελεί έναν εξαιρετικό προσροφητή οργανικών ουσιών και υγρασίας.

Πίνακας 3: Φυσικά χαρακτηριστικά της πορώδους υάλου Vycor[®].

Πυκνότητα	2,18 g/cm ³
Εσωτερική ειδική επιφάνεια	200 m ² /gram
Κατά μέσο όρο μέγεθος πόρων	40-200 Å ή 4-20 nm
Μέτρο ελαστικότητας Young	6,62 10 ¹⁰ ·Pa

Η διαδικασία και οι συνθήκες καθαρισμού των δειγμάτων Vycor[®] έγιναν με βάση τις οδηγίες της εταιρίας Corning[®]. Αρχικά τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min και ροή αέρα (250 ml/min). Έπειτα τα δείγματα παρέμειναν σε ισόθερμες συνθήκες στους 700 °C για 3 h και στη συνέχεια αφέθηκαν να ψυχθούν ως τη θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό ψύξης 10 °C/min και ροή αέρα (250 ml/min). Ακολούθησε περαιτέρω καθαρισμός με εμβάπτιση των δειγμάτων σε H₂O₂ 30 % (w/v) στους 95 °C για μισή ώρα και στη συνέχεια τα δείγματα ξεπλύθηκαν διεξοδικά με δισ-απιονισμένο νερό και αποθηκεύτηκαν εμβαπτισμένα σε δισ-απιονισμένο νερό μέχρι την χρησιμοποίησή τους.

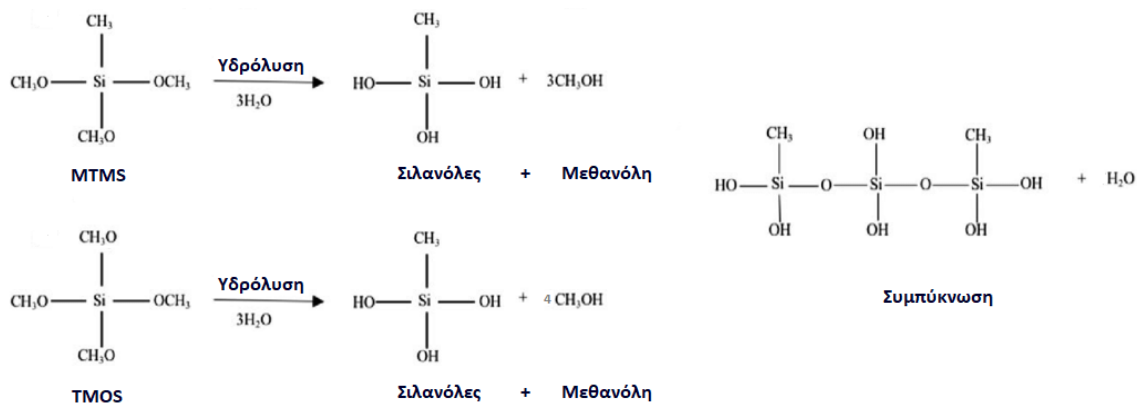
Επιπλέον, αναπτύχθηκαν και διευρυμένων πόρων δείγματα Vycor[®] μέσω ελεγχόμενης χημικής προσβολής των πόρων των υποστρωμάτων με τη μέθοδο «Charman and Elmer» [223]. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε την εμβάπτιση των δειγμάτων σε υδατικό διάλυμα διφθοριούχου αμμωνίου (NH₄HF₂) (10% σε νερό) για μία ώρα και στη συνέχεια την εμβάπτισή τους σε νιτρικό οξύ HNO₃ (1N) στους 95 °C για διάφορα χρονικά διαστήματα. Με τη δεύτερη εμβάπτιση των δειγμάτων στο νιτρικό οξύ προκαλούνταν επιτόπου (*insitu*) σχηματισμός υδροφθορικού οξέος (HF) στους πόρους του Vycor[®]. Τα χρονικά διαστήματα που επιλέχθηκαν για τη διεύρυνση των πόρων του Vycor[®] ήταν 2, 3, 5 και 7 h εμβάπτισης σε HNO₃ και τα ανεπτυγμένα υποστρώματα θα αναφέρονται από δω και στο εξής ως 2HF-Vycor[®], 3HF-Vycor[®], 5HF-Vycor[®] και 7HF-Vycor[®] αντίστοιχα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αρκετές πλύσεις με δια-απιονισμένο νερό και τα δείγματα αποθηκεύτηκαν εμβαπτισμένα σε δια-απιονισμένο νερό μέχρι τη χρήση τους.

3.3 Ανάπτυξη IG πυριτίας και της αντίστοιχης αερογέλης της

Η ανάπτυξη των IG πυριτίας επιτεύχθηκε μέσω της υδρολυτικής μεθόδου ενός βήματος, με μείξη δύο διαλυμάτων:

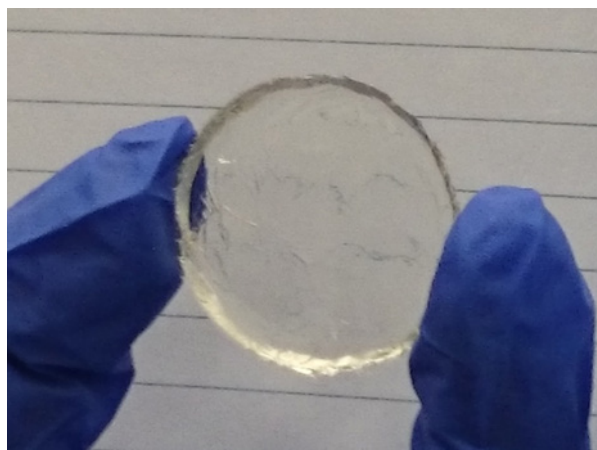
- (Διάλυμα 1): 2.6 ml TMOS και 1ml MTMS (με γραμμομοριακή αναλογία $n_{\text{MTMS}}/n_{\text{TMOS}} = 0.4$) και
- (Διάλυμα 2): 2.5 ml [EMIM][Ac] σε 7.2 ml υδροχλωρικό οξύ (1N)

Τα στάδια ανάπτυξης IG πυριτίας με την υδρολυτική μέθοδο περιλαμβάνουν τη δημιουργία του διαλύματος (sol), την ανάπτυξη γέλης (gel) και το στάδιο της γήρανσης. Για την ανάπτυξη διαλύματος (sol) τα διαλύματα 1 και 2 αναδεύτηκαν για μία ώρα με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Το τελικό διάλυμα (με γραμμομοριακή αναλογία $n_{\text{IL}}/n_{\text{Si}} = 0.6$ και υδρολυτική γραμμομοριακή αναλογία $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}} = 16$) εκχύθηκε σε εκμαγείο και αφέθηκε ώστε να επέλθει η μετατροπή του σε διάλυμα γέλης. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, στο τελικό διάλυμα επραγματοποιούνται αντιδράσεις υδρόλυσης των προδρόμων ουσιών πυριτίας TMOS και MTMS, σχηματίζοντας πυριτικές δομές (σιλανόλες (silanols)) με ταυτόχρονη έκλυση αλκοολών (**Σχήμα 9**(αριστερά)) και ακολουθούσαν οι αντιδράσεις εστεροποίησης/συμπύκνωσης με ταυτόχρονη έκλυση νερού και πυκτωματοποίηση πήξη του διαλύματος (**Σχήμα 9** (δεξιά)) [191].



Σχήμα 9: Αντιδράσεις υδρόλυσης των πυριτικών πρόδρομων ουσιών MTMS και TMOS (αριστερά) και εστεροποίησης/συμπύκνωσης των σιλανολών (δεξιά).

Οι ανεπτυγμένες γέλες στη συνέχεια αφέθηκαν σε κανονικές συνθήκες για 2 ημέρες για την περαιτέρω γήρανσή τους μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης. Η τελική μορφή των ανεπτυγμένων IG ήταν αυτή των διαφανών δισκίων άνευ ρωγμών ή άλλων σημαντικών μακροατελειών (**Σχήμα 10**), με διάμετρο 5 mm και πάχος 1 mm.



Σχήμα 10: Η μορφή των ανεπτυγμένων IG.

Η επιλογή της υδρολυτικής έναντι της μη υδρολυτικής μεθόδου βασίστηκε στη μικρότερη συρρίκνωση που επέρχεται στο πήκτωμα, λόγω χαμηλότερης έκλυσης πτητικών ενδιάμεσων προϊόντων κατά τη γήρανση, επομένως μειώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης ατελειών και ρωγμών στο ανεπτυγμένο IG [224].

Επιπλέον, αν και η υδρολυτική διεργασία ανάπτυξης IG μπορεί να επιτευχθεί απουσία καταλύτη, για την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας των αντιδράσεων πήκτωματοποίησης, στην συγκεκριμένη ερευνητική εργασία χρησιμοποιήθηκε το υδροχλωρικό οξύ ως καταλύτης. Το υδροχλωρικό οξύ αποτελεί τον συνηθέστερο

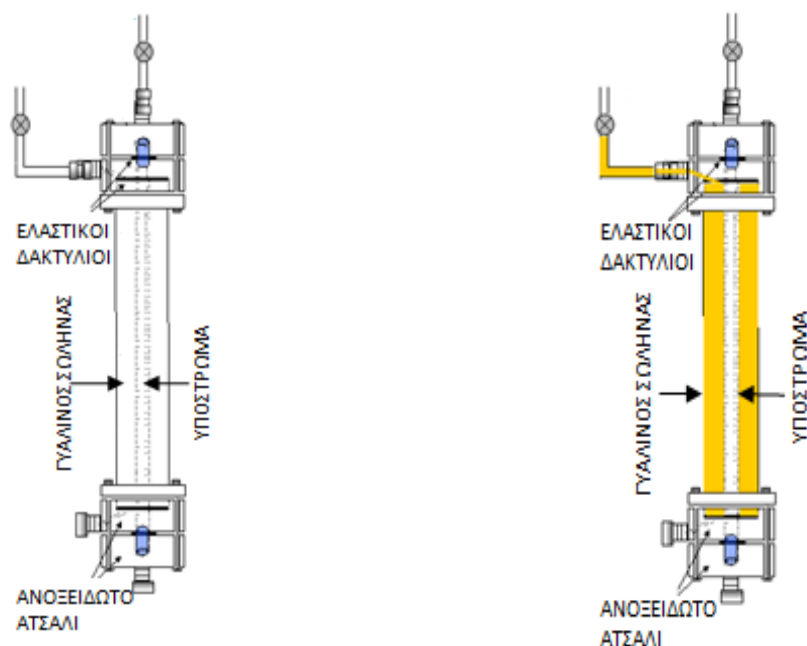
καταλύτη σε υδρολυτικές αντιδράσεις ανάπτυξης IG, ενώ έχει αναφερθεί πως η παρουσία τόσο υδροχλωρικού οξέος στο διάλυμα [224], όσο και η χρήση IL με ιόντα χλωρίου [225] αυξάνουν την καταλυτική ενεργότητα των αντιδράσεων ανάπτυξης IG.

Επίσης, αν και για την υδρολυτική πορεία ανάπτυξης IG πυριτίου απαιτείται ως πρόδρομη πηγή πυριτίου μια υδρόφιλη ένωση, όπως το τετραμεθοξυσιλάνιο (tetramethoxysilane, TMOS) ή το τετρααιθοξυσιλάνιο (tetramethyl orthosilicate, TEOS) ή και μειγμάτων αυτών, έχει αναφερθεί ότι με προσθήκη υδρόφοβων πηγών στο διάλυμα, όπως το μεθυλ-τριμεθοξυσιλάνιο (methyltrimethoxysilane, MTMS), αυξάνεται η σταθερότητα των ανεπτυγμένων IG παρουσία ύδατος στο χρόνο [191], ενώ επιπλέον αυξάνεται η ειδική επιφάνεια με ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους των πόρων, χωρίς τη μείωση του όγκου των πόρων των ανεπτυγμένων IG [226].

Για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IG, το IL αφαιρέθηκε από την πορώδη δομή ενός εκ των ανεπτυγμένων δισκίων με υπερκρίσιμο CO₂ (Cold Process, CP) με σκοπό την ανάπτυξη της αντίστοιχης αερογέλης (aerogels). Η μέθοδος αυτή αποτρέπει την ανάπτυξη τριχοειδών τάσεων ή διαλυτοποίησης της πυριτικής μήτρας, φαινόμενα τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν παράγοντες αλλοίωσης ή και κατάρρευσης της πορώδους δομής των υλικών [227]. Το πρώτο στάδιο της διεργασίας ανάπτυξης αερογέλης, αποτελούσε η εμφάνιση του IG σε αιθανόλη για 85 ημέρες, μέχρι την πλήρη αποβολή του IL από την πορώδη δομή του υλικού. Η αιθανόλη επιλέχθηκε ως διαλύτης λόγω τη πλήρους διαλυτότητάς της με το CO₂. Η διεργασία έλαβε χώρα σε 25 °C και πίεση 120 bar, με ρυθμό ροής CO₂ 1 ml/min για 8 h. Έπειτα, διατηρώντας σταθερή την πίεση και το ρυθμό ροής του CO₂, ακολούθησε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 50 °C και ισόθερμη παραμονή του δισκίου στη θερμοκρασία αυτή για 4 h. Το τελικό στάδιο της διεργασίας περιελάμβανε την αργή εκτόνωση του δείγματος και τη σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας έως τη θερμοκρασία δωματίου σε διάστημα 3 h. Η ανακτημένη αερογέλη είχε τη μορφή ημιδιάφανου, ψαθυρού δισκίου χωρίς την εμφάνιση ρωγμών.

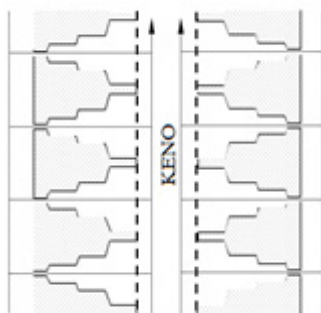
3.4 Ανάπτυξη υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού

Για την ανάπτυξη των SILM, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση των κεραμικών μεμβρανών α-/γ- αργιλίας με φυσικές μεθόδους εμποτισμού/διαβροχής του IL υπό κενό, σε ειδικά σχεδιασμένο κελί με φλάντζες από ανοξείδωτο ατσάλι και γυάλινο κέλυφος το οποίο σφράγιζε αεροστεγώς (Σχήμα 11).



Σχήμα 11: Σχηματική παράσταση του ειδικά σχεδιασμένου κελιού με το υποστρώμα στο εσωτερικό του (αριστερά) και η πλήρωση του κενού χώρου της εξωτερικής πλευράς της μεμβράνης με IL (δεξιά).

Μετά την τοποθέτηση κάθε μεμβράνης στη θέση υποδοχής της μέσα στο κελί ακολούθησε αναγέννησή της υπό κενό (10^{-3} mbar) στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και κατόπιν αφέθηκε να ψυχθεί έως τους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Έπειτα, μέσω ρυθμιστικής βαλβίδας εισήχθη στον κενό χώρο μεταξύ του κελύφους της μεμβράνης και του αυλού του κελιού, επαρκής ποσότητα IL ώστε να καλύψει εξολοκλήρου την εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε για 1 h, χρόνος ικανός ώστε το IL να διαβρέξει και να εισχωρήσει στο πορώδες δίκτυο της μεμβράνης με κινούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης που προκαλούνταν από την εφαρμογή κενού (10^{-3} mbar) στην εσωτερική πλευρά της (**Σχήμα 12**). Η διασφάλιση της πλήρους διαβροχής του πορώδους της μεμβράνης με IL έγκεινται στην υδροφιλικότητα της α -/ γ - αργιλίας, στο ότι αποφύγαμε την χρήση IL φθοριωμένου ανιόντος που είναι εξαιρετικά υδρόφοβο, αλλά και στο χαμηλό ιξώδες που επιδεικνύει το [OMIM][TCM] σε σχέση με άλλα μιδαζολικά IL [152].



Σχήμα 12: Απλοϊκή απεικόνιση της πορώδους δομής της UF μεμβράνης, με τους μικρότερους πόρους να βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά της και το κενό να εφαρμόζεται στην εσωτερική της πλευρά.

3.4.1 Θερμική κατεργασία των SILM

Η θερμική κατεργασία των SILM περιελάμβανε την τοποθέτηση κάθε μεμβράνης στο ειδικά σχεδιασμένο κελί (Σχήμα 11), το οποίο αποτελούσε και μέρος της πειραματικής διάταξης διαπερατότητας αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την αποτίμηση των ιδιοτήτων διαπεράσεως και εκλεκτικότητας της SILM_1. Στη συνέχεια επραγματοποιείτο έκπλυση κάθε μεμβράνης με N_2 με ρυθμό ροής $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ και θερμική κατεργασία της με ρυθμό θέρμανσης $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ έως τη θερμοκρασία των $180 \text{ }^\circ\text{C}$, με σταθερή ροή N_2 ($20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Μετά από ισόθερμη παραμονή κάθε μεμβράνης στη θερμοκρασία των $180 \text{ }^\circ\text{C}$, λάμβανε χώρα σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας ως τους $25 \text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό ψύξης $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$. Η διαδικασία θέρμανσης-ψύξης κάθε μεμβράνης επαναλήφθηκε τρεις συνεχόμενες φορές, ενώ σε κάθε στάδιο θέρμανσης η μεμβράνη παρέμενε σε ισόθερμες συνθήκες για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, στο πρώτο και δεύτερο στάδιο θέρμανσης η κάθε μεμβράνη παρέμενε στους $180 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h , ενώ στο τρίτο στάδιο για 24 h . Η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με θερμαντικό μανδύα ο οποίος περιέβαλε την εξωτερική πλευρά του κελύφους του κελιού, ενώ η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με τη βοήθεια PID (Proportional Integral Derivative) ρυθμιστή θερμοκρασίας μέσω θερμοστοιχείων τα οποία ήταν τοποθετημένα ανάμεσα από το θερμαντικό μανδύα και την εξωτερική πλευρά του κελιού.

3.4.2 Ανάπτυξη και θερμική κατεργασία της υποστηριγμένης φάσης Ιοντικού Υγρού

Η διαδικασία ανάπτυξης του SILPs περιελάμβανε την τοποθέτηση της μη πορώδους κόνεως γ-αργιλίας σε ειδικά σχεδιασμένο γυάλινο κελί που σφράγιζε αεροστεγώς (Σχήμα 13) και στη συνέχεια την αναγέννησή της της υπό κενό (10^{-2} mbar) έως τους $120 \text{ }^\circ\text{C}$ για 24 h . Η θέρμανση του συστήματος επιτεύχθηκε με τη βοήθεια θερμαντικής φωλιάς στην οποία

εισχωρούσε ολόκληρο το κάτω τμήμα του κελίου, ενώ η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με τη βοήθεια PID ρυθμιστή θερμοκρασίας μέσω θερμοστοιχείων τα οποία ήταν τοποθετημένα ανάμεσα από την θερμαντική φωλιά και το κέλυφος του κελίου. Μετά την πτώση της θερμοκρασίας στη θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκε στο κελί διάλυμα [OMIM][TCM] 10 v/v % σε μεθανόλη, υπό κενό και στη συνέχεια το μείγμα αναδεύτηκε στους 40 °C με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για αρκετές ώρες, έως την πλήρη διαλυτοποίηση της γ-αργιλίας στο διάλυμα. Κατόπιν, το μείγμα αφέθηκε να ξηραθεί λόγω εξάτμισης της μεθανόλης και στη συνέχεια το εναπομείναν ίζημα θερμάνθηκε στους 60 °C για 24 h.

Η αναλογία μαζών γ-αργιλίας και διαλύματος IL/μεθανόλης επιλέχθηκε ώστε στο ίζημα (το οποίο αποτελούσε το ανεπτυγμένο SILP) το κάθε σωματίδιο γ-αργιλίας να είναι πλήρως καλυμμένο με ένα υπέρλεπτο υμένιο IL πάχους 10 nm, όσο δηλαδή και το ονομαστικό μέγεθος των πόρων του διαχωριστικού υμενίου των UF μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη των SILM.

Στη συνέχεια, το ανεπτυγμένο SILP (το οποίο είχε τη μορφή λευκής κόνεως) διαιρέθηκε σε έξι δείγματα, πέντε από τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία σε σωληνωτό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (**Σχήμα 14**) με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/h, υπό ροή N₂ (20 cm³·min⁻¹). Όταν η θερμοκρασία έφτανε μια επιθυμητή τιμή τα δείγματα ψύχονταν σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας 10 °C/h και αφαιρούνταν από το φούρνο ένα δείγμα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε μέχρι αύξησης της θερμοκρασίας έως τους 180 °C, ενώ στη θερμοκρασία αυτή τα τρία τελευταία δείγματα παρέμειναν σε ισόθερμες συνθήκες για τα ίδια χρονικά διαστήματα ισόθερμης παραμονής κάθε κύκλου θερμικής κατεργασίας των SILM (**Πίνακας 4**).

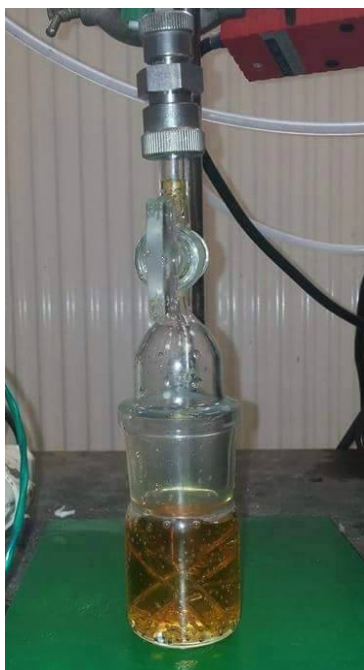
Πίνακας 4: Κωδικοποιημένη ονομασία των δειγμάτων του SILP και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες των κύκλων θερμικής κατεργασίας τους και των χρόνων ισόθερμης παραμονής τους στους 180 °C.

Κωδικοί δειγμάτων	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας πρώτου κύκλου θέρμανσης	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας δεύτερου κύκλου θέρμανσης	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας τρίτου κύκλου θέρμανσης	Χρόνος ισόθερμης παραμονής στην ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας
SILP_1	-	-	-	-
SILP_2	100°C	-	-	-
SILP_3	100°C	140°C	-	-
SILP_4	100°C	140°C	180°C	1 h
SILP_5	100°C	140°C	180°C	2 h
SILP_6	100°C	140°C	180°C	24 h

3.5 Ανάπτυξη ανθρακούχων πορωδών νανοδομών και μεμβρανών

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων πορωδών νανοδομών με τη μέθοδο του εμποτισμού της πορώδους δομής εκμαγείου/πυρόλυσης/διαλυτοποίησης, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση των δειγμάτων Vycor[®] και HF-Vycor[®] με τα IL του Πίνακα 2, ενώ για την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών έλαβε χώρα τροποποίηση δειγμάτων Vycor[®] με [BMIM][TCM], με σκοπό την ανθρακοποίησή τους.

Η τροποποίηση των υποστρωμάτων έλαβε χώρα με την τοποθέτησή τους μέσα σε ειδικά σχεδιασμένο κελί (Σχήμα 13) και την απαέρωσή τους υπό κενό (10^{-3} mbar) στους 140 °C για 24 h, για την αφαίρεση υγρασίας και τη διασφάλιση της ομοιογενούς φυσικής προσρόφησης των IL στην επιφάνεια των πόρων τους. Στη συνέχεια αυξάνοντας τη θερμοκρασία έως τους 160 °C και διατηρώντας τις συνθήκες υψηλού κενού (10^{-3} mbar), λάμβανε χώρα ενεργοποίηση της ελεύθερης επιφάνειας των δειγμάτων (δηλαδή της απομάκρυνσης του ροφημένου νερού θέσεων προσρόφησης (-OH) της επιφάνειας), με ισόθερμη παραμονή τους στη θερμοκρασία αυτή για 24 h.



Σχήμα 13: Ειδικά σχεδιασμένο κελί γυάλινου κέλφους το οποίο σφράγιζε αεροστεγώς, με τα δείγματα Vycor[®] πλήρως καλυμένα με IL στο εσωτερικό του.

Σκοπός της ενεργοποίησης ήταν η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων Vycor[®] και HF-Vycor[®], για την περαιτέρω τροποποίησή τους με IL. Η διαδικασία και οι συνθήκες ενεργοποίησης της επιφάνειας των δειγμάτων έγιναν με βάση τις οδηγίες της εταιρίας Corning[®]. Μετά την πτώση της θερμοκρασίας στη θερμοκρασία δωματίου, εισέρχονταν στο κελί κατάλληλη ποσότητα IL ώστε να καλύψει εξολοκλήρου τα

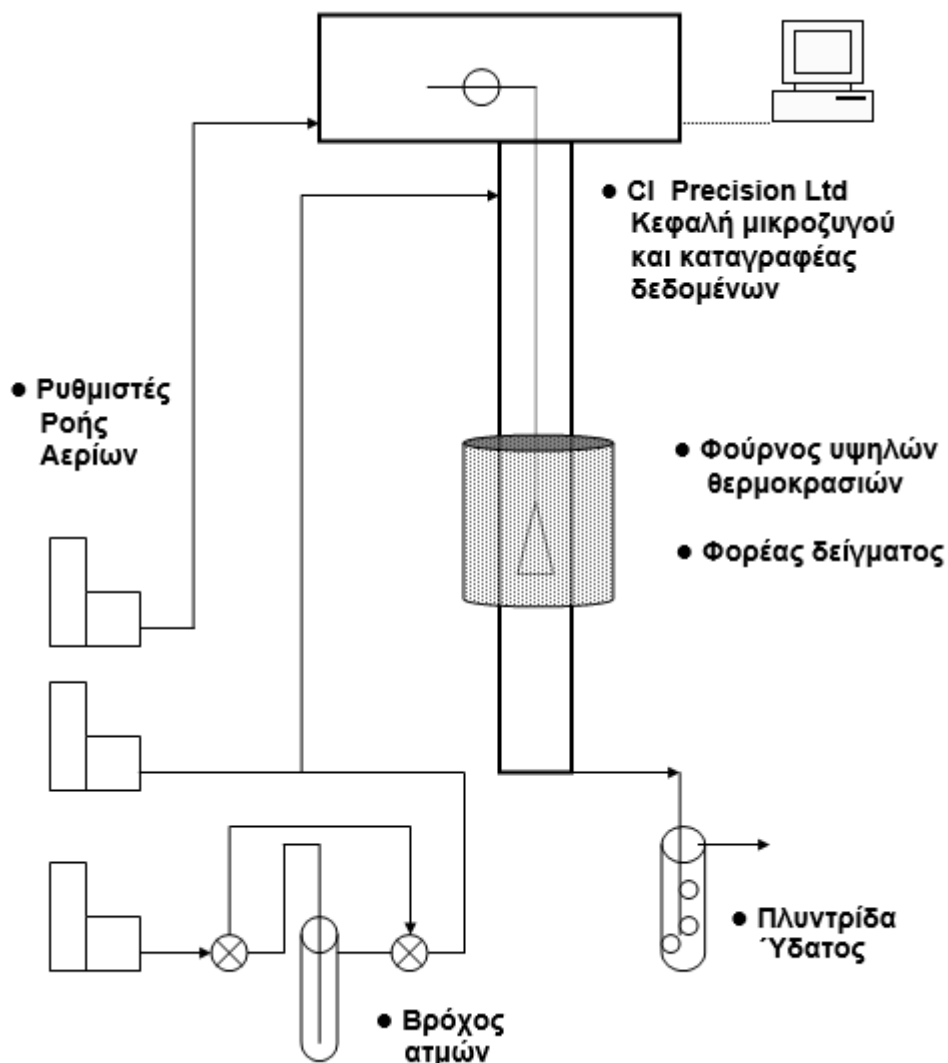
δείγματα. Η εισαγωγή των IL στο κελί επραγματοποιείται μέσω βαλβίδας, υπό κενό, με τρόπο που να μην επιτρέπεται η επαφή των δειγμάτων με την ατμόσφαιρα πριν την επαφή τους με το IL. Έπειτα, το κάθε σύστημα παρέμενε για διάφορα χρονικά διαστήματα (από 30 min έως μερικές μέρες για την ανάπτυξη ανθρακούχων πορωδών νανοδομών και 2 μέρες για την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών) υπό κενό (10^{-3} mbar), με σκοπό την πλήρωση των πόρων των υποστρωμάτων με IL.

Στη συνέχεια, τα εμποτισμένα δείγματα αφαιρούνταν από το κελί και μετά από προσεκτική αφαίρεση της περίσσειας IL από την επιφάνειά τους, τοποθετούνταν σε κεραμικό καψίδιο-δειγματοφορέα και μεταφέρονταν σε πυρίμαχο σωλήνα εντός σωληνωτού φούρνου υψηλών θερμοκρασιών για την ανθρακοποίησή τους. Ο φούρνος υψηλών θερμοκρασιών ήταν ελεγχόμενος με PID ρυθμιστή θερμοκρασίας και αποτελούσε μέρος του συστήματος που απεικονίζεται στο **Σχήμα 14**, το οποίο αποτελούνταν από τρεις ψηφιακούς ρυθμιστές ροής αερίων συνδεδεμένους με κεφαλή μικροζυγού MK2M5 της CI Precision Ltd και καταγραφέα δεδομένων. Μετά την τοποθέτηση των δειγμάτων στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου (μήκους 5 cm), ακολούθησε έκπλυση του συστήματος με αδρανές αέριο (Ar) με ροή 150 ml/min και αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/min ως τη θερμοκρασία εξανθράκωσης. Το κάθε δείγμα παρέμενε στη θερμοκρασία εξανθράκωσης για 2 h, υπό ροή Ar (150 ml/min) και στη συνέχεια ψύχονταν με ρυθμό 10 °C/min και ροή Ar (150 ml/min) ως τη θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα, για την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών, ως πρόδρομο IL εξανθράκωσης επιλέχθηκε το [BMIM][TCM] και ως θερμοκρασία εξανθράκωσης επιλέχθηκαν οι 800 °C, ενώ για όλες τις ανεπτυγμένες ανθρακούχες μεμβράνες εκτός από μία πραγματοποιήθηκε ένας επιπλέον κύκλος διεργασιών εμποτισμού/εξανθράκωσης. Ο δεύτερος εμποτισμός επραγματοποιείται με απλή διήθηση του [BMIM][TCM] υπό κενό, σε κελί παρόμοιας διάταξης όπως αυτό που απεικονίζεται στο **Σχήμα 11**.

Μετά την τοποθέτηση κάθε ανθρακούχου μεμβράνης στη θέση υποδοχής της μέσα στο κελί, ακολουθούσε η απαέρωσή της στους 120 °C υπό κενό (10^{-3} mbar) για 24 h για την αφαίρεση υγρασίας από την επιφάνεια των πόρων της. Στη συνέχεια, μετά την πτώση της θερμοκρασίας του συστήματος ως τη θερμοκρασία δωματίου, μέσω ρυθμιστικής βαλβίδας εισέρχονταν στον κενό χώρο μεταξύ του κελύφους της μεμβράνης και του αυλού του κελιού, επαρκής ποσότητα [BMIM][TCM] ώστε να καλύψει εξολοκλήρου την εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης. Έπειτα, το κάθε σύστημα αφήνονταν για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (0.5, 1, 1.5 και 3 min), ώστε να εισχωρήσει το IL στο πορώδες δίκτυο της ανθρακούχου μεμβράνης με κινούσα δύναμη την διαφορά πίεσης που προκαλούνταν από την εφαρμογή κενού (10^{-3} mbar) στην εσωτερική πλευρά της. Μετά την εξαγωγή κάθε μεμβράνης από το κελί και την αφαίρεση της περίσσειας IL από την επιφάνειά της, ακολουθούσε το δεύτερο στάδιο εξανθράκωσης των μεμβρανών με την ίδια διαδικασία και τις ίδιες συνθήκες πραγματοποίησης του πρώτου σταδίου εξανθράκωσης.

Για την ανάκτηση των ανθρακούχων νανοδομών από τα υποστρώματα Vycor[®] και HF-Vycor[®], τα δείγματα εμβαπτίστηκαν σε υδροφθορικό οξύ (HF) με σκοπό τη διαλυτοποίηση της κεραμικής μήτρας. Μετά από ανάδευση κάθε συστήματος για 3h περίπου, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση, εξουδετέρωση και αρκετές πλύσεις με διασπινισμένο νερό, μέχρι το κάθε μίγμα να χαρακτηρίζεται από $\text{PH} \geq 5$ και στη συνέχεια το κάθε στερεό ίζημα διαλύθηκε σε αιθανόλη και αφέθηκε μέχρι εξάτμισης του διαλύτη.

Οι ανθρακούχες πορώδεις νανοδομές με εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου ΙΙ αναπτύχθηκαν με τοποθέτηση των δειγμάτων σε ειδικούς κεραμικούς δειγματοφορείς και μετά την μεταφορά τους εντός του πυρίμαχου σωλήνα στο κέντρο της ισόθερμης ζώνης του φούρνου του **Σχήματος 14**, επραγματοποιείται η ανθρακοποίησή τους και η ενεργοποίηση του ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού.



Σχήμα 14: Σχηματική παράσταση του συστήματος κάθετου σωληνωτού φούρνου υψηλών θερμοκρασιών.

Αρχικά, λάμβανε χώρα έκπλυση κάθε δείγματος με αέριο N₂ (100 ml/min) και στη συνέχεια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/min έως τη θερμοκρασία εξανθράκωσης (800 °C) με ταυτόχρονη ροή N₂ (100 ml/min). Μετά από ισόθερμη παραμονή κάθε δείγματος στη θερμοκρασία εξανθράκωσης για διάφορα χρονικά διαστήματα υπό ροή N₂ (100 ml/min), ακολουθούσε ενεργοποίηση της εξανθρακωμένης μάζας υπό ροή CO₂ (100 ml/min) στους 800 °C. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν δύο ανθρακούχες νανοδομές εκ' των οποίων η μία αναπτύχθηκε μέσω δύο κύκλων διεργασιών εξανθράκωσης/ενεργοποίησης με συνολικό χρόνο ενεργοποίησης 4h, ενώ η άλλη αναπτύχθηκε μέσω ενός κύκλου και με χρονική διάρκεια ενεργοποίησης ίσης με 8h.

Η μάζα του κάθε δείγματος ως συνάρτηση του χρόνου σε κάθε ένα από τα στάδια ανάπτυξης των ανθρακούχων αυτών νανοδομών προσδιορίζονταν μέσω μικροζυγού και καταγράφονταν μέσω ειδικού λογισμικού σε καταγραφέα δεδομένων (**Σχήμα 14**). Ολοκληρώνοντας και το στάδιο της ενεργοποίησης, οι ανεπτυγμένες ανθρακούχες πορώδεις νανοδομές ψύχονταν έως τη θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας 10 °C/min υπό ροή N₂ (100 ml/min).

4 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι βασικές αρχές των μεθόδων και οι αρχές λειτουργίας και προδιαγραφές του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό τόσο των ΙL, όσο και των νανοδομών και μεμβρανών με εμπλοκή προδρόμων φάσεων ΙL που αναπτύχθηκαν στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία.

4.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού Ιοντικών Υγρών

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των φυσικών και θερμοφυσικών χαρακτηριστικών των ΙL στην ελεύθερη φάση τους, καθώς και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του [BMIM][TCM] μετά τον περιορισμό του σε περιβάλλοντα μεγέθους της τάξης των νανομέτρων.

4.1.1 Συσκευή αποτίμησης πυκνότητας και ιζώδους

Τα φυσικά χαρακτηριστικά, πυκνότητα και ιζώδες, των ΙL που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία αποτιμήθηκαν με το ιζωδόμετρο Anton Paar SVM 3000 (Stabinger), το οποίο έχει τη δυνατότητα υπολογισμού και των δύο αυτών μεγεθών ταυτόχρονα. Όλες οι μετρήσεις πυκνότητας και ιζώδους πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.

Το συγκεκριμένο ιζωδόμετρο περιέχει μετρητικές κυψέλες οι οποίες είναι αυστηρώς ελεγχόμενες και σε γνωστή θερμοκρασία μέσω ενός θερμοηλεκτρικού συστήματος θέρμανσης-ψύξης. Η αβεβαιότητα τιμών θερμοκρασίας στο εύρος θερμοκρασιών από 288.15 έως 378.15 K είναι ± 0.02 K. Οι μετρητικές κυψέλες αποτελούνται από ένα ζεύγος περιστρεφόμενων ομόκεντρων κυλίνδρων, οι οποίοι αποτελούν τη βάση του συστήματος μέτρησης της συσκευής, και έναν αιωρούμενο αυλό σχήματος U. Ο εξωτερικός κύλινδρος (χάλκινου περιβλήματος) κινείται από ένα κινητήρα με μια σταθερή και γνωστή περιστροφική ταχύτητα και ο εσωτερικός κύλινδρος, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από υλικό με πολύ χαμηλή πυκνότητα, συγκρατείται σε σταθερή θέση με τη βοήθεια ενός μαγνήτη που βρίσκεται στο κέντρο του και ενός δακτυλίου από μαλακό σίδηρο. Το δείγμα προς μέτρηση εισάγεται στο εσωτερικό του εξωτερικού κυλίνδρου, ο ρότορας του οποίου περιστρέφεται με την ίδια φορά περιστροφής με αυτή του εσωτερικού κυλίνδρου. Ο μόνιμος μαγνήτης εισάγει ένα ρεύμα δινών στο χάλκινο περίβλημα που επηρεάζει την περιστροφή του ρότορα επιβραδύνοντάς τον. Λίγο μετά την έναρξη της μέτρησης, ο ρότορας φτάνει σε σταθερή ταχύτητα ως αποτέλεσμα της εξισορρόπησης ανάμεσα στην ασκούμενη από τις εσωτερικές δυνάμεις ροπή και τη ροπή

του επιβραδυντικού ρεύματος δινών. Αυτή η περιστροφική ταχύτητα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα το οποίο μετράει τη συχνότητα του περιστρεφόμενου μαγνητικού πεδίου. Με αυτή τη διαδικασία καθορίζεται το δυναμικό ιξώδες του δείγματος, με αναλυτική ικανότητα μέτρησης του οργάνου στο εύρος τιμών μεταξύ 0.2 και 20.000 mPa·s και σχετικό σφάλμα της μέσης τιμής των τιμών του ιξώδους, $\pm 0.35 \%$.

Η μέτρηση της πυκνότητας επιτυγχάνεται μέσω ψηφιακού αναλυτή, ο οποίος χρησιμοποιεί τον αυλό U, στον οποίο εισάγεται και το δείγμα. Η πλήρωση των κυψελών και του αυλού αποτελεί ενιαία διαδικασία και για το λόγο αυτό οι μετρήσεις και των δύο αυτών μεγεθών μπορούν να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονα. Η αναλυτική ικανότητα του οργάνου κυμαίνεται στο εύρος τιμών πυκνοτήτων μεταξύ 0.65 και 3 g/cm³ και το απόλυτο σφάλμα της μέσης τιμής των τιμών της πυκνότητας είναι 0.0005 g/cm³.

4.1.2 Μικροζυγός αποτίμησης ικανότητας ρόφησης υδρατμών

Οι ισόθερμες προσρόφησης λήφθηκαν με την σταθμική μέθοδο, με χρήση ιδιοκατασκευασμένου [16] σταθμικού συστήματος μικροζυγού (CI Electronics, UK), ακρίβειας 0.1 μg . Η μάζα των εξαρτημάτων της συνδεσμολογίας του μικροζυγού (οι υποδοχείς ζύγισης του δείγματος και του αντίβαρου, τα άγκιστρα και οι αλυσίδες που συγκρατούν τους υποδοχείς), στους χώρους ζύγισης και αντίβαρου κυμαίνονταν μεταξύ 100-300 mg για κάθε ένα από αυτά και προσδιορίστηκε με ακρίβεια 0.1 %. Η επιλογή των υλικών του συστήματος ζύγισης έγινε με γνώμονα την πυκνότητά τους, ώστε να επιτευχθεί εξισορρόπηση στην άνωση την οποία δέχονται η πλευρά ζύγισης και η πλευρά του αντίβαρου για κάθε θερμοκρασία και σε κάθε επιλεγμένη πίεση ισορροπίας.

Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα αναγεννήθηκαν στους 80 °C υπό υψηλό κενό (10^{-5} mbar) και στη συνέχεια παρέμεναν σε σταθερή θερμοκρασία (± 0.05 °C). Η αύξηση της πίεσης στο χώρο του δείγματος επιτυγχανόταν μέσω ηλεκτρικά ενεργοποιούμενης βαλβίδας που συνδέονταν απευθείας με την φιάλη του αερίου. Το αναλογικό σήμα του ζυγού σε κάθε σημείο ισορροπίας μετατρέπονταν σε ψηφιακό μέσω ειδικού μετατροπέα και οι μετρήσεις καταγράφονταν σε προσωπικό υπολογιστή.

4.1.3 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Με σκοπό τη διερεύνηση της χημικής σταθερότητας και των πιθανών διαφοροποιήσεων στη δομή του ελεύθερου [OMIM][TCM] μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας, πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μετρήσεις υπεριώδους-ορατού (UV-vis) φάσματος ακτινοβολίας σε έξι δείγματα [OMIM][TCM], πέντε από τα οποία υπέστησαν την ίδια θερμική κατεργασία με αυτή που υποβλήθηκε και στα αντίστοιχα δείγματα του

SILP (**Πίνακας 4**). Στον **Πίνακα 5** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δείγματα ελεύθερου [OMIM][TCM] με την κωδικοποιημένη ονομασία τους, καθώς και οι συνθήκες θερμικής κατεργασίας τους. Στη συνέχεια, για την πραγματοποίηση των φασματοσκοπικών μετρήσεων UV-Vis έγινε διάλυση κάθε δείγματος ελεύθερου IL σε ισοπροπανόλη (0.6 v/v %) και έκχυση κάθε μίγματος σε ειδικό δειγματοφορέα του οργάνου μέτρησης. Ο ακριβής προσδιορισμός των χαρακτηριστικών των δειγμάτων IL μπορεί να διασφαλιστεί λόγω της ιδιότητας ανάπτυξης διφασικών μιγμάτων των IL με τις αλκοόλες [228]. Επομένως, με τη χρήση ισοπροπανόλης αποφεύγεται ο κίνδυνος αλλοίωσης, λόγω διάλυσης των δειγμάτων. Η απόλυτη ισοπροπανόλη χρησιμοποιήθηκε και ως ουσία αναφοράς για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας UV-Vis.

Η φασματοσκοπία UV-Vis είναι μια διαδεδομένη τεχνική η οποία ανιχνεύει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των μορίων καθώς απορροφούν υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία. Η απορρόφηση UV-Vis οφείλεται στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή κατάσταση σε μια μεγαλύτερη με την απορρόφηση ενός φωτονίου ενέργειας ίσης με την ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων και είναι ευαίσθητη στη συνδιάταξη και γεωμετρία των ατόμων. Στη συγκεκριμένη εργασία οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο Hitachi U-3010 UV-Visible, το οποίο διαθέτει επιπρόσθετες ενσωματωμένες συσκευές, οι οποίες επέτρεπαν την αυτοματοποιημένη ανάλυση και παρακολούθηση των φασμάτων UV-vis, με εύρος μήκους κύματος από 190 nm έως και 900 nm. Οι λάμπες του συγκεκριμένου φάσματος είναι Βολφραμίου-Δευτερίου.

Πίνακας 5: Κωδικοποιημένη ονομασία των ανεπτυγμένων δειγμάτων ελεύθερου [OMIM][TCM], με σκοπό τη φασματοσκοπική μελέτη τους με υπεριώδη-ορατή (UV-vis) ακτινοβολία και οι αντίστοιχες συνθήκες θερμικής κατεργασίας τους.

Κωδικοί δειγμάτων	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας πρώτου κύκλου θέρμανσης	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας δεύτερου κύκλου θέρμανσης	Ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας τρίτου κύκλου θέρμανσης	Χρόνος ισόθερμης παραμονής στην ανώτατη θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας
IL_1	-	-	-	-
IL_2	100°C	-	-	-
IL_3	100°C	140°C	-	-
IL_4	100°C	140°C	180°C	1 h
IL_5	100°C	140°C	180°C	2 h
IL_6	100°C	140°C	180°C	24 h

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην ανάκλαση δέσμης UV-Vis πάνω σε μια κατοπτρική επιφάνεια, η οποία στη συνέχεια διέρχεται από μια λεπτή σχισμή με διαστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Ακολουθεί η πρόσπτωση της δέσμης σε ένα φράγμα περίθλασης, στο οποίο πραγματοποιείται ο διασκεδασμός του φωτός προς όλες τις κατευθύνσεις. Το φράγμα αυτό, έχει τη δυνατότητα περιστροφής και ρύθμισης του προσανατολισμού του για την εξασφάλιση μονοχρωματικής δέσμης, ενώ στην πορεία της φωτεινής δέσμης μεσολαβεί ένα φίλτρο αφαίρεσης των υψηλότερων όρων περίθλασης. Η μονοχρωματική δέσμη στη συνέχεια διέρχεται από μία δεύτερη σχισμή και ανακλάται σε ένα δεύτερο κάτοπτρο, όπου και διαχωρίζεται σε δύο συνιστώσες ίσης έντασης μετά τη διέλευσή της από μία ημικατοπτρική επιφάνεια. Η μία δέσμη διέρχεται από την κυψελίδα, όπου είναι τοποθετημένο το δείγμα σε μορφή διαλύματος και η άλλη συνιστώσα αποτελεί τη δέσμη αναφοράς, η οποία περνά από μια κυψελίδα που περιέχει μόνο το διαλύτη. Μετά τη λήψη των δεδομένων (τις τιμές των εντάσεων των δύο αυτών δεσμών, I_0 και I), μπορούν να υπολογισθούν τα μεγέθη της ποσοστιαίας διαπερατότητας T και της απορροφητικότητας A που προκύπτουν από το νόμο Lambert-Beer:

$$T = 10^{-A}$$

Εξίσωση 30

4.1.4 Συσκευές θερμικής ανάλυσης

Η θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA) ενός δείγματος συνίσταται στην παρακολούθηση των μεταβολών της κατάστασής του και των μεταβολών που αυτές επιφέρουν σε χαρακτηριστικές ιδιότητες του δείγματος συναρτήσει της ανόδου της θερμοκρασίας.

Μια τυπική διάταξη συσκευής θερμικής ανάλυσης περιλαμβάνει τον φούρνο εισαγωγής του δείγματος με σκοπό την προγραμματισμένη θερμική κατεργασία του, η ατμόσφαιρα του οποίου ελέγχεται με κατάλληλη διάταξη (όπως σταθερή παροχή φέροντος αερίου), ενώ ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο δείγμα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας του (όπως η μεταβολή μάζας, όγκου, θερμοκρασίας, ενθαλπίας, μαγνητικής επιδεκτικότητας, ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μηχανικών ιδιοτήτων, κρυσταλλικής δομής, φάσματος ανακλάσεως, κ.α.). Η μετρούμενη ιδιότητα στη συνέχεια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, ενισχύεται και τροφοδοτεί το υπολογιστικό σύστημα δεδομένων, παράλληλα με τη μετρούμενη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (θερμογραφήματα) καταγράφονται με τη βοήθεια καταγραφικού, και εξαρτώνται τόσο από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος (προγραμματισμός θέρμανσης, περιβάλλον δείγματος, πίεση, κ.α.), όσο και από τη μορφή του δείγματος (μάζα, γεωμετρικό σχήμα, δομή, κ.α.).

Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών, μεταξύ των οποίων η θερμοσταθμική/παραγοντική θερμοσταθμική (Thermogravimetry/Derivative Thermogravimetry, TG/DTG) ανάλυση, η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία. Η TG/DTG τεχνική προσδιορίζει τη μεταβολή του βάρους (TG) ή την ταχύτητα μεταβολής του βάρους (DTG) του δείγματος, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η αρχή λειτουργίας των τεχνικών DTA και DSC βασίζεται στον προσδιορισμό της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα κατά τη θέρμανση ή ψύξη του σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Η διαφορά των τεχνικών DTA και DSC έγκεινται στα μεγέθη που προσδιορίζουν τη διαφορική ροή θερμότητας που απαιτείται κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο δείγμα, ώστε αυτό να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία του. Συγκεκριμένα, η τεχνική DTA μετρά τη διαφορά θερμοκρασίας, ενώ η τεχνική DSC τη διαφορά ενθαλπίας μεταξύ του δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς.

Οι μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA πραγματοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των ελεύθερων IL, μέσω του οργάνου TGA 4000, PerkinElmer, με ακρίβεια ζυγού, ευαισθησία ζύγισης και αβεβαιότητα θερμοκρασίας, $\pm 0.01\%$, $1\ \mu\text{g}$ και $\pm 1\ ^\circ\text{C}$ αντίστοιχα. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του οργάνου κυμαίνεται από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους $1000\ ^\circ\text{C}$, με δυνατότητα αύξησης της θερμοκρασίας από 0.1 έως $200\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Τα δείγματα της παρούσας εργασίας είχαν μάζα $\sim 14\ \text{mg}$ το καθένα και μετά την τοποθέτησή τους σε ειδικό κεραμικό δειγματοφορέα του οργάνου θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία δωματίου έως τη θερμοκρασία των $600\ ^\circ\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ υπό ροή N_2 ($20\ \text{cm}^3/\text{min}$) και πίεση $0.2\ \text{MPa}$, ενώ ταυτόχρονα καταγράφονταν η μεταβολή της μάζας τους.

Για τη διερεύνηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των ανεπτυγμένων SILM πραγματοποιήθηκαν θερμοσταθμικές μετρήσεις TG/DTA στα δείγματα του ελεύθερου [OMIM][TCM], του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2 (μετά την τροποποίησή της με IL) και του μη θερμικά κατεργασμένου SILP. Οι μετρήσεις TG/DTA έλαβαν χώρα στη συσκευή Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA analyser. Μετά την τοποθέτηση κάθε δείγματος στον ειδικό δειγματοφορέα, θερμάνθηκαν με ρυθμό $3\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, υπό ροή του αδρανούς αερίου, Ar και ως υλικό αναφοράς για τις μετρήσεις DTA χρησιμοποιήθηκε μη πορώδης γ-αργιλία σε μορφή κόνεος (Aluminiumoxid C, Degussa AG) (η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των SILPs).

Επιπλέον, τα δείγματα του ελεύθερου [OMIM][TCM], του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2 (μετά την τροποποίησή της με IL) και του μη θερμικά κατεργασμένου SILP εξετάστηκαν και με την τεχνική DSC. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η συσκευή

«TA Instruments 2920 MDSC», η οποία παρέχει τη δυνατότητα θέρμανσης των δειγμάτων με πιο αργούς ρυθμούς μέσω της μεθόδου MDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry), που επιτρέπει και την ανάλυση του συνολικού θερμογραφήματος σε ένα θερμογράφημα αντιστρεπτών και σε ένα μη αντιστρεπτών μεταβολών και ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η μη πορώδης γ-αργιλία σε μορφή κόνεος (Aluminiumoxid C, Degussa AG). Η διαδικασία των μετρήσεων DSC περιλάμβανε την απότομη ψύξη των δειγμάτων έως τους $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου με υγρό N_2 και στη συνέχεια την θέρμανσή τους με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έως τους $430\text{ }^{\circ}\text{C}$, για τα στερεά δείγματα και για το ελεύθερο IL αντίστοιχα, ενώ με τη μέθοδο MDSC η θερμοκρασία των δειγμάτων από τους 0 έως τους $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ανώτατη θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου) αυξάνονταν με ρυθμό $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού των ανεπτυγμένων νανοδομών

Με σκοπό τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών των ανεπτυγμένων νανοδομών και μεμβρανών και της επιφανειακής χημείας και των καταλυτικών ιδιοτήτων των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές, οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

4.2.1 Στοιχειακή ανάλυση

Η περιεκτικότητα των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών σε N προσδιορίστηκε στον στοιχειακό αναλυτή Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer, μέσω της μεθόδου καύσης του δείγματος προς τη μετατροπή του στα αέρια: CO_2 , H_2O , N_2 . Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στη χρήση δύο διαφορετικών καταλυτών, ενός οξειδωτικού και ενός αναγωγικού, τοποθετημένων σε δύο σωληνωτούς φούρνους διαφορετικής θερμοκρασίας. Η καύση του δείγματος πραγματοποιείται στη θερμοκρασία των $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου, παρουσία οξυγόνου και στη συνέχεια τα αέρια της καύσης οδηγούνται μέσω φέροντος αερίου (συνήθως ήλιο) στον οξειδωτικό καταλύτη για την πλήρη οξείδωσή τους και την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών όπως το θείο, τα αλογόνα και τον φώσφορο. Κατόπιν, το ρεύμα φέροντος αερίου μεταφέρει τα αέρια στον αναγωγικό καταλύτη όπου τα οξείδια το αζώτου μετατρέπονται σε στοιχειακό άζωτο. Το τελικό αέριο ρεύμα, το οποίο αποτελείται από CO_2 , H_2O και N_2 , μεταφέρεται μέσω παγίδας υγρασίας σε χρωματογραφική στήλη, όπου τα αέρια διαχωρίζονται και αναλύονται ποσοτικά στα τρία στοιχεία ενδιαφέροντος C, N, H, με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας. Η ανάλυση του H_2O προκύπτει από τη διαφορά σήματος του ανιχνευτή πριν και μετά την παγίδα.

Στη συγκεκριμένη εργασία, οι αναλυτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις πρότυπες οξειδωτικές συνθήκες του οργάνου (1cc O₂ σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης) αλλά και σε έντονες συνθήκες καύσης (4cc O₂ σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης), οι οποίες θεωρούνται καταλληλότερες για καύση ανθράκων και γραφιτικών υλικών. Η μάζα των δειγμάτων ήταν 2-4 mg, η οποία υπολογίστηκε με ακρίβεια 0,001 mg.

4.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με την οποία σαρώνει την επιφάνεια ενός δείγματος και παράγει εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια, έχοντας διακριτική ικανότητα της τάξης των μερικών nm. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από μεταλλικό νήμα, και ένα σύστημα ανόδου–καθόδου όπου εφαρμόζεται υψηλή τάση για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η δέσμη των ηλεκτρονίων αφού εστιαστεί από σύστημα συγκεντρωτικών φακών βομβαρδίζει το δείγμα. Κατά τον βομβαρδισμό αυτό παράγονται δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες-X. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια σχετίζονται με την τοπογραφία του δείγματος, ενώ τα ηλεκτρόνια Auger ή η παραγόμενη ακτινοβολία X μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την υφή και τη σύστασή του. Η συλλογή των ηλεκτρονίων γίνεται από ανιχνευτή, ο οποίος είναι τοποθετημένος κοντά στο δείγμα. Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενισχύεται από κατάλληλο σύστημα και διαβιβάζεται στην είσοδο καθοδικού σωλήνα. Το όλο σύστημα βρίσκεται υπό υψηλό κενό ώστε να επιτρέπεται η παραγωγή και κίνηση των ηλεκτρονίων. Για την ανάλυση της μικροδομής ενός δείγματος με χρήση SEM, το δείγμα θα πρέπει να υποστεί κατάλληλη προετοιμασία ώστε να διατηρείται ανέπαφο στις συνθήκες υψηλού κενού και το βομβαρδισμό ηλεκτρονίων, καθώς και να είναι αγώγιμο.

Στην παρούσα εργασία για τη μελέτη της μορφολογίας των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 7401F Field Emission Scanning Electron Microscope εξοπλισμένο με λειτουργία ήπιας δέσμης (Gentle Beam). Η τεχνολογία ήπιας δέσμης μπορεί να μειώσει τη φόρτιση και να βελτιώσει την διακριτική ικανότητα, τον λόγο σήματος προς θόρυβο καθώς και τη φωτεινότητα της δέσμης, ιδιαίτερα σε χαμηλές τάσεις δέσμης (έως και 0,1 kV).

4.2.3 Ισόθερμες ρόφησης υγρού αζώτου (77 K)

Για τη διερεύνηση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IG, του Vycor[®], των HF-Vycor[®], των σύνθετων δειγμάτων άνθρακα/Vycor[®] και άνθρακα/HF-Vycor[®] και των αντίστοιχων εκμαγμάτων, δηλαδή των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών μετά τη διαλυτοποίηση του υποστρώματος, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις ισόθερμων ρόφησης υγρού αζώτου στους 77 K.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome, τύπου Autosorb-1, με αναβάθμιση K_r. Η διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη. Απαιτείται μόνο η τοποθέτηση των δειγμάτων σε γυάλινους σωλήνες, εξωτερικής διαμέτρου 6 mm, κλειστούς από τη μία πλευρά, ώστε να οδηγηθούν στο σταθμό απαερίωσης. Οι θερμοκρασίες απαερίωσης ήταν 160 °C για τα δείγματα Vycor[®] και HF-Vycor[®], 250 °C για τα σύνθετα δείγματα άνθρακα/Vycor[®] και των αντίστοιχων ανθρακούχων νανοδομών τους και 50 και 80 °C για την αερογέλη. Στη συνέχεια κάθε δείγμα μεταφέρθηκε στο σταθμό μέτρησης όπου θερμοστατήθηκε υπό υψηλό κενό (10^{-5} mbar) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ή υψηλότερη. Μετά την επίτευξη θερμικής ισορροπίας, κατάλληλη ποσότητα αερίου αζώτου εισάγεται αρχικά στο κεντρικό τμήμα της συσκευής, που έχει ογκομετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια και από εκεί με τμηματική εκτόνωση στο χώρο του δείγματος, ώστε να αποκατασταθεί η τελική επιθυμητή πίεση ισορροπίας, σε κάθε σημείο μέτρησης. Η πίεση της αέριας φάσης στο χώρο του δείγματος μέχρι την αποκατάσταση ισορροπίας ρόφησης, μετρείται μέχρι τελικής σταθεροποίησής της. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται κυκλικά μέχρι να αποκατασταθούν τα κριτήρια ισορροπίας και επιλεγμένης πίεσης, ενώ σε κάθε κύκλο υπολογίζονται με ακρίβεια τα γραμμομόρια αζώτου που υπήρχαν στην αέρια φάση πριν και μετά το άνοιγμα της βαλβίδας του δείγματος και η διαφορά τους δίνει την ποσότητα αζώτου που έχει δεσμευτεί από το δείγμα. Η απαιτούμενη μάζα δείγματος για την πραγματοποίηση ακριβούς ανάλυσης, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια (m^2/g) και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου ($> 10 m^2$), ενώ ο ορισμός των πειραματικών σημείων γίνεται με επιλογή κατάλληλης μεθόδου από το πρόγραμμα λειτουργίας του οργάνου. Οι κατανομές μεγέθους πόρων (pore size distributions, PSDs) του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων, διεξήχθησαν με την ανάλυση:

- NDFT (Nonlocal Density Functional Theory) για κυλινδρικούς πόρους πυριτίας στην περίπτωση των δειγμάτων Vycor[®], HF-Vycor[®] και των σύνθετων ανθρακούχων δειγμάτων/Vycor[®],

- QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) για σχισμοειδείς/κυλινδρικούς πόρους άνθρακα στην περίπτωση των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα υποστρώματα Vycor[®] και HF-Vycor[®] και
- BJH για την ανεπτυγμένη αερογέλη, μετά από αφαίρεση του IL από την πορώδη δομή του IG.

Η μέθοδος QSDFT χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του κλάδου προσρόφησης των ισοθέρμων, θεωρώντας τους μικροπόρους (στην περιοχή εύρους πόρων από 0.375 έως 2 nm) ως σχισμοειδείς και τους μεσοπόρους (στην περιοχή εύρους πόρων από 2.12 έως 50.2 nm) ως κυλινδρικούς.[229].

4.2.4 Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δακτυλίου-δίσκου

Η βολταμετρία είναι μία ποτενσιοδυναμική τεχνική και αποτελεί διαγνωστική μέθοδο των μηχανισμών που διέπουν τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όπως την αντιστρεπτότητα των αντιδράσεων, τα στάδια ολοκλήρωσης των αντιδράσεων, την παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων, φαινόμενα κατάλυσης/παρεμπόδισης, κ.α. Η βολταμετρία περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές όπως, την κυκλική βολταμετρία, την βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disk Electrode, RDE), η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρον για τη μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής οξυγόνου και την βολταμετρία περιστρεφόμενου δακτυλίου-δίσκου (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE).

Μια τυπική διάταξη για τη διεξαγωγή πειραμάτων βολταμετρίας περιλαμβάνει ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, αποτελούμενο από τρία ηλεκτρόδια βυθισμένα σε ένα διάλυμα που περιέχει την προσδιοριζόμενη ουσία και περίσσεια ενός αδρανούς ηλεκτρολύτη, ο οποίος καλείται φέρων ηλεκτρολύτης (supporting electrolyte). Στο ένα ηλεκτρόδιο πραγματοποιούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και το δυναμικό του μεταβάλλεται με το χρόνο (ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE)). Το δεύτερο ηλεκτρόδιο (βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode, CE)) άγει ηλεκτρισμό από την πηγή σήματος μέσω του διαλύματος προς το ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ το τρίτο ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE)) χρησιμοποιείται για να διατηρεί την γραμμικότητα της μεταβολής του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας σταθερή με το χρόνο και χαρακτηρίζεται από σταθερή τάση ανεξάρτητα από τη σύσταση του διαλύματος. Με χρήση RDE επιτρέπεται η μελέτη των αντιδράσεων σε ελεγχόμενα μεταβλητές ταχύτητες μεταφοράς μάζας (καθώς η περιστροφή του δίσκου ενεργεί ως αντλία που ωθεί το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου), ενώ με ενσωμάτωση ενός επιπλέον δακτυλίου (RRDEs) διευρύνονται τα όρια χρήσης του RDE, παρέχοντας τη δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης διαφορετικών μεγεθών, με απλή διαφοροποίηση των παραμέτρων

των ηλεκτροδίων δακτυλίου και δίσκου, όπως το εμβαδό της επιφάνειάς τους, την απόσταση μεταξύ τους, τον αριθμό των περιστροφών ανά λεπτό και το υλικό παρασκευής τους. Η πηγή του σήματος είναι μια γεννήτρια δυναμικού, από την οποία το σήμα εξόδου εισάγεται στο κύκλωμα σε έναν ποτενσιοστάτη. Ο ποτενσιοστάτης αποτελείται από ένα κύκλωμα ελέγχου, το οποίο ρυθμίζει το ρεύμα έτσι ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς να είναι ίση με το δυναμικό εξόδου από τη γεννήτρια. Το ρεύμα που προκύπτει μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού, η οποία είναι ανάλογη της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς και καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου [230].

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έγινε μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης που παρουσίαζαν τα ανθρακούχα εκμάγματα (ανακτημένα από HF-Vycor) σε αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου που είναι μια βασική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε κυψελίδες καυσίμου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας με RRDE ηλεκτρόδιο εργασίας, Pine Instrument Co. Το συγκεκριμένο RRDE περιλαμβάνει ένα δίσκο από υαλώδη άνθρακα (glassy carbon, GC), διαμέτρου 5 mm και επιφάνειας $A = 0.196 \text{ cm}^2$ και έναν δακτύλιο λευκοχρύσου (Pt) επιφάνειας $A = 0.11 \text{ cm}^2$. Τα RRDE ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν κατάλληλα με τα ανθρακούχα υλικά και μετρήθηκαν με χρήση βοηθητικού ηλεκτροδίου σύρματος λευκοχρύσου (Pt) και ηλεκτροδίου αναφοράς Ag/AgCl το οποίο είναι εμβατισμένο σε διάλυμα KCl (Ag/AgCl/KCl sat.). Για όλες τις μετρήσεις, η ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας ρυθμιζόταν με τον ρυθμιστή ταχύτητας περιστροφών (Modulated speed rotator, MSR) Pine Instrument Co. στα 800 rpm, ενώ το ηλεκτροχημικό στοιχείο παρέμενε βυθισμένο σε διάλυμα KOH (0.1 M) κορεσμένο σε αέριο O_2 εντός γυάλινου δοχείου και συνδέονταν με ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη, Autolab. Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε και ένα ηλεκτρόδιο δίσκου λευκοχρύσου (Pt) (Methrom) διαμέτρου 3 mm και η κάθε μέτρηση επαναλήφθηκε τουλάχιστον τέσσερις φορές. Ο ρυθμός αύξησης της τάσης ήταν για όλες τις μετρήσεις 5 mV/s στο εύρος τάσεων από -1.1 έως +0.2 V (συνθήκες μη ισορροπίας) ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl/KCl.

Με βάση τα αποτελέσματα τάσης-πυκνότητας ρεύματος (τάσης-ένταση ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας) των αναγωγικών αντιδράσεων στον δίσκο του ηλεκτροδίου προσδιορίστηκε ο ρυθμός των αντιδράσεων αναγωγής, ενώ με βάση τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τον δακτύλιο του RRDE ανιχνεύθηκε η ποσότητα των παραγόμενων υδροξυλίων του υδρογόνου (% H_2O_2). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανταλλαγής υπολογίστηκε από την εξίσωση Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{cc}} + \frac{1}{nK_f\sqrt{f}}$$

Εξίσωση 31

Όπου: $K_f = 0.2FC_oD_o^{2/3}\nu^{-1/6}$, σταθερά η οποία ισούται με 0.03538

j , η πυκνότητα ρεύματος,

j_{cc} , η κινητική πυκνότητα ρεύματος,

n , ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων,

F , η σταθερά Faraday,

D_o , ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου (1.9510^{-5} cm²/s),

f , ο ρυθμός περιστροφής του ηλεκτροδίου (rpm),

ν , το κινηματικό ιξώδες του διαλύματος (0.008977 cm²/s) και

C_o , η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα ($1.15 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³)

Το μέσο πλήθος των ηλεκτρονίων ανταλλαγής (n) στις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου υπολογίστηκαν από την κλίση της καμπύλης του διαγράμματος j^{-1} ως προς $f^{-1/2}$ για κάθε εφαρμοζόμενη τάση στο εύρος των εφαρμοζόμενων τάσεων από -0.65 έως -0.95 V.

4.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού προσροφητικής και διαχωριστικής ικανότητας των ανεπτυγμένων υλικών

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται οι συσκευές χαρακτηρισμού της προσροφητικής ικανότητας αερίων των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών και της διαχωριστικής ικανότητας μιγμάτων αερίων των ανεπτυγμένων μεμβρανών.

4.3.1 Σταθμικό σύστημα μετρήσεων ρόφησης αερίων σε υψηλές πιέσεις

Οι ανεπτυγμένες ανθρακούχες νανοδομές χαρακτηρίστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα στα αέρια m-C₈H₁₀ και CO₂ μέσω του σταθμικού συστήματος μετρήσεων ρόφησης αερίων IsoSORP STATIC 3Xv-MP (Rubotherm, Germany), το οποίο έχει τη δυνατότητα διεξαγωγής ισόθερμων προσρόφησης αερίων ή ατμών σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Η μάζα των δειγμάτων και των αερίων ή ατμών που εισέρχονταν κάθε φορά στο σύστημα (ένα αέριο ή ατμός κάθε φορά) μετρούνται με τη βοήθεια του ζυγού μαγνητικής σύζευξης MSB (Magnetic Suspension Balance).

Το κάθε δείγμα αρχικά απαερώνονταν στους 150 °C για 3h υπό κενό, με σκοπό την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού και πτητικών ουσιών από την επιφάνεια των πόρων των υλικών, μέχρι σταθεροποίησης της μάζας τους. Έχοντας δεδομένα τη μάζα και τον όγκο των εξαρτημάτων της συνδεσμολογίας του μαγνητικού ζυγού (δειγματοφορέας, πρότυπο δοκίμιο μάζας/τιτανίου) και τη μάζα του απαερωμένου δείγματος, η μεταβολή της πυκνότητας της αέριας φάσης καταγράφονταν επί τόπου (in situ) ως συνάρτηση της διαφοροποίησης στην ένδειξη της μάζας του πρότυπου δοκίμιου. Με βάση τις τιμές αυτές προσδιορίζονταν ένας διορθωτικός παράγοντας (λόγω του φαινομένου άνωσης (buoyancy)) στην τιμή της μάζας του δείγματος κατά τις μετρήσεις προσρόφησης αερίων ή ατμών. Οι τελικές τιμές της μάζας του προσροφημένου αερίου ή ατμού ανά μονάδα μάζας του δείγματος (mg/g ή mmol/g) σε κάθε σημείο ισορροπίας καταγράφονταν αυτόματα μετά από την έκθεση του δείγματος σε συγκεκριμένο αέριο ή ατμό σε σταθερή θερμοκρασία.

4.3.2 Πειραματικές διατάξεις απόδοσης διαχωρισμού των ανεπτυγμένων μεμβρανών

Οι συνήθεις μέθοδοι λειτουργίας των πειραματικών διατάξεων μέτρησης διαπερατότητας και διαχωρισμού αερίων σε μεμβράνες διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει μεθόδους που υλοποιούνται με την εφαρμογή διαφοράς πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης και δύνανται να διακριθούν περαιτέρω, με βάση την κατεύθυνση του ρεύματος τροφοδοσίας σε σχέση με τον προσανατολισμό της επιφάνειας της μεμβράνης, σε μεθόδους μετωπικής ή επαπτομενικής ροής. Οι αντίστοιχες διατάξεις μπορεί να είναι κλειστού τύπου (dead end), που λειτουργούν με εφαρμογή υψηλού κενού στην πλευρά διαπέρασης της μεμβράνης και μέτρηση/καταγραφή του ρυθμού αύξησης της πίεσης σε ογκομετρημένο κλειστό χώρο, ή συνεχόμενης ροής όπου μετράται η πτώση πίεσης που προκαλεί η μεμβράνη όταν μια σταθερή παροχή αερίου εξαναγκάζεται να περάσει εξολοκλήρου μέσα από αυτή. Στην δεύτερη κατηγορία δεν εφαρμόζεται διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης και η διάχυση του/των συστατικών διενεργείται με κινούσα δύναμη την διαφορά συγκέντρωσης ή αλλιώς την διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ των πλευρών της.

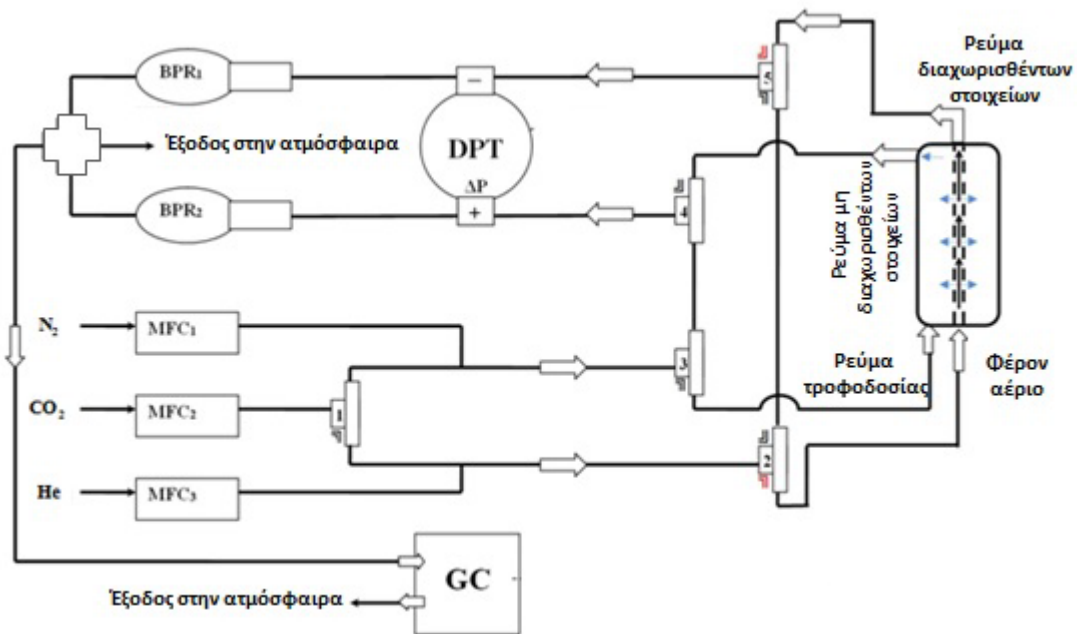
Η τελευταία μέθοδος καλείται «Wicke–Kallenbach (WK)» και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας CO₂ σε πραγματικά μίγματα αερίων CO₂/N₂ και εκλεκτικότητας CO₂/N₂ της μεμβράνης SILM_1, ενώ για τον προσδιορισμό της διαπέρασης και εκλεκτικότητας των ανθρακούχων μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε πειραματική διάταξη κλειστού όγκου, όπου η μέτρηση πραγματοποιείται με εφαρμογή

διαφοράς πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης και καταγραφής του ρυθμού αύξησης της πίεσης σε συγκεκριμένο χώρο που είχε ογκομετρηθεί με ακρίβεια μέσω εκτονώσεων He από χώρο που δέχεται μεταλλική σφαίρα πρότυπου όγκου.

4.3.2.1 Συσκευή εκλεκτικότητας-διαχωρισμού Wicke-Kallenbach

Μια τυπική διάταξη μέτρησης της πραγματικής εκλεκτικότητας αερίων, τύπου WK περιλαμβάνει δύο χώρους: το χώρο του ρεύματος τροφοδοσίας, που για κεραμικούς μονοκάναλους μονόλιθους είναι ο χώρος γύρω από το κέλυφος του μονόλιθου όπου υφίσταται και το υπέρλεπτο διαχωριστικό υμένιο και τον χώρο του ρεύματος φέροντος αερίου που ταυτίζεται με τον χώρο του αυλού του κεραμικού μονόλιθου. Τα αντίστοιχα ρεύματα εξόδου από την μεμβράνη ονομάζονται συμπύκνωμα (retentate) και διήθημα (permeate). Το φέρον αέριο παρασύρει τα συστατικά του μείγματος αερίων που διαπέρασαν τη μεμβράνη και οδηγεί το συνολικό διήθημα προς σύστημα αέριας χρωματογραφίας για ανάλυση. Η διαπέραση κάθε αερίου ξεχωριστά με τη μέθοδο WK ορίζεται ως «διαπέραση συστατικού μείγματος αερίου» ή αλλιώς «διαπερατότητα» της μεμβράνης σε συγκεκριμένο αέριο και προσδιορίζεται (όπως και η εκλεκτικότητα) σε ισόθερμες συνθήκες και υπό σταθερή ροή των δύο αερίων ρευμάτων. Η διαπερατότητα κάθε συστατικού εξαρτάται από παράγοντες όπως η ποσότητα και η σύσταση (γραμμομοριακή αναλογία ή μερική πίεση των συστατικών) του μείγματος αερίων τροφοδοσίας, ο ρυθμός ροής και η φύση του φέροντος αερίου, ενώ κατά τη διάρκεια της μέτρησης η συγκέντρωση των συστατικών των δύο ρευμάτων καταγράφεται συνεχώς.

Η σχηματική απεικόνιση της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της απόδοσης διαχωρισμού της SILM_1 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 15**. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε αρχικά τη ρύθμιση των ροών των αερίων N₂, CO₂ και He μέσω ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής (Mass Flow Controllers, MFCs) Bronkhorst F-200 CV, οι οποίοι παρέχουν τη δυνατότητα ογκομετρικών παροχών της τάξεως από 2 έως 100 cm³/min σε κανονικές συνθήκες. Το μείγμα τροφοδοσίας διαβιβάζονταν κάθε φορά στο κέλυφος της μεμβράνης (του διαχωριστικού της υμενίου) και το φέρον αέριο (He) διαβιβάζονταν στον αυλό. Οι γραμμομοριακές αναλογίες των αερίων CO₂ και N₂ ήταν 0.10, 0.15, 0.2 και 0.5 (όπου, 0.10 και 0.15 είναι οι γραμμομοριακές αναλογίες CO₂ στα απαέρια καύσης βιομηχανιών παραγωγής ενέργειας) και ο ρυθμός ροής του He ήταν 20 cm³/min για όλες τις μετρήσεις. Η σύσταση των δύο ρευμάτων μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας διαχωρισμού προσδιορίζονταν με τη βοήθεια του αερίου χρωματογράφου (Gas Chromatographer, GC) HP 5890 SeriesII ο οποίος είναι εξοπλισμένος με τετράοδη βαλβίδα επιλογής ρεύματος αερίου (είτε από το διήθημα, είτε από το συμπύκνωμα της μεμβράνης) και βαλβίδα επιλογής δύο βρόγχων δειγματοληψίας, συνδεδεμένων με δύο κανάλια (για την ανάλυση κάθε βρόγχου ξεχωριστά).



Σχήμα 15: Η συσκευή διαπερατότητας WK που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις απόδοσης διαχωρισμού της SILM_1. Όπου: MFC (Mass Flow Controller): ρυθμιστές ροής μάζας αερίων, GC (Gas Chromatographer): αέριος χρωματογράφος, BPR (Back Pressure Regulator): ρυθμιστής αντίθλιψης και 1, 2, 3, 4 και 5: τρίοδες βαλβίδες.

Το ένα κανάλι είναι εξοπλισμένο με μια στήλη Alltech Heysep D (10 ft) και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) για την ανάλυση υδρογονανθράκων και το άλλο με μια στήλη Alltech Heysep D 100/120 (1/8", 30 ft) και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) για την ανάλυση μόνιμων αερίων. Η θερμοκρασία ρυθμίζονταν μέσω ρυθμιστή PID (Proportional Integral Derivative) και με θερμοστοιχείο τύπου K το οποίο ερχόταν σε επαφή με το εξωτερικό κέλυφος του κελιού της μεμβράνης, ενώ οι μετρήσεις των ροών στην έξοδο της συσκευής πραγματοποιούνται με ηλεκτρονικό ροόμετρο φουσαλλίδας.

Η διαπέραση του CO₂ υπολογίζονταν μέσω της **Εξίσωσης 32**, η οποία δίνει τη διαπέραση, Q_i , ενός αερίου i , που αποτελεί συστατικό δυαδικού μείγματος αερίων i και j , με τη μέθοδο WK:

$$Q_i = \frac{y_i \cdot F_s}{U_o y_s (P_h x_i - P_l y_i)} \quad \text{Εξίσωση 32}$$

Όπου: Q_i , η διαπέραση του συστατικού i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$),

x_i και y_i , τα γραμμομοριακά κλάσματα του συστατικού i στο ρεύμα τροφοδοσίας και το διήθημα αντίστοιχα,

y_s , το γραμμομοριακό κλάσμα του φέροντος αερίου στο διήθημα,

F_s , ο γραμμομοριακός ρυθμός ροής του φέροντος αερίου (mol/s),

P_h , η πίεση στην πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης (Pa),

P_l , η πίεση στην πλευρά του διηθήματος (Pa) και

U_o , η επιφάνεια του διαχωριστικού υμενίου της μεμβράνης (m^2).

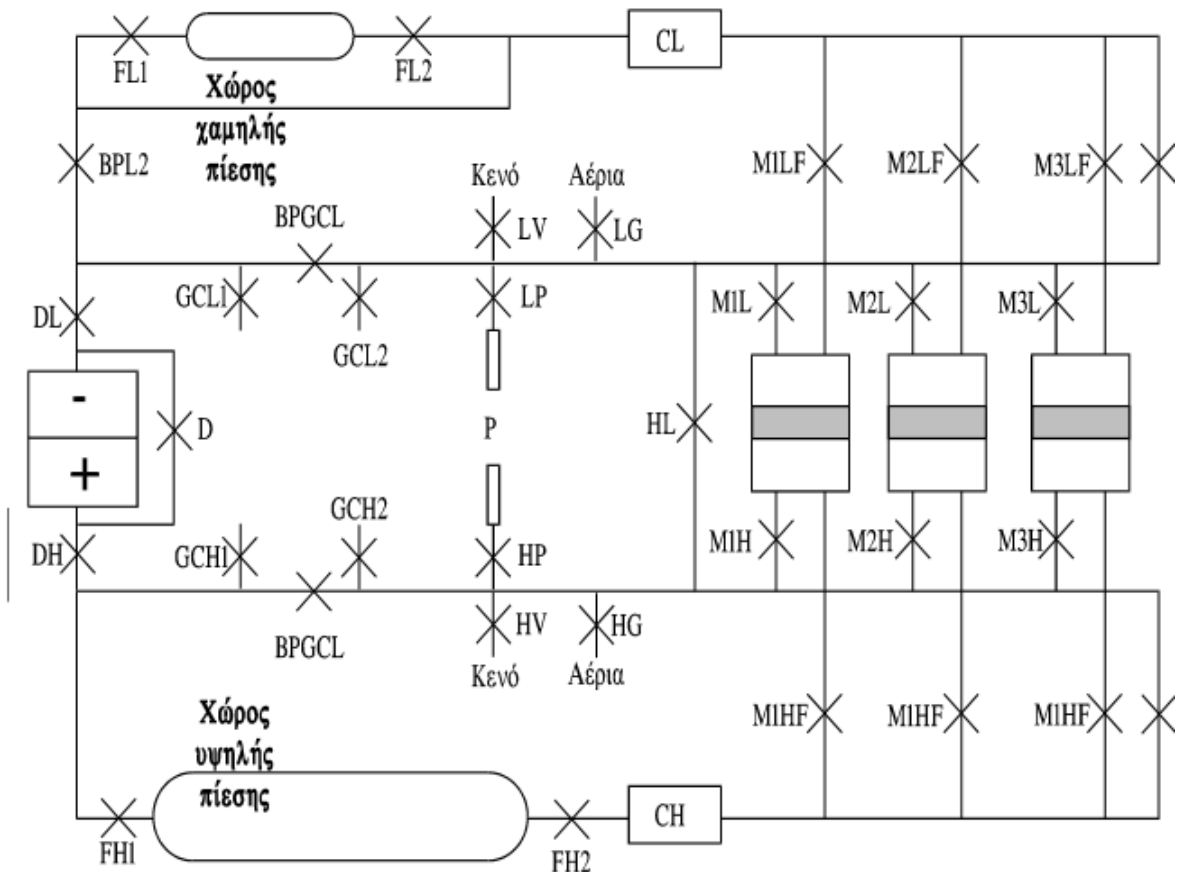
4.3.2.2 Συσκευή υψηλών πιέσεων για τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης διαπερατότητας.

Για το χαρακτηρισμό της πορώδους δομής και τη διερεύνηση των ιδιοτήτων διαπέρασης και εκλεκτικότητας των ανθρακούχων μεμβρανών πραγματοποιήθηκαν ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης (καθαρών αερίων) και πειράματα σχετικής διαπερατότητας σε κλειστού τύπου, ιδιο-κατασκευασμένη διάταξη από ανοξείδωτο χάλυβα [16], η οποία παρέχει τη δυνατότητα εκτέλεσης πειραμάτων υπό κενό ή υπό πίεση και οι μετρήσεις γίνονται με την μέθοδο καταγραφής του ρυθμού αύξησης πίεσης σε κλειστό ογκομετρημένο χώρο που περιλαμβάνει την πλευρά του διηθήματος (Σχήμα 16).

Η επίτευξη συνθηκών υψηλού κενού γίνεται με τη βοήθεια δύο περιστροφικών μηχανικών αντλιών ελαίου, Edwards E2M5, μία εκ των οποίων υποβοηθά στροβιλομοριακή αντλία, Edwards EXC 300, μέσω παγίδας ατμών με πληρωτικό υλικό αργιλίας. Το μέγιστο κενό που μπορεί να επιτευχθεί είναι της τάξης των 10^{-7} mbar και καταγράφεται από μετρητές ιονισμού, Edwards Penning 1002, με κεφαλές CP25K.

Η τροφοδότηση των αερίων πραγματοποιείται μέσω γραμμής αερίων, η οποία περιλαμβάνει στρόφιγγα ελεγχόμενης ροής, Nurro SS-SS4, πνευματική στρόφιγγα ελέγχου διαρροών Whitey CF8M με πνευματικό ενεργοποιητή, 131-8R και τρία πιεζοηλεκτρικά απόλυτα μανόμετρα, Cole-Palmer (τύπου K1, 1-5 V DC) ευαισθησίας 100, 300 και 1.000 psi αντίστοιχα. Η συσκευή αποτελείται από τρεις χώρους, οι οποίοι επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω στροφιγγών, το χώρο υψηλής πίεσης-τροφοδοσίας (High, H), το χώρο χαμηλής πίεσης-διηθήματος (Low, L) και το χώρο των μεμβρανών (Membrane, M). Ο χώρος υψηλής πίεσης περιλαμβάνει μια φιάλη όγκου 5.000 cm^3 η οποία εκπληρώνει τη συνθήκη μικρής πτώσης πίεσης στην πλευρά της τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων (διατήρηση των οριακών συνθηκών). Ο κλειστός χώρος χαμηλής πίεσης (συνολικού όγκου $599,4179 \text{ cm}^3$) στην πλευρά του διηθήματος των μεμβρανών, αποτελείται από επιμέρους τμήματα με όγκους $V_1=46,5042 \text{ cm}^3$, $V_2=46,4674 \text{ cm}^3$, $V_3=481,079 \text{ cm}^3$ (φιάλη μικρού όγκου) και $V_4=25,3673 \text{ cm}^3$, τα οποία

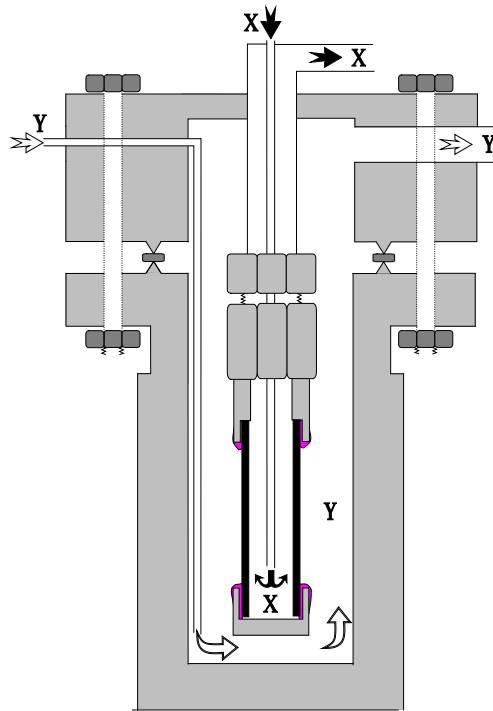
μπορούν να απομονωθούν μέσω στρόφιγγων, παρέχοντας τη δυνατότητα επιλογής συγκεκριμένου όγκου. Η δυνατότητα επιλογής του όγκου στο χώρο διηθήματος, επιτρέπει την ταχέως ανιχνεύσιμη αύξηση της πίεσης στο χώρο αυτό ακόμα και για μεμβράνες με σχετικά μεγάλη ή πολύ μικρή διαπεράση. Η μέτρηση της πίεσης στην πλευρά τροφοδοσίας πραγματοποιείται μέσω διαφορικού πιεσόμετρου Endress-Hauser, Deltabar (0-1250 mbar, 4-20 mA), όπου το (+) του διαφορικού πιεσομέτρου επικοινωνεί με τον χώρο αυτό μέσω της στρόφιγγας DH. Αντίστοιχα η μέτρηση της πίεσης στην πλευρά διηθήματος (ή διαπέρασης) των μεμβρανών πραγματοποιείται μέσω του διαφορικού πιεσόμετρου Endress-Hauser, Deltabar (0-130 mbar, 4-20 mA) όπου το (+) του διαφορικού πιεσομέτρου επικοινωνεί με τον χώρο διηθήματος μέσω της στρόφιγγας DH. Ουσιαστικά, απομονώνοντας συνθήκες υψηλού κενού στο χώρο (-) και των δύο πιεσομέτρων που ορίζεται από τις στρόφιγγες DL-DE είναι σαν να τα έχουμε μετατρέψει σε απόλυτα πιεσόμετρα.



Σχήμα 16: Σχηματική απεικόνιση μεταλλικής συσκευής διαπερατότητας αερίων υψηλών πιέσεων. Όπου: H, υψηλή πίεση, L, χαμηλή πίεση, D, διαφορικό πιεσόμετρο, F, φιάλη, BP, παράκαμψη, GC, αέριος χρωματογράφος, C, κυκλοφορητής, M, μεμβράνη, V, κενό, A, αέρια, P, πιεσόμετρο.

Τόσο ο χώρος υψηλής πίεσης, όσο και ο χώρος χαμηλής πίεσης είναι εφοδιασμένοι με κυκλοφορητές αερίων, Brey τύπου GK-02-4, 1,8 l/min και συνδέονται με τη γραμμή κενού μέσω των στροφίγγων HV και LV, με τη γραμμή αερίων μέσω των στροφίγγων HG και LG, με το διαφορικό πιεσόμετρο μέσω των στροφίγγων DH και DL, με τα απόλυτα πιεσόμετρα μέσω των στροφίγγων HP και LP, ενώ μπορούν να συνδεθούν και με μονάδα αέριας χρωματογραφίας μέσω των στροφίγγων GCH1, GCH2, GCL1 και GCL2, με ενδιάμεσες στρόφιγγες τις BPGCH και BPGCL. Οι μεμβράνες τοποθετούνται σε τρία δομοστοιχεία μεμβράνης από ανοξείδωτο χάλυβα (**Σχήμα 17**), καθένα από τα οποία συνδέεται ξεχωριστά με τους χώρους υψηλής και χαμηλής πίεσης μέσω δύο βαλβίδων εισόδου και δύο βαλβίδων εξόδου, διαμέσου των οποίων πραγματοποιείται η τροφοδοσία και η κυκλοφορία των αερίων αντίστοιχα, στο χώρο κάθε μεμβράνης. Η τοποθέτηση των μεμβρανών στα αντίστοιχα δομοστοιχεία επραγματοποιείται μέσω συνδέσμων VCR και φλαντζών από νικέλιο. Η διαβίβαση των αερίων τροφοδοσίας, η απομάκρυνσή τους και η απαέρωση των μεμβρανών επραγματοποιείται μέσω ανοξείδωτων αγωγών. Ο ένας αγωγός διέρχεται από την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης (χώρος υψηλής πίεσης, Y) διοχετεύοντας στο κελί το αέριο τροφοδοσίας, το οποίο διέρχεται διαμέσου της μεμβράνης στον χώρο του εσωτερικού της μεμβράνης (χώρος χαμηλής πίεσης, X) σχηματίζοντας το αέριο ρεύμα του διηθήματος, το οποίο εξέρχεται από το κελί μέσω ενός άλλου αγωγού, ο οποίος είναι τοποθετημένος μεταξύ της εσωτερικής πλευράς της μεμβράνης και του συνδέσμου VCR.

Στην παρούσα εργασία, οι ανθρακούχες μεμβράνες σωληνωτού τύπου και η IG μεμβράνη στη μορφή δισκίου, τοποθετήθηκαν στα αντίστοιχα δομοστοιχεία και το ελεύθερο άκρο των ανθρακούχων μεμβρανών καθώς και η περίμετρος της IG μεμβράνης σφραγίστηκαν με εποξειδική ρητίνη, Torr Seal[®], Varian (με ανώτατο θερμοκρασιακό όριο λειτουργίας της πολυμερισμένης ρητίνης τους 120 °C) και ανοξείδωτο καπάκι.



Σχήμα 17: Χώρος υποδοχής μεμβράνης σωληνωτού τύπου. Όπου: X, ο χώρος χαμηλής πίεσης και Y, ο χώρος υψηλής πίεσης.

Η πορεία της εκτέλεσης των ολοκληρωτικών πειραμάτων διαπερατότητας περιελάμβανε αρχικά την εισαγωγή του αερίου στο χώρο υψηλής πίεσης μέσω της στρόφιγγας HG, ενώ ο χώρος χαμηλής πίεσης διατηρούνταν υπό κενό.

Στη συνέχεια ανοίγοντας τις στρόφιγγες MH, MHF το αέριο διαβιβάζονταν στο χώρο υψηλής πίεσης του δομοστοιχείου μεμβράνης, με τα μόρια αερίου που διαπερνούσαν την μεμβράνη να συσσωρεύονται στο χώρο του διηθήματος. Η αύξηση της πίεσης στην πλευρά του διηθήματος, ΔP_L , μετρούνταν μέσω του διαφορικού πιεσόμετρου Endress-Hauser, Deltabar (0-130 mbar, 4-20 mA), διατηρώντας την πλευρά χαμηλής πίεσης (-) του πιεσόμετρου απομονωμένη και υπό υψηλό κενό, ενώ η πίεση τροφοδοσίας, P_o , μετρούνταν μέσω του απόλυτου πιεσόμετρου (P). Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μέτρηση της ροής κατά τη μόνιμη κατάσταση. Τα δεδομένα πίεσης, θερμοκρασίας και χρόνου καταγράφονταν σε προσωπικό υπολογιστή και επεξεργάζονταν μέσω εμπορικού λογισμικού για τη διεξαγωγή των τιμών της διαπερατότητας.

Η διαπερατότητα, P_e , μπορεί να υπολογιστεί άμεσα σε μονάδες cm^2/min , από την εξίσωση:

$$Pe = \frac{\Delta P_L}{\Delta t} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{V_L}{P_H} \cdot l \cdot \frac{T_{membr.}}{T_{rig}} \left(\frac{cm^2}{min} \right)$$

Εξίσωση 33

Όπου: V_L , ο όγκος του χώρου χαμηλής πίεσης (cm^3),

$\frac{\Delta P_L}{\Delta t}$, ο ρυθμός αύξησης της πίεσης στον χώρο χαμηλής πίεσης (mbar/min),

S , η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης (cm^2),

\bar{P}_H , η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης (ίση με την πίεση στο χώρο υψηλής πίεσης του κελιού εφόσον ο χώρος χαμηλής πίεσης βρίσκεται σε υψηλό κενό) (mbar),

T_{rig} , η θερμοκρασία της συσκευής (K) και

l , το πάχος της μεμβράνης (cm).

Στην παρούσα εργασία, η διαπερατότητα υπολογίστηκε σε $mol \cdot m \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ και η διαπέραση, Q ($Q = P/l$) σε μονάδες $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ μετά από μετατροπή των μονάδων των μεγεθών της **Εξίσωσης 33**.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σχετικής διαπερατότητας, η συσκευή αρχικά απερατώνονταν έχοντας όλες τις στρόφιγγες και τη βαλβίδα HL ανοιχτές, με εξαίρεση τις στρόφιγγες των πιεσόμετρων DE και DL, ο χώρος μεταξύ των οποίων διατηρούνταν σε υψηλό κενό. Στην συνέχεια, στα τμήματα υψηλής και χαμηλής πίεσης διαβιβάζονταν ατμοί νερού και στις δύο πλευρές της μεμβράνης έως ότου το σύστημα έφτανε σε κατάσταση ισορροπίας. Η αποκατάσταση της ισορροπίας λάμβανε χώρα όταν η ένδειξη του διαφορικού πιεσόμετρου, με κλειστές τις στρόφιγγες D και DL και ανοιχτή τη DH, παρέμενε σταθερή για τουλάχιστον 5 h. Μετά την επίτευξη ισορροπίας το κελί της μεμβράνης απομονωνόταν και στο χώρο υψηλής πίεσης εισέρχονταν κάποιο αέριο (CO_2 ή N_2) έως ότου η συνολική πίεση να ισούται με 1 bar. Κατόπιν, ανοίγοντας τις 4 στρόφιγγες MH, ML, MHF και MLF του κελιού της μεμβράνης, το αέριο διαμέσου των πόρων μεταφέρεται στο τμήμα χαμηλής πίεσης της μεμβράνης. Οι συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας επιτρέπουν τον υπολογισμό της διαπέρασης του αερίου με τη μέτρηση της αύξησης πίεσης ΔP_L στο τμήμα χαμηλής πίεσης μέσω του διαφορικού πιεσόμετρου. Ο υπολογισμός της διαπερατότητας γινόταν με βάση την **Εξίσωση 33** όπου όλα τα μεγέθη παραμένουν ίδια, ενώ το P_H είναι η πίεση του αερίου στο χώρο HF.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5 Γέλες Ιοντικών Υγρών

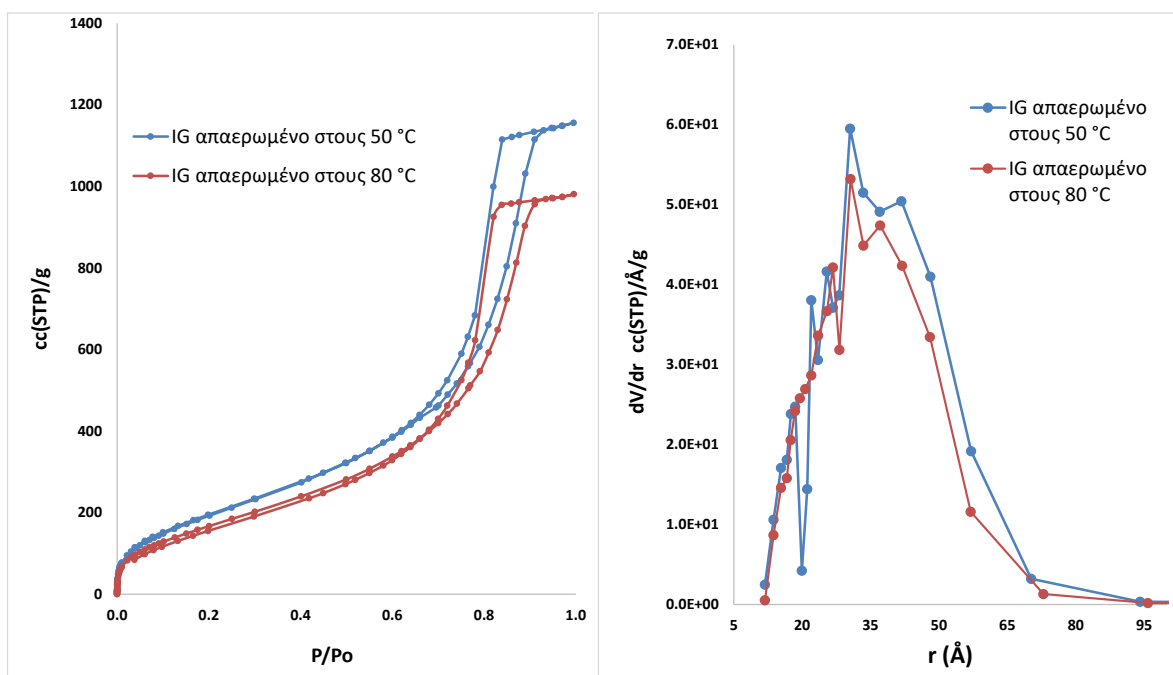
Στην παρούσα εργασία έγινε ανάπτυξη πηγμάτων πυριτίας-IL (EMIMAc) στη μορφή δισκίων, με σκοπό τη μελέτη της απόδοσής τους ως μεμβρανών διαχωρισμού αερίων. Συγκεκριμένα, η μία από τις ανεπτυγμένες μεμβράνες μελετήθηκε ως προς τις ιδιότητες διαπέρασης αερίων απλής φάσης CO₂, N₂ και He και ιδανικής εκλεκτικότητας, ενώ αναπτύχθηκε και η αντίστοιχη αερογέλη της με αφαίρεση του IL από τους πόρους της, με σκοπό την ανάδειξη των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής της, μέσω μετρήσεων ρόφησης υγρού N₂.

5.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IG

Για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IG, έγινε απομάκρυνση του IL από τους πόρους μιας εκ των ανεπτυγμένων μεμβρανών με τη χρήση υπερκρίσιμου CO₂ (CP), παράχθηκε δηλαδή η αντίστοιχη αερογέλης (Παράγραφος 3.3). Κατά τη CP πραγματοποιείται συρρίκνωση των δειγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα IG. Η συρρίκνωση αυτή αποδίδεται στις αντιδράσεις εστεροποίησης οι οποίες συνεχίζονται και κατά την CP, στους μετασχηματισμούς φάσεων μέσω σχηματισμού δικτύων δεσμών σιλοξανών και σε φαινόμενα κατακρήμνισης τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθούν κατά τη διεργασία [227]. Οι ανεπτυγμένες αερογέλες της παρούσας εργασίας παρουσίασαν μείωση μεγέθους κατά 18,75% σε σχέση με το αρχικό μέγεθος των υγρών IG (μετά τη γήρανσή τους), τιμή η οποία υπολογίστηκε μέσω μετρήσεων των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του δείγματος πριν και μετά τη CP. Η τιμή αυτή είναι παρόμοια με την τιμή της συρρίκνωσης αντίστοιχου δείγματος από τη βιβλιογραφία, που όπως έχει αποδειχθεί αποδίδεται τόσο στο στάδιο της εμφάνισης των δισκίων στην αιθανόλη, όσο και στη διεργασία αφαίρεσης του IL με υπερκρίσιμο CO₂ [220]. Η συρρίκνωση των δειγμάτων ταυτίζεται με τη μείωση του μεγέθους των πόρων του υλικού, επομένως η πορώδης δομή των αερογελών δεν ταυτίζεται εξολοκλήρου με την πορώδη δομή των αντίστοιχων IG. Ως επί το πλείστον, όπως έχει αναφερθεί, στους πόρους των αερογελών παραμένει πάντα ένα μικρό ποσοστό IL (περίπου 5% κ.β.) [220].

Παρ' όλα αυτά, οι καμπύλες ρόφησης N₂ (77 K) της αερογέλης μετά την απαέρωσή της στους 50 και 80 °C αντίστοιχα (**Σχήμα 18** (αριστερά)), ήταν χαρακτηριστικές μεσοπορώδους υλικού, με υψηλή ειδική επιφάνεια BET και όγκο πόρων (**Πίνακας 6**). Συγκεκριμένα, οι καμπύλες PSD του κλάδου εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων

(**Σχήμα 18** (δεξιά)), όπως προσδιορίστηκαν με την ανάλυση BJH, εμφάνισαν μία μόνο κορυφή με κέντρο στα 30-40 Å. Επιπλέον, όπως μπορεί να παρατηρηθεί (**Πίνακας 6** και **Σχήμα 18**), αυξάνοντας τη θερμοκρασία απαέρωσης της αερογέλης μειώνεται τόσο ο όγκος των πόρων, όσο και η ειδική επιφάνεια του δείγματος, ενώ παρατηρείται μια ελαφρά μετατόπιση της καμπύλης PSD σε μικρότερα μεγέθη πόρων. Εντούτοις, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του δείγματος. Επομένως, η μείωση του πορώδους και του μεγέθους των πόρων της αερογέλης με αύξηση της θερμοκρασίας απαερίωσης φαίνεται να μην οφείλεται σε φαινόμενα κατακρήμνισης και επαναδιευθέτησης των θραυσμάτων, αλλά μπορεί να αποδοθεί στην περαιτέρω συμπύκνωση της πυριτικής δομής [231]. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί από τη βιβλιογραφία, καθώς όπως έχει αναφερθεί για να υπάρξουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των πυριτικών υλικών που αναπτύσσονται με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες (< 300 °C), ενώ για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων συμπύκνωσης των πυριτικών δομών απαιτούνται ακόμα υψηλότερες (> 500 °C) [232].



Σχήμα 18: Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ (77K) (αριστερά) και οι καμπύλες PSD του κλάδου εκρόφησης της αερογέλης μετά την απαέρωσή της στους 50 και 80 °C.

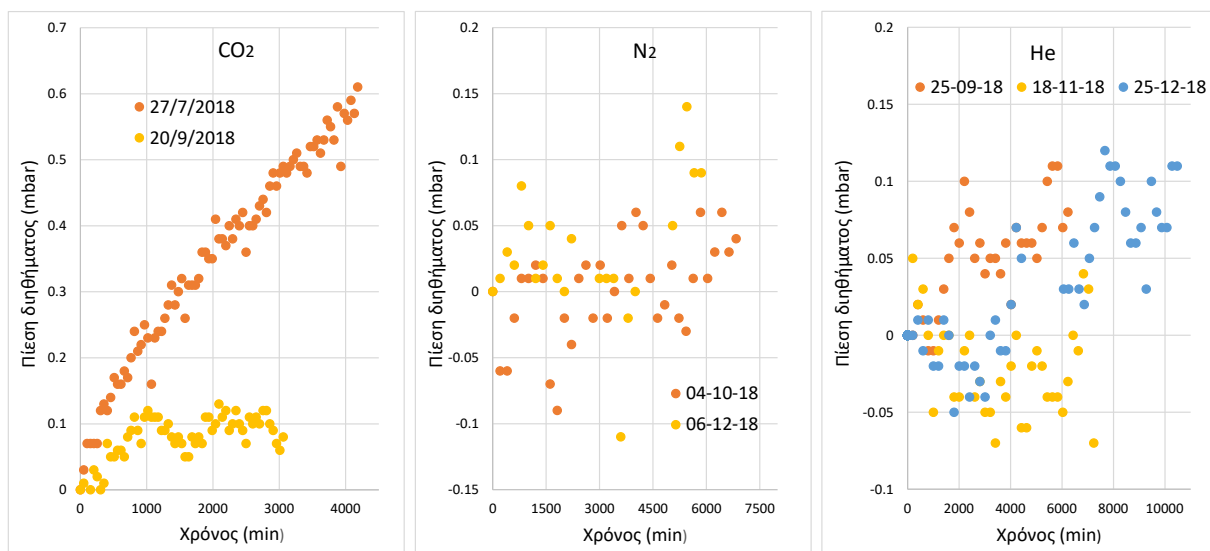
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής της αερογέλης μετά την απαέρωσή της στους 50 και 80 °C αντίστοιχα.

S_{BET} (m^2/g) (απαέρωση στους 50 °C)	S_{BET} (m^2/g) (απαέρωση στους 80 °C)
759.14	661.77

5.2 Αποτελέσματα απόδοσης διαχωρισμού αερίων της μεμβράνης IG

Αν και τα IG πυριτίας έχουν προταθεί για διαχωρισμούς αερίων [233], εντούτοις δεν υπάρχουν σχετικές μελέτες για την εφαρμογή τους στην τεχνολογία μεμβρανών. Η μεμβράνη IG που αναπτύχθηκε στη συγκεκριμένη εργασία φάνηκε να παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα σε όλα τα αέρια που εφαρμόστηκαν, ενώ η εκλεκτικότητα του CO_2 ως προς το N_2 ήταν αρκετά ικανοποιητική (**Σχήμα 19**).

Η χαμηλή διαπερατότητα αποδίδεται στα χαρακτηριστικά γεωμετρικά μεγέθη της μεμβράνης και συγκεκριμένα στο σχετικά μεγάλο πάχος της σε σχέση με την ενεργή επιφάνεια διαχωρισμού της. Όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο **1.5** ο ρυθμός ροής των ρευστών διαμέσου μιας πορώδους μεμβράνης είναι αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της. Συγκεκριμένα για διαχωρισμούς αερίων, το μέγιστο πάχος που μπορεί να έχει μια αποδοτική πορώδης μεμβράνη καθορίζεται από το είδος του υλικού, το μέγεθος των πόρων της και τη μέθοδο ανάπτυξής της. Ιδανικά, το βέλτιστο πάχος ενός διαχωριστικού υμενίου δεν πρέπει να ξεπερνά τα μερικά μικρόμετρα [233].



Σχήμα 19: Οι καμπύλες πίεσης διηθήματος ως προς τον χρόνο, όπως προέκυψαν από τα πειράματα ολακληρωτικής διαπερατότητας απλής φάσης στο αναπτυγμένο IG (CO₂ αριστερά, N₂ κέντρο και He δεξιά).

Εντούτοις, δεν αναμενόταν τόσο χαμηλές τιμές διαπερατότητας, καθώς (όπως αναδείχθηκε και στην Παράγραφο 5.1), η μεμβράνη IG ήταν μεσοπορώδης, με χαμηλή πυκνότητα, υψηλό όγκο πόρων και ειδική επιφάνεια και το [EMIM][Ac] παρουσιάζει υψηλή διαλυτική ικανότητα CO₂ έναντι μόνιμων αερίων και σημαντική εκλεκτικότητα CO₂/N₂ [234]. Παρ' όλα αυτά, η χαμηλή διαπερατότητα τόσο του He και του N₂, όσο και του CO₂ μπορεί να οφείλεται στη μείωση της διαλυτότητας των αερίων στη μάζα του [EMIM][Ac] εξαιτίας της παρουσίας νερού. Όπως έχει αναφερθεί, ο τρόπος που επηρεάζεται η διαλυτότητα του CO₂ από την παρουσία υγρασίας εξαρτάται από το IL. Για κάποια IL υπάρχει θετική και για άλλα αρνητική επίδραση του διαλυτοποιημένου στο IL νερού. Το [EMIM][Ac] είναι από τις χαρακτηριστικές περιπτώσεις που η διαλυτότητα του CO₂ μειώνεται έντονα με αύξηση της περιεκτικότητας του IL σε νερό [234]. Ως επί το πλείστον, το [EMIM][Ac] παρουσιάζει έντονη υδροφιλικότητα και με βάση τη βιβλιογραφία έχει προταθεί η πολύ καλή απαέρωσή του προ της χρήσης του σε διεργασίες ανάπτυξης IG με σκοπό την αποβολή ροφημένου νερού [220]. Η περιεκτικότητα του [EMIM][Ac] σε νερό μπορεί να ενισχύεται και από τη συνεχή παραγωγή νερού κατά την υδρολυτική διεργασία ανάπτυξης των IG. Αρχικά, φαίνεται ότι η ανωτέρω συζήτηση έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα διαπερατότητας που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7 συμπεραίνεται ότι για όσο χρονικό διάστημα η μεμβράνη IG παραμένει υπό συνθήκες κενού στη διάταξη διαπερατότητας και υφίσταται κύκλους μέτρησης (έκθεσης σε αέρια)/απαέρωσης, οι

τιμές διαπερατότητας αερίων πέφτουν αντί να αυξάνονται, όπως θα περίμενε κανείς λόγω της συνεχούς απομάκρυνσης νερού από το [EMIM][OAc]. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι με τον τρόπο που μετράται η διαπερατότητα στις διατάξεις κλειστού τύπου, ο ρυθμός αύξησης της πίεσης περιλαμβάνει και τον ρυθμό εξάτμισης της υγρασίας. Πράγματι, στο **Σχήμα 19** φαίνονται συγκριτικά οι καμπύλες πίεσης/χρόνου που καταγράφονται στον κλειστό χώρο της συσκευής κατά τη μέτρηση της διαπερατότητας CO₂, σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χρονική απόσταση δύο μηνών. Παρατηρείται ότι στο πρώτο πείραμα το διάγραμμα έχει τη μορφή καμπύλης, δείχνει δηλαδή το πώς εξελίσσεται χρονικά η πίεση των ατμών νερού που τείνει προς την τιμή της τάσης ατμών του νερού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Έτσι, για διάστημα περίπου δύο μηνών οι μετρούμενες διαπερατότητες έπεσαν κατά δύο τάξεις μεγέθους λόγω της συνεχώς ελαττούμενης ποσότητας νερού που εξατμίζεται. Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η τελευταία τιμή διαπερατότητας είναι μεγαλύτερη της προηγούμενης, για όλα τα αέρια, γεγονός που δείχνει ότι η ποσότητα της υγρασίας είναι πλέον τόσο μικρή που η εξάτμισή της δεν επηρεάζει τη μέτρηση, ενώ ταυτόχρονα αρχίζει να φαίνεται η θετική επίδραση της απώλειας υγρασίας από το IL.

Πίνακας 7: Οι τιμές του λόγου της πίεσης τροφοδοσίας προς την πίεση του διηθήματος με το χρόνο, για τα αέρια CO₂, He και N₂, όπως προέκυψαν από τα ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης σε διαφορετικές χρονικές περιόδους.

CO ₂		He		N ₂	
Ημερομηνία έναρξης πειραμάτων διαπερατότητας	Πίεση τροφοδοσίας/ πίεση διηθήματος με το χρόνο (min ⁻¹)	Ημερομηνία έναρξης πειραμάτων διαπερατότητας	Πίεση τροφοδοσίας/ πίεση διηθήματος με το χρόνο (min ⁻¹)	Ημερομηνία έναρξης πειραμάτων διαπερατότητας	Πίεση τροφοδοσίας/ πίεση διηθήματος με το χρόνο (min ⁻¹)
27/07/2018	1.196×10 ⁻⁰⁶	25/09/2018	9.76×10 ⁻⁰⁸	27/07/2018	7.15788×10 ⁻⁰⁶
30/07/2018	1.189×10 ⁻⁰⁶	18/11/2018	1.14×10 ⁻⁰⁸	04/10/2018	6.51346×10 ⁻⁰⁸
08/09/2018	1.253×10 ⁻⁰⁷	25/12/2018	7.30×10 ⁻⁰⁸	6/12/2018	9.82309×10 ⁻⁰⁸
20/09/2018	2.129×10 ⁻⁰⁷	-	-	-	-

6 Υποστηριγμένες μεμβράνες Ιοντικού Υγρού μετά από κύκλους θερμικής επεξεργασίας

Στις SILM που αναπτύχθηκαν στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή, το διαχωριστικό υμένιο του κεραμικού μονόλιθου υπερδιήθησης που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα, βρίσκεται στο κελύφος του και οι πόροι του έχουν γεμίσει πλήρως με την υγρή φάση του IL. Εξαιτίας της μεθόδου περιορισμού του IL που εφαρμόστηκε (φυσικές μέθοδος με απλή διήθηση του IL υπό κενό), η διάλυση των αερίων στη μάζα του περιορισμένου στους πόρους IL θεωρήθηκε πως επραγματοποιείτο με φυσικές αλληλεπιδράσεις, όπως και στην περίπτωση απορρόφησης αερίων από ελεύθερα IL. Επομένως, το μοντέλο μεταφοράς μάζας των αερίων διαμέσου της SILM_1 ήταν αυτό της «διάλυσης-διάχυσης», όπου η διαπερατότητα (P_e) είναι ανάλογη της διαχυτότητας (D_F) και της διαλυτότητας (S_{ads}), όπως περιγράφεται από την **Εξίσωση 16**.

6.1 Αποτελέσματα απόδοσης διαχωρισμού της υποστηριγμένης μεμβράνης Ιοντικού Υγρού

Στο **Σχήμα 20** παρουσιάζεται η επίδραση που έχει η συγκέντρωση του CO₂ και η θερμοκρασία της μεμβράνης (25 και 70 °C, πάνω και κάτω αντίστοιχα), στις τιμές διαπεράσεως και εκλεκτικότητας CO₂/N₂, που μετρήθηκαν για την SILM_1, σε πειράματα με πραγματικό μείγμα αερίων, που διεξήχθησαν πριν και μετά από τους 3 κύκλους θερμικής κατεργασίας της.

Για να ερμηνευτεί η εξέλιξη των τιμών διαπεράσεως του CO₂ με την αύξηση της μερικής πίεσής του στο ρεύμα τροφοδοσίας, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε νανοπεριβάλλοντα (όπως σε πόρους μεγέθους της τάξης των νανομέτρων) και τα οποία σχετίζονται με την ειδική οργανωμένη διάταξη των ακινητοποιημένων ζευγών ιόντων του IL στο χώρο. Συγκεκριμένα, ο περιορισμός των IL σε πόρους μεγέθους 10nm μπορεί να οδηγήσει σε συγκεκριμένο προσανατολισμό των ιόντων των IL, μέσω κατάργησης της τυχαιότητας διευθέτησής τους τους στο χώρο και επαγωγής μονοδιασποράς και ομοιομορφίας προσανατολισμού, τόσο μεταξύ τους όσο και ως προς τα τοιχώματα των πόρων. Η μεγάλης εμβέλειας ομοιομορφία στη διευθέτηση και τον προσανατολισμό των ιόντων των IL σταθεροποιείται με τη μεγιστοποίηση των ελκτικών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Coulomb και άλλες ασθενείς ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων), που οδηγούν σε ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ($\Delta G < 0$) παρά στην ελάττωση των βαθμών ελευθερίας και της εντροπίας του συστήματος. Οι διαμορφώσεις των

περιορισμένων σε νανοπεριβάλλοντα IL, περιορίζουν την διάχυση των αερίων (binary diffusivity), η μεταφορά των οποίων μέσα από τη φάση αυτή λαμβάνει χώρα με διαφορετικό συντελεστή διαχυτότητας και διαφορετική ισχύ ενθαλπικών αλληλεπιδράσεων από ότι όταν η μεταφορά γίνεται μέσα από την ελεύθερη υγρή φάση των IL. Η «άκαμπτη» αυτή διαμόρφωση μπορεί να δημιουργήσει σταθερά και μόνιμα «μονοπάτια» διάχυσης κατά μήκος της φάσης του ακινητοποιημένου IL, ειδικά όταν αυτή μοιάζει με στερεά φάση «παγωμένου» ιοντικού υγρού, ενώ παράλληλα μειώνει τον ελεύθερο όγκο απορρόφησης αερίων των IL με επακόλουθη ελάττωση της απορροφητικής ικανότητάς τους, όταν η απορρόφηση πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού πλήρωσης του ελευθέρου όγκου των IL [152].

Όπως μπορεί να γίνει φανερό από το **Σχήμα 20**, σε κάθε περίπτωση η διαπέραση του CO₂ τείνει να μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσής του στο ρεύμα τροφοδοσίας (έως περίπου τη συγκέντρωση 10-15 v/v %), φτάνοντας σε ένα ελάχιστο. Η πτωτική αυτή τάση της διαπέρασης του CO₂ μπορεί να αποδοθεί στην παρεμποδισμένη μεταφορά του αερίου από το περιορισμένο στους πόρους της SILM_1 IL, αλλά και στην πιθανή συνεχή μείωση του συντελεστή διάχυσης του CO₂ με αύξηση της μερικής του πίεσης.

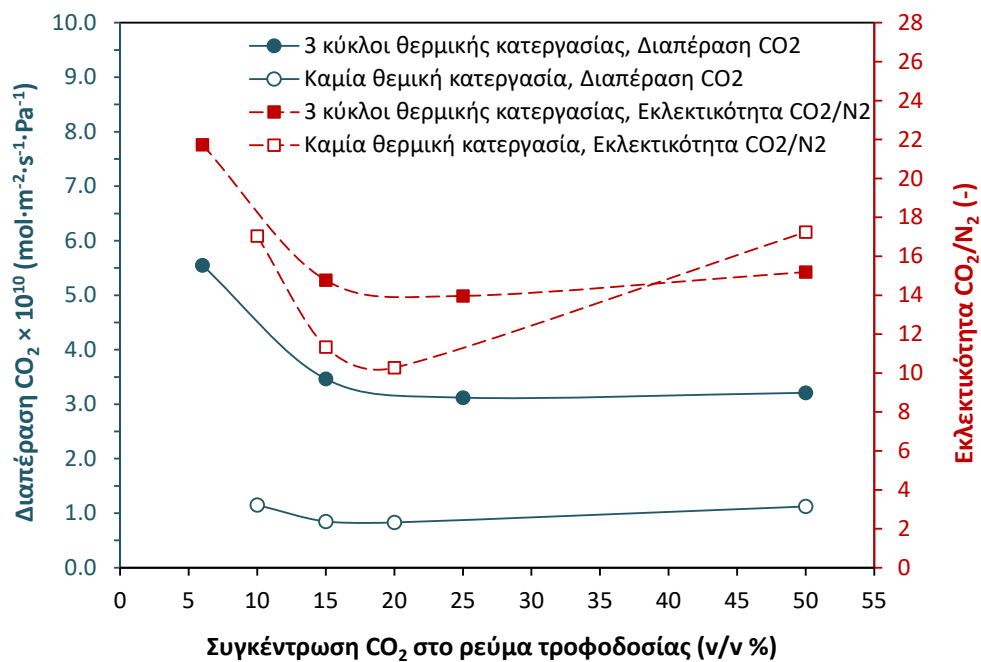
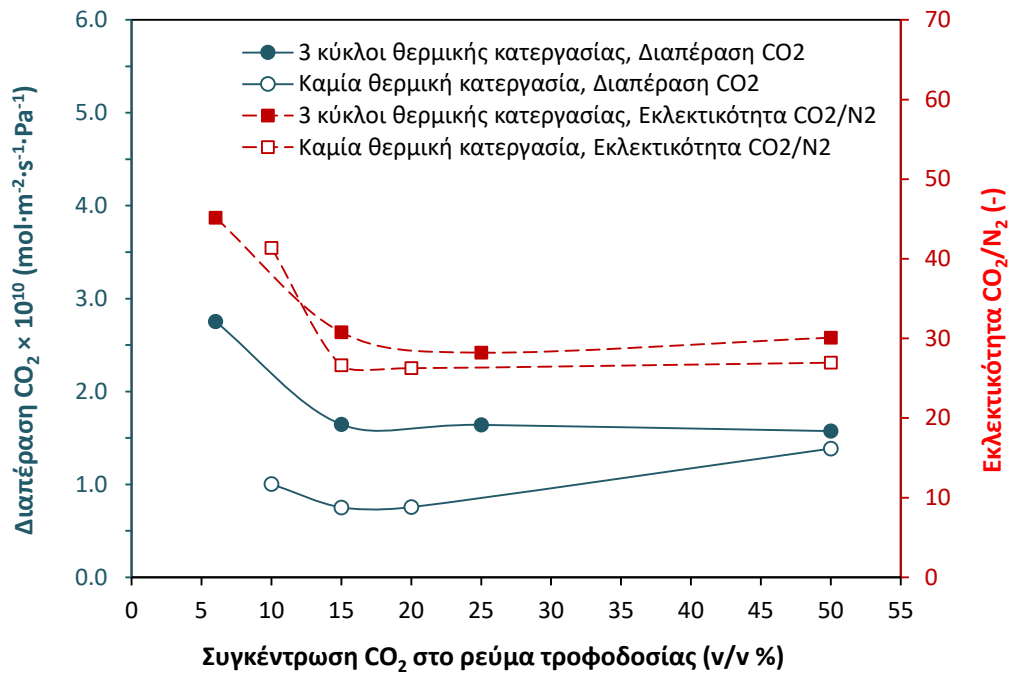
Εντούτοις, σε όλες τις περιπτώσεις, για συγκέντρωση CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας $\geq 10-15$ v/v % παρατηρείται μια ελαφρά αύξηση της διαπέρασης. Η αύξηση αυτή στην περίπτωση της SILM_1 προ της θερμικής κατεργασίας της μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη αύξηση της διαλυτότητας του αερίου από τη μείωση της διαχυτότάς του, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαπέρασης του CO₂ μέχρι πιθανής σταθεροποίησής της λόγω κορεσμού των θέσεων ρόφησης από τα μόρια του CO₂. Στην περίπτωση όμως της SILM_1 μετά από 3 κύκλους θερμικής κατεργασίας, η διαπέραση σχεδόν σταθεροποιείται σε μεγαλύτερες μερικές πιέσεις CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας, αποδεικνύοντας πως ο μηχανισμός που διέπει τη διεργασία διαχωρισμού είναι αυτός της «διάλυσης- διάχυσης» (μηχανισμός αλμάτων μεταξύ γειτονικών ανιοντικών θέσεων δέσμευσης).

Σε διαφορετική περίπτωση, εάν δηλαδή ο διαχωρισμός επραγματοποιείτο μέσω κάποιου ειδικού μηχανισμού μεταφοράς μορίων του αερίου, εξαιτίας ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αερίου-διαλύτη (όπως για παράδειγμα ο σχηματισμός συμπλόκων), όπως για παράδειγμα ισχύει στο μηχανισμό διευκολυνόμενης μεταφοράς “facilitated transport”, θα προέκυπτε συνεχής πτώση της διαπέρασης με αύξηση της μερικής πίεσης του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας, λόγω κορεσμού των ενεργών θέσεων απορρόφησης. Επιπλέον, η σταθερότητα αυτή των τιμών διαπέρασης υποδεικνύει πως και το δυναμικό ιξώδες του περιορισμένου IL παρέμεινε αμετάβλητο. Όπως έχει αναφερθεί, για υψηλές πιέσεις στο ρεύμα τροφοδοσίας, το δυναμικό ιξώδες του ελευθέρου [BMIM][B(CN)₄] μειώνεται με

αύξηση της περιεκτικότητας του CO₂ στο IL, εξαιτίας της εξασθένισης των δεσμών μεταξύ των ιόντων του IL, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαχυτότητας του CO₂ [235]. Εντούτοις, στην περίπτωση του περιορισμένου [OMIM][TCM] στους πόρους της SILM_1 και σε ενδιάμεσες πιέσεις ρεύματος τροφοδοσίας, φαίνεται πως τα στερικά φαινόμενα που αναπτύσσονται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων του IL και του IL με τα τοιχώματα των πόρων της μεμβράνης υπερισχύουν της αραίωσης του IL από τη διάλυση του CO₂ στη μάζα του.

Ανεξάρτητα από τη μερική πίεση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας και από τη θερμοκρασία μέτρησης, φαίνεται πως η διαπέραση CO₂ της SILM_1 είναι υψηλότερη μετά από τρεις κύκλους θερμικής κατεργασίας. Το ίδιο ισχύει και για την εκλεκτικότητα στους 70 °C, ενώ στους 25 °C οι τιμές της εκλεκτικότητας της αρχικής και θερμικά κατεργασμένης μεμβράνης είναι σχεδόν ταυτόσημες. Παρ' όλα αυτά, η εκλεκτικότητα της SILM_1 πριν και μετά τη θερμική κατεργασία φαίνεται πως παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση από το μοριακό κλάσμα του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας και συγκεκριμένα, η απόδοσή της ενισχύεται για χαμηλές συγκεντρώσεις (< 15-20 v/v %) CO₂ σε κάθε περίπτωση (**Σχήμα 20**).

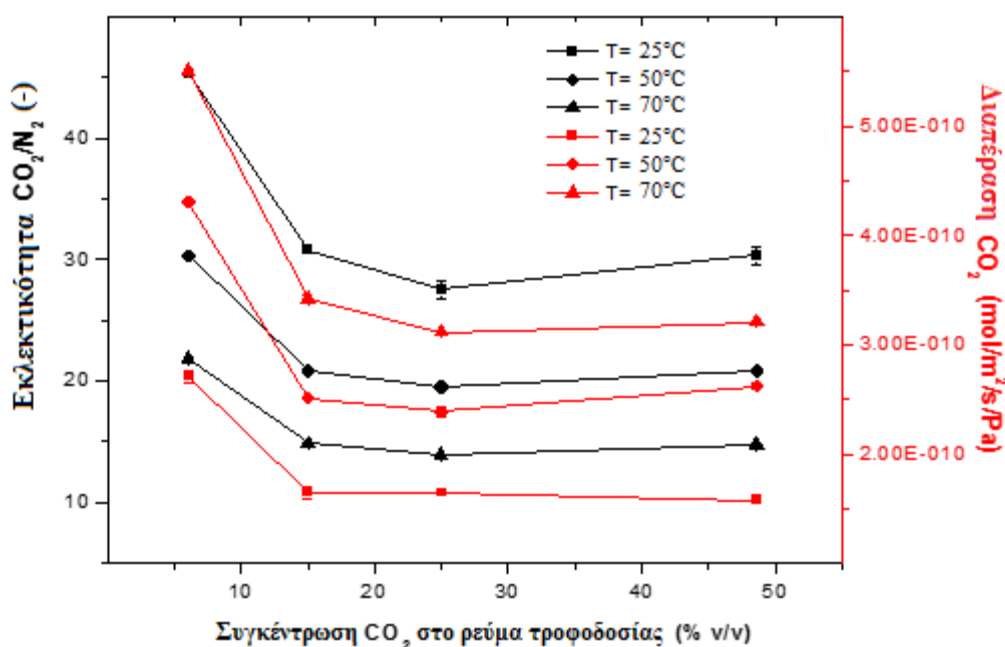
Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας μέτρησης στη διαπέραση και εκλεκτικότητα της SILM_1 πριν και μετά τη θερμική κατεργασία της, φαίνεται πως η εκλεκτικότητα μειώνεται σε κάθε περίπτωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, οι τιμές της διαπέρασης είναι σχεδόν ταυτόσημες και για τις δύο αυτές θερμοκρασίες (50 και 70 °C) στην περίπτωση της SILM_1 πριν τη θερμική κατεργασία της, ενώ οι τιμές της διαπέρασης της SILM_1 μετά τη θερμική κατεργασία της είναι υψηλότερες στη θερμοκρασία των 70 °C (**Σχήμα 20**).



Σχήμα 20: Διαπέραση CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ και εκλεκτικότητα CO₂/N₂, ως προς την συγκέντρωση (v/v%) του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας, για την SILM_1 πριν και μετά από 3 κύκλους θερμικής κατεργασίας, για θερμοκρασίες μέτρησης 25 °C (πάνω) και 70 °C (κάτω).

6.1.1 Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης της θερμοκρασίας μέτρησης στις ιδιότητες διαπέρασης και εκλεκτικότητας της μεμβράνης

Δεδομένου της αύξησης τιμών διαπέρασης με αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης, που επέδειξε η SILM_1 μετά από τρεις κύκλους θερμικής κατεργασίας, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας μέτρησης στην απόδοση διαχωρισμού της. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαχωρισμού μιγμάτων αερίων CO₂/N₂ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 50 και 70 °C) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 21**. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η διαπέραση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας. Η αύξηση των τιμών διαπέρασης με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαχυτότητας εξαιτίας της αύξησης της κινητικότητας των μορίων και της ελάττωσης του ιξώδους. Παρ' όλα αυτά, όπως έχει αναφερθεί, με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται μεν η διαχυτότητα του CO₂ στα IL, αλλά ταυτόχρονα συμβαίνει μείωση της διαλυτότητάς του [97]. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως στην προκειμένη περίπτωση η ενίσχυση του συντελεστή διάχυσης υπερσχύει της μείωσης του συντελεστή ρόφησης, με αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές διαπέρασης CO₂. Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να καθοριστεί ένα κατώφλι θερμοκρασίας (πριν τη θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης του περιορισμένου στους πόρους της SILM_1 IL), κάτω από την οποία η διαπέραση του CO₂ ενισχύεται βάσει του παραπάνω φαινομένου.



Σχήμα 21: Εκλεκτικότητα CO₂/N₂ και διαπέραση CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ για τη θερμικά κατεργασμένη SILM_1 μετά από 3 κύκλους θερμικής κατεργασίας, ως προς τη συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας, για θερμοκρασίες μέτρησης 25, 50 και 70°C.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαχωρισμού CO₂ από το δυαδικό μείγμα αερίων CO₂/N₂ για διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης, στο θερμοκρασιακό εύρος από τους 25 έως τους 180 °C, για τη SILM_1 πριν και μετά από τους τρεις κύκλους θερμικής κατεργασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπέρασης CO₂ και εκλεκτικότητας CO₂/N₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 22** (πάνω και κάτω αντίστοιχα), ενώ στο **Σχήμα 23** παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα CO₂/N₂ ως συνάρτηση της διαπέρασης CO₂. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στις θερμοκρασίες των 25, 50, 70 και 100 °C. Για όλες της μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν ίση με 6 v/v %, ενώ δεν υπήρχε διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης (dP = 0). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η SILM_1 επιδεικνύει τις υψηλότερες τιμές διαπέρασης CO₂ μετά τον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας της, ενώ με αύξηση των κύκλων θερμικής κατεργασίας της, οι τιμές της διαπέρασης μειώνονται. Συγκεκριμένα, η τιμή της διαπέρασης μετά τον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας της SILM_1 και θερμοκρασία μέτρησης 25 °C ήταν 52 % υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή της διαπέρασης μη θερμικά κατεργασμένης SILM (η οποία είχε μετρηθεί με διαφορά πίεσης μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης ίση με 1 bar και συγκέντρωση CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ίση με 7 v/v %) [236].

Ανεξάρτητα από τους κύκλους θερμικής κατεργασίας της SILM_1, η διαπέραση φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης (υποδηλώνοντας τη συνεχή αύξηση του συντελεστή διάχυσης με ταυτόχρονη συνεχή μείωση του συντελεστή ρόφησης του CO₂), με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας (**Σχήμα 22** και **Σχήμα 23**).

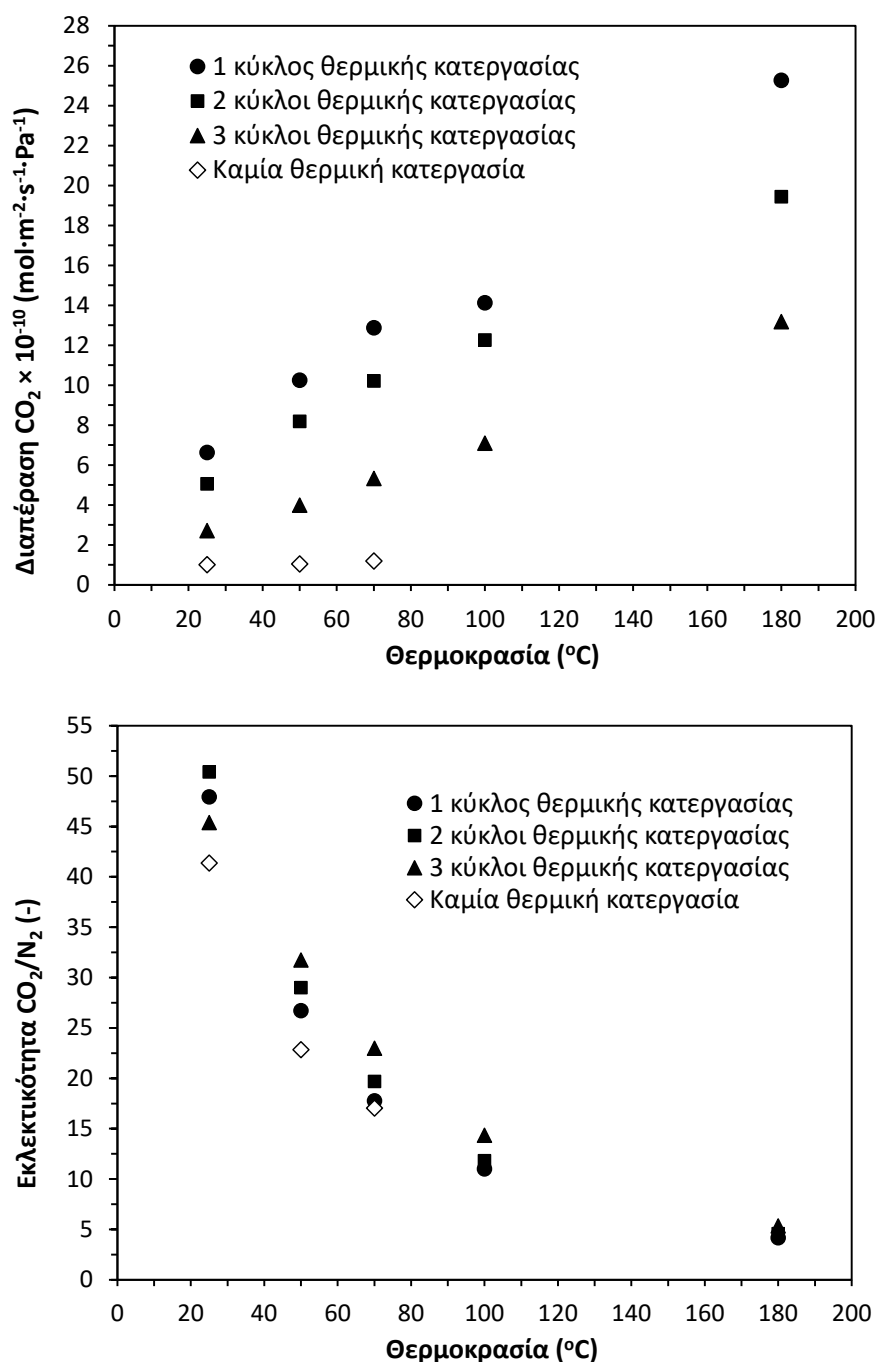
Ενδεικτικά αναφέρονται στον **Πίνακα 8** οι τιμές της διαπέρασης και εκλεκτικότητας της μεμβράνης μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας, για θερμοκρασίες μέτρησης 25 και 180 °C.

Πίνακας 8: Οι τιμές των διαπεράσεων CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ της SILM_1 μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας, για θερμοκρασίες μέτρησης 25 και 180°C και συγκέντρωση CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας 6 v/v% για όλες τις μετρήσεις.

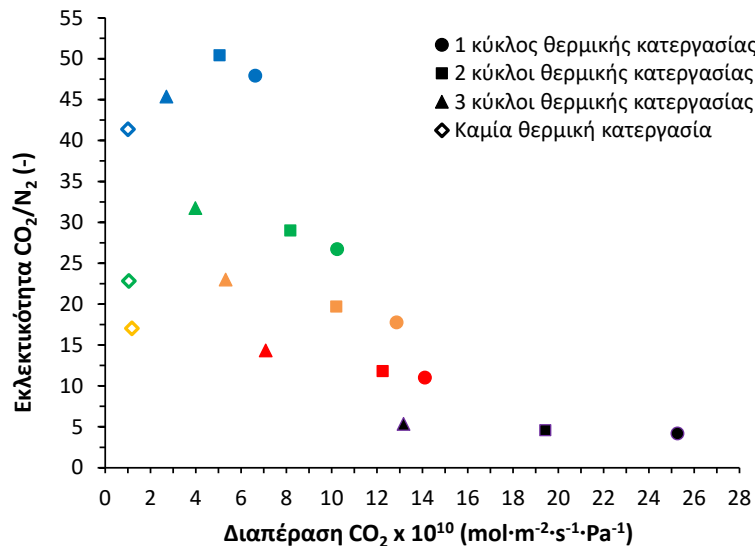
Διαπέραση μετά τον 1 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	Διαπέραση μετά τον 2 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	Διαπέραση μετά τον 3 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	Εκλεκτικότητα μετά τον 1 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (-)	Εκλεκτικότητα μετά τον 2 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (-)	Εκλεκτικότητα μετά τον 3 ^ο κύκλο θερμικής κατεργασίας (-)	Θερμοκρασία μέτρησης (°C)
6.62·10 ⁻¹⁰	5.06·10 ⁻¹⁰	2.75·10 ⁻¹⁰	48	50.7	45.4	25
2.48·10 ⁻⁹	2.01·10 ⁻⁹	1.35·10 ⁻⁹	4.2	4.6	5.3	180

Το γεγονός ότι η διαπέραση και η εκλεκτικότητα της SILM_1 παρουσιάζουν την ίδια εξάρτηση από τη θερμοκρασία μέτρησης, πριν αλλά και μετά από κάθε κύκλο

θερμικής κατεργασίας της (Σχήμα 20, Σχήμα 22, και Σχήμα 23), υποδηλώνει πως ο μηχανισμός που διέπει τη διεργασία διαχωρισμού σε κάθε περίπτωση δεν διαφοροποιείται από αυτόν της «διάλυσης-διάχυσης» και είναι ενδεικτικό της σταθερότητάς της με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 22: Διαπέραση CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ (πάνω) και εκλεκτικότητα CO₂/N₂ (κάτω) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας των πειραματικών μετρήσεων για τη SILM_1 πριν και μετά από 1, 2 και 3 κύκλους θερμικής κατεργασίας. Η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν 6 % v/v για όλες τις μετρήσεις.



Σχήμα 23: Εκλεκτικότητα CO₂/N₂ ως προς τη διαπεράση CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ για τη μεμβράνη SILM_1 πριν και μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας. Τα χρωματιστά σύμβολα υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες μέτρησης: μπλε (25 °C), πράσινο (50 °C), πορτοκαλί (70 °C), κόκκινο (100 °C) και μωβ (180 °C). Η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν 6 % v/v για όλες τις μετρήσεις.

Σε διαφορετική περίπτωση, αν δηλαδή υπήρχε απώλεια μάζας IL από τους πόρους της μεμβράνης (λόγω εξάτμισης ή αποσύνθεσής του), με αποτέλεσμα την δημιουργία ανοιχτών πόρων, ο μηχανισμός μεταφοράς των αερίων θα ήταν αυτός της διάχυσης Knudsen (μέσο εύρος πόρων από 2 έως 10 nm), βάση του οποίου η ιδανική εκλεκτικότητα θα ήταν πολύ χαμηλότερη από τις πειραματικές τιμές εκλεκτικότητας CO₂/N₂ που μετρήθηκαν για τη SILM_1 και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας μέτρησης.

6.2 Αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας και συμπεριφοράς του περιορισμένου σε νανοπεριβάλλοντα Ιοντικού Υγρού

Η εφαρμογή διαφόρων τεχνικών θερμικής ανάλυσης μας βοήθησε να εξάγουμε συμπεράσματα για τη θερμική σταθερότητα και τις πιθανές μεταβολές που μπορεί να υφίσταται το περιορισμένο στους πόρους των 10nm IL. Η θερμική ανάλυση εφαρμόστηκε τόσο σε δείγματα από το λεπτό υμένιο της μεμβράνης SILM_2 όσο και στην τροποποιημένη με το IL σκόνη αργιλίας (SILP). Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν και με αυτά που προέκυψαν από το IL [OMIM][TCM].

6.2.1 Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης DSC/MDSC

Τα δείγματα μη θερμικά κατεργασμένου SILP (SILP_1, Πίνακας 4) και του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2 χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο DSC/MDSC, ενώ

παράλληλα, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του χωρικού περιορισμού της φάσης του IL στις θερμικές ιδιότητές του, πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις και σε δείγμα ελεύθερου [OMIM][TCM]. Η διαδικασία των μετρήσεων DSC περιελάμβανε την απότομη ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία κάτω από τους $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στη συνέχεια τη θέρμανσή τους έως τους $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το SILP_1 και το SILM_2 και έως τους $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το ελεύθερο [OMIM][TCM], με ρυθμό θέρμανσης $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε κάθε περίπτωση.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό από το θερμογραφήμα DSC (**Σχήμα 24** (κάτω)), το ελεύθερο [OMIM][TCM] έδωσε μόνο μία κορυφή από τους $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ και με κέντρο τους $-81.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Πίνακας 9**), η οποία μπορεί να αποδοθεί στην υαλώδη μετάπτωση του IL. Η απουσία άλλων κορυφών που να αντιστοιχούν σε άλλους μετασχηματισμούς φάσεων όπως η κρυστάλλωση ή η τήξη, μπορεί οφείλεται στο ανεπαρκές «πακετάρισμα» των ιοντικών ζευγών κατά το στάδιο ψύξης των δειγμάτων, εξαιτίας της ασύμμετρης δομής των ογκωδών ιόντων του και την απουσία ισχυρών αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου μεταξύ τους.

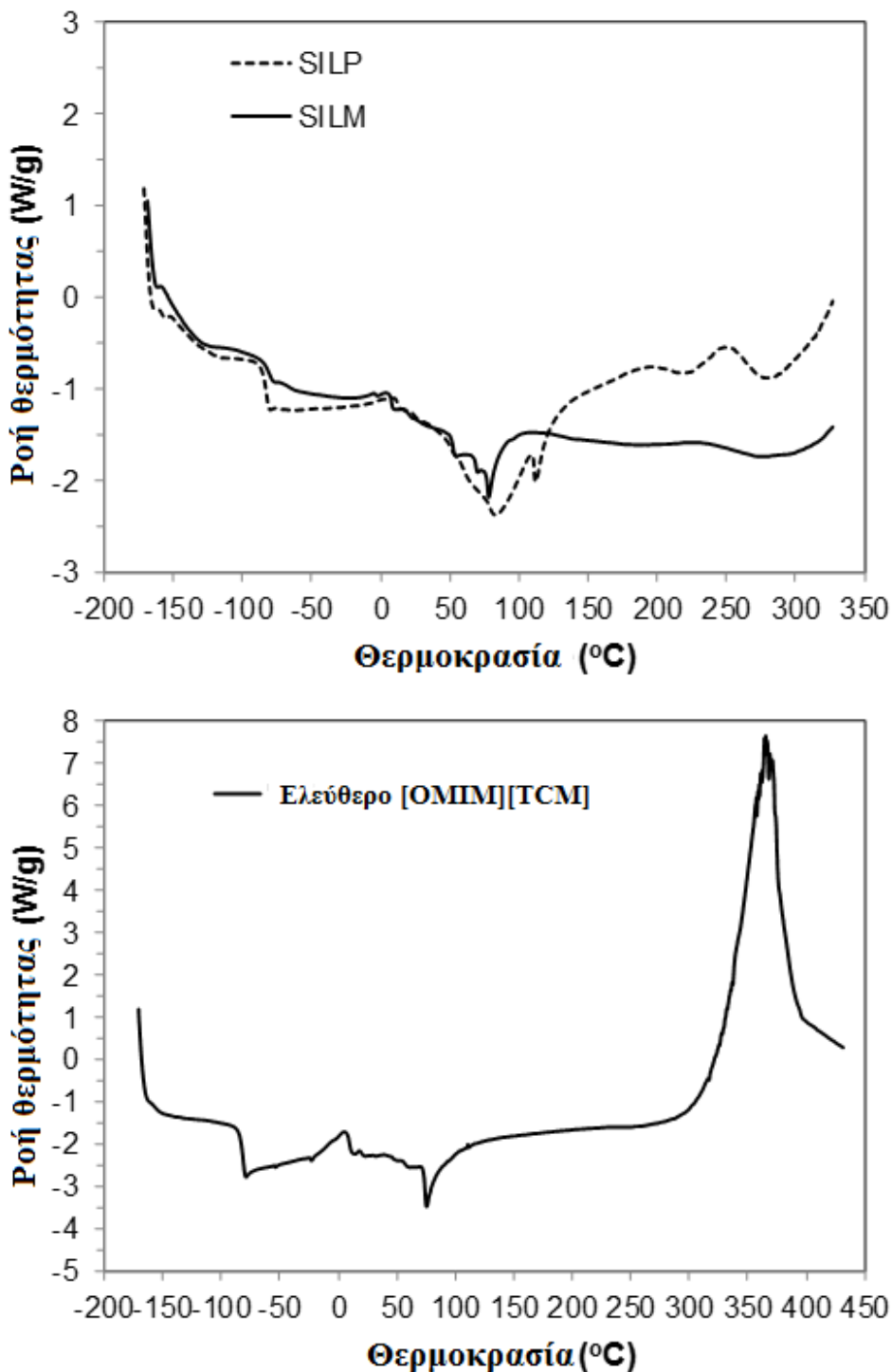
Όπως έχει αναφερθεί, η μακροσκοπική ετερογένεια στην κατανομή των μη πολικών και των πολικών περιοχών στη μάζα του [OMIM][TCM] καθιστά δυνατή την εμφάνιση υγροκρυσταλλικής δομής σε κατάλληλες θερμοκρασίες [190]. Συγκεκριμένα, η διευθέτηση των κατιοντικών πολικών και μη πολικών τμημάτων καθώς και των ανιόντων στο χώρο μπορούν να εξηγήσουν ποιοτικά το σχηματισμό υγροκρυσταλλικής φάσης, τη μετάπτωση από υγροκρυσταλλική σε ισοτροπική φάση και τις μεταβολές των δυναμικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου IL.

Η διευθέτηση των κατιόντων στα IL καθορίζεται γενικά από τη φύση (πολικότητα) και το μήκος της πλευρικής αλυσίδας, τη δομή του φορτισμένου τμήματος (και το βαθμό απεντοπισμού του φορτίου), το είδος του ανιόντος και τη θερμοκρασία. Σε ορισμένη θερμοκρασία, εάν οι πλευρικές αλυσίδες των κατιόντων είναι μικρές, η κατανομή των κατιόντων στο χώρο καθορίζεται κυρίως από τα φορτισμένα τους τμήματα και μεταξύ των μη πολικών “ουρών” δεν αναπτύσσονται ελκτικές αλληλεπιδράσεις ικανές για συσσωμάτωση, με συνέπεια την εμφάνιση μεσοσκοπικής ομοιογένειας στην κατανομή των ουδέτερων και φορτισμένων ιοντικών ειδών [190].

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων DSC του ελεύθερου [OMIM][TCM], του μη θερμικά κατεργασμένου SILP και του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2.

Δείγμα	Υαλώδης μετάπτωση		Εξώθερμη κορυφή	
	$T_{g, \text{έναρξης κορυφής}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g, \text{κέντρου κορυφής}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{έναρξης κορυφής}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{κέντρο κορυφής}}$ ($^{\circ}\text{C}$)
[OMIM][TCM]	-84.0	-81.9	254.5	364.8
SILP	-85.8	-83.3	218.8	248.4
SILM_2	-83.6	-80.6	191.3	229.5

Όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η διαπέραση αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας.



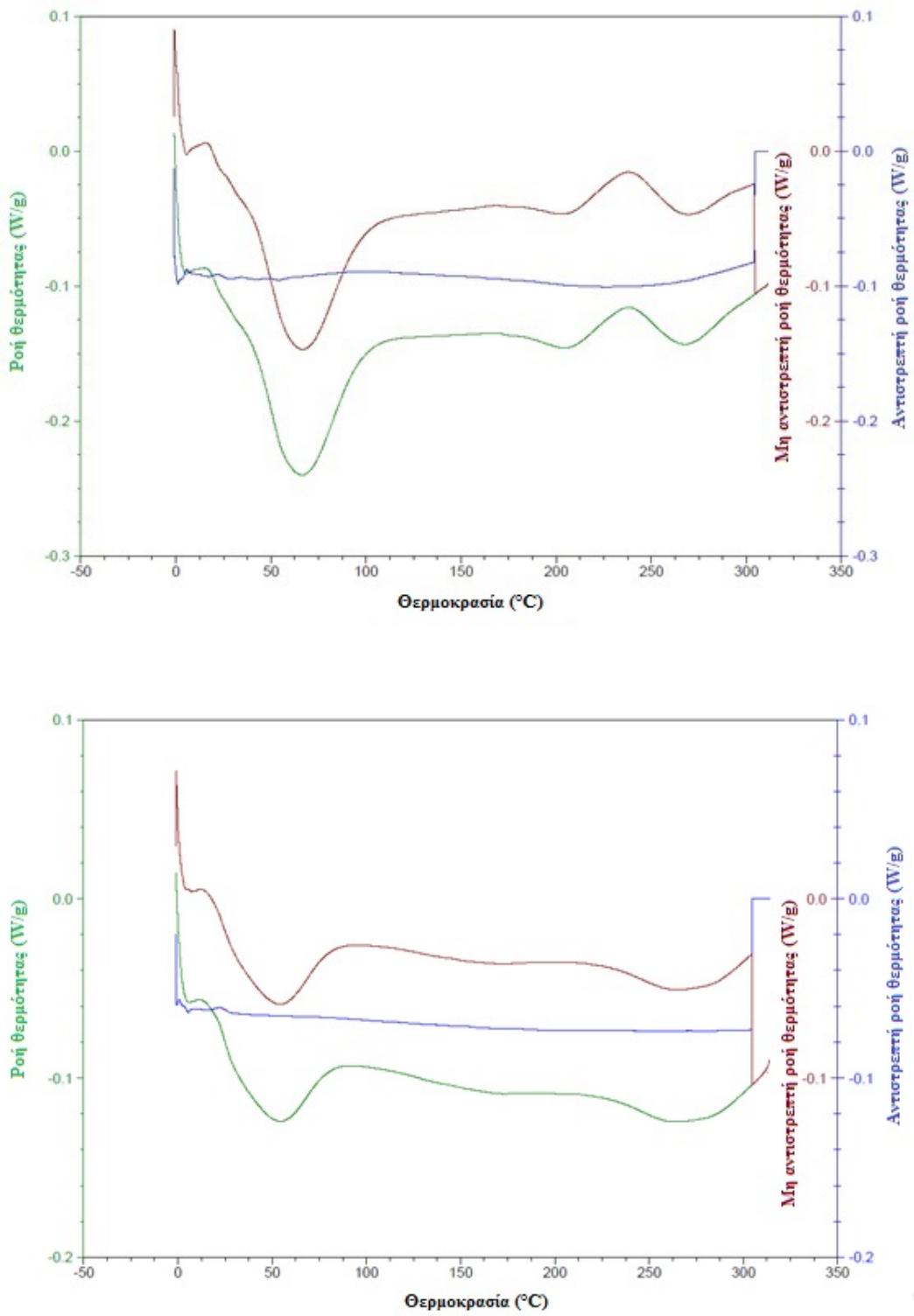
Σχήμα 24: Θερμογραφήματα DSC μετά από απότομη ψύξη των δειγμάτων, του μη θερμικά κατεργασμένου SILP και του διαχωριστικού υμενίου της SILM₂ (πάνω) και του ελεύθερου [OMIM][TCM] (κάτω).

Η αύξηση των τιμών διαπεράσεως με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαχυτότητας εξαιτίας της αύξησης της κινητικότητας των μορίων και της ελάττωσης του ιξώδους. Επίσης, από τα θερμογραφήματα των δειγμάτων SILP και SILM_2 του **Σχήματος 24** (πάνω) φαίνεται πως και η περιορισμένη φάση του IL επέδειξε μόνο μία ενδόθερμη κορυφή σε κάθε περίπτωση, ενώ δεν εμφανίζονται άλλες κορυφές που να αντιπροσωπεύουν μεταπτώσεις φάσεων. Συγκεκριμένα, οι ενδόθερμες κορυφές σε θερμοκρασίες -85.8 και -83.6 °C για το SILP και για το SILM_2 αντίστοιχα (**Πίνακας 9**), μπορούν να αποδοθούν και στην περίπτωση του περιορισμένου IL στην υαλώδη μετάπτωση.

Εντούτοις, η ενδόθερμη κορυφή που είναι παρούσα στα θερμογραφήματα και των τριών αυτών δειγμάτων από τη θερμοκρασία των ~ 70 °C έως τους $90-100$ °C, μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού από τη μάζα του IL. Επιπλέον, σε υψηλότερες θερμοκρασίες όλα τα δείγματα δίνουν εξώθερμες κορυφές οι οποίες κι αυτές δεν αντιστοιχούν σε κάποιο μετασχηματισμό φάσεων, αλλά σε διαδοχικές δομικές μεταβολές του περιορισμένου IL (**Σχήμα 24**). Συγκεκριμένα, το SILP έδωσε μια εξώθερμη κορυφή από τους 218.8 °C έως τους 279.8 °C, με κέντρο τους 248.4 °C, η οποία ακολουθείται από μια δεύτερη εξώθερμη από τους 279.8 °C, το κέντρο της οποίας υπερβαίνει το άνω θερμοκρασιακό όριο της μέτρησης (327 °C). Το δείγμα του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2 επέδειξε παρόμοια θερμική συμπεριφορά και έδωσε μια διευρυμένη εξώθερμη κορυφή από τους 191.3 °C, με κέντρο τους 229.5 °C και μια άλλη εξώθερμη κορυφή με κέντρο τους 273.5 °C, ενώ το ελεύθερο [OMIM][TCM] έδωσε μια έντονη εξώθερμη κορυφή από τους 254.5 °C, με κέντρο τους 364.8 °C, θερμοκρασία η οποία υπερβαίνει το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο των μετρήσεων DSC που πραγματοποιήθηκαν για τα δύο στερεά δείγματα.

Η αναντιστρεπτότητα των μεταβολών της μάζας του χωρικά περιορισμένου [OMIM][TCM], οι οποίες αποδόθηκαν στην απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού από τη μάζα του και σε δομικές μεταβολές εξαιτίας της σταδιακής αποικοδόμησής του με αύξηση της θερμοκρασίας, επιβεβαιώθηκε με τη μέθοδο θερμικής ανάλυσης MDSC (**Σχήμα 25**).

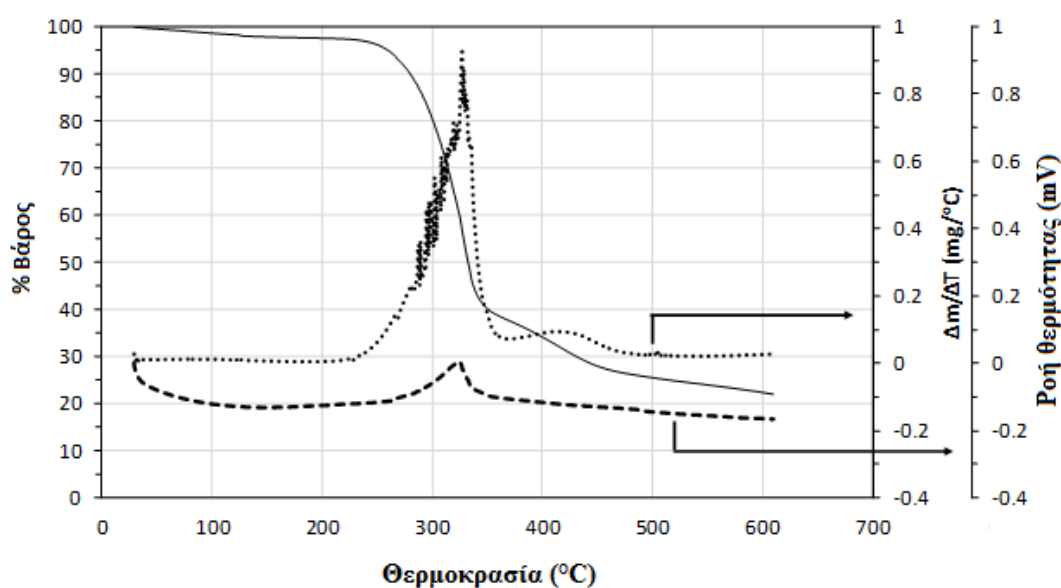
Όπως μπορεί να γίνει φανερό από τα θερμογραφήματα MDSC του δείγματος SILP (πάνω) και του δείγματος της SILM_2 (κάτω) (**Σχήμα 25**), οι κορυφές που έδωσαν και τα δύο δείγματα πάνω από τη θερμοκρασία των 70 °C με τη μέθοδο DSC δεν αντιστοιχούν σε κάποιο αντιστρεπτό μετασχηματισμό φάσεων.



Σχήμα 25: Θερμογραφήματα MDSC των δειγμάτων SILP (πάνω) και SILM_2 (κάτω).

6.2.2 Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης TGA/DTG και DTA

Με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων του ελεύθερου [OMIM][TCM], του μη θερμικά κατεργασμένου SILP και του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2, αλλά και για να επαληθευτεί ότι οι εξώθερμες κορυφές που εμφανίστηκαν στα αντίστοιχα θερμογραφήματα σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλονται σε μη αντιστρεπτές μεταβολές, πραγματοποιήθηκαν και θερμοσταθμικές μετρήσεις TGA και DTA. Στο **Σχήμα 26** και στο **Σχήμα 27** παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα TG/DTG και DTA του ελεύθερου [OMIM][TCM] και των δύο στερεών δειγμάτων αντίστοιχα (**Σχήμα 27**, SILP (πάνω) και SILM_2 (κάτω)), ενώ στο **Σχήμα 28** παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα TGA (πάνω) και DTG (κάτω) για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.



Σχήμα 26: Θερμογραφήματα TG/DTG και DTA του ελεύθερου [OMIM][TCM]

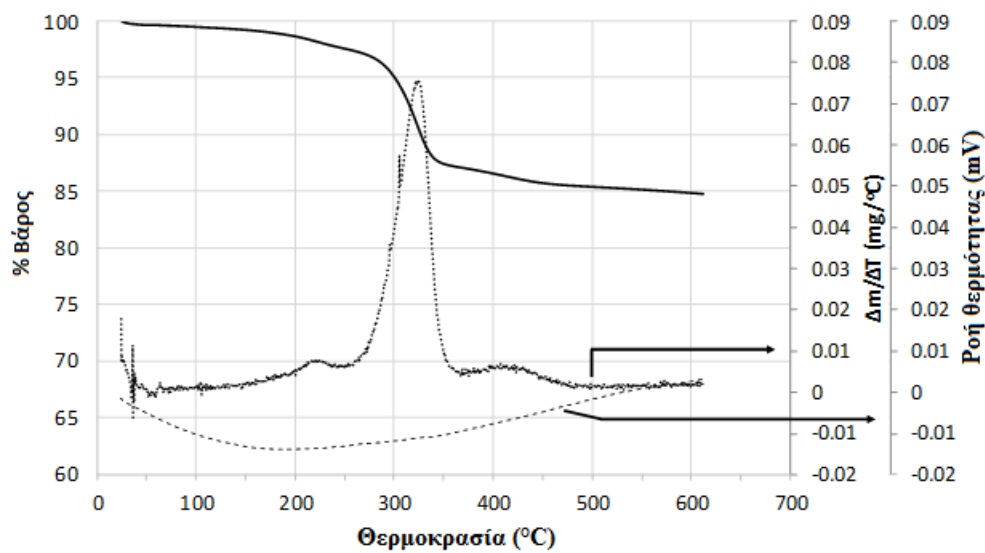
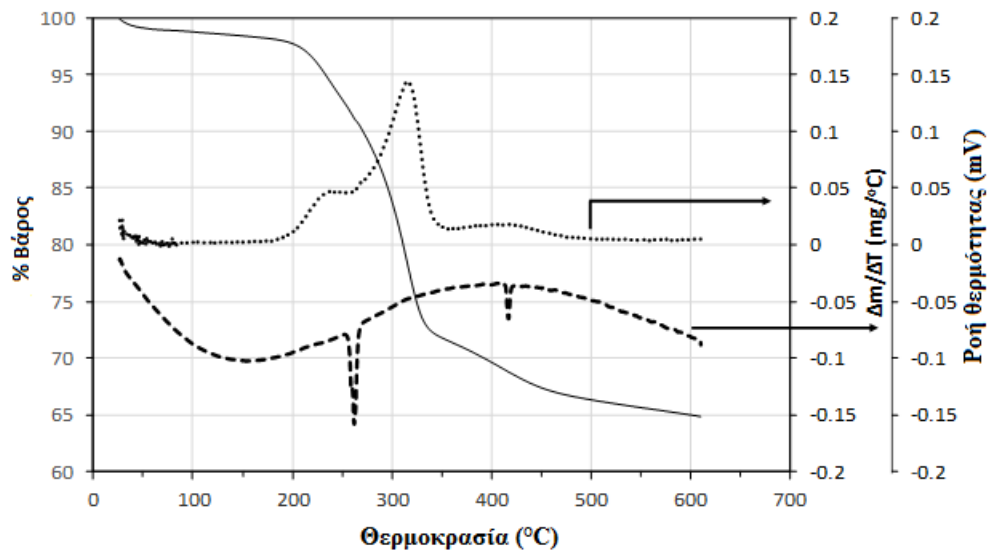
Όπως μπορεί να γίνει φανερό από τα διαγράμματα DTG των στερεών δειγμάτων, σε θερμοκρασίες > 170-180 °C παρατηρούνται τρία διαδοχικά στάδια απώλειας μάζας, εντονότερη δε είναι η μεταβολή κατά το δεύτερο στάδιο. Η πρώτη κορυφή των καμπυλών DTG, η οποία αντιστοιχεί στο πρώτο στάδιο απώλειας μάζας, εμφανίζεται στο εύρος θερμοκρασιών της εξώθερμης κορυφής DSC που αποδόθηκε σε μη αντιστρεπτή μεταβολή (**Πίνακας 9**).

Η μη αντιστρεπτή μεταβολή του πρώτου σταδίου μπορεί να αποδοθεί στην αποικοδόμηση του IL, καθώς η απώλεια μάζας ($\Delta m_{\text{κορυφής}} \%$) στο στάδιο αυτό (η οποία υπολογίστηκε με βάση την **Εξίσωση 34**) ήταν πολύ χαμηλή.

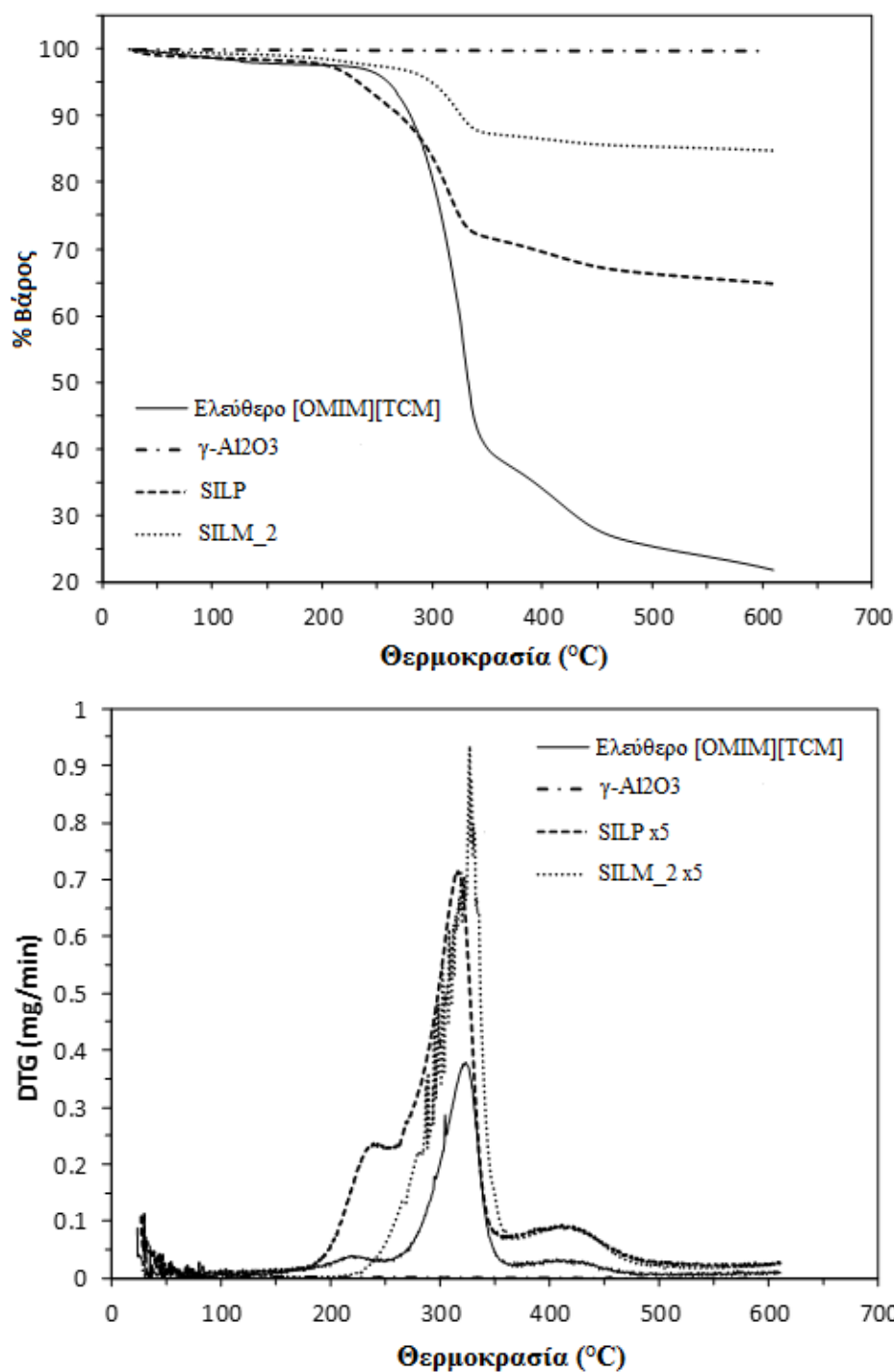
$$\Delta m_{\text{κορυφής}} \% = \Delta m / \Delta m_{\text{συνολική}} \times 100 \%$$

Εξίσωση 34

Όπου: $\Delta m = m_{\text{αρχή κορυφής}} - m_{\text{τέλος κορυφής}}$ και $\Delta m_{\text{συνολική}} = m_{\text{αρχική}} - m_{\text{εναπομείνουσα}}$



Σχήμα 27: Θερμογραφήματα TG/TG και DTA των μη θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων SILP (πάνω) και SILM_2 (κάτω).



Σχήμα 28: Θερμογραφήματα TGA (πάνω) και DTG (κάτω) για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας των μετρήσεων DTG, τα στερεά δείγματα έδωσαν και μια δεύτερη κορυφή με κέντρο τους 316 °C και τους 324 °C, για το SILP και την SILM_2 αντίστοιχα. Οι θερμοκρασίες αυτές είναι κοντά στη θερμοκρασία του κέντρου της κορυφής που έδωσε το ελεύθερο [OMIM][TCM] (327 °C) (Σχήμα 26). Επιπλέον, μπορεί να παρατηρηθεί πως το εύρος των θερμοκρασιών που εμφανίζονται η

πρώτη και δεύτερη κορυφή DTG των στερεών δειγμάτων (περίπου από τους 172 έως τους 376 °C) συμπίπτει με το θερμοκρασιακό εύρος της πρώτης κορυφής του ελεύθερου [OMIM][TCM] (περίπου από τους 185.8 έως τους 370 °C), αν και για θερμοκρασίες κάτω από τους 230 °C η απώλεια μάζας του IL φαίνεται να είναι μια αρκετά αργή διεργασία (**Σχήμα 26** και **Σχήμα 28** (κάτω)). Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι διαφορετικές αντιδράσεις αποικοδόμησης λαμβάνουν χώρα αναλόγως του αν το IL είναι περιορισμένο ή όχι σε νανοπεριβάλλοντα. Επιπλέον, φαίνεται πως διαφορετικοί μηχανισμοί αποικοδόμησης λαμβάνουν μέρος στο πρώτο (από 178 έως 263 °C και 173 έως 250 °C για το SILP και τη SILM_2 αντίστοιχα) και στο δεύτερο (από το τέλος της πρώτης κορυφής έως τη θερμοκρασία των 375-376 °C περίπου) στάδιο απώλειας μάζας του περιορισμένου IL, ενώ η ελαφρά μετατόπιση της πρώτης κορυφής του δείγματος της SILM_2 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υποδηλώνει την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων αποικοδόμησης του IL εξαιτίας του περιορισμού του, λόγω της πιθανής καταλυτικής δράσης της επιφάνειας των πόρων της γ-αργιλίας.

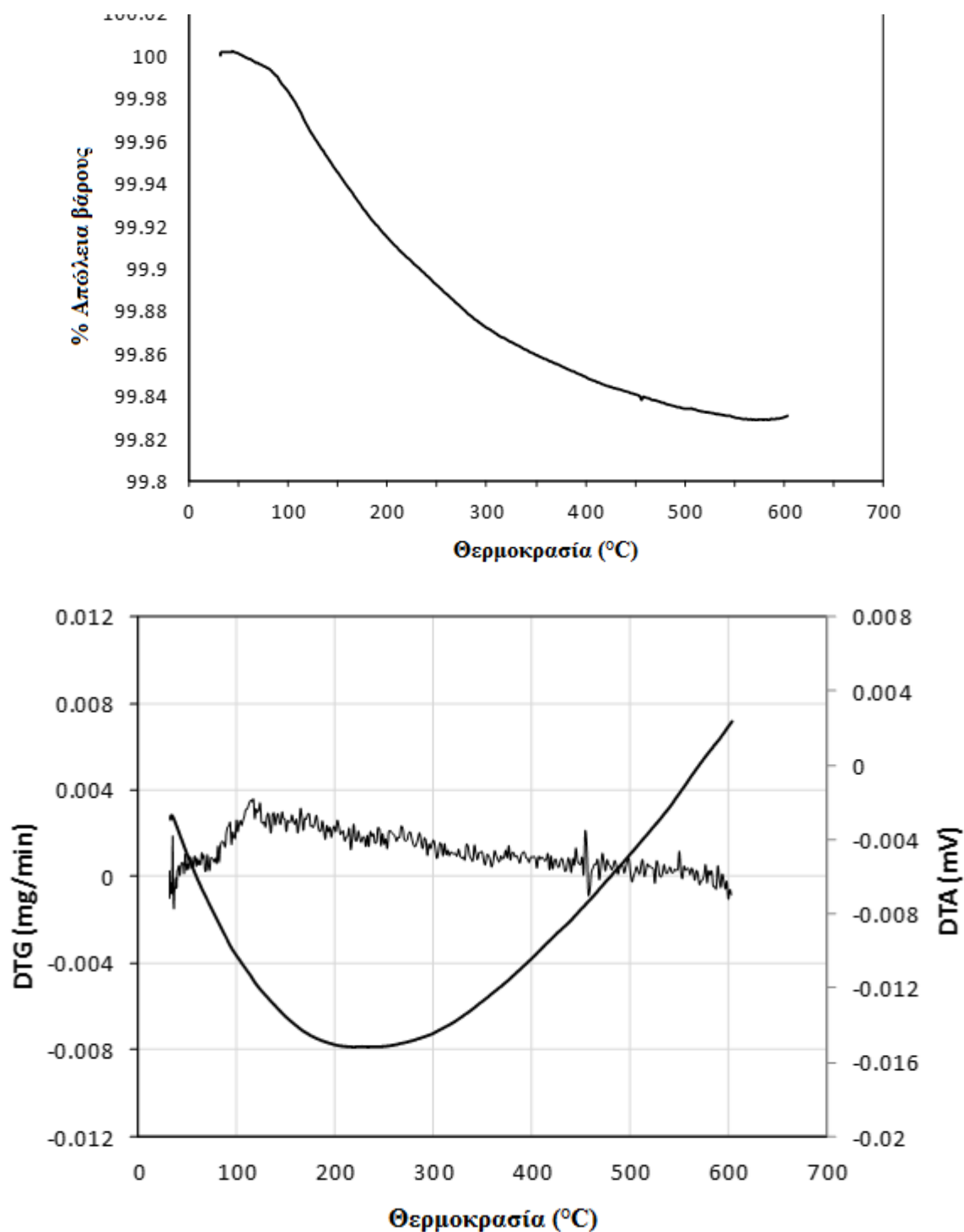
Για τον υπολογισμό της % σχετικής απώλειας μάζας κάθε σταδίου (Εξίσωση 34) και για την διαμόρφωση μιας σαφέστερης εικόνας της % συνολικής απώλειας μάζας τους περιορισμένου [OMIM][TCM] στα δείγματα SILP και SILM_2, πραγματοποιήθηκαν απλοποιημένοι υπολογισμοί χρησιμοποιώντας τις παρακάτω παραδοχές:

- Το βάρος των υποστρωμάτων της γ-αργιλίας θεωρήθηκε σταθερό, καθώς η μεταβολή του παρέμεινε αμελητέα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών των μετρήσεων (αν και στους 604.9 °C η απώλεια μάζας του υπερέβαινε το 0.18 %) (**Σχήμα 29**),
- Δεν εκλαμβάνονται ως παράγοντας επίδρασης στην % απώλειας βάρους των υποστρωμάτων οι αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης του χωρικά περιορισμένου IL που πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και
- Όλες οι δομικές μεταβολές και οι αντιδράσεις αποικοδόμησης του IL ολοκληρώνονται πριν την ανώτατη θερμοκρασία των μετρήσεων. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή μόνο ελάχιστες διαφοροποιήσεις στο βάρος και στη σύσταση του IL μπορούν να παρατηρηθούν, ως αποτέλεσμα της διεργασίας εξανθράκωσης.

Με βάση τα παραπάνω και θεωρώντας w_s (%), την κανονικοποιημένη μάζα του υποστρώματος (η τιμή της οποίας παραμένει σταθερή με τη θερμοκρασία για κάθε δείγμα), δηλαδή το % βάρος του υποστρώματος από την αρχική μάζα του δείγματος (100 %) και $w(T_o)_{sl}$ (%), το % βάρος του περιορισμένου IL στη θερμοκρασία έναρξης των μετρήσεων (T_o), και $w(T)_{sl}$ (%), το % βάρος του περιορισμένου IL σε κάθε θερμοκρασία (T), μπορεί να υπολογιστεί η % μάζα του περιορισμένου IL σε κάθε θερμοκρασία, ως:

$$[(m(T)_{sl} - w_s) / w(T_o)_{sl}] \times 100 (\%)$$

Εξίσωση 35



Σχήμα 29: Θερμογραφήματα TGA (πάνω), DTG και DTA (κάτω) του υποστρώματος της γ-αργιλίας.

Θεωρώντας το εναπομείναν βάρος (το βάρος της πλήρως εξανθρακωμένης μάζας του [198]) του χωρικά περιορισμένου IL ως το 21.87 % του αρχικού του βάρους σε κάθε περίπτωση, με την υπόθεση ότι είναι το ίδιο με αυτό του ελεύθερου IL, μπορεί να υπολογιστεί η % απώλεια μάζας κάθε υλικού ξεχωριστά για τα σύνθετα δείγματα σε κάθε θερμοκρασία μέτρησης.

Για παράδειγμα, αν υποθεθεί ότι σε 100 mg SILP, a και b είναι οι άγνωστες μάζες (σε mg) του IL και του ανόργανου υποστρώματος αντίστοιχα, τότε στην ανώτατη θερμοκρασία των μετρήσεων θα ισχύει ότι:

$$0.2187a + b = 64.84 \quad \text{Εξίσωση 36}$$

και

$$a = 100 - b \quad \text{Εξίσωση 37}$$

Όπου: 64.84 η εναπομείνουσα μάζα των 100 mg SILP (**Πίνακας 10**)

Πίνακας 10: Αποτελέσματα μετρήσεων TG/DTG του ελεύθερου [OMIM][TCM], του μη θερμικά κατεργασμένου SILP και του διαχωριστικού υμενίου της SILM_2.

Δείγμα	[OMIM][TCM]		SILP			SILM_2		
	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή	3 ^η κορυφή	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή	3 ^η κορυφή
Σχετική απώλεια μάζας (%)	77.0	16.3	18.8	55.6	12.3	9.5	69.3	9.5
T _{έναξης} κορυφής (°C)	185.8	370.0	178.1	262.9	375.6	172.8	250.3	375.0
T _{κέντρου} κορυφής (°C)	327.0	414.7	238.8	316.0	411.1	219.3	324.0	420.7
Συνολική απώλεια μάζας (%) ¹	78.13*		35.16**			15.24***		

* για T_{ανώτατη} = 609.3 °C, ** για T_{ανώτατη} = 610.0 °C, *** για T_{ανώτατη} = 610.4 °C

¹ Συνολική απώλεια μάζας (%) = $[100 - [(m_{\text{εναπομείνουσα}} / m_{\text{αρχική}}) \times 100]]$ (%)

Επομένως, η μάζα του υποστρώματος θα είναι 54.998 mg και η τιμή αυτή θα θεωρείται σταθερή για όλο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων, ενώ η μάζα του περιορισμένου IL θα είναι 9.842 mg. Με βάση ότι η τιμή της κανονικοποιημένης μάζας του υποστρώματος w_s (%) είναι σταθερή και ίση με 54.998 %, τότε το $w(T_o)_{sl}$ (%) θα είναι 45.002 % και το $w(T)_{sl}$ (%) μπορεί να υπολογιστεί από την **Εξίσωση 35** για κάθε θερμοκρασία μέτρησης. Οι τιμές των w_s και $w(T_o)_{sl}$ για τα δείγματα SILP και SILM_2 που υπολογίστηκαν μέσω της **Εξίσωσης 35** παρουσιάζονται στον **Πίνακα 11** και στο **Σχήμα 30** (πάνω) φαίνονται οι

καμπύλες TGA της % απώλειας βάρους κάθε δείγματος ως προς τη θερμοκρασία, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη μεταβολή της μάζας του IL σε κάθε περίπτωση.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το **Σχήμα 30** (πάνω), το [OMIM][TCM] επιδεικνύει μικρότερη θερμική σταθερότητα όταν αυτό περιοριστεί σε νανοπεριβάλλοντα, όπως στα υποστρώματα γ-αργιλίας του SILP και της SILM_2.

Πίνακας 11: Οι τιμές της κανονικοποιημένης μάζας του υποστρώματος (w_s) και της % μάζας του περιορισμένου [OMIM][TCM] στο στερεό δείγμα στη θερμοκρασία έναρξης των μετρήσεων TGA (T_o) ($w(T_o)_{sl}$) για τα δείγματα SILP και SILM_2.

Δείγμα	SILP	SILM_2
w_s	54.998 %	80.49 %
$w(T_o)_{sl}$	45.002 %	19.51 %

Εντούτοις, το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην καταλυτική δράση των υποστρωμάτων, με την επίδραση του υποστρώματος των σωματιδίων $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ να είναι πιο έντονη, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει ($100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Η ποσοτική εκτίμηση της καταλυτικής δράσης των υποστρωμάτων στο δομικό μετασχηματισμό του IL μπορεί πραγματοποιηθεί μέσω σύγκρισης των αποτελεσμάτων της διαφοράς της % απώλειας βάρους του ελεύθερου [OMIM][TCM] από τα αντίστοιχα ποσοστά του περιορισμένου IL σε κάθε θερμοκρασία. Σε διαφορετική περίπτωση, η % απώλεια μάζας του IL θα ήταν η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις και θα περιγραφόταν από την καμπύλη TGA του ελεύθερου [OMIM][TCM], με την υπόθεση ότι η μάζα του υποστρώματος παρέμενε σταθερή σε κάθε περίπτωση.

Η διαφορά της απώλειας βάρους του IL σε κάθε θερμοκρασία ($w(T)_{ls}$ (%)), υπολογίστηκε μέσω αφαίρεσης της απώλεια βάρους του ελεύθερου IL ($w(T)_{nl}$ (%)) από την απώλεια βάρους του περιορισμένου IL ($w(T)_{pl}$ (%)), σε κάθε θερμοκρασία (T) (**Εξίσωση 35**). Η τιμή της $w(T)_{pl}$ (%) αντιστοιχεί στο λόγο $m_{pl}/m_{o,pl}$, όπου m_{pl} , η μάζα του περιορισμένου IL σε κάθε θερμοκρασία και $m_{o,pl}$, η αρχική μάζα του περιορισμένου IL.

$$w(T)_{ls} (\%) = w(T)_{nl} (\%) - (m_{pl}/m_{o,pl}) \times 100 \quad \text{Εξίσωση 38}$$

και

$$m(T)_{pl} = m(T)_{sl} - m_s \quad \text{Εξίσωση 39}$$

Όπου: $m(T)_{pl}$, η μάζα του υποστηριγμένου IL σε κάθε θερμοκρασία (T),

$m(T)_{sl}$, η μάζα του σύνθετου δείγματος σε κάθε θερμοκρασία (T) και

m_s , η μάζα του υποστρώματος (η οποία θεωρείται σταθερή για όλες τις θερμοκρασίες)

Επομένως,

$$w(T)_{ls}(\%) = \left(\frac{m(T)_{nl}}{m(T_o)_{nl}} \right) \cdot 100 - \left\{ \frac{\left[\left(\frac{m(T)_{sl}}{m(T_o)_{sl}} \right) - \left(\frac{m_s}{m(T_o)_{sl}} \right) \right]}{1 - \left(\frac{m_s}{m(T_o)_{sl}} \right)} \right\} \cdot 100 \quad \text{Εξίσωση 40}$$

ή αλλιώς:

$$w(T)_{ls}(\%) = \left(\frac{m(T)_{nl}}{m(T_o)_{nl}} - \frac{m(T)_{sl} - m_s}{m(T_o)_{sl} - m_s} \right) \cdot 100 \quad \text{Εξίσωση 41}$$

Όπου: $m(T)_{nl}$, η μάζα του ελεύθερου IL σε κάθε θερμοκρασία (T),

$m(T)_{sl}$, η μάζα του σύνθετου δείγματος σε κάθε θερμοκρασία (T),

$m(T)_s$, η μάζα του υποστρώματος σε κάθε θερμοκρασία (T),

$m(T_o)_{nl}$, η μάζα του ελεύθερου IL στη θερμοκρασία έναρξης των μετρήσεων, (T_o),

$m(T_o)_{sl}$, η μάζα του σύνθετου δείγματος στη θερμοκρασία έναρξης των μετρήσεων, (T_o) και

$m(T_o)_s$, η μάζα του υποστρώματος στη θερμοκρασία έναρξης των μετρήσεων, (T_o).

Οι τιμές $w(T)_{ls}$ (%) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (T) παρουσιάζονται στο διάγραμμα του **Σχήματος 30** (κάτω). Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 30** (κάτω)), η απώλεια μάζας του IL ήταν μεγαλύτερη στο SILP από ότι στο δείγμα της SILM_2. Συγκεκριμένα, το SILP έδωσε μια διευρυμένη κορυφή, με τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας να εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος από τους 287 έως τους 315 °C, ενώ η SILM_2 έδωσε μία κορυφή με δύο κέντρα στις θερμοκρασίες των 249.4 και 321.6 °C αντίστοιχα. Συγκρίνοντας το θερμογράφημα DSC του SILP (**Σχήμα 30**) και τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC του **Πίνακα 9** με το αντίστοιχο διάγραμμα $w(T)_{ls}$ του **Σχήματος 30** (κάτω), μπορεί να παρατηρηθεί πως οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στον ανοδικό βρόχο της κορυφής $w(T)_{ls}$ (από τους 180 έως τους 280 °C) συμπίπτουν με το εύρος θερμοκρασιών (από 219 έως 280 °C) της εξώθερμης κορυφής DSC. Επομένως, η κορυφή DSC μπορεί να αποδοθεί στη θερμική αποικοδόμηση του IL, οι αντιδράσεις της οποίας πραγματοποιούνται παράλληλα με καταλυτικές αντιδράσεις αποικοδόμησης οι οποίες αυξάνουν την % απώλεια μάζας του IL. Επιπλέον, η δεύτερη έντονη εξώθερμη κορυφή DSC που έδωσε το SILP (η θερμοκρασία του κέντρου της οποίας υπερβαίνει το θερμοκρασιακό όριο των μετρήσεων DSC) εμφανίζεται στις θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στον καθοδικό βρόχο $w(T)_{ls}$. Κατά συνέπεια, η δεύτερη κορυφή DSC αντιστοιχεί στη μη αντιστρεπτή μεταβολή της θερμικής αποικοδόμησης του IL, η οποία

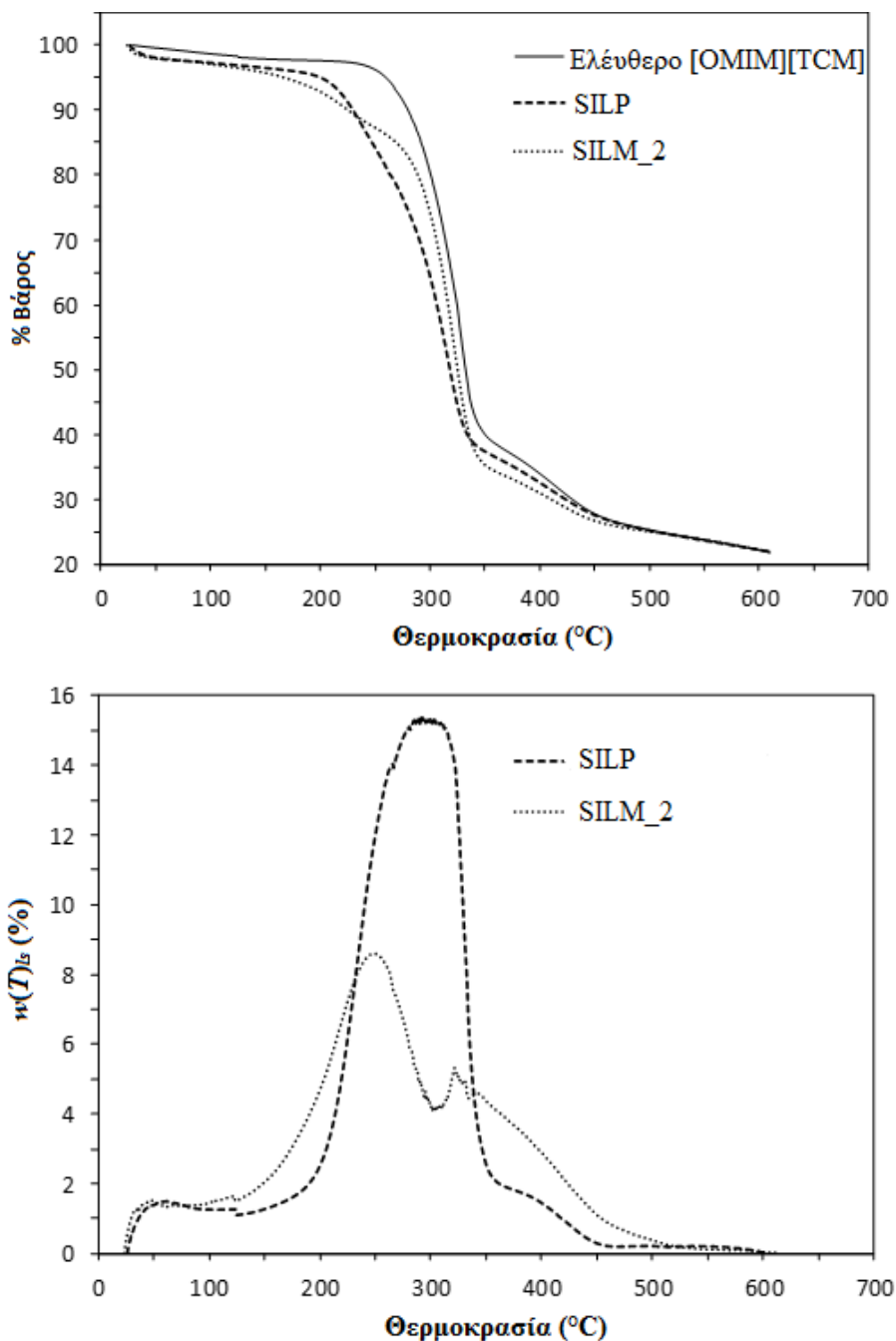
πραγματοποιείται με πιο αργούς ρυθμούς λόγω της μη καταλυτικής δράσης του υποστρώματος στις θερμοκρασίες αυτές. Επιπλέον, τα διαγράμματα του **Σχήματος 30** (κάτω) εκτός ότι αναδεικνύουν την καταλυτική δράση των υποστρωμάτων της γ-αργιλίας στην απώλεια μάζας του IL, παρέχουν ταυτόχρονα και πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά της δομής των ακινητοποιημένων ζευγών ιόντων του IL στο χώρο εγκλεισμού τους. Συγκεκριμένα, η παρουσία δύο κέντρων στην κορυφή $w(T)_{ls}$ της SILM_2 μπορεί να οφείλεται σε δομικές διαφορές της φάσης του IL σε διαφορετικές περιοχές του υποστρώματος, εξαιτίας των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων των ιοντικών ζευγών μεταξύ τους, των ιοντικών ζευγών με την επιφάνεια του υποστρώματος και του διαφορετικού βαθμού οργάνωσής τους στο χώρο.

Επομένως, η κάθε κορυφή μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικές φάσεις, όπου η μία να περιλαμβάνει το περιορισμένο IL σε πόρους μεγέθους 10 nm και η άλλη να περιλαμβάνει όλα τα προσροφημένα στρώματα IL στην επιφάνεια του κεραμικού υποστρώματος.

Στην πρώτη περίπτωση, ο εγκλεισμός του IL μπορεί να διαμορφώσει πυκνότερες δομές από αυτή της ελεύθερης φάσης του, με μεγάλης εμβέλειας ομοιόμορφη διευθέτηση των ιοντικών ζευγών μεταξύ τους αλλά και ως προς την επιφάνεια των πόρων). Στις δομές αυτές η σταθεροποίηση μεγιστοποιείται εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων αλληλεπίδρασης (όπως ασθενείς δεσμούς van der Waals, μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δεσμούς υδρογόνου και άλλες ισχυρότερες δυνάμεις αλληλεπίδρασης με τα τοιχώματα των πόρων), οι οποίες φαίνεται ότι αυξάνουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων αποικοδόμησης. Στη δεύτερη περίπτωση η φάση χαρακτηρίζεται από χαλαρή συνάθροιση κατανομές των ιοντικών ζευγών μεταξύ τους και τείνει να χαρακτηρίζεται από τις ίδιες ιδιότητες με τη φάση του ελεύθερου IL καθώς αυξάνεται η απόσταση των ιόντων της από την επιφάνεια του υποστρώματος.

Συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί, το ιξώδες της προσροφημένης φάσης των ιμιδαζολικών IL σε νανοπεριβάλλοντα τείνει να μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση των ιόντων του IL από την επιφάνεια του χώρου εγκλεισμού του. Η φάση αυτή των ιμιδαζολικών IL χαρακτηρίζεται από περίσσεια κατιόντων, με τα ανιόντα να είναι με τέτοιο τρόπο διευθετημένα ώστε να δημιουργούνται στρώματα στην επιφάνεια του υποστρώματος (διπλάσιας πυκνότητας από την φάση του ελεύθερου IL), με αποτέλεσμα την ανάπτυξη κατανομών πυκνοτήτων κάθετα στην επιφάνεια του υποστρώματος [237]. Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το πρώτο κέντρο της κορυφής $w(T)_{ls}$ που δίνει η SILM_2 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται στην ενίσχυση των κινητικών των αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης του IL εξαιτίας του περιορισμού του, σε συνδυασμό με την καταλυτική δράση του υποστρώματος. Εντούτοις, με αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται πως ο παράγοντας του περιορισμού δεν επιδρά στις αντιδράσεις αποικοδόμησης του IL και η εμφάνιση του δεύτερου κέντρου της κορυφής

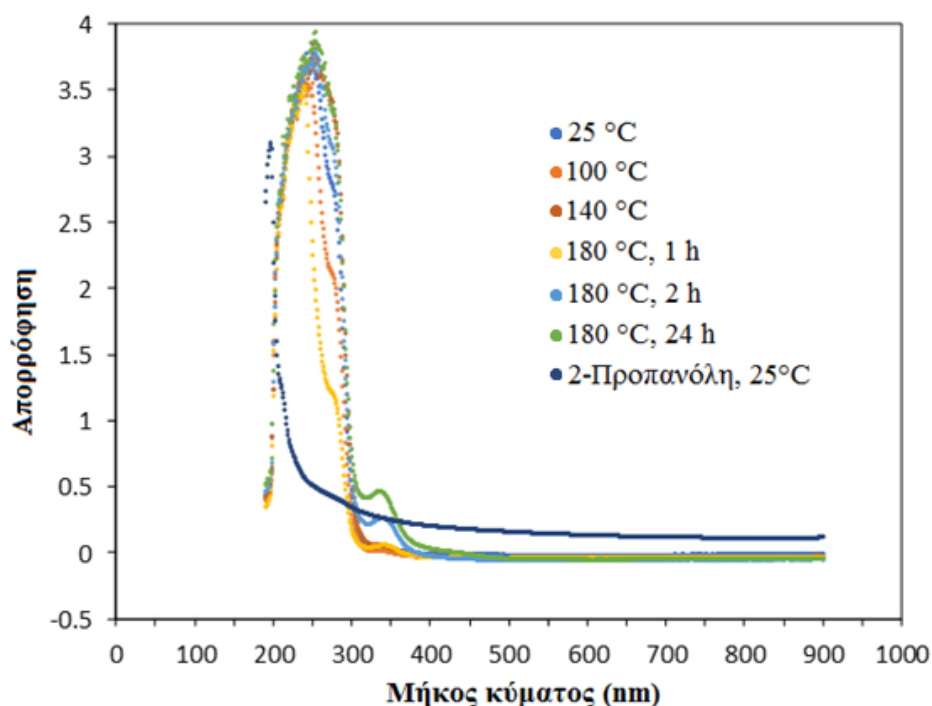
$w(T)_{IL}$, μπορεί να αποδοθεί μόνο στην καταλυτική δράση του υποστρώματος. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 450 °C η καταλυτική δράση του υποστρώματος (εκφρασμένη σε $w(T)_{IL}$) είναι <1 %, ενώ σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες ο μηχανισμός της θερμικής αποικοδόμησης του IL και στα δύο στερεά δείγματα είναι αυτός του ελεύθερου IL (Σχήμα 30).



Σχήμα 30: Θερμογραφήματα TGA των φάσεων του IL. Οι καμπύλες απώλειας βάρους (πάνω) και η διαφορά μεταξύ της κανονικοποιημένης μάζας του ελεύθερου [OMIM][TCM] και της κανονικοποιημένης μάζας του υποστηριγμένου [OMIM][TCM] (κάτω).

6.2.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας UV/Vis

Για την περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος γ-αργιλίας στη θερμική σταθερότητα και στις πιθανές διαφοροποιήσεις της φάσης του περιορισμένου [OMI][TCM] στο διαχωριστικό υμένιο της SILM_1 μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας της, πραγματοποιήθηκαν φασματοσκοπικές μετρήσεις UV-Vis στα δείγματα ελεύθερου [OMIM][TCM] που υπέστησαν θερμική κατεργασία στις συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών μετρήσεων απορρόφησης των δειγμάτων για όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων μηκών κύματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 31, ενώ μια πιο λεπτομερής εικόνα των φασμάτων αυτών φαίνεται στο Σχήμα 32, όπου παρουσιάζονται τμηματικά οι καμπύλες απορρόφησης για μήκη κύματος από 190 έως 450 nm και από 280 έως 400 nm, πάνω και κάτω αντίστοιχα.



Σχήμα 31: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των διαλυμάτων του μη θερμικά κατεργασμένου και των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων ελεύθερου [OMIM][TCM].

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (Σχήμα 31 και Σχήμα 32 (πάνω)), με αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του ελεύθερου IL η μέγιστη απορρόφηση για μήκη κύματος < 315-320 nm μειώνεται και οι κορυφές γίνονται στενότερες. Εντούτοις, με αύξηση του χρόνου ισόθερμης παραμονής των δειγμάτων στην ανώτατη θερμοκρασία κατεργασίας (180 °C) παρουσιάζεται αύξηση της μέγιστης απορρόφησης, με ταυτόχρονη διεύρυνση των κορυφών. Την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση φαίνεται να έχει η απορρόφηση των δειγμάτων και για μεγαλύτερα μήκη κύματος. Συγκεκριμένα, για μήκη κύματος από 335 έως 345 nm η ένταση των κορυφών μειώνεται στο ελάχιστο με αύξηση της θερμοκρασίας,

ενώ με περαιτέρω αύξηση του χρόνου ισόθερμης παραμονής στην ανώτατη θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας αυξάνεται και η ένταση των κορυφών.

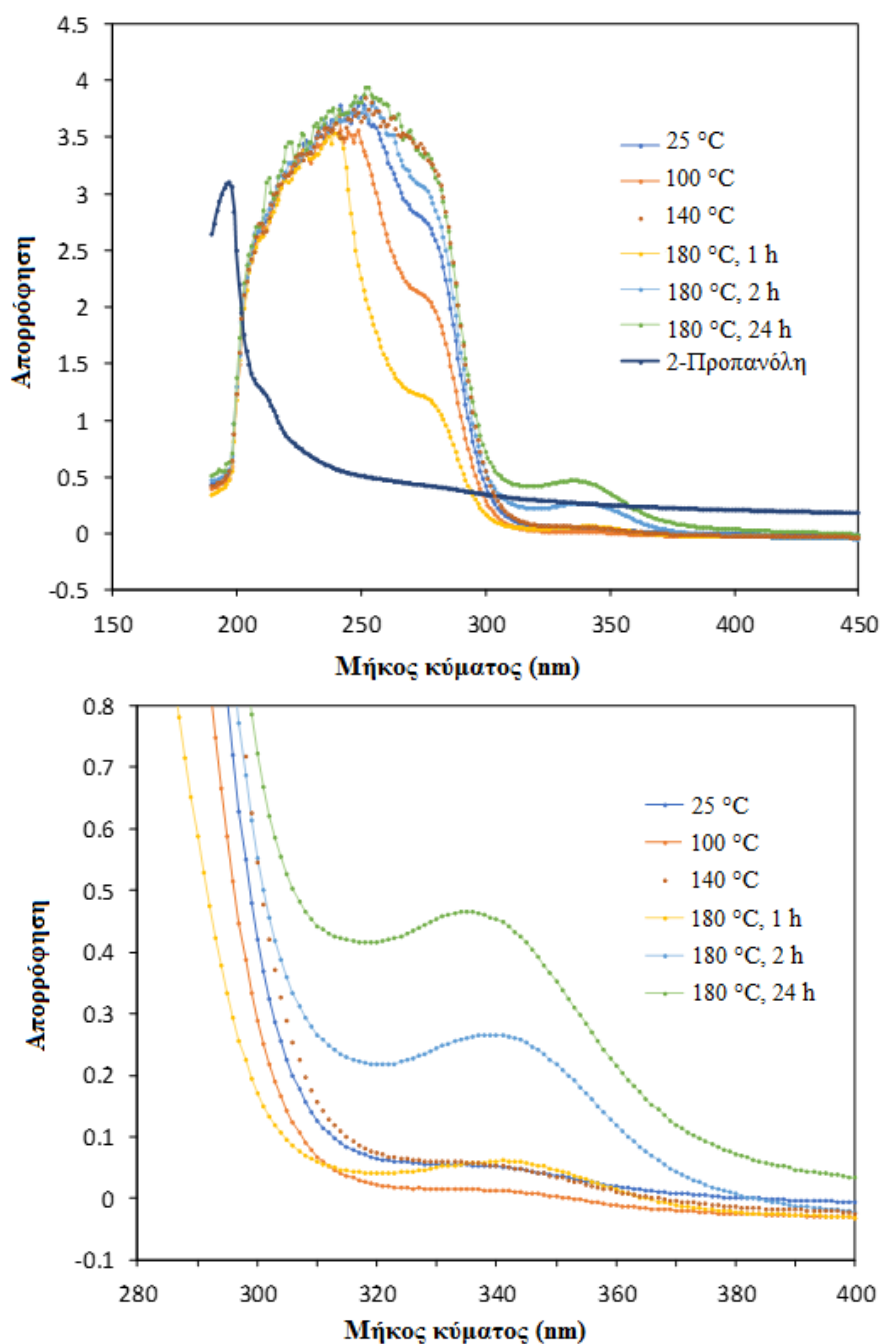
Αν και στη συγκεκριμένη εργασία δεν προσδιορίστηκαν οι μηχανισμοί της θερμολυτικής διεργασίας του [OMIM][TCM], με αποτέλεσμα να μην είναι γνωστό το είδος των παραπροϊόντων των αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης του IL, είναι δυνατή η ερμηνία των φασμάτων απορρόφησης βάση υποθέσεων που στηρίζονται σε βιβλιογραφικές αναφορές. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί πως η παρουσία προσμίξεων στα IL, τα μόρια των οποίων περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες, μπορούν να δώσουν αξιοσημείωτες τιμές μέγιστης απορρόφησης [238].

Επομένως, η θερμοκρασιακή συμπεριφορά της απορρόφησης του IL και στις δύο αυτές περιοχές μήκους κύματος (**Σχήμα 31**) μπορεί να αποδοθεί στη διαφοροποίηση της συγκέντρωσης μορίων ακαθαρσιών και άλλων προσμίξεων στη μάζα του IL, αλλά και στη διαφοροποίηση της χημικής τους δομής με τη θερμοκρασία.

Ειδικότερα, με σταδιακή θέρμανση του [OMIM][TCM] έως τη θερμοκρασία των 180 °C φαίνεται πως αποβάλλονται πλήρως όλα τα υψοχρωμικά (hypsochromic) οργανικά μόρια ακαθαρσιών, με συνέπεια τη μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης του IL σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και από την πολύ χαμηλή τιμή της απώλειας μάζας του περιορισμένου [OMIM][TCM] στο διαχωριστικό υμένιο της SILM_2 στους 180 °C (5.7 %), η οποία αποδόθηκε στην απώλεια μάζα λόγω θερμικής αποικοδόμησης του IL, χωρίς την καταλυτική συμβολή του υποστρώματος (**Σχήμα 30** (πάνω)).

Παρ' όλα αυτά, με αύξηση του χρόνου ισόθερμης παραμονής του IL στους 180 °C, φαίνεται πως σχηματίζονται παραπροϊόντα με χρωμοφόρες ομάδες ή και λειτουργικές χρωμοφόρες ομάδες στα ιοντικά ζεύγη (όπως αλκυλιμίνες (alkyl imine)) [239] από τη θερμική αποικοδόμησή του, ενισχύοντας την απορρόφηση. Η πλειοψηφία των χρωμοφόρων αυτών ομάδων φαίνεται να χαρακτηρίζεται από μεγάλη συνάφεια με το CO₂ ενισχύοντας την διαπέραση της μεμβράνης στο συγκεκριμένο αέριο, καθώς η SILM_1 επέδειξε τις υψηλότερες τιμές διαπέρασης CO₂ μετά τον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας της (**Σχήμα 22** (πάνω)). Αν και η δημιουργία συμπλόκων χρωμοφόρων ομάδων στους 180 °C φαίνεται να οδηγεί στη μείωση της ενέργειας μετάπτωσης των ηλεκτρονίων και στην μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος της περιοχής UV, με αύξηση του χρόνου ισόθερμης παραμονής στη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσής τους στη μάζα του IL. Η υπόθεση αυτή προκύπτει με βάση τη μείωση των τιμών διαπέρασης CO₂ με αύξηση του χρόνου θερμικής κατεργασίας της της SILM_1, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη μείωση της διαχυτότητας του CO₂ λόγω αύξηση του ιξώδους που μπορεί να προκύπτει από την αύξησης της συγκέντρωσης των χρωμοφόρων αυτών ομάδων (**Σχήμα 22** (πάνω)). Εντούτοις, η μείωση της διαπέρασης φαίνεται να συνοδεύεται από αύξηση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας της SILM_1, κυρίως σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες

μέτρησης (όπως από τους 50-100 °C) (Σχήμα 22 (κάτω)) όπου η χημειορρόφηση υπερτερεί της φυσιορρόφησης ως μηχανισμός διάλυσης του CO₂ στη μάζα του IL [236]. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παράλληλη αύξηση της διαλυτότητας του CO₂ στη μάζα του [OMIM][TCM]. Όπως έχει αναφερθεί, παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση της διαλυτότητας του συγκεκριμένου αερίου με ενσωμάτωση αμινομάδων ή άλλων λειτουργικών ομάδων στα κατιόντα ή στα ανιόντα των IL [240][241][242].



Σχήμα 32: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των διαλυμάτων του μη θερμικά κατεργασμένου και των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων του ελεύθερου [OMIM][TCM], για μήκη κύματος από 190 έως 450 nm (πάνω) και 280 έως 400 nm (κάτω).

7 Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές και μεμβράνες από εξανθράκωση Ιοντικών Υγρών

Η ανάπτυξη νέων, λειτουργικότερων και αποδοτικότερων προσροφητικών υλικών και μεμβρανών αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας, ενώ τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στη δέσμευση και το διαχωρισμό διοξειδίου του άνθρακα και άλλων τοξικών αερίων (όπως το διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, το εξαφθοριούχο θείο, κ.α.) από απαέρια καύσης, καθώς θεωρούνται ότι αποτελούν τη βασικότερη αιτία του φαινομένου του θερμοκηπίου, με συνέπεια την υπερθέρμανση του πλανήτη και τις κλιματικές αλλαγές [243].

Οι νανοπορώδεις άνθρακες με τη μορφή σωματιδίων ή μεμβρανών αποτελούν μια ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή ανάμεσα από ένα πλήθος πορωδών μέσων για δέσμευση και διαχωρισμό αερίων μιγμάτων μετά την καύση (Post Combustion Capture (PCC) process), ενώ οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μορφές τους είναι οι ενεργοί άνθρακες, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα γραφένια. Επιπλέον, οι νανοπορώδεις άνθρακες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία και για την ανάκτηση διαλυτών, για τον εξευγενισμό του φυσικού αερίου, ως αφυγραντικά μέσα, κ.α. [244].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορα IL ως πρόδρομες ύλες εξανθράκωσης για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών στη μορφή σωματιδίων αλλά και μεμβρανών. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης που έγινε για να επιτευχθεί η ανάπτυξη αποδοτικών πορωδών ανθρακούχων νανοδομών με εξανθράκωση IL με διάφορες μεθόδους, με σκοπό την εφαρμογή τους σε διεργασίες δέσμευσης και διαχωρισμού αερίων. Παράλληλα, στο πλαίσιο των προεκτάσεων εφαρμογής των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση IL, κάποιες από τις ανεπτυγμένες νανοδομές χαρακτηρίστηκαν και ως προς την καταλυτική τους απόδοση σε αντιδράσεις αναγωγής O_2 , μιας αντίδρασης που πραγματοποιείται κατά κόρον στις κυψέλες καυσίμου.

7.1 Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση περιορισμένων σε βοριοπυριτικές μήτρες Ιοντικών Υγρών

Με σκοπό την ανάπτυξη πορωδών ανθρακούχων νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου», χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ανάπτυξης (εκμαγεία) κυλινδρικά δείγματα της εμπορικής υάλου Vycor[®] καθώς και υποστρώματα Vycor[®] διευρυμένων πόρων (HF-Vycor[®]), ενώ ως πρόδρομες ύλες εξανθράκωσης χρησιμοποιήθηκαν τα IL του Πίνακα 2. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται η εκτενής διερεύνηση για τον καθορισμό του βέλτιστου

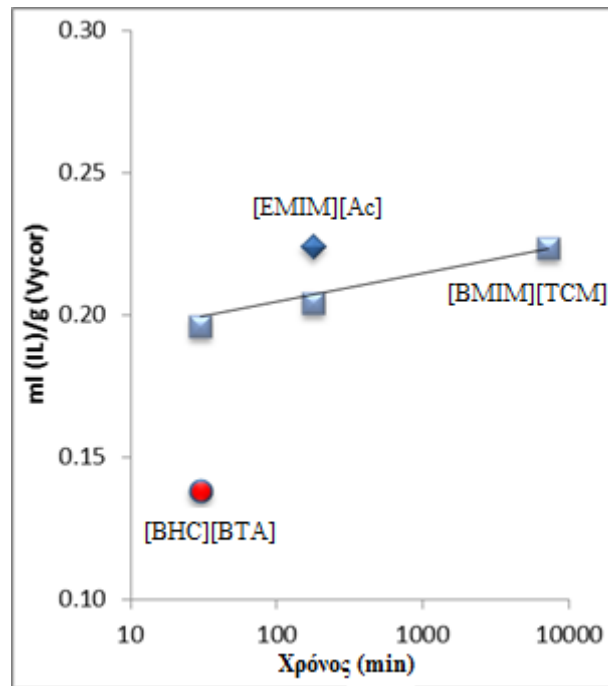
προδρόμου και της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης, καθώς και η επίδραση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του υποστρώματος στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών.

7.1.1 Αποτελέσματα διερεύνησης της ικανότητας των Ιοντικών Υγρών στην πλήρωση των πόρων του υποστρώματος

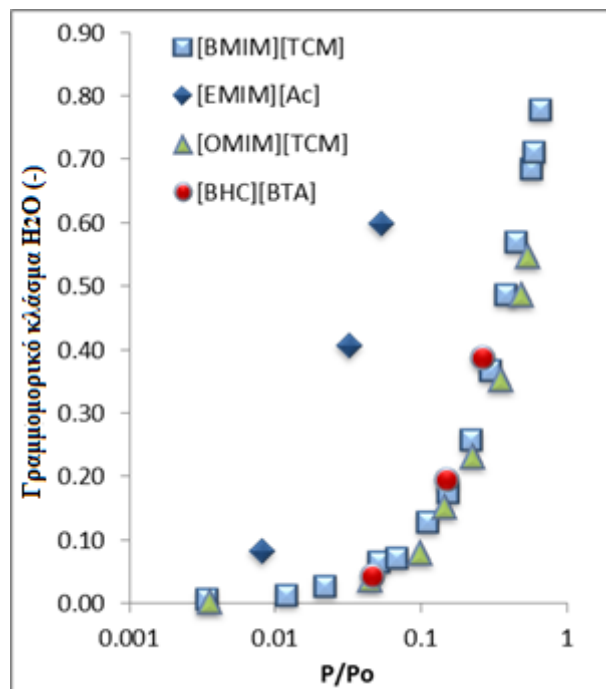
Για τη διερεύνηση της ικανότητας των ΙΛ του Πίνακα 2 στην πλήρωση των πόρων των υποστρωμάτων, πραγματοποιήθηκε ζύγιση κάθε δείγματος Vycor[®] πριν και μετά από κάθε εμποτισμό. Με βάση τα αποτελέσματα ζύγισης επαληθεύεται ο χαρακτηρισμός των ΙΛ ως «υπερβροχητών» [111], καθώς επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης κάλυψη του όγκου των πόρων του Vycor[®] (0.228 ml/g) από όλα τα εξεταζόμενα ΙΛ, με απλή ανάμιξη των δύο αυτών φάσεων υπό κενό (10^{-3} mbar). Συγκεκριμένα, μπορεί να θεωρηθεί πως πάνω από το 80% του όγκου των πόρων καλύπτεται με ΙΛ στο πρώτο μισό της ώρας από τη στιγμή που θα έρθουν οι δύο αυτές φάσεις σε επαφή υπό υψηλό κενό (καμπύλη [BMIM][TCM], Σχήμα 33).

Παρ' όλα αυτά, ο ρυθμός πλήρωσης των πόρων του υποστρώματος διέφερε για κάθε ΙΛ, πιθανώς λόγω του διαφορετικού βαθμού υδροφιλικότητας. Για τον χαρακτηρισμό της υδροφιλικότητας των ΙΛ: [BMIM][TCM], [EMIM][Ac], [OMIM][TCM] και [BHC][BTA], πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης υδρατμών στους 36 °C. Εντούτοις, με βάση τις ισόθερμες ρόφησης H₂O (Σχήμα 34) μπορεί να διαπιστωθεί πως το [EMIM][Ac], το οποίο επιδεικνύει υψηλότερη υδροφιλικότητα από αυτή του [BMIM][TCM], κατάφερε να πλήρωσει τους πόρους του Vycor[®] σε χρονικό διάστημα ~3h, ενώ στον ίδιο χρόνο το [BMIM][TCM] πλήρωσε τους πόρους του υποστρώματος κατά το 90% του συνολικού τους όγκου (Σχήμα 33).

Ωστόσο, είναι επιτακτική η διερεύνηση και άλλων φυσικών χαρακτηριστικών των ΙΛ, τα οποία πιθανώς να επηρεάζουν τις κινητικές πλήρωσης των πόρων του υποστρώματος, καθώς το [BHC][BTA] το οποίο παρουσιάζει παρόμοια υδροφιλικότητα με το [BMIM][TCM], επιδεικνύει πιο αργές κινητικές. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσδιορισμού της πυκνότητας και του ιξώδους των ΙΛ του Πίνακα 2 και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 12. Όπως μπορεί να γίνει φανερό, το [BHC][BTA] επέδειξε υψηλότερες τιμές ιξώδους από τις αντίστοιχες τιμές του [EMIM][Ac] και του [BMIM][TCM] [97]. Επιπρόσθετα, οι πιο αργές κινητικές πλήρωσης των πόρων του υποστρώματος του [BHC][BTA] μπορούν να αποδοθούν και στα δομικά του χαρακτηριστικά, καθώς αποτελείται από ογκοδέστερα κατιόντα από τα κατιόντα των άλλων ΙΛ που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 33: Κατειλημμένος όγκος των πόρων του Vycor[®] με τα IL: [EMIM][Ac], [BMIM][TCM] και [BHC][BTA] ως προς το χρόνο της διεργασίας εμποτισμού.



Σχήμα 34: Ισόθερμες ρόφησης H₂O από τα IL: [BMIM][TCM], [EMIM][Ac], [OMIM][TCM] και [BHC][BTA] στους 36 °C.

Πίνακας 12: Οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους των ΙΛ (οι τιμές των παρενθέσεων αντιστοιχούν στην % περιεκτικότητα των ΙΛ σε νερό).

Ιοντικό Υγρό	Πυκνότητα στους 25 °C (g·cm ⁻³)	Ιξώδες στους 25 °C (mPa·s)
[BHC][TF2N]	1.6369 (0.335wt%)	302.61 (0.335wt%)
[EMIM][Ac]	1.0966 (0.039wt%)	104.32 (0.039wt%)
[BMIM][TCM]	1.0462 (0.003wt%)	27.84 (0.003wt%)
[HMIM][TCM]	1.0206 (0.0128wt%)	41.9515 (0.0128wt%)
[OMIM][TCM]	1.0008 (0.008wt%)	58.595 (0.008wt%)

7.1.2 Αποτελέσματα απόδοσης των περιορισμένων Ιοντικών Υγρών σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού

Με σκοπό τη διερεύνηση της απόδοσης των ΙΛ σε ανθρακούχο υπόλειμμα, μετά τον περιορισμό τους στο πορώδες δίκτυο του Vycor[®] και εξανθράκωση των εμποτισμένων δειγμάτων στους 500 °C, πραγματοποιήθηκε ζύγιση των εμποτισμένων δειγμάτων πριν και μετά την ανθρακοποίησή τους. Όπως έχει αναφερθεί, η θερμοκρασία έναρξης των διεργασιών εξανθράκωσης των ΙΛ κυμαίνεται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 500 και 600 °C (όπου αρχίζει ο σχηματισμός προϊόντων καλά καθορισμένης δομής) και για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν οι 500 °C ως αρχική θερμοκρασία για την διερεύνηση της απόδοσης των ΙΛ ως πρόδρομων εξανθράκωσης [53,124,212,214].

Οι τιμές της μάζας του ανθρακούχου υπολείμματος ανά γραμμάριο Vycor[®] καθώς και της μείωσης του όγκου των πόρων του Vycor[®] ως αποτέλεσμα της εξανθράκωσης στους 500 °C, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τις τιμές ζύγισης των δειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Επιπλέον, στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται και οι τιμές της % εναπομείνουσας μάζας των ελεύθερων ΙΛ στους 500 °C και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες τιμές στη θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησής τους, όπως αυτές προέκυψαν από θερμοσταθμικές μετρήσεις TGA. Οι μετρήσεις TGA πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του περιορισμού των ΙΛ στη θερμική σταθερότητα

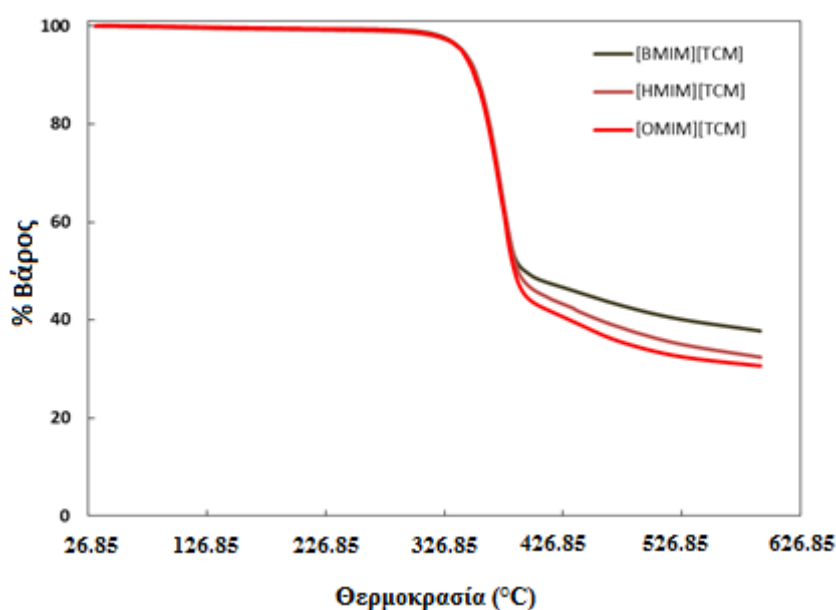
και στην απόδοσή τους σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού. Τα θερμογραφήματα των [RMIM][TCM] IL και των [BHC][BTA] και [EMIM][Ac] παρουσιάζονται στο **Σχήμα 35** και στο **Σχήμα 36** αντίστοιχα.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Πίνακας 13**), το [BMIM][TCM] αποτελεί τον αποδοτικότερο πρόδρομο εξανθράκωσης στους 500 °C από όλα τα IL που εξετάστηκαν, είτε με εξανθράκωση της ελεύθερης φάσης του, είτε όταν αυτό περιοριστεί σε πόρους μεγέθους της τάξης των νανομέτρων (**Πίνακας 13, Σχήμα 35**). Σε κάθε περίπτωση, ο περιορισμός των IL φάνηκε να μην επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή τους σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού, με μόνη εξαίρεση το [EMIM][Ac]. Συγκεκριμένα, η κλίση των καμπυλών της εξανθρακωμένης μάζας στους 500 °C των περιορισμένων IL, ως προς την αντίστοιχη μάζα της ελεύθερης φάσης τους ήταν πολύ κοντά στη μονάδα για τα [BMIM][TCM] και [BHC][BTA], σε αντίθεση με το [EMIM][Ac] (**Σχήμα 37** (αριστερά)).

Πίνακας 13: Η μάζα των εξανθρακωμένων στους 500 °C IL ανά γραμμάριο Vycor[®] και η μείωση του όγκου των πόρων του Vycor[®] από την ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από μετρήσεις ζύγισης των σύνθετων δειγμάτων και η μάζα των εξανθρακωμένων στους 500 °C ελεύθερων IL και των IL στην θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησής τους, από θερμοσταθμικές μετρήσεις TGA.

Ιοντικό Υγρό	Μάζα ανθρακούχου υλικού/Μάζα Vycor [®] στους 500 °C (g/g)	Μείωση του όγκου των πόρων του Vycor [®] στους 500 °C (ml/g)	% μάζα IL στους 500 °C/στην θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης (°C) (TGA)
[BHC][TF2N]	0.0069	0.0253	4.67 /172.5
[EMIM][Ac]	0.0048	0.0145	0.01 / 216.2
[BMIM][TCM]	0.082	-	41.46 /350.4
[HMIM][TCM]	0.057	0.0442	36.64 /351.6
[OMIM][TCM]	0.049	0.0458	33.85 /349.2

Εντούτοις, η εξανθρακωμένη μάζα του περιορισμένου [EMIM][Ac] ήταν το 2% της αρχικής, ενώ η αντίστοιχη εξανθρακωμένη μάζα της ελεύθερης φάσης του ήταν 0.5%. Η επίδραση του περιορισμού του [EMIM][Ac] στην αύξηση της απόδοσής του σε μάζα ανθρακούχου υλικού μπορεί να οφείλεται σε μια ελάχιστη πτητικότητα που εμφανίζουν τα [EMIM][Ac] και [BHC][BTA] σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης (πριν την έναρξη της αποικοδόμησής τους) [245,246]. Για το λόγο αυτό, για να καταστρωθούν τα διαγράμματα του **Σχήματος 37** (αριστερά) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA των ελεύθερων [EMIM][Ac] και [BHC][BTA] μετά από ισόθερμη παραμονή τους στους 30 °C υπό ροή N₂ για επαρκές χρονικό διάστημα μέχρι σταθεροποίησης της μάζας τους (**Σχήμα 36** (κάτω) (ένθετο διάγραμμα)).

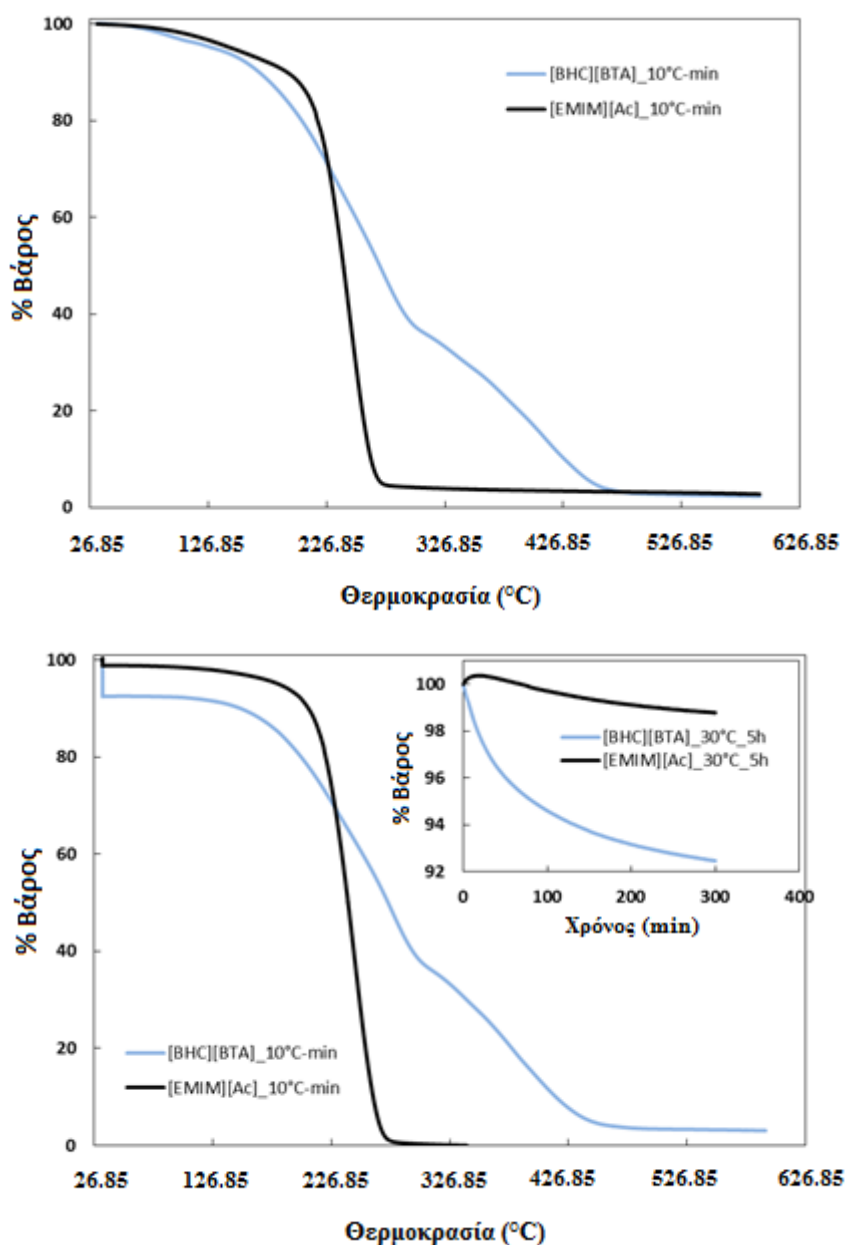


Σχήμα 35: Θερμογραφήματα TGA των ελεύθερων [BMIM][TCM], [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM] IL.

Όσον αφορά στην ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού με εξανθράκωση των [RMIM][TCM] IL στους 500 °C, μπορεί να θεωρηθεί πως η βασική παράμετρος απόδοσής τους είναι το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας του ιμιδαζολικού κατιόντος τους, ανεξάρτητα του περιορισμού τους. Συγκεκριμένα, φαίνεται πως όσο αυξάνεται ο όγκος των αλκυλικών αλυσίδων τόσο πιο εύκολα αποικοδομούνται, με τα προϊόντα αποικοδόμησής τους να εξατμίζονται χωρίς να συμμετέχουν στις αντιδράσεις τριμερισμού σε τριαζίνες.

Όπως έχει αναφερθεί, τα ανθρακοποιήσιμα IL πρέπει να αποτελούνται από κατιόντα ή και ανιόντα τα οποία εμπεριέχουν νιτριλικές ομάδες στη δομή τους και στην περίπτωση απουσίας των ομάδων αυτών από το κατιόν τους, η απόδοση των IL σε ποσότητα

ανθρακούχου υλικού είναι αμελητέα και οφείλεται κυρίως στο ανιόν τους [214]. Η παραπάνω υπόθεση προκύπτει βάση σύγκρισης των φυσικών χαρακτηριστικών (ενθαλπία εξάτμισης, ιξώδες και πυκνότητα) των [RMIM][TCM] IL που εφαρμόστηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη. Συγκεκριμένα, η ενθαλπία εξάτμισης του [BMIM][TCM] είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενθαλπία των [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM] [247], χαρακτηριστικό το οποίο καθιστά την εμφάνιση επιλοκών λόγω απόσταξης του συγκεκριμένου IL πιο πιθανή.

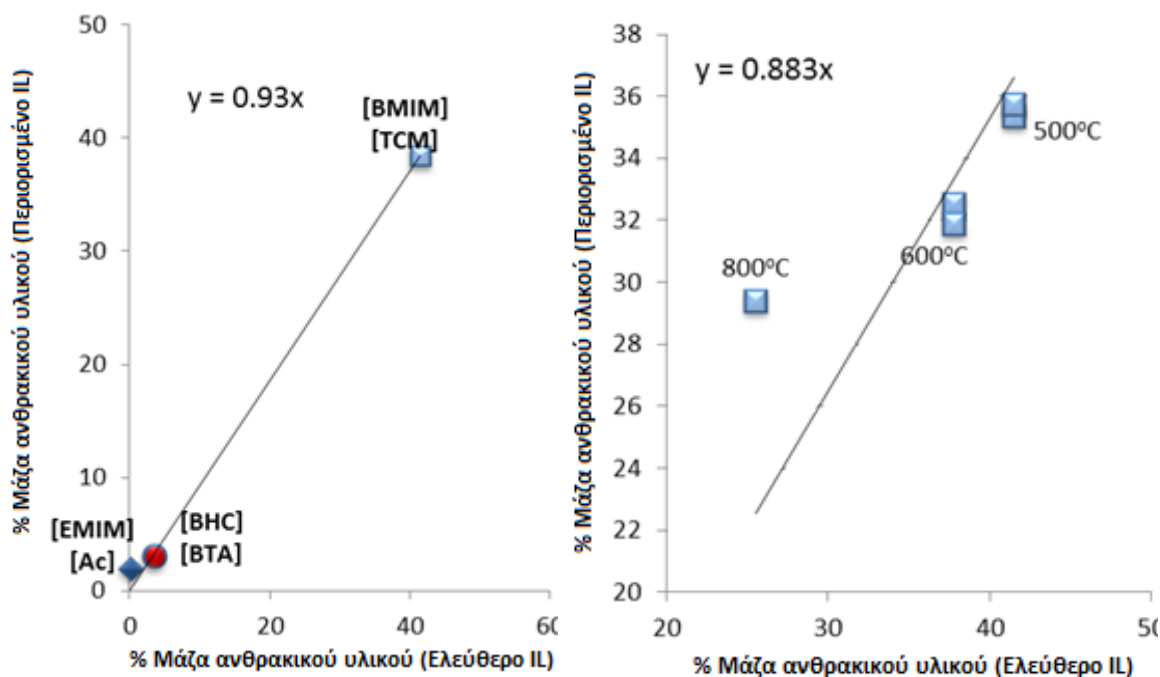


Σχήμα 36: Θερμογραφήματα TGA των ελεύθερων [BHC][BTA] και [EMIM][Ac] IL (πάνω) και τα αντίστοιχα θερμογραφήματα TGA μετά από ισόθερμη παραμονή των δειγμάτων στους 30 °C για 5h υπό ροή N₂ πριν τη περαιτέρω θέρμανσή τους με ρυθμό 10 °C/min (ένθετο διάγραμμα: Ισόθερμο στάδιο στους 30 °C) (κάτω).

Παράλληλα, το [BMIM][TCM] χαρακτηρίζεται από μικρότερο ιξώδες από το ιξώδες των άλλων δύο IL της οικογένειας των [RMIM][TCM] IL που χρησιμοποιήθηκαν (**Πίνακας 12**), καθιστώντας πιθανότερη την εμφάνιση του φαινομένου απώλειας μάζας του συγκεκριμένου IL από τους πόρους του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της θερμολυτικής κατεργασίας του σύνθετου δείγματος. Παρ' όλα αυτά, η πυκνότητα των [RMIM][TCM] IL αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας του ιμιδαζολικού κατιόντος τους (**Πίνακας 12**).

Ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί πως μεγαλύτερη ποσότητα ανθρακούχου υλικού μπορεί να αναπτυχθεί με εξανθράκωση [RMIM][TCM] IL μικρότερου κατιόντος, εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας IL που μπορεί να περιοριστεί στο πορώδες δίκτυο του Vycor[®]. Εντούτοις, ο λόγος των πυκνοτήτων των ελεύθερων [BMIM][TCM] και [OMIM][TCM] (1.045) δεν ισούται με τον αντίστοιχο λόγο των αποδόσεων σε ανθρακούχο υλικό ($0.082/0.049 = 1.67$) (**Πίνακας 13**), επιβεβαιώνοντας πως μόνο το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας του ιμιδαζολικού κατιόντος μπορεί εκληφθεί ως η σημαντικότερη παράμετρος που καθορίζει την απόδοση των [RMIM][TCM] IL σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού.

Έχοντας προσδιορίσει τον αποδοτικότερο σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού πρόδρομο εξανθράκωσης, πραγματοποιήθηκε και διερεύνηση της απόδοσης σε ανθρακούχο υπόλειμμα σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης. Όπως μπορεί να γίνει φανερό από το **Σχήμα 37** (δεξιά), όπου παρουσιάζεται η καμπύλη της μάζας του περιορισμένου [BMIM][TCM] μετά την ανθρακοποίησή του σε διάφορες θερμοκρασίες ως προς την αντίστοιχη μάζα του ελεύθερου [BMIM][TCM], η επίδραση που έχει ο περιορισμός του IL στην απόδοση σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού είναι σημαντικότερη σε υψηλές θερμοκρασίες εξανθράκωσης.



Σχήμα 37: Η καμπύλη της μάζας των περιορισμένων [BMIM][TCM], [EMIM][Ac] και [BHC][BTA] μετά την ανθρακοποίησή τους στους 500 °C ως προς την αντίστοιχη μάζα των ελεύθερων αναλόγων τους (αριστερά) και η καμπύλη της μάζας του περιορισμένου [BMIM][TCM], μετά την ανθρακοποίησή του σε διάφορες θερμοκρασίες ως προς την αντίστοιχη μάζα του ελεύθερου [BMIM][TCM] (δεξιά).

Συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες εξανθράκωσης (όπως στους 600 °C) το [BMIM][TCM], έχοντας επαρκή ποσότητα νιτριλικών ομάδων στη μάζα του, αποδίδει την ίδια αξιοσημείωτη ποσότητα ανθρακούχου υλικού είτε με εξανθράκωση της ελεύθερης, είτε της περιορισμένης φάση του. Αντίθετα, στους 800 °C φαίνεται πως ο περιορισμός του [BMIM][TCM] μειώνει τις απώλειες μάζας λόγω εξάτμισης των παραπροϊόντων αποικοδόμησής του, αυξάνοντας την απόδοσή του σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού.

7.1.3 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των εξανθρακωμένων Ιοντικών Υγρών μετά τον περιορισμό τους στους πόρους του υποστρώματος

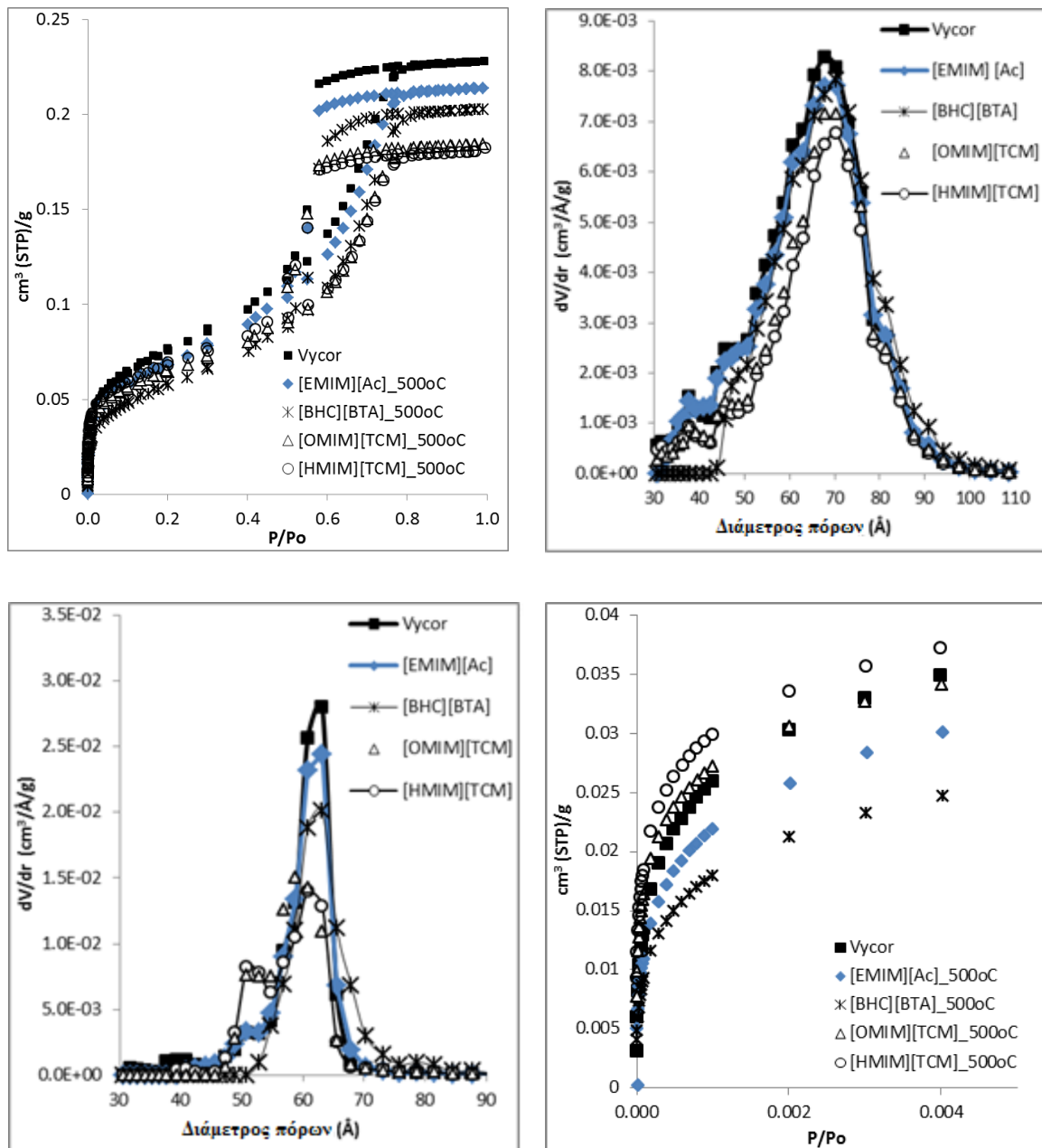
Για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση των IL του Πίνακα 2 μετά τον περιορισμό τους στο πορώδες υπόστρωμα Vycor[®] στους 500 °C, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης N₂ (77 K).

Αρχικά, τα ανθρακούχα υλικά από τα εμποτισμένα με τα IL [HMIM][TCM], [OMIM][TCM], [EMIM][Ac] και [BHC][BTA] δείγματα, μετρήθηκαν χωρίς την αφαίρεση του υποστρώματος, για την αποφυγή αστοχιών ή την αλλοίωση της πορώδους

δομής τους. Στο **Σχήμα 38** παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) των παραπάνω δειγμάτων και του Vycor[®], καθώς και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους των πόρων τους από την ανάλυση DFT για κυλινδρικούς πόρους πυριτικού πορώδους υλικού. Όπως μπορεί να γίνει φανερό, το σχήμα των ισόθερμων των εξανθρακωμένων δειγμάτων διαφοροποιήθηκε ελάχιστα από το σχήμα της ισόθερμης του υποστρώματος (ισόθερμες τύπου IV, μεσοπορωδών υλικών), υποδηλώνοντας πως δεν υπήρξε σημαντική μεταβολή στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του Vycor[®] με την ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού. Ως επί το πλείστον, η διαφοροποίηση του όγκου των πόρων του Vycor[®] με την ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού για κάθε δείγμα, όπως αναδείχθηκε από τις μετρήσεις ρόφησης υγρού N_2 (**Σχήμα 38** (πάνω αριστερά)), συμπίπτει με τις αντίστοιχες τιμές μείωσης του όγκου των πόρων από τα δεδομένα ζύγισης των δειγμάτων πριν και μετά την ανθρακοποίηση τους στους 500 °C (**Πίνακας 13**).

Όσον αφορά στις κατανομές μεγέθους πόρων του κλάδου προσρόφησης (**Σχήμα 38** (πάνω δεξιά)) των αντίστοιχων ισόθερμων των δειγμάτων, δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιόλογη μεταβολή σε σχέση με το υπόστρωμα Vycor[®]. Παρ' όλα αυτά, μπορεί να παρατηρηθεί μια ελαφρά μετατόπιση των καμπυλών PSD των εξανθρακωμένων δειγμάτων [OMIM][TCM] και [HMIM][TCM] προς μεγαλύτερα μεγέθη πόρων. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εξάλειψη των στενότερων πόρων του Vycor[®] (μεγέθους 5 Å), με αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση του όγκου των πόρων (περίπου 22 %) με την ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού. Ως επί το πλείστον, πραγματοποιήθηκε και ανάλυση DFT του κλάδου εκρόφησης (**Σχήμα 38** (κάτω αριστερά)) των αντίστοιχων ισόθερμων όλων των δειγμάτων και οι καμπύλες PSD παραθέτονται στο (**Σχήμα 38** (κάτω αριστερά)).

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, με εξανθράκωση των IL στους πόρους του υποστρώματος δημιουργούνται πόροι μικρότερου μεγέθους από τους αντίστοιχους πόρους του Vycor[®]. Ο όγκος των πόρων αυτών είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση των εξανθρακωμένων δειγμάτων με [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM], πιθανώς λόγω της υψηλότερης ποσότητας ανθρακούχου υλικού που αναπτύσσεται στο εσωτερικό των πόρων του υποστρώματος (δέκα φορές μεγαλύτερη), σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα μετά από εξανθράκωση των [EMIM][Ac] και [BHC][BTA].



Σχήμα 38: Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) (πάνω αριστερά), οι κατανομές μεγέθους πόρων από ανάλυση DFT του κλάδου προσρόφησης (πάνω δεξιά) και εκρόφησης (κάτω αριστερά) και οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) στην περιοχή χαμηλών πιέσεων (κάτω δεξιά), των εξανθρακωμένων δειγμάτων Vycor[®] μετά τον εμποτισμό τους με τα ΙΛ: [HMIM][TCM], [OMIM][TCM], [EMIM][Ac] και [BHC][BTA] και ανθρακοποίησή τους στους 500 °C και του υποστρώματος Vycor[®].

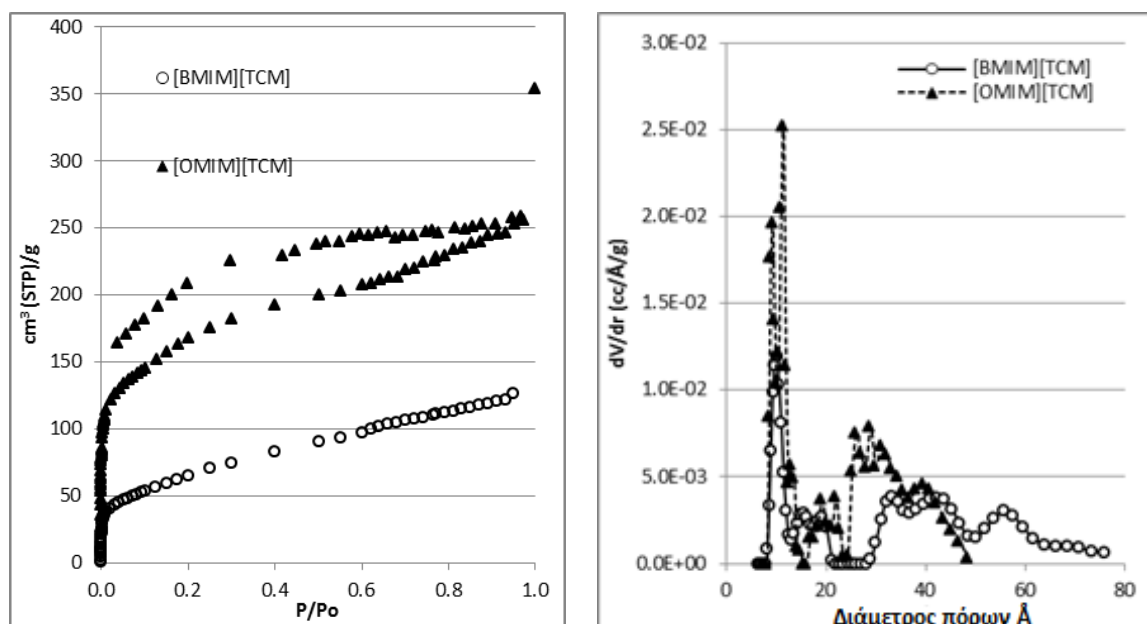
Παρ' όλα αυτά, εστιάζοντας στην περιοχή χαμηλών πιέσεων των ισόθερμων (μικροπορώδης περιοχή) (Σχήμα 38 (κάτω δεξιά)), παρατηρείται αύξηση του όγκου των μικροπόρων στην περίπτωση των [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM] και μείωση του αντίστοιχου όγκου στην περίπτωση των [EMIM][Ac] και [BHC][BTA], σε σχέση με τον όγκο των μικροπόρων του Vycor[®].

Επομένως, φαίνεται πως η δημιουργία νέου πορώδους, μικρότερου μεγέθους πόρων, με εξανθράκωση των περιορισμένων [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM] (τα οποία αποτελούνται από κατιόντα και ανιόντα με νιτριλικές ομάδες), έγκειται στην ανάπτυξη εγγενών μικροπόρων στο ίδιο το ανθρακούχο υλικό. Σε διαφορετική περίπτωση, δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στένωση των πόρων του Vycor[®] σε βαθμό που το σύνθετο ανθρακούχο δείγμα να επιδεικνύει τόσο μεγάλο όγκο νέων μικροπόρων, καθώς η ποσότητα του ανθρακούχου υλικού που αναπτύσσεται στους πόρους του Vycor[®] με εξανθράκωση των περιορισμένων [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM] αποτελεί μόνο το 5% της συνολικής μάζας του σύνθετου υλικού.

Για μια πιο εκτενή διερεύνηση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών στους πόρους του Vycor[®] πραγματοποιήθηκε επιλεκτική αφαίρεση του υποστρώματος με HF και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης υγρού N₂ στις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για τον συγκεκριμένο σκοπό ήταν τα εμποτισμένα με [BMIM][TCM] και [OMIM][TCM] δείγματα Vycor[®] μετά την ανθρακοποίησή τους στους 500 °C. Η επιλογή των δύο αυτών δειγμάτων ανάμεσα από όλα τα εξανθρακωμένα δείγματα που αναπτύχθηκαν έγκειται στην υψηλότερη απόδοση σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού που επέδειξε το [BMIM][TCM] και στον μεγαλύτερο όγκο μικροπόρων που επέδειξε το [OMIM][TCM] με εξανθράκωση της περιορισμένης φάσης τους στους 500 °C. Οι ισόθερμες ρόφησης και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης των ισόθερμων των ανθρακούχων αυτών νανοδομών, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 39**.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 39**), στη θερμοκρασία των 500 °C τα συγκεκριμένα ΠL μπορούν να δώσουν ανθρακούχες νανοδομές με αρκετά υψηλό όγκο μικροπόρων και μεσοπόρων, μετά τον περιορισμό τους στο πορώδες δίκτυο του Vycor[®]. Παρ' όλα αυτά, από το σχήμα των ισόθερμων του **Σχήματος 39** (αριστερά) μπορεί να διαπιστωθεί πως η θερμοκρασία των 500 °C δεν επαρκεί για τον σχηματισμό καλά καθορισμένων και πολύ υψηλού όγκου μικροπόρων. Συγκεκριμένα, η υστέρηση της ισόθερμης του [OMIM][TCM] είναι χαρακτηριστική πορώδων υλικών με πάρα πολύ μικρούς μικροπόρους (ultra-micropores), το σχήμα της οποίας μπορεί να αποδοθεί και σε μη αντιστρεπτά φαινόμενα ανοίγματος των πόρων κατά τη ρόφηση υγρού N₂ και παγίδευσής τους στην πορώδη δομή. Το υλικό δηλαδή δεν έχει αρκετά ισχυρή δομή με αποτέλεσμα τα στόμια των πόρων να αντιδρούν με ελαστικότητα κατά την εισχώρηση των μορίων αζώτου τα οποία παγιδεύονται και δεν μπορούν να εξέλθουν κατά την εκρόφηση [248]. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά της ισόθερμης του [OMIM][TCM] είναι ενδεικτικά της μη ολοκλήρωσης του σχηματισμού της ανθρακούχου δομής στη θερμοκρασία των 500 °C. Επιπλέον, η διαφοροποίηση του σχήματος των ισόθερμων και των καμπυλών PSD των δύο αυτών ανθρακούχων δειγμάτων (**Σχήμα 39**) αντανακλά την ανόμοια μορφολογία της

πορώδους δομής τους. Όπως έχει αναφερθεί, η μορφολογία των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση ελεύθερων [RMIM][TCM] IL στους 800 °C ποικίλλει αναλόγως του μεγέθους του κατιόντος τους. Συγκεκριμένα, θεωρείται πως όσο αυξάνεται το μήκος των αλκυλικών αλυσίδων των ιμιδαζολικών κατιόντων τους, σταθεροποιείται περισσότερο η ανθρακούχος νανοδομή κατά τον σχηματισμό του ανθρακούχου σκελετού, ευνοώντας την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών υψηλής ειδικής επιφάνειας. Παρ' όλα αυτά, η εξάρτηση αυτή δεν είναι πάντα συμμετρική για όλα τα μεγέθη των κατιόντων των [RMIM][TCM] IL, καθώς με αύξηση του μεγέθους της αλκυλικής αλυσίδας μπορεί να επέλθει μερική κατάρρευση της πορώδους δομής κατά την εξανθράκωση [249].



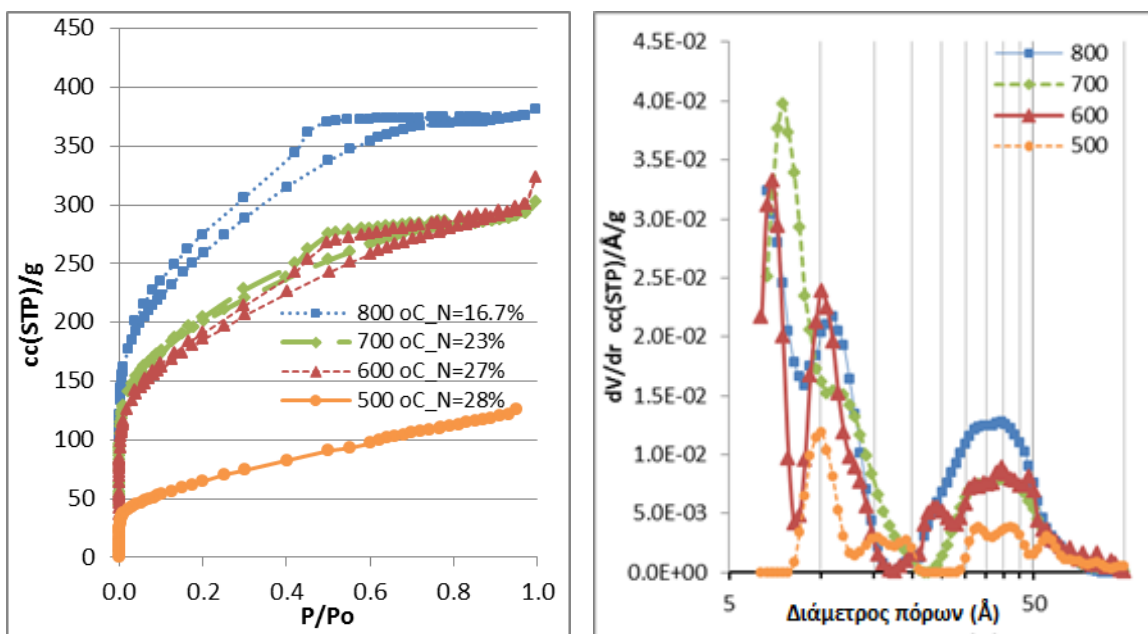
Σχήμα 39: Ισόθερμες ρόφησης N₂ (77 K) (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης των ισόθερμων από ανάλυση QSDFT των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών, από εξανθράκωση των περιορισμένων στους πόρους του Vycor[®] [BMIM][TCM] και [OMIM][TCM] στους 500°C, μετά την αφαίρεση του υποστρώματος.

7.1.4 Αποτελέσματα της διερεύνησης καθορισμού της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης

Με βάση τα παραπάνω και στηριζόμενοι καθαρά στο αδιαμφισβήτητο γεγονός της ανάκτησης μεγαλύτερης ποσότητας ανθρακούχου υλικού με εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] στους 500 °C, σε σχέση με τα άλλα περιορισμένα IL που εξετάστηκαν για την ίδια θερμοκρασία εξανθράκωσης (**Πίνακας 13**), το συγκεκριμένο IL επιλέχθηκε ως το βέλτιστο πρόδρομο εξανθράκωσης και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για τη διερεύνηση καθορισμού της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης.

Συγκεκριμένα, για τον καθορισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης αναπτύχθηκαν τέσσερα εξανθρακωμένα δείγματα [BMIM][TCM]/Vycor[®], με εξανθράκωση κάθε δείγματος σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες (500, 600, 700 και 800 °C αντίστοιχα). Στη συνέχεια έγινε ανάκτηση των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών με διαλυτοποίηση του υποστρώματος με HF και πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της πορώδους δομής τους μέσω μετρήσεων ρόφησης υγρού N₂.

Με βάση τις ισόθερμες ρόφησης υγρού N₂ των τεσσάρων αυτών δειγμάτων (**Σχήμα 40** (αριστερά)), μπορεί να παρατηρηθεί η παρουσία δύο διαφορετικών σταδίων ανάπτυξης μικροπορώδους με τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα στις θερμοκρασίες από τους 500 έως τους 600 °C και από τους 700 έως τους 800 °C αντίστοιχα. Κάθε ένα από αυτά τα στάδια χαρακτηρίζεται από διαφορετικούς μηχανισμούς ανάπτυξης ανθρακούχων νανοδομών και το γεγονός αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό από τη διαφοροποίηση των τιμών περιεκτικότητας N των ανθρακούχων υλικών σε κάθε θερμοκρασία εξανθράκωσης (**Πίνακας 14** και **Πίνακας 15**), όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί (**Πίνακας 15**), η περιεκτικότητα του N δεν διαφοροποιείται με αύξηση της θερμοκρασίας εξανθράκωσης από τους 500 έως τους 600 °C.



Σχήμα 40: Οι ισόθερμες ρόφησης υγρού N₂ (77 K) και οι αντίστοιχες PSD κατανομές του κλάδους εκρόφησης των ισόθερμων από ανάλυση QSDFT, των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών, από εξανθράκωση των περιορισμένων στους πόρους του Vycor[®] [BMIM][TCM], σε διάφορες θερμοκρασίες, μετά από την αφαίρεση του υποστρώματος.

Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει πως η ανάπτυξη της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοδομών οφείλεται κυρίως στην ολοκλήρωση των διεργασιών αποικοδόμησης των αλκυλικών αλυσίδων του ιμιδαζολικού κατιόντος. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από 700 °C έως 800 °C, παρατηρείται μια απότομη μείωση της περιεκτικότητας των ανθρακούχων νανοδομών σε N, λόγω πιθανής πλήρους αποβολής των αζωτούχων προϊόντων θερμικής αποικοδόμησης (συμπεριλαμβανομένων και των αζωτούχων θραυσμάτων των αρωματικών δακτυλίων) με επερχόμενη συρρίκνωση της μάζας του ανθρακούχου υλικού.

Σε κάθε περίπτωση όμως, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 40** (δεξιά) (όπου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες PSD των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] σε διάφορες θερμοκρασίες), το πορώδες όλων των δειγμάτων αποτελείται από μικροπόρους και μεσοπόρους, με μεγέθη στη περιοχή των 10 και 40 Å αντίστοιχα.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών, από εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, μετά την αφαίρεση του υποστρώματος.

Θερμοκρασία εξανθράκωσης	Πρότυπες συνθήκες καύσης	Έντονες συνθήκες καύσης
500°C	C 57.69	C 56.0
	H 3.07	H 2.98
	N 28.77	N 28.16
	Σύνολο=89.53	Σύνολο=87.14
700°C	C 69.73	C 67.26
	H 1.64	H 1.08
	N 23.0	N 22.17
	Σύνολο=94.37	Σύνολο=90.51

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής και η % περιεκτικότητα σε N και H των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών, από εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] σε διάφορες θερμοκρασίες, μετά την αφαίρεση του υποστρώματος.

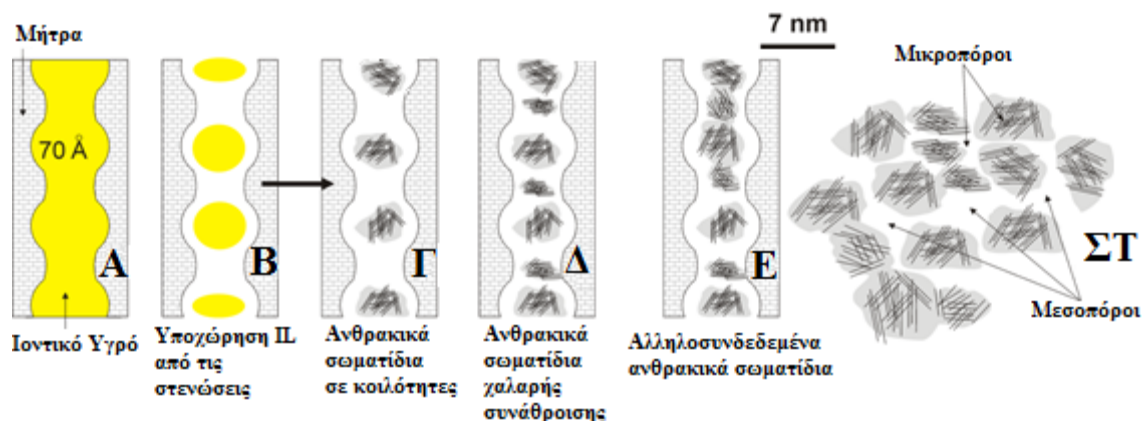
Θερμοκρασία εξανθράκωσης (°C)	BET (m ² /g)	Συνολικός όγκος πόρων (ml/g)	Όγκος μικροπόρων (ml/g)	%Περιεκτικότητα H	%Περιεκτικότητα N
500	240	0.20	0.083	3.07	28.8
600	655	0.50	0.25	2.74	27.7
700	702	0.47	0.27	1.65	23.0
800	918	0.59	0.35	1.48	16.7

Είναι όμως φανερό ότι το ανακτημένο ανθρακούχο υλικό από εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] στους 800 °C επέδειξε την υψηλότερη ειδική επιφάνεια και τον μεγαλύτερο συνολικό όγκο πόρων και μικροπόρων από όλες τις άλλες ανθρακούχες νανοδομές που αναπτύχθηκαν με εξανθράκωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Με βάση τα παραπάνω, οι 800 °C επιλέχθηκαν ως η βέλτιστη θερμοκρασία εξανθράκωσης.

7.1.5 Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του υποστρώματος στα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών

Εκτός του πορώδους των ανθρακούχων νανοδομών που αναπτύσσεται με εξανθράκωση των IL στο πορώδες δίκτυο του Vycor[®], τα ανακτημένα ανθρακούχα εκμάγματα θα πρέπει να εμφανίζουν και ένα επιπλέον πορώδες από την αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής του Vycor[®], όπως προκύπτει σε κάθε περίπτωση ανάπτυξης νανοπορωδών ανθράκων με τη μέθοδο «εκμαγείου». Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 40** (δεξιά), η κορυφή της καμπύλης PSD στην περιοχή των μεσοπόρων (μεταξύ 30 και 50 Å) δεν αντιστοιχεί στο μέγεθος των στερεών τμημάτων μεταξύ των πόρων του Vycor[®] (περίπου 160 Å ($\approx 7/3 \times 68$, όπου η τιμή 68 αντιστοιχεί στη μέση διάμετρο των πόρων του Vycor[®] (68 Å), η οποία υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT)). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υποχώρηση του IL από την περιοχή των στενώσεων («λαιμών»)

των πόρων του Vycor[®] με την αύξηση της θερμοκρασίας (**Σχήμα 41 (B)**) και την ανάπτυξη νανοδομημένων ανθρακούχων σωματιδίων σε περιοχές μεγαλύτερου εύρους (**Σχήμα 41 (Γ)**). Εντούτοις, από τις καμπύλες PSD του κλάδου εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων των περιορισμένων ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση [RMIM][TCM] IL (**Σχήμα 38** (κάτω αριστερά)), γίνεται εμφανής η ανάπτυξη νέου πορώδους με πόρους μικρότερου εύρους από τους πόρους του Vycor[®].



Σχήμα 41: Οι πιθανές διευθετίσεις των ανθρακούχων νανοσωματιδίων στους πόρους του Vycor[®] (Γ, Δ, E) και η γραφική απεικόνιση των μικροπόρων και μεσοπόρων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών μετά την αφαίρεση του υποστρώματος (ΣΤ).

Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί πως επιτεύχθηκε πλήρωση των στενώσεων του πορώδους δικτύου του Vycor[®] με [BMIM][TCM]. Ως εκ τούτου, η μη αντιστοιχία των πραγματικών τιμών του μεγέθους των μεσοπόρων με τις αναμενόμενες τιμές φαίνεται να οφείλεται στην κατάρρευση της ανθρακούχου νανοδομής μετά τη διαλυτοποίηση του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στη συρρίκνωση της φάσης του περιορισμένου [BMIM][TCM] με τη θερμοκρασία, με ταυτόχρονη ανάπτυξη πολύ μικρών, ανθρακούχων νανοσωματιδίων, με ασθενή συνάθροιση στην περιοχή των στενώσεων των πόρων του Vycor[®] (**Σχήμα 41 (Δ)**), είτε στην ελλιπή μηχανική αντοχή της ανθρακούχου νανοδομής που καταρρέει λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται μετά την αφαίρεση του υποστρώματος (**Σχήμα 41 (E)**).

Ως εκ τούτου, συμπεραίνεται πως με πραγματοποίηση ενός μόνο κύκλου εμποτισμού/διαβροχής του Vycor[®] με [BMIM][TCM] και εξανθράκωση του σύνθετου δείγματος, δεν μπορεί να παραχθεί έκμαγμα που θα είναι το ακριβές αντίγραφο της αντίστροφης δομής του εκμαγείου. Παρ' όλα αυτά, οι ανακτημένες ανθρακούχες

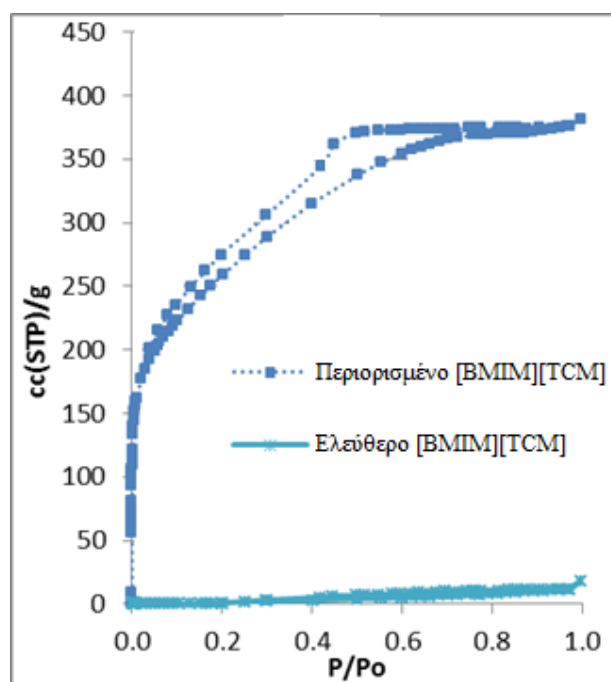
νανοδομές χαρακτηρίζονται από αρκετά εκτεταμένο πορώδες, η μορφολογία και τα χαρακτηριστικά του οποίου θα πρέπει να εξαρτώνται από τα εγγενή χαρακτηριστικά των ανεπτυγμένων στους πόρους του Vycor[®], πολύ μικρών, ανθρακούχων νανοσωματιδίων.

Συγκεκριμένα, όπως μπορεί να γίνει φανερό από τις καμπύλες PSD των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών του **Σχήματος 40** (δεξιά), στους 500 °C η καμπύλη εμφανίζει μια στενή κατανομή στην περιοχή των μικροπόρων με κέντρο τα 10 Å, στους 600 °C η κορυφή αυτή γίνεται διφασική με κέντρα τα 7 και 10 Å και παρατηρείται αύξηση του όγκου τόσο των μικροπόρων όσο και των μεσοπόρων, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας εξανθράκωσης στους 700 °C, αν και ο όγκος των πόρων παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητος η καμπύλη γίνεται και πάλι μονοφασική με κέντρο τα 8 Å. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας εξανθράκωσης στους 800 °C, η κορυφή στην περιοχή των μικροπόρων γίνεται και πάλι διφασική με κέντρα τα 7 και 10 Å, ενώ παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αύξηση του όγκου των μεσοπόρων. Οι μικροπόροι με μέγεθος ≤ 10 Å (**Σχήμα 40** (δεξιά)) φαίνεται να οφείλονται στα διάκενα μεταξύ των ανθρακούχων νανοσωματιδίων (με μέγεθος σωματιδίων ≤ 68 Å, όσο δηλαδή το μέσο μέγεθος των πόρων του Vycor[®]) που αναπτύχθηκαν στο εσωτερικό των πόρων του Vycor[®] [250], η δομή των οποίων μπορεί να θεωρηθεί ως γραφική, με σχισμοειδή μορφολογία εγγενών μικροπόρων και με τα διάκενα από τη διευθέτησή τους στο χώρο να σχηματίζουν σχισμοειδείς μικροπόρους (**Σχήμα 41** (ΣΤ) [251]. Ως επί το πλείστον, οι μεσοπόροι μεγέθους 30-50 Å πιθανώς να σχηματίστηκαν από τα διάκενα μεταξύ μεγαλύτερων ανθρακούχων νανοσωματιδίων, τα οποία είτε αναπτύχθηκαν με συσσωμάτωση μικρότερων ανθρακούχων σωματιδίων, είτε αναπτύχθηκαν στους πόρους του Vycor[®] διατηρώντας ως ένα βαθμό τη συνάθροισή τους, μετά τη διαλυτοποίηση του υποστρώματος.

Αν και όπως αποδείχθηκε μέχρι τώρα στην συγκεκριμένη έρευνα, τα κατιόντα και τα ανιόντα των IL που δεν περιέχουν νιτριλικές ομάδες αποτελούν παράγοντες δόμησης της πορώδους δομής των ανθρακούχων υλικών, χωρίς την απαίτηση διαλυτών ή εκμαγείων, η απόδοση των IL σε ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού ενισχύεται από την παρουσία νιτριλικών ομάδων στη μάζα τους και από τον περιορισμό τους σε πόρους μεγέθους της τάξης των νανομέτρων. Παράλληλα, αν και έχει αναφερθεί πως με εξανθράκωση ελεύθερων IL μπορούν να αναπτυχθούν ανθρακούχες νανοδομές με πολύ χαμηλή [249] έως πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια [124] είναι επιτακτική η διερεύνηση της επίδρασης του περιορισμού του [BMIM][TCM] στην ανάπτυξη μικροπορώδους. Αν και είναι δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι μηχανισμοί που διέπουν την επίδραση του περιορισμού του [BMIM][TCM] στην ανάπτυξη μικροπόρων στη μάζα των ανθρακούχων νανοσωματιδίων που αποτελούν το ανεπτυγμένο ανθρακούχο υλικό, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του περιορισμού στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοδομών, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των χαρακτηριστικών

του ανακτημένου ανθρακούχου υλικού, από εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] στους 800 °C, μετά την αφαίρεση του υποστρώματος και του εξανθρακωμένου στους 800 °C ελεύθερου [BMIM][TCM]. Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοδομών προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης υγρού N₂ και οι ισόθερμες ρόφησης παρουσιάζονται συγκριτικά στο **Σχήμα 42**.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 42**), με χρήση πορώδους υποστρώματος αυξάνεται ο συνολικός όγκος των πόρων του ανθρακούχου υλικού σε σχέση με τον αντίστοιχο όγκο από εξανθράκωση του ελεύθερου [BMIM][TCM]. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μείωση των απωλειών μάζας λόγω εξάτμισης των προϊόντων θερμικής αποικοδόμησης με ταυτόχρονη ενίσχυση του ρόλου των κατιόντων ως δομικών παραγόντων σχηματισμού του ανθρακούχου σκελετού, με τον περιορισμό του [BMIM][TCM] στους πόρους του Vycor[®]. Παρ' όλα αυτά, ο συνολικός όγκος των μικροπόρων του ανακτημένου από το υπόστρωμα Vycor[®] ανθρακούχου υλικού μπορεί να αποδοθεί τόσο στο εγγενές μικροπορώδες των ανθρακούχων νανοσωματιδίων, όσο και στο μικροπορώδες που δημιουργείται από τα διάκενα μεταξύ τους.



Σχήμα 42: Ισόθερμες ρόφησης N₂ (77K) της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής, από εξανθράκωση του περιορισμένου στους πόρους του Vycor[®] [BMIM][TCM], μετά την αφαίρεση του υποστρώματος και του εξανθρακωμένου στους 800 °C ελεύθερου [BMIM][TCM].

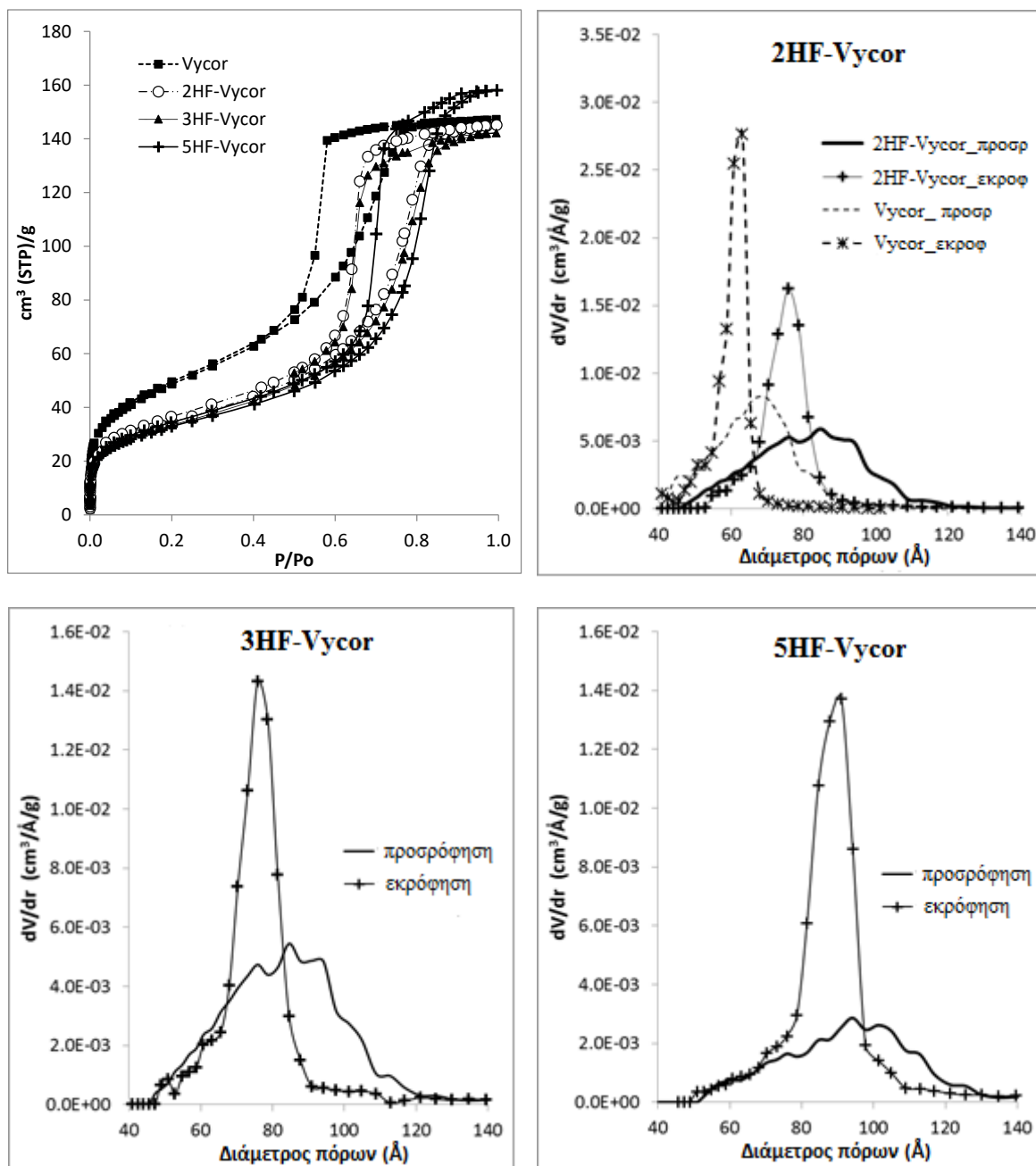
7.1.6 Αποτελέσματα διερεύνησης της επίδρασης του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών

Η κατάρρευση των ανθρακούχων νανοδομών μετά την αφαίρεση του υποστρώματος μπορεί να αποδοθεί στην πολυπλοκότητα του πορώδους δικτύου Vycor[®]. Συγκεκριμένα, το πορώδες του Vycor[®] χαρακτηρίζεται από υψηλό δαιδαλώδες με στενώσεις σε όλη την έκτασή της μάζας του βοριοπυριτικού υλικού. Σε αντίθεση με άλλες πυριτικές μήτρες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων (τύπου Carbon Mesosstructures from Korea, CMK) με τη μέθοδο «εκμαγείου», όπως το SBA-15 και το MCM-41 [252], η μορφολογία του πορώδους του Vycor[®] είναι πολυπλοκότερη, οδηγώντας στην ανάπτυξη πολύ μικρών ανθρακούχων νανοσωματιδίων στις κοιλότητες των πόρων του, τα οποία δεν είναι ικανά να διατηρήσουν το ακριβές αντίγραφο της αντίστροφης μήτρας μετά τη διαλυτοποίηση του υποστρώματος.

Με σκοπό τον καθορισμό του κρίσιμου μεγέθους των πόρων του Vycor[®] και κατά συνέπεια του κρίσιμου μεγέθους των ανθρακούχων νανοσωματιδίων που αναπτύσσονται στους πόρους του, για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών ανάστροφης μήτρας, πραγματοποιήθηκε διεύρυνση των πόρων του μέσω επιλεκτικής χημικής προσβολής τους με HF για διάφορα χρονικά διαστήματα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης N₂ (77 K) στα τροποποιημένα δείγματα και οι αντίστοιχες ισόθερμες παραθέτονται συγκριτικά με αυτήν του μη τροποποιημένου Vycor[®] στο **Σχήμα 43** (πάνω αριστερά).

Όπως μπορεί να γίνει φανερό, με χημική προσβολή των πόρων του Vycor[®] για 2 και 3 h αντίστοιχα, τα δείγματα επιδεικνύουν υστέρηση τύπου H₂, η οποία είναι χαρακτηριστική πόρων με στενώσεις [253], όπως αυτών του Vycor[®]. Αυξάνοντας όμως τον χρόνο χημικής προσβολής στις 5 ώρες, το δείγμα 5HF-Vycor[®] επιδεικνύει υστέρηση τύπου H₁ (κλάδοι προσρόφησης και εκρόφησης σχεδόν παράλληλοι), η οποία είναι χαρακτηριστική των πορωδών υλικών με ομοιομορφία μεγέθους πόρων [253], υποδεικνύοντας την επίτευξη διεύρυνσης των στενώσεων των πόρων του Vycor[®]. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τις καμπύλες PSD των κλάδων προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων των τριών τροποποιημένων υποστρωμάτων (**Σχήμα 43**), οι κορυφές των οποίων δεν εμφανίζουν το ίδιο κέντρο, με εξαίρεση τις καμπύλες PSD του δείγματος 5HF-Vycor[®] (κέντρο κορυφών στα ~ 96 Å). Παρ' όλα αυτά, ο όγκος των πόρων του 5HF-Vycor[®] δεν διαφοροποιείται σημαντικά από τον όγκο των πόρων του μη τροποποιημένου Vycor[®] (**Σχήμα 43** (πάνω αριστερα)), επιδεικνύοντας πως η χημική προσβολή δεν διεύρυνε τους πόρους του υποστρώματος, αλλά δημιούργησε θραύσματα από την περιοχή των στενώσεων τα οποία παρέμειναν στο πορώδες δίκτυό του, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας πιο ομοιόμορφης κατανομής μεγέθους πόρων.

Μετά τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των υποστρωμάτων, έλαβε χώρα η τροποποίησή τους με [BMIM][TCM] και η ανθρακοποίησή τους στους 800 °C και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης υγρού N₂ στα εξανθρακωμένα σύνθετα δείγματα. Στο **Σχήμα 44** παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες των υποστρωμάτων Vycor[®] (αριστερά), 2HF-Vycor[®] (μέση) και 3HF-Vycor[®] (δεξιά) με τις αντίστοιχες ισόθερμες των σύνθετων ανθρακούχων αναλόγων τους.



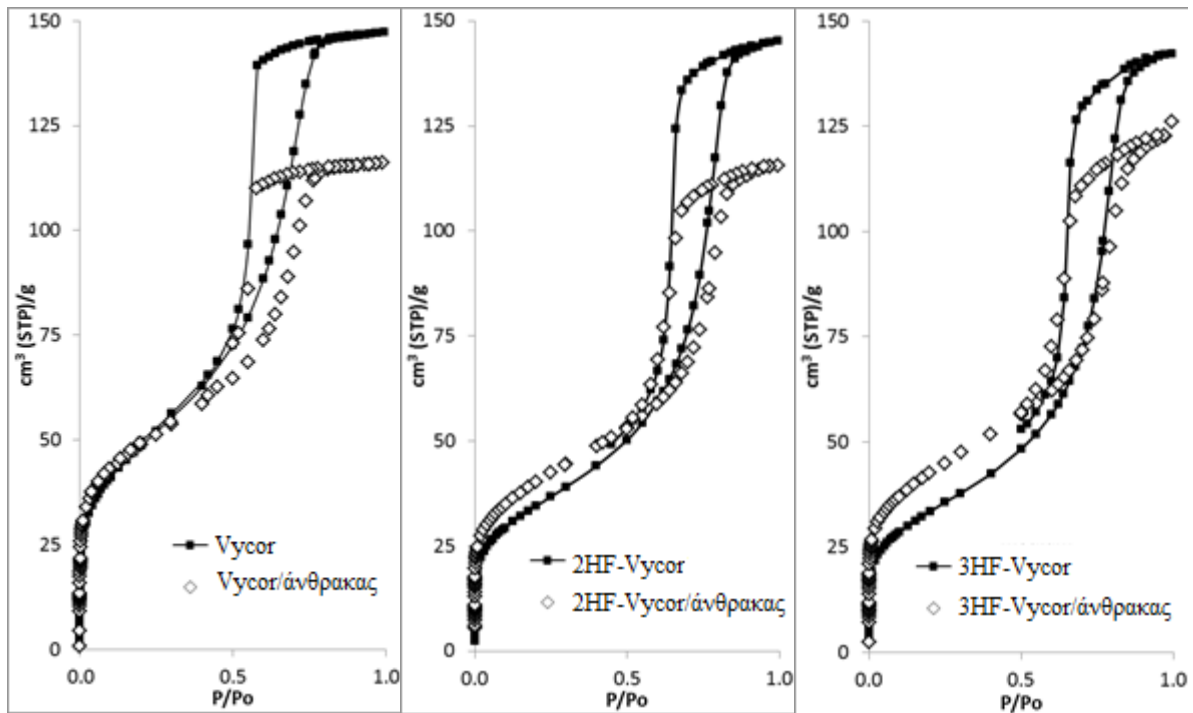
Σχήμα 43: Οι ισόθερμες ρόφησης N₂ (77 K) του Vycor[®] πριν και μετά τη διεύρυνση των πόρων του για διάφορα χρονικά διαστήματα (πάνω αριστερά) και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων του Vycor[®], του 2HF-Vycor[®] (πάνω δεξιά), του 3HF-Vycor[®] (κάτω αριστερά) και του 5HF-Vycor[®] (κάτω δεξιά).

Όπως μπορεί να γίνει φανερό, η μείωση του όγκου των πόρων του υποστρώματος από την ανάπτυξη ανθρακούχου υλικού (ή αλλιώς η ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού ανά γραμμάριο υποστρώματος) είναι παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του όγκου των μικροπόρων στα ανθρακούχα σύνθετα δείγματα που προήλθαν από τα υποστρώματα διευρυμένων πόρων, σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση του ανθρακούχου σύνθετου δείγματος από υπόστρωμα μη τροποποιημένου Vycor[®].

Ως εκ τούτου, ο όγκος των μικροπόρων του ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού μπορεί να θεωρηθεί αμετάβλητος σε όλες τις περιπτώσεις και η διαφοροποίηση του όγκου των μικροπόρων με τροποποίηση του πορώδους του υποστρώματος, μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του όγκου των μικροπόρων του Vycor[®] λόγω της διεργασίας διεύρυνσης των πόρων του.

Με σκοπό τη διερεύνηση της παραπάνω υπόθεσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης υγρού N₂ στις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές μετά την αφαίρεση των υποστρωμάτων Vycor[®] και HF-Vycor[®] και οι ισόθερμες ρόφησης όπως και οι καμπύλες PSD των κλάδων προσρόφησης και εκρόφησης, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 45**. Όπως μπορεί να γίνει φανερό, στην μικροπορώδη περιοχή (περιοχή χαμηλών πιέσεων, $P/P_0 \leq 0.3$) οι ισόθερμες συμπίπτουν, επιδεικνύοντας τη μη συσχέτιση του όγκου των μικροπόρων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα χαρακτηριστικά των πόρων του υποστρώματος.

Επιπλέον, η περιεκτικότητα των ανθρακούχων υλικών σε άζωτο (**Σχήμα 45** (πάνω αριστερά)), η τιμή της οποίας είναι ενδεικτική της ανάπτυξης μικροπορώδους από την μείωση των αζωτούχων τμημάτων των ιμιδαζολικών δακτυλίων κατά την εξανθράκωση στους 800 °C, παρέμεινε σχεδόν ίδια (17-18%) για όλες τις ανακτημένες ανθρακούχες δομές.



Σχήμα 44: Ισόθερμες ρόφησης N₂ (77 K) του μη τροποποιημένου Vycor[®] (αριστερά), του 2HF-Vycor[®] (μέση) και του 3HF-Vycor[®] (δεξιά) και των αντίστοιχων σύνθετων ανθρακούχων αναλόγων τους σε κάθε περίπτωση.

Παρ' όλα αυτά, όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το **Σχήμα 45** (πάνω αριστερά), στην περιοχή των μεσοπόρων (για σχετικές πιέσεις $P/P_0 > 0.3$) το σχήμα των ισόθερμων διαφοροποιείται έντονα, με τις ανθρακούχες νανοδομές από τα HF-Vycor[®] να επιδεικνύουν αρκετά υψηλότερο όγκο μεσοπόρων από τον αντίστοιχο όγκο του ανθρακούχου υλικού από το μη τροποποιημένο Vycor[®]. Ως επί το πλείστον, οι μεσοπόροι των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor[®] φαίνεται να παρουσιάζουν ομοιομορφία μεγέθους μόνο στην περίπτωση του 5HF-Vycor[®], καθώς η υστέρηση των ανθρακούχων νανοδομών από τα 2HF-Vycor[®] και 3HF-Vycor[®] ήταν τύπου H2 και η υστέρηση του ανθρακούχου υλικού από 5HF-Vycor[®] ήταν τύπου H1.

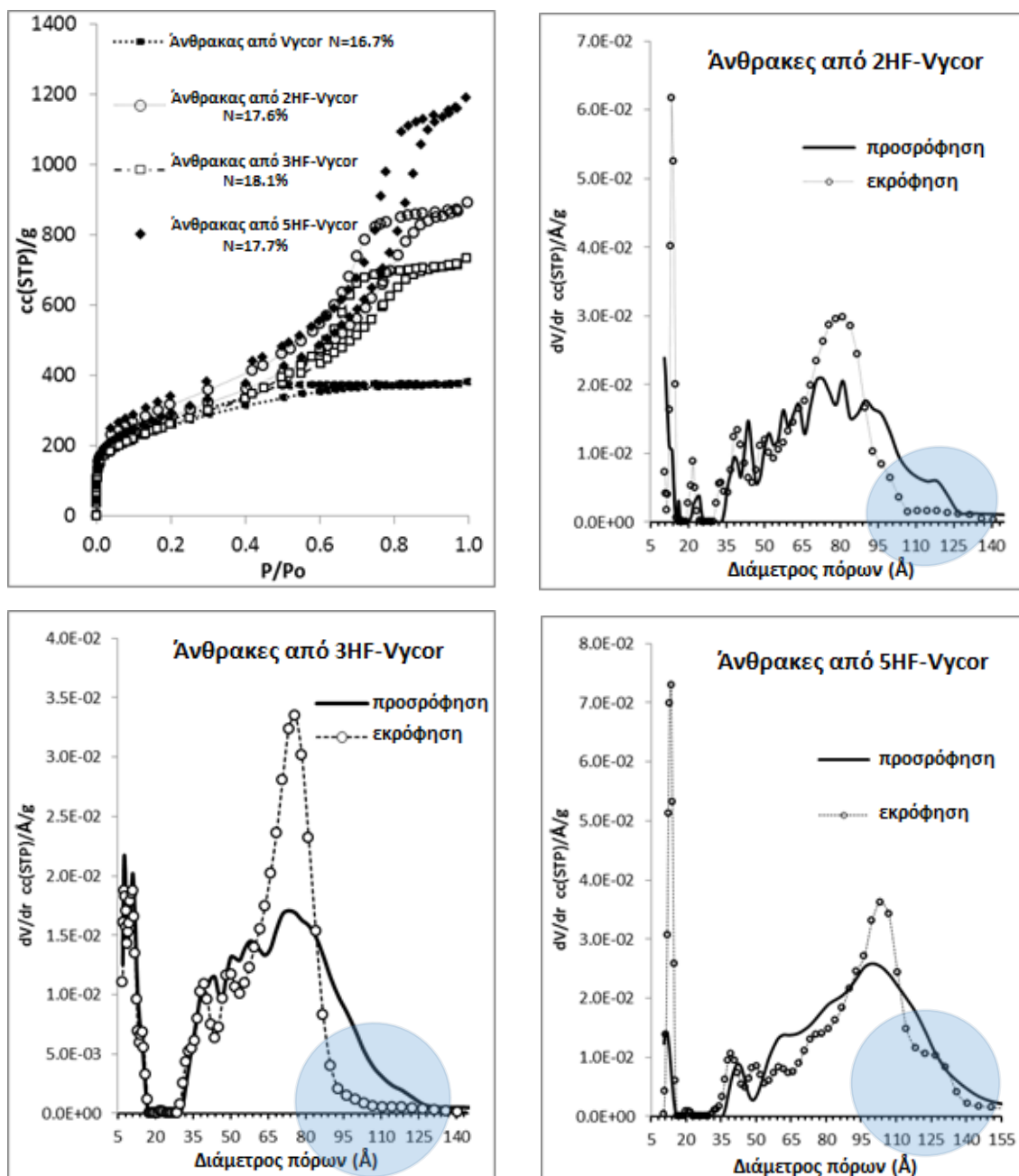
Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως οι μεσοπόροι της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 5HF-Vycor[®] δημιουργήθηκαν από ομοιόμορφου μεγέθους ανθρακούχες νανοδομές, οι οποίες σχηματίζουν ομοιόμορφου μεγέθους διάκενα μετά την αφαίρεση του υποστρώματος. Ως εκ τούτου, παρατηρείται ταύτιση των κέντρων των κορυφών στις καμπύλες PSD (**Σχήμα 45** (κάτω δεξιά)) του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης, σε αντίθεση με τα κέντρα των αντίστοιχων κορυφών στις καμπύλες PSD των ανθρακούχων νανοδομών από τα 2HF-Vycor[®] και 3HF-Vycor[®] (**Σχήμα 45** (πάνω δεξιά και κάτω αριστερά αντίστοιχα)). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των 2HF-Vycor[®] και

3HF-Vycor[®] τα κέντρα των κορυφών στις καμπύλες PSD των ανθρακούχων εκμαγμάτων αποκλίνουν στην περιοχή μεγέθους πόρων από 90 έως 110 Å (μπλε κύκλοι στο **Σχήμα 45** (πάνω δεξιά και κάτω αριστερά)), υποδηλώνοντας την παρουσία στενώσεων στους πόρους των ανακτημένων ανθράκων, λόγω του διαφορετικού μεγέθους των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοσωματιδίων.

Σε κάθε περίπτωση, οι κορυφές με κέντρο τα 7 Å στην περιοχή των μικροπόρων και τα 30-50 Å στην περιοχή των μεσοπόρων της PSD καμπύλης του ανθρακούχου υλικού από το υπόστρωμα Vycor[®] (**Σχήμα 40**) δεν παρατηρούνται στις καμπύλες PSD των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor[®] (**Σχήμα 45**).

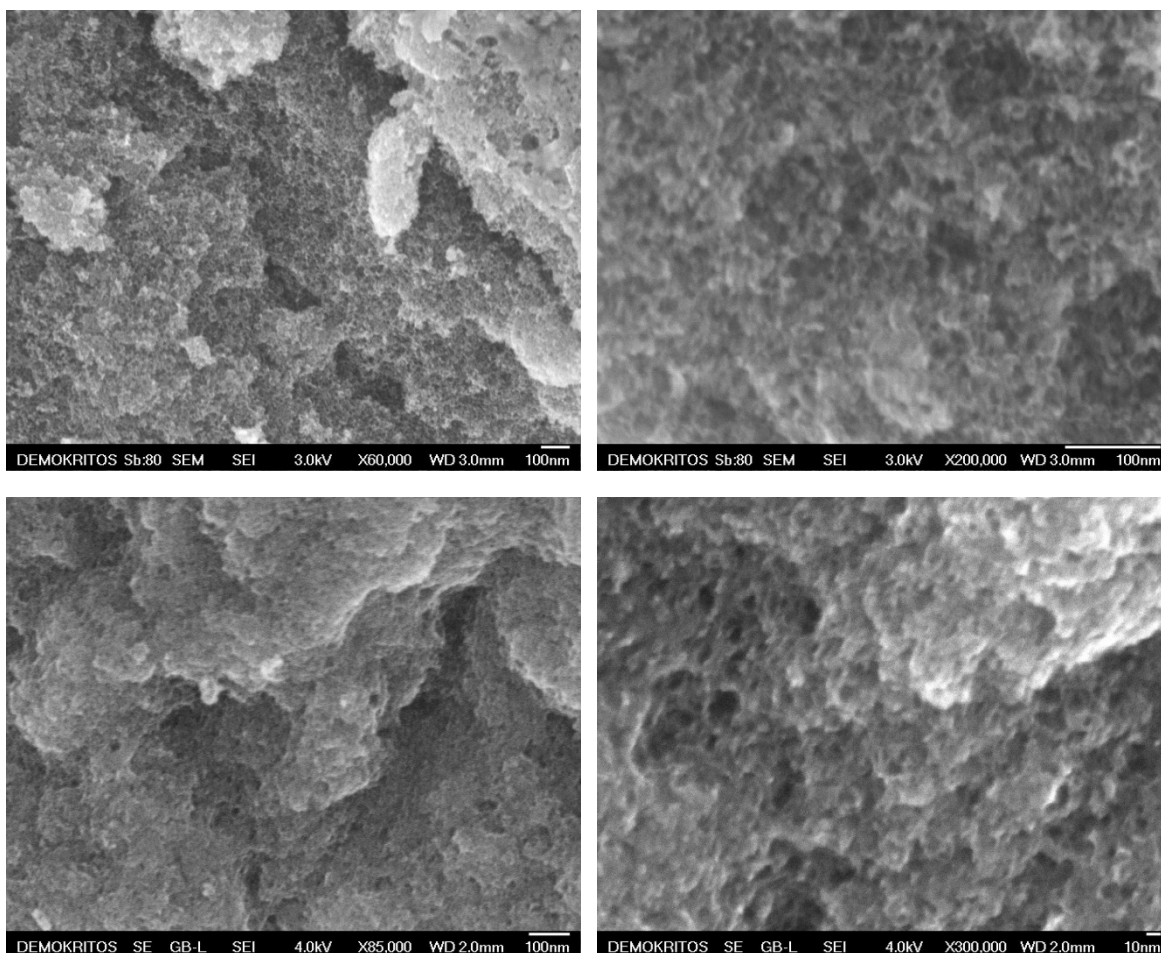
Επομένως, φαίνεται πως επιτεύχθηκε ανάπτυξη των αντίστροφων δομών των υποστρωμάτων HF-Vycor[®], καθώς οι πόροι που αντιστοιχούν στις κορυφές της καμπύλης PSD του **Σχήματος 40** αποδόθηκαν στα διάκενα μεταξύ των χαλαρής συνάθροισης πολύ μικρών ανθρακούχων νανοσωματιδίων ή στα διάκενα μεταξύ μεγαλύτερων ανθρακούχων σωματιδίων, μετά την κατάρρευση της ανθρακούχου δομής. Σε γενικές γραμμές, η αύξηση του χρόνου της διεργασίας διεύρυνσης των πόρων του Vycor[®] φάνηκε ότι αποτελεί παράγοντα ομοιομορφίας των πόρων των υποστρωμάτων HF-Vycor[®], με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοσωματιδίων παρόμοιου μεγέθους, τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζουν ομοιόμορφους μεσοπόρους από τα διάκενα μεταξύ τους.

Για την περαιτέρω μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από το υπόστρωμα Vycor[®] και το 5HF-Vycor[®], τα δείγματα εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM. Από το **Σχήμα 46** (πάνω), όπου παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από το 5HF-Vycor[®], μπορεί να γίνει εμφανής η παρουσία πόρων μεγέθους από 10 έως 30 nm, οι οποίοι αντιστοιχούν στους μικρότερους πόρους των καμπυλών PSD που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 45** (κάτω δεξιά). Το σήμα του ανιχνευτή που δημιουργεί τις εικόνες του **Σχήματος 46** (πάνω) βασιζόταν στη συλλογή των δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, δίνοντας ευδιάκριτες εικόνες στις οποίες μπορούν να φανούν καθαρά τα όρια των πόρων του ανθρακούχου υλικού (αναφέρεται με τη συντομογραφία Sb).



Σχήμα 45: Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών μετά την αφαίρεση των υποστρωμάτων Vycor[®] και HF-Vycor[®] (πάνω αριστερά) και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα 2HF-Vycor[®] (πάνω δεξιά), 3HF-Vycor[®] (κάτω αριστερά) και 5HF-Vycor[®] (κάτω δεξιά).

Έτσι, από το **Σχήμα 46** (κάτω), όπου παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από το υπόστρωμα Vycor[®], μπορεί να γίνει φανερή η παρουσία πόρων μικρότερου μεγέθους (5 nm), οι οποίοι εμφανίζονται και στην καμπύλη PSD του **Σχήματος 40** (δεξιά). Για την επίτευξη καθαρότητας στις εικόνες που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 46** (κάτω) χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία ήπιας δέσμης (Gentle Beam) του οργάνου.



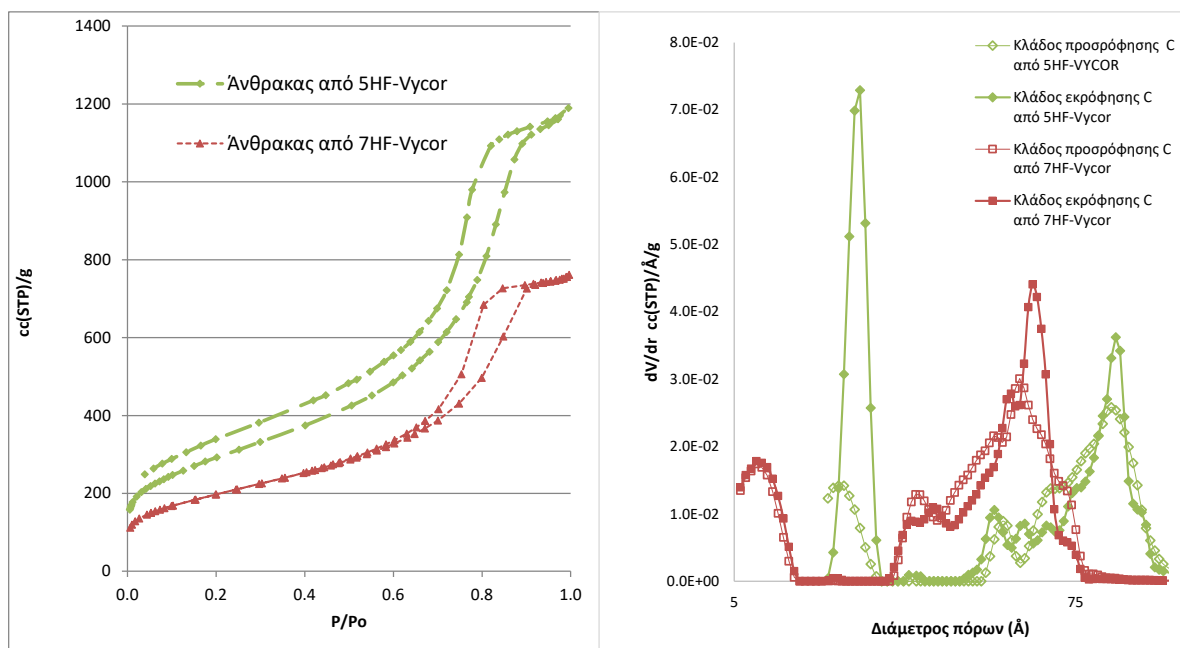
Σχήμα 46: Εικόνες SEM χαμηλής (πάνω αριστερά) και υψηλής μεγέθυνσης (πάνω δεξιά) των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από το 5HF-Vycor[®] και εικόνες SEM χαμηλής (κάτω αριστερά) και υψηλής (κάτω δεξιά) μεγέθυνσης των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από το μη τροποποιημένο υπόστρωμα Vycor[®].

Αν και η αύξηση του χρόνου χημικής προσβολής του υποστρώματος Vycor[®] φάνηκε να αποτελεί παράγοντα ομοιομορφίας του μεγέθους των πόρων του ανθρακούχου εκμάγματος, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διερεύνηση και για μεγαλύτερους χρόνους χημικής τροποποίησης, όπου τελικά διαπιστώθηκε η επίτευξη των ίδιων χαρακτηριστικών για τις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές.

Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε ένα επιπλέον ανθρακούχο υλικό μέσω εξανθράκωσης περιορισμένου [BMIM][TCM] στο πορώδες δίκτυο του υποστρώματος 7HF-Vycor[®] και ανάκτησής του μετά από αφαίρεση του υποστρώματος και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης N₂ (77 K) για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής του.

Στο **Σχήμα 47** παρουσιάζονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα υποστρώματα 5HF-Vycor[®] και 7HF-Vycor[®] και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων των δύο αυτών ανθρακούχων νανοδομών (αριστερά και δεξιά αντίστοιχα).

Συμπερασματικά (**Σχήμα 47** (αριστερά)), ο όγκος τόσο των μικροπόρων όσο και των μεσοπόρων του ανθρακούχου υλικού από 7HF-Vycor[®] μειώθηκε σε σχέση με τους αντίστοιχους όγκους του ανθρακούχου υλικού από το 5HF-Vycor[®]. Η μείωση αυτή φαίνεται να συνοδεύεται από παράλληλη μετατόπιση του μεγέθους τόσο των μικροπόρων όσο και των μεσοπόρων σε μικρότερα μεγέθη (**Σχήμα 47** (δεξιά)). Συγκεκριμένα, η κορυφή με κέντρο τα 10 Å που αποδόθηκε στους εγγενείς μικροπόρους των ανθρακούχων νανοδομών από τα υποστρώματα Vycor[®] και HF-Vycor[®] δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του ανακτημένου ανθρακούχου υλικού από το 7HF-Vycor[®], ενώ το συγκεκριμένο δείγμα δίνει μία κορυφή στην περιοχή των μικροπόρων με κέντρο τα 6 Å. Αν και το μέγεθος των μικροπόρων της ανθρακούχου νανοδομής από το 7HF-Vycor[®] είναι πολύ κοντά σε αυτό του μεγέθους των μικροπόρων από τα διάκενα των χαλαρής συνάθροισης πολύ μικρών ανθρακούχων νανοσωματιδίων που σχηματίζονται στις στενώσεις των πόρων του Vycor[®], εντούτοις δεν μπορεί να γίνει συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών.



Σχήμα 47: Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών μετά την αφαίρεση των υποστρωμάτων 5HF-Vycor[®] και 7HF-Vycor[®] (αριστερά) και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων των ανακτημένων ανθρακούχων υλικών (δεξιά).

Όπως αποδείχθηκε μετά από χημική προσβολή των πόρων του Vycor[®] για 5 h πραγματοποιείται εξάλειψη των στενώσεων και δημιουργία πόρων ομοιόμορφου μεγέθους (Σχήμα 42). Εντούτοις, οι μικροπόροι μεγέθους 6 Å μπορούν να αποδοθούν στους εγγενείς μικροπόρους των ανθρακούχων σωματιδίων που αποτελούν την ανακτημένη ανθρακούχος νανοδομή από το 7HF-Vycor[®]. Η μείωση αυτή του μεγέθους (σε σχέση με το αντίστοιχο μέγεθος των εγγενών μικροπόρων των ανθρακούχων νανοδομών από τα υποστρώματα Vycor[®] και HF-Vycor[®]), αντανακλά την επίδραση του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος στα εγγενή χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών.

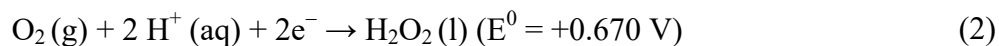
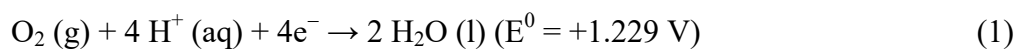
Όσον αφορά στη μετατόπιση της κατανομής των μεσοπόρων σε μικρότερα μεγέθη, φαίνεται πως με αύξηση του χρόνου χημικής τροποποίησης του Vycor[®] μειώθηκε το πάχος των στερεών τμημάτων μεταξύ των πόρων του, με αποτέλεσμα την μείωση του μεγέθους των μεσοπόρων του ανθρακούχου υλικού μετά την αφαίρεση του υποστρώματος.

7.1.7 Αποτελέσματα της καταλυτικής απόδοσης των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών στις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου

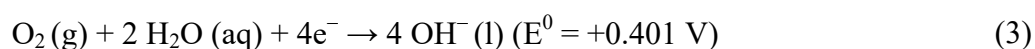
Οι ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα 2, 3 και 5HF-Vycor[®] μελετήθηκαν και ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους απόδοση στις αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου. Η ηλεκτροκατάλυση περιλαμβάνει πολλές σημαντικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (όπως η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο (hydrogen evolution reaction (water splitting)), οι αντιδράσεις αναγωγής του CO₂, η οξείδωση της μεθανόλης και οι αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου), οι οποίες λαμβάνουν μέρος σε πολλές ηλεκτροχημικές διατάξεις παραγωγής ενέργειας (όπως οι κυψέλες καυσίμου) και έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια [254]. Συγκεκριμένα, στα καθοδικά ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου το πιο κοινό οξειδωτικό μέσο των στοιχείων καύσης είναι το στοιχειακό οξυγόνο, εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας και του ότι οι πραγματοποιούμενες αναγωγικές αντιδράσεις ευνοούνται θερμοδυναμικά.

Κατά την διεξαγωγή των αναγωγικών αντιδράσεων οξυγόνου (Oxygen Reduction Reactions, ORRs) στις κυψελίδες καυσίμου, το οξυγόνο είτε ανάγεται σε νερό μέσω μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων, είτε σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) μέσω μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων. Οι διάφορες αναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με διαφορετικά δυναμικά αναγωγής για τις διάφορες συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο πραγματοποιούνται.

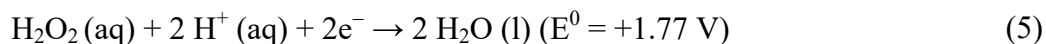
Συγκεκριμένα, σε όξινες συνθήκες (pH=0, $[H^+(aq)]=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



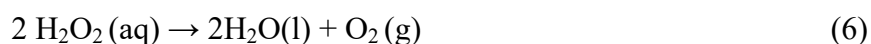
ενώ σε βασικές συνθήκες (pH=14, $[OH^-(aq)]=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



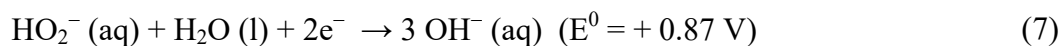
Η αναγωγή του οξυγόνου μέσω δύο ηλεκτρονίων οδηγεί σε ασταθή υπεροξείδια, τα οποία μπορούν περαιτέρω να αναχθούν σε νερό σε όξινες συνθήκες,



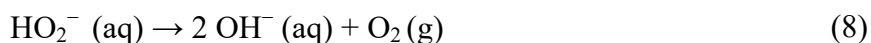
ή να μετατραπούν σε νερό μέσω αποικοδόμησής τους,



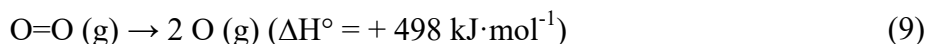
ενώ σε βασικό περιβάλλον τα υπεροξείδια ανάγονται σε υδροξυλικές ομάδες,



ή αποσυντίθενται σε υδροξυλικές ομάδες και στοιχειακό οξυγόνο



Αν και οι αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου μέσω $4e^-$ είναι ταχύτερες από τις αντίστοιχες μέσω $2e^-$, σε κάθε περίπτωση η ταχύτητα των αντιδράσεων αναγωγής είναι μικρότερη από οποιαδήποτε άλλη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στις κυψέλες καυσίμου. Ένας από τους βασικούς λόγους είναι η υψηλότερη ενέργεια διάστασης του δεσμού μεταξύ των ατόμων οξυγόνου στο μοριακό οξυγόνο,



με αποτέλεσμα τη μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης των αναγωγικών αντιδράσεων ώστε να επιτευχθεί η υπέρβαση του ενεργειακού αυτού φραγμού.

Με βάση την παρακάτω εξίσωση για τη διαφορά ενέργειας Gibbs (**Εξίσωση 42**), η μεταβολή της εντροπίας (ΔS) αυξάνεται με τη διάσπαση των δεσμών του μοριακού οξυγόνου, επομένως η αντίδραση ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

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

Εξίσωση 42

Παρ' όλα αυτά, η μεταβολή της εντροπίας για το σύνολο των αναγωγικών αντιδράσεων είναι αρνητική (τα αέρια αντιδρώντα οδηγούν στην παραγωγή υγρών προϊόντων), με αποτέλεσμα ο όρος $-T\Delta S$ να γίνεται θετικός. Επομένως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διαφορά ενέργειας Gibbs αυξάνεται, άρα η απόδοση των αντιδράσεων αναγωγής μειώνεται.

Για να αυξηθεί η απόδοση των αναγωγικών αντιδράσεων στις καθόδους των κυψελών καυσίμου, θα πρέπει είτε αυτές να λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, είτε να χρησιμοποιηθεί κάποιος ηλεκτροκαταλύτης. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί διάφορων ειδών ηλεκτροκαταλύτες, ενώ η έρευνα στοχεύει στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με τα παρακάτω χαρακτηριστικά [255]:

- υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα,
- υψηλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα (δεν πρέπει να οξειδώνεται από τα πρωτόνια, το οξυγόνο ή τις υψηλές τάσεις του ηλεκτροδίου),
- αδιάλυτοι στον ηλεκτρολύτη (σε όξινα και βασικά διαλύματα ή διαλύματα μεθανόλης),
- τα βέλτιστα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά (όπως την υψηλότερη δυνατή ειδική επιφάνεια, τον υψηλότερο δυνατό όγκο πόρων και ομοιόμορφη κατανομή καταλυτικών κέντρων στο υπόστρωμα),

- ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος και
- υψηλή σταθερότητα καταλύτη

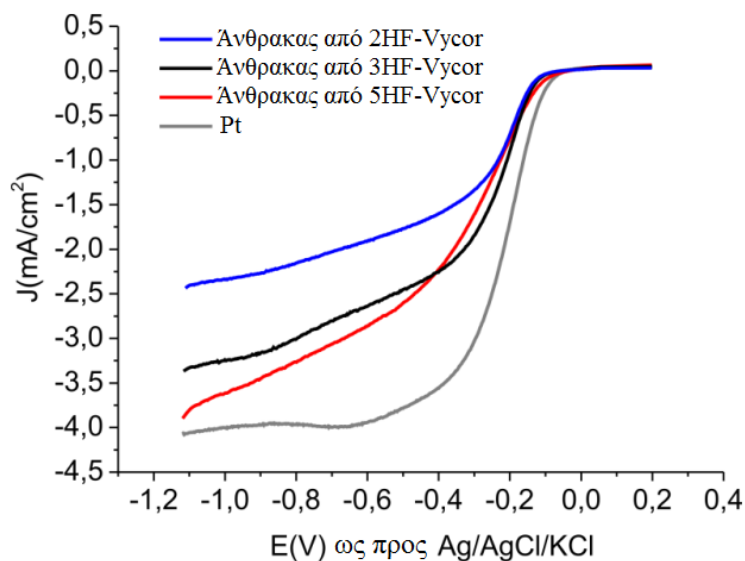
Οι γραφίτικοί νανοπορώδεις άνθρακες κατέχοντας τα παραπάνω χαρακτηριστικά μπορούν να δράσουν ως καταλυτικά μέσα σε αλκαλικό περιβάλλον στις ORRs, δίνοντας $2e^-$ από τα δομημένα σε sp^2 γραφίτικά φύλλα και ανάγοντας το οξυγόνο σε υπεροξειδία του υδρογόνου, αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες πυκνότητες ρεύματος (J) και χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης [256]. Παρ' όλα αυτά, με ενίσχυση των ανθρακούχων υλικών με ετεροάτομα (και κυρίως το άζωτο το οποίο έχει μελετηθεί εκτενέστερα) οι αναγωγικές αντιδράσεις διενεργούνται μέσω της διαδρομής $4e^-$ με τελικό προϊόν κυρίως υδροξυλικές ομάδες. Τα ετεροάτομα σχηματίζουν ένα είδος ατέλειας στην sp^2 δομή δημιουργώντας περισσότερα ενεργά κέντρα τα οποία μπορούν να πάρουν μέρος στην ενεργοποίηση της διεργασίας και στην τελική διάσταση του διπλού δεσμού του μορίου του οξυγόνου, επάγοντας ευνοϊκά ψευδοχωρητικότητες (στα επίπεδα της ενέργειας Fermi), οι οποίες κυρίως έγκεινται στην πρωτονίωση του πυριδινικού αζώτου στα γραφίτικά άκρα [254].

Στη συγκεκριμένη εργασία, για την πραγματοποίηση των μετρήσεων βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δακτυλίου-δίσκου (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE), ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα ενισχυμένα με ετεροάτομα αζώτου ανθρακούχα δείγματα και προσδιορίστηκε η καταλυτική τους απόδοση στις αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου. Στο **Σχήμα 48** παρουσιάζονται τα βολταμογραφήματα του ηλεκτροδίου δίσκου μετά την τροποποίησή του με τις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα 2, 3 και 5HF-Vycor[®] και συγκρίνονται με το βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου δίσκου λευκοχρύσου.

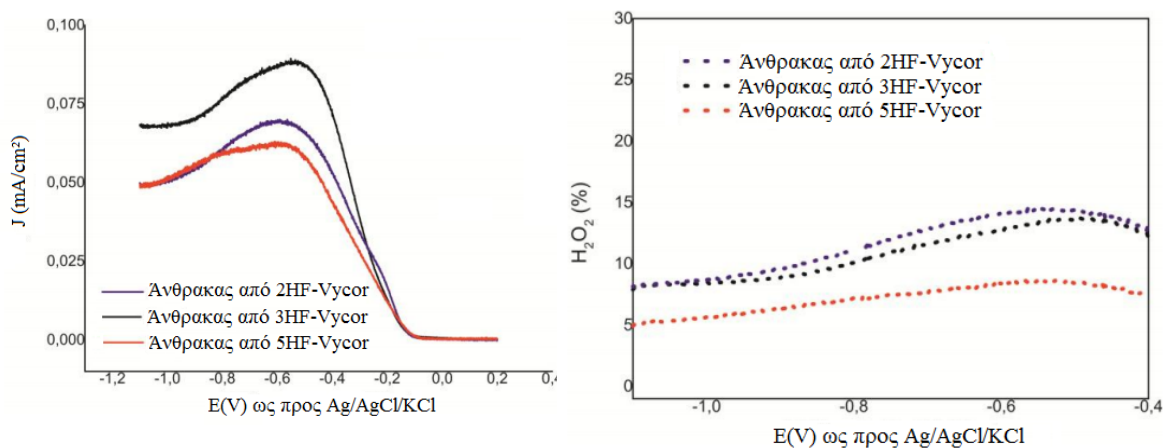
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, όλα τα ανθρακούχα υλικά επέδειξαν αξιοσημείωτες τιμές δυναμικού έναρξης (E_{on}) (**Πίνακας 16**), οι οποίες ήταν πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή του ηλεκτροδίου δίσκου λευκοχρύσου, με τις τιμές της υπέρτασης να κυμαίνονται από τα 20 έως τα 25 mV σε σχέση με το ηλεκτρόδιο δίσκου λευκοχρύσου.

Επιπλέον, από τα βολταμογραφήματα του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δακτυλίου (**Σχήμα 49**: Η πυκνότητα ρεύματος (J) όπως υπολογίστηκε από τον δακτύλιο Pt ($A = 0.11 \text{ cm}^2$) (αριστερά) και η ποσότητα H_2O_2 (%) που παράγεται (δεξιά) ως προς την τάση (E) για τις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα 2, 3 και 5HF-Vycor.(αριστερά)), μπορεί να παρατηρηθεί πως για όλα τα ανθρακούχα υλικά οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος είναι πολύ χαμηλές, υποδηλώνοντας πολύ χαμηλή ποσότητα παραγόμενου H_2O_2 (**Σχήμα 49** (δεξιά)).

Με βάση τα παραπάνω και με βάση το πλήθος των ηλεκτρονίων ανταλλαγής ανά μόριο O_2 , που υπολογίστηκε από την εξίσωση Koutecky-Levich (**Εξίσωση 31**), το οποίο ήταν πολύ κοντά στην τιμή 4 (για $E = -1$ V) για τα περιστρεφόμενα ηλεκτρόδια των ανθρακούχων υλικών τα 2, 3 και 5HF-Vycor[®] (**Πίνακας 16**), προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι ανεπτυγμένες αυτές ανθρακούχες νανοδομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καταλυτικές εφαρμογές αναγωγής οξυγόνου επιδεικνύοντας μεγάλη απόδοση.



Σχήμα 48: Βολταμογραφήματα του ηλεκτροδίου δίσκου τροποποιημένου με τα ανακτημένα ανθρακούχα υλικά από τα 2, 3 και 5HF-Vycor[®] αντίστοιχα, συγκρινόμενα με το βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου δίσκου λευκοχρύσου για την αντίδραση αναγωγής του O_2 .



Σχήμα 49: Η πυκνότητα ρεύματος (J) όπως υπολογίστηκε από τον δακτύλιο Pt ($A = 0.11$ cm²) (αριστερά) και η ποσότητα H_2O_2 (%) που παράγεται (δεξιά) ως προς την τάση (E) για τις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα 2, 3 και 5HF-Vycor.

Πίνακας 16: Οι τιμές των δυναμικών έναρξης των αντιδράσεων αναγωγής του οξυγόνου E_{on} (V), η ποσότητα παραγόμενων H_2O_2 (%) ($E = -1V$) και ο αριθμός ηλεκτρονίων ανταλλαγής n ($E = -1V$) ανά μόριο O_2 όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση Koutecky-Levich (Εξίσωση 31).

Δείγματα	E_{on} (V)	H_2O_2 (%) ($E = -1V$)	n ($E = -1V$)
Άνθρακας από 2HF-Vycor	-0.13	9	3.8
Άνθρακας από 3HF-Vycor	-0.13	8	3.8
Άνθρακας από 5HF-Vycor	-0.12	6	3.9
Pt	-0.10	-	-

7.2 Πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού

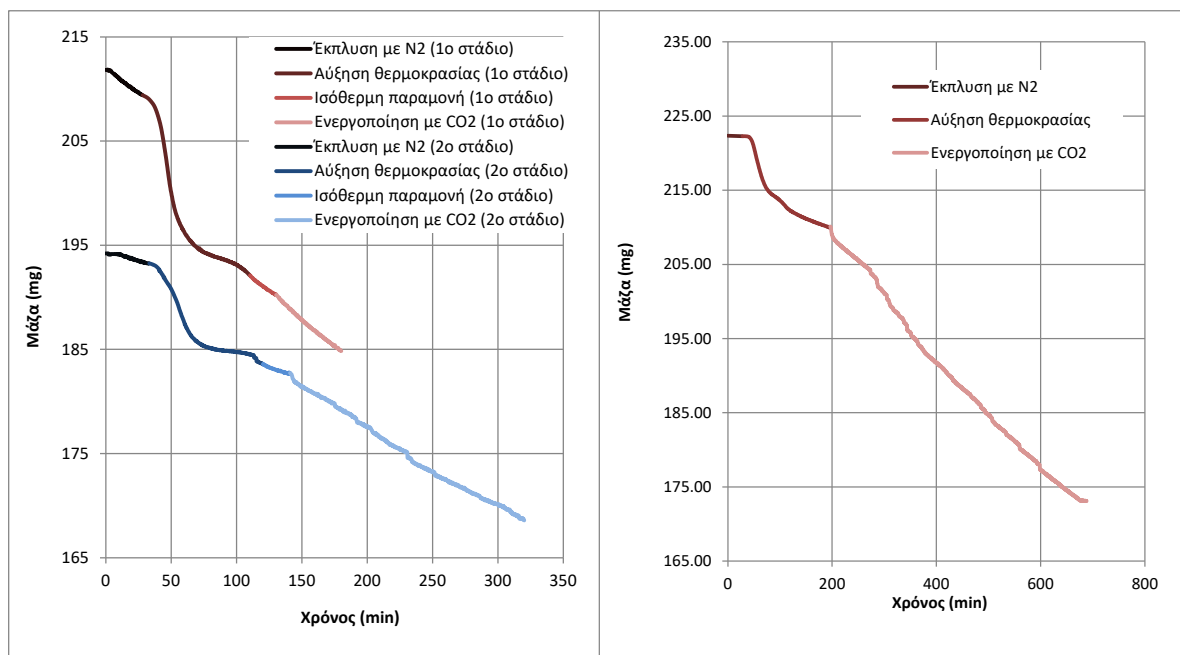
Με βάση τα αποτελέσματα της διερεύνησης για τον καθορισμό του βέλτιστου προδρόμου και της βέλτιστης θερμοκρασίας εξανθράκωσης (όπως πραγματοποιήθηκε για τα περιορισμένα σε βιοριοπυριτικές μήτρες IL (Παράγραφος 7.1)), επιλέχθηκε το [BMIM][TCM] και οι 800 °C ως πρόδρομη ουσία και ως μέγιστη θερμοκρασία εξανθράκωσης αντίστοιχα, για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών με εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL. Ως επί το πλείστον, στη θερμοκρασία των 800 °C έλαβε χώρα και η ενεργοποίηση των εξανθρακωμένων δειγμάτων (η οποία θεωρείται η κατώτερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί ενεργοποίηση των ανθρακούχων υλικών [63]), με ταυτόχρονη ροή CO_2 (το οποίο αποτελεί ήπιο οξειδωτικό μέσο των ανθράκων, με ασθενή ηλεκτροφιλικότητα και μεγάλη διαθεσιμότητα), με σκοπό την αύξηση του όγκου των πόρων του και της ειδικής επιφάνειάς τους.

7.2.1 Αποτελέσματα αξιολόγησης των συνθηκών ανάπτυξης των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού

Για την αξιολόγηση των συνθηκών ανάπτυξης των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου [BMIM][TCM], καταγράφηκε η απώλεια μάζας κάθε δείγματος συναρτήσει του χρόνου σε κάθε ένα από τα στάδια ανάπτυξης (**Σχήμα 50**).

Στον **Πίνακα 17** παρατίθενται οι κλίσεις των καμπυλών στην περιοχή των ισόθερμων σταδίων στη θερμοκρασία εξανθράκωσης και οιαντίστοιχες των σταδίων ενεργοποίησης των δειγμάτων (οι οποίες αντιστοιχούν στους ρυθμούς της μεταβολής της μάζας των δειγμάτων (mg/min)), καθώς και η % συνολική απώλεια μάζας για κάθε ένα από τα στάδια αυτά. Συγκεκριμένα, η εξέλιξη των διεργασιών ανάπτυξης της ανθρακούχου νανοδομής που ολοκληρώθηκε μέσω δύο κύκλων διεργασιών εξανθράκωσης/ενεργοποίησης (συνολικού χρόνου ενεργοποίησης, 4h (θα αναφέρεται ως C-4h)) παρουσιάζεται στο **Σχήμα 50** (αριστερά) (όπου η κόκκινη και η μπλε καμπύλη αντιστοιχούν στον πρώτο και δεύτερο κύκλο διεργασιών αντίστοιχα), ενώ στο **Σχήμα 50** (δεξιά) παρουσιάζεται η εξέλιξη των διεργασιών ανάπτυξης της ανθρακούχου νανοδομής που αναπτύχθηκε μέσω ενός κύκλου διεργασιών εξανθράκωσης/ενεργοποίησης (συνολικού χρόνου ενεργοποίησης, 8h (θα αναφέρεται ως C-8h)).

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη της ανθρακούχης νανοδομής C-4h. Μετά την έκπλυση του συστήματος με αέριο N₂, πραγματοποιήθηκε σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 800 °C, με ταυτόχρονη απότομη μείωση της μάζας του δείγματος και στη συνέχεια το δείγμα παρέμεινε σε ισόθερμες συνθήκες (για 20 min) παρουσιάζοντας σταθερή απώλεια μάζας (κόκκινη καμπύλη, **Σχήμα 50** (αριστερά)). Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί πως κατά το ισόθερμο στάδιο συνεχίζεται η απομάκρυνση αζωτούχων προϊόντων από τη θερμική αποικοδόμηση του IL στη θερμοκρασία εξανθράκωσης. Μετά το ισόθερμο στάδιο, ακολούθησε ενεργοποίηση του δείγματος (για ~ 1 h), με ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού απώλειας μάζας του (**Πίνακας 17**).



Σχήμα 50: Η εξέλιξη των διεργασιών εξανθράκωσης/ενεργοποίησης των δειγμάτων ελεύθερου [BMIM][TCM], C-4h (αριστερά) και C-8h (δεξιά) αντίστοιχα, όπως καταγράφηκε από το σύστημα του κάθετου σωληνωτού φούρνου υψηλών θερμοκρασιών.

Πίνακας 17: Ο ρυθμός μεταβολής της μάζας του εξανθρακωμένου [BMIM][TCM] (τιμές των κλίσεων) και η % απώλεια μάζας, για τα στάδια της ισόθερμης παραμονής και της ενεργοποίησης των δειγμάτων C-4h και C-8h.

Δείγμα	Ισόθερμη παραμονή		Ενεργοποίηση	
	Κλίση καμπύλης (mg/min)	% Συνολική απώλεια μάζας	Κλίση καμπύλης (mg/min)	% Συνολική απώλεια μάζας
C-4h (πρώτος κύκλος)	-0.092	0.941	-0.107	2.821
C-4h (δεύτερος κύκλος)	-0.044	0.509	-0.078	8.398
C-8h	-	-	-0.077	17.615

Ωστόσο, η συνολική απώλεια μάζας του δείγματος C-4h κατά το στάδιο της ενεργοποίησης στον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας του (Πίνακας 17) ήταν πολύ χαμηλότερη από την αντίστοιχη απώλεια μάζας που επέδειξαν άλλα ανθρακούχα υλικά

που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (κατά την ανάπτυξη ενεργών ανθράκων μέσω ενεργοποίησης με CO₂) [257].

Θεωρώντας την αύξηση του όγκου των πόρων του δείγματος ανάλογη με την απώλεια μάζας του στο στάδιο της ενεργοποίησης, πραγματοποιήθηκε και ένας δεύτερος κύκλος θερμικής κατεργασίας για το C-4h (μπλε καμπύλη, **Σχήμα 50** (αριστερά)).

Κατά τον δεύτερο κύκλο θερμικής κατεργασίας του C-4h, με την αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 800 °C συμβαίνει απότομη μείωση της μάζας του υλικού, η οποία στην περίπτωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αποβολή οργανικών μορίων και H₂O (τα οποία προσροφήθηκαν στους πόρους του εξανθρακωμένου υλικού στο χρονικό διάστημα μεταξύ των δύο κύκλων θερμικής κατεργασίας του). Το γεγονός αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί από την αρχική τιμή της μάζας του C-4h στον δεύτερο κύκλο θερμικής κατεργασίας του, η οποία παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με την ανακτημένη μάζα του δείγματος μετά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου θερμικής κατεργασίας. Ως επί το πλείστον, η τελική τιμή της μάζας του δείγματος στο στάδιο αύξησης της θερμοκρασίας του δεύτερου κύκλου συμπίπτει με την τιμή της εναπομείνουσας μάζας κατά την ολοκλήρωση του πρώτου κύκλου θερμικής κατεργασίας. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ισόθερμη παραμονή του δείγματος στη θερμοκρασία εξανθράκωσης (για 20 min) και ενεργοποίηση με CO₂ (για ~ 3 h). Όπως μπορεί να γίνει φανερό από τις τιμές των κλίσεων του **Πίνακα 17**, οι ρυθμοί απώλειας μάζας του δείγματος στα στάδια της ισόθερμης παραμονής και ενεργοποίησης του δευτέρου κύκλου ήταν χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς του πρώτου κύκλου. Το γεγονός αυτό φαίνεται να είναι ενδεικτικό της ημιτελούς ολοκλήρωσης των διεργασιών αποβολής αζωτούχων προϊόντων από τη μάζα του C-4h κατά το πρώτο ισόθερμο στάδιο (η οποία συνεχίζεται με πιο αργούς ρυθμούς κατά το ισόθερμο στάδιο του δευτέρου κύκλου διεργασιών) και της προσθετικής συμβολής της οξείδωσης της επιφάνειας (μέσω της δημιουργίας οξυγονούχων ομάδων, οι οποίες είτε παραμένουν στην ανθρακούχο δομή, είτε αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας σε κάθε περίπτωση ενεργά κέντρα προσρόφησης) στην απώλεια μάζας του δείγματος.

Εντούτοις, η απώλεια μάζας από την ενεργοποίηση των εξανθρακωμένων δειγμάτων φαίνεται να είναι σταθερή και ανεξάρτητη της ολοκλήρωσης των διεργασιών ανάπτυξης του ανθρακούχου σκελετού κατά το στάδιο της εξανθράκωσης. Το γεγονός αυτό μπορεί να γίνει φανερό από τις τιμές των κλίσεων στα στάδια της ενεργοποίησης των δειγμάτων C-4h (δεύτερος κύκλος) και C-8h (δεν πραγματοποιήθηκε ισόθερμο στάδιο εξανθράκωσης), οι οποίες είναι σχεδόν ταυτόσημες. Σε κάθε περίπτωση, ο ρυθμός της απώλειας μάζας κατά την ενεργοποίηση των δειγμάτων C-4h και C-8h ήταν πολύ χαμηλός και το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή θερμοκρασία πραγματοποίησης της διεργασίας ενεργοποίησης των δειγμάτων. Εντούτοις, όπως έχει

αναφερθεί, η αύξηση του ρυθμού απώλειας μάζας των εξανθρακωμένων δειγμάτων (με ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητάς τους σε στοιχειακό Η), με αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποίησης, δεν οδηγεί πάντα σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων [257].

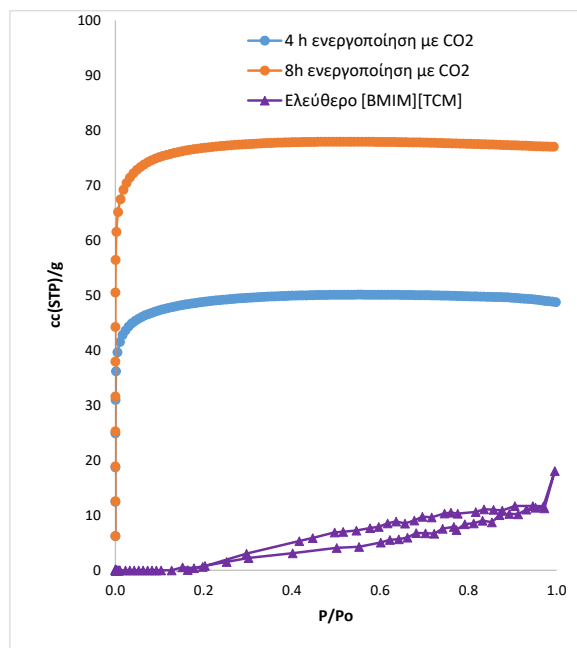
7.2.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου Ιοντικού Υγρού

Για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των δειγμάτων C-4h και C-8h πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης υγρού N₂ που παρουσιάζονται συγκριτικά με την ισόθερμη του εξανθρακωμένου στους 800 °C ελεύθερου [BMIM][TCM] στο **Σχήμα 51**, ενώ στον **Πίνακα 18** παραθέτονται τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των δειγμάτων C-4h και C-8h όπως προσδιορίστηκαν με την ανάλυση BET.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό, (**Σχήμα 51** και **Πίνακας 18**), με ενεργοποίηση των εξανθρακωμένων δειγμάτων ελεύθερου [BMIM][TCM] αυξάνεται ο όγκος των πόρων τους, ενώ με αύξηση του χρόνου ενεργοποίησης αυξάνεται παράλληλα ο όγκος των πόρων και η ειδική επιφάνειά τους, με την τιμή του μεγέθους των πόρων να παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Η επίδραση της αύξησης του χρόνου ενεργοποίησης στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των εξανθρακωμένων δειγμάτων που περιγράφεται παραπάνω, συμπίπτει με αντίστοιχες αναφορές από τη βιβλιογραφία [257].

Όσον αφορά στο μέγεθος των πόρων των ανεπτυγμένων υλικών, με βάση το σχήμα των ισόθερμων του **Σχήματος 51** προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα C-4h και C-8h είναι μικροπορώδη υλικά (ισόθερμες τύπου I), ενώ το εξανθρακωμένο δείγμα ελεύθερου [BMIM][TCM] αποτελείται από ασθενούς συνάθροισης συσσωματώματα φυλλοειδών σωματιδίων με μικρο- και μεσοπόρους, με το σχήμα της αντίστοιχης ισόθερμης να είναι υβριδικού τύπου (τύπου I στην περιοχή των μικροπόρων και τύπου II στην περιοχή των μεσοπόρων, με υστέρηση τύπου H4) [253].

Η αδυναμία ανάπτυξης πορώδους ανθρακούχου νανοδομής, υψηλού όγκου πόρων, με απλή εξανθράκωση ελεύθερου [BMIM][TCM], πιθανώς να οφείλεται στην επιλογή του συγκεκριμένου IL αλλά και στις συνθήκες πραγματοποίησης της διεργασίας εξανθράκωσης, οι οποίες όπως έχει αναφερθεί, διαφοροποιούνται αναλόγως του συστήματος [124]. Έχει διαπιστωθεί ότι με θερμική κατεργασία ελεύθερων IL πάνω από τους 400 °C πραγματοποιείται η ανάπτυξη της πορώδους ανθρακούχου νανοδομής μέσω τριμερισμού με τριαζίνες, μέχρι την πλήρη αποβολή του υδρογόνου, με παράλληλη δημιουργία δεσμών C-C, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες εξανθράκωσης δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της μάζας του υλικού [124].



Σχήμα 51: Οι ισόθερμες ρόφησης N_2 (77 K) των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών με εξανθράκωση ελεύθερου [BMIM][TCM] και εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου [BMIM][TCM].

Πίνακας 18: Χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών C-4h και C-8h από εξανθράκωση/ενεργοποίηση του ελεύθερου [BMIM][TCM].

Δείγμα	S_{BET} (m^2/g)	Συνολικός όγκος μικροπόρων (TPV) (cc/g)	Μέση διάμετρος μικροπόρων (d) (nm)
C-4h	148.8	0.076	2.04
C-8h	229.2	0.119	2.08

Στην προκειμένη περίπτωση εξανθράκωσης ελεύθερου [BMIM][TCM], η ανάπτυξη της ανθρακούχου νανοδομής φαίνεται ότι ολοκληρώνεται μεταξύ των 500 και 600 °C (Σχήμα 35), θερμογραφήματα TGA ελεύθερου [BMIM][TCM]) και ως εκ τούτου, μπορεί να θεωρηθεί πως ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος ήταν πολύ υψηλός για την ολοκλήρωση της ανάπτυξης του ανθρακούχου σκελετού.

7.3 Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών

Οι ανακτημένες πορώδεις ανθρακούχες νανοδομές από τα υποστρώματα HF-Vycor[®], καθώς και τα ανθρακούχα υλικά από εξανθράκωση ενεργοποίηση ελεύθερου [BMIM][TCM] μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε ατμούς μ-ξυλόλιου και σε CO₂.

Η απαίτηση δέσμευσης και διαχωρισμού του CO₂ και των πτητικών οργανικών ουσιών (Volatile Organic Compounds, VOCs) από απαέρια καύσης (όπως το χλωροβενζόλιο, η φαινόλη, το βενζόλιο, κ.α.) είναι μείζονος σημασίας, ενώ οι νανοπορώδεις άνθρακες είναι οι πιο διαδεδομένοι προσροφητές μεταξύ των μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενων ανόργανων νανοπορώδων υλικών, όπως των πυριτικών μεσοπορώδων υλικών και των ζεολιθών [70,258]. Όσον αφορά στις πτητικές οργανικές ουσίες που προέρχονται κυρίως από διωλίστηρια, βιομηχανίες πετροχημικών και χημικές βιομηχανίες, ενώ θεωρούνται εξαιρετικά επιβλαβείς για το περιβάλλον επομένως και για τον άνθρωπο, σε πολλές περιπτώσεις είναι θεμιτή η ανάκτησή τους με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή τους [259,260]. Συγκεκριμένα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες βενζόλιο, τολουόλιο και τα ισομερή του ξυλόλιου (ορθο-, μετά- παρά- ξυλόλιο) (Benzene, Toluene, Xylene, BTX), αποτελούν σημαντικές ενώσεις για την πετροχημική βιομηχανία, καθώς αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή ενός τεράστιου αριθμού πολυμερών, ενώ το τολουόλιο χρησιμοποιείται και ως διαλύτης στη χημική βιομηχανία αλλά και ως συστατικό της βενζίνης υψηλών οκτανίων [261]. Οι BTX αρωματικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται κυρίως από την εκχύλιση και την απόσταξη της καταλυτικά αναμορφωμένης ή πυρολυμένης (steam cracking) νάφθας (pygas) για την παραγωγή βενζίνης, σε διωλίστηρια πετρελαίου [262], διεργασία η οποία αποτελεί την πιο συνηθισμένη διεργασία διαχωρισμού της βενζίνης σε ποσοστό παγκόσμιας παραγωγής της τάξης του 70 % [263].

Αν και πληθώρα νανοδομημένων ανθράκων έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση και το διαχωρισμό απαερίων καύσης και αρωματικών υδρογονανθράκων [244,264], η ενίσχυσή τους με αμινομάδες ή/και ετεροάτομα αζώτου, έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την βασικότητα της επιφάνειας των πόρων τους με αποτέλεσμα την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας και εκλεκτικότητάς τους ως προς το CO₂ και ως προς τους BTX υδρογονάνθρακες [50,53,64].

7.3.1 Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανθρακούχων νανοδομών στο μ-ξυλόλιο

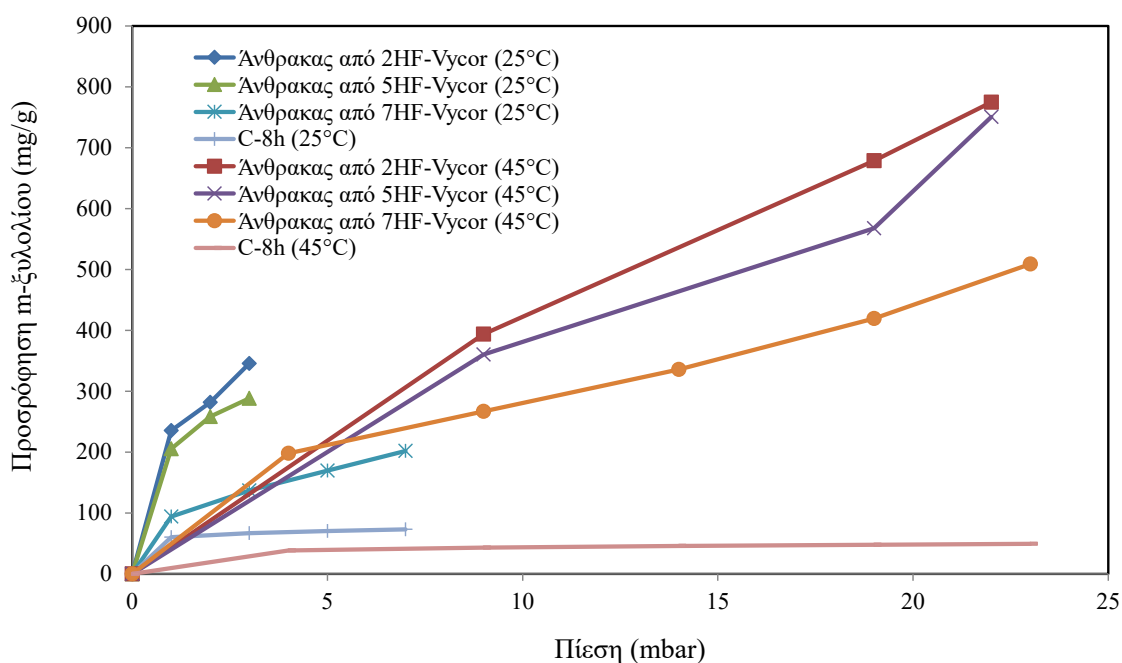
Οι ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα υποστρώματα 2, 5 και 7HF-Vycor[®], καθώς και το ανθρακούχο δείγμα C-8h που αναπτύχθηκε μέσω εξανθράκωσης/ενεργοποίησης ελεύθερου [BMIM][TCM], μελετήθηκαν και ως προς την προσροφητική τους απόδοση στο μ-ξυλόλιο μέσω πραγματοποίησης ισόθερων προσρόφησης με την ογκομετρική μέθοδο σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (25 και 45 °C). Η επιλογή των συγκεκριμένων ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor[®] έγκειται στην διαφορετική μορφολογία της πορώδους δομής τους. Ως εκ τούτου, μεταξύ των ανθρακούχων δειγμάτων 2 και 3HF-Vycor[®], τα οποία επέδειξαν ίδια μορφολογία πορώδους (δομή ανάστροφης μήτρας με ανομοιομορφία μεγέθους πόρων), η επιλογή του ανακτημένου ανθρακούχου υλικού από το 2HF-Vycor[®] βασίστηκε στον υψηλότερο όγκο πόρων που επέδειξε (**Σχήμα 45**). Επιπλέον, έγινε προσπάθεια διερεύνησης και της προσροφητικής απόδοσης του δείγματος C-4h στο μ-ξυλόλιο, παρ' όλα αυτά δεν επιτεύχθηκε ανάκτηση δεδομένων καθώς οι συγκεκριμένες συνθήκες μέτρησης δεν υποστηρίζονταν από το ογκομετρικό σύστημα.

Στο **Σχήμα 52** παρουσιάζονται οι ισόθερες προσρόφησης μ-ξυλολίου των παραπάνω δειγμάτων. Αρχικά οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασία των 25 °C μέχρι την πίεση 3 mbar για τα ανακτημένα δείγματα από τα 2 και 5HF-Vycor[®] και 7 mbar για το ανακτημένο ανθρακούχο υλικό από το υπόστρωμα 7HF-Vycor[®] και για το δείγμα C-8h. Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 52**), στους 25 °C με αύξηση της πίεσης αυξάνεται η προσροφημένη ποσότητα του μ-ξυλολίου στους πόρους των δειγμάτων, ενώ στην πίεση 1 mbar η προσροφημένη ποσότητα του αερίου από το δείγμα C-8h φτάνει σε ένα μέγιστο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει τον κορεσμό του δείγματος C-8h στο μ-ξυλόλιο στην πίεση 1 mbar, ο οποίος στη θερμοκρασία των 45 °C λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες πιέσεις (4 mbar). Εντούτοις, στους 45 °C τα υπόλοιπα ανθρακούχα δείγματα επιδεικνύουν την ίδια προσροφητική συμπεριφορά όπως και τη θερμοκρασία των 25 °C, με την προσροφημένη ποσότητα μ-ξυλολίου να αυξάνεται με αύξηση της πίεσης έως τα 23 mbar.

Σε όλες τις θερμοκρασίες μέτρησης, ο κορεσμός των πόρων του C-8h στο μ-ξυλόλιο έλαβε χώρα σε πολύ χαμηλές πιέσεις, υποδεικνύοντας την χαμηλή προσροφητική του απόδοση στο συγκεκριμένο αέριο. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας και όγκου πόρων που επιδεικνύει το δείγμα C-8h (**Πίνακας 18**) έναντι των άλλων πορώδων ανθρακούχων υλικών που εξετάστηκαν, με το σχήμα των ισόθερων προσρόφησης μ-ξυλολίου του C-8h να είναι χαρακτηριστικό μικροπορώδους υλικού.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό από τις τιμές της μέγιστης προσροφημένης ποσότητας μ-ξυλολίου από τα ανθρακούχα δείγματα στις θερμοκρασίες των 25 και 45 °C για πίεση 3 και 19 mbar αντίστοιχα (οι τιμές των πιέσεων επιλέχθηκαν για τη σύγκριση όλων των δειγμάτων ανεξαρτήτως της μέγιστης πίεσης που εφαρμόστηκε για κάθε δείγμα) του **Πίνακα 19**, τη μέγιστη προσροφητική απόδοση επιδεικνύει η ανακτημένη ανθρακούχος νανοδομή από 2HF-Vycor®.

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως η προσροφητική απόδοση των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor® δεν εξαρτάται μόνο από τον όγκο των πόρων και την ειδική επιφάνεια του υλικού, αλλά και από τον παράγοντα των αλληλεπιδράσεων του μ-ξυλολίου με την επιφάνεια των πόρων του. Όπως έχει αναφερθεί, οι αλληλεπιδράσεις των οργανικών μορίων αερίου με την επιφάνεια των ανθρακούχων υλικών διαφοροποιούνται αναλόγως της ποσότητας και του είδους των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού [265]. Όπως αποδείχθηκε στην Παράγραφο 7.1, ο παράγοντας του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος δεν επιφέρει διαφοροποιήσεις στα χαρακτηριστικά των εγγενών μικροπόρων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor®, με εξαίρεση το μέγεθος των πόρων του υποστρώματος 7HF-Vycor®. Ως εκ τούτου, φαίνεται πως οι ίδιοι μηχανισμοί ανάπτυξης ανθρακούχων νανοδομών διέπουν τη διεργασία της εξανθράκωσης του περιορισμένου στα υποστρώματα 2 και 5HF-Vycor® [BMIM][TCM], επομένως τα υλικά αυτά θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από την ίδια συγκέντρωση αζωτούχων ομάδων στη μάζα τους.



Σχήμα 52: Ισόθερμες προσρόφησης μ-ξυλολίου των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα 2, 5 και 7HF-Vycor® και του ανθρακούχου δείγματος C-8h, στους 25 και 45 °C.

Με βάση τα παραπάνω, οι ενίσχυση των αλληλεπιδράσεις του μ-ξυλολίου με την επιφάνεια των πόρων της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 2HF-Vycor[®], μπορεί να αποδοθεί στη μορφολογία των πόρων της (πόροι με στενώσεις) και οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν σε φυσικές δυνάμεις προσρόφησης (Σχήμα 52).

Εντούτοις, στην περίπτωση της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 7HF-Vycor[®] φαίνεται πως ο βασικός μηχανισμός προσρόφησης του μ-ξυλολίου στη μάζα του είναι αυτός της χημειορρόφησης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται συγκρίνοντας τις ισόθερμες προσρόφησης στους 25 και 45 °C για την πίεση των 4 mbar. Συγκεκριμένα, από τα 4 mbar και πάνω οι τιμές τις προσροφημένης ποσότητας μ-ξυλολίου στους 45 °C υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές στους 25 °C (Σχήμα 52). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με διεύρυνση των πόρων του Vycor[®] για 7 h, φαίνεται πως οι μηχανισμοί ανάπτυξης των ανθρακούχων νανοσωματιδίων που αποτελούν την ανθρακούχος νανοδομή διαφοροποιούνται από τους αντίστοιχους μηχανισμούς με χρήση των υποστρωμάτων 2,3 και 5HF-Vycor[®]. Η διαφοροποίηση αυτή φαίνεται να οδήγησε στη μετατόπιση του μεγέθους των εγγενών μικροπόρων σε μικρότερα μεγέθη, αλλά πιθανώς και στη διαφοροποίηση τόσο του πλήθους όσο και του είδους των αζωτούχων λειτουργικών ομάδων στη μάζα των ανθρακούχων σωματιδίων, καθώς όπως έχει αναφερθεί, η αύξηση της συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των ανθρακούχων υλικών δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης ισχυρότερων δεσμών με τα προσροφημένα οργανικά μόρια, όπως δεσμοί υδρογόνου [266].

Πίνακας 19: Η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα μ-ξυλολίου από τα δείγματα που μελετήθηκαν στις θερμοκρασίες 25 και 45 °C.

Δείγμα	Μέγιστη προσροφημένη μάζα μ-ξυλολίου στους 25°C και στα 3 mbar (mg/g)	Μέγιστη προσροφημένη μάζα μ-ξυλολίου στους 45°C και στα 19 mbar (mg/g)
2HF-Vycor	345.4	678.6
5HF-Vycor	288.1	567.5
7HF-Vycor	136.9	419.2
C-8h	66.7	47.6

Σε κάθε περίπτωση, η ενσωμάτωση αζωτούχων λειτουργικών ομάδων στη μάζα των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών φαίνεται πως αύξησε την προσροφητική τους απόδοση στο μ-ξυλόλιο. Συγκεκριμένα, το δείγμα C-h8 επέδειξε υψηλότερη προσροφητική απόδοση στο μ-ξυλόλιο, όσον αφορά στην τιμή της μέγιστης μάζας μ-ξυλολίου που μπορεί να προσροφηθεί, από αντίστοιχους ενεργοποιημένους άνθρακες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (ακόμα και από ενεργοποιημένους άνθρακες με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από αυτή που επέδειξε το δείγμα C-h8 και σε υψηλότερες πιέσεις) [267,268]. Επιπλέον, η τιμή της μέγιστης προσροφημένης μάζας μ-ξυλολίου από τις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα HF-Vycor[®] ήταν υψηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές άλλων μεσοπορωδών υλικών, όπως πορώδεις πυριτίες και ζεόλιθοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση του συγκεκριμένου αερίου [268], ακόμα και μετά την τροποποίησή τους με ενσωμάτωση λειτουργικών αζωτούχων ομάδων στην επιφάνειά τους [267].

7.3.2 Αποτελέσματα προσροφητικής απόδοσης των ανθρακούχων νανοδομών στο CO₂

Κατά το σχεδιασμό προσροφητών για δέσμευση μεγάλων οργανικών μορίων, σκοπός είναι η επίτευξη ανάπτυξης υψηλού όγκου πόρων και υψηλής ειδικής επιφάνειας, με υψηλή συγκέντρωση λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους. Παρ' όλα αυτά, το μέγεθος και η κατανομή του μεγέθους των πόρων των προσροφητών δεν αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας για τη δέσμευση μεγάλων οργανικών μορίων και συγκεκριμένα, το πορώδες των ανθρακούχων νανοδομών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό μπορεί να χαρακτηρίζεται από ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων, με μικροπόρους και μεσοπόρους [265].

Αντίθετα, για τη δέσμευση μικρότερων μορίων αερίου, εκτός της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του υψηλού όγκου πόρων, σημαντικές παράμετροι ανάπτυξης υψηλής απόδοσης προσροφητών, είναι το μέγεθος και η κατανομή του μεγέθους των πόρων του υλικού. Συγκεκριμένα, οι προσροφητές που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση ελαφρών αερίων είναι κυρίως μικροπορώδη υλικά και δευτερευόντως ενισχυμένα με λειτουργικές ομάδες μεσοπορώδη υλικά [25], ενώ όπως έχει αναφερθεί, για τη δέσμευση CO₂ απαιτείται ταυτόχρονα και υψηλός όγκος μικροπόρων [269].

Ωστόσο, έχει αναφερθεί πως η απόδοση δέσμευσης CO₂ των ενισχυμένων με ετεροάτομα αζώτου ανθρακούχων νανοδομών είναι ανεξάρτητη της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των μικροπόρων του υλικού και εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητά τους σε N. Οι αζωτούχες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια των πόρων των ανθρακούχων νανοδομών φαίνεται να οδηγούν περισσότερο στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή

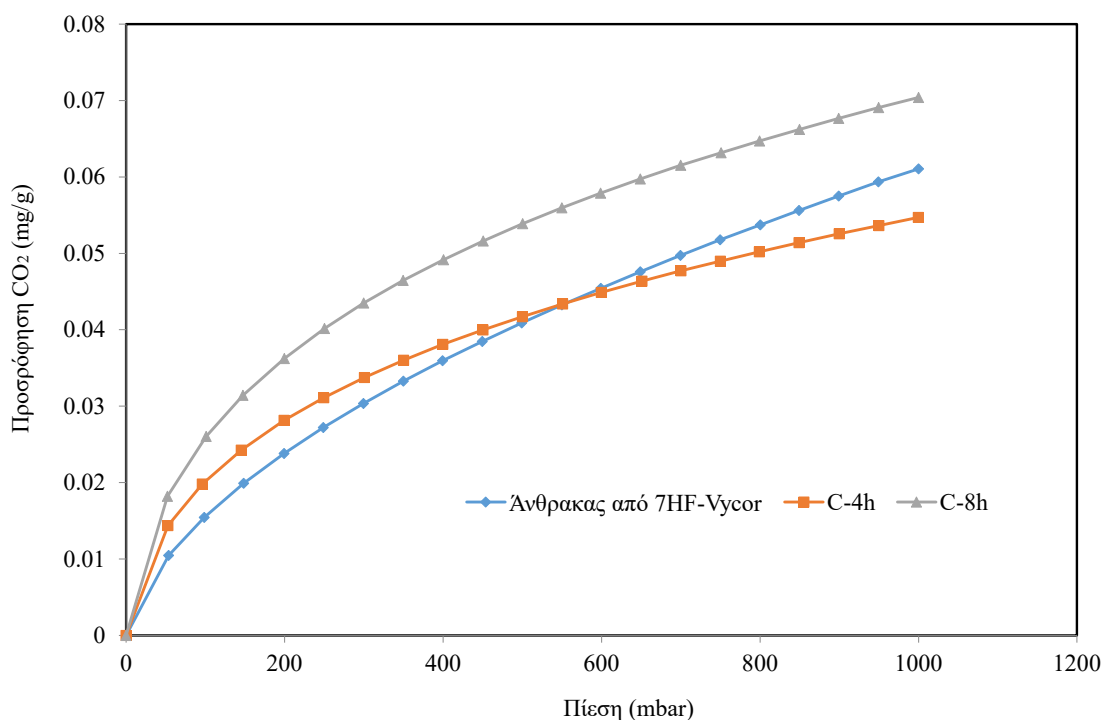
στην αύξηση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων αλληλεπίδρασης [270] και λιγότερο στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων οξέος/βάσης μεταξύ των βασικών αζωτούχων ομάδων και των όξινων μορίων του αερίου [271].

Με βάση τα παραπάνω για τη διερεύνηση της προσροφητικής απόδοσης των ανεπτυγμένων ανθρακούχων νανοδομών στο CO₂ επιλέχθηκαν τα δείγματα C-4h, C-8h, λόγω της μικροπορώδους δομής που επέδειξαν, καθώς και η ανακτημένη ανθρακούχος νανοδομή από το 7HF-Vycor[®], λόγω της προσροφητικής συμπεριφοράς του υλικού στο μ-ξυλόλιο (δέσμευση με χημειορόφηση). Οι ισόθερμες ρόφησης στους 25 °C προσδιορίστηκαν με την ογκομετρική μέθοδο μέχρι την πίεση 1 bar και οι αντίστοιχες καμπύλες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Σχήμα 53**, ενώ στον **Πίνακα 20** παρουσιάζονται οι τιμές της προσροφημένης ποσότητας CO₂ κάθε δείγματος στην πίεση 1 bar.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 53**), η τιμή της προσροφημένης ποσότητας CO₂ για όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων πιέσεων ήταν μεγαλύτερη για το δείγμα C-8h, ενώ έως τα 550 mbar η προσροφημένη ποσότητα CO₂ από το δείγμα C-4h υπερέβαινε την αντίστοιχη ποσότητα που προσροφήθηκε από την ανακτημένη ανθρακούχος νανοδομή του 7HF-Vycor[®]. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της εξάρτησης της ποσότητας CO₂ που δεσμεύεται από τα πορώδη υλικά από τον όγκο των μικροπόρων τους.

Όπως διαπιστώνεται, για πιέσεις > 550 mbar η προσροφημένη ποσότητα του CO₂ από το C-4h ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη ποσότητα του ανθρακούχου δείγματος που ανακτήθηκε από το 7HF-Vycor[®]. Η προσροφητική συμπεριφορά των δύο αυτών δειγμάτων υποδηλώνει τη διαφοροποίηση των κινητικών δέσμευσης CO₂ αναλόγως του μεγέθους των πόρων τους, με τον κορεσμό των μικροπόρων των δειγμάτων να πραγματοποιείται σε χαμηλότερες πιέσεις.

Σε κάθε περίπτωση, η προσροφητική απόδοση CO₂ και των τριών ανθρακούχων δειγμάτων ήταν χαμηλότερη από άλλες, ενισχυμένες με ετεροάτομα αζώτου, ανθρακούχες νανοδομές που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [25,271]. Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές μέγιστης προσροφημένης ποσότητας CO₂ στους 25 °C και πίεση 1 atm, για ενεργοποιημένα με KOH ανθρακούχα υλικά, 4.24 mmol/ g (0.187 mg/g) [271] και για ενεργοποιημένους με μίγματα αέρα/CO₂ ανθρακούχους μονόλιθους, 5.14 mmol/g [272].



Σχήμα 53: Οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ των δειγμάτων C-4h, C-8h και της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 7HF-Vycor[®].

Υποθέτοντας πως η περιεκτικότητα σε N της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 7HF-Vycor[®] δεν διέφερε ιδιαίτερος από την αντίστοιχη της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το Vycor[®] (θεωρώντας τη θερμοκρασία εξανθράκωσης ως τον βασικό παράγοντα περιεκτικότητας του ανθρακούχου υλικού σε άζωτο (**Πίνακας 15**) η χαμηλή προσροφητική απόδοση στο CO₂ δεν μπορεί να αποδοθεί στον παράγοντα της συγκέντρωσης των αζωτούχων ομάδων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος. Ως εκ τούτου, άλλες ανθρακούχες νανοδομές που περιγράφονται στη βιβλιογραφία έχουν επιδείξει υψηλή προσροφητική απόδοση CO₂, έχοντας ίδιες ή και χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας αζώτου [271][272]. Εντούτοις, η μεγαλύτερη ισόθερμη παραμονή των δειγμάτων C-4h και C-8h στη θερμοκρασία των 800 °C και η ενεργοποίησή τους στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ενδέχεται να μείωσε την περιεκτικότητά τους σε N [273].

Εκτός της συγκέντρωσης των αζωτούχων ομάδων στην επιφάνεια των τριών αυτών ανθρακούχων δειγμάτων, η χαμηλή προσροφητική απόδοσή τους μπορεί να αποδοθεί στον χαμηλό όγκο μικροπόρων που επέδειξαν οι ανθρακούχες νανοδομές, αλλά και στη χαμηλή ειδική επιφάνεια των δειγμάτων C-4h και C-8h.

Πίνακας 20: Η προσροφημένη ποσότητα CO₂ από τα δείγματα C-4h, C-8h και της ανακτημένης ανθρακούχου νανοδομής από το 7HF-Vycor[®], για πίεση 1 bar.

Δείγμα	Μέγιστη προσροφημένη μάζα CO ₂ στους 25 °C (mg/g)
C-4h	0.055
C-8h	0.070
7HF-Vycor	0.061

7.4 Σύνθετες ανθρακούχες μεμβράνες/βοριοπυριτικού υποστρώματος

Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανθρακούχων μεμβρανών που αναπτύχθηκαν με εξανθράκωση του περιορισμένου [BMIM][TCM] στο πορώδες δίκτυο του υποστρώματος Vycor[®] μέσω ενός ή δύο κύκλων διεργασιών, προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης υγρού N₂ και ολοκληρωτικών πειραμάτων διέλευσης απλής φάσης (ένα αέριο) σε διάφορες θερμοκρασίες. Η πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου διεργασιών, με διαφοροποίηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού για κάθε δείγμα, πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση επίτευξης μικροπορώδους ανθρακούχου μεμβράνης. Οι ιδιότητες διαπεράσεως και ιδανικής εκλεκτικότητας κάθε μεμβράνης προσδιορίστηκαν μέσω των ολοκληρωτικών πειραμάτων διέλευσης απλής φάσης και πειραμάτων σχετικής διαπερατότητας διαφόρων αερίων, αφού οι μεμβράνες είχαν ισορροπήσει σε συφκεκριμένη σχετική πίεση ατμών νερού.

Στον **Πίνακα 21** παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ανθρακούχες μεμβράνες που αναπτύχθηκαν με τη συντομογραφία τους, τα αέρια και τα μείγματα αερίων με υδρατμούς που εφαρμόστηκαν και οι διάφορες θερμοκρασίες της μεμβράνης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Ως μια πρώτη προσέγγιση για τον καθορισμό του μηχανισμού διάχυσης των αερίων διαμέσου των ανεπτυγμένων μεμβρανών, επομένως και τον προσεγγιστικό προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων τους, χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 25, βάση της οποίας ορίζεται μία τιμή για τον λόγο των διαπεράσεων δύο αερίων (τα οποία ρέουν διαμέσου του ίδιου πορώδους διαφράγματος) και αν ο λόγος διαπερατοτήτων δύο αερίων συμπίπτει με αυτή, ο μηχανισμός που διέπει τη διάχυση των αερίων είναι αυτός της διάχυσης Knudsen (διάχυση σε μεσοπόρους).

Για τον καθορισμό της τιμής αυτής είναι απαραίτητη η γνώση των μοριακών βαρών των αερίων, ενώ για μεγαλύτερες τιμές και ιδιαίτερα αν ως αριθμητή ορίζουμε την διαπερατότητα μη ροφούμενου αερίου όπως το He και το H₂, ο μηχανισμός διάχυσης είναι αυτός της διάχυσης σε μικροπόρους, στον οποίο η κινητική διάμετρος των αερίων αποτελεί τη βασική παράμετρο διάχυσης των αερίων. Τα δύο αυτά μεγέθη για κάθε αέριο ξεχωριστά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 22**.

Πίνακας 21: Οι ανθρακούχες μεμβράνες που αναπτύχθηκαν με τη συντομογραφία τους, τα αέρια που εφαρμόστηκαν και οι θερμοκρασίες κάθε μεμβράνης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Μεμβράνη	Πορεία ανάπτυξης μεμβρανών	Αέρια	Θερμοκρασία μεμβράνης (°C)
(M_1)	Ένας εμποτισμός	He, N ₂ , CO ₂ , CO, C ₃ H ₆ , n-C ₄ H ₈ , H ₂ O, H ₂ O και N ₂ , H ₂ O και CO ₂	25
(M_2)	Δύο εμποτισμοί Δεύτερος εμποτισμός 0.5 min	N ₂	25
		He, N ₂ , CO ₂ , H ₂	90
(M_3)	Δύο εμποτισμοί Δεύτερος εμποτισμός 1 min	He, N ₂ , CO ₂ , SF ₆	25
		CO ₂	50
		He, N ₂ , CO ₂ , H ₂	90
(M_4)	Δύο εμποτισμοί Δεύτερος εμποτισμός 1.5 min	He, N ₂ , CO ₂ , C ₃ H ₆ , n-C ₄ H ₈ , SF ₆ , H ₂	25
		He, N ₂ , CO ₂	70
		He, N ₂ , CO ₂ , SF ₆	100
(M_5)	Δύο εμποτισμοί Δεύτερος εμποτισμός 3 min	He, N ₂ , CO ₂ , CH ₄	100
(M_6)	Δύο εμποτισμοί Δεύτερος εμποτισμός 2 min	Δεν επιτεύχθηκε πραγματοποίηση πειραμάτων διέλευσης αερίων λόγω παρουσίας ατελειών.	

Πίνακας 22: Τα αέρια που εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων διαπέρασης και ιδανικής εκλεκτικότητας των ανεπτυγμένων ανθρακούχων μεμβρανών, τα μοριακά βάρη και οι κινητικές τους διαμέτροι.

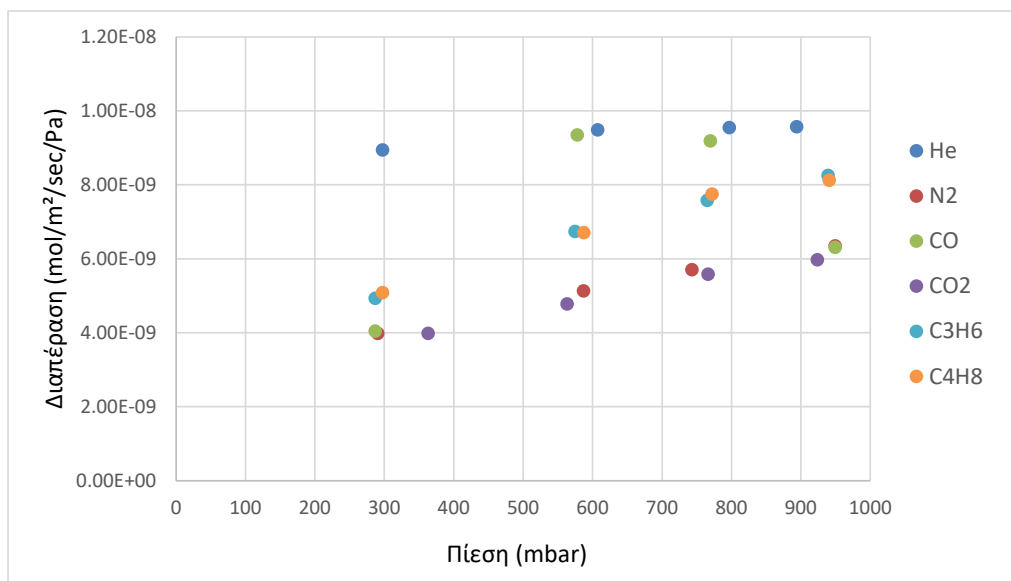
Αέρια	Μοριακά βάρη (g/mol)	Κινητική Διάμετρος (Å)	
SF ₆	146.06	5.5	[274]
n-C ₄ H ₈ (n-βουτένιο)	56.11	5.0	[275]
CO ₂	44.01	3.3	[276]
C ₃ H ₆ (προπένιο)	42.08	4.5	[277]
N ₂	28.01	3.64	[276]
CO	28.01	3.76	[276]
H ₂ O	18.02	2.65	[278]
CH ₄	16.04	3.8	[278]
He	4.00	2.6	[276]
H ₂	2.02	2.89	[276]

7.4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων διέλευσης αερίων

Για τη σύγκριση των τιμών του λόγου Knudsen με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές του λόγου των διαπεράσεων των αερίων που εφαρμόστηκαν για κάθε μεμβράνη, επιλέχθηκαν οι πειραματικές τιμές διαπέρασης του He (το οποίο αποτελεί το αέριο με τη μικρότερη κινητική διάμετρο από τα αέρια που εφαρμόστηκαν, αλλά και αυτό για το οποίο η ρόφηση είναι σχεδόν μηδενική σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) ως προς τη διαπέραση κάθε αερίου ξεχωριστά.

Η πρώτη μεμβράνη που αναπτύχθηκε ήταν η μεμβράνη M_1, μέσω πραγματοποίησης ενός κύκλου εμποτισμού/εξανθράκωσης και τα αποτελέσματα των ολοκληρωτικών (με μεγάλη διαφορά πίεσης) πειραμάτων διέλευσης απλής φάσης στη θερμοκρασία των 25 °C, συναρτήσει της πίεσης κάθε αερίου, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο **Σχήμα 54**.

Με βάση τα αποτελέσματα διέλευσης αερίων διαμέσου της M_1 φαίνεται πως μεταξύ των αλληλοσυνδεδεμένων ανθρακούχων νανοσωματιδίων που αποτελούν την ανθρακούχο φάση στους πόρους του Vycor[®] σχηματίζονται διάκενα της τάξης των μεσοπόρων, με το μέγεθος τους να ανήκει στο εύρος μεγέθους πόρων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών από τα HF-Vycor[®] συμβάλλοντας στον συνολικό όγκο των μεσοπόρων τους.



Σχήμα 54: Η διαπεράση της M_1 στα αέρια He, N₂, CO, CO₂, C₃H₆ και C₄H₈ ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C.

Η παρουσία μεσοπόρων στη M_1 αναδείχθηκε από τη σύγκριση των λόγων των διαπεράσεων της με τις αντίστοιχες τιμές του λόγου Knudsen, για πιέσεις τροφοδοσίας ~300 mbar (> τιμές των λόγων διαπεράσεων της M_1 απ' όλες τις εφαρμοζόμενες πιέσεις). Όπως μπορεί να γίνει φανερό από τις τιμές του **Πίνακα 23**, ο μηχανισμός διάχυσης των αερίων διαμέσου της M_1 ήταν αυτός της διάχυσης τύπου Knudsen. Παρ' όλα αυτά με βάση την Παράγραφο 7.1 τα αλληλοσυνδεδεμένα ανθρακούχα σωματίδια αποτελούνται από εγγενείς μικροπόρους. Επομένως, η πορώδης δομή της M_1 μπορεί να περιγραφεί ως μια δομή παράλληλων αντιστάσεων, αποτελούμενη από ένα αλληλοσυνδεδεμένο δίκτυο πόρων μεταξύ των μεσοπόρων που σχηματίζονται από τα διάκενα μεταξύ των ανθρακούχων σωματιδίων και των εγγενών μικροπόρων. Εντούτοις, βασικός ο μηχανισμός διάχυσης διαμέσου της M_1 είναι αυτός διαμέσου των μεσοπόρων.

Συγκεκριμένα, όπως έχει αναφερθεί για πειράματα διέλευσης απλής φάσης του υποστρώματος Vycor[®] στους 22 °C, το δείγμα επέδειξε τιμές διαπεράσης στο He $8.3 \cdot 10^{-3}$ cm/sec [16], ενώ η διαπεράση της M_1 στους 25 °C ήταν $1.9 \cdot 10^{-3}$ cm/sec (όπως προέκυψε από τον μέσο όρο των εφαρμοζόμενων πιέσεων).

Επιπλέον, από το **Σχήμα 54** μπορεί να γίνει φανερό πως παράλληλα με τη διάχυση Knudsen πραγματοποιείται και ένας επιπρόσθετος μηχανισμός διάχυσης, ο οποίος συνεισφέρει στη συνολική ροή των αερίων N₂, CO, CO₂, C₃H₆, n-C₄H₈, αυξάνοντας τη διαπεράση της μεμβράνης με την αύξηση της πίεσης τροφοδοσίας. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή διάχυση των αερίων στα τοιχώματα των πόρων της μεμβράνης, εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων αλληλεπίδρασης που αναπτύσσονται

μεταξύ των τοιχωμάτων τους και των μορίων του αερίου. Οι δυνάμεις αυτές φαίνεται να ενισχύονται με αύξηση της πίεσης στο ρεύμα τροφοδοσίας, σχηματίζοντας διεπιφανειακά στρώματα μορίων αερίου, τα οποία μετατοπίζόμενα κατά τη διεύθυνση ροής του, συνεισφέρουν στη συνολική ροή δρώντας αθροιστικά προς τη ροή μέσω του κενού όγκου των πόρων. Ως επί το πλείστον, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η διαπέραση της M_1 είναι υψηλότερη για τα οργανικά αέρια C₃H₆ και n-C₄H₈ από ότι για το CO₂, αν και το μοριακό βάρος CO₂ είναι περίπου ίσο με το μοριακό βάρος του C₃H₆ και μικρότερο από το μοριακό βάρος του n-C₄H₈. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρότερες δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των οργανικών μορίων και των αζωτούχων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας των πόρων της M_1, σε σχέση με τις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις του CO₂. Όπως αναφέρθηκε και στην Παράγραφο 7.3, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των οργανικών μορίων αερίου και των αζωτούχων ομάδων της επιφάνειας είναι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου [266], ενώ στην αντίστοιχη περίπτωση της προσρόφησης CO₂ οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης μπορούν να αποδοθούν τόσο σε δεσμούς υδρογόνου [271], όσο και σε πυκνές δυνάμεις διασποράς [270].

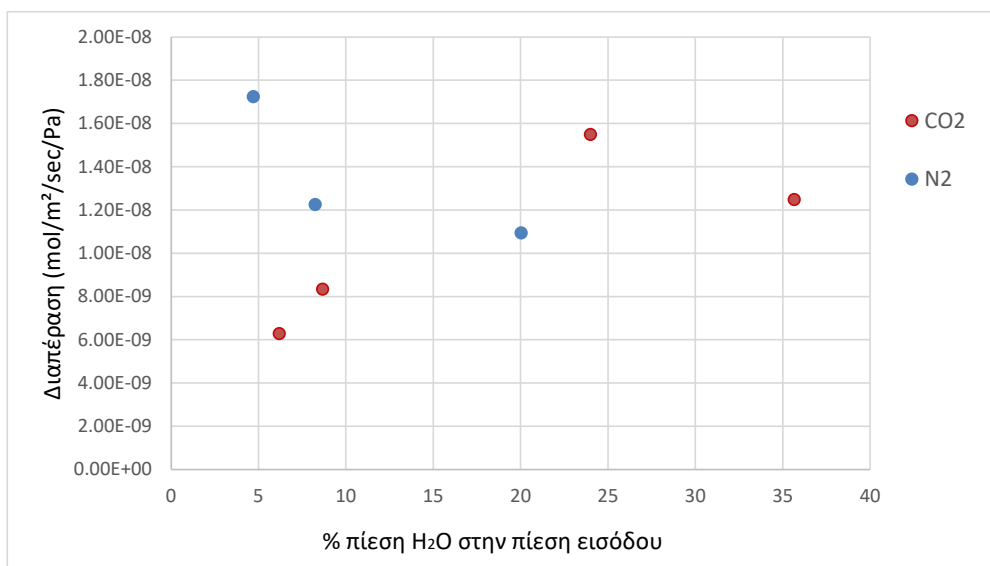
Πίνακας 23: Οι λόγοι της διαπέρασης της M_1 στο He ως προς τη διαπέραση της M_1 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά, για πιέσεις τροφοδοσίας ~ 300 mbar και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C, συγκρινόμενοι με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/N ₂	He/CO	He/CO ₂	He/C ₃ H ₆	He/n-C ₄ H ₈
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων	2.24	2.21	2.24	1.81	1.76
Λόγος Knudsen	2.65	2.65	3.32	3.24	3.75

Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης των αζωτούχων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας των πόρων της M_1 και των μορίων των αερίων που εφαρμόστηκαν κατά τα ολοκληρωτικά πειράματα διαπέρασης φαίνεται να είναι ισχυρότερες στην περίπτωση των υδρατμών, αναδεικνύοντας τον υδρόφιλο χαρακτήρα της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, οι τιμές διαπέρασης της M_1 για πίεση υδρατμών 14 και 4 mbar ήταν $3.24 \cdot 10^{-8}$ και $1.26 \cdot 10^{-8}$ mol/m²/sec/Pa αντίστοιχα, οι οποίες ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές των διαπεράσεων της M_1 για όλα τα αέρια που εφαρμόστηκαν, παρά το μικρότερο μοριακό βάρος του H₂O. Παράλληλα, η αύξηση της διαπέρασης της M_1 στο H₂O με αύξηση της πίεσης υποδηλώνει την παρουσία προσροφημένης φάσης στα τοιχώματα των πόρων της, η οποία συνεισφέρει μέσω της επιφανειακής διάχυσης στην συνολική ροή των υδρατμών.

Όπως έχει αναφερθεί, ο μηχανισμός προσρόφησης μορίων H₂O από ανθρακούχα υλικά είναι πιο πολύπλοκος από τους μηχανισμούς προσρόφησης άλλων κοινών προσροφούμενων μορίων, όπως το CO₂, το N₂ και τα οργανικά μόρια. Συγκεκριμένα, μεταξύ των μορίων του νερού και της επιφάνειας των ανθρακούχων υλικών αναπτύσσονται ασθενείς δυνάμεις διασποράς και δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδρατμών και των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας [279], με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων μορίων H₂O στις ενεργές θέσεις προσρόφησης της επιφάνειας του ανθρακούχου υλικού [280]. Τα συσσωματώματα αυτά με αύξηση της πίεσης δημιουργούν επιπλέον δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια H₂O σχηματίζοντας μεγαλύτερα συσσωματώματα [281] και την ανάπτυξη προσροφημένης φάσης.

Με βάση την προσροφητική συμπεριφορά των μορίων του H₂O στην επιφάνεια των πόρων της M_1 και του μεγέθους της διαλυτότητας του N₂ και του CO₂ στο νερό, μπορούν να ερμηνευτούν και οι τιμές διαπεράσεως, που προέκυψαν από την διαξαγωγή των πειραμάτων σχετικής διαπερατότητας N₂ και CO₂ παρουσία ατμών νερού. Στο **Σχήμα 55** παρουσιάζονται οι τιμές διαπεράσεως της M_1 στα αέρια N₂ και CO₂ ως προς την % σχετική πίεση των υδρατμών στην οποία είχε ισορροπήσει η μεμβράνη. Σημειώνεται ότι για να αποφευχθεί η εκρόφιση του νερού κατά τη διάρκεια του πειράματος σχετικής διαπερατότητας, οι ατμοί του νερού δεν απομακρύνονται από τις πλευρές τροφοδοσίας και διαπεράσεως της διάταξης, ενώ η συνολική πίεση στο ρεύμα τροφοδοσίας όταν προστίθεται και το προς μέτρηση αέριο είναι ~100 mbar (πίεση αερίου+πίεση ατμών νερού) και η θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C.

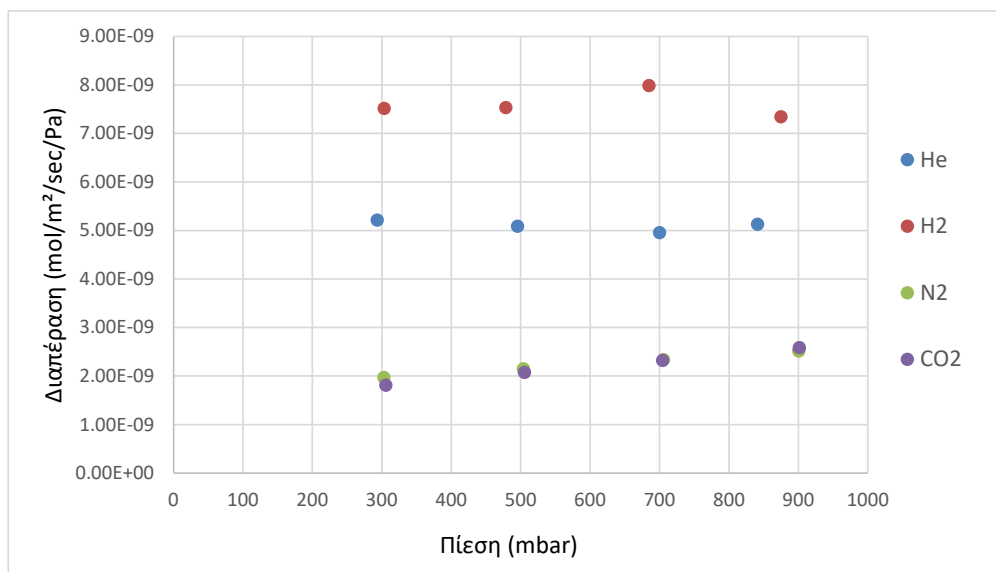


Σχήμα 55: Η διαπεράση της M_1 στα αέρια CO₂ και N₂ ως προς τη μερική πίεση τροφοδοσίας, για συνολική πίεση στο ρεύμα τροφοδοσίας 100 mbar, στους 25 °C.

Όπως φαίνεται (**Σχήμα 55**), η διαπέραση του N_2 μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του συστήματος σε H_2O , ως αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης και της χαμηλής διαλυτότητας τους N_2 στην υγρή προσροφημένη φάση. Αντίθετα, η διαπέραση του CO_2 αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του συστήματος σε H_2O , έως ότου πίεση των υδρατμών στο ρεύμα τροφοδοσίας να αποτελεί το 24 % της συνολικής πίεσης τροφοδοσίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην προσθετική συμβολή του μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης του CO_2 (η διαλυτότητα του οποίου στο H_2O είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαλυτότητα του N_2 [282] στην προσροφημένη υγρή φάση του H_2O), στη ροή του αερίου μέσω του κενού όγκου των πόρων της M_1 , με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής ροής του CO_2 . Παρ' όλα αυτά με αύξηση της περιεκτικότητας του συστήματος σε υδρατμούς (πίεση υδρατμών στο ρεύμα τροφοδοσίας ~35 % της συνολικής πίεσης τροφοδοσίας) η διαπέραση της M_1 στο CO_2 μειώνεται ως αποτέλεσμα της περαιτέρω μείωσης του εύρους των πόρων της μεμβράνης από την ανάπτυξη ογκωδέστερων συσσωματωμάτων μορίων H_2O .

Στη συνέχεια, αναπτύχθηκαν άλλες δύο μεμβράνες με πραγματοποίηση και δεύτερου κύκλου διεργασιών εμποτισμού/εξανθράκωσης, η M_2 και η M_3 . Το χρονικό διάστημα διήθησης του IL από την εξωτερική πλευρά των εξανθρακωμένων μεμβρανών ήταν 0.5 και 1 min, για τη M_2 και τη M_3 αντίστοιχα (**Πίνακας 21**), ενώ η διαφοροποίηση του χρόνου της διεργασίας έγκεινται στον καθορισμό ενός κρίσιμου χρόνου για την επίτευξη ανάπτυξης μιας εξολοκλήρου μικροπορώδους μεμβράνης.

Από τα αποτελέσματα των ολοκληρωτικών πειραμάτων διαπέρασης της M_2 στα αέρια H_2 , He, N_2 και CO_2 , για διάφορες πιέσεις και θερμοκρασία μεμβράνης 90 °C (**Σχήμα 56**), μπορεί να γίνει φανερό πως η διαπέραση της M_2 στα αέρια He, N_2 και CO_2 μειώνεται σε σχέση με την αντίστοιχη διαπέραση της M_1 στα συγκεκριμένα αέρια.



Σχήμα 56: Η διαπεράση της M_2 στα αέρια H₂, He, N₂ και CO₂ ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 90 °C.

Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί υψηλότερη θερμοκρασία της M_2 σε σχέση με τη θερμοκρασία της M_1 κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, με αποτέλεσμα τη μείωση της συμβολής της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων N₂ και CO₂. Παρ' όλα αυτά, η διαπεράση της M_2 στο N₂ για πίεση τροφοδοσίας 1 bar και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C ήταν $3.67 \cdot 10^{-9}$ mol/m²/sec/Pa, ενώ η αντίστοιχη τιμή της διαπεράσης της M_1 στο συγκεκριμένο αέριο ήταν $3.99 \cdot 10^{-9}$ mol/m²/sec/Pa, υποδηλώνοντας την μείωση του μεγέθους των πόρων της M_1 με εφαρμογή και δεύτερου κύκλου εμποτισμού/εξανθράκωσης. Εντούτοις, όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 24**, οι πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων της M_2, για πίεση τροφοδοσίας 300 mbar, ανήκουν στην περιοχή τιμών του μηχανισμού διάχυσης Knudsen, υποδηλώνοντας την αδυναμία επίτευξης μικροπορώδους ανθρακούχου υμενίου με πραγματοποίηση και δεύτερου εμποτισμού διάρκειας 0.5 min.

Πίνακας 24: Οι λόγοι της διαπεράσης της M_2 στο He ως προς τη διαπεράση της M_2 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά, για πίεση τροφοδοσίας ~ 300 mbar και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C, συγκρινόμενοι με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/H ₂	He/N ₂	He/CO ₂
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων	0.69	2.64	2.87
Λόγος Knudsen	0.71	2.65	3.32

Αντίθετα, οι τιμές της ιδανικής εκλεκτικότητας της M_3 στα αέρια He, SF₆, N₂, και CO₂, για πίεση τροφοδοσίας ~1 bar (> τιμές ιδανικής εκλεκτικότητας από όλες της εφαρμοζόμενες πιέσεις) και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C, υπερβαίνουν τις τιμές του ορίου κάτω από το οποίο η διάχυση των αερίων πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού Knudsen (**Πίνακας 25**).

Πίνακας 25: Οι λόγοι της διαπέρασης της M_3 στο He ως προς τη διαπέραση της M_3 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά, για πίεση τροφοδοσίας ~ 1 bar και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C, συγκρινόμενοι με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/SF ₆	He/N ₂	He/CO ₂
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων	7.06	3.36	4.31
Λόγος Knudsen	6.04	2.65	3.32

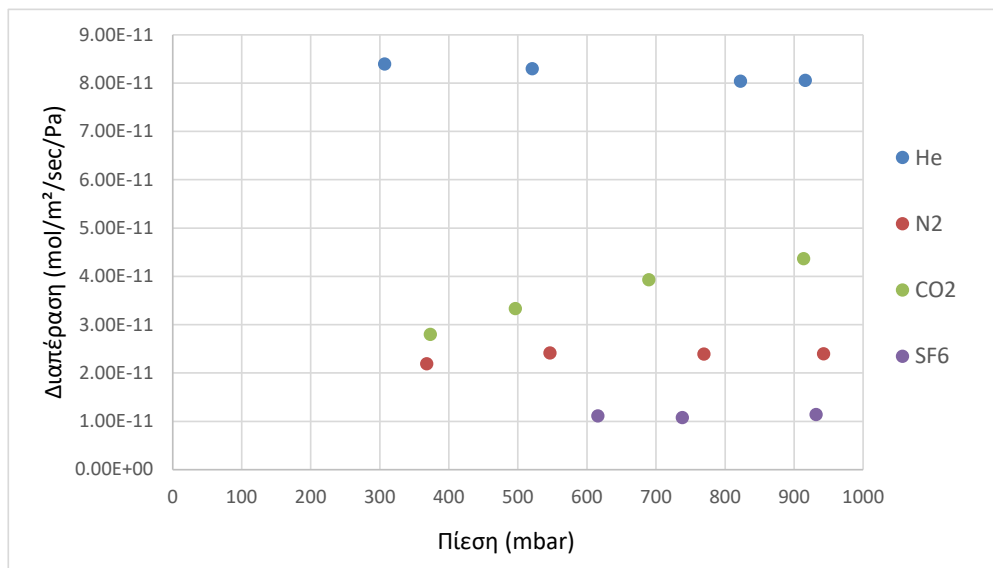
Έτσι φαίνεται πως τα αέρια διαχέονται διαμέσου μιας μικροπορώδους μεμβράνης. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι αυξάνοντας τη διάρκεια του δεύτερου εμποτισμού στο 1 min, το IL κατάφερε να πληρώσει τα διάκενα μεταξύ των ανθρακούχων σωματιδίων, σχηματίζοντας ένα υγρό διαχωριστικό υμένιο στην εξωτερική πλευρά της ανθρακούχου μεμβράνης με κατάλληλο πάχος, ώστε να μπορεί να επιτευχθεί ανάπτυξη μικροπορώδους ανθρακούχου υμενίου μετά τη δεύτερη εξανθράκωση του δείγματος.

Συγκεκριμένα, με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού κατά 0.5 min η διαπέραση της ανθρακούχου μεμβράνης μειώνεται ως και δύο τάξεις μεγέθους και το γεγονός αυτό μπορεί να γίνει φανερό από την σύγκριση των γραφημάτων διαπέρασης ως προς την πίεση για τις δύο μεμβράνες M_3 (**Σχήμα 57**) και M_2 (**Σχήμα 56**).

Παρ' όλα αυτά, εκτός από τον μηχανισμό διάχυσης τύπου μοριακού κοσκίνου (αποκλεισμού λόγω μεγέθους των μορίων των αερίων), φαίνεται πως στη συνολική ροή των προσροφούμενων αερίων N₂, CO₂ και SF₆ διαμέσου της M_3, λειτουργεί συνεργατικά και ο μηχανισμός της επιφανειακής διάχυσης, με τη συμβολή του να είναι πιο έντονη στην περίπτωση διάχυσης CO₂ διαμέσου της M_3 σε σχέση με τη M_2, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας της μεμβράνης.

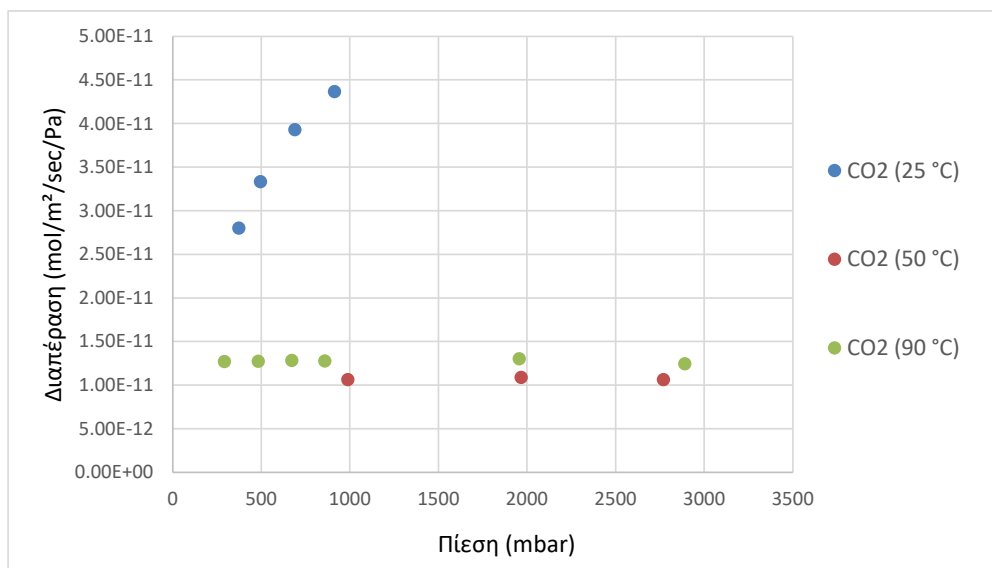
Εντούτοις, για την περαιτέρω διερεύνηση της εξάρτησης του μηχανισμού επιφανειακής διάχυσης του CO₂ από τη θερμοκρασία της M_3 και την πίεση, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας CO₂ σε υψηλότερες

θερμοκρασίες και πιέσεις. Στο **Σχήμα 58** παρουσιάζονται οι καμπύλες των πειραματικών τιμών διαπέρασης της M_3 στο CO₂ ως συνάρτηση της πίεσης, για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες μεμβράνης (25, 50 και 90 °C).

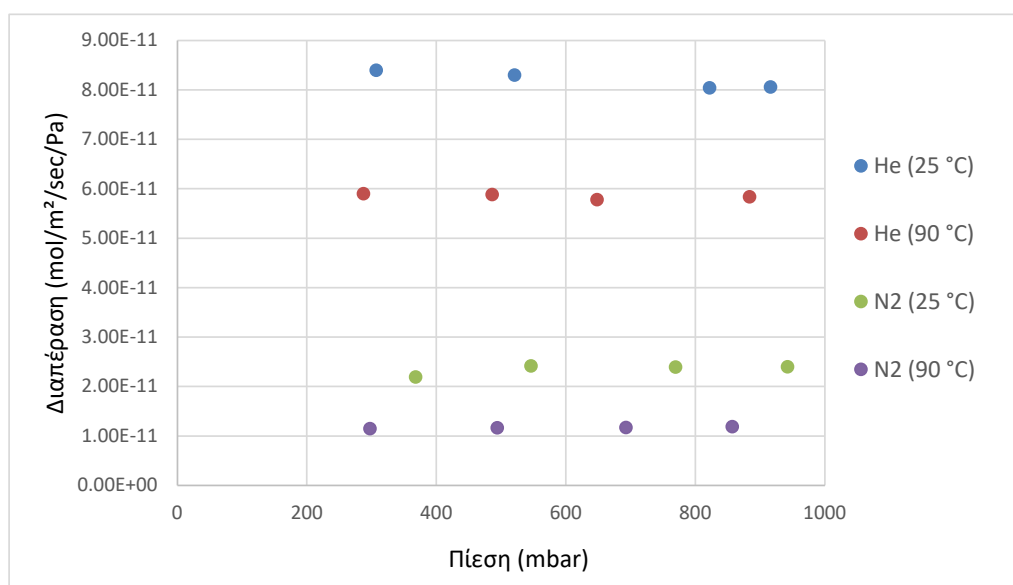


Σχήμα 57: Η διαπέραση της M_3 στα αέρια He, N₂, CO₂ και SF₆ ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C.

Όπως μπορεί να γίνει φανερό (**Σχήμα 58**), στους 25 °C η διαπέραση της M_3 στο CO₂ αυξάνεται με αύξηση της πίεσης τροφοδοσίας, υποδηλώνοντας την συνεισφορά του μηχανισμού της επιφανειακής διάχυσης. Αντίθετα, με αύξηση της θερμοκρασίας στους 50 και 90 °C η διαπέραση της M_3 μειώνεται και παραμένει σταθερή σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων πιέσεων, λόγω της αύξησης της κινητικότητας των μορίων CO₂ με επακόλουθη μείωση των προσροφημένων μορίων CO₂ στην επιφάνεια των πόρων της, που οδηγεί τελικά στη μείωση της συμβολής της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων διαμέσου της M_3. Ως επί το πλείστον, με αύξηση της θερμοκρασίας της μεμβράνης φαίνεται πως μειώνεται η διαπέραση He και N₂ της (**Σχήμα 59**, όπου παρουσιάζεται η διαπέραση της M_3 στα αέρια He και N₂, για θερμοκρασίες μεμβράνης 25 και 90 °C).



Σχήμα 58: Η διαπέραση της M₃ στο CO₂ ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 25, 50 και 90 °C.



Σχήμα 59: Η διαπέραση της M₃ στα αέρια He και N₂ ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 25 και 90 °C.

Για την περίπτωση του N₂, το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί, στο ότι το αέριο αυτό προσροφάται στα τοιχώματα των πόρων της M₃ στους 25 °C, ενώ στην περίπτωση του He μπορεί να αποδοθεί σε πιο πολύπλοκους μηχανισμούς, καθώς το He δεν είναι προσροφούμενο αέριο και θα αναμενόταν αύξηση της διαπέρασης με αύξηση της θερμοκρασίας.

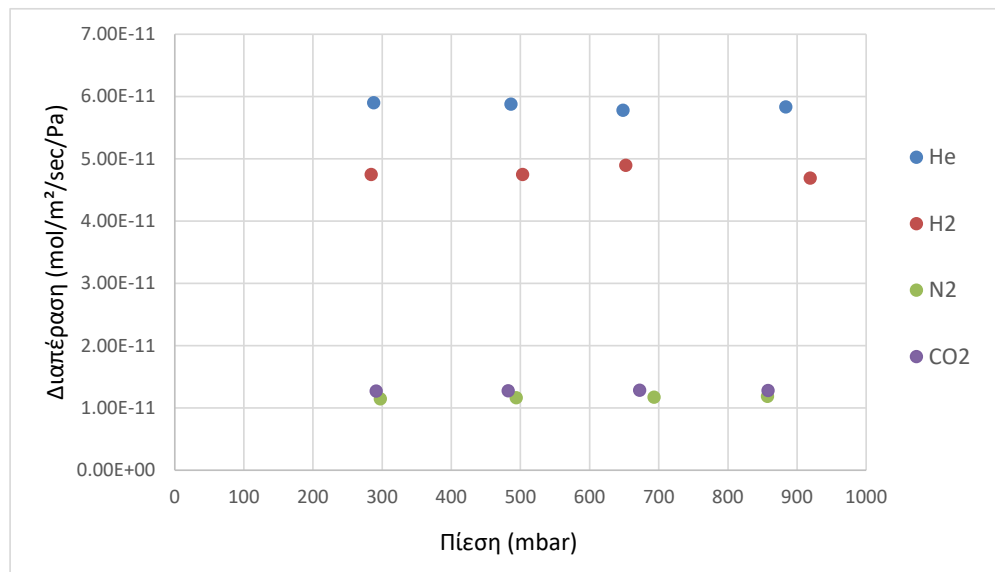
Σχετικά με αυτό, μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να αποδώσει τη μείωση της διαπεράσεως του He με αύξηση της θερμοκρασίας στην παρουσία προσροφημένων μορίων H₂O στην επιφάνεια των πόρων της M_3 σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία με θέρμανση της μεμβράνης αποβάλλονται. Συγκεκριμένα, η διάχυση των αερίων διαμέσου της M_3 μπορεί να αναπαρασταθεί ως διάχυση διαμέσου παράλληλων και σε σειρά αντιστάσεων. Επομένως, εκτός της διάχυσης του He διαμέσου του μικροπορώδους διαχωριστικού υμενίου της M_3, πραγματοποιείται και διάχυση διαμέσου των μεσοπόρων που σχηματίζονται στα διάκενα μεταξύ των ανθρακούχων νανοσωματιδίων αλλά και μεταξύ των νανοσωματιδίων αυτών και των τοιχωμάτων των πόρων του Vycor[®]. Όπως έχει αναφερθεί, το Vycor[®] αποτελείται από πυριτικές δομές οι οποίες εξέρχονται από την επιφάνεια των πόρων του, προσδίδοντας στο υλικό επιφανειακή τραχύτητα, η οποία εξομαλύνεται με την επίδραση ροφημένου νερού (σε σχετική πίεση ίση με 0.255) από την προσκόλληση των δομών στα τοιχώματα των πόρων. Σε μικρές σχετικά πιέσεις το νερό οδηγεί σε βαθμιαία μείωση του δαιδαλώδους των πόρων, καθώς επίσης και σε αύξηση του μεγέθους της κυρίως κοιλότητας των πόρων [283]. Επομένως, φαίνεται πως παρά την επιβολή υψηλού κενού στις δύο πλευρές τις μεμβράνης, δεν επιτεύχθηκε πλήρης αποβολή της υγρασίας από την επιφάνεια του Vycor[®] που εντοπίζεται μεταξύ των ανθρακούχων νανοσωματιδίων της M_3.

Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές του μέσου όρου των λόγων της διαπεράσεως της M_3 στο He ως προς τη διαπεράση της M_3 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά για όλες τις πιέσεις τροφοδοσίας και για θερμοκρασία μεμβράνης 90 °C, ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές του ορίου κάτω από το οποίο η διάχυση πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού Knudsen και υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές του μέσου όρου των αντίστοιχων λόγων της διαπεράσεως της M_3 στους 25 °C (**Πίνακας 26**).

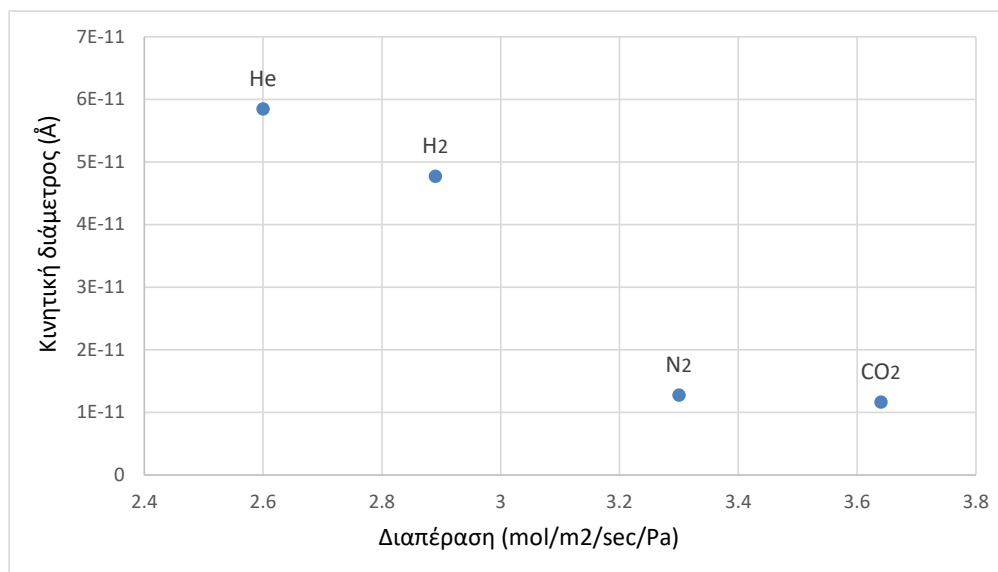
Πίνακας 26: Οι τιμές του μέσου όρου των λόγων της διαπεράσεως της M_3 στο He ως προς τη διαπεράση της M_3 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά για όλες τις πιέσεις και για θερμοκρασία μεμβράνης 25 και 90 °C, συγκρινόμενες με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/H ₂	He/N ₂	He/CO ₂
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων στους 25 °C	-	3.50	2.96
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων στους 90 °C	1.23	5.02	4.58
Λόγος Knudsen	0.71	2.65	3.32

Επιπλέον, από τις καμπύλες της διαπέρασης της M_3 στα αέρια που εφαρμόστηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ολοκληρωτικής διαπερατότητας στους 90 °C, ως συνάρτηση της πίεσης (Σχήμα 60), μπορεί να γίνει φανερό ότι η διαπέραση της M_3 αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και εξαρτάται από την κινητική διάμετρο των αερίων (Σχήμα 61), υποδεικνύοντας πως η διάχυση πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο διαμέσου του μικροπορώδους ανθρακούχου υμενίου που σχηματίστηκε στην εξωτερική πλευρά της μεμβράνης.



Σχήμα 60: Η διαπέραση της M_3 στα αέρια H₂, He, N₂ και CO₂, ως συνάρτηση της πίεσης, για θερμοκρασία μεμβράνης 90 °C.



Σχήμα 61: Η διαπέραση της M_3 στα αέρια H₂, He, N₂ και CO₂, ως συνάρτηση της κινητικής διαμέτρου, για θερμοκρασία μεμβράνης 90 °C.

Για τη περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων διαπέρασης και εκλεκτικότητας των ανθρακούχων μεμβρανών με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού και πάνω από το 1 min, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη δύο ακόμα μεμβρανών, της M_4 και M_5, με διάρκεια δεύτερου εμποτισμού 1.5 και 3 min αντίστοιχα.

Με βάση τα παραπάνω, η αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού φαίνεται ότι οδηγεί στην αύξηση του πάχους του ανθρακούχου μικροπορώδους διαχωριστικού υμενίου των μεμβρανών και στη μείωση της διαπέρασής τους. Παρ' όλα αυτά, από τα αποτελέσματα των ολοκληρωτικών πειραμάτων διαπερατότητας απλής φάσης των μεμβρανών M_4 και M_5 φαίνεται πως η διάχυση των αερίων δεν πραγματοποιείται διαμέσου μικροπορώδους υλικού.

Συγκεκριμένα, η διάχυση των αερίων διαμέσου της M_4 ακολουθεί τον μηχανισμό διάχυσης Knudsen, με το λόγο διαπερατοτήτων να ταυτίζεται, ή να είναι μικρότερος από την ρίζα του αντίστροφου λόγου μοριακών βαρών (**Σχήμα 62**) και με τις τιμές του μέσου όρου των λόγων της διαπέρασης του He ως προς τη διαπέραση κάθε αερίου που εφαρμόστηκε ξεχωριστά και σε κάθε πίεση (**Πίνακας 27**), να παρουσιάζονται αρκετά μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές της M_3 (**Πίνακας 26**).

Πίνακας 27: Οι τιμές του μέσου όρου των λόγων της διαπέρασης της M_4 στο He ως προς τη διαπέραση της M_4 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά, για όλες τις πιέσεις εισόδου και θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C, συγκρινόμενες με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/H ₂	He/N ₂	He/CO ₂	He/C ₃ H ₆	He/n-C ₄ H ₈	He/SF ₆
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων	0.85	2.47	2.31	1.62	1.72	5.89
Λόγος Knudsen	0.71	2.65	3.32	3.24	3.74	6.04

Όσον αφορά στην επιφανειακή διάχυση διαμέσου της M_4, αντιθέτως με το τι συνέβαινε στις τρεις προαναφερθείσες μεμβρένες, φαίνεται ότι με αύξηση της πίεσης υπάρχει έντονη σύμβολή της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων C₃H₆ και C₄H₈ (όπως και στη M_1), ενώ δεν επηρεάζεται έντονα η διαπέραση των προσροφήσιμων αερίων N₂, CO₂ και SF₆.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης He, N₂, CO₂ και SF₆ σε υψηλότερες θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα των τιμών διαπέρασης της M₄ ως συνάρτηση της πίεσης τροφοδοσίας παρουσιάζονται στο **Σχήμα 63**.

Καθίσταται εμφανές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η διαπέραση της M₄ στα αέρια N₂, CO₂ και SF₆, λόγω της μείωσης της προσθετικής συμβολής της επιφανειακής διάχυσης των αερίων στη συνολική ροή τους διαμέσου των πόρων της μεμβράνης. Αντίθετα, η διαπέραση της M₄ στο He αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ολοκληρωτικής διαπερατότητας του He να είναι τύπου Knudsen:

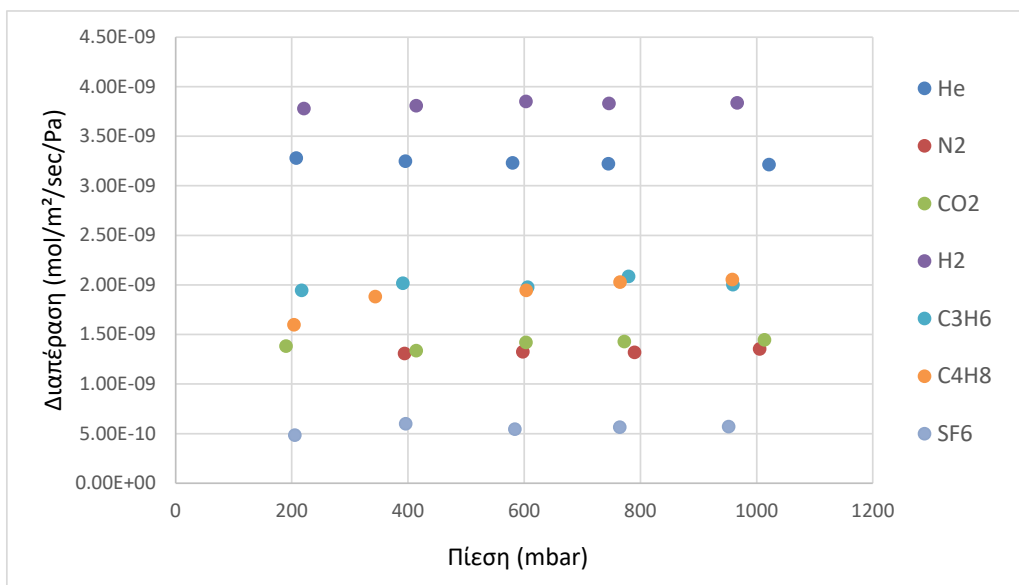
$$P_e \propto T^{\frac{1}{2}} \quad \text{Εξίσωση 43}$$

Η παραπάνω αναλογία προκύπτει αν στην **Εξίσωση 23** που δίνει την ταχύτητα ροής (molecules/sec) σε τριχοειδές ακτίνας r , για διάχυση τύπου Knudsen, πραγματοποιηθεί η εισαγωγή των σχέσεων $k = R/N_A$ (όπου N_A ο αριθμός Avogadro) και $\Delta C = \Delta P/RT$.

Επομένως, η **Εξίσωση 23** μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$J_k = \left(\frac{32\pi}{9MRT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\Delta P)r^3}{l} \quad \text{Εξίσωση 44}$$

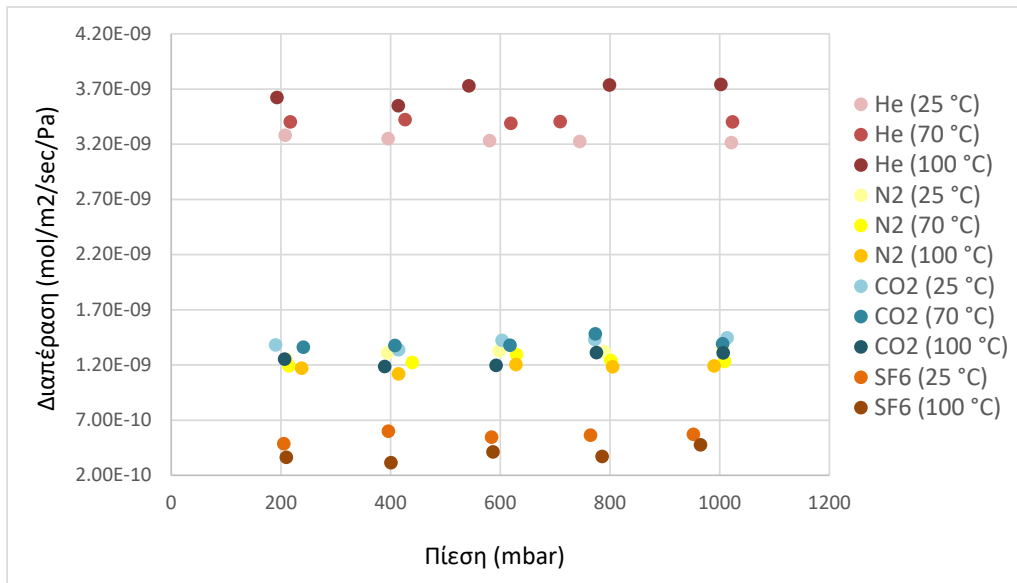
Με βάση την **Εξίσωση 44** αποδεικνύεται ότι αν ισχύει ο μηχανισμός Knudsen η διαπερατότητα (σε mol·cm/(cm²·sec·kPa)), είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της απόλυτης θερμοκρασίας.



Σχήμα 62: Η διαπέραση της M_4 στα αέρια He, N₂, CO₂, H₂, C₃H₆, C₄H₈ και SF₆ ως συνάρτηση της πίεσης εισόδου, για θερμοκρασία μεμβράνης 25 °C.

Οι λόγοι του μέσου όρου της ολοκληρωτικής διαπερατότητας του He για κάθε πίεση τροφοδοσίας, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 28** συγκριτικά με τον λόγο της αντίστροφης ρίζας των θερμοκρασιών που εφαρμόστηκαν.

Όσον αφορά στη διάχυση των αερίων διαμέσου της M_5, με βάση τα αποτελέσματα των ολοκληρωτικών πειραμάτων διαπερατότητας απλής φάσης που πραγματοποιήθηκαν για θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C, φαίνεται πως αυτή πραγματοποιείται διαμέσου μεσοπορώδους υλικού (**Πίνακας 29**). Γενικά για την M_5, φαίνεται ότι με αύξηση της πίεσης εισόδου πραγματοποιείται μετάβαση από ροή τύπου Knudsen σε ιξώδη ροή (**Σχήμα 64**, όπου παρουσιάζεται η διαπέραση της M_5 ως συνάρτηση της πίεσης εισόδου, για θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C). Ως εκ τούτου, η αύξηση της διαπέρασης της M_5 στα προσροφήσιμα αέρια με αύξηση της πίεσης τροφοδοσίας στη θερμοκρασία των 100 °C δεν μπορεί να αποδοθεί στην συμβολή της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων.



Σχήμα 63: Η διαπεράση της M_4 στα αέρια He, N₂, CO₂ και SF₆, ως συνάρτηση της πίεσης εισόδου, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 28: Οι λόγοι της αντίστροφης ρίζας των θερμοκρασιών (σε K) που εφαρμόστηκαν (αριστερά) και ο μέσος όρος των λόγων της διαπεράσεων της M_4 στο He στις θερμοκρασίες πραγματοποίησης των ολοκληρωτικών πειραμάτων, για κάθε πίεση (δεξιά).

$$\sqrt{\frac{343.15}{298.15}} = 1.073$$

$$\frac{P_{e_{298.15}}}{P_{e_{343.15}}} = 0.952$$

$$\sqrt{\frac{373.15}{298.15}} = 1.119$$

$$\frac{P_{e_{298.15}}}{P_{e_{373.15}}} = 0.882$$

Για τη μετάβαση από τη ροή τύπου Knudsen (**Εξίσωση 22** και **Εξίσωση 23**) σε ιξώδη ροή (**Εξίσωση 20** και **Εξίσωση 21**), έχει αναπτυχθεί θεωρητικά σχέση που συνδέει τη μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου (λ) με τη μέση ακτίνα των πόρων (r) [284].

Στην περιοχή Knudsen η ακτίνα (r) του πόρου είναι πολύ μικρότερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου ($r/\lambda \rightarrow 0$), με αποτέλεσμα τα μόρια του αερίου κατά τη διέλευσή του μέσα από το πορώδες δίκτυο να κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο.

Πίνακας 29: Οι τιμές του μέσου όρου των λόγων της διαπέρασης της M_5 στο He ως προς τη διαπέραση της M_5 σε κάθε αέριο που εφαρμόστηκε ξεχωριστά, για όλες τις πιέσεις και θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C, συγκρινόμενες με τους λόγους Knudsen.

Αέρια	He/N ₂	He/CO ₂	He/CH ₄
Πειραματικές τιμές του λόγου διαπεράσεων	1.85	1.47	1.43
Λόγος Knudsen	2.65	3.32	2.00

Καθώς αυξάνει η μέση πίεση (μείωση του λ), συμβαίνει μετάβαση από την περιοχή Knudsen (διαπερατότητα ανεξάρτητη της μέσης πίεσης) στην περιοχή Poiseuille (διαπερατότητα ανάλογη της μέσης πίεσης). Η τιμή της πίεσης για την οποία συμβαίνει η ανωτέρω μετάβαση είναι τέτοια ώστε να ισχύει [284]:

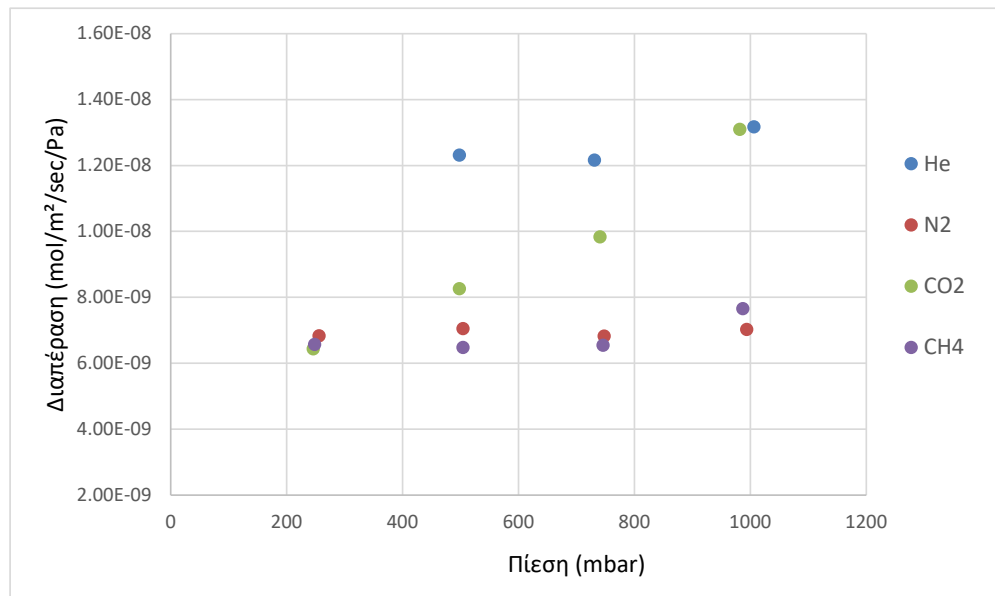
$$0.01 \leq \frac{r}{\lambda} \leq 0.05 \quad \text{Εξίσωση 45}$$

Η M_5 παρουσίασε αύξηση της διαπέρασης του He (100 °C) από την πίεση των 730 mbar, τιμή που σύμφωνα με την **Εξίσωση 45** αντιστοιχεί σε μέγεθος ακτίνας πόρων $47 < r < 235 \text{ \AA}$. Επομένως, η αύξηση της διαπέρασης της M_5 στα αέρια N₂ και CO₂ με αύξηση της πίεσης μπορεί να αποδοθεί τόσο στη μετάβαση από τη ροή τύπου Knudsen στη ροή Poiseuille, όσο και στην προσθετική συμβολή της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων.

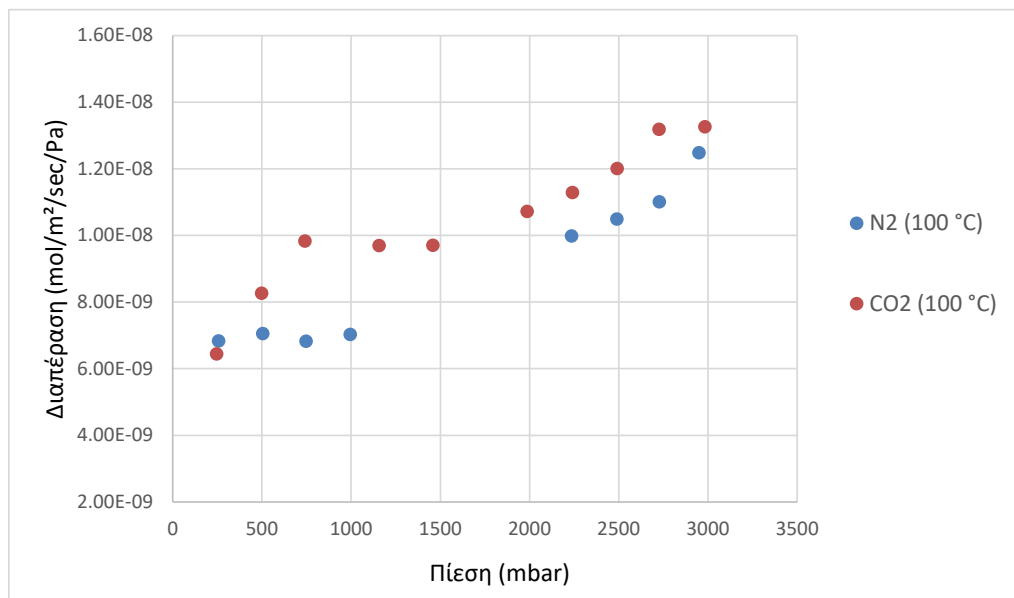
Η εξάρτηση αυτή της διαπέρασης της M_5 από την πίεση τροφοδοσίας φαίνεται να συνεχίζεται και για μεγαλύτερες πιέσεις, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 65**, όπου παρουσιάζεται η διαπέραση της M_5 στα αέρια N₂ και CO₂ ως συνάρτηση όλων των εφαρμοζόμενων πιέσεων.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των παραμέτρων αποτίμησης της διαχωριστικής ικανότητας των ανεπτυγμένων ανθρακούχων μεμβρανών (**Σχήμα 66**), μπορεί να γίνει φανερό πως δεν είναι εφικτός ο καθορισμός ενός συγκεκριμένου χρόνου δεύτερου εμποτισμού πάνω από τον οποίο μπορεί να αναπτυχθεί μικροπορώδης ανθρακούχος μεμβράνη.

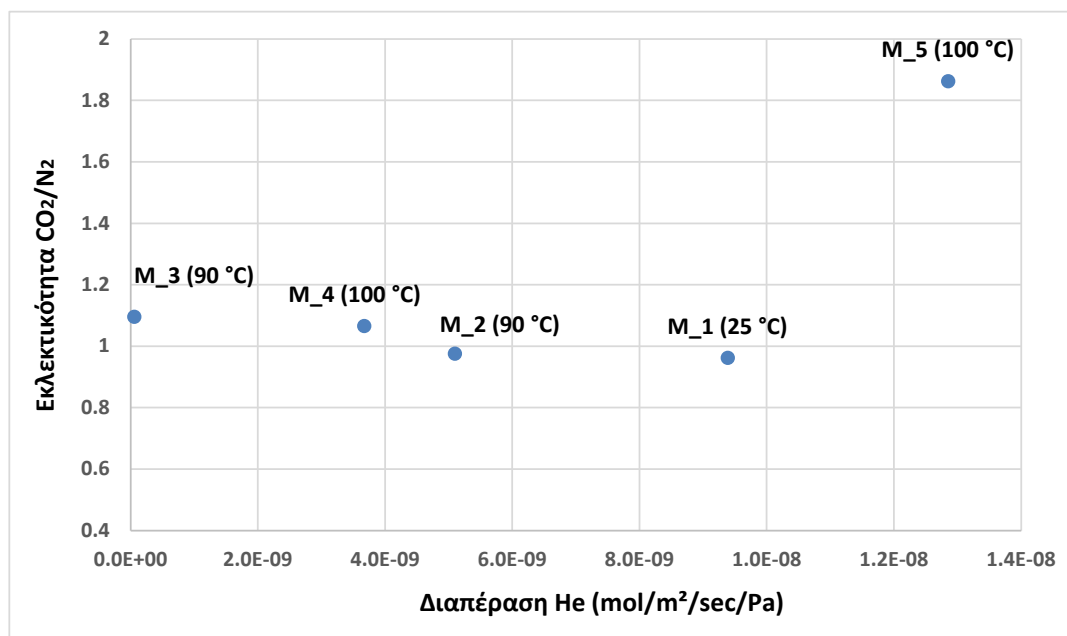
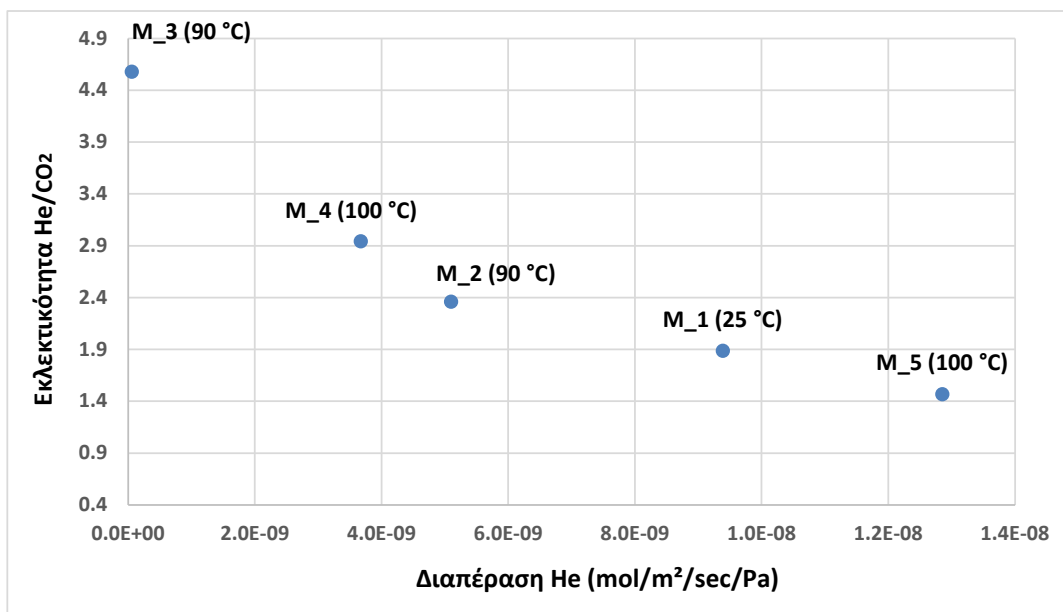
Όπως μπορεί να γίνει φανερό (Σχήμα 66), αυξάνοντας τον χρόνο του δεύτερου εμποτισμού έως τα 1.5 min (M_3) η διαπέραση του He μειώνεται, ως αποτέλεσμα της στένωσης των πόρων της ανθρακούχου μεμβράνης από την ανάπτυξη ανθρακικών σωματιδίων στο πορώδες δίκτυό της.



Σχήμα 64: Η διαπέραση της M_5 στα αέρια He, N₂, CO₂ και CH₄ ως συνάρτηση της πίεσης τροφοδοσίας, για θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C.



Σχήμα 65: Η διαπέραση της M_5 στα αέρια N₂ και CO₂ ως συνάρτηση όλων των εφαρμοζόμενων πιέσεων τροφοδοσίας, για θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C.



Σχήμα 66: Η ιδανική εκλεκτικότητα He/N₂ (πάνω) και CO₂/N₂ (κάτω) ως συνάρτηση ολοκληρωτικής διαπερατότητας του He όλων των ανθρακούχων μεμβρανών, όπως προέκυψαν από τον μέσο όρο των τιμών για όλες τις εφαρμοζόμενες πιέσεις τροφοδοσίας.

Παρ' όλα αυτά, με περαιτέρω αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού (M_4 και M_5) η διαπεράση του He αυξάνεται, σε βαθμό που να ξεπερνά και τη διαπεράση της ανεπτυγμένης μεμβράνης μέσω ενός κύκλου εμποτισμού/εξανθράκωσης (στην περίπτωση της M_5). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη ατελειών λόγω κόπωσης των μεμβρανών, καθώς για την ανάπτυξή τους πραγματοποιήθηκαν κύκλοι

θέρμανσης ψύξης (τόσο κατά το στάδιο του εμποτισμού όσο και κατά το στάδιο της εξανθράκωσης), ενώ για την πραγματοποίηση των ολοκληρωτικών πειραμάτων διαπερατότητας οι μεμβράνες υποβλήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους συμπίεσης/αποσυμπίεσης, με σκοπό την απαέρωση του συστήματος. Επομένως, στην περίπτωση της M_5 οι πόροι μεγέθους $47 < r < 235 \text{ \AA}$ μπορούν να αποδοθούν στις ατέλειες της ανθρακούχου μεμβράνης, καθώς υπερβαίνουν το εύρος τιμών του μεγέθους των πόρων του Vycor[®] (**Σχήμα 38** (πάνω δεξιά και κάτω αριστερά)).

Όμως, όπως έχει αναφερθεί, οι στόχοι που θέτονται κατά την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων είναι ή η ανάπτυξη ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων (CMSMs, Carbon molecular sieve membranes, με μέγεθος πόρων μεταξύ των 3-5 \AA), ή η ανάπτυξη εκλεκτικών μικροπορωδών μεμβρανών (ASCMs, Adsorption-selective carbon membranes, με μέγεθος πόρων μεταξύ των 5-7 \AA) και εκλεκτικών μεσοπορωδών μεμβρανών με υψηλή συγκέντρωση ενεργών θέσεων προσρόφησης [123,285].

Στην πρώτη περίπτωση ο μηχανισμός διάχυσης των αερίων διαμέσου των μεμβρανών είναι αυτός του αποκλεισμού λόγω μεγέθους των πόρων, ενώ στην περίπτωση των εκλεκτικών μεμβρανών λαμβάνει χώρα και η προσθετική συμβολή της επιφανειακής διάχυσης στη συνολική ροή των αερίων [286]. Για το λόγο αυτό, οι προσροφητικές-εκλεκτικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται κυρίως για διαχωρισμό μη προσροφήσιμων αερίων ή ασθενώς προσροφήσιμων αερίων (όπως O_2 , N_2 , CH_4) από προσροφήσιμα αέρια (όπως NH_3 , SO_2 και H_2S).

Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία, όπως αποδείχθηκε από τα ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης, αναπτύχθηκε μία μόνο μεμβράνη, διαμέσου της οποίας η διάχυση λάμβανε χώρα με τον μηχανισμό αποκλεισμού λόγω μεγέθους των πόρων, η M_3. Αν και η M_3 επέδειξε πολύ χαμηλότερες τιμές ιδανικής εκλεκτικότητας N_2/SF_6 (2.16 στους 25 °C), H_2/N_2 (4.1 στους 90 °C), He/N_2 (3.36 και 5.02 στους 25 °C και 90 °C αντίστοιχα) και He/SF_6 (7.33 στους 90 °C) (όπως προέκυψαν από το μέσο όρο των τιμών για όλες τις εφαρμοζόμενες πιέσεις) από τις αντίστοιχες τιμές εκλεκτικότητας μικροπορωδών ανθρακούχων μεμβρανών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ($\text{N}_2/\text{SF}_6 \sim 4$, H_2/N_2 από 10 έως 20 και He/N_2 και He/SF_6 από 20 έως 40) [286], παρουσίασε αξιοσημείωτη ιδανική εκλεκτικότητα He/CO_2 (**Σχήμα 66** (πάνω))(και συγκεκριμένα, 4.31 για πίεση 1bar στους 25 °C και 4.64 για πίεση $\sim 300 \text{ mbar}$ στους 90 °C), η οποία υπερβαίνει την αντίστοιχη εκλεκτικότητα άλλων μικροπορωδών ανθρακούχων μεμβρανών από τη βιβλιογραφία (~ 4) [286].

Όσον αφορά στις μεσοπορώδεις μεμβράνες που αναπτύχθηκαν, όπως μπορεί να γίνει φανερό από το **Σχήμα 66** (κάτω) η αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού οδήγησε στην αύξηση της ιδανικής εκλεκτικότητας CO₂/N₂.

Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των ανθρακούχων μεμβρανών με αύξηση της έκτασης του εμποτισμού του [BMIM][TCM], καθώς όπως έχει αναφερθεί η διαπέραση του CO₂ αυξάνεται με αύξηση των αζωτούχων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας των ανθρακούχων μεμβρανών, αυξάνοντας την ιδανική εκλεκτικότητά τους.

Συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη ιδανική εκλεκτικότητα (1.86) επέδειξε η M_5 για πίεση 1bar στους 100 °C. Οι αξιοσημείωτες τιμές ιδανικής εκλεκτικότητας CO₂/N₂ που επέδειξε η M_5 κυμαίνονται ή και ξεπερνούν το εύρος τιμών της ιδανικής εκλεκτικότητας άλλων μικρο-μεσοπορωδών ανθρακούχων μεμβρανών, ενισχυμένων με ετεροάτομα αζώτου (με μέγεθος πόρων στην περιοχή εύρους πόρων της M_5) από τη βιβλιογραφία [285].

7.4.2 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού της πορώδους δομής των ανθρακούχων μεμβρανών μέσω ρόφησης υγρού N₂

Για την περαιτέρω διερεύνηση της διαφοροποίησης των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων μεμβρανών αναλόγως του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης N₂ (77 K) στις ανεπτυγμένες ανθρακούχες μεμβράνες M_1, M_3 και M_6. Στο **Σχήμα 67** παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης υγρού N₂ των μεμβρανών και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης των αντίστοιχων ισόθερμων. Όπως μπορεί να γίνει φανερό, όλες οι ισόθερμες ήταν τύπου IV με υστέρηση τύπου H2, η οποία τείνει να προσεγγίσει τον τύπο H1 με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού (**Σχήμα 67** (πάνω αριστερά)). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αύξηση της ομοιομορφίας του μεγέθους των πόρων με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού.

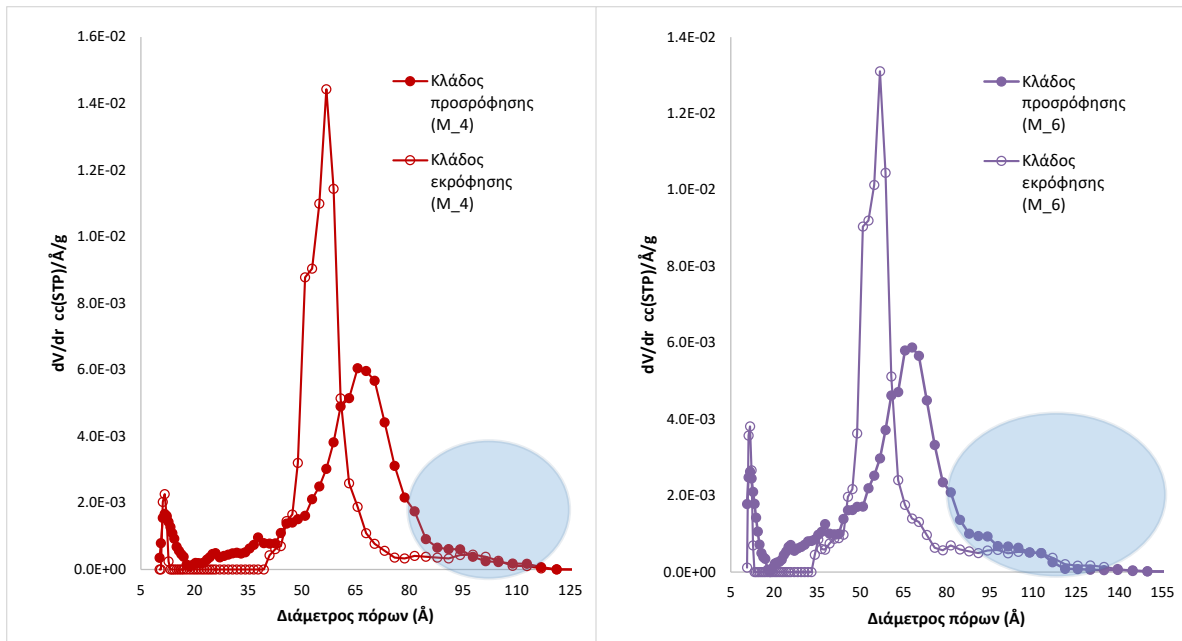
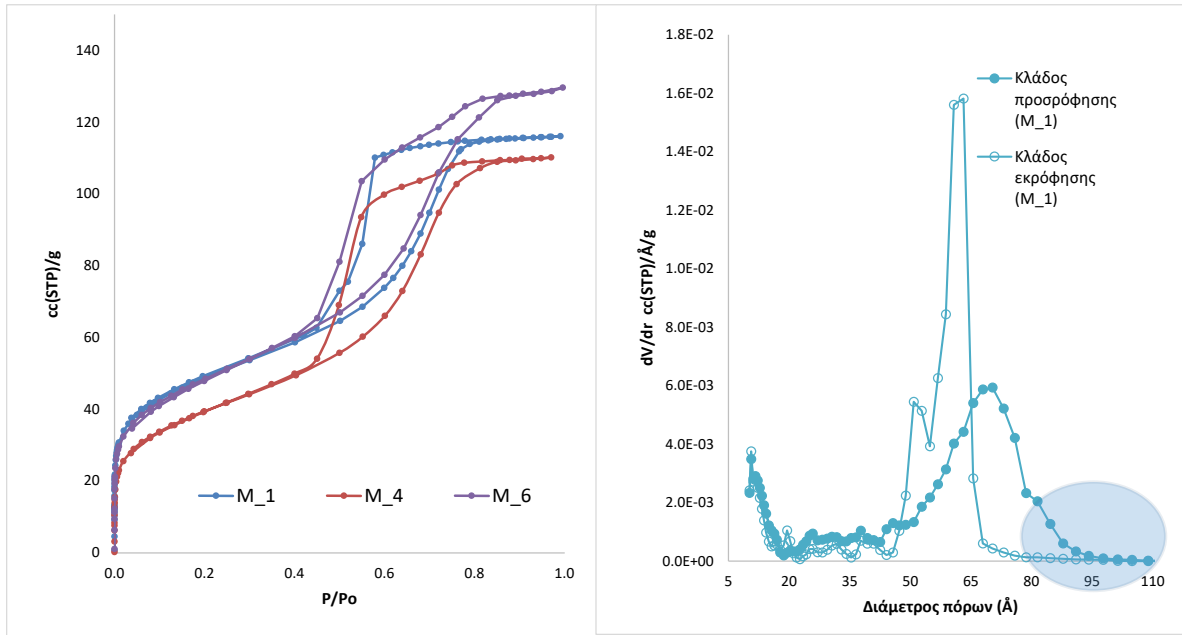
Η αύξηση της ομοιομορφίας του μεγέθους των πόρων με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού μπορεί να φανεί και από τη σύγκριση των καμπυλών PSD των μεμβρανών (**Σχήμα 67**). Συγκεκριμένα, στην περιοχή μεγέθους των μεσοπόρων η καμπύλη PSD του κλάδου εκρόφησης της M_1 εμφανίζει μια διαφασική κορυφή η οποία στην περίπτωση των M_4 και M_6 γίνεται μονοφασική. Εντούτοις, η κορυφή αυτή διευρύνεται προς μικρότερα και μεγαλύτερα μεγέθη πόρων με εφαρμογή και δεύτερου κύκλου εμποτισμού/εξανθράκωσης, σε βαθμό που να ξεπερνά το άνω και το κάτω όριο του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος Vycor[®] (**Σχήμα 38** (πάνω

δεξιά και κάτω αριστερά)), ενώ με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού αυξάνεται και το άνω όριο του μεγέθους των μεσοπόρων της ανθρακούχου μεμβράνης.

Επομένως, φαίνεται πως η αύξηση του πάχους του μικροπορώδους ανθρακούχου υμενίου με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού, που συνεπάγεται αύξηση του όγκου των μικροπόρων της μεμβράνης, συνοδεύεται από την ενίσχυση ενός μηχανισμού διεύρυνσης των πόρων του υποστρώματος.

Εντούτοις, φαίνεται πως ο καθορισμός ενός κρίσιμου χρόνου δεύτερου εμποτισμού, πάνω από τον οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάπτυξη μικροπορώδους μεμβράνης δεν αποτελεί απλή διαδικασία. Εκτός της ανάπτυξης ατελειών, η οποία αποτελεί συνήθη επιπλοκή κατά την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών [286], στην προκειμένη μελέτη υπεισέρχονται πολλές διαφορετικές παράμετροι τόσο από το στάδιο του εμποτισμού όσο και από το στάδιο της εξανθράκωσης.

Για τη μελέτη του εμποτισμού υγρών σε πορώδεις ανόργανες μεμβράνες χρησιμοποιούνται απλοποιημένα μαθηματικά μοντέλα τα οποία βασίζονται σε πλήθος παραδοχών, ενώ όπως έχει αναφερθεί, η έκταση του εμποτισμού IL σε πορώδεις κεραμικές μεμβράνες δεν ακολουθεί γραμμική εξάρτηση με το χρόνο [143]. Συγκεκριμένα, η κινητική του εμποτισμού IL σε πορώδη ανόργανα υποστρώματα, εξαρτάται από τη γωνία επαφής των IL με τα τοιχώματα των πόρων της μεμβράνης, η τιμή της οποίας είναι συνάρτηση τόσο του μεγέθους της υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας του συστήματος όσο και των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής του στερεού (μέγεθος, κατανομή μεγέθους πόρων, δαιδαλώδες).



Σχήμα 67: Ισόθερμες ρόφηση N_2 (77K) των M_1, M_4 και M_6 (πάνω αριστερά) και οι καμπύλες PSD του κλάδου προσρόφησης και εκρόφησης (πάνω δεξιά, κάτω αριστερά και κάτω δεξιά για τη M_1, M_4 και M_6 αντίστοιχα) των αντίστοιχων ισόθερμων, από ανάλυση NLDFT για κυλινδρικούς πόρους πυριτίας.

Εντούτοις, τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του στερεού μπορεί να διαφοροποιηθούν κατά την κατεύθυνση της ροής του υγρού, λόγω παράσυρσης σωματιδίων από τους εμποτισμένους πόρους στην περιοχή των κενών πόρων του υποστρώματος [143].

Όσον αφορά στο στάδιο της εξανθράκωσης, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική αποικοδόμηση του IL, φαίνεται πως λειτουργούν συνεργατικά με τις δομικές διαφοροποιήσεις του υποστρώματος κατά τη θερμική κατεργασία του συστήματος, στην τελική διαμόρφωση της πορώδους δομής της μεμβράνης.

Συγκεκριμένα, αν και το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των ανθρακούχων μεμβρανών της παρούσας ερευνητικής εργασίας (Vycor[®]), χαρακτηρίζεται από θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, εντούτοις, όπως έχει αναφερθεί, πάνω από τους 850 °C παρατηρούνται δομικές διαφοροποιήσεις στην πορώδη δομή του. Συγκεκριμένα, η θερμική κατεργασία του Vycor[®] έως τους 850 °C αν και δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή στον όγκο των πόρων και στην ειδική επιφάνειά του, επιφέρει συνολική μείωση του μεγέθους των πόρων του (τόσο των στενώσεων όσο και των ευρύτερων πόρων του), ενώ πάνω από τους 1000 °C το μέγεθος των πόρων αυξάνεται, καθώς το υλικό αρχίζει να μαλακώνει πλησιάζοντας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [16]. Βέβαια, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των κεραμικών υλικών μειώνεται σταθερά με το μέγεθος των περιοχών, ενώ εξαρτάται από το είδος του υλικού και τη διαμόρφωση της περιοχής (ελεύθερο υμένιο ή περιοχή περιορισμένη σε κάποιον πόρο, κ.τ.λ.) [16]. Στην προκειμένη περίπτωση των σύνθετων ανθρακούχων μεμβρανών/υποστρώματος Vycor[®], εκτός της διαφοροποίησης του μεγέθους των στερεών τμημάτων του υποστρώματος (εξαιτίας των διακυμάνσεων του μεγέθους των πόρων του), η διαμόρφωση του Vycor[®] αλλάζει μετά τον πρώτο κύκλο διεργασιών ανάπτυξης ανθρακούχων μεμβρανών (περιορισμένο στην ανθρακούχο φάση), με αποτέλεσμα την πιθανή ταπείνωση του T_g και τη διαφοροποίηση της πορώδους δομής του Vycor[®] ακόμα και στη θερμοκρασία των 800 °C (θερμοκρασία εξανθράκωσης).

Παράλληλα με τις δομικές διαφοροποιήσεις του υποστρώματος με τη θερμοκρασία, το [BMIM][TCM] μπορεί να λειτούργησε και ως ανιοντικό τασιενεργό στην καταλυτική θερμική αποικοδόμηση του υποστρώματος, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των πόρων του. Αναφορικά, τα IL έχουν ήδη μελετηθεί ως εναλλακτικές τασιενεργές ουσίες για πλήθος εφαρμογών (ως αντιδιαβρωτικά μέσα, ως αναστολείς κατακρήμνισης του ασφαλτενίου, ως μέσο διαχωρισμού οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα, κ.α) [287], ενώ όπως έχει αναφερθεί, στον τομέα της ανάπτυξης κεραμικών πορωδών υλικών οι τασιενεργές ουσίες με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργούν ως καύσιμη ύλη, μειώνοντας τη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης των κεραμικών υλικών και αυξάνοντας τις κινητικές θερμικής διάσπασης [288].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πλαίσιο αναζήτησης τρόπων βελτίωσης της διαχωριστικής ικανότητας αερίων ενός πορώδους μέσου και με βάση τις αξιοσημείωτες αποδόσεις διαχωρισμού αερίων που έχουν επιδείξει τα IL καθώς και τα πολυμερικά και ανθρακούχα ανάλογά τους, η παρούσα διδακτορική διατριβή είχε ως στόχο την ανάπτυξη πορωδών μέσων με εμπλοκή διαφόρων φάσεων IL. Συγκεκριμένα, οι φάσεις των IL που εμπλεκόταν στα ανεπτυγμένα πορώδη υλικά περιελάμβαναν την περιορισμένη σε νανοπεριβάλλοντα υγρή φάση, τη συμπυκνωμένη σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης φάση και την εξανθρακωμένη φάση τους.

Ο περιορισμός των IL σε πόρους μεγέθους της τάξης των νανομέτρων επιτεύχθηκε μέσω:

- Ανάπτυξης μεμβρανών με τη μέθοδο διαλύματος-πηκτής, Ionogels (IG) και μέσω
- της μετασυνθετικής τροποποίησης κεραμικών μεμβρανών, με φυσική διαβροχή/εμποτισμό του υποστρώματος με IL υπό κενό.

Στην πρώτη περίπτωση, η ανάπτυξη των υγρών μεμβρανών επιτεύχθηκε μέσω της υδρολυτικής μεθόδου, με ανάμειξη δύο διαλυμάτων. Το ένα διάλυμα περιείχε τις πρόδρομες ουσίες πυριτίας TMOS και MTMS και το άλλο το IL [EMIM][Ac] με υδροχλωρικό οξύ, το οποίο προστέθηκε ως καταλύτης των αντιδράσεων συμπύκνωσης.

Τα ανεπτυγμένα IG είχαν τη μορφή διαφανών δισκίων άνευ ρωγμών ή άλλων σημαντικών μακροατελειών και τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης υγρού N₂ στις αντίστοιχες αερογέλες τους (μετά από αφαίρεση του IL με υπερκρίσιμο CO₂). Συγκεκριμένα, τα IG φάνηκε να είναι μεσοπορώδη υλικά, με ακτίνα πόρων 30-40 Å και συνολικό όγκο πόρων $S_{BET} = 759.14 \text{ (m}^2/\text{g)}$ για απαέρωση των IG στους 50 °C και $S_{BET} = 661.77 \text{ (m}^2/\text{g)}$ για απαέρωση των IG στους 80 °C αντίστοιχα. Η μείωση του όγκου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας της αερογέλης με αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην περαιτέρω συμπύκνωση της πυριτικής δομής.

Οι ιδιότητες διαπέρασης και εκλεκτικότητας των IG προσδιορίστηκαν μέσω ολοκληρωτικών μετρήσεων διαπερατότητας CO₂, N₂ και He σε ένα από τα ανεπτυγμένα IG. Η μεμβράνη IG επέδειξε χαμηλή διαπέραση σε όλα τα αέρια που εφαρμόστηκαν και χαμηλή απόδοση διαχωρισμού, γεγονός το οποίο αποδόθηκε τόσο στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης (υψηλή τιμή του λόγου του πάχους ως προς τη διάμετρο) όσο και στην υψηλή συγκέντρωση νερού στη μάζα του IL.

Η μετασυνθετική τεχνική τροποποίησης κεραμικών μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την ανάπτυξη υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού (Supported Ionic Liquid Membranes, SILM), για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου» και για την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών.

Για την ανάπτυξη των SILM χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί πολυστρωματικοί μονόλιθοι α-αργιλίας, με διαχωριστικό εξωτερικό υμένιο γ-αργιλίας μεγέθους πόρων 10 nm και το IL [OMIM][TCM]. Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων διαπέρασης CO₂ από μίγματα αερίων CO₂/N₂ και εκλεκτικότητας CO₂/N₂ των SILM, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας μιγμάτων αερίων CO₂/N₂ σε μία εκ των ανεπτυγμένων μεμβρανών (SILM_1), πριν και μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας έως τους 180 ° C, για διάφορες θερμοκρασίες μεμβράνης. Η δεύτερη μεμβράνη (SILM_2) χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση δειγμάτων του διαχωριστικού υμενίου της, με σκοπό τη διερεύνηση της θερμικής συμπεριφοράς και σταθερότητας του χωρικά περιορισμένου IL, ενώ για τον ίδιο σκοπό αναπτύχθηκε και υποστηριγμένη φάση Ιοντικού Υγρού (Supported Ionic Liquid Phase, SILP) μη πορώδους γ-αργιλίας/[OMIM][TCM].

Η SILM_1 επέδειξε τη μεγαλύτερη διαπέραση CO₂ μίγματος αερίων CO₂/N₂ μετά τον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας της, η οποία σταδιακά μειωνόταν μετά από κάθε επιπλέον κύκλο που επιβλήθηκε. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ της SILM_1 με αύξηση των κύκλων θερμικής κατεργασίας της. Εντούτοις, με αύξηση της θερμοκρασίας της μεμβράνης στις μετρήσεις διαπερατότητας παρατηρήθηκε αύξηση της διαπέρασης ανεξαρτήτως του πλήθους των κύκλων θερμικής κατεργασίας, με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂, ενώ με μείωση του μοριακού κλάσματος του CO₂ κάτω από 0.15-0.2 στο ρεύμα τροφοδοσίας παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας ανεξάρτητα της θερμικής κατεργασίας της.

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων διαπέρασης CO₂ μιγμάτων αερίων CO₂/N₂ και τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας του χωρικά περιορισμένου [OMIM][TCM] στο πορώδες υμένιο της SILM_1, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης DSC/MDSC και θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA/DTG και DTA στα δείγματα της SILM_2 και του SILP. Η θερμική σταθερότητα του χωρικά περιορισμένου IL, όπως προσδιορίστηκε με την ανάλυση DSC/MDSC, φάνηκε να είναι συγκρίσιμη με αυτή των ευρέως χρησιμοποιούμενων IL, ενώ παρατηρήθηκε σταδιακή αποικοδόμηση του IL με αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρουσία σταδίων κατά τη θερμική αποικοδόμηση του IL παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα των θερμοσταθμικών μετρήσεων, η οποία αποδόθηκε στην διαφορετική καταλυτική επίδραση του υποστρώματος στις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης του IL αναλλόγως της διαμόρφωσής του IL στο χώρο εγκλεισμού του.

Φασματοσκοπικές μετρήσεις UV-Vis σε δείγματα ελεύθερου [OMIM][TCM] μετά από τη θερμική κατεργασία τους σε διάφορες θερμοκρασίες υποδεικνύουν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αναπτύσσονται χρωμοφόρες λειτουργικές ομάδες στη μάζα του IL. Η συγκέντρωση των χρωμοφόρων αυτών ομάδων αυξάνεται με αύξηση της ισόθερμης παραμονής του IL στους 180 °C και βάση αυτού μπορεί να ερμηνευτεί η μείωση της διαπέρασης της SILM_1 με τη θερμοκρασία, ως αποτέλεσμα της αύξησης του ιξώδους του IL και της μείωσης της διαχυτότητας του CO₂ από τη μάζα του. Παράλληλα με τη

μείωση της διαπέρασης της SILM_1, με αύξηση των κύκλων θερμικής κατεργασίας της παρατηρήθηκε αύξηση εκλεκτικότητάς της, γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαλυτότητας του CO₂, λόγω συνάφειας του συγκεκριμένου αερίου με τις χρωμοφόρες ομάδες, κυρίως σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες όπου η χημειορόφηση μπορεί να θεωρηθεί ως ο βασικός μηχανισμός διάλυσης του CO₂ στη μάζα του IL.

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου» χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα ακινητοποίησης των IL, κυλινδρικά δείγματα της εμπορικής, βοριοπυριτικής σύστασης, πορώδους υάλου Vycor[®], καθώς και διευρυμένων πόρων κυλινδρικά δείγματα Vycor[®] (HF-Vycor[®]).

Με βάση τα αποτελέσματα ζύγισης των δειγμάτων πριν και μετά από κάθε εμποτισμό, επαληθεύεται ο χαρακτηρισμός των IL ως «υπερβροχητών», καθώς επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης κάλυψη του όγκου των πόρων των δειγμάτων από όλα τα IL που εφαρμόστηκαν: [BHC][TF2N], [EMIM][Ac], [BMIM][TCM], [HMIM][TCM] και [OMIM][TCM].

Παρ' όλα αυτά, αν και όλα IL που της παρούσας μελέτης μπορούν εν δυνάμει να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες φάσεις εξανθράκωσης, καθώς αποτελούνταν από κυανομεθανιδικά ή φθοροσουλφονυλαμιδικά ανιόντα ή και ιμιδαζολικά κατιόντα, το [BMIM][TCM] επιλέχθηκε ως βέλτιστη πρόδρομη φάση εξανθράκωσης, λόγω της μεγαλύτερης απόδοσής του σε ποσότητα ανθρακούχου υλικού, με εξανθράκωση είτε της περιορισμένης είτε της ελεύθερης φάσης του στους 500 °C. Η ανεπτυγμένη ποσότητα ανθρακούχου υλικού προσδιορίστηκε για την περιορισμένη φάση των IL μέσω ζύγισης των εμποτισμένων δειγμάτων πριν και μετά την ανθρακοποίησή τους και για τα ελεύθερα IL με θερμοσταθμικές μετρήσεις TGA. Ως βέλτιστη θερμοκρασία εξανθράκωσης επιλέχθηκαν οι 800 °C, λόγω του υψηλότερου συνολικού όγκου πόρων, όγκου μικροπόρων και της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας που επέδειξαν οι ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές μετά την αφαίρεση του υποστρώματος, σε σχέση με τις αντίστοιχες ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση των δειγμάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των εξανθρακωμένων δειγμάτων Vycor[®] και των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών μετά την αφαίρεση του υποστρώματος, προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77K). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης στις ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από εξανθράκωση των εμποτισμένων με [BMIM][TCM] δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες, τα αποτελέσματα των οποίων ανέδειξαν την υψηλή περιεκτικότητα ετεροατόμων N των ανθρακούχων νανοδομών, ανεξάρτητα της θερμοκρασίας εξανθράκωσης.

Επιπλέον, φάνηκε ότι στη βέλτιστη θερμοκρασία εξανθράκωσης που επιλέχθηκε (800 °C) ο περιορισμός του [BMIM][TCM] στο πορώδες δίκτυο του Vycor[®] έχει σημαντική επίδραση στην αύξηση της απόδοσής του σε ποσότητα ανεπτυγμένου ανθρακούχου υλικού, εξαιτίας

της μείωσης των απωλειών μάζας από την εξάτμιση των προϊόντων θερμικής αποικοδόμησής του και την ταυτόχρονη ενίσχυση του ρόλου των κατιόντων του ως παραγόντων σχηματισμού του ανθρακούχου σκελετού. Παράλληλα, ανεξαρτήτως του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε (Vycor[®] ή διευρυμένων πόρων Vycor[®]), παρατηρήθηκε αύξηση του συνολικού όγκου των πόρων του ανθρακούχου υλικού σε σχέση με τον αντίστοιχο όγκο του εξανθρακωμένου ελεύθερου [BMIM][TCM]. Η αύξηση αυτή αποδόθηκε στην προσθετική συμβολή που επιφέρουν οι πόροι που προκύπτουν από την αναπαραγωγή της αντίστροφης πορώδους δομής του υποστρώματος μετά την αφαίρεσή του, στον όγκο των εγγενών μικροπόρων των ανθρακούχων νανοσωματιδίων που αποτελούν την ανθρακούχος νανοδομή και στον όγκο των μεσοπόρων από διάκενα των νανοσωματιδίων αυτών μεταξύ τους. Σε κάθε περίπτωση, οι ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές επέδειξαν υψηλό όγκο μικροπόρων και μεσοπόρων, με τη μορφολογία τους να εξαρτάται από τα εγγενή χαρακτηριστικά των μικροπορωδών, ανθρακούχων νανοσωματιδίων. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων ρόφησης N₂ (77K) και των εικόνων από μικροσκοπία SEM, φάνηκε πως με διεύρυνση και ταυτόχρονη εξάλειψη των στενώσεων των πόρων του Vycor[®], μπορεί να επιτευχθεί η αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής του υποστρώματος, ενώ ο χρόνος επιλεκτικής χημικής προσβολής για τη διεύρυνση των πόρων του Vycor[®] φάνηκε να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα ομοιομορφίας των αναπτυγμένων ανθρακούχων νανοσωματιδίων, επομένως και των μεσοπόρων των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών. Εντούτοις, τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανθρακούχων νανοσωματιδίων φάνηκε να εξαρτώνται από το μέγεθος του χώρου εγκλεισμού του IL, με την αύξηση του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος, να οδηγεί σε ανθρακούχα υλικά, με την πορώδη δομή των σωματιδίων που τα αποτελούν να προσομοιάζει την αντίστοιχη δομή της εξανθρακωμένης ελεύθερης φάσης.

Οι ανακτημένες ανθρακούχες νανοδομές από τα HF-Vycor[®] διερευνήθηκαν και ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους συμπεριφορά στις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου με βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δακτυλίου-δίσκου (Rotating Ring Disk Electrode, RRDE) επιδεικνύοντας υψηλή απόδοση. Επιπλέον, διερευνήθηκε και η προσροφητική τους απόδοση στο μ-ξυλόλιο, μέσω της πραγματοποίησης ισόθερων ρόφησης σε χαμηλές πιέσεις στους 25 και 45 °C και στο CO₂ στους 25 °C οι οποίες διεξήχθησαν με την ογκομετρική μέθοδο. Παράλληλα, η προσροφητική απόδοση των ανακτημένων ανθρακούχων νανοδομών στο μ-ξυλόλιο και στο CO₂ συγκρίθηκε με αυτή των ανεπτυγμένων στην παρούσα ερευνητική εργασία, ανθρακούχων νανοδομών από εξανθράκωση/ενεργοποίηση με CO₂ ελεύθερου [BMIM][TCM]. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φάνηκε πως η προσροφητική απόδοση των υλικών στο μ-ξυλόλιο ενισχύεται από την παρουσία αζωτούχων ομάδων στην επιφάνεια των πόρων τους. Συγκεκριμένα, η τιμή της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας μ-ξυλολίου από τις μικροπορώδεις ανθρακούχες νανοδομές εξανθρακωμένου/ενεργοποιημένου [BMIM][TCM] υπερέβαινε τις

αντίστοιχες τιμές από ενεργούς άνθρακες της βιβλιογραφίας και η τιμή της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας μ-ξυλολίου από τις ανακτημένες από τα HF-Vycor[®] ανθρακούχες νανοδομές υπερέβαινε την αντίστοιχη τιμή άλλων ενισχυμένων με ετεροάτομα αζώτου μεσοπορωδών υλικών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Αντίθετα, στην περίπτωση προσρόφησης CO₂, η τιμή της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας αερίου στην πίεση 1bar ήταν χαμηλότερη για όλα τα δείγματα από την αντίστοιχη τιμή άλλων ανθρακούχων προσροφητών. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε τόσο στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων υλικών, όσο και στη μείωση των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην περίπτωση των ανεπτυγμένων με εξανθράκωση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL ανθρακούχων νανοδομών.

Όσον αφορά στα ανεπτυγμένα μέσω εξανθράκωσης ελεύθερου [BMIM][TCM] και ενεργοποίησης με CO₂ δείγματα, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της πορείας ανάπτυξης τους μέσω ταυτόχρονου προσδιορισμού της απώλειας μάζας με το χρόνο. Με βάση τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης, αν και οι ρυθμοί μείωσης της μάζας του εξανθρακωμένου υλικού στο στάδιο της εξανθράκωσης και της ενεργοποίησης ήταν πολύ χαμηλοί σε σχέση με τους αντίστοιχους ρυθμούς που απαντώνται σε βιβλιογραφικές αναφορές, παρατηρήθηκε αύξηση του όγκου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων με το χρόνο, ενώ το μέγεθος των πόρων τους παρέμενε σχεδόν αμετάβλητο. Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων δειγμάτων προσδιορίστηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77 K).

Για την ανάπτυξη ανθρακούχων μεμβρανών πραγματοποιήθηκε τροποποίηση με εμποτισμό/διαβροχή δειγμάτων Vycor[®] με [BMIM][TCM] και ανθρακοποίησή τους στους 800 °C. Παράλληλα, με σκοπό την επίτευξη ανάπτυξης μιας καθαρά μικροπορώδους ανθρακούχου μεμβράνης πραγματοποιήθηκε και δεύτερος κύκλος εμποτισμού/εξανθράκωσης στα εξανθρακωμένα δείγματα. Στον δεύτερο κύκλο διεργασιών, ο δεύτερος εμποτισμός πραγματοποιήθηκε (για διαφορετικά χρονικά διαστήματα για κάθε δείγμα) από την εξωτερική πλευρά των δειγμάτων με τη βοήθεια κενού που εφαρμόστηκε από την εσωτερική τους πλευρά. Εντούτοις, δεν επιτεύχθηκε ο προσδιορισμός ενός κρίσιμου χρόνου δεύτερου εμποτισμού πάνω από τον οποίο μπορεί να αναπτυχθεί μια καθαρά μικροπορώδης ανθρακούχος μεμβράνη, καθώς στην παραπάνω προσπάθεια υπεισέρχονται πολλές διαφορετικές παράμετροι τόσο κατά το στάδιο του εμποτισμού όσο και κατά το στάδιο της εξανθράκωσης. Συγκεκριμένα, όπως αποδείχθηκε, η αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού οδηγεί σε δομικές διαφοροποιήσεις τόσο του πορώδους της ανθρακούχου φάσης, όσο και του υποστρώματος.

Με βάση τις μετρήσεις διέλευσης απλής φάσης που πραγματοποιήθηκαν, φάνηκε πως μεταξύ όλων των ανεπτυγμένων ανθρακούχων μεμβρανών, μία μόνο επέδειξε χαρακτηριστικά μικροπορώδους μέσου διέλευσης αερίων, η οποία παρουσίασε ιδανική

εκλεκτικότητα He/CO₂, 4.31 στους 25 °C (για πίεση 1 bar) και 4.64 στους 90 °C (για πίεση ~300 mbar), τιμή η οποία ξεπερνά την αντίστοιχη τιμή άλλων ανθρακούχων μικροπορωδών μεμβρανών από τη βιβλιογραφία.

Εντούτοις, με αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού φάνηκε να αυξάνονται οι αζωτούχες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια των πόρων των μεμβρανών, με αποτέλεσμα την αύξηση της ιδανικής εκλεκτικότητας CO₂/N₂. Συγκεκριμένα, η αξιοσημείωτη τιμή ιδανικής εκλεκτικότητας CO₂/N₂, 1.86, για πίεση 1bar και θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C που επέδειξε η μεμβράνη με τον μέγιστο χρόνο δεύτερου εμποτισμού, ξεπερνά τις αντίστοιχες τιμές άλλων ενισχυμένων με άζωτο ανθρακούχων μεμβρανών με μικρο- και μεσοπόρους από τη βιβλιογραφία.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Διερεύνηση ανάπτυξης λιγότερο υδρόφιλων IG και μελέτη διαμόρφωσής τους ως υποστηριγμένων υμενίων για το διαχωρισμό αερίων.
- Προσδιορισμός των προϊόντων θερμολυτικής κατεργασίας των IL και διερεύνηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασής τους με διάφορα αέρια.
- Ανάπτυξη πολυμερικών και ανθρακούχων φάσεων IL σε διάφορες μορφολογίες για την προσάρτησή τους σε πολύπλοκα συστήματα που αφορούν στην ενέργεια (όπως μπαταρίες Li-ion, κυψελίδες καυσίμων, υπερπυκνωτές, κ.α.) και στο περιβάλλον (συστήματα ρόφησης και διαπερατότητας για διαχωρισμό αερίων).
- Διερεύνηση και άλλων IL ως πρόδρομων φάσεων εξανθράκωσης.
- Περαιτέρω διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών εξανθράκωσης (ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, θερμοκρασία και χρόνος ισόθερμης παραμονής) και ενεργοποίησης (θερμοκρασία, περιβάλλον και ρυθμός ροής αερίων) προδρόμων φάσεων IL για την ανάπτυξη ανθρακούχων προσροφητών και μεμβρανών με υψηλή χωρητικότητα ή διαπερατότητα αντίστοιχα και ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα σε συγκεκριμένα αέρια.
- Διερεύνηση εφαρμογής και άλλων κεραμικών υποστρωμάτων (όπως το SBA-15 και το MCM-41) με στενή κατανομή εύρους πόρων και μικρότερο δαιδαλώδες από αυτό του Vycor[®], ως μήτρες ανάπτυξης ανθρακούχων προσροφητών και μεμβρανών.
- Μελέτη της επίδρασης των μηχανισμών θερμικής αποικοδόμησης των IL στη διάβρωση των κεραμικών υποστρωμάτων ανάπτυξης ανθρακούχων υλικών από πρόδρομες φάσεις IL.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.J. King, *Separation processes*, Courier Corporation, 2013.
- [2] R.W. Baker, “Future directions of membrane gas separation technology,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 41, 2002, pp. 1393–1411.
- [3] N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman, C.K. Williams, N. Shah, and P. Fennell, “An overview of CO₂ capture technologies,” *Energy & Environmental Science*, vol. 3, 2010, pp. 1645–1669.
- [4] T.-H. Bae, J.S. Lee, W. Qiu, W.J. Koros, C.W. Jones, and S. Nair, “A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, 2010, pp. 9863–9866.
- [5] R.M. De Vos and H. Verweij, “High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation,” *Science*, vol. 279, 1998, pp. 1710–1711.
- [6] B.D. Freeman, “Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes,” *Macromolecules*, vol. 32, 1999, pp. 375–380.
- [7] L.G. Enrico Drioli, ed., *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations*, Wiley-VCH, 2009.
- [8] A.B. Rao and E.S. Rubin, “A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control,” *Environmental science & technology*, vol. 36, 2002, pp. 4467–4475.
- [9] A. Samanta, A. Zhao, G.K. Shimizu, P. Sarkar, and R. Gupta, “Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, 2011, pp. 1438–1463.
- [10] M.E. Boot-Handford, J.C. Abanades, E.J. Anthony, M.J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J.R. Fernandez, M.-C. Ferrari, R. Gross, J.P. Hallett, and others, “Carbon capture and storage update,” *Energy & Environmental Science*, vol. 7, 2014, pp. 130–189.
- [11] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, and K. Unger, “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, 1994, pp. 1739–1758.
- [12] Ο. Τζιάλλα, “Μεμβράνες Ιοντικών Υγρών για Διαχωρισμό του Διοξειδίου του Άνθρακα,” Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Διαπανεπιστημιακό – Διατμηματικό Π.Μ.Σ. «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών», 2013.

- [13] IUPAC, “Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, 1972, pp. 578–638.
- [14] A. Dabrowski, “Adsorption—from theory to practice,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, 2001, pp. 135–224.
- [15] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *Journal of Zhejiang University-Science A*, vol. 10, 2009, pp. 716–724.
- [16] Γ. Ρωμανός, “Βαρομετρική και Ογκομετρική Μελέτη Ρόφησης Μίγματος Αερίων από Κεραμικές Κόνεις και Μεμβράνες καθώς και Χαρακτηρισμός της Πορώδους Δομής τους,” Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2000.
- [17] Σ.Κ. Παπαγεωργίου, “Μελέτη Ρόφησης Βαρέων Μετάλλων από Αλγινικό Ασβέστιο προερχόμενο από το Φαιοφύκος *Laminaria digitata*,” Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Ωκεανογραφίας, 2008.
- [18] R.T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [19] K.S.W.S. S. J. Gregg, “Adsorption, Surface Area and Porosity. 2.,” *Auflage, Academic Press, physical Chemistry*, vol. 86, 1982, pp. 957–957.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K.S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press, 2013.
- [21] Δ. Γιασαράκη, “Ανάπτυξη Νανοδομημένων Υλικών με βάση τον Άνθρακα για Εφαρμογές Αποθήκευσης Υδρογόνου,” Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2014.
- [22] P. Liu and G.-F. Chen, *Porous materials: processing and applications*, Elsevier, 2014.
- [23] J. Banhart, M. Ashby, and N. Fleck, “Metal foams and porous metal structures,” *Conference on Metal Foams and Porous Metal Structures*, 1999, p. 16th.
- [24] M. Scheffler and P. Colombo, *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, John Wiley & Sons, 2006.
- [25] A.-H. Lu, G.-P. Hao, and X.-Q. Zhang, “Porous carbons for carbon dioxide capture,” *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*, Springer, 2014, pp. 15–77.
- [26] Α. Λαμπρόπουλος, “Ανάπτυξη Σύνθετων Μεμβρανών Νανοδομών Άνθρακα και Πυριτίου για το Διαχωρισμό Μειγμάτων Αερίων και Μελέτη Νανοδομών Άνθρακα για την Αποθήκευση Υδρογόνου,” Σχολή Θετικών επιστημών, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο, Αθήνα, 2009.

- [27] K. Kim, Y. Son, W.B. Lee, and K.S. Lee, "Moving bed adsorption process with internal heat integration for carbon dioxide capture," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 17, 2013, pp. 13–24.
- [28] M.D. Olike, "Adsorption beds and method of operation thereof," 1982.
- [29] J.M. Schork and J.R. Fair, "Parametric analysis of thermal regeneration of adsorption beds," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 27, 1988, pp. 457–469.
- [30] M. Fakhroleslam, R.B. Boozarjomehry, S. Fatemi, and G. Fiore, "Dynamical Hybrid Observer for Pressure Swing Adsorption Processes," *Energy*, vol. 2, 2017, p. 1.
- [31] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, and D. Stolten, "Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses," *Journal of membrane science*, vol. 359, 2010, pp. 160–172.
- [32] H. Strathmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Membrane Separation Processes, 3. Membrane Preparation and Membrane Module Constructions*, Wiley-VHC, 2011.
- [33] J. Philibert, "One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond," *Diffusion Fundamentals*, vol. 4, 2006, pp. 1–19.
- [34] Κ.Γ. Μπέλτσιος, *Διάχυση και Φαινόμενα Μεταφοράς-Φυσικοχημική εισαγωγή*, Εφύρα, 2009.
- [35] A. Fick, "Ueber diffusion," *Annalen der Physik*, vol. 170, 1855, pp. 59–86.
- [36] A. v Luikov, *Analytical heat diffusion theory*, Elsevier, 2012.
- [37] J.R. Welty, G.L. Rorrer, and D.G. Foster, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer: International Student Version*, Wiley, 2015.
- [38] R. Barrer and D. Grove, "Flow of gases and vapours in a porous medium and its bearing on adsorption problems. Part I.—The steady state of flow," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 47, 1951, pp. 826–837.
- [39] L.M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes," *Journal of membrane science*, vol. 62, 1991, pp. 165–185.
- [40] A. Mehta and A.L. Zydney, "Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 249, 2005, pp. 245–249.
- [41] L. Silva, A. Plaza, J. Romero, J. Sanchez, and G. Rios, "Characterization of MFI zeolite membranes by means of permeability determination of near critical and supercritical CO₂," *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 53, 2008, pp. 1404–1410.

- [42] C.K. Ho and S.W. Webb, *Gas transport in porous media*, Springer, 2006.
- [43] J.Y. Lee, D.H. Olson, L. Pan, T.J. Emge, and J. Li, “Microporous metal-organic frameworks with high gas sorption and separation capacity,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, 2007, pp. 1255–1262.
- [44] M.U. Siddiqui, A.F.M. Arif, and S. Bashmal, “Permeability-Selectivity Analysis of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes: Effect of Pore Size and Shape Distribution and Membrane Stretching,” *Membranes*, vol. 6, 2016, p. 40.
- [45] S. Polarz and B. Smarsly, “Nanoporous materials,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 2, 2002, pp. 581–612.
- [46] A.-H. Lu and G.-P. Hao, “Porous materials for carbon dioxide capture,” *Annual Reports Section “A”(Inorganic Chemistry)*, vol. 109, 2013, pp. 484–503.
- [47] R.E. Morris and P.S. Wheatley, “Gas storage in nanoporous materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, 2008, pp. 4966–4981.
- [48] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S.D. Burd, A.J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, and others, “Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation,” *Nature*, vol. 495, 2013, pp. 80–84.
- [49] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J.P. Lu, “Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles,” *Nanotechnology*, vol. 13, 2002, p. 195.
- [50] B. Rubahamya, K.S.K. Reddy, A.A. Shoaibi, and C. Srinivasakannan, “Porous carbon nitrification process optimization for enhanced benzene adsorption,” *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 26, 2018, pp. 16–22.
- [51] O. Tzialla, C. Veziri, X. Papatryfon, K. Beltsios, A. Labropoulos, B. Iliev, G. Adamova, T. Schubert, M. Kroon, M. Francisco, and others, “Zeolite imidazolate framework–ionic liquid hybrid membranes for highly selective CO₂ separation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, 2013, pp. 18434–18440.
- [52] J.P. Paraknowitsch and A. Thomas, “Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications,” *Energy & Environmental Science*, vol. 6, 2013, pp. 2839–2855.
- [53] J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, and M. Antonietti, “A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, 2010, pp. 6746–6758.
- [54] W. Salleh, A. Ismail, T. Matsuura, and M. Abdullah, “Precursor selection and process conditions in the preparation of carbon membrane for gas separation: A review,” *Separation & Purification Reviews*, vol. 40, 2011, pp. 261–311.

- [55] A. Dictionaries and Encyclopedias, "Academic Dictionaries and Encyclopedias," Oct. 2017.
- [56] T.-P. Fellingner, A. Thomas, J. Yuan, and M. Antonietti, "25th anniversary article: 'cooking carbon with salt': carbon materials and carbonaceous frameworks from ionic liquids and poly (ionic liquid) s," *Advanced Materials*, vol. 25, 2013, pp. 5838–5855.
- [57] J.H. Knox, B. Kaur, and G.R. Millward, "Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 352, 1986, pp. 3–25.
- [58] A.-H. Lu and F. Schuth, "Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials," *Advanced Materials*, vol. 18, 2006, pp. 1793–1805.
- [59] A. Thomas, F. Goettmann, and M. Antonietti, "Hard templates for soft materials: creating nanostructured organic materials," *Chemistry of Materials*, vol. 20, 2008, pp. 738–755.
- [60] N. Fechler, T.-P. Fellingner, and M. Antonietti, "Salt templating": a simple and sustainable pathway toward highly porous functional carbons from ionic liquids," *Advanced Materials*, vol. 25, 2013, pp. 75–79.
- [61] Y. Yang, K. Chiang, and N. Burke, "Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review," *Catalysis Today*, vol. 178, 2011, pp. 197–205.
- [62] I. Prasetyo and D. Do, "Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition," *Carbon*, vol. 37, 1999, pp. 1909–1918.
- [63] R.C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, CRC press, 2005.
- [64] M. Mohamedali, D. Nath, H. Ibrahim, and A. Henni, "Review of recent developments in CO₂ capture using solid materials: metal organic frameworks (MOFs)," *Greenhouse Gases*, InTech, 2016.
- [65] J.-P. Boudou, J. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso, and J. Tascon, "Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres," *Carbon*, vol. 41, 2003, pp. 41–56.
- [66] C.-C. Hu and C.-C. Wang, "Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 125, 2004, pp. 299–308.
- [67] M.M. Maroto-Valer, Z. Tang, and Y. Zhang, "CO₂ capture by activated and impregnated anthracites," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, 2005, pp. 1487–1502.

- [68] C. Pevida, M.G. Plaza, B. Arias, J. Feroso, F. Rubiera, and J. Pis, "Surface modification of activated carbons for CO₂ capture," *Applied Surface Science*, vol. 254, 2008, pp. 7165–7172.
- [69] W. Shen, Z. Li, and Y. Liu, "Surface chemical functional groups modification of porous carbon," *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, 2008, pp. 27–40.
- [70] M. Hernandez, M. Asomoza, F. Rojas, S. Solis, R. Portillo, M. Salgado, C. Felipe, Y. Portillo, and F. Hernandez, "Trapping of BTX compounds by SiO₂, Ag-SiO₂, Cu-SiO₂, and Fe-SiO₂ porous substrates," *Chemosphere*, vol. 81, 2010, pp. 876–883.
- [71] D.S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, and R. Schlogl, "Metal-Free Heterogeneous Catalysis for Sustainable Chemistry," *ChemSusChem*, vol. 3, 2010, pp. 169–180.
- [72] J.C.-S. Wu, Z.-A. Lin, F.-M. Tsai, and J.-W. Pan, "Low-temperature complete oxidation of BTX on Pt/activated carbon catalysts," *Catalysis Today*, vol. 63, 2000, pp. 419–426.
- [73] F. Hasche, M. Oezaslan, and P. Strasser, "Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, 2010, pp. 15251–15258.
- [74] Y. Wang, D. Zhang, and H. Liu, "A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media," *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, pp. 3135–3139.
- [75] J.L. Figueiredo and M.F.R. Pereira, "The role of surface chemistry in catalysis with carbons," *Catalysis Today*, vol. 150, 2010, pp. 2–7.
- [76] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, "The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres," *Carbon*, vol. 41, 2003, pp. 1925–1932.
- [77] D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, and S. Knights, "High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 2011, pp. 760–764.
- [78] P.L. Gai, O. Stephan, K. McGuire, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and C. Colliex, "Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, 2004, pp. 669–675.
- [79] T. Lin, F. Huang, J. Liang, and Y. Wang, "A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 2011, pp. 862–865.

- [80] J.P. Paraknowitsch, Y. Zhang, B. Wienert, and A. Thomas, "Nitrogen-and phosphorus-co-doped carbons with tunable enhanced surface areas promoted by the doping additives," *Chemical Communications*, vol. 49, 2013, pp. 1208–1210.
- [81] K. Chizari, A. Deneuve, O. Ersen, I. Florea, Y. Liu, D. Edouard, I. Janowska, D. Begin, and C. Pham-Huu, "Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Highly Active Metal-Free Catalyst for Selective Oxidation," *ChemSusChem*, vol. 5, 2012, pp. 102–108.
- [82] R. Fortunato, C.A. Afonso, M. Reis, and J.G. Crespo, "Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms," *Journal of Membrane Science*, vol. 242, 2004, pp. 197–209.
- [83] A. Kiani, R. Bhave, and K. Sirkar, "Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 20, 1984, pp. 125–145.
- [84] J. Zigova, E. Sturdik, D. Vandak, and S. Schlosser, "Butyric acid production by *Clostridium butyricum* with integrated extraction and pertraction," *Process Biochemistry*, vol. 34, 1999, pp. 835–843.
- [85] J.J. Pellegrino and R.D. Noble, "Enhanced transport and liquid membranes in bioseparations," *Trends in biotechnology*, vol. 8, 1990, pp. 216–224.
- [86] R. Chiarizia, E. Horwitz, P. Rickert, and K. Hodgson, "Application of supported liquid membranes for removal of uranium from groundwater," *Separation Science and Technology*, vol. 25, 1990, pp. 1571–1586.
- [87] O. Loiacono, E. Drioli, and R. Molinari, "Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes," *Journal of membrane science*, vol. 28, 1986, pp. 123–138.
- [88] A.J. Kemperman A.J.B, D. Bargeman, T. Van Den Boomgaard, and H. Strathmann, "Stability of supported liquid membranes: state of the art," *Separation Science and Technology*, vol. 31, 1996, pp. 2733–2762.
- [89] H. Takeuchi, K. Takahashi, and W. Goto, "Some observations on the stability of supported liquid membranes," *Journal of membrane science*, vol. 34, 1987, pp. 19–31.
- [90] A. Kemperman, H. Rolevink, D. Bargeman, T. Van den Boomgaard, and H. Strathmann, "Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers," *Journal of membrane science*, vol. 138, 1998, pp. 43–55.

- [91] P. Danesi, L. Reichley-Yinger, and P. Rickert, “Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 31, 1987, pp. 117–145.
- [92] A. Riisagera, R. Fehrmanna, M. Haumannb, and P. Wasserscheidb, “Supported ionic liquids: versatile reaction and separation media,” *Topics in catalysis*, vol. 40, 2006, pp. 91–102.
- [93] J. Le Bideau, L. Viau, and A. Vioux, “Ionogels, ionic liquid based hybrid materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, 2011, pp. 907–925.
- [94] C.P. Mehnert, R.A. Cook, N.C. Dispenziere, and M. Afeworki, “Supported ionic liquid catalysis- A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, 2002, pp. 12932–12933.
- [95] J.-P.T. Mikkola, P.P. Virtanen, K. Kordas, H. Karhu, and T.O. Salmi, “SILCA—supported ionic liquid catalysts for fine chemicals,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, 2007, pp. 68–76.
- [96] M. Zhang, T. Tan, Z. Li, T. Gu, J. Chen, and H. Qiu, “A novel urea-functionalized surface-confined octadecylimidazolium ionic liquid silica stationary phase for reversed-phase liquid chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1365, 2014, pp. 148–155.
- [97] L.F. Zubeir, G.E. Romanos, W.M. Weggemans, B. Iliev, T.J. Schubert, and M.C. Kroon, “Solubility and diffusivity of CO₂ in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide within a large pressure range (0.01 MPa to 10 MPa),” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 60, 2015, pp. 1544–1562.
- [98] K. Marsh, J. Boxall, and R. Lichtenthaler, “Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 219, 2004, pp. 93–98.
- [99] Α. Περδικάκη, “Ανάπτυξη Λειτουργικών Υβριδικών Συστημάτων Νανοσωματιδίων για Περιβαλλοντικές και Βιολογικές Εφαρμογές,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2016.
- [100] N.V. Plechkova and K.R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry,” *Chemical Society Reviews*, vol. 37, 2008, pp. 123–150.
- [101] J. Holbrey and K. Seddon, “Ionic liquids,” *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 1, 1999, pp. 223–236.
- [102] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, “Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts,” *Inorganic chemistry*, vol. 35, 1996, pp. 1168–1178.

- [103] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A.B. McEwen, "Thermal properties of imidazolium ionic liquids," *Thermochimica Acta*, vol. 357, 2000, pp. 97–102.
- [104] J.D. Holbrey, M.B. Turner, and R.D. Rogers, "Selection of ionic liquids for green chemical applications. In *Ionic Liquids as Green Solvents*," *American Chemical Society: Washington, DC*, ACS Publications, 2003, pp. 2–12.
- [105] R. Sheldon, "Catalytic reactions in ionic liquids," *Chem. Commun.*, 2001, pp. 2399–2407.
- [106] M.E. Zakrzewska, E. Bogel-Lukasik, and R. Bogel-Lukasik, "Solubility of carbohydrates in ionic liquids," *Energy & Fuels*, vol. 24, 2010, pp. 737–745.
- [107] Z. Lei, C. Dai, and B. Chen, "Gas solubility in ionic liquids," *Chemical reviews*, vol. 114, 2013, pp. 1289–1326.
- [108] R. Giernoth, "Task-specific ionic liquids," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, 2010, pp. 2834–2839.
- [109] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, and R.D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation," *Green chemistry*, vol. 3, 2001, pp. 156–164.
- [110] S. Murugesan and R.J. Linhardt, "Ionic liquids in carbohydrate chemistry-current trends and future directions," *Current organic synthesis*, vol. 2, 2005, pp. 437–451.
- [111] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou, "Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, 2004, pp. 4988–4992.
- [112] T.P.T. Pham, C.-W. Cho, and Y.-S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review," *Water research*, vol. 44, 2010, pp. 352–372.
- [113] S.T. Handy, M. Okello, and G. Dickenson, "Solvents from biorenewable sources: ionic liquids based on fructose," *Organic letters*, vol. 5, 2003, pp. 2513–2515.
- [114] K. Ghandi, "A review of ionic liquids, their limits and applications," *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, 2014, p. 44.
- [115] R. Hayes, G.G. Warr, and R. Atkin, "Structure and nanostructure in ionic liquids," *Chemical Reviews*, vol. 115, 2015, pp. 6357–6426.
- [116] X.L. Papatryfon, N.S. Heliopoulos, I.S. Molchan, L.F. Zubeir, N.D. Bezemer, M.K. Arfanis, A.G. Kontos, V. Likodimos, B. Iliev, G.E. Romanos, and others, "CO₂ capture efficiency, corrosion properties, and ecotoxicity evaluation of amine solutions involving newly synthesized ionic liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, 2014, pp. 12083–12102.

- [117] Z. Ma, J. Yu, and S. Dai, "Preparation of inorganic materials using ionic liquids," *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, pp. 261–285.
- [118] G. Durga and A. Mishra, "Ionic Liquids: Industrial Applications," *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2016.
- [119] D. Mecerreyes, *Applications of ionic liquids in polymer science and technology*, Springer, 2015.
- [120] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons, 2005.
- [121] D.D. Patel and J.-M. Lee, "Applications of ionic liquids," *The Chemical Record*, vol. 12, 2012, pp. 329–355.
- [122] J. Tang, M. Radosz, and Y. Shen, "Poly (ionic liquid)s as optically transparent microwave-absorbing materials," *Macromolecules*, vol. 41, 2008, pp. 493–496.
- [123] X. Zhu, S. Chai, C. Tian, P.F. Fulvio, K.S. Han, E.W. Hagaman, G.M. Veith, S.M. Mahurin, S. Brown, H. Liu, and others, "Synthesis of Porous, Nitrogen-Doped Adsorption/Diffusion Carbonaceous Membranes for Efficient CO₂ Separation," *Macromolecular rapid communications*, vol. 34, 2013, pp. 452–459.
- [124] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, G.A. Baker, and S. Dai, "Facile ionothermal synthesis of microporous and mesoporous carbons from task specific ionic liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, 2009, pp. 4596–4597.
- [125] H. Tokuda, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, "Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, 2006, pp. 2833–2839.
- [126] P.K. Kilaru and P. Scovazzo, "Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 2. Using activation energy of viscosity," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, 2008, pp. 910–919.
- [127] D. Camper, C. Becker, C. Koval, and R. Noble, "Low pressure hydrocarbon solubility in room temperature ionic liquids containing imidazolium rings interpreted using regular solution theory," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, 2005, pp. 1928–1933.
- [128] J. Jacquemin, M.F.C. Gomes, P. Husson, and V. Majer, "Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283K and 343K and at pressures close to atmospheric," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 38, 2006, pp. 490–502.

- [129] P. Scovazzo, J. Kieft, D.A. Finan, C. Koval, D. DuBois, and R. Noble, "Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 238, 2004, pp. 57–63.
- [130] J.E. Bara, T.K. Carlisle, C.J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D.L. Gin, and R.D. Noble, "Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, 2009, pp. 2739–2751.
- [131] D. Camper, J.E. Bara, D.L. Gin, and R.D. Noble, "Room-temperature ionic liquid-amine solutions: Tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, 2008, pp. 8496–8498.
- [132] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, and P. Wasserscheid, "Very Stable and Highly Regioselective Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) Catalysis: Continuous-Flow Fixed-Bed Hydroformylation of Propene," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, 2005, pp. 815–819.
- [133] J. Ilconich, C. Myers, H. Pennline, and D. Luebke, "Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 C," *Journal of Membrane Science*, vol. 298, 2007, pp. 41–47.
- [134] X. Han and D.W. Armstrong, "Ionic liquids in separations," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, 2007, pp. 1079–1086.
- [135] S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, and M. Goto, "CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane," *Journal of Membrane Science*, vol. 314, 2008, pp. 1–4.
- [136] C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, J. Ilconich, J.K. Dixon, E.J. Maginn, and J.F. Brennecke, "High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 322, 2008, pp. 28–31.
- [137] L. Neves, N. Nemestothy, V. Alves, P. Cserjési, K. Belafi-Bako, and I. Coelho, "Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes," *Desalination*, vol. 240, 2009, pp. 311–315.
- [138] F. Hernandez-Fernandez, A. De los Rios, F. Tomas-Alonso, J. Palacios, and Villora, "Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability," *Journal of Membrane Science*, vol. 341, 2009, pp. 172–177.

- [139] T.K. Carlisle, J.E. Bara, A.L. Lafrate, D.L. Gin, and R.D. Noble, "Main-chain imidazolium polymer membranes for CO₂ separations: an initial study of a new ionic liquid-inspired platform," *Journal of Membrane Science*, vol. 359, 2010, pp. 37–43.
- [140] Y.-I. Park, B.-S. Kim, Y.-H. Byun, S.-H. Lee, E.-W. Lee, and J.-M. Lee, "Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas," *Desalination*, vol. 236, 2009, pp. 342–348.
- [141] A. De los Rios, F. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, J. Palacios, D. Gómez, M. Rubio, and G. Villora, "A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids," *Journal of Membrane Science*, vol. 300, 2007, pp. 88–94.
- [142] Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, Z. Jiao, L. Li, Y.-T. Wu, and Z.-B. Zhang, "SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, 2007, pp. 5058–5061.
- [143] F. Krull, M. Hechinger, W. Kloeckner, M. Verhuelsdonk, F. Buchbender, H. Giese, and T. Melin, "Ionic liquid imbibition of ceramic nanofiltration membranes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 345, 2009, pp. 182–190.
- [144] O.C. Vangeli, G.E. Romanos, K.G. Beltsios, D. Fokas, C.P. Athanasekou, and N.K. Kanellopoulos, "Development and characterization of chemically stabilized ionic liquid membranes-Part I: Nanoporous ceramic supports," *Journal of Membrane Science*, vol. 365, 2010, pp. 366–377.
- [145] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, and D. Morgan, "Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 327, 2009, pp. 41–48.
- [146] M.T. Ho, G.W. Allinson, and D.E. Wiley, "Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, 2008, pp. 4883–4890.
- [147] D. Morgan, L. Ferguson, and P. Scovazzo, "Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: data and correlations obtained using a lag-time technique," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, 2005, pp. 4815–4823.
- [148] L. Ferguson and P. Scovazzo, "Solubility, diffusivity, and permeability of gases in phosphonium-based room temperature ionic liquids: data and correlations," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, 2007, pp. 1369–1374.

- [149] R. Condemarin and P. Scovazzo, "Gas permeabilities, solubilities, diffusivities, and diffusivity correlations for ammonium-based room temperature ionic liquids with comparison to imidazolium and phosphonium RTIL data," *Chemical Engineering Journal*, vol. 147, 2009, pp. 51–57.
- [150] Y. Hou and R.E. Baltus, "Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO₂ in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, 2007, pp. 8166–8175.
- [151] P. Scovazzo, "Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research," *Journal of Membrane Science*, vol. 343, 2009, pp. 199–211.
- [152] O. Tzialla, A. Labropoulos, A. Panou, M. Sanopoulou, E. Kouvelos, C. Athanasekou, K. Beltsios, V. Likodimos, P. Falaras, and G. Romanos, "Phase behavior and permeability of Alkyl-Methyl-Imidazolium Tricyanomethanide ionic liquids supported in nanoporous membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 135, 2014, pp. 22–34.
- [153] Y. Zhu and S. Granick, "Viscosity of interfacial water," *Physical Review Letters*, vol. 87, 2001, p. 096104.
- [154] R. Zangi and A.E. Mark, "Bilayer ice and alternate liquid phases of confined water," *The Journal of chemical physics*, vol. 119, 2003, pp. 1694–1700.
- [155] Y.L. Verma, M.P. Singh, and R.K. Singh, "Ionic liquid assisted synthesis of nanoporous TiO₂ and studies on confined ionic liquid," *Materials Letters*, vol. 86, 2012, pp. 73–76.
- [156] M.P. Singh, R.K. Singh, and S. Chandra, "Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, 2011, pp. 7505–7514.
- [157] M. Sha, G. Wu, H. Fang, G. Zhu, and Y. Liu, "Liquid-to-solid phase transition of a 1,3-dimethylimidazolium chloride ionic liquid monolayer confined between graphite walls," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, pp. 18584–18587.
- [158] M. Sha, G. Wu, Y. Liu, Z. Tang, and H. Fang, "Drastic phase transition in ionic liquid [Dmim][Cl] confined between graphite walls: new phase formation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, 2009, pp. 4618–4622.

- [159] Q. Dou, M. Sha, H. Fu, and G. Wu, "Melting transition of ionic liquid [bmim][PF6] crystal confined in nanopores: a molecular dynamics simulation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, 2011, pp. 18946–18951.
- [160] S. Chen, G. Wu, M. Sha, and S. Huang, "Transition of ionic liquid [bmim][PF6] from liquid to high-melting-point crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, 2007, pp. 2416–2417.
- [161] A. Ikeda, K. Sonoda, M. Ayabe, S. Tamaru, T. Nakashima, N. Kimizuka, and S. Shinkai, "Gelation of ionic liquids with a low molecular-weight gelator showing Tgel above 100 C," *Chemistry letters*, vol. 30, 2001, pp. 1154–1155.
- [162] K. Hanabusa, H. Fukui, M. Suzuki, and H. Shirai, "Specialist gelator for ionic liquids," *Langmuir*, vol. 21, 2005, pp. 10383–10390.
- [163] N. Kimizuka and T. Nakashima, "Spontaneous self-assembly of glycolipid bilayer membranes in sugar-philic ionic liquids and formation of ionogels," *Langmuir*, vol. 17, 2001, pp. 6759–6761.
- [164] K. Ueno, A. Inaba, M. Kondoh, and M. Watanabe, "Colloidal stability of bare and polymer-grafted silica nanoparticles in ionic liquids," *Langmuir*, vol. 24, 2008, pp. 5253–5259.
- [165] H. Usui, H. Matsui, N. Tanabe, and S. Yanagida, "Improved dye-sensitized solar cells using ionic nanocomposite gel electrolytes," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 164, 2004, pp. 97–101.
- [166] J.-D. Kim, T. Mori, T. Kudo, and I. Honma, "Ionogel electrolytes at medium temperatures by composite of ionic liquids with proton conducting cesium hydrogen sulfate," *Solid State Ionics*, vol. 179, 2008, pp. 1178–1181.
- [167] T. Ueki and M. Watanabe, "Macromolecules in ionic liquids: progress, challenges, and opportunities," *Macromolecules*, vol. 41, 2008, pp. 3739–3749.
- [168] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, and M. Gratzel, "Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, 2003, pp. 1166–1167.
- [169] S. Shimano, H. Zhou, and I. Honma, "Preparation of nanohybrid solid-state electrolytes with liquidlike mobilities by solidifying ionic liquids with silica particles," *Chemistry of Materials*, vol. 19, 2007, pp. 5216–5221.
- [170] W. Kubo, S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, and S. Yanagida, "Photocurrent-determining processes in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using ionic gel electrolytes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, 2003, pp. 4374–4381.

- [171] T. Fukushima and T. Aida, "Ionic liquids for soft functional materials with carbon nanotubes," *Chemistry-A European Journal*, vol. 13, 2007, pp. 5048–5058.
- [172] J. Lu, F. Yan, and J. Texter, "Advanced applications of ionic liquids in polymer science," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, 2009, pp. 431–448.
- [173] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, G.M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G.G. Wallace, and others, "Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices," *Science*, vol. 297, 2002, pp. 983–987.
- [174] T.L. Greaves and C.J. Drummond, "Protic ionic liquids: properties and applications," *Chemical reviews*, vol. 108, 2008, pp. 206–237.
- [175] M.B. Turner, S.K. Spear, J.D. Holbrey, D.T. Daly, and R.D. Rogers, "Ionic liquid-reconstituted cellulose composites as solid support matrices for biocatalyst immobilization," *Biomacromolecules*, vol. 6, 2005, pp. 2497–2502.
- [176] P. Vidinha, N.M. Lourenço, C. Pinheiro, A.R. Bras, T. Carvalho, T. Santos-Silva, A. Mukhopadhyay, M.J. Romao, J. Parola, M. Dionisio, and others, "Ion jelly: a tailor-made conducting material for smart electrochemical devices," *Chemical Communications*, 2008, pp. 5842–5844.
- [177] P.K. Singh, B. Bhattacharya, R. Nagarale, K.-W. Kim, and H.-W. Rhee, "Synthesis, characterization and application of biopolymer-ionic liquid composite membranes," *Synthetic metals*, vol. 160, 2010, pp. 139–142.
- [178] P. Izak, S. Hovorka, T. Bartovsky, L. Bartovska, and J. Crespo, "Swelling of polymeric membranes in room temperature ionic liquids," *Journal of Membrane Science*, vol. 296, 2007, pp. 131–138.
- [179] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, "New frontiers in materials science opened by ionic liquids," *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, pp. 1196–1221.
- [180] M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, and M. Watanabe, "Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, 2005, pp. 4976–4983.
- [181] M.A. Klingshirn, S.K. Spear, R. Subramanian, J.D. Holbrey, J.G. Huddleston, and R.D. Rogers, "Gelation of ionic liquids using a cross-linked poly (ethylene glycol) gel matrix," *Chemistry of materials*, vol. 16, 2004, pp. 3091–3097.
- [182] B. Rupp, M. Schmuck, A. Balducci, M. Winter, and W. Kern, "Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly (ethylene oxide) and ionic liquid," *European Polymer Journal*, vol. 44, 2008, pp. 2986–2990.

- [183] R. Donato, M. Migliorini, M. Benvegnú, M. Stracke, M. Gelesky, F. Pavan, C. Schrekker, E. Benvenuti, J. Dupont, and H. Schrekker, "Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 49, 2009, pp. 71–77.
- [184] H. Choi, Y.J. Kim, R.S. Varma, and D.D. Dionysiou, "Thermally Stable Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts Synthesized via Sol- Gel Methods Modified with Ionic Liquid and Surfactant Molecules," *Chemistry of Materials*, vol. 18, 2006, pp. 5377–5384.
- [185] Y. Zhou and M. Antonietti, "Synthesis of very small TiO₂ nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, 2003, pp. 14960–14961.
- [186] L.-L. Li, W.-M. Zhang, Q. Yuan, Z.-X. Li, C.-J. Fang, L.-D. Sun, L.-J. Wan, and C.-H. Yan, "Room temperature ionic liquids assisted green synthesis of nanocrystalline porous SnO₂ and their gas sensor behaviors," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, 2008, pp. 4165–4172.
- [187] E.R. Cooper, C.D. Andrews, P.S. Wheatley, P.B. Webb, P. Wormald, and R.E. Morris, "Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues," *Nature*, vol. 430, 2004, p. 1012.
- [188] M. Al Zoubi, H.K. Farag, and F. Endres, "Sol-gel synthesis of vanadium pentoxide nanoparticles in air-and water-stable ionic liquids," *Journal of Materials science*, vol. 44, 2009, p. 1363.
- [189] H.K. Farag, M. Al Zoubi, and F. Endres, "Sol-gel synthesis of alumina, titania and mixed alumina/titania in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulphonyl) amide," *Journal of materials science*, vol. 44, 2009, pp. 122–128.
- [190] A. Vioux, L. Viau, S. Volland, and J. Le Bideau, "Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, 2010, pp. 242–255.
- [191] M.-A. Neouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, and A. Vioux, "Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks," *Chemistry of Materials*, vol. 18, 2006, pp. 3931–3936.
- [192] S. Dai, Y. Ju, H. Gao, J. Lin, S. Pennycook, and C. Barnes, "Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents," *Chemical Communications*, 2000, pp. 243–244.

- [193] M.A. Klingshirn, S.K. Spear, J.D. Holbrey, and R.D. Rogers, "Ionic liquids as solvent and solvent additives for the synthesis of sol-gel materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, 2005, pp. 5174–5180.
- [194] D. Li, F. Shi, S. Guo, and Y. Deng, "One-pot synthesis of silica gel confined functional ionic liquids: effective catalysts for deoximation under mild conditions," *Tetrahedron letters*, vol. 45, 2004, pp. 265–268.
- [195] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, and Y. Deng, "Silica-Gel-Confined Ionic Liquids: A New Attempt for the Development of Supported Nanoliquid Catalysis," *Chemistry-A European Journal*, vol. 11, 2005, pp. 5279–5288.
- [196] M.-A. Neouze, J. Le Bideau, and A. Vioux, "Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes," *Progress in solid state chemistry*, vol. 33, 2005, pp. 217–222.
- [197] M.-A. Neouze, J. Le Bideau, F. Leroux, and A. Vioux, "A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes," *Chemical Communications*, 2005, pp. 1082–1084.
- [198] O. Tzialla, G. Kakosimos, C. Athanasekou, E. Galata, G. Romanos, G. Pilatos, L. Zubeir, M. Kroon, B. Iliev, T. Schubert, and K. Beltsios, "Porous carbons from ionic liquid precursors confined within nanoporous silicas," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 223, 2016, pp. 163–175.
- [199] IATE, "IATE," Feb. 2019.
- [200] T.X. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, "Αγγλο-Ελληνικό και Ελληνο-Αγγλικό Λεξικό Χημικών και Συγγενών με τη Χημεία Όρων," Oct. 2017.
- [201] IUPAC, "IUPAC Gold Book," Nov. 2017.
- [202] J. Yuan, A.G. Marquez, J. Reinacher, C. Giordano, J. Janek, and M. Antonietti, "Nitrogen-doped carbon fibers and membranes by carbonization of electrospun poly (ionic liquid)s," *Polymer Chemistry*, vol. 2, 2011, pp. 1654–1657.
- [203] Q. Zhao, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, and J. Yuan, "A novel polymeric precursor for micro/mesoporous nitrogen-doped carbons," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, 2013, pp. 5113–5120.
- [204] J. Balach, H. Wu, F. Polzer, H. Kirmse, Q. Zhao, Z. Wei, and J. Yuan, "Poly (ionic liquid)-derived nitrogen-doped hollow carbon spheres: synthesis and loading with Fe₂O₃ for high-performance lithium ion batteries," *RSC Advances*, vol. 3, 2013, pp. 7979–7986.
- [205] J.P. Paraknowitsch and A. Thomas, "Functional carbon materials from ionic liquid precursors," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, 2012, pp. 1132–1145.

- [206] X. Wang and S. Dai, "Ionic liquids as versatile precursors for functionalized porous carbon and carbon–oxide composite materials by confined carbonization," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, 2010, pp. 6664–6668.
- [207] W. Yang, T.-P. Fellingner, and M. Antonietti, "Efficient metal-free oxygen reduction in alkaline medium on high-surface-area mesoporous nitrogen-doped carbons made from ionic liquids and nucleobases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, 2010, pp. 206–209.
- [208] J.S. Lee, R.T. Mayes, H. Luo, and S. Dai, "Ionothermal carbonization of sugars in a protic ionic liquid under ambient conditions," *Carbon*, vol. 48, 2010, pp. 3364–3368.
- [209] Z.-L. Xie, R.J. White, J. Weber, A. Taubert, and M.M. Titirici, "Hierarchical porous carbonaceous materials via ionothermal carbonization of carbohydrates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, 2011, pp. 7434–7442.
- [210] Z.-L. Xie and D.S. Su, "Ionic liquid based approaches to carbon materials synthesis," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, 2015, pp. 1137–1147.
- [211] J. Yuan, C. Giordano, and M. Antonietti, "Ionic liquid monomers and polymers as precursors of highly conductive, mesoporous, graphitic carbon nanostructures," *Chemistry of Materials*, vol. 22, 2010, pp. 5003–5012.
- [212] J.S. Lee, H. Luo, G.A. Baker, and S. Dai, "Cation cross-linked ionic liquids as anion-exchange materials," *Chemistry of Materials*, vol. 21, 2009, pp. 4756–4758.
- [213] X. Zhu, P.C. Hillesheim, S.M. Mahurin, C. Wang, C. Tian, S. Brown, H. Luo, G.M. Veith, K.S. Han, E.W. Hagaman, and others, "Efficient CO₂ Capture by Porous, Nitrogen-Doped Carbonaceous Adsorbents Derived from Task-Specific Ionic Liquids," *ChemSusChem*, vol. 5, 2012, pp. 1912–1917.
- [214] T.-P. Fellingner, D.S. Su, M. Engenhorst, D. Gautam, R. Schlogl, and M. Antonietti, "Thermolytic synthesis of graphitic boron carbon nitride from an ionic liquid precursor: mechanism, structure analysis and electronic properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, 2012, pp. 23996–24005.
- [215] Iolitech, "Ionic liquids for carbon dioxide capture," Feb. 2019.
- [216] V.V. Chaban, "The tricyanomethanide anion favors low viscosity of the pure ionic liquid and its aqueous mixtures," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, 2015, pp. 31839–31849.
- [217] J. Dupont and P.A. Suarez, "Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, 2006, pp. 2441–2452.

- [218] A. Labropoulos, G.E. Romanos, E. Kouvelos, P. Falaras, V. Likodimos, M. Francisco, M. Kroon, B. Iliev, G. Adamova, and T.J. Schubert, “Alkyl-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids under extreme confinement onto nanoporous ceramic membranes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, 2013, pp. 10114–10127.
- [219] P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, John Wiley & Sons, 2008.
- [220] N. Bengourna, F. Despetis, L. Bonnet, P. Solignac, H. Satha, N. Olivi-Tran, and others, “Textural, structural and electrical characterizations of EMIMAc silica ionogels and their corresponding aerogels,” *Applied Physics Research*, vol. 6, 2014, p. 16.
- [221] Y. Shao, J. Sui, G. Yin, and Y. Gao, “Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 79, 2008, pp. 89–99.
- [222] M.E. Nordberg, “Properties of some Vycor-brand glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 27, 1944, pp. 299–305.
- [223] I.D. Chapman and T.H. Elmer, “Porous high silica glass,” 1969.
- [224] S. Udayakumar, H.-L. Shim, V. Raman, and D.-W. Park, “The complete optimization of ionic liquid-functionalized porous amorphous silica under one-pot synthesis conditions,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 129, 2010, pp. 149–155.
- [225] A. Karout and A.C. Pierre, “Silica gelation catalysis by ionic liquids,” *Catalysis Communications*, vol. 10, 2009, pp. 359–361.
- [226] L. Viau, M.-A. Néouze, C. Biolley, S. Volland, D. Brevet, P. Gaveau, P. Dieudonné, A. Galarneau, and A. Vioux, “Ionic liquid mediated sol-gel synthesis in the presence of water or formic acid: which synthesis for which material?,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, 2012, pp. 3128–3134.
- [227] T. Woignier, J. Phalippou, J. Quinson, M. Pauthe, and F. Laveissiere, “Physicochemical transformation of silica gels during hypercritical drying,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 145, 1992, pp. 25–32.
- [228] J.M. Crosthwaite, S.N. Aki, E.J. Maginn, and J.F. Brennecke, “Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, 2004, pp. 5113–5119.
- [229] G.Y. Gor, M. Thommes, K.A. Cychosz, and A.V. Neimark, “Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption,” *Carbon*, vol. 50, 2012, pp. 1583–1590.

- [230] Δ.Π.Σ. Ι. Α. Μουμτζής, *Ηλεκτροχημεία, Ζήτη*, 1997.
- [231] A. Martinelli and L. Nordstierna, “An investigation of the sol–gel process in ionic liquid–silica gels by time resolved Raman and ^1H NMR spectroscopy,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, 2012, pp. 13216–13223.
- [232] J. Björnström, A. Martinelli, J. Johnson, A. Matic, and I. Panas, “Signatures of a drying $\text{SiO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O}) \times$ gel from Raman spectroscopy and quantum chemistry,” *Chemical physics letters*, vol. 380, 2003, pp. 165–172.
- [233] J.A. Ruud, M.J. Bowman, K.V. Sarathy, M. Manoharan, A.Y.-C. Ku, V. Ramaswamy, and P.R.L. Malenfant, “Gas separator apparatus,” 2011.
- [234] Z. Ziobrowski and A. Rotkegel, “The influence of water content in imidazolium based ILs on carbon dioxide removal efficiency,” *Separation and Purification Technology*, vol. 179, 2017, pp. 412–419.
- [235] S. Bi, T.M. Koller, M.H. Rausch, P. Wasserscheid, and A.P. Fröba, “Dynamic viscosity of tetracyanoborate-and tricyanomethanide-based ionic liquids by dynamic light scattering,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, 2015, pp. 3071–3081.
- [236] D.S. Karousos, A.I. Labropoulos, A. Sapalidis, N.K. Kanellopoulos, B. Iliev, T.J. Schubert, and G.E. Romanos, “Nanoporous ceramic supported ionic liquid membranes for CO_2 and SO_2 removal from flue gas,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, 2017, pp. 777–790.
- [237] C. Pinilla, M.G. Del Pópolo, R.M. Lynden-Bell, and J. Kohanoff, “Structure and dynamics of a confined ionic liquid. Topics of relevance to dye-sensitized solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, 2005, pp. 17922–17927.
- [238] A.K. Burrell, R.E. Del Sesto, S.N. Baker, T.M. McCleskey, and G.A. Baker, “The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids,” *Green Chemistry*, vol. 9, 2007, pp. 449–454.
- [239] S.D. Chambreau, A.C. Schenk, A.J. Sheppard, G.R. Yandek, G.L. Vaghjiani, J. Maciejewski, C.J. Koh, A. Golan, and S.R. Leone, “Thermal decomposition mechanisms of alkylimidazolium ionic liquids with cyano-functionalized anions,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, 2014, pp. 11119–11132.
- [240] C. Wang, X. Luo, X. Zhu, G. Cui, D. Jiang, D. Deng, H. Li, and S. Dai, “The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids,” *RSC Advances*, vol. 3, 2013, pp. 15518–15527.

- [241] B.E. Gurkan, J.C. de la Fuente, E.M. Mindrup, L.E. Ficke, B.F. Goodrich, E.A. Price, W.F. Schneider, and J.F. Brennecke, "Equimolar CO₂ absorption by anion-functionalized ionic liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, 2010, pp. 2116–2117.
- [242] S. Ren, Y. Hou, W. Wu, S. Tian, and W. Liu, "CO₂ capture from flue gas at high temperatures by new ionic liquids with high capacity," *Rsc Advances*, vol. 2, 2012, pp. 2504–2507.
- [243] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, P. Kharecha, A. Lacis, R. Miller, L. Nazarenko, K. Lo, G. Schmidt, G. Russell, and others, "Dangerous human-made interference with climate: a GISS modelE study," *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 7, 2007, pp. 2287–2312.
- [244] V. Gaur, A. Sharma, and N. Verma, "Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 45, 2006, pp. 1–13.
- [245] M.T. Clough, K. Geyer, P.A. Hunt, J. Mertes, and T. Welton, "Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, 2013, pp. 20480–20495.
- [246] Z. Du, Z. Li, S. Guo, J. Zhang, L. Zhu, and Y. Deng, "Investigation of physicochemical properties of lactam-based brønsted acidic ionic liquids," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, 2005, pp. 19542–19546.
- [247] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'nenko, R.V. Ralys, A.V. Yermalayeu, and C. Schick, "Does alkyl chain length really matter? Structure–property relationships in thermochemistry of ionic liquids," *Thermochimica acta*, vol. 562, 2013, pp. 84–95.
- [248] M.S. Goldstein, J.D. Carruthers, B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, and K.K. Unger, *Characterization of Porous Solids IV*, Royal Society of Chemistry, 1997.
- [249] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, and S. Dai, "Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids," *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, pp. 1004–1007.
- [250] H. Giesche, K. Unger, U. Müller, and U. Esser, "Hysteresis in nitrogen sorption and mercury porosimetry on mesoporous model adsorbents made of aggregated monodisperse silica spheres," *Colloids and Surfaces*, vol. 37, 1989, pp. 93–113.
- [251] J.P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, and M. Antonietti, "Ionic Liquids as Precursors for Nitrogen-Doped Graphitic Carbon," *Advanced Materials*, vol. 22, 2010, pp. 87–92.

- [252] O.C. Vangeli, G.E. Romanos, K.G. Beltsios, D. Fokas, E.P. Kouvelos, K.L. Stefanopoulos, and N. Kanellopoulos, "Grafting of Imidazolium Based Ionic Liquid on the Pore Surface of Nanoporous Materials-Study of Physicochemical and Thermodynamic Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, 2010, pp. 6480–6491.
- [253] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, 2015, pp. 1051–1069.
- [254] G. Tuci, C. Zafferoni, A. Rossin, A. Milella, L. Luconi, M. Innocenti, L. Truong Phuoc, C. Duong-Viet, C. Pham-Huu, and G. Giambastiani, "Chemically functionalized carbon nanotubes with pyridine groups as easily tunable N-decorated nanomaterials for the oxygen reduction reaction in alkaline medium," *Chemistry of Materials*, vol. 26, 2014, pp. 3460–3470.
- [255] T.R.S. of Chemistry, "Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances," 2016.
- [256] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J. Ozaki, "Carbon alloy catalysts: active sites for oxygen reduction reaction," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, 2008, pp. 14706–14709.
- [257] P. Carrott, J. Nabais, M.R. Carrott, and J. Pajares, "Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres," *Carbon*, vol. 39, 2001, pp. 1543–1555.
- [258] C.P. Moura, C.B. Vidal, A.L. Barros, L.S. Costa, L.C. Vasconcellos, F.S. Dias, and R.F. Nascimento, "Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica," *Journal of colloid and interface science*, vol. 363, 2011, pp. 626–634.
- [259] C.-J.G. Jon and H. Tai, "Application of granulated activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat BTX," *Chemosphere*, vol. 37, 1998, pp. 685–698.
- [260] J.-H. Yun, D.-K. Choi, and S.-H. Kim, "Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed," *AIChE journal*, vol. 45, 1999, pp. 751–760.
- [261] D.O. of Energy Efficiency and R.E. (EERE), *Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry*, DOE's Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), 2000.
- [262] M.H. Sahraei, F. Farhadi, and R.B. Boozarjomehry, "Analysis and interaction of exergy, environmental and economic in multi-objective optimization of BTX process based on evolutionary algorithm," *Energy*, vol. 59, 2013, pp. 147–156.

- [263] N. Thinking, *Benzene/Toluene. Introduction to a ChemSystems report*, Nexant Thinking, 2009.
- [264] V. Jimenez, A. Ramirez-Lucas, J.A. Diaz, P. Sanchez, and A. Romero, "CO₂ capture in different carbon materials," *Environmental science & technology*, vol. 46, 2012, pp. 7407–7414.
- [265] F. Adib, A. Bagreev, and T.J. Bandosz, "Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons," *Langmuir*, vol. 16, 2000, pp. 1980–1986.
- [266] B. Pan and B. Xing, "Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes," *Environmental science & technology*, vol. 42, 2008, pp. 9005–9013.
- [267] T. Ncube, K.S. Kumar Reddy, A. Al Shoaibi, and C. Srinivasakannan, "Benzene, toluene, m-xylene adsorption on silica-based adsorbents," *Energy & Fuels*, vol. 31, 2017, pp. 1882–1888.
- [268] C.-M. Wang, K.-S. Chang, T.-W. Chung, and H. Wu, "Adsorption equilibria of aromatic compounds on activated carbon, silica gel, and 13X zeolite," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 49, 2004, pp. 527–531.
- [269] V. Presser, J. McDonough, S.-H. Yeon, and Y. Gogotsi, "Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 2011, pp. 3059–3066.
- [270] Y. Zhao, X. Liu, K.X. Yao, L. Zhao, and Y. Han, "Superior capture of CO₂ achieved by introducing extra-framework cations into N-doped microporous carbon," *Chemistry of Materials*, vol. 24, 2012, pp. 4725–4734.
- [271] W. Xing, C. Liu, Z. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Zhuo, Z. Yan, H. Gao, G. Wang, and S.Z. Qiao, "Superior CO₂ uptake of N-doped activated carbon through hydrogen-bonding interaction," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, 2012, pp. 7323–7327.
- [272] M. Nandi, K. Okada, A. Dutta, A. Bhaumik, J. Maruyama, D. Derks, and H. Uyama, "Unprecedented CO₂ uptake over highly porous N-doped activated carbon monoliths prepared by physical activation," *Chemical Communications*, vol. 48, 2012, pp. 10283–10285.
- [273] M. Zhong, S. Natesakhawat, J.P. Baltrus, D. Luebke, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, and T. Kowalewski, "Copolymer-templated nitrogen-enriched porous nanocarbons for CO₂ capture," *Chemical Communications*, vol. 48, 2012, pp. 11516–11518.

- [274] C. Lin, D. Flowers, and P. Liu, "Characterization of ceramic membranes II. Modified commercial membranes with pore size under 40 Å," *Journal of membrane science*, vol. 92, 1994, pp. 45–58.
- [275] G. Onyestyák, J. Valyon, G. Pál-Borbély, and L. Rees, "The skeletal isomerization of n-butene over ferrierite catalysts," *Applied surface science*, vol. 196, 2002, pp. 401–407.
- [276] N. Mehio, S. Dai, and D. Jiang, "Quantum mechanical basis for kinetic diameters of small gaseous molecules," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, 2014, pp. 1150–1154.
- [277] M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Organic–inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, 2011, pp. 944–953.
- [278] S.E. Kentish, C.A. Scholes, and G.W. Stevens, "Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications," *Recent Patents on Chemical Engineering*, vol. 1, 2008, pp. 52–66.
- [279] A.M. De Yuso, M. Izquierdo, B. Rubio, and P. Carrott, "Adsorption of toluene and toluene–water vapor mixture on almond shell based activated carbons," *Adsorption*, vol. 19, 2013, pp. 1137–1148.
- [280] J. Alcañiz-Monge, A. Linares-Solano, and B. Rand, "Water adsorption on activated carbons: study of water adsorption in micro-and mesopores," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, 2001, pp. 7998–8006.
- [281] M. Dubinin and V. Serpinsky, "Isotherm equation for water vapor adsorption by microporous carbonaceous adsorbents," *Carbon*, vol. 19, 1981, pp. 402–403.
- [282] L. Gevantman, "Solubility of selected gases in water," *Nitric oxide (NO)*, vol. 308, 2000, pp. 10–4.
- [283] K. Beltsios, G. Charalambopoulou, G. Romanos, and N. Kanellopoulos, "A Vycor® Membrane with Reduced Size Surface Pores I. Preparation and Characterization," *Journal of Porous Materials*, vol. 6, 1999, pp. 25–31.
- [284] M. Kainourgiakis, A. Stubos, N. Konstantinou, N. Kanellopoulos, and V. Milisic, "A network model for the permeability of condensable vapours through mesoporous media," *Journal of membrane science*, vol. 114, 1996, pp. 215–225.
- [285] S.M. Mahurin, J.S. Lee, X. Wang, and S. Dai, "Ammonia-activated mesoporous carbon membranes for gas separations," *Journal of membrane science*, vol. 368, 2011, pp. 41–47.

- [286] A.F. Ismail and L. David, "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 193, 2001, pp. 1–18.
- [287] R. Martinez-Palou and J. Aburto, "Ionic liquids as surfactants—applications as demulsifiers of petroleum emulsions," *Ionic liquids-current state of the art*, Intech, 2015.
- [288] L.H. Hussin, M.H. Yaakob, N. Osman, and N.A. Mazlan, "Effect of surfactants on the thermal decomposition of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramics powder," *Int. J. Lat. Res. Sci. Technol.*, vol. 6, 2013, pp. 49–52.