



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



“ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΓΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥΣ ΑΕΡΙΩΝ ”

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΓΑΛΑΤΑ ΕΥΔΟΚΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΠΕΛΤΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «ανάπτυξης και μελέτης υλικών για περιβαλλοντικούς διαχωρισμούς» του ινστιτούτου νανοτεχνολογίας και νανουλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος.

Θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και με την ομάδα του στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για την επιστημονική του καθοδήγηση, όπως επίσης και για την αμέριστη συμπαράστασή του και βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ρωμανό Γιώργο, Ερευνητή Α' βαθμίδας του ινστιτούτου νανοτεχνολογίας και νανουλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για την πολύτιμη επιστημονική του καθοδήγηση, την βοήθειά του και την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του.

Ευχαριστώ τον κ. Χατζηγεωργίου Ευάγγελο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς μου επιτροπής.

Ευχαριστώ την Αθανασέκου Χρύσα, μέλος ΕΥΔΑΧτου Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για την συνεργασία μας και την βοήθεια της.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου και όλα τα παιδιά του εργαστηρίου «ανάπτυξης και μελέτης υλικών για περιβαλλοντικούς διαχωρισμούς» του ινστιτούτου νανοτεχνολογίας και νανουλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος, για την βοήθειά τους, την ψυχολογική υποστήριξη και το ευχάριστο εργασιακό περιβάλλον που μου προσέφεραν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου, την αδερφή μου Γαλατά Παναγιώτα και τους γονείς μου που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα όλα αυτά τα χρόνια, για την ψυχολογική τους υποστήριξη, αλλά και για τις θυσίες και τους αγώνες που έκαναν με σκοπό την διεκπεραίωση των σπουδών μου και του μεταπτυχιακού μου.

Πίνακας περιεχομένων	
Περίληψη	5
Abstract	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στις μεμβράνες	9
1.1 Ορισμός και κατηγορίες μεμβρανών	9
1.2 Διεργασίες διαχωρισμού μέσω μεμβρανών	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Νανοδομές άνθρακα	15
2.1 Γενικά για τον άνθρακα	15
2.2 Γραφένιο	17
2.2.1 Η δομή του γραφενίου	18
2.2.2 Οι ιδιότητες του γραφενίου	19
2.3 Οξειδίο του γραφενίου (GO)	22
2.3.1 Η Δομή του οξειδίου του γραφενίου	22
2.3.2 Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου	24
2.3.4 Τρόποι παρασκευής οξειδίου του γραφενίου	26
2.4 TorGO (Reduced Graphene Oxide)	27
2.4.1 Κριτήρια χαρακτηρισμού του RGO	28
2.4.2 Μέθοδοι παραγωγής RGO	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Γενικές αρχές διαχωρισμού αερίων με την χρήση μεμβρανών	34
3.1 Βασικά χαρακτηριστικά μεμβρανών	34
3.2 Μηχανισμοί μεταφοράς με διάχυση–νόμοι διάχυσης του Fick	35
3.2.1 Πειράματα διέλευσης	37
3.2.2 Σταθερή κατάσταση	38
3.2.3 Μεταβατική κατάσταση	40
3.3 Μηχανισμοί μεταφοράς αερίων σε πορώδεις κεραμικές μεμβράνες	41
3.3.1 Ιξώδης ροή	42
3.3.2 Διάχυση τύπου Knudsen	42
3.3.3 Επιφανειακή διάχυση	44

<u>3.3.4 Πολυστρωματική διάχυση και τριχοειδής συμπύκνωση</u>	45
<u>3.3.5 Μικροπορώδης διάχυση</u>	46
<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	49
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Οργανολογία</u>	49
<u>4.1 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)</u>	49
<u>4.2 Φασματοσκοπία θερμοκρασιακά προγραμματισμένης εκρόφησης</u>	51
<u>4.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)</u>	52
<u>4.3.1 Πλεονεκτήματα FTIR</u>	55
<u>4.4 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ</u>	56
<u>(Small-angle X-ray scattering SAXS)</u>	56
<u>4.5 Φασματοσκοπία Raman</u>	58
<u>4.6 Ποροσιμετρία Υγρού Αζώτου</u>	60
<u>4.7 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)</u> ...	63
<u>4.8 Περίθλαση ακτίνων Χ</u>	64
<u>4.9 Συσκευή υψηλών πιέσεων για τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης</u>	
<u>διαπερατότητας</u>	66
<u>4.9.1 Ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης</u>	70
<u>4.9.2 Διαφορικά πειράματα μέτρησης διαπερατότητας</u>	72
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: πειραματική διαδικασία</u>	73
<u>5.1 Προετοιμασία μεμβρανών</u>	73
<u>5.2 Δομή και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός</u>	75
<u>5.3 Μετρήσεις διαπερατότητας</u>	80
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Αποτελέσματα και συζήτηση</u>	82
<u>6.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός</u>	82
<u>6.2 Δομικός χαρακτηρισμός</u>	92
<u>6.3 Διαπερατότητα αερίων</u>	100
<u>6.4 Διαπερατότητα υδρατμών</u>	107
<u>6.5 Συμπεράσματα</u>	111
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	112

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αναφέρονται για πρώτη φορά οι ιδιότητες διαπεράσεως αερίου σε μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου (συμβολίζονται GO) σε σχέση με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους και της επιφανειακής χημείας των πρόδρομων γραφιτικών φύλλων. Μεταβάλλοντας την ταχύτητα διήθησης του αρχικού εναιωρήματος GO, καθώς και την συγκέντρωση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του χρησιμοποιούμενου GO, επιτεύχθηκε ο έλεγχος του μεγέθους πόρων των ανεπτυγμένων μεμβρανών GO. Η διήθηση οδήγησε στην εναπόθεση συναθροίσεων φύλλων GO, με τις συναθροίσεις να αποτελούνται από 4-5 φύλλα GO, επί της άνω επιφανείας φίλτρου μικτού εστέρα κυτταρίνης (MCE) με πόρους των 0,45 μm . Οι GO μεμβράνες ήταν εύκολο να διαχωριστούν από το υπόστρωμα MCE και ήταν αρκετά ισχυρές για να ενσωματωθούν σε διατάξεις μεμβράνης ώστε να μελετηθεί η διαπερατότητα και εκλεκτικότητα διαφόρων αερίων. Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) έδειξε ότι το d-απόσταση μεταξύ των φύλλων GO σε κάθε συναθροίση ήταν πολύ μικρή για να είναι προσβάσιμη από τα μόρια του αερίου, όπως επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση προσρόφησης N_2 (77K) και τα πειράματα διαπερατότητας / διαχωρισμού. Κατά συνέπεια, τα μόρια του αερίου διεισδύουν μόνο μέσω του κενού χώρου μεταξύ των συναθροίσεων GO, ή τις ασυνέχειες των φύλλων GO κατά τη διάσταση x, y καθώς αυτά εναποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος, και όχι μέσω του χώρου μεταξύ των των φύλλων. Τα κενά αυτά (πόροι) σχηματίζουν μια συνεχή διαδρομή μέσω της οποίας τα διάφορα αέρια, αναλόγως του μεγέθους τους, μπορούν να περάσουν από την μία επιφάνεια της μεμβράνης στην άλλη. Το πάχος των παραγόμενων μεμβρανών GO ήταν της τάξεως των 7-20 μm . Κατά την παρασκευή των μεμβρανών, ταχεία διήθηση του εναιωρήματος GO οδήγησε σε τυχαία διάταξη των συναθροίσεων GO και, ως συνέπεια, σε υψηλότερο πορώδες. Στην περίπτωση αυτή, οι προσβάσιμοι πόροι αντιστοιχούν αυστηρά στα διάκενα μεταξύ των πακτωμένων συναθροίσεων GO, με κάθε μία από αυτές να έχει διαστάσεις της τάξεως του ca. 1-2 μm (βασικό επίπεδο (x,y)) και πάχος (z) 3,5-4 nm (δηλαδή, μερικά GO στρώματα), Στην περίπτωση αυτή το μέγεθος των διάκενων (πόρων) διαβαθμίζεται αντιστρόφως ανάλογα του ρυθμού

διήθησης. Από την άλλη πλευρά, πολύ αργή διήθηση οδήγησε σε πιο οργανωμένη δομή εναπόθεσης, με τα επιμέρους φύλλα GO τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο και τα διάκενα να αντιστοιχούν σε ασυνέχειες στην εναπόθεση των φύλλων GO κατά μήκος του βασικού επιπέδου του υποστρώματος (x,y). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν μικρότερα διάκενα (< 3 nm) που αποτελούν την πορώδη δομή μέσω της οποίας διέρχονται τα αέριο κάθετα στο βασικό επίπεδο την μεμβράνης. Οι μεμβράνες GO που αναπτύχθηκαν με αργή διήθηση του εναιωρήματος παρουσίασαν καλή απόδοση διαχωρισμού για αρκετά ζεύγη αερίων, με εκλεκτικότητες που (π.χ., 7,0, 8,0, 5,6, 8,0, 10,5 και 13,0 αντίστοιχα για H₂ / N₂, H₂ / CO, H₂ / CH₄, H₂ / C₂H₆, H₂ / C₄H₁₀ και H₂ / SF₆) που είναι διπλάσιες αυτών που προβλέπονται για διάχυση τύπου Knudsen (3.7, 3.7, 2.8, 3.9, 5.4 και 8.5, αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα αυτά επιτευχθηκαν για θερμοκρασία 25 °C και διαφορά πίεσης στα άκρα της μεμβράνης της τάξεως των 30 mbar. Οι μεμβράνες που αναπτύχθηκαν μέσω αργής διήθησης, ήταν σχεδόν αδιαπέραστες σε ατμό μέτα-ξυλενίου πράγμα που αποτελεί ένδειξη για την ύπαρξη μικροπόρων με μέγεθος στην περιοχή των 6-7 Å. Επιπλέον, οι περισσότερες υδρόφοβες μεμβράνες (παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας GO με μικρότερη ποσότητα ομάδων επιφανειακού οξυγόνου) εμφάνισαν πολύ μεγάλες τιμές διαπερατότητας σε ατμούς H₂O (2 τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σύγκριση με το H₂), ένα χαρακτηριστικό που τις καθιστά πολύ υποσχόμενα υλικά για εφαρμογή σε διεργασίες απόσταξης μέσω μεμβράνης.

Abstract

The gas permeance properties of self-standing graphene oxide (denoted hereafter as GO) membranes, in relation to their pore structure characteristics and their surface chemistry, are reported for the first time. By varying the filtration rate of the starting GO suspension as well as the amount of the surface functional groups of the employed GO, it was possible to fine tune the pore size of the developed GO membranes. The involved filtration approach led to the arrangement of the two dimensional GO stacks/layers on the top surface of mixed cellulose ester (MCE) filters with pores of 0.45 μm . The as-produced GO films were easily detached from the MCE substrate and were robust enough for incorporation in various membrane modules and performance of gas permeability studies. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the d-distance between succeeding GO layers was very small to be accessible by gas molecules, as confirmed by N_2 adsorption analysis and permeation/separation experiments. Consequently, gas molecules permeated solely through the void space between GO stacks, or discontinuities of GO layers, rather than through the inter-layer space between the GO sheets, these as-shaped voids (pores) forming a continuous flow path for gas transport through the developed 7-20 μm thick GO membranes. Importantly, a fast filtration of the GO suspension led to a haphazard arrangement of GO stacks and, as consequence, to a higher porosity. In this case, the accessible pores strictly correspond to the empty space between aggregated GO stacks, each one having large dimensions of ca. 1-2 μm (basal plane) and a thickness of 3.5-4 nm (i.e., a few GO layers), and the pore size varied inversely with the filtration rate. On the other hand, a very slow filtration resulted in more ordered structures, with the individual GO layers arranged one on top of the other, the voids corresponding to discontinuities in the stacking of the GO layers along the basal plane, which create shorter (< 3 nm) path lengths vertically to the basal plane. These

slow filtration derived membranes exhibited a good separation performance for several gas pairs, with probed selectivities (e.g., 7.0, 8.0, 5.6, 8.0, 10.5 and 13.0 respectively for H₂/N₂, H₂/CO, H₂/CH₄, H₂/C₂H₆, H₂/C₄H₁₀ and H₂/SF₆) exceeding nearly twice those corresponding to Knudsen type of diffusion (3.7, 3.7, 2.8, 3.9, 5.4 and 8.5, respectively) at 25 °C and 30 mbar of transmembrane pressure difference. These membranes developed via slow filtration were almost impermeable to m-xylene vapor which is indicative for the dominance of micropores with size in the range of 6-7 Å. In addition, the more hydrophobic membranes (prepared using GO with lower amount of oxygen surface groups) exhibited very high H₂O vapor permeances (2 orders of magnitude higher when compared to H₂), a characteristic that makes them excellent candidates for application in membrane distillation processes.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στις μεμβράνες

1.1 Ορισμός και κατηγορίες μεμβρανών

Αν και είναι δύσκολο να δώσουμε έναν ακριβή ορισμό για τις μεμβράνες διαχωρισμού, ένας γενικός ορισμός θα μπορούσε να είναι: μεμβράνη διαχωρισμού είναι ένα επιλεκτικό εμπόδιο (ή εκλεκτικός φραγμός) μεταξύ των δύο φάσεων. [1] Η λέξη μεμβράνη προέρχεται από τη λατινική λέξη *membrana* που σημαίνει υμένας / υμένιο. Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό πρόκειται για <<μια δομή, με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων, λαμβάνει χώρα μεταφορά μάζας>>.

Οι μεμβράνες, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένες, διακρίνονται σε **ανόργανες** και **πολυμερικές**. Περαιτέρω οι ανόργανες μεμβράνες διακρίνονται σε κεραμικές (αργιλίας, πυριτίας, τιτανίας, ζirkονίας κ.α.), ζεολιθικές, υάλου (πορώδεις υάλου, Vycor), ανθρακούχες και μεταλλικές (παλλαδίου, αργύρου, κραμάτων).

Οι ανόργανες μεμβράνες ή, τουλάχιστον τα πολύ λεπτά διαχωριστικά υμένια που καθορίζουν την απόδοσή τους, είναι **πορώδη**, δηλαδή η εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων (από λίγα Å έως μερικά μm) που επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σε συστατικά οργανικής ή ανόργανης προέλευσης με μέγεθος κάτω από ορισμένες διαστάσεις (μικρομόρια, μεγαλομόρια, κolloειδή σωμάτια, ανάλογα με το μέγεθος πόρων της κάθε μεμβράνης). Επίσης, οι διαστάσεις, το σχήμα, η ευκαμψία ή δυσκαμψία και η μάζα των μορίων που μπορούν να διέλθουν μέσα από τους πόρους επηρεάζουν και την ταχύτητα διέλευσής τους, κάτι που εκφράζεται ποσοτικά ως μεγαλύτερος ή μικρότερος συντελεστής διάχυσης του αντίστοιχου συστατικού μέσω της μεμβράνης. Οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στο διαχωρισμό αερίων μιγμάτων, και μάλιστα για συστατικά μικρού μοριακού βάρους, γιατί εκεί έχουμε μεγαλύτερους ρυθμούς διάχυσης αλλά και μεγαλύτερες διαφορές ως προς τη διαχυτότητα, πράγμα που καθιστά τη διεργασία πιο αποδοτική. [2]

Οι κεραμικές μεμβράνες πλεονεκτούν ως προς τη θερμική αντοχή και χημική σταθερότητα αλλά μειονεκτούν ως προς το κόστος και τη μηχανική αντοχή.

Οι πολυμερικές μεμβράνες γενικώς πλεονεκτούν εκεί όπου μειονεκτούν οι ανόργανες (και το αντίστροφο). Είναι κατάλληλες για διαχωρισμούς που λαμβάνουν χώρα σε πιο ήπιες συνθήκες, ιδίως όσον αφορά τη θερμοκρασία που δε μπορεί να ανεβεί σε πολύ υψηλά επίπεδα χωρίς να αλλοιωθεί έως αποσυντεθεί το πολυμερικό υλικό.

Όσον αφορά την πορώδη δομή τους, οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν στις επόμενες τρεις γενικές κατηγορίες:

- συμμετρικές
- ασύμμετρες και
- σύνθετες μεμβράνες.

Όταν μία μεμβράνη εμφανίζει ομογενή δομή και σύσταση κατά μήκος της καλείται συμμετρική ή ισότροπη μεμβράνη. Εφόσον η ροή ενός διαλύτη είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το πάχος του υμενίου, οι συμμετρικές μεμβράνες πρέπει να είναι πολύ λεπτές. Εντούτοις, ένα πολύ λεπτό στρώμα διαχωρισμού εμφανίζει περιορισμένη μηχανική αντοχή. Μία πρακτική λύση είναι η ανάπτυξη των ασύμμετρων ή των σύνθετων μεμβρανών, όπου ο διαχωρισμός των συστατικών ρεύματος τροφοδοσίας επιτυγχάνεται στο λεπτό μικροπορώδες ή μεσοπορώδες στρώμα, το οποίο εμφανίζει και τη μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή ή αλλιώς τη μεγαλύτερη πτώση πίεσης. Το μεγάλο πάχους υπόστρωμα είναι μηχανικά ανθεκτικό και λόγω του ότι είναι μακροπορώδες δεν συνεισφέρει σημαντικά στην ολική αντίσταση στη ροή.

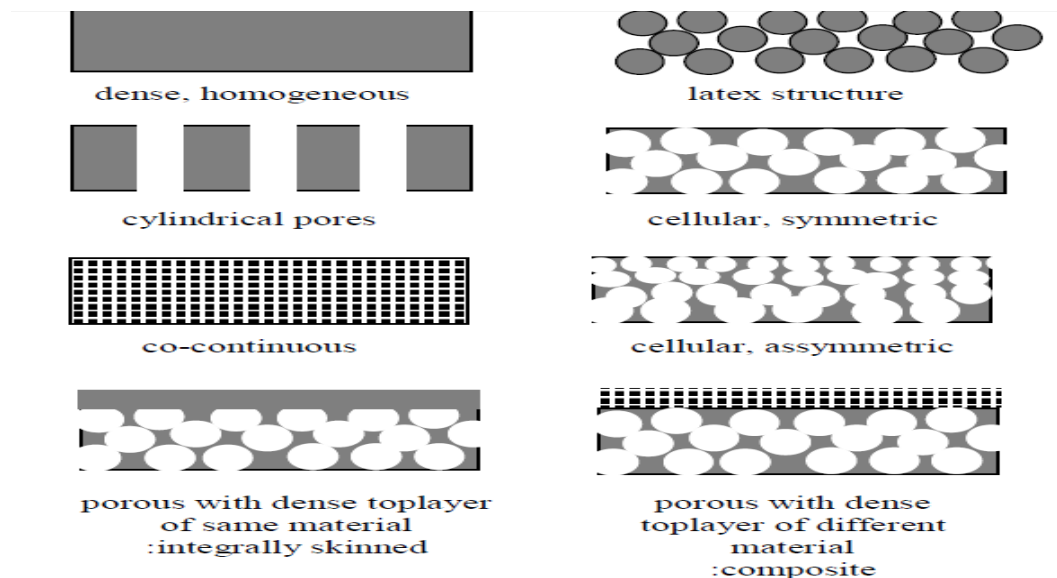
Οι μεμβράνες που εμφανίζουν στην διεύθυνση του πάχους βαθμιαία μεταβολή του τοπικού μέσου μεγέθους των πόρων της και συνήθως έχουν σχηματιστεί κατά ίδιο στάδιο παρασκευής και είναι της ίδιας σύστασης, καλούνται ασύμμετρες. Από την άλλη πλευρά, οι μεμβράνες που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διακριτά διαφορετικά στρώματα, τα οποία έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικά στάδια, καλούνται σύνθετες αν και είναι επίσης δυνατόν να αποκληθούν ασύμμετρες μεμβράνες. Το υμένιο διαχωρισμού (toplayer ή separationlayer) στηρίζεται σε ένα υπόστρωμα (support) που μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερες από μία στιβάδες; με διαφορετικό πάχος και διαφορετική δομή και κατανομή μεγέθους πόρων. Στην περίπτωση αυτή οι ενδιάμεσες στιβάδες (συνήθως επίσης λεπτές) ρυθμίζουν την πτώση πίεσης κατά μήκος του υποστρώματος.

Οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν επίσης, όσον αφορά την πορώδη δομή, να ταξινομηθούν γενικά σε δύο ευρείες κατηγορίες:

- μεμβράνες “πυκνής” δομής (densemembranes)

- πορώδεις μεμβράνες (porous membranes).

Η διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες δεν αφορά τόσο το μέγεθος πόρων, όσο τον αποδεκτό μηχανισμό διαπέρασης ενός διαλύτη. Στις μεμβράνες “πυκνής” δομής, οι οποίες δεν έχουν διακριτούς πόρους, ο γενικός μηχανισμός διάλυσης - διάχυσης πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά και το διαχωρισμό των συστατικών. Η αποτελεσματικότητα των μεμβρανών αυτού του τύπου εξαρτάται καθοριστικά από το υλικό τους, τη φύση των συστατικών προς διαχωρισμό και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Οι πορώδεις μεμβράνες έχουν δομή με καθορισμένους και διακριτούς πόρους, μέσω των οποίων μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά διαφόρων διαλυτών με μηχανισμούς, οι οποίοι θα αναφερθούν στη συνέχεια. [3]



Εικόνα 1: Μεμβράνες διαφορετικών μορφολογιών

Η απόδοση της μεμβράνης ορίζεται με τη βοήθεια δυο απλών παραγόντων, της διαπερατότητας (permeability) και της διαπερατοεκλεκτικότητας (permselectivity).

Διαπερατότητα: ο ογκομετρικός (μαζικός ή γραμμομοριακός) ρυθμός ροής του ρευστού που διαπερνά τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας αυτής και ανά μονάδα χρόνου.

Διαπερατοεκλεκτικότητα (για διαλυμένες ουσίες και σωματίδια σε υγρά και αέρια χρησιμοποιείται ο όρος κατακράτηση- retention): το κλάσμα του διαλυμένου στην τροφοδοσία συστατικού που κατακρατείται στη μεμβράνη.

Διαπερατοεκλεκτικότητα (για μίγματα αναμειξίμων υγρών και αερίων: παράγοντας διαχωρισμού- separation factor): ο λόγος της συγκέντρωσης στο ρεύμα διαχωρισμού προς αυτόν στο ρεύμα τροφοδοσίας για δύο συστατικά.

Στην ιδανική περίπτωση επιθυμούμε μια μεμβράνη με υψηλή διαπερατοεκλεκτικότητα όσο και διαπερατότητα, αλλά τα εμπειρικά δεδομένα δείχνουν ότι κάθε απόπειρα για μεγιστοποίηση του ενός παράγοντα οδηγεί σε μείωση του άλλου. Η έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών για μεμβράνες επιδιώκει, μεταξύ άλλων, τη διεύρυνση αυτών των ορίων ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατό υψηλότερη διαπερατότητα (ανάκτηση ενός από τα συστατικά) και εκλεκτικότητα.

Ο ρυθμός διέλευσης των συστατικών μέσα από τη μεμβράνη είναι ανάλογος με την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού (πτώση πίεσης, μεταβολή συγκεντρώσεων) και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της μεμβράνης. Επομένως, για την επίτευξη υψηλής διαπερατότητας, οι μεμβράνες πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτές και για την επίτευξη υψηλής ανάκτησης πρέπει να είναι ανθεκτικές σε υψηλή διαφορά πίεσης. [2]

1.2 Διεργασίες διαχωρισμού μέσω μεμβρανών

Ανάλογα με την απαιτήσεις διαχωρισμού χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι μεμβρανών που διακρίνονται από την διαφορετικότητα των υλικών κατασκευής, την παροχή και την εκλεκτικότητα.

Τέσσερις κύριες μέθοδοι διαχωρισμού χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία:

(1) Μικροδιήθηση: Χρησιμοποιούνται μεμβράνες με μέγεθος πόρων 0.1 μm -10 μm και εφαρμόζεται διαφορά πίεσεως έως 2 ατμοσφαιρών. Κλασικές εφαρμογές αυτής της διεργασίας μεμβράνης σε χαμηλή πίεση είναι η απομάκρυνση ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους όπως βακτήρια, λίπη, ζύμες και μύκητες. Κατάλληλη για την διήθηση χημικών, τροφίμων, βιολογικών, φαρμακευτικών ή για διαύγαση προϊόντων και για επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

(2) Υπερδιήθηση: Εφαρμόζονται μεμβράνες (κυρίως τις ασύμμετρες) με πόρους 20-50 Å έως 0.1 μm και αναπτύσσεται διαφορά πίεσεως 1-10 ατμοσφαιρών. Βρίσκουν εφαρμογές σε διαχωρισμούς μικκυλίων, ιών, γαλακτωμάτων, πρωτεϊνών και αντιβιοτικών.

(3) Νανοδιήθηση: Στην νανοδιήθηση το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών δεν ξεπερνά τα 2nm και συγκρατούνται ουσίες (συνήθως οργανικοί ρύποι και βαρέα μέταλλα) με μέγεθος από 0,001-0,01 μm . Σε εφαρμογές καθαρισμού νερού, πολλές φορές συμβαίνει αστοχία των μεμβρανών νανοδιήθησης (γνωστή με τον όρο “fouling”) λόγω του συνδυασμού υψηλής ροής νερού (μεγάλη ανάκτηση), του μικρού μεγέθους των πόρων, της συνάφειας της επιφάνειας με τα προς διαχωρισμό συστατικά αλλά και της μεγάλης

συγκέντρωσης του νερού σε ρύπους. Η ροή διαμέσου της μεμβράνης επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης. Ο μηχανισμός κατακράτησης και δημιουργίας συμπυκνώματος δεν περιορίζεται μόνο στον διαχωρισμό λόγω μεγέθους. Τα μη φορτισμένα σωματίδια συγκρατούνται λόγω μεγέθους, ενώ τα ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια αφαιρούνται τόσο λόγω μηχανικού διαχωρισμού αλλά και λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (άπωση).

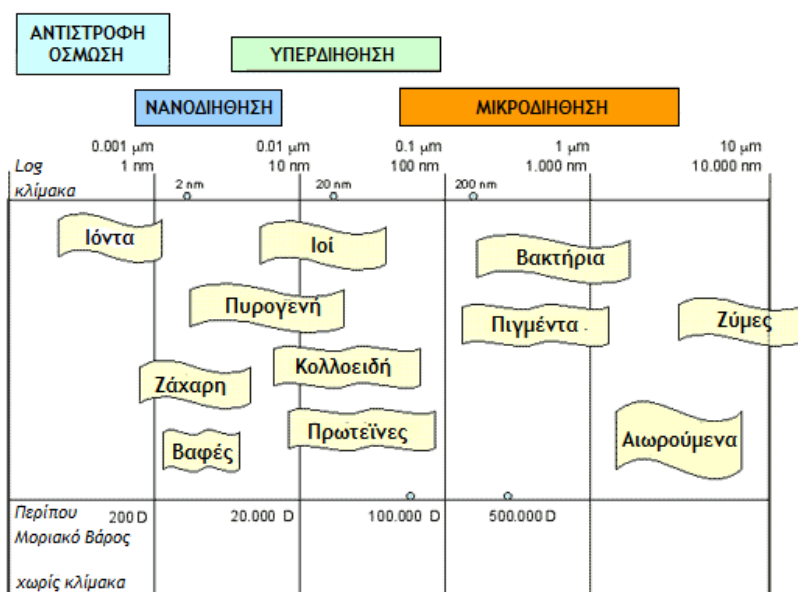
(4) Αντίστροφη ώσμωση (ReverseOsmosis): Εφαρμόζεται εκτενώς για την αφαίρεση ανόργανων αλάτων από το νερό (π.χ. αφαλάτωση θαλασσινού νερού) με την χρησιμοποίηση ειδικών μεμβρανών που επιτρέπουν την διέλευση του διαλύτη (νερού), ενώ δεν επιτρέπουν την διέλευση στις διαλυμένες ουσίες (ιόντα). Για να επιτευχθεί αυτή η διεργασία διαχωρισμού αναγκαία είναι η επιβολή υψηλής πίεσης που υπερνικά την οσμωτική πίεση του πυκνού διαλύματος ανόργανου άλατος. Η εφαρμογή της πίεσης επιτρέπει την διέλευση νερού σε φορά αντίστροφη από αυτήν που θα ακολουθούσε ένα σύστημα χωρίς εξωτερική επιβολή έργου (πίεση), δηλαδή τη διέλευση καθαρού νερού προς την πλευρά του αλατόνευρου ώστε να εξισορροπηθούν οι συγκεντρώσεις (ForwardOsmosis). Με αυτήν τη διεργασία μπορούν να απομακρυνθούν πολύ μικρά σωματίδια (ένυδρα ιόντα) της τάξης του 0,0001- 0,001μm. Ο διαχωρισμός με αντίστροφη ώσμωση εκτός της εφαρμογής του στην αφαλάτωση υφάλμυρου και θαλασσιού ύδατος εφαρμόζεται και στον καθαρισμό υδατικών ρευμάτων βιομηχανίας τα οποία περιέχουν ποικιλία διαλελυμένων ιόντων κ.α. [4].

(5) Οι διαχωρισμοί μειγμάτων αερίων ή και αερίων / ατμών μέσω των μεμβρανών βασίζονται στη σχέση μεγέθους μεταξύ της μοριακής διαμέτρου του αερίου και των πόρων ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις συμβαίνουν και μηχανισμοί ρόφησης αερίου στα τοιχώματα του πόρου συνοδευόμενοι από επιφανειακή διάχυση που ενισχύει σημαντικά την ροή του περισσότερο συμπυκνώσιμου ατμού από τα συστατικά ενός μίγματος αερίων.

Κατά συνέπεια, ο μηχανισμός μεταφοράς μέσω των πόρων καθορίζει σε μέγιστο βαθμό την εκλεκτικότητα και αποδοτικότητα των ανόργανων μεμβρανών. [5]

Οι μηχανισμοί μεταφοράς και διαχωρισμού αερίων σε ανόργανες πορώδεις μεμβράνες είναι διαφορετικοί από τους αντίστοιχους μέσω των πολυμερικών μεμβρανών. [6],[7] Η μεταφορά μέσα από πολυμερικές μεμβράνες καθορίζεται από τη διαλυτότητα και το συντελεστή διάχυσης των αερίων διαχυτών. Η δομή και η θέση των πόρων δεν είναι πάντα σταθερή και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών

αλυσίδων και των μορίων του διαχύτη είναι εντονότερες. Αντίθετα, οι ανόργανες πορώδεις μεμβράνες έχουν μόνιμους και άκαμπτους πόρους με αμετάβλητη διάμετρο και γεωμετρία. Οι πόροι αυτοί συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν δίκτυα πόρων στη μάζα των παραπάνω υλικών. Επίσης, το εύρος των πόρων στα περισσότερα πορώδη στερεά δεν εμφανίζει ομοιομορφία κατά μήκος του άξονά τους. Εξαιρέση αποτελούν οι ζεόλιθοι με ομοιόμορφα μικροπορώδη κανάλια καθορισμένης διαμέτρου και διάφορες κατηγορίες μεσοπορωδών ανόργανων υλικών (κυρίως πυριτίας, τιτανίας και άνθρακα) με ομοιόμορφους παράλληλους πόρους (MCM, SBA, CMK κ.α). Όσον αφορά δε τις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας των πόρων με τον διαχύτη, αυτές είναι γενικά ασθενέστερες και επιπλέον σπανίως παρατηρείται διάλυση στο μη πορώδες πλέγμα. [3]



Εικόνα 2: Συνοπτικό σχήμα μεθόδων διαχωρισμού μεμβρανών

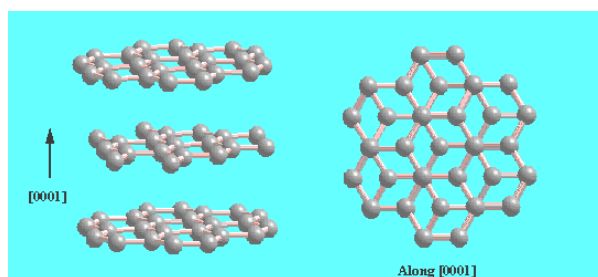
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Νανοδομές άνθρακα

2.1 Γενικά για τον άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C (Carbon) και ατομικό αριθμό 6 ($Z=6$). Είναι το πρώτο στοιχείο της 14ης ομάδας του περιοδικού πίνακα και δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας 4 χημικούς δεσμούς. Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα χημικά στοιχεία στη γη και από τα βασικότερα στοιχεία της χημείας χάρη στις αναρίθμητες ενώσεις που μπορεί να σχηματίσει. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών που μπορούν να δώσουν ισάριθμους χημικούς δεσμούς με πολλά από τα υπόλοιπα στοιχεία. Αυτό που διαφοροποιεί τα υλικά άνθρακα από τις οργανικές χημικές ενώσεις είναι το ποσοστό άνθρακα που περιέχει κάθε κατηγορία. Πιο συγκεκριμένα ενώ οι οργανικές ενώσεις περιέχουν ένα ποσό άνθρακα που φτάνει μέχρι 60 % (με εξαιρέσεις) στα υλικά του η περιεκτικότητα πλησιάζει το 100 %. Αυτό καθορίζει και τις ιδιότητες των δύο κατηγοριών.

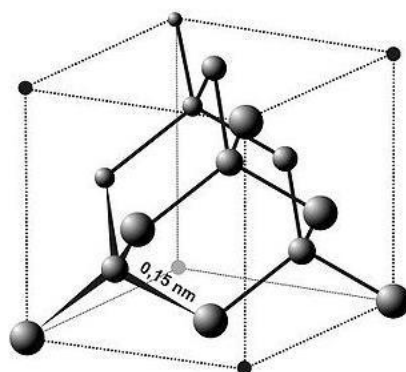
Στην κατηγορία των υλικών ανήκουν φυσικά προϊόντα όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, ο άμορφος άνθρακας και προϊόντα που συντέθηκαν στα εργαστήρια όπως οι ίνες άνθρακα. Τελευταία έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον για τα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα.

Ο γραφίτης. Ο γραφίτης σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα διαταχθούν έτσι ώστε να σχηματίζουν εξάγωνα ενωμένα με κοινές πλευρές. Έτσι σχηματίζονται τα επίπεδα φύλλα γραφίτη που στέκονται παράλληλα το ένα πάνω στο άλλο δεμένα με ασθενείς δυνάμεις. Είναι χημικά αδρανές υλικό, δηλαδή δεν αντιδρά με χημικά αντιδραστήρια, όπως οξέα, οργανικές ενώσεις, οξειδωτικά κλπ. Είναι μαλακό υλικό, καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, αδιαφανές και κατάλληλο για λίπανση (η διάτμηση οδηγεί σε εύκολη ολίσθηση των φύλλων).



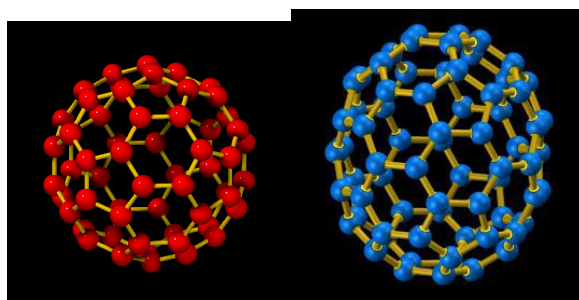
Εικόνα 3: Η δομή του γραφίτη

Το διαμάντι. Το διαμάντι ενώ αποτελείται επίσης μόνο από άνθρακα, είναι εντελώς διαφορετικό τόσο ως προς την εμφάνιση όσο και ως προς τις ιδιότητες. Σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα ενωθούν μόνο μεταξύ τους. Είναι αδρανές σε χημικές αντιδράσεις. Το διαμάντι είναι ένα από τα πιο σκληρά υλικά στη φύση, είναι ηλεκτρικός μονωτής, πολύ καλός θερμικός αγωγός, και διαφανές.



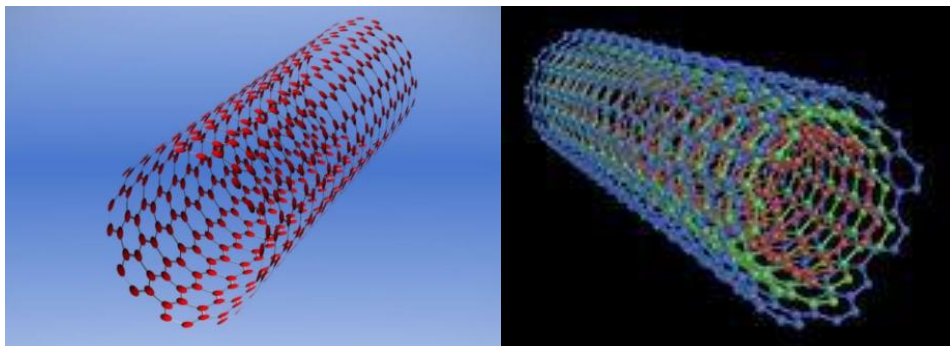
Εικόνα 4: Η δομή του διαμαντιού

Τα φουλερένια Αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές ή κυλινδρικό σχήμα με δεκάδες άτομα άνθρακα. Το φουλερένιο C_{60} είναι ένα μόριο που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που διατάσσονται ως 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Το σχήμα τους είναι όμοιο με αυτό μιας μπάλας ποδοσφαίρου. Είναι το πρώτο υλικό που αποτελείται από άνθρακα μόνο και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Αυτό έδωσε και τεράστιο ενδιαφέρον στους χημικούς κυρίως γιατί όπως ήταν φυσικό η διαλυτότητα σήμαινε και χημικές αντιδράσεις και ευκολία καθαρισμού και απομόνωσης παραγώγων και ένα πλήθος από παράγωγα.



Εικόνα 5: Η δομή του φουλερένιου

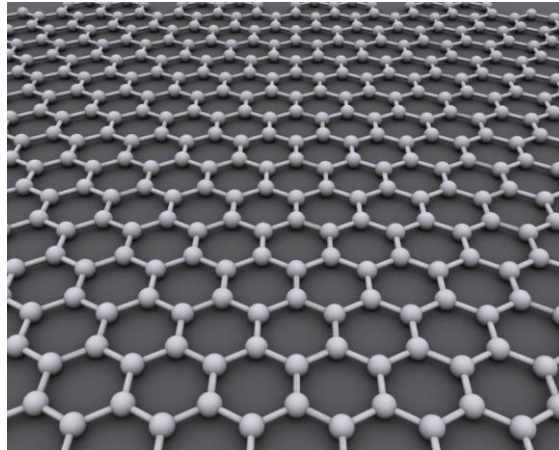
Οι νανοσωλήνες άνθρακα συνιστούν νηματοειδείς / σωληνοειδείς μορφές άνθρακα και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες α) του σωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes SWNT) και β) τους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes MWNT). Η δομή των SWNT αποτελείται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε ένα ενιαίο κύλινδρο, ενώ οι MWNT αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους φύλλων γραφενίου. Επίσης είναι δυνατόν οι παραγόμενοι νανοσωλήνες να είναι κλειστοί από το ένα ή και από τα δύο άκρα. [8]



Εικόνες 6,7: (6) Η δομή των SWNT, (7) Η δομή των MWNT

2.2 Γραφένιο

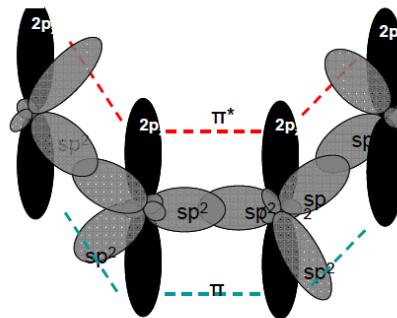
Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A.Geim και K.Novoselov μετά από μηχανική απολέπιση του γραφίτη με χρήση συγκολλητικής ταινίας (Scotch tape), γεγονός που τους απέφερε το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο είναι βασικά, ένα ενιαίο δισδιάστατο ατομικό στρώμα του γραφίτη και αποτελείται από πολύ στενά συνδεδεμένα άτομα άνθρακα που οργανώνονται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτό που κάνει το γραφένιο τόσο μοναδικό είναι οι sp^2 δεσμοί του και το χαμηλό / ατομικής κλίμακας πάχος του (0.345nm) με αποτέλεσμα ιδιαίτερα υψηλές μηχανική αντοχή, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. [9]



Εικόνα 8: Η δομή του γραφενίου

2.2.1 Η δομή του γραφενίου

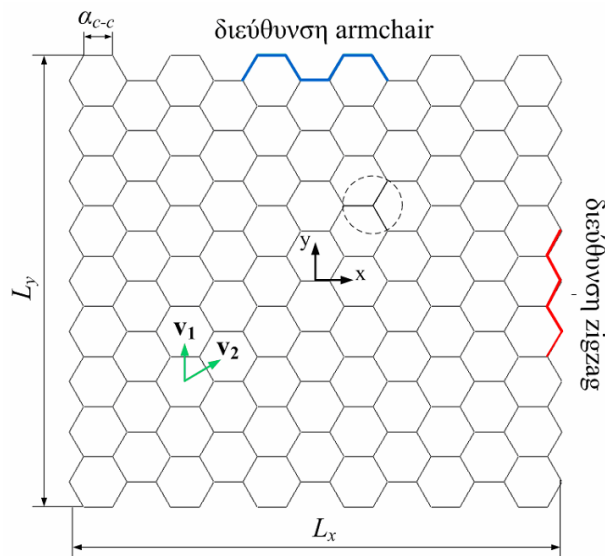
Ο δισδιάστατος κρύσταλλος του γραφενίου, όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας κυψελοειδή δομή. Το κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς υβριδισμού sp^2 με τα γειτονικά άτομα άνθρακα του ίδιου επιπέδου, όπως φαίνεται στην εικόνα 9.



Εικόνα 9: Οι δεσμοί sp^2 (γκρι απόχρωση) που δημιουργούν τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου και τα τροχιακά $2p_z$ στα οποία κινείται το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα. [10]

Μια αντιπροσωπευτική εξιδανικευμένη γεωμετρική δομή του γραφενίου φαίνεται στην εικόνα 10. Οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του είναι το μήκος κατά την διεύθυνση στην οποία υπάρχουν παράλληλες διατάξεις δεσμών τύπου armchair (x-διεύθυνση) και την αντίστοιχη τύπου zigzag (y-διεύθυνση). Από εδώ και στο εξής οι

διευθύνσεις αυτές θα καλούνται ως y και x , αντιστοίχως. Τα άτομα του άνθρακα στοιχειοθετούνται σε εξαγωνικές διατάξεις δεσμών, των οποίων το μήκος είναι a_{c-c} και η γωνία που σχηματίζουν είναι 120° . Οι διατομικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικού τύπου sp^2 υβριδοποιημένων ηλεκτρονίων.

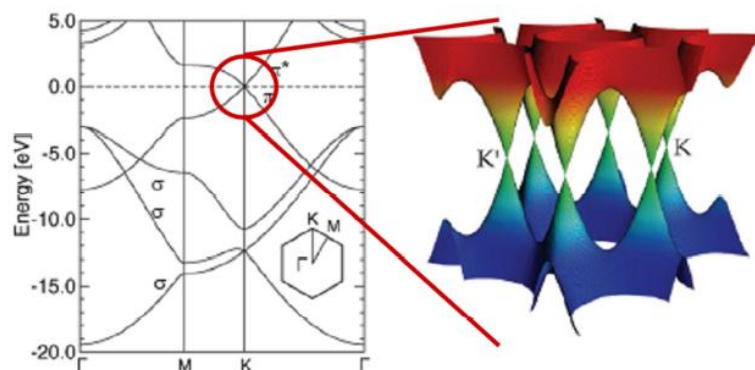


Εικόνα 10: Ατομική δομή ενός φύλλου γραφενίου [11]

2.2.2 Οι ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο παρουσιάζει σημαντικές ιδιότητες όπως: ηλεκτρονικές, οπτικές, θερμικές και μηχανικές.

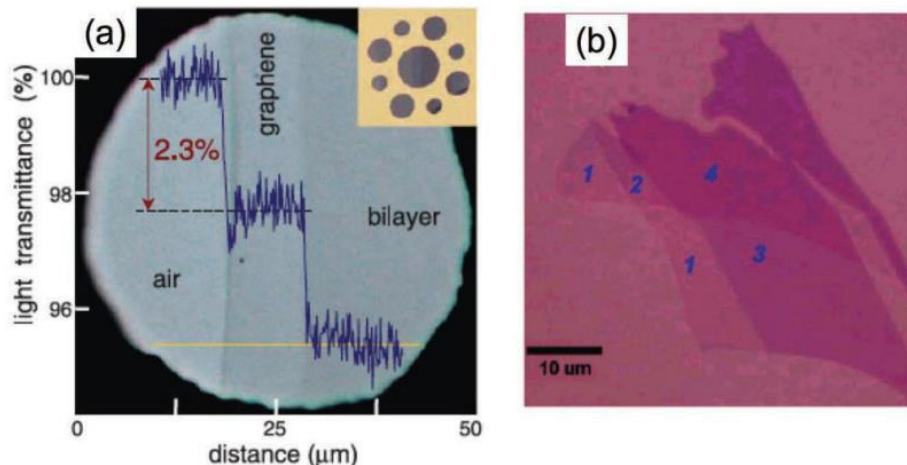
(1) **Ηλεκτρονικές ιδιότητες:** Ένας από τους σημαντικότερους τομείς της έρευνας του γραφενίου εστιάζει στις εγγενείς ηλεκτρονικές ιδιότητες του, δηλαδή στο πώς τα ηλεκτρόνια διατρέχουν ένα φύλλο –πάχους ενός ατόμου– ενώ βρίσκονται υπό την επίρεια διάφορων εξωτερικών δυνάμεων.



Εικόνα 11: Ενεργειακές ζώνες γραφενίου

Τα δύο υποπλέγματα άνθρακα του γραφενίου σχηματίζουν δύο ενεργειακές ταινίες που διασταυρώνονται στα όρια της ζώνης Brillouin, δημιουργώντας την κωνική διασπορά στα σημεία K, K'. Η παραπάνω μορφή των ενεργειακών ζωνών μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να διατρέξουν το γραφένιο ευκολότερα απ' ό τι ακόμη και το χαλκό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του φύλλου σαν να μην φέρουν καμία μάζα, τόσο γρήγορα όσο περίπου ένα εκατοστό της ταχύτητας του φωτός. [12]

(2) **Οπτικές ιδιότητες:** Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας το ~2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο όπως βλέπουμε και στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: α) Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου β) αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων. [13]

Μια άλλη οπτική ιδιότητα του γραφενίου είναι ο κορεσμός απορρόφησης. Το γραφένιο μπορεί να κορεστεί οπτικά πολύ εύκολα κάτω από ισχυρή ακτινοβολία, με ακτινοβολία μήκους κύματος λίγο πάνω από το ορατό και κοντά στο υπέρυθρο, λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος και της υψηλής αδιαφάνειας που εμφανίζει.

(3) **Θερμικές ιδιότητες:** Το γραφένιο είναι ένας τέλειος θερμικός αγωγός. Η θερμική

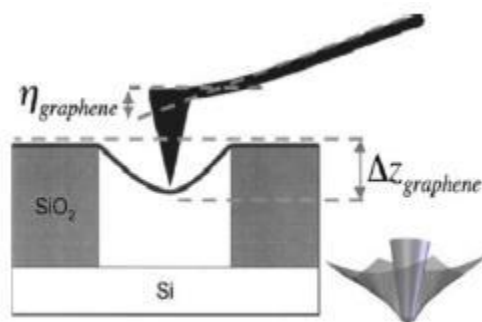
αγωγιμότητά του μετρήθηκε πρόσφατα σε θερμοκρασία δωματίου και είναι πολύ υψηλότερη από την τιμή που παρατηρείται σε όλες τις άλλες δομές άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες, ο γραφίτης και το διαμάντι ($> 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισοτροπική, δηλ. η ίδια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ομοίως με όλες τις άλλες σωματικές ιδιότητες αυτού του υλικού, η δισδιάστατη δομή του το καθιστά ιδιαίτερο. Ο γραφίτης, η τρισδιάστατη έκδοση του γραφενίου, παρουσιάζει θερμική αγωγιμότητα περίπου 5 φορές μικρότερη ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Το φαινόμενο οφείλεται στην παρουσία ελαστικών κυμάτων που διαδίδονται στο δικτυωτό πλέγμα, τα αποκαλούμενα φωνόνια.

Η εκμετάλλευση της θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να προσφέρει σημαντικές βελτιώσεις στις βασισμένες στο γραφένιο ηλεκτρονικές συσκευές. Δεδομένου ότι οι συσκευές συνεχίζουν να συρρικνώνονται και η πυκνότητα κυκλωμάτων αυξάνεται, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, που είναι ουσιαστική στην αποτελεσματική ψύξη των ηλεκτρονικών, διαδραματίζει έναν όλο και περισσότερο σημαντικό ρόλο στην αξιοπιστία των συσκευών.

(4) Μηχανικές ιδιότητες: Από το 2009 το γραφένιο θεωρείται το πιο σκληρό υλικό στη φύση, πιο σκληρό ακόμη και από το διαμάντι. Το όριο θραύσης λόγω εφελκυσμού είναι 200 φορές μεγαλύτερο από ένα υποθετικό φιλμ ατσαλιού, ιδίου πάχους με αυτό του γραφενίου, με μια τάση εφελκυσμού η οποία φθάνει το 1 TPa. Επίσης το γραφένιο είναι πολύ ελαφρύ, ζυγίζοντας μόνο 0,77 mg το τετραγωνικό μέτρο.

Η ελαστική σταθερά του φύλλου του γραφενίου μετρήθηκε με ένα μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM). Τα φύλλα του γραφενίου τοποθετήθηκαν πάνω σε κοιλότητες SiO_2 , όπως φαίνεται και στην εικόνα 13, και η ακίδα του AFM εξέτασε τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Η ελαστική σταθερά του γραφενίου μετρήθηκε και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1-5 N/m, ενώ το μέτρο ελαστικότητας Young (Young's modulus) ήταν ίσο με 0,5 TPa, τιμή η οποία διαφέρει από την αντίστοιχη του κοινού γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ σκληρό και εύκαμπτο υλικό [14].



Εικόνα 13: Μέτρηση της ελαστικής σταθεράς και του μέτρου ελαστικότητας Young του γραφενίου μέσω του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM). [15]

2.3 Οξείδιο του γραφενίου (GO)

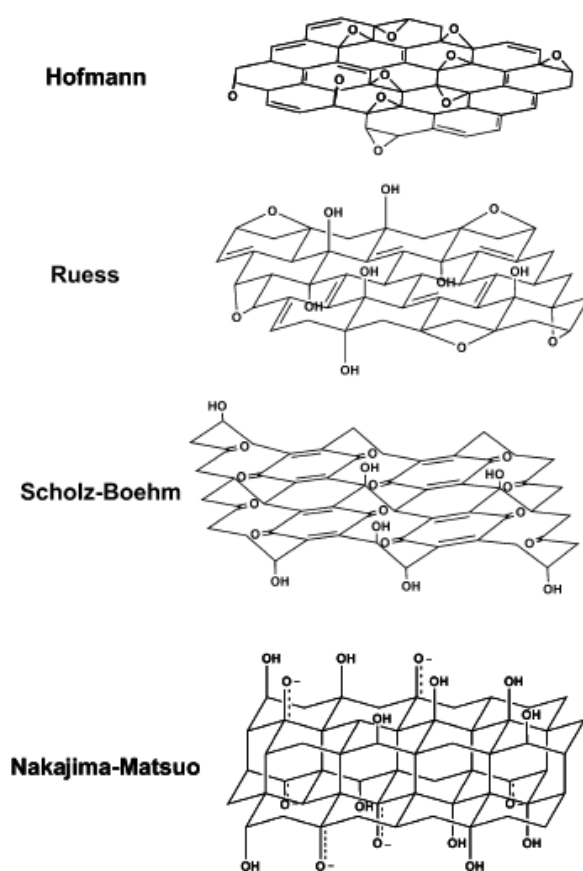
Το GO αντιστοιχεί σε μεμονωμένα φύλλα γραφενίου με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου οι οποίες βρίσκονται πάνω στη κύρια επιφάνεια αλλά και στις άκρες. Εντούτοις, η ακριβής ατομική και ηλεκτρονική δομή του GO παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος άγνωστη. Η ακριβής χημική δομή του GO αποτελεί αντικείμενο συζήτησης στη διάρκεια όλων αυτών των ετών και ακόμα και σήμερα δεν υπάρχει κάποιο σαφές μοντέλο. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για αυτό, αλλά οι πρωταρχικοί παράγοντες θεωρούνται, η πολυπλοκότητα του υλικού, λόγω του άμορφου του χαρακτήρα (δηλαδή της μη στοιχειομετρικής ατομικής θέσης), καθώς και η έλλειψη συγκεκριμένων αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό των εν λόγω υλικών (ή μιγμάτων των υλικών). Παρά τα εμπόδια αυτά, καταβάλλεται σημαντική προσπάθεια προς την κατανόηση της δομής του GO και έχει επιτευχθεί αρκετή πρόοδος. [16]

2.3.1 Η Δομή του οξειδίου του γραφενίου

Η δομή του GO έχει ερευνηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Πολλά από τα πρώτα μοντέλα των GO, προτείνουν τακτικά πλέγματα που αποτελούνται από διακριτές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Η δομή Hofmann και Holst αποτελείται από εποξειδικές ομάδες εξαπλωμένες δια μέσου των βασικών επιπέδων του γραφίτη, με μοριακό τύπο C_2O . Ο Ruess πρότεινε μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου το 1946, κατά την οποία (παραλλαγή), ενσωμάτωσε υδροξυλικές ομάδες στο βασικό επίπεδο, λαμβάνοντας υπ' όψιν την περιεκτικότητα του GO σε υδρογόνο. Το μοντέλο του

Ruess επίσης άλλαξε τη δομή του βασικού επιπέδου σε ένα sp^3 υβριδικό σύστημα, αντί για το sp^2 υβριδικό σύστημα των Hofmann και Holst.

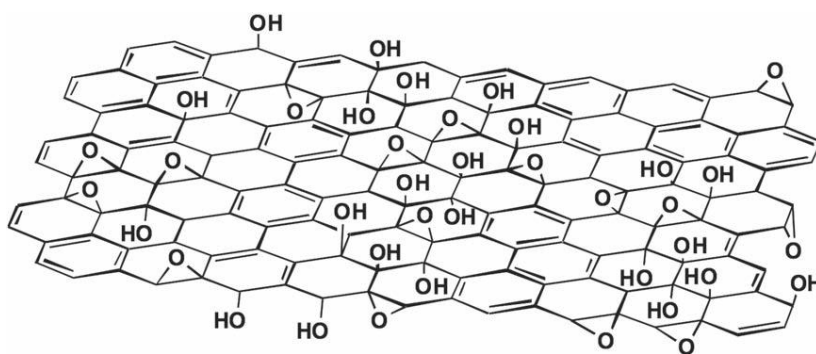
Το 1969, οι Scholz και Boehm πρότειναν ένα μοντέλο που αφαίρεσε τελείως τις εποξειδικές και αιθερικές ομάδες. Ένα άλλο αξιοσημείωτο μοντέλο από τους Nakajima και Matsuo συνέβαλε σημαντικά στην κατανόηση της χημικής φύσης των GO, προτείνοντας ένα σταδιακό μηχανισμό για το σχηματισμό του GO, μέσω τριών από τα πιο κοινά πρωτόκολλα οξείδωσης.



Εικόνα 14: Απεικόνιση μερικών παλαιότερων δομικών μοντέλων του GO

Τα πιο πρόσφατα μοντέλα του GO, έχουν απορρίψει τις κανονικότητες ως προς τις θέσεις των οξυγονούχων ομάδων και έχουν επικεντρωθεί σε μια μη στοιχειομετρική, άμορφη εναλλακτική λύση. Σίγουρα πάντως το πιο γνωστό μοντέλο είναι αυτό των Lerf και Klinowski. Οι Anton Lerf και Jacek Klinowski έχουν κάνει αρκετές δημοσιεύσεις σχετικά με τη δομή και τη συμπεριφορά ενυδάτωσης του GO, και είναι οι κατ'εξοχήν επικρατέστεροι στη σύγχρονη βιβλιογραφία σχετικά με το

οξειδίου του γραφενίου. Οι αρχικές μελέτες που έγιναν από τον Lerf και τους συνεργάτες του, χρησιμοποιούσαν τη φασματοσκοπία (NMR) για τον χαρακτηρισμό του υλικού και ήταν πρωτοπόρες σε αυτόν τον τομέα, καθώς τα προηγούμενα μοντέλα στηρίχθηκαν κυρίως στη στοιχειακή σύνθεση, την αντιδραστικότητα και τις μελέτες περίθλασης ακτίνων-X. Παρασκευάζοντας μια σειρά παραγώγων GO, ο Lerf ήταν επίσης σε θέση να απομονώσει τα δομικά χαρακτηριστικά με βάση την δραστηριότητα του υλικού σε χημικές αντιδράσεις επιφανείας.



Εικόνα 15: Προτεινόμενη δομή (μονέλο Lerf-Klinowski) του οξειδίου του γραφίτη

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η πολυεπίπεδη δομή και η αφθονία των οξυγονούχων ομάδων στο GO, έχει σαν αποτελέσματα την εξαιρετική προσροφητική ικανότητά του, ως προς την απομάκρυνση της αμμωνίας. Αυτό είναι συνέπεια του μικρού μεγέθους του μορίου της αμμωνίας, του βασικού του χαρακτήρα, καθώς και της ικανότητάς του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου. Εκτός από τις καρβοξυλικές και εποξικές ομάδες, η παρουσία σουλφονικών ομάδων σε ορισμένα GO είναι υπεύθυνες για την ισχυρή προσρόφηση της αμμωνίας. Το νερό ενισχύει την ισχυρή προσρόφηση της αμμωνίας, μέσω της διάλυσης και προκαλεί την αποσύνδεση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, οδηγώντας στην αύξηση του ποσού των ιόντων αμμωνίου. [17]

2.3.2 Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου

Λόγω της 2D δομής του και της ύπαρξης διαφόρων οξυγονωμένων λειτουργικών ομάδων, το GO έχει κάποιες πολύ καλές ιδιότητες. Αυτές περιλαμβάνουν ηλεκτρονικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές, και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς και χημική δραστηριότητα.

Ηλεκτρονικές ιδιότητες: η αγωγιμότητα των φύλλων GO εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική και ατομική δομή τους. Ακριβέστερα, θα εξαρτηθεί από το βαθμό δομικής διαταραχής που προκύπτει από την παρουσία ενός σημαντικού κλάσματος άνθρακα sp^3 . Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο τρόπος παρασκευής του GO. Η εγγενής μονωτική φύση του, σχετίζεται με την ποσότητα των sp^3 δεσμών C-O. Ωστόσο, η αναγωγή του GO (δηλαδή, η σταδιακή απομάκρυνση του οξυγόνου) χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από χημικές και θερμικές επεξεργασίες, διευκολύνει τη μεταφορά του φορτίου μπορεί να οδηγήσει σε μια μείωση της R_s κατά αρκετές τάξεις μεγέθους και ως εκ τούτου να μετατρέψει το υλικό σε ένα ημιαγωγό και τελικά σε ένα “γραφενιακό” ημιμέταλλο [18].

Οπτικές ιδιότητες: Η φωταύγεια (photoluminescencePL) προκύπτει σε εύρος μηκών κύματος από το εγγύς -UV-προς- μπλε ορατό (VIS) στο εγγύς υπέρυθρο (IR). Αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε να αποδειχθεί χρήσιμη για βιοαισθητήρες, ετικέτες φθορισμού και οπτοηλεκτρονικές χρήσεις. Αυτά τα χαρακτηριστικά σχετικά με τη PL προέρχονται από τον ανασυνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίου-οπής (e-h). Βρίσκονται εντός μιας μικρής συστάδας άνθρακα sp^2 ενσωματωμένα μέσα σε μια μήτρα sp^3 . Επιπλέον το GO διαθέτει ειδικά υπερταχεία οπτικά δυναμικά και μη γραμμικές οπτικές (NLO) ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να αποδειχθούν χρήσιμες για πιθανές εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Στο GO, διαπιστώθηκε ότι υφίστανται δύο ειδών NLO (sp^2 και sp^3) περιοχές με διαφορετικά υπερταχεία οπτικά δυναμικά. [19]

Ηλεκτροχημικές ιδιότητες: Λόγω της καλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων και των μοναδικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του, όπως το μονο-ατομικό πάχος και η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το GO μπορεί να φιλοξενήσει ενεργά είδη και να διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων (ET) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αποτελούμενου από GO [20]. Το GO έχει επίσης εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το GO παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροχημική χωρητικότητα με εξαιρετικό κύκλο επιδόσεων και ως εκ τούτου έχει τη δυνατότητα εφαρμογής στους υπερπυκνωτές.

Λόγω της παρουσίας σε μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και δομικών ελαττωμάτων, το GO παρουσιάζει αυξημένη χημική δραστηριότητα σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο. Μια από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις του GO είναι η αναγωγή του. Το GO μπορεί να αναχθεί σε γραφένιο με διάφορες προσεγγίσεις.

Χημική δραστηριότητα: δηλαδή η τάση που έχει για χημική ενεργοποίηση. Αυτό συνεπάγεται προσθήκη άλλων ομάδων στο GO χρησιμοποιώντας διάφορες χημικές αντιδράσεις. Είναι γνωστό ότι το GO έχει χημικά δραστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως καρβοξυλικό οξύ, επόξυ ομάδες και ομάδες υδροξυλίου. Έτσι, μια ιδανική προσέγγιση για τη χημική ενεργοποίηση θα χρησιμοποιούσε ορθογώνιες αντιδράσεις αυτών των ομάδων για να ενεργοποιήσει επιλεκτικά κάποιες ομάδες πάνω στις ομάδες οξυγόνου [21].

2.3.4 Τρόποι παρασκευής οξειδίου του γραφενίου

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παρασκευής του GO. Οι πρώτες οξειδωτικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την μέθοδο του Staudenmaier, τη μέθοδο Brodie, καθώς και τη μέθοδο Hummers. Όλες τους περιλαμβάνουν την επεξεργασία του γραφίτη με ένα ισχυρό οξύ προς σχηματισμό μιας πρωτοταγούς ένωσης του γραφίτη, η οποία στη συνέχεια οξειδώνεται από κάποιο ισχυρό οξειδωτικό. Διαφέρουν ως προς τους οξειδωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται, καθώς και το χρόνο της προετοιμασίας, αλλά και το είδος των διεργασιών πλύσης και ξήρανσης.

Η πρώτη, πολύ γνωστή μελέτη έγινε το 1859, όταν ο Βρετανός χημικός B.C Brodie ερευνήσε τη δομή του γραφίτη από τη διερεύνηση της αντιδραστικότητας των νιφάδων γραφίτη. Μία από τις αντιδράσεις που εκτέλεσε ήταν η προσθήκη χλωρικού καλίου (KClO_3) σε εναιώρημα γραφίτη με αμιζόν νιτρικό οξύ (HNO_3). Ο Brodie διαπίστωσε ότι το προκύπτον υλικό αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής μάζας της νιφάδας του γραφίτη. Απομόνωσε κρυστάλλους του υλικού, αλλά οι διεπιφανειακές γωνίες του κρυσταλλικού πλέγματος δεν ήταν σε θέση να μετρηθούν μέσω αντανακλαστικής γωνιομετρίας. Διαδοχικές οξειδωτικές κατεργασίες οδήγησαν σε περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, φτάνοντας σε ένα όριο μετά από τέσσερις αντιδράσεις. Οι C : H : O σύνθεση προσδιορίστηκε ότι είναι 61.04 : 1.85 : 37.11 και ο καθαρός μοριακός τύπος $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. Ο Brodie ανακάλυψε ότι το υλικό αυτό μπορεί να διασπαρθεί σε καθαρό ή βασικό νερό, αλλά όχι σε όξινα μέσα, που τον οδήγησε στο να του δοθεί η ονομασία <<γραφικό οξύ>>. Μετά από θέρμανση σε μια θερμοκρασία 220 °C, η C : H : O σύνθεση αυτού του υλικού άλλαξε σε 80,13 : 0,58 :

19,29(C5.51H0.48O1.00), σε συνδυασμό με την απώλεια ενός ανθρακικού οξέος και <<ανθρακικού οξειδίου>> [22].

Σχεδόν 40 χρόνια μετά τη πρωτοποριακή ανακάλυψη του Brodie, την ικανότητα οξείδωσης του γραφίτη, ο L. Staudenmaier βελτίωσε τη εμπλεκόμενα KClO_3 και ατμίζον HNO_3 προετοιμασία του Brodie μέσω προσθήκης του χλωρικού καλίου σε πολλαπλά δείγματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (επίσης, πρόσθεσε πυκνόθειικό οξύ, για να αυξηθεί η οξύτητα του μίγματος). Αυτή η μικρή αλλαγή στη διαδικασία κατέληξε σε μια συνολικής έκτασης οξείδωση παρόμοια με την οξείδωση πολλαπλής προσέγγισης του Brodie (C : O ~ 2 : 1), αλλά εκτελείται πιο πρακτικά σε ένα ενιαίο δοχείο αντίδρασης [23].

Σχεδόν 60 χρόνια μετά το Staudenmaier, οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν μια εναλλακτική μέθοδο οξείδωσης μέσω αντίδρασης του γραφίτη με ένα μείγμα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4), και πάλι, επιτυγχάνοντας παρόμοια επίπεδα οξείδωσης [24]. Αν άλλοι έχουν αναπτύξει ελαφρώς τροποποιημένες μεθόδους, αυτές οι τρεις μέθοδοι περιλαμβάνουν τις κύριες διαδρομές για τη παραγωγή GO.

2.4 TorGO (Reduced Graphene Oxide)

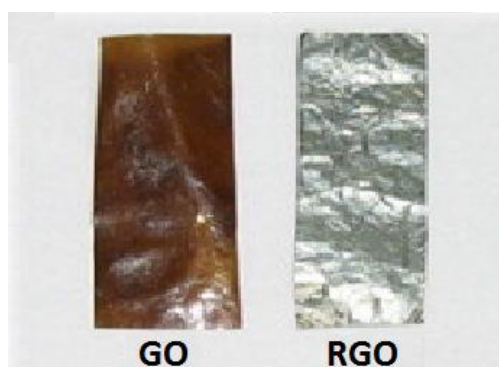
Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να υποβληθεί σε κατάλληλες διεργασίες, οι οποίες θα αφαιρέσουν τις οξυγονούχες ομάδες από τον κρύσταλλο του GO, και θα οδηγήσουν στην λήψη του RGO (Reduced Graphene Oxide). Το RGO δεν είναι καθαρό γραφένιο με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του καθαρού γραφενίου. Το RGO που προκύπτει έχει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά:

- (1) Μπορεί να παραχθεί με οικονομικά συμφέρουσες μεθόδους, οι οποίες έχουν πολύ μεγάλη απόδοση, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τον εξαιρετικά φθινό ακατέργαστο γραφίτη,
- (2) Το GO είναι εξαιρετικά υδρόφιλο, με συνέπεια ύστερα από διάφορες χημικές διεργασίες, να δημιουργεί μακροσκοπικές δομές οι οποίες είναι σημαντικές για την ευρεία χρήση του γραφενίου σε διάφορες εφαρμογές.

2.4.1 Κριτήρια χαρακτηρισμού του RGO

Από τη στιγμή που η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων επιφέρει μια τεράστια αλλαγή στη δομή και τις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου, υπάρχουν διάφορα κριτήρια για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του RGO, που προκύπτει από κάθε μέθοδο.

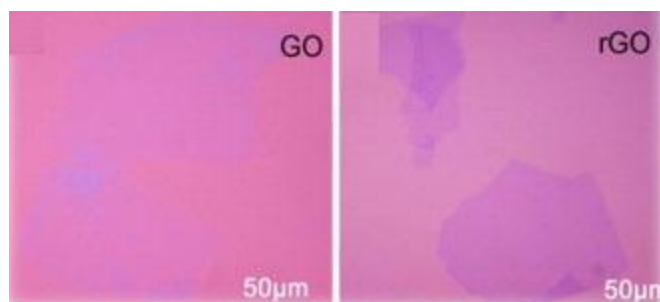
1. Οπτικό κριτήριο: Η οπτική παρατήρηση αποτελεί έναν άμεσο τρόπο για να διαπιστώσει κάποιος τις αλλαγές στο οξείδιο του γραφενίου, μετά την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων. Η απομάκρυνση τους, αυξάνει δραματικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού, πράγμα το οποίο σημαίνει αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των φορέων αγωγιμότητας.



Εικόνα 16: Η αλλαγή του χρώματος του GO μετά την αναγωγή και τη μετατροπή του σε RGO.

Η αύξηση των προαναφερθέντων δύο χαρακτηριστικών θα οδηγήσει στη βελτίωση της ανακλαστικότητας του υλικού στο προσπίπτον φως, με αποτέλεσμα ένα φιλμ RGO να αποκτά ένα απαστράπτον μεταλλικό χρώμα, σε αντίθεση με το καστανό χρώμα που έχει το πρότερο φιλμ GO.

Ένας άλλος τρόπος να παρατηρηθούν οι σχετικές αλλαγές, είναι μέσω ενός οπτικού μικροσκοπίου, όταν τα φύλλα GO και RGO τοποθετηθούν πάνω σε υπόστρωμα SiO₂. Σε αυτή την περίπτωση, τα φύλλα GO πριν την αναγωγή παρουσιάζουν ισχνή αντίθεση με το υπόστρωμα, σε αντίθεση με τα φύλλα RGO τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίθεση ανάλογα με το πάχος τους. [25]

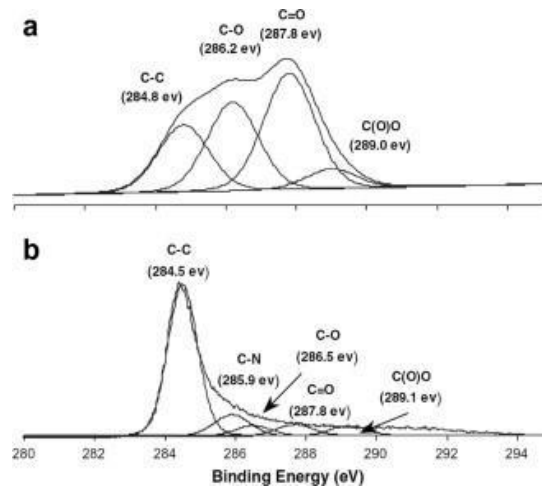


Εικόνα 17: (α) Η ισχνή αντίθεση του GO με το υπόστρωμα SiO₂ και (β) η εμφανέστερη αντίθεση του RGO με το υπόστρωμα. RGO. Οι σκουρότερες περιοχές αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο πάχος φύλλων RGO.

2. Κριτήριο ηλεκτρικής αγωγιμότητας: Αφού ένας από τους κύριους στόχους της απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων είναι η αποκατάσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου, τότε η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ένα άμεσο κριτήριο για να κρίνουμε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αναγωγής. Η υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει μετρηθεί σε ένα φύλλο RGO, έχει βρεθεί ίση με 1314 S/cm. [26]

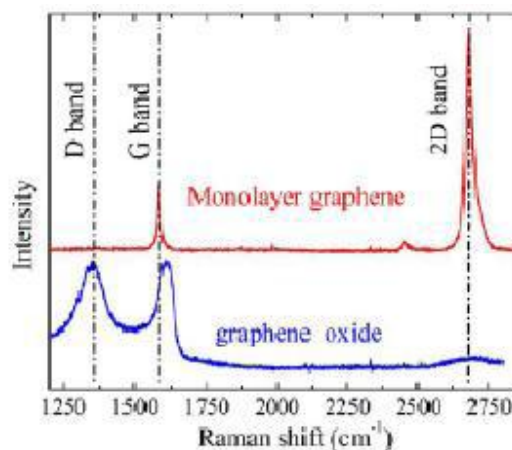
3. Κριτήριο αναλογίας ατόμων C/O: Ανάλογα με τη μέθοδο οξείδωσης που θα χρησιμοποιηθεί, μπορεί να οδηγηθούμε σε δημιουργία οξειδίου του γραφενίου με μοριακούς τύπους από C₈O₂H₃ έως C₈O₄H₅. Δηλαδή οδηγούμαστε σε αναλογίες ατόμων C/O από 4:1 έως 2:1. Στη συνέχεια το GO μπορεί να υποστεί αναγωγή για την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, οπότε η αναλογία ατόμων C/O θα βελτιωθεί προς όφελος του άνθρακα. Η βέλτιστη αναλογία C/O που έχει επιτευχθεί έως τώρα σε φύλλο RGO είναι 246:1. [27]

Η αναλογία C/O μπορεί να μετρηθεί μέσω της μεθόδου XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry), η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη χημική σύσταση των GO και RGO.



Εικόνα 18: Διαγράμματα XPS (α) για το GO και (β) για το RGO. Παρατηρείται ότι οι δεσμοί C-O και C=O έχουν μειωθεί σημαντικά, πράγμα το οποίο συνεπάγεται μείωση των οξυγονούχων ομάδων

4. Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy): Η φασματοσκοπία Raman, είναι μια μη καταστροφική μέθοδος με την οποία μπορούμε να καθορίσουμε τον αριθμό των στρωμάτων ατόμων άνθρακα σε ένα φύλλο γραφενίου, την συγκέντρωση των προσμίξεων στο γραφένιο, την αναλογία των υβριδικών δεσμών sp^2 και sp^3 κ.α. Στην παρακάτω εικόνα παρατηρούμε το φάσμα Raman ενός μονοστρωματικού φύλλου GO, σε αντιδιαστολή με το αντίστοιχο RGO. Στην περίπτωση του RGO μπορούν να παρατηρηθούν δύο διακριτές και στενές κορυφές στα 1580 cm^{-1} και στα 2680 cm^{-1} , οι οποίες φέρουν τα ονόματα G κορυφή και 2D κορυφή Raman του γραφενίου αντίστοιχα. Στην περίπτωση του GO μπορούν να παρατηρηθούν δύο διακριτές, πλην πλατιές κορυφές, στα 1350 cm^{-1} και στα 1580 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1350 cm^{-1} , η οποία ονομάζεται D κορυφή, μας δίνει ένα μέτρο των υβριδικών δεσμών sp^3 που υπάρχουν στο οξείδιο του γραφενίου. Όπως παρατηρείται, δεν υπάρχει D κορυφή στο φύλλο RGO, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι το μονοστρωματικό φύλλο RGO είναι απαλλαγμένο από κρυσταλλικές ατέλειες. Η σύγκριση μεταξύ των G κορυφών του RGO και του GO οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η πλατιά G κορυφή του GO οφείλεται στο γεγονός του σπασίματος του κυβελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος, λόγω των προσμίξεων των οξυγονούχων ομάδων στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου.



Εικόνα 19: Σύγκριση των φασμάτων Raman του RGO (κόκκινο) και του GO (μπλε)

Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό των φασμάτων Raman του RGO και του GO, είναι το γεγονός ότι στο GO δεν υπάρχει η κορυφή 2D, σε αντίθεση με το RGO στο οποίο εμφανίζεται περίπου στα 2680 cm^{-1} . Η ύπαρξη αυτής της κορυφής στο φάσμα Raman του RGO, οφείλεται στην έλλειψη ατελειών στο κρυσταλλικό του πλέγμα. [28]

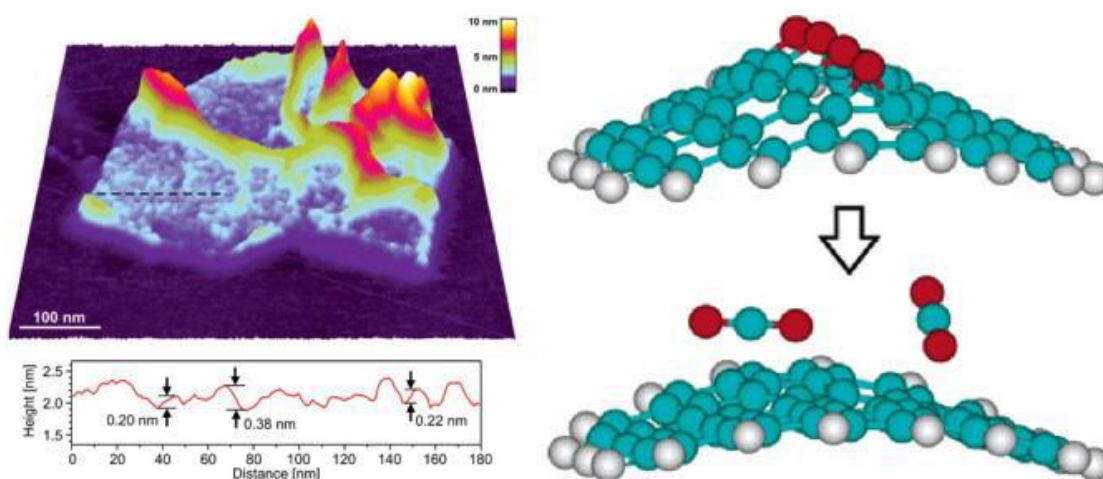
2.4.2 Μέθοδοι παραγωγής RGO

Οι μέθοδοι αναγωγής, δηλαδή απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφενίου, ποικίλλουν. Οι σημαντικότερες είναι η αναγωγή μέσω θέρμανσης (Thermal Reduction), καθώς επίσης και η χημική αναγωγή μέσω ενός χημικού αντιδραστηρίου (Chemical Reduction), όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), το υδροξείδιο του καλίου (KOH), η Υδραζίνη (N_2H_4) κ.α.

1. Θερμική αναγωγή: Η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφενίου μέσω θέρμανσης, ονομάζεται θερμική αναγωγή. Στα πρώιμα στάδια της έρευνας για την παραγωγή του γραφενίου, η θέρμανση του οξειδίου του γραφίτη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $2000\text{ }^\circ\text{C}$, οδηγούσε στην αποφλοιώση του. Οι μεγάλες θερμοκρασίες οδηγούν στην παραγωγή μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (CO και CO_2), από τις συνδεδεμένες στον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφίτη οξυγονούχες ομάδες, ανάμεσα στα στρώματα των ατόμων άνθρακα τα οποία διαστέλλονται και δημιουργούν τεράστιες πιέσεις. Στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ δημιουργείται μια πίεση της τάξεως των 40 MPa , ενώ στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ οι

πιέσεις φθάνουν τα 130 MPa. Όμως για την αποκοπή ενός φύλλου GO, είναι απαραίτητη μια πίεση της τάξεως των 2,5 MPa. [29]

Τα διαχωρισμένα φύλλα που προκύπτουν δεν είναι οξείδιο του γραφενίου αλλά RGO, αφού τα αέρια που έχουν εκλυθεί κατά την θέρμανση περιέχουν οξυγονούχες ομάδες τις οποίες και απομάκρυναν από το GO. Η μέθοδος αυτή παρόλο που είναι εξαιρετικά απλή ως προς την παραγωγή RGO, εμφανίζει και ελαττώματα αφού παράγει φύλλα RGO πολύ μικρού μεγέθους τα οποία εμφανίζουν και στρεβλώσεις (εικόνα 20). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποσύνθεση των οξυγονούχων ομάδων συνήθως οδηγεί και στην απομάκρυνση ατόμων άνθρακα, η οποία προκαλεί σπάσιμο των επιπέδων των ατόμων άνθρακα σε πολλά μικρά κομμάτια. [30]



Εικόνα 20: Απομάκρυνση ατόμων C και στρέβλωση των φύλλων RGO

Η έκλυση αερίων οδηγεί στην απώλεια του 30% της μάζας του GO, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολλές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του RGO που προκύπτει. Οι ατέλειες στον κρύσταλλο δημιουργούν κέντρα σκεδάσεως, με αποτέλεσμα να μειώνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή κατά την βαλλιστική μετάδοση των φορέων αγωγιμότητας, επηρεάζοντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες του RGO, με συνέπεια την μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 10 S/cm και 23 S/cm, σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από αυτήν του καθαρού γραφενίου.

2. Χημική αναγωγή μέσω υδραζίνης

Η χημική αναγωγή βασίζεται στην χημική αντίδραση των αντιδραστηρίων με το οξείδιο του γραφενίου. Η χημική αναγωγή συνήθως λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος ή κάτω από ήπια θέρμανση. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση εξοπλισμού χαμηλού κόστους, σε σχέση με τη θερμική αναγωγή, γεγονός το οποίο μετατρέπει την χημική αναγωγή σε μια ευκολότερη και φθηνότερη διαδικασία, σε αντίθεση με τη θερμική αναγωγή.



Εικόνα 21: Αναγωγή του GO μέσω υδραζίνης και παραγωγή RGO. Είναι φανερή η αλλαγή χρώματος του διαλύματος μετά την αναγωγή.

Η υδραζίνη αποτελεί ένα πολύ καλό χημικό αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να μετατρέψει το οξείδιο του γραφενίου σε RGO. Η αναγωγή μέσω υδραζίνης μπορεί να πραγματοποιηθεί, προσθέτοντας τα χημικά αντιδραστήρια μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα GO στους 40⁰C. Αυτό έχει ως συνέπεια τα φύλλα RGO να δημιουργούν συσσωματώματα, λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας που προκαλεί η αναγωγή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε μαύρο. Η μέγιστη αγωγιμότητα που μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χημικής αναγωγής με υδραζίνη είναι 99,6 S/cm, ενώ η αναλογία ατόμων C/O μπορεί να φθάσει το 12,5:1. Κατά την χημική αναγωγή του GO μέσω υδραζίνης παρατηρήθηκαν, μέσω της μεθόδου XPS, άτομα αζώτου στα επίπεδα των ατόμων άνθρακα, τα οποία προέρχονται από την υδραζίνη. [31]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Γενικές αρχές διαχωρισμού αερίων με την χρήση μεμβρανών

3.1 Βασικά χαρακτηριστικά μεμβρανών

Η ροή ενός αερίου μέσα από μια μεμβράνη εξαρτάται από τις ιδιότητες της μεμβράνης (φυσική και χημική δομή), τις ιδιότητες του αερίου (μέγεθος, σχήμα, πολικότητα), τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αερίου και της μεμβράνης και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν. Η διαπερατότητα ενός αερίου σε μια μεμβράνη είναι ιδιότητα του υλικού της μεμβράνης και ορίζεται ως:

$$Q = NL/A\Delta p$$

όπου, Q = διαπερατότητα [gmol.m/(m².s.Pa)]

N = γραμμομοριακή ροή [gmol/s]

A = επιφάνεια της μεμβράνης [m²]

Δp = διαφορά πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης [Pa]

Στις κεραμικές και σε άλλα είδη ασύμμετρων μεμβρανών το πάχος του επιφανειακού στρώματος το οποίο είναι υπεύθυνο για τους διαχωρισμούς δεν μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια. Για το λόγο αυτό για το χαρακτηρισμό των ασύμμετρων μεμβρανών αντί της διαπερατότητας συνήθως χρησιμοποιείται η διαπέραση ενός αερίου, η οποία είναι ιδιότητα της κάθε μεμβράνης (η ανηγμένη ανά μονάδα πάχους διαπερατότητα) και ορίζεται ως:

$$P = Q/L = NL/A\Delta p$$

όπου, P = διαπέραση [gmol/(m².s.Pa)]

L = πάχος της μεμβράνης [m]

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε διαχωρισμούς αερίων είναι η εκλεκτικότητά τους, η οποία μπορεί να ορισθεί ως ιδανική ή πραγματική. Η ιδανική εκλεκτικότητα μιας μεμβράνης υπολογίζεται από τις διαπεράσεις δύο καθαρών αερίων και ορίζεται ως:

$$S_{1/2} = P_1/P_2$$

όπου, $S_{1/2}$ = ιδανική εκλεκτικότητα 1 προς 2.

Η πραγματική εκλεκτικότητα μιας μεμβράνης, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται μείγμα αερίων, ορίζεται ως:

$$\alpha_{1/2} = [y/(1-y)] * (1-x)/x$$

όπου, $\alpha_{1/2}$ = πραγματική εκλεκτικότητα 1 προς 2

x = γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού στην τροφοδοσία

y = γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού στο διήθημα [32]

3.2 Μηχανισμοί μεταφοράς με διάχυση-νόμοι διάχυσης του Fick

Τα φαινόμενα μεταφοράς είναι:

- (1) η διάχυση μάζας
- (2) η θερμική διάχυση
- (3) η διάχυση ορμής
- (4) η συναγωγή
- (5) η μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία

Η διάχυση αποτελεί έναν από τους κυριότερους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας και διακρίνεται από την τυχαία φύση της. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάχυση ενός αρώματος στον αέρα. Αν ανοίξουμε ένα μπουκάλι άρωμα σε ένα άδειο δωμάτιο, αρχικά κοντά στο μπουκάλι η μυρωδιά του αρώματος θα είναι έντονη ενώ πιο μακριά ασθενέστερη. Σύντομα όμως το άρωμα θα απλωθεί σε όλο το χώρο. Η μεταφορά αυτή οφείλεται στη συνεχή και τυχαία κίνηση των μορίων και των δινών (τυρβώδης κίνηση). Συνεπώς η διάχυση χαρακτηρίζεται από την τυχαία φύση της και από το γεγονός ότι η μεταφορά συμβαίνει από περιοχές υψηλών συγκεντρώσεων σε περιοχές χαμηλότερων συγκεντρώσεων με απώτερο σκοπό την επίτευξη μιας ομοιόμορφης συγκέντρωσης.

Μακροσκοπικώς, ως διάχυση εκλαμβάνονται τα φαινόμενα μεταφοράς που περιγράφονται από τους νόμους του Fick (διάχυση μάζας), τους νόμους του Fourier (διάχυση θερμότητας) και τους νόμους του Νεύτωνα- για ρευστά (διάχυση ορμής).

Η συναγωγή παρατηρείται κυρίως σε ρευστά και σχετίζεται με την χωρική ανακατανομή μεγάλων μαζών ρευστού. Κινείται και το μεταφερόμενο υπόθεμα (κάτι που συμβαίνει και στην διάχυση), αλλά και το υλικό-μήτρα, μέσα στο οποίο γίνεται η μεταφορά, αναδιατάσσεται κατά μήκος της διεύθυνσεως μεταφοράς. Η αναδιάταξη της μήτρας καθιστά την μεταφορά του υποθέματος κατά πολύ ταχύτερη της αντιστοίχου με διάχυση.

Η μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία είναι μια διαδικασία που συνιστά μεν μεταφορά μεταξύ δύο υλικών επιφανειών, αλλά δεν απαιτεί την παρεμβολή υλικού

μέσου μεταξύ τους. Κυριαρχεί όταν επικρατούν μεγάλες διαφορές θερμοκρασίας.
[33]

Ο Fick διέκρινε την αναλογία μεταξύ μεταφοράς μάζας και μεταφοράς θερμότητας (που οφείλεται σε μοριακές κινήσεις) και την εξέφρασε στη φερώνυμη εξίσωση:

$$J = \frac{F}{U} = -D_F \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

όπου J : ($\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$) η ροή του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας του μέσου,

F : (mols^{-1}) η ροή του συστατικού,

U : (cm^2) η διατομή του μέσου,

D_F : (cm^2s^{-1}) ο συντελεστής διάχυσης κατά Fick,

C : (molcm^{-3} μέσου) η συγκέντρωση του διαχεόμενου συστατικού στο μέσο και

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

Η ανωτέρω πρώτη εξίσωση του Fick είναι γνωστή και ως νόμος του Fick όταν ο συντελεστής D είναι σταθερός. Αυτός δε, ονομάζεται συντελεστής διάχυσης κατά Fick και είναι η πειραματικά μετρούμενη ποσότητα.

Το αρνητικό πρόσημο της εξίσωσης 3.1 οφείλεται στο γεγονός ότι η ροή εξετάζεται κατά την αντίθετη φορά από αυτή 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 3.1 στην έκφραση που λαμβάνεται με βάση το ισοζύγιο μάζας σε στοιχειώδη όγκο του μέσου διέλευσης:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (3.2)$$

οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3.3)$$

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. Σε πολλά πολυμερικά συστήματα, ο D_F εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του διαχύτη, C , τη θέση στο χώρο (x, y, z) και το χρόνο. Συχνά η διάχυση πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά προς μία κατεύθυνση μόνο, δηλαδή η βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο κατά μήκος του άξονα x . Συνεπώς, η εξίσωση (3.3) ανάγεται στις σχέσεις:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

και

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.5)$$

αντίστοιχα. Η εξίσωση (3.4), όπου ο D_F είναι σταθερός, αποτελεί την έκφραση του 2^{ου} νόμου διάχυσης του Fick. [3], [34]

3.2.1 Πειράματα διέλευσης

Κάθε πειραματική συσκευή μέτρησης της ροής αερίου διαχύτη περιλαμβάνει τη βασική διάταξη που παριστάνεται στο σχήμα 3.1. Η βασική διάταξη αποτελείται από το πορώδες διάφραγμα (μεμβράνη) και δύο χώρους αερίων (ή ατμών) Δ_0 και Δ_L εκατέρωθεν αυτής, με τους οποίους χωρίζεται από τις διεπιφάνειες $x = 0$ και $x = x_L$. Οι χώροι Δ_0 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 .



$x=0$

$x=x_L$

Εικόνα 22: 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_0 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^o . 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. Οι οριακές συνθήκες για το πείραμα που περιγράφηκε, για την αέρια φάση είναι:

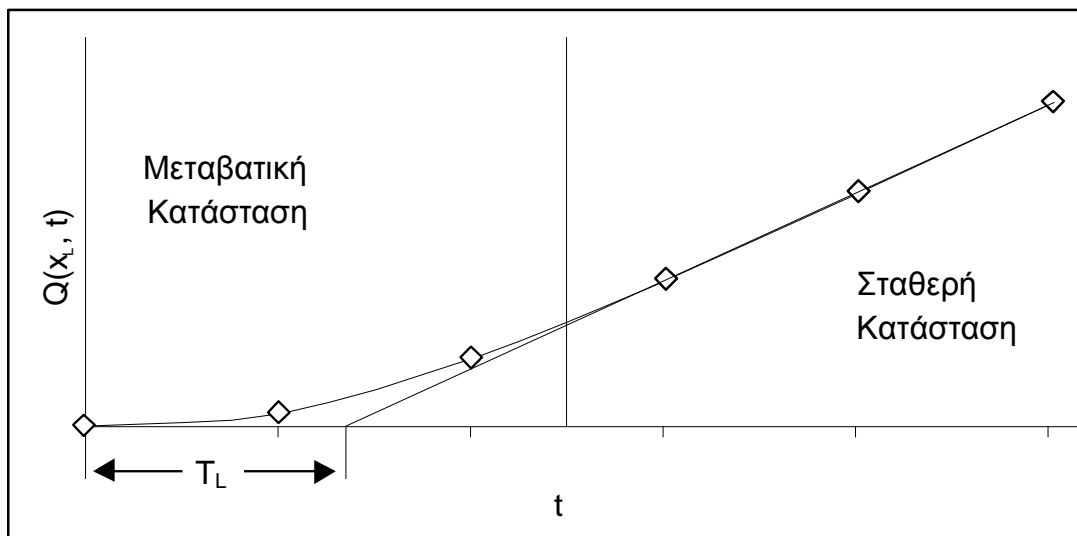
$$\alpha(x,t) = \begin{cases} \alpha^{x_L} = \gamma_g^{x_L} \cdot C_g^{x_L} & 0 < x < x_L, t = 0 \\ \alpha^o = \gamma_g^o \cdot C_g^o & x = 0, \quad \forall t \\ \alpha^{x_L} = \gamma_g^{x_L} \cdot C_g^{x_L} & x = x_L, \quad \forall t \end{cases} \quad (3.6)$$

ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στις μεμβράνες είναι:

$$C(x,t) = \begin{cases} C^{x_L} = S_{ads} \cdot \gamma_g^{x_L} \cdot C_g^{x_L} & 0 < x < x_L, t = 0 \\ C^o = S_{ads} \cdot \gamma_g^o \cdot C_g^o & x = 0, \quad \forall t \\ C^{x_L} = S_{ads} \cdot \gamma_g^{x_L} \cdot C_g^{x_L} & x = x_L, \quad \forall t \end{cases} \quad (3.7)$$

όπου α είναι η ενεργότητα του διαχύτη και $\alpha = \gamma_g C_g$.

Όταν ο χρόνος $t \rightarrow \infty$, το σύστημα οδηγείται σε “σταθερή κατάσταση” και η συνάρτηση $Q(x_L, t)$ τείνει ασυμπτωτικά σε ευθεία (εικόνα 23).



Εικόνα 23: Αποκατάσταση σταθερής κατάστασης κατά τη ροή μέσω της μεμβράνης.

Η κλίση της ασύμπτωτης ισοδυναμεί με το ρυθμό ροής, J_o , του διαχύτη κατά τη σταθερή κατάσταση (steadystate) και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαπερατότητας.³⁷

Το τμήμα T_L μεταξύ του σημείου τομής της ασύμπτωτης με τον άξονα των τετμημένων και του σημείου $t = 0$ καθορίζει ένα χρονικό διάστημα που καλείται χρόνος υστέρησης (timelag), L_h , με βάση τον οποίο είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο συντελεστής διάχυσης κατά Fick, D_F . [3], [34]

3.2.2 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_o 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 (3.1) σε όλο το πάχος, L , της μεμβράνης προκύπτει η σχέση:

$$\int_0^L J dx = \int_0^L \frac{F}{U} dx = \int_{C_L}^{C_o} D_F dC \quad (3.8)$$

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: $C_g = \varepsilon c_g$, 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} , που ορίζεται από τη σχέση³⁸:

$$S_{ads} = C/c_g = C/\alpha_g \quad (3.9)$$

Σε ιδανικά συστήματα ο συντελεστής D_F είναι σταθερός και ανεξάρτητος της συγκέντρωσης, οπότε η (3.8) απλοποιείται ως εξής:

$$JL = \frac{FL}{U} = D_F (C_o - C_L) = P_e (\alpha_o - \alpha_L) \quad (3.10)$$

και τελικά:

$$P_e = \frac{FL}{U(\alpha_o - \alpha_L)} = \frac{JL}{(\alpha_o - \alpha_L)} \quad (3.11)$$

όπου ο όρος P_e ονομάζεται συντελεστής διαπερατότητας ή απλώς διαπερατότητα και ορίζεται με βάση τη σχέση $P_e = D_F S_{ads}$. Η διαπερατότητα μετρείται σε $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ και αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά του συστήματος διάχυσης.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι διεξάγοντας πειράματα διέλευσης στη σταθερή κατάσταση, υπολογίζεται η διαπερατότητα, P_e . Ο συντελεστής διάχυσης, D_F , που εκφράζει την ταχύτητα με την οποία κινούνται τα μόρια του διαχύτη, υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση: $D_F = P_e/S_{ads}$, εφόσον υπολογιστεί αρχικά ο συντελεστής κατανομής από την ισόθερμη προσρόφησης.

Κατ' αναλογία με τις (3.10) και (3.11), για οποιοδήποτε υπό μελέτη σύστημα ορίζονται πειραματικοί συντελεστές διάχυσης ($D_{F,av}$) και διαπερατότητας ($P_{e,av}$) ως εξής:

$$F = UD_{F,av} \frac{(C_o - C_L)}{L} = UP_{e,av} \frac{(\alpha_o - \alpha_L)}{L} \quad (3.12)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (3.8) και (3.12) δείχνει ότι, για μη ιδανικά “κατά Fick” συστήματα, οι $D_{F,av}$ και $P_{e,av}$ είναι μέσες τιμές των $D_F(C)$ και $P_e(\alpha)$.

$$D_{F,av} = (C_o - C_L)^{-1} \int_{C_L}^{C_o} D_F(C) dC \quad (3.13)$$

και

$$P_{e,av} = (\alpha_o - \alpha_L)^{-1} \int_{\alpha_L}^{\alpha_o} P_e(\alpha) d\alpha \quad (3.14)$$

Για το διαχωρισμό των $D_F(C)$ ή $P_e(\alpha)$ απαιτείται εκτέλεση σειράς πειραμάτων, συνήθως “διαφορικών” ή “ολοκληρωτικών”. [3], [34]

3.2.3 Μεταβατική κατάσταση

Κατά τη διάρκεια της μεταβατικής κατάστασης, η συγκέντρωση του διαχύτη στο εσωτερικό της μεμβράνης μεταβάλλεται σύμφωνα με την εξίσωση³⁹:

$$C = C_o + (C_L - C_o) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1 + \frac{4C_L}{\pi} \sum_2 \quad (3.15)$$

όπου:

$$\sum_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_L \cos(n\pi) - C_o \sin \frac{n\pi x}{L}}{n} e^{-\frac{D_F n^2 \pi^2 t}{L^2}} \quad (3.16)$$

και

$$\sum_2 = \frac{4C_L}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{L} e^{-\frac{D_F (2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}} \quad (3.17)$$

ενώ η ταχύτητα με την οποία η διαχεόμενη ουσία διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας

της πλευράς ($x = L$) της μεμβράνης είναι $q(t) \equiv J = -\left(D_F \frac{dC}{dx}\right)_{x=L}$ και υπολογίζεται από

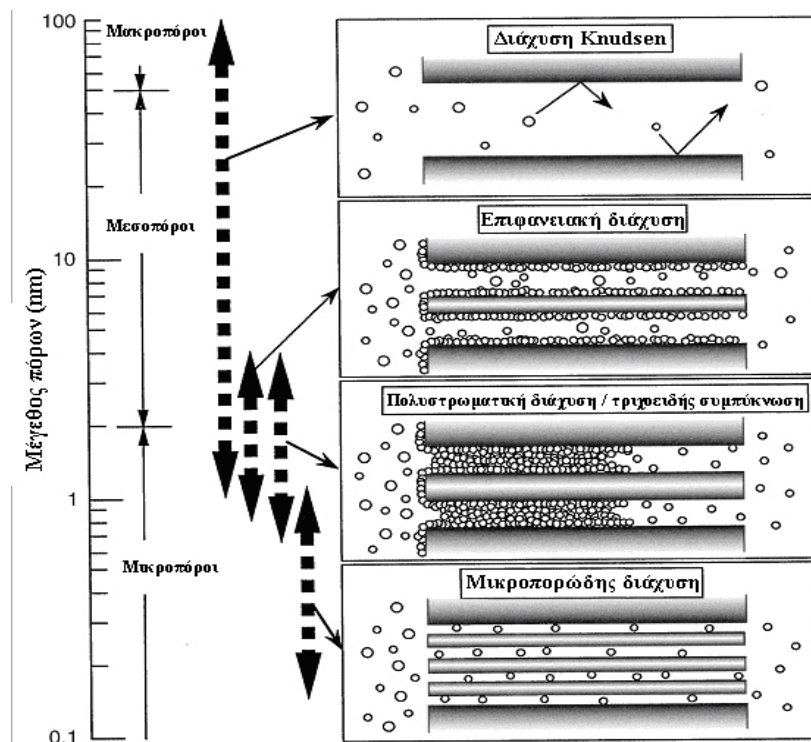
τη σχέση 3.14. [3], [34]

3.3 Μηχανισμοί μεταφοράς αερίων σε πορώδεις κεραμικές μεμβράνες

Οι μηχανισμοί μεταφοράς αερίων που συναντώνται στις πορώδεις κεραμικές μεμβράνες είναι:

- Ιξώδης Ροή
- Διάχυση τύπου Knudsen
- Επιφανειακή διάχυση
- Πολυστρωματική διάχυση και τριχοειδής συμπύκνωση
- Μικροπορώδης διάχυση

Η βάση αυτών των μηχανισμών μπορεί να είναι το μοριακό βάρος των αερίων (διάχυση Knudsen), οι επιφανειακές αλληλεπιδράσεις (επιφανειακή και πολυστρωματική διάχυση και τριχοειδής συμπύκνωση) ή το μέγεθος των μορίων (μικροπορώδης διάχυση). Τέλος, υπάρχει και η ιξώδης ροή, που δημιουργείται από τη διαφορά ολικής πίεσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης, η οποία εμφανίζεται σε μεγάλους πόρους και είναι μη εκλεκτικός μηχανισμός. Στο εικόνα 22 φαίνεται σχηματική αναπαράσταση των βασικών μηχανισμών μεταφοράς αερίων σε πορώδεις κεραμικές μεμβράνες. Οι μηχανισμοί αυτοί αναλύονται διεξοδικότερα στη συνέχεια.



Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών μεταφοράς αερίων σε πορώδεις κεραμικές μεμβράνες.

3.3.1 Ιξώδης ροή

Η μεταφορά μάζας μέσω ιξώδους ροής (ή ροή κατά Poiseuille) λαμβάνει χώρα όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή λ είναι πολύ μικρότερη από τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης και προκαλείται από τη διαφορά πίεσης στα άκρα τριχοειδούς αγωγού. Στην περίπτωση αυτή οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι πιο συχνές από ότι οι συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα της μεμβράνης. Η συνεισφορά της ιξώδους ροής γίνεται μεγαλύτερη όταν υπάρχουν μεγάλοι πόροι και υψηλές πιέσεις.

Η ιξώδης ροή δεν αποτελεί επιθυμητή μορφή μεταφοράς σε καταλυτικές διεργασίες μεμβρανών, γιατί τα μόρια των αερίων μιγμάτων δεν συμπεριφέρονται ανεξάρτητα κατά την κίνησή τους και η μεταφορά τους μέσω πορωδών μέσων οφείλεται στη διαφορά πίεσης κατά μήκος των πόρων, που είναι μη εκλεκτική. Η ροή κατά την ιξώδη μεταφορά σε πορώδη μέσα, για ιδανικά αέρια, δίνεται από το νόμο του Darcy. Ο συντελεστής διάχυσης ιξώδους ροής, σε κυλινδρικό τριχοειδή σωλήνα είναι:

$$D_{\text{Poiseuille}} = \frac{k_B T}{2} \cdot \frac{r_p^2}{8\eta} = \frac{Pr_p^2}{8\eta}$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία, P η πίεση, r_p η ακτίνα του τριχοειδούς και η ο συντελεστής ιξώδους. Η σχέση Poiseuille θεωρείται ότι ισχύει, όταν πληρείται η συνθήκη $gr > 50\lambda$, όπου λ η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του ρευστού. Στην γενική περίπτωση, οι διαχωρισμοί (μονοφασικού) μείγματος αερίων ή μειγμάτων αερίων-ατμών είναι οι δυσκολότεροι μεταξύ των διαχωρισμών με μεμβράνες.

3.3.2 Διάχυση τύπου Knudsen

Καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του τύπου της διάχυσης αερίων σε πορώδη μέσα είναι ο αριθμός Knudsen, Kn , ο οποίος ορίζεται από το πηλίκο: $Kn = \lambda/d_e$, όπου λ είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή και d_e η ισοδύναμη διάμετρος και μπορεί να θεωρηθεί ως το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων, που ορίζεται από την εξίσωση: $d_e = 2r_e =$

$4\varepsilon/S_V$, όπου r_e : η ισοδύναμη (ή υδραυλική) ακτίνα πόρων του υλικού, ε : το πορώδες και S_V : η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, σε cm^2/cm^3 υλικού.

Η τιμή της λ εξαρτάται από την πίεση και τη φύση του αερίου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση, που ισχύει για τα ιδανικώς συμπεριφερόμενα αέρια:

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

όπου σ_m είναι η ενεργός διατομή κρούσης, N είναι ο αριθμός των μορίων ανά cm^3 , k_B η σταθερά του Boltzmann ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$), T η απόλυτη θερμοκρασία και P η πίεση ($P = Nk_B T$). Συνεπώς, η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι ανάλογη της θερμοκρασίας και αντιστρόφως ανάλογη της πίεσης.

Κατά τη ροή ή διάχυση τύπου Knudsen ισχύει ότι η $d_e < 0.1\lambda$ (ή $\text{Kn} > 10$). Η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων του αερίου διαχύτη είναι πολύ μεγαλύτερη από το χαρακτηριστικό μέγεθος των πόρων και τα σωματίδια συγκρούονται με τα τοιχώματα των πόρων πολύ συχνότερα από ότι μεταξύ τους, γεγονός που συμβαίνει όταν η πίεση (πυκνότητα) του αερίου είναι χαμηλή και το μέγεθος των πόρων μικρό. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ ροής (βαθμίδα πίεσης) και διάχυσης (βαθμίδα συγκέντρωσης). Κατά το συγκεκριμένο τύπο διάχυσης, κάθε σύγκρουση με τα τοιχώματα των πόρων επιτρέπει στο σωματίδιο ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα απορρόφησης, όπου το σωματίδιο χάνει την ορμή του σε σχέση με τη στερεή επιφάνεια και ανακλάται με εντελώς τυχαία γωνία.

Στην περίπτωση της διάχυσης τύπου Knudsen σε ένα μακρύ κυλινδρικό πόρο με διάμετρο d_p , ο συντελεστής διάχυσης, D_K , δίνεται από τη σχέση:

$$D_K = \frac{1}{3} \cdot d_p \cdot \bar{v} = 0.66 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

όπου \bar{v} είναι η μέση μοριακή ταχύτητα ($\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2}$), r_p είναι η ακτίνα του πόρου, M το μοριακό βάρος του αερίου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την κατανομή των μοριακών ταχυτήτων (κινητική θεωρία), προκύπτει για το συντελεστή διάχυσης, D_K , η μορφή:

$$D_K = r_p \sqrt{\frac{32 k_B T}{9\pi m}} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Ο συντελεστής διάχυσης τύπου Knudsen είναι ανεξάρτητος της πίεσης εφ' όσον ο μηχανισμός διάχυσης δεν εξαρτάται από διαμοριακές συγκρούσεις στην αέρια φάση. Εντούτοις, είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της θερμοκρασίας και μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα προς την τετραγωνική ρίζα του μοριακού βάρους.

Θεωρητική Εκλεκτικότητα Knudsen

He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /He	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ /C ₃ H ₆	O ₂ /N ₂	H ₂ /SF ₆
2,65	3,72	1,41	4,67	0,8	2,82	4,69	4,58	0,94	8,5

Εικόνα25: Θεωρητικές εκλεκτικότητες Knudsen για διάφορα ζεύγη αερίων.

Συνοψίζοντας για τον μηχανισμό διάχυσης τύπου Knudsen, έχει περιορισμένη εκλεκτικότητα (πιθανές εφαρμογές μπορεί να βρει μόνο στο διαχωρισμό του H₂ από βαρείς υδρογονάνθρακες), αλλά υψηλές τιμές διαπέρασης ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες και ισχυρά διαβρωτικά περιβάλλοντα μπορούν να επιτευχθούν με τις εμπορικά διαθέσιμες κεραμικές μεμβράνες.

Όταν οι πόροι της μεμβράνης έχουν διάμετρο περίπου ίση με τη μέση ελεύθερη διαδρομή του αερίου ο μηχανισμός διάχυσης τύπου Knudsen μπορεί να συνυπάρχει με την ιξώδη ροή. Στην περίπτωση αυτή η διαπέραση ενός αερίου μέσα από κυλινδρικό πόρο, μπορεί να υπολογισθεί ως:

$$P_{\text{tot}} = P_k + P_{H-P} \cdot p$$

3.3.3 Επιφανειακή διάχυση

Σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ένα αέριο μπορεί να ροφηθεί στα τοιχώματα του πόρου μιας μεμβράνης. Όταν τα ροφημένα μόρια είναι κινητικά τότε μπορεί να παρατηρηθεί επιφανειακή διάχυση των μορίων πάνω στα τοιχώματα της μεμβράνης προς την πλευρά της χαμηλότερης συγκέντρωσης (άρα χαμηλότερης πίεσης). Το μέγεθος της επιφανειακής διάχυσης εξαρτάται τόσο από τον αριθμό των ροφημένων μορίων όσο και από την κινητικότητά τους, με τα δύο αυτά μεγέθη συνήθως να μεταβάλλονται αντίθετα. Η επιφανειακή διάχυση παρατηρείται

πάντα σαν ένας μηχανισμός μεταφοράς που δρα παράλληλα με κάποιον άλλο και ποτέ μόνος του. Μπορεί να παρατηρηθεί σε αέρια που παρουσιάζουν αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα των πόρων (όπως το CO₂) και σε κατάλληλες συνθήκες. Συνήθως εντοπίζεται επειδή η ροή ενός τέτοιου αερίου παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με το αναμενόμενο. Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί πολλά μοντέλα που μπορούν να περιγράψουν την επιφανειακή διάχυση. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο είναι το μοντέλο της “τυχαίας διαδρομής” που βασίζεται δισδιάστατη μορφή του νόμου του Fick:

$$J_s = -\rho(1-\varepsilon) \frac{D_s}{\tau_s^2} \frac{dq}{dL}$$

όπου, ε = πορώδες της μεμβράνης

ρ = πυκνότητα της μεμβράνης [Kg/m³]

τ = το δαιδαλώδες της μεμβράνης (tortuosity)

q = προσροφημένη ποσότητα του αερίου [gmol/Kg]

Με βάση την παραπάνω εξίσωση, η διαπέραση ενός αερίου μπορεί να εκφραστεί ως:

$$P_s = \frac{\rho(1-\varepsilon)D_s}{\tau_s^2 L} \frac{dq}{dp}$$

Συνοψίζοντας για την επιφανειακή διάχυση, είναι ένας μηχανισμός μεταφοράς που παίζει ρόλο μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες (<200 oC) και υψηλές πιέσεις και ευνοεί τη μεταφορά του αερίου που παρουσιάζει μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα της μεμβράνης. Για διαχωρισμούς αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες η συνεισφορά του είναι αμελητέα.

3.3.4 Πολυστρωματική διάχυση και τριχοειδής συμπύκνωση

Στην περίπτωση της επιφανειακής διάχυσης οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του αερίου με τη μεμβράνη είναι αυτές που καθορίζουν τη ρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια του πόρου. Από εκεί και πέρα είναι δυνατό να υπάρξουν και αλληλεπιδράσεις των ροφημένων μορίων με μόρια στην αέρια φάση έτσι ώστε να δημιουργηθεί πολυστρωματική ρόφηση και διάχυση. Η ακραία περίπτωση της πολυστρωματικής ρόφησης και διάχυσης είναι η τριχοειδής συμπύκνωση, όπου ένα αέριο συστατικό συμπυκνώνεται και φράζει την είσοδο του πόρου. Η πίεση στη οποία

παρατηρείται τριχοειδής συμπύκνωση ενός αερίου σε ένα πόρο προβλέπεται από την εξίσωση Kelvin:

$$\ln P_r = -\frac{b\gamma v \cos \omega}{r_k R_2 T}$$

όπου, P_r = σχετική τάση ατμών

b = παράμετρος της εξίσωσης Kelvin (1 για προσρόφηση, 2 για εκρόφηση)

γ = διεπιφανειακή τάση συμπυκνώσιμου αερίου-στερεού [J/m²]

v = γραμμομοριακός όγκος του συμπυκνώσιμου αερίου [m³]

ω = γωνία επαφής συμπυκνώσιμου αερίου-στερεού [°]

r_k = ακτίνα Kelvin [m]

Υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις σχετικά με την εμφάνιση τριχοειδούς συμπύκνωσης

σε μεμβράνες. Παρόλα αυτά δεν υπάρχει κάποιο γενικά αποδεκτό μοντέλο που να προβλέπει τη διαπέραση ενός συστατικού μέσα από τη μεμβράνη όταν συμβαίνει τριχοειδής συμπύκνωση. Η εμφάνιση αυτού του μηχανισμού μπορεί να εντοπιστεί από την απότομη αύξηση της εκλεκτικότητας της μεμβράνης ως προς το συμπυκνώσιμο συστατικό.

Συνοψίζοντας για την πολυστρωματική διάχυση και την τριχοειδή συμπύκνωση, είναι ένας μηχανισμός μεταφοράς που μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές εκλεκτικότητες της μεμβράνης αλλά απαιτεί την παρουσία ενός συμπυκνώσιμου αερίου καθώς επίσης και πολύ συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Σε διαχωρισμούς αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες ο μηχανισμός αυτός δεν εμφανίζεται ποτέ.

3.3.5 Μικροπορώδης διάχυση

Όταν οι πόροι μιας μεμβράνης προσεγγίζουν το μέγεθος των μορίων, τότε το μέγεθος, το σχήμα και οι αλληλεπιδράσεις των μορίων με τα τοιχώματα των πόρων είναι αυτά που καθορίζουν το ρυθμό μεταφοράς ενός αερίου μέσα από μια μεμβράνη.

Ο Barrer ήταν ο πρώτος που ασχολήθηκε με την μικροπορώδη διάχυση στους ζεολίθους. Το μοντέλο που ανέπτυξε βασίστηκε στην υπόθεση ότι μόρια του αερίου προσροφούνται στην είσοδο του πόρου στην πλευρά υψηλής πίεσης, στη συνέχεια διαχέονται μέσα από τον πόρο και εκροφούνται στην έξοδο του πόρου, στην πλευρά

χαμηλής πίεσης. Σε μια τέτοια περίπτωση η ειδική γραμμομοριακή ροή του αερίου μέσω ενός κυλινδρικού πόρου δίνεται από την εξίσωση:

$$J_m = -D_m \frac{\partial C}{\partial l}$$

Στην περίπτωση της μικροπορώδους διάχυσης αερίων μέσα από μεμβράνες, το στάδιο της διάχυσης είναι αυτό που ελέγχει τον ρυθμό μεταφοράς. Συνεπώς, μπορεί να υποτεθεί η ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στις δύο πλευρές της μεμβράνης.

Η συγκέντρωση των μορίων του αερίου στις δύο διεπιφάνειες, στις περισσότερες των περιπτώσεων, μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Henry:

$$C = H p$$

όπου,

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{E_{ads}}{R_2 T}\right)$$

όπου, H = συντελεστής Henry

[gmol/m³.Pa]

E = ενέργεια ενεργοποίησης

[KJ/gmol]

Όμοια, ο συντελεστής D_m μπορεί να περιγραφεί από μία σχέση της μορφής:

$$D_m = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R_2 T}\right)$$

Αντικαθιστώντας στις παραπάνω εξισώσεις και ολοκληρώνοντας κατά μήκος του πόρου προκύπτει:

$$J_m = -D_0 S_0 \exp\left(-\frac{E_{ads} + E_D}{RT}\right) \frac{\Delta p}{l}$$

Επομένως η διαπέραση ενός αερίου μπορεί να ορισθεί ως:

$$P_m = \frac{Q_0}{l} \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

Συνοψίζοντας για την μικροπορώδη διάχυση, είναι ένας μηχανισμός μεταφοράς που μπορεί να προσφέρει υψηλές εκλεκτικότητες και ικανοποιητικές διαπερατότητες σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών για διαχωρισμό μικρών μορίων (όπως το H₂ και το He) από μεγαλύτερα (όπως το CO₂, το N₂, το CH₄

κ.α.). Το πρόβλημα έγκειται στην δυσκολία παρασκευής καθαρά μικροπορωδών μεμβρανών, χωρίς ατέλειες. [32], [33], [34], [35]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Οργανολογία

4.1 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού.

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες-X συγκεκριμένης ενέργειας (XPS).

Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας $h\nu$) που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi$$

όπου $h = 6.62 \times 10^{-23}$ Js η σταθερά του Planck, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron).

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες X κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της E_k αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπομένων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το νανοδομημένο στερεό. Η εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου γίνεται σε 3 στάδια:

1. Απορρόφηση των ακτίνων X και διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi
2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
3. Διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό

Αφού το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο νανοϋλικό, η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό.

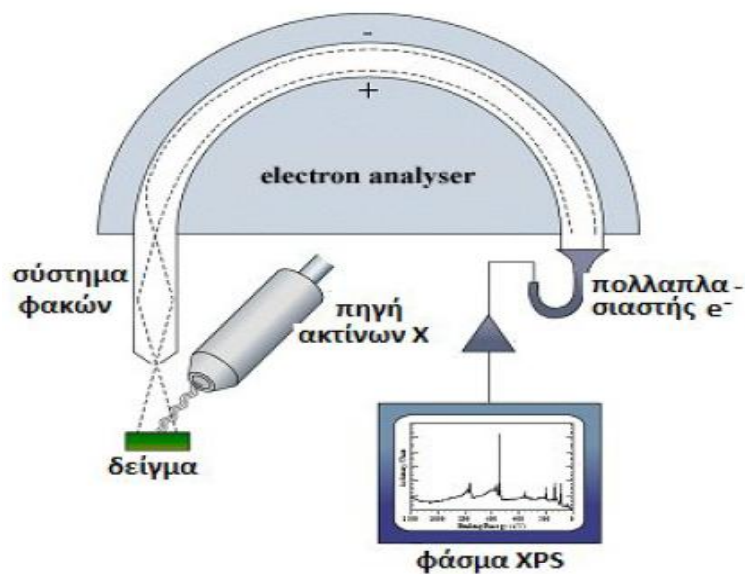
Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για τη χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο.

Ηλεκτρόνια από άτομα σε υψηλή κατάσταση οξείδωσης έχουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης λόγω της επιπλέον αλληλεπίδρασης Coulomb ανάμεσα στο ηλεκτρόνιο και το ιονισμένο άτομο από το οποίο εκπέμπεται με αποτέλεσμα την εμφάνιση χημικής μετατόπισης.

Αυτή η τεχνική έχει αρκετά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι ότι:

- Η πρωτεύουσα δέσμη δεν προκαλεί καταστροφή των δειγμάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με ευαίσθητα υλικά.
- Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος.
- Η συλλογή δεδομένων είναι ταχεία.
- Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του $\pm 10\%$.
- Υπάρχει υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.
- Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων.
- Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων.

Ωστόσο, η XPS δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει φτωχή depth Resolution (10 nm). [36]



Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση XPS

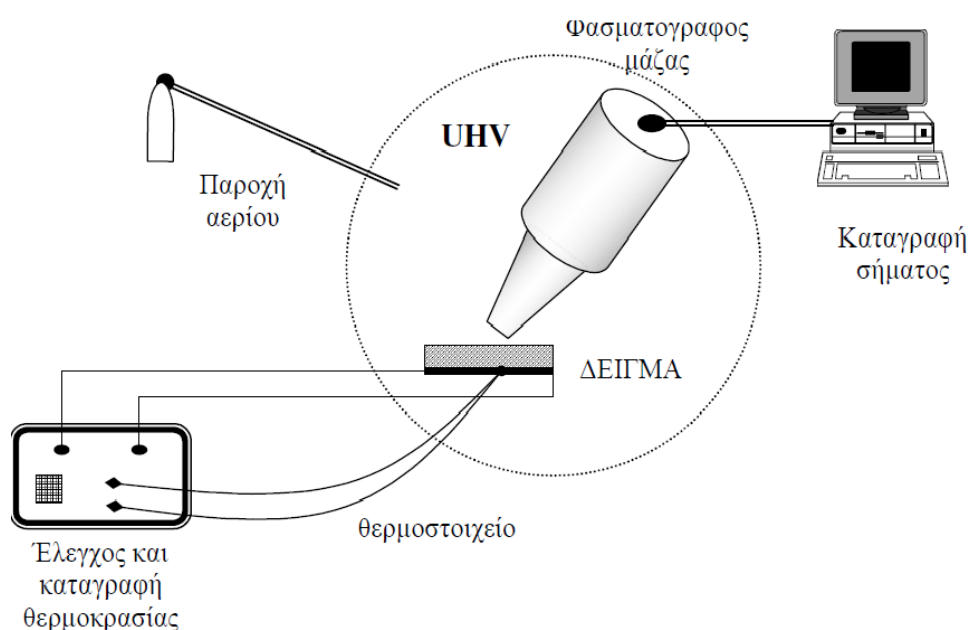
4.2 Φασματοσκοπία μάζας συνδεδεμένη με θερμοπρογραμματισμένη διεργασία εκρόφησης

Κάθε προσκολλημένο άτομο ή μόριο πάνω σε μία επιφάνεια, χαρακτηρίζεται από μία ενέργεια σύνδεσης ή ενέργεια δεσμού που εκφράζει άμεσα την αλληλεπίδραση του με το υπόστρωμα. διεγείροντας θερμικά την επιφάνεια, το άτομο ή μόριο είναι δυνατό να αποκολληθεί, περνώντας στην αέρια φάση αυξάνοντας ταυτόχρονα την μερική πίεση στο γύρο χώρο. Τα εκροφούμενα είδη ανιχνεύονται και καταγράφονται από φασματογράφο μάζας. Η διεργασία αυτή είναι η βασική αρχή της φασματοσκοπίας θερμικής εκρόφησης (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS).

Από την τεχνική TDS μπορούμε να εξάγουμε ποιοτικές πληροφορίες για το είδος των προσκολλημένων ατόμων ή μορίων, ποσοτικές, για το ποσοστό της κάλυψης της επιφάνειας και τέλος πληροφορίες για την ενεργειακή κατάσταση του σωματιδίου στην επιφάνεια. Ο τρόπος θέρμανσης που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μελέτη είναι θέρμανση με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της επιφάνειας, οπότε η τεχνική περιγράφεται καλύτερα ως Θερμοπρογραμματισμένη Εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD).

Η διαδικασία που ακολουθείται σε ένα πείραμα θερμοκρασιακά προγραμματισμένης εκρόφησης, είναι αρχικά η προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του δείγματος που συνήθως διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται (με σταθερό ρυθμό) και ταυτόχρονα καταγράφονται

τα είδη που εκροφούνται. Σχηματικά μια διάταξη πειραμάτων TPD φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 27: Σχηματική διάταξη TPD

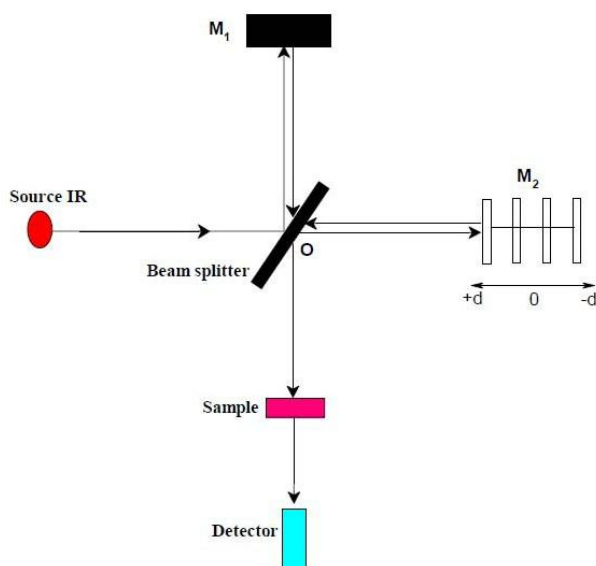
Ο κρύσταλλος στερεώνεται σε κατάλληλο χειριστήριο σε περιβάλλον UHV και θερμαίνεται από ωμική αντίσταση. Η θερμοκρασία του κρυστάλλου ελέγχεται μέσω θερμοστοιχείου και ο ρυθμός προσφοράς θερμότητας ρυθμίζεται με κατάλληλο τροφοδοτικό. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι περίπου 1K/s. Η συγκέντρωση των εκροφούμενων ειδών καταγράφεται από τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) που αντλείται διαφορικά. Απαραίτητη προϋπόθεση σε ένα πείραμα TPD είναι η μεγάλη ταχύτητα άντλησης στο θάλαμο UHV, έτσι ώστε να αποφεύγεται η επαναρόφηση των εκροφούμενων ειδών στην επιφάνεια του δείγματος. [37]

4.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Τα δονητικά φάσματα λαμβάνονται με ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR. Αυτό έχει ως βάση λειτουργίας το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο χρησιμοποιείται για να δημιουργηθεί ένα συμβολογράφημα. Μαθηματική επεξεργασία του

συμβολογραφήματος (μετασχηματισμός Fourier) δίνει το φάσμα απορρόφησης IR. Το συμβολόμετρο (interferometer) δύο δεσμών, αρχικά σχεδίασε ο Michelson το 1891. Πολλά άλλα συμβολόμετρα δύο δεσμών έχουν σχεδιαστεί μετά απ' αυτό, τα οποία μπορεί να είναι χρήσιμα για μερικές ιδιαίτερες εφαρμογές. Ωστόσο, η αρχή λειτουργίας των συμβολόμετρων δύο δεσμών είναι παρόμοια.

Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών που χωρίζει μια δέσμη ακτινοβολίας σε δύο δέσμες και τις επανασυνθέτει, αφού πρώτα ακολουθήσουν ξεχωριστές διαδρομές που διαφέρουν στο μήκος. Οι μεταβολές της έντασης της επαλληλίας των δύο δεσμών ακτινοβολίας, ως συνάρτηση της διαφοράς των οπτικών διαδρομών καταγράφονται από έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 28: Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου Michelson.

Όλα τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο τύπου Michelson. Η πολυχρωματική IR ακτινοβολία, που εκπέμπεται από την πηγή, φθάνει στο διαχωριστή δέσμης όπου είναι φτιαγμένος από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr και το 50% της ακτινοβολίας ανακλάται και το υπόλοιπο 50% περνά από το διαχωριστή. Ο διαχωριστής είναι τοποθετημένος σε γωνία 45° , ως προς την προσπίπτουσα δέσμη, ώστε να είναι μέγιστες οι εντάσεις τόσο του μέρους της δέσμης που ανακλάται, όσο και εκείνου που διαπερνά.

Η ακτινοβολία που παράγεται από την IR πηγή προσπίπτει στον διαχωριστή δέσμης, ο οποίος διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη αποστέλλοντας το ένα τμήμα στο κάτοπτρο M1 και το άλλο μισό στο M2. Η ανακλώμενη ακτινοβολία προσπίπτει πάνω στο σταθερό καθρέπτη, ο οποίος βρίσκεται σε απόσταση L από το διαχωριστή. Η δέσμη ανακλάται και επιστρέφει στο διαχωριστή. Το δεύτερο κλάσμα της IR ακτινοβολίας που διαπερνά τον διαχωριστή, αφού διανύσει απόσταση (L+d), ανακλάται από τον κινούμενο καθρέπτη και επανέρχεται στον διαχωριστή. Έτσι, η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι $\delta=2d$. Οι δύο ανακλώμενες δέσμες, όταν επιστρέψουν στο διαχωριστή, συμβάλουν έχοντας διανύσει διαφορετικό οπτικό δρόμο. Με την διαδικασία αυτή, δημιουργούνται οι κροσσοί συμβολής μέσω των οποίων γίνεται η κατάλληλη επιλογή των μηκών κύματος.

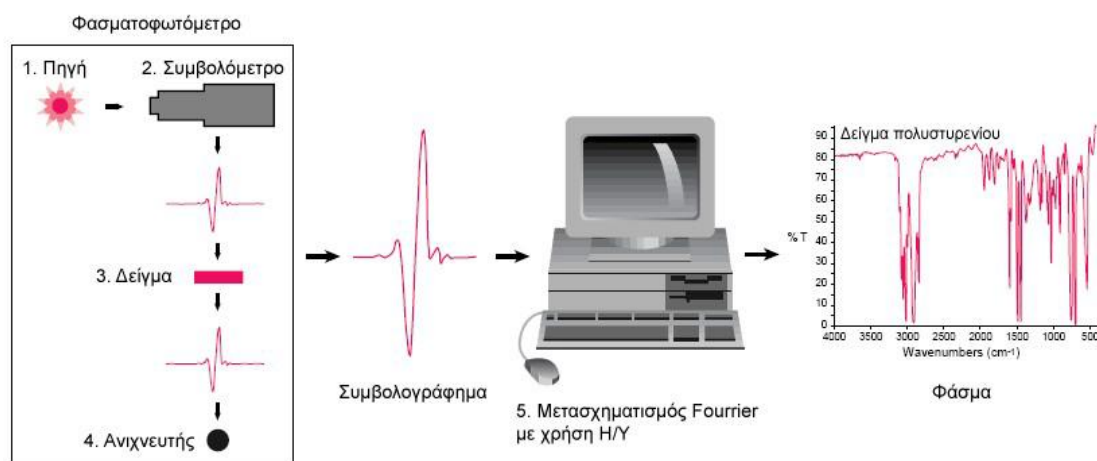
Στην περίπτωση μονοχρωματικής δέσμης φωτός μήκους κύματος λ (αν και στην περίπτωση της φασματοφωτομετρίας FT-IR δεν χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία) που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα B, υπόκειται σε ενισχυτική ή καταστροφική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις της πλάκας B από τα κάτοπτρα M1 και M2. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή με αποτέλεσμα να τετραπλασιάζεται η ένταση. Εάν, όμως οι αποστάσεις της B από τα M1 και M2 δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώνται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στην B, όπου και αλληλοεξουδετερώνονται. Σε ένα φασματοφωτόμετρο FT-IR η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα. Κατά την έξοδο από το συμβολόμετρο έχουμε επαλληλία των διαφόρων φασματικών συνιστωσών των επιμέρους δεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα προκύπτει από το άθροισμα των επιμέρους εντάσεων ακτινοβολίας που αντιστοιχούν σε κάθε φασματική περιοχή. Έτσι για μηδενική διαφορά οπτικού δρόμου όλες οι φασματικές συνιστώσες είναι σε φάση και η συνολική ένταση ακτινοβολίας είναι μέγιστη. Καθώς αυξάνεται η διαφορά οπτικού δρόμου ΔL η επαλληλία για κάθε φασματική συνιστώσα οδηγεί σε μέγιστο η ελάχιστο ανάλογα με τον λόγο $\Delta L/\lambda$. Έτσι η συνολική ένταση μειώνεται ή αυξάνεται με όλο και μικρότερο πλάτος διαμόρφωσης. Μετά από μια μέγιστη διαφορά οπτικού δρόμου δεν υπάρχει πια κανένας συσχετισμός φάσης μεταξύ των διαφόρων φασματικών συνιστωσών και η συνολική ένταση είναι πια σταθερή και ανεξάρτητη από την διαφορά οπτικού δρόμου. Όπως αποδεικνύεται το πλάτος διαμόρφωσης των

πολυχρωματικών κροσσών συμβολής είναι συνάρτηση ως συνάρτηση του της διαφοράς οπτικού δρόμου σχετίζεται με τον μετασχηματισμό Fourier της φασματικής κατανομής της πηγής.

4.3.1 Πλεονεκτήματα FTIR

Η τεχνική αυτή του FT-IR έχει σαφή πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές φασματοσκοπίας. Χρησιμοποιεί το συμβολόμετρο Michelson για επιλογή μήκους κύματος και το μετασχηματισμό Fourier για τη δημιουργία του φάσματος. Κατά συνέπεια παίρνουμε φάσματα υψηλής ποιότητας.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR παρουσιάζουν σαφή πλεονεκτήματα. Κατ' αρχήν, η χρήση υπολογιστή στη φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο σε μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στη φυσική κατάσταση του δείγματος.



Εικόνα 29: Διαδικασία λειτουργίας φασματοφωτόμετρου

Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπεράυθρου παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών στα επί μέρους συστατικά του και επομένως τη δυνατότητα ποιοτικής/ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει τη φασματοσκοπία FT-IR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H₂O και το CO₂ του χώρου του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, που δίνουν χαμηλής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα.

Σε σύγκριση με τα συμβατικά IR φασματοφωτόμετρα με διαβαθμισμένο πλέγμα, τα FTIR φασματοφωτόμετρα υπερέχουν σημαντικά, καθώς ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο (S/N) είναι πολύ μεγαλύτερος. Η υπεροχή των FTIR φασματοφωτόμετρων οφείλεται στα βασικά χαρακτηριστικά κατασκευής και λειτουργίας τους, που έχουν ως αποτέλεσμα: 1) όλες οι συχνότητες που εκπέμπονται από την πηγή να φθάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή 2) ένα μεγάλο εμβαδόν της δέσμης να περνά μέσα από το δείγμα και 3) η θέση του κινούμενου καθρέπτη να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια. [38]

4.4 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

(Small-angle X-ray scattering SAXS)

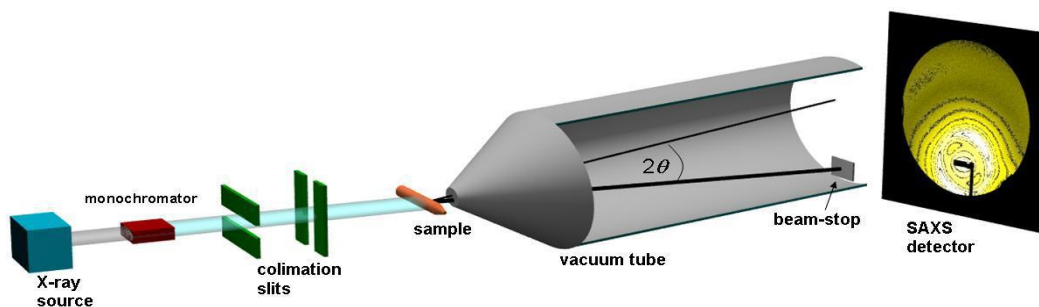
Η σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) είναι μια τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δομών με διαστάσεις από 20 έως 2000 Å. Η απαραίτητη αντίθεση σκέδασης (scattering contrast) για τις ακτίνες X οφείλεται στην ύπαρξη διαφορών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος. Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια του δείγματος. Από την ανάλυση της γωνιακής εξάρτησης της έντασης σκέδασης είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για τη γεωμετρική διευθέτηση και τα σχετικά μεγέθη των διαφορών ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο χώρο του δείγματος. Οι πληροφορίες από SAXS σχετικά με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του δείγματος αποτελούν ένα μέσο όρο πάνω σε ολόκληρο τον όγκο σκέδασης. Τα πειραματικά δεδομένα συλλέγονται με τη μορφή

διαγραμμάτων σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσει της γωνίας σκέδασης. Η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης είναι συνήθως μικρότερη από 4° . Η γωνιακή μεταβολή της έντασης προέρχεται από θετική ή αρνητική συμβολή των κυμάτων που σκεδάζονται από διαφορετικά σημεία του συστήματος. Για απομονωμένα σημεία σκέδασης δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σημείων (σωματιδίων) και η σκέδαση δίνεται από τον παράγοντα μορφής (form factor) που σε αυτή την περίπτωση εξαρτάται μόνο από το σχήμα του σωματιδίου. Σε πυκνά συστήματα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και η συνεισφορά τους στη συνολική σκέδαση είναι σημαντική. Ο παράγοντας δομής για ένα τέλειο κρύσταλλο μπορεί να αναλυθεί σε δύο μέρη. Το ένα οφείλεται αποκλειστικά στο σχήμα των σκεδαζόμενων σωματιδίων (παράγοντας μορφής) και το άλλο προέρχεται από τη διεύθυνση των σωματιδίων στο χώρο (παράγοντας πλέγματος). Για οργανωμένες μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες το σκεδάζον αντικείμενο θα είναι η δομική μονάδα της μορφολογίας (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα, κλπ.). Επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των ακτίνων X, οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Η δέσμη των ακτίνων X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μία ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής. Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή εκφράστηκε από τον W.L. Bragg:

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

Όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση, θ η γωνία περίθλασης και n ένας ακέραιος αριθμός που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Όταν κάποιο υλικό είναι άμορφο, δεν παρουσιάζει βέβαια ανακλάσεις Bragg, αφού τα άτομα του δεν είναι διατεταγμένα σε περιοδικό πλέγμα. Μπορεί όμως να παρουσιάζει σκέδαση σε μικρές γωνίες όταν στη δομή του υπάρχουν διακυμάνσεις ηλεκτρονιακής πυκνότητας διαστάσεων νανομετρικής κλίμακας



Εικόνα 30: Σχηματική επικόνιση SAXS spectra

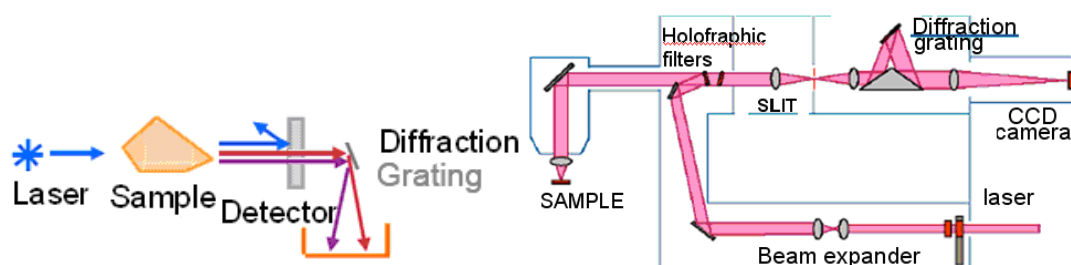
Για πειράματα σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες δύο παράγοντες επιδρούν καθοριστικά στη γεωμετρία του πειράματος. Πρώτον, η προσπίπτουσα ακτινοβολία πρέπει να έχει καλά καθορισμένες διαστάσεις και διεύθυνση στο χώρο, διότι η επιθυμητή πληροφορία περιέχεται στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε πολύ μικρές γωνίες από την διεύθυνση της προσπίπτουσας. Δεύτερον, όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος της διαδρομής της ακτινοβολίας πρέπει να βρίσκεται υπό κενό, καθώς η σκέδαση από τον αέρα σε μικρές γωνίες είναι σημαντική.

4.5 Φασματοσκοπία Raman

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο διασποράς Renishaw Invia-Reflex σε διάταξη οπισθοσκέδασης. Ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Ar^+ που εκπέμπει σε μήκος κύματος 514,5 nm (ορατό) ή στα 785 nm (εγγύς IR). Το φασματόμετρο διαθέτει δύο φράγματα περίθλασης, με 1800 και με 1200 χαραγές/mm, που χρησιμοποιούνται για διέγερση στο ορατό και στο υπέρυθρο, αντίστοιχα. Το σήμα Raman λαμβάνεται από ανιχνευτή CCD, υψηλής ευαισθησίας και προβάλλεται σε οθόνη υπολογιστή. Η εστίαση της δέσμης laser στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται με φακούς μικροσκοπίου $\times 5$, $\times 20$ και $\times 50$ της εταιρίας Leica DMLM. Για τις περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ο φακός $\times 50$ ($NA=0,75$) εστιακής απόστασης 0,37 mm που εστιάζει τη δέσμη σε επιφάνεια διαμέτρου $\sim 1,0$ μm . Το όργανο παρέχει τη δυνατότητα ορισμού της χρονικής διάρκειας καταγραφής μιας μέτρησης καθώς και τον αριθμό επανάληψης μετρήσεων πάνω στο ίδιο σημείο.

Στο σχήμα φαίνεται μια απλοποιημένη αναπαράσταση της πορείας που ακολουθεί η δέσμη laser από την πηγή έως τον ανιχνευτή, σε ένα φασματόμετρο

Renishaw Invia Reflex.. Τα βασικά μέρη του συστήματος είναι η δέσμη laser που προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το φίλτρο αποκοπής της συνιστώσας Rayleigh, το φράγμα περίθλασης, όπου πραγματοποιείται η ανάλυση της δέσμης και ο ανιχνευτής CCD (Charge-Coupled Device) που μετατρέπει τα φωτόνια που προσπίπτουν πάνω του σε ψηφιακό σήμα.



Εικόνα 31: α) Σύντομο διάγραμμα ροής της ακτινοβολίας σε ένα σύστημα micro-Raman. β) Σχηματική αναπαράσταση της εστίασης της δέσμης του laser στο δείγμα και της ανάλυσης της στο φασματόμετρο micro-Raman.

Η δέσμη οδηγείται με κάτοπτρα (αλλάζουν αυτόματα με την αλλαγή του laser) στο φίλτρο αποκοπής, το οποίο ανακλά πλήρως τη δέσμη και την οδηγεί μέσω φακού μικροσκοπίου στο δείγμα. Το οπισθοσκεδαζόμενο φως συλλέγεται από τον φακό και οδηγείται εκ νέου στο φίλτρο αποκοπής από το οποίο διέρχεται μόνο η συνιστώσα μη ελαστικής σκέδασης Raman. Στη συνέχεια το φως εστιάζεται με ένα φακό στην είσοδο (slit) του τμήματος του φασματόμετρου όπου και γίνεται η ανάλυση του φωτός (φασματογράφος). Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλεται φακός ο οποίος ρυθμίζει τη δέσμη ώστε, μετά την ανάκλασή της σε ένα πρισματικό καθρέπτη, να προσπίπτει παράλληλα στο φράγμα περίθλασης όπου και αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος. Στη συνέχεια η αναλυμένη δέσμη ανακλάται εκ νέου στην άλλη πλευρά του κατοπτρικού πρίσματος και εστιάζεται στον ανιχνευτή (CCD). Το μήκος εστίασης του φακού είναι 250 mm. Το μέγεθος της σχισμής εισόδου καθορίζει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Η φασματική διακριτική ικανότητα για τις μετρήσεις στο ορατό είναι $1,8 \text{ cm}^{-1}$ ενώ στο υπέρυθρο λίγο μεγαλύτερη. Η διάμετρος εστίασης του laser (spot) πάνω στο δείγμα καθορίζεται από τη τιμή του μήκους κύματος λ του laser. Τα φάσματα ελήφθησαν με συνεχείς σαρώσεις στην περιοχή $100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, είτε με σταθερή έκθεση του CCD σε συγκεκριμένο φασματικό εύρος περίπου Ω ως αναφορά για μελέτη των μεταβολών των διαφορών συχνοτήτων,

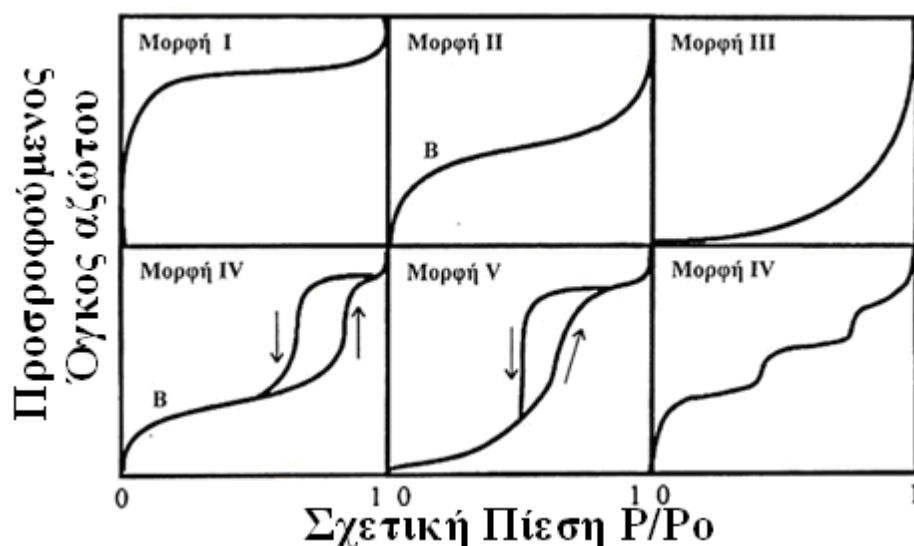
χρησιμοποιήθηκε το φάσμα του κρυσταλλικού πυριτίου. Η λειτουργία αυτή υποστηρίζεται από το λογισμικό της Renishaw. Η ανάλυση των κορυφών του φάσματος Raman έγινε με το ίδιο πρόγραμμα, εφαρμόζοντας ρουτίνα γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων και προσαρμόζοντας το προφίλ των φασματικών γραμμών με μικτή συνάρτηση Lorentz/Gauss. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η θέση, το εύρος, την ένταση και την ολοκληρωμένη ένταση των φασματικών γραμμών Raman. [35]

4.6 Ποροσιμετρία Υγρού Αζώτου

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, συνολικός όγκος πόρων, μέση διάμετρο πόρων και κατανομή μεγέθους πόρων χρησιμοποιείται η ποροσιμετρία N_2 σε θερμοκρασία 77 K. Οι υπολογισμοί των μεγεθών αυτών γίνονται με τη μέθοδο BET.

Για τον προσδιορισμό της ισόθερμου ρόφησης διοχετεύεται στον πόρο γνωστός όγκος του N_2 και καταγράφεται το ποσό της ροφούμενης ουσίας ως προς τη σχετική πίεση του N_2 υπό σταθερή θερμοκρασία. Για την ισόθερμη εκρόφησης ακολουθείται παρόμοια διαδικασία καταγράφοντας τον όγκο του ήδη προσροφημένου N_2 που απομακρύνεται από τον πόρο για μειωμένες σχετικές πιέσεις N_2 , υπό σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή της ισόθερμου εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, από τη γεωμετρία των πόρων και από τον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις από τη μορφή της ισόθερμου προσρόφησης μπορούμε να κάνουμε εκτιμήσεις για την πορώδη δομή του προσροφητικού υλικού και να επιλέγουμε την καταλληλότερη μέθοδο για αξιόπιστο προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων. Μεγάλο πλήθος ισόθερμων ρόφησης, που παρουσιάζουν διαφορετική μορφή, έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία, σε διάφορα συστήματα αερίου-υγρού. Η ισόθερμη τύπου I (Εικόνα 32) δηλώνει ρόφηση με σχηματισμό μικρού αριθμού μοριακών στρωμάτων, εμφανίζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά όπου το μέγεθος των πόρων τους δεν ξεπερνά κατά πολύ την διάμετρο των προσροφούμενων μορίων και είναι γνωστή ως ισόθερμος Langmuir. Η ισόθερμη τύπου II εμφανίζεται κυρίως σε μη-πορώδη υλικά καθώς και σε υλικά με μεγάλους πόρους. Με την αύξηση της πίεσης παρατηρείται μεν ο σχηματισμός του μονομοριακού στρώματος, αλλά στη συνέχεια

σχηματίζεται το πολυμοριακό στρώμα σύμφωνα με τη διαδικασία τριχοειδούς συμπίκνωσης. Η ισόθερμος τύπου III συναντάται όταν η ενθαλπία προσρόφησης είναι μικρότερη από την ενθαλπία υγροποίησης του προσροφημένου αερίου. Στην περίπτωση αυτή, οι διαμοριακές δυνάμεις του προσροφούμενου αερίου ή υγρού με το προσροφημένο μονομοριακό στρώμα είναι ισχυρότερες από τις αντίστοιχες δυνάμεις με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η μορφή της ισόθερμου IV δηλώνει προσρόφηση σε υλικά με πόρους στην περιοχή 2-200 nm. Αρχικά σχηματίζεται το μονομοριακό στρώμα στους πόρους αλλά με την αύξηση της πίεσης τα μόρια αζώτου προσροφούνται πέραν αυτού. Ο σχηματισμός του πρώτου γόνατος της ισόθερμου συμπίπτει με την ολοκλήρωση της δημιουργίας του μονομοριακού στρώματος. Η ισόθερμος τύπου V προκύπτει όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου προσροφητικού είναι ασθενείς. Είναι παρόμοια με τη μορφή III, αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις. Συναντάται σε πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων αντίστοιχο με εκείνο της μορφής IV. Η ισόθερμος VI χαρακτηρίζει βαθμιαία πολυχρωματική προσρόφηση. Συνήθως παρατηρείται σε μικροπορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους (MCM, γραφίτης) [92].



Εικόνα 32: Βασικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC

Οι μετρήσεις ρόφησης N₂ της διατριβής έγιναν σε αυτόματο πολωσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autos orb-1, όπου μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους P/Po (10⁻⁵), όπως απαιτείται συνήθως για τη μελέτη μικροπρεπών υλικών. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την

τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες υάλινες κυψελίδες και στην συνέχεια την αμαύρωση τους στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό (10^{-5} torr) και θερμοκρασία 350°C για 24-48 ώρες. Η απαιτούμενη μάζα δείγματος, καθορίζεται από την αναμενόμενη ειδική επιφάνεια (m^2/gr), και την αναλυτική ικανότητα του οργάνου ($>1,0 \text{ m}^2$). Η διαδικασία εκτελέσεως των πειραμάτων είναι πλήρως αυτοματοποιημένη, αφού καθοριστούν πρώτα τρεις κύριες παράμετροι: α) τα πειραματικά σημεία P/Po για τα οποία θα προσδιοριστούν οι τιμές της ισόθερμου, β) ο χρόνος ισορροπίας (εύρος 0-99 min) που μπορεί να είναι διαφορετικός για κάθε σημείο και γ) το όριο ανοχής (σχετικοί πίνακες του οργάνου), δηλαδή το πόσο κοντά θα είναι τελικά οι πραγματικές τιμές του P/Po σε σχέση με τις επιθυμητές. [35]

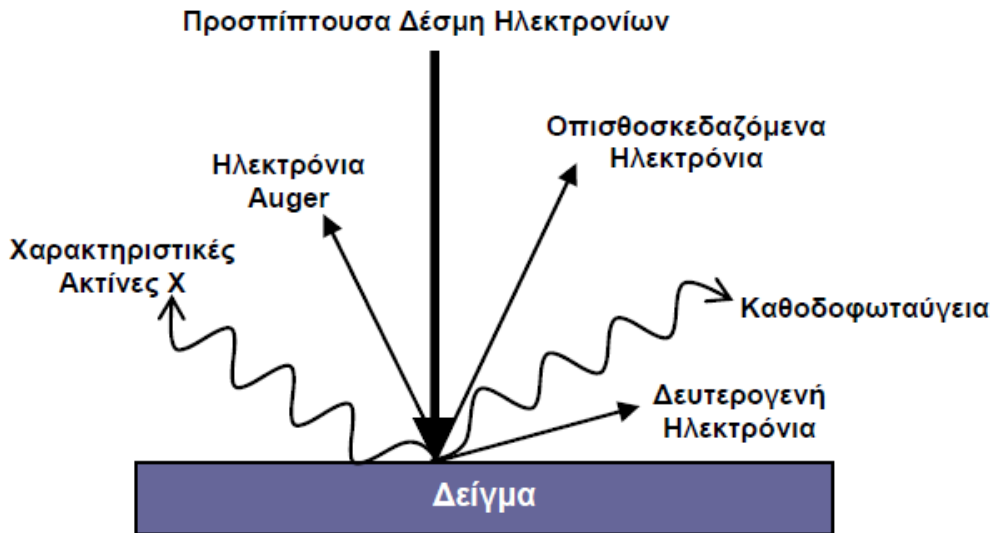


Εικόνα 33: Συσκευή ποροσιμετρίας υγρού αζώτου

4.7 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM Scanning Electron Microscope) αποτελεί ένα από τα πλέον σύγχρονα αναλυτικά όργανα και συνδυάζεται συνήθως με συστήματα μικροανάλυσης για να πραγματοποιείται στοιχειακή ανάλυση. Το δείγμα βρίσκεται μέσα στο θάλαμο δοκιμίου (specimen chamber), από πάνω υπάρχει η στήλη του μικροσκοπίου (electron column), ο θάλαμος και η στήλη είναι συνδεδεμένα με το σύστημα δημιουργίας κενού. Μια δέσμη ηλεκτρονίων πολύ μικρής διαμέτρου εκτοξεύεται από την κορυφή της στήλης και κατευθύνεται στο δοκίμιο, στο οποίο σαρώνεται μια περιοχή ορθογώνιου σχήματος. Από την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων παράγεται δευτερογενής ακτινοβολία, η ένταση της οποίας εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Για να μην υπάρχει απορρόφηση της δευτερογενούς ακτινοβολίας, η στήλη του μικροσκοπίου και ο θάλαμος που βρίσκεται το δείγμα βρίσκονται υπό κενό.

Παράλληλα υπάρχει αντικραδασμικό σύστημα για να ελέγχεται απόλυτα η θέση και η κλίση του δείγματος. Το σύστημα ανίχνευσης της δευτερογενούς ακτινοβολίας είναι συνδεδεμένο με καθοδικό σωλήνα, και ανάλογα με την ένταση της ακτινοβολίας το σύστημα εικόνας (οθόνη CRT) εμφανίζει σημείο προς σημείο με ορισμένο χρώμα, οπότε από το σύνολο των σημείων, είναι δυνατόν να φανεί η μορφή του δείγματος σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση. Η εστίαση των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα πραγματοποιείται με τη χρήση μαγνητικών φακών και η εστιακή απόσταση ελέγχεται από την ένταση του ρεύματος που διαρρέει τα πηνία.



Εικόνα 34: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμης ηλεκτρονίων και δείγματος

Επειδή στο SEM χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια για την ανάλυση των δειγμάτων, αν τα τελευταία δεν είναι ηλεκτρικά αγώγιμα είναι δυνατόν να προκληθούν φθορισμοί που θα επηρεάσουν το αποτέλεσμα. Για το λόγο αυτό το δείγμα επικαλύπτεται είτε με χρυσό, είτε με γραφίτη, ενώ παράλληλα υπάρχει και γείωση για να απομακρύνονται συνεχώς τα ηλεκτρόνια. Η επιμετάλλωση με χρυσό γίνεται με τη συσκευή της ατομικής διασκόρπισης, κατά τη διαδικασία αυτή, το υλικό απόθεσης (χρυσός) διασπάται με τη πτώση σε αυτό σωματιδίων υψηλής ενέργειας, τα σωματίδια αυτά, είναι θετικά ιόντα ενός αδρανούς αερίου. Το υλικό απόθεσης είναι αρνητικά φορτισμένο και θεωρείται κάθοδος, το υπόστρωμα είναι αρνητικά φορτισμένο και τοποθετείται μπροστά από τη πηγή του χρυσού. Τα άτομα του αργού επιταχύνονται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου και προσκρούουν πάνω στο χρυσό. Το όλο σύστημα βρίσκεται υπό κενό σε πίεση από 10^{-3} έως 10^{-1} torr.

4.8 Περίθλαση ακτίνων X

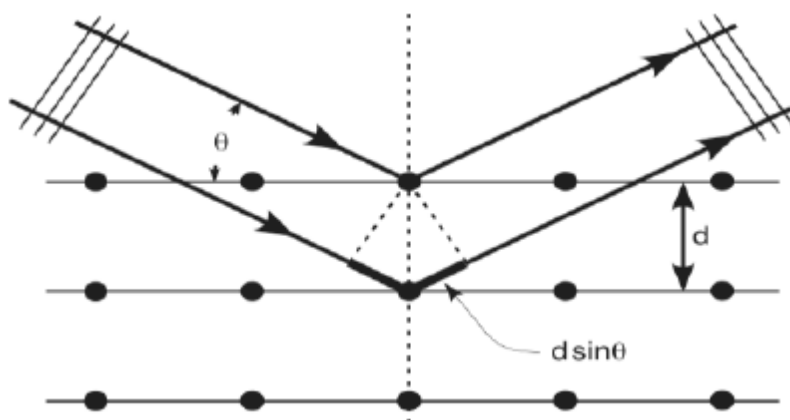
Οι ακτίνες X παράγονται σε ειδικές λυχνίες όπου η κάθοδος τους είναι από νήμα βολφραμίου και η άνοδος είναι μεταλλικός στόχος (π.χ Χαλκός). Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα (“λευκή” ακτινοβολία) που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων πάνω στο μεταλλικό στόχο για αυτό και λέγεται

ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung). Πάνω σε αυτή τη συνιστώσα βρίσκονται γραμμές (χαρακτηριστική ακτινοβολία του μετάλλου της αντικαθόδου). Οι γραμμές προέρχονται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις σε διακριτές στάθμες και σχηματίζουν σειρές που χαρακτηρίζονται με τα γράμματα K, L, M, N, O, P. Οι γραμμές κάθε σειράς συμβολίζονται με ελληνικούς χαρακτήρες κατά κατιούσα τάξη μήκους κύματος ($K\alpha$, $K\beta$ κλπ.). Τέλος, οι συνιστώσες λεπτής υφής μιας γραμμής χαρακτηρίζονται από αριθμητικό δείκτη (π.χ. $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ κλπ.).

Η μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων-X προσπίπτει στην επιφάνεια στερεών δειγμάτων, που είναι τοποθετημένα σε δειγματοφορείς σε μορφή σκόνης. Τα δείγματα είναι σε μορφή σκόνης για να έχουμε τυχαία κατανομή όλων των κρυσταλλογραφικών διευθύνσεων του υπό μελέτη δείγματος, και περιθλάται από τα διάφορα σκετα των κρυσταλλογραφικών επιπέδων που υπάρχουν στη δομή του υλικού με βάση την εξίσωση του Bragg :

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

όπου n είναι ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων και θ η γωνία μεταξύ του επιπέδου του δείγματος και της προσπίπτουσας δέσμης. Σε όλες τις άλλες γωνίες θα πρέπει να μην λαμβάνεται ακτινοβολία.



Εικόνα 35: Γραφική αναπαράσταση του Νόμου του Bragg

Η τεχνική αυτή είναι μη καταστροφική και απαιτεί μικρή προετοιμασία του δείγματος. Με την περίθλαση ακτίνων X μπορούμε να μελετήσουμε στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων, ορυκτά και άλλα σύνθετα υλικά είτε κρυσταλλικά είτε άμορφα. Η περίθλαση ακτίνων X

επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής, της σύστασης του δείγματος όπως και βοηθά στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας αυτού [38]. Επιπλέον μας παρέχει άμεσα πληροφορίες για τη γεωμετρία των πόρων και τη διάταξη της δομής των μεσοπορωδών υλικών. Λόγω όμως της περιορισμένης οργάνωσης των υλικών αυτών συγκριτικά με τα κρυσταλλικά υλικά η περίθλαση ακτίνων X μας παρέχει διαγράμματα όπου εμφανίζονται κορυφές ανάκλασης μόνο σε περιοχές μικρών γωνιών 2θ (από 1° έως 10°). Σε μεγαλύτερες γωνίες δεν εμφανίζονται ανακλάσεις επειδή τα τοιχώματα των πόρων του υλικού είναι κυρίως άμορφα. [39]

4.9 Συσκευή υψηλών πιέσεων για τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης διαπερατότητας.

Για το χαρακτηρισμό και τη διερεύνηση των ιδιοτήτων διαπέρασης των κεραμικών μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε συσκευή από ανοξείδωτο χάλυβα, με δυνατότητα εκτέλεσης πειραμάτων υπό κενό ή υπό πίεση. Η συσκευή αυτή μπορεί να τροφοδοτηθεί, μέσω γραμμής αερίων, με He, H₂, Ar, CO, CO₂, O₂, N₂, CH₄, C₃H₈, C₃H₆. Η γραμμή αερίων περιλαμβάνει στρόφιγγα ελεγχόμενης ροής (NuproSS-SS4), πνευματική στρόφιγγα ελέγχου διαρροών (WhiteyCF8M με πνευματικό ενεργοποιητή 131-8R) και τρία πιεζοηλεκτρικά απόλυτα μανόμετρα (Cole-Palmer τύπου K1, 1-5 VDC) με ευαισθησία 100, 300 και 1.000 psi). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της διαπέρασης συνδέεται και με γραμμή υψηλού κενού. Η επίτευξη του κενού γίνεται με τη βοήθεια δύο περιστροφικών μηχανικών αντλιών ελαίου (EdwardsE2M5) που συνδέονται με μία μοριακή (turbomolecular) αντλία (EdwardsEXC 300) και με παγίδα αλούμινας. Το κενό που επιτυγχάνεται είναι της τάξης των 10^{-7} mbar και μετρείται με τη βοήθεια μετρητών ιονισμού (EdwardsPenning 1002 με κεφαλές CP25K). Η συσκευή είναι εξ' ολοκλήρου κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα (SS 316) και τα διάφορα τμήματά της έχουν συνδεθεί με συγκολλήσεις Argon εκτός από τα τμήματα των κυκλοφορητών (CH, CL) των φιαλών και του διαφορικού πιεσόμετρου (D) που συνδέονται με συνδέσμους Swagelok.

Η χρησιμοποιούμενη συσκευή αποτελείται από τρεις χώρους (τμήματα) που συνδέονται μεταξύ τους και είναι οι εξής: (1) ο χώρος υψηλής πίεσης, (2) ο χώρος χαμηλής πίεσης και (3) ο χώρος των μεμβρανών.

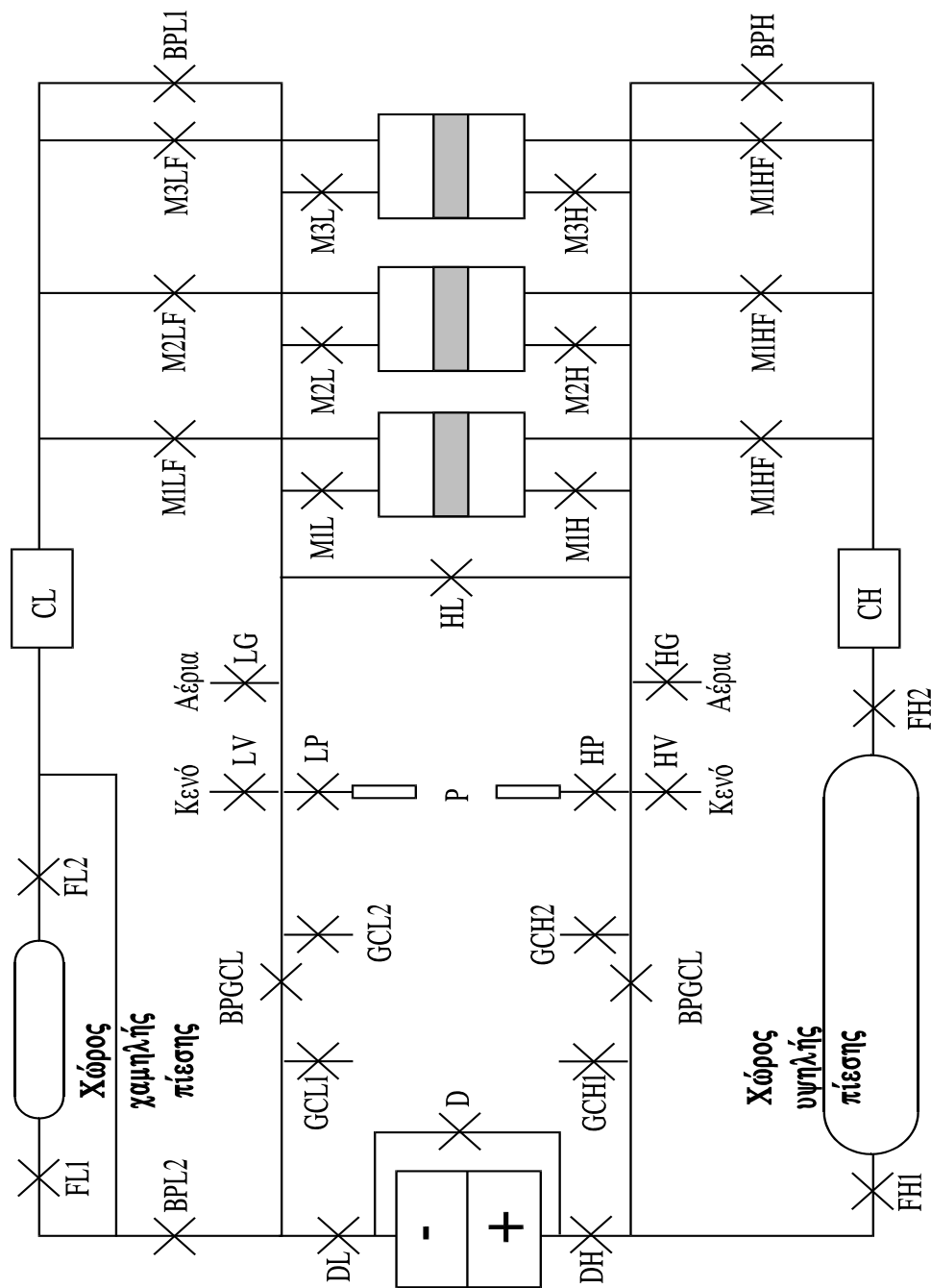
Ο χώρος υψηλής πίεσης περιλαμβάνει μία φιάλη μεγάλου όγκου (5 lit), που εκπληρώνει τη συνθήκη μικρής πτώσης πίεσης στην πλευρά της τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Ο χώρος χαμηλής πίεσης περιλαμβάνει τη φιάλη μικρού όγκου ($481,079 \text{ cm}^3$) και σε αυτόν υπάρχει η δυνατότητα επιλογής του όγκου, μέχρι συνολικού όγκου $599,4179 \text{ cm}^3$. Τα επιμέρους τμήματα που μπορούν να απομονωθούν στο χώρο αυτό έχουν 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 $V_4 = 25,3673 \text{ cm}^3$. Η δυνατότητα επιλογής των όγκων αυτών επιτρέπει την ταχέως ανιχνεύσιμη αύξηση της πίεσης στο χώρο αυτό, τόσο σε μεμβράνες που εμφανίζουν σχετικά μεγάλη διαπέραση, όσο και σε μεμβράνες με πολύ μικρή διαπέραση σε διάφορα αέρια. Η μέτρηση της πίεσης στο χώρο υψηλής πίεσης πραγματοποιείται με ένα διαφορικό πιεσόμετρο (ENDRESS-HAUSER, Deltabar 0-1250 mbar, 4-20 mA) ενώ στο χώρο χαμηλής πίεσης (πλευρά διαπέρασης των μεμβρανών) χρησιμοποιείται διαφορικό πιεσόμετρο (ENDRESS-HAUSER, Deltabar 0-130 mbar, 4-20 mA).

Τόσο ο χώρος υψηλής (High-H) πίεσης, όσο και ο χώρος χαμηλής (Low-L) πίεσης είναι εφοδιασμένοι με κυκλοφορητές αερίων (BREYGK-02-4, 1,8 l/min) και συνδέονται με τη γραμμή κενού μέσω των στροφίγγων HV και LV. Επίσης, συνδέονται με τη γραμμή αερίων (μέσω των HG και LG), με το διαφορικό πιεσόμετρο (μέσω DH και DL), με τα απόλυτα πιεσόμετρα (μέσω των HP και LP), ενώ μπορούν να συνδεθούν και με μία μονάδα αέριας χρωματογραφίας μέσω κύκλου (GCH1, GCH2, GCL1, GCL2) με ενδιάμεσες στρόφιγγες (BPGCH, BPGCL).

Η συσκευή αυτή περιλαμβάνει τρεις υποδοχείς μεμβρανών (κελιά) από ανοξείδωτο ατσάλι, εντός των οποίων μπορούν να τοποθετηθούν οποιουδήποτε τύπου μεμβράνες. Κάθε υποδοχέας συνδέεται με τους χώρους υψηλής πίεσης και χαμηλής πίεσης μέσω δύο βαλβίδων εισόδου και δύο βαλβίδων εξόδου. Διαμέσω των βαλβίδων αυτών επιτυγχάνεται η τροφοδοσία και η κυκλοφορία των αερίων στο χώρο κάθε μεμβράνης. Η τοποθέτηση των μεμβρανών στους υποδοχείς γίνεται μέσω συνδέσμων VCR και φλαντζών από νικέλιο. Οι μεμβράνες συγκολλούνται στους συνδέσμους VCR με τη βοήθεια εποξειδικής ρητίνης κενού, ανθεκτικής μέχρι τους 120°C (TorrSeal[®], Varian). Προκειμένου για μεμβράνες σωληνωτού τύπου, το ελεύθερο άκρο τους κλείνεται χρησιμοποιώντας την ίδια ρητίνη, με ανοξείδωτο καπάκι. Τόσο η διαβίβαση των διαφόρων αερίων όσο και η απομάκρυνσή τους και η απαερίωση των μεμβρανών γίνονται μέσω ανοξείδωτων αγωγών, όπου ο πρώτος διέρχεται από την

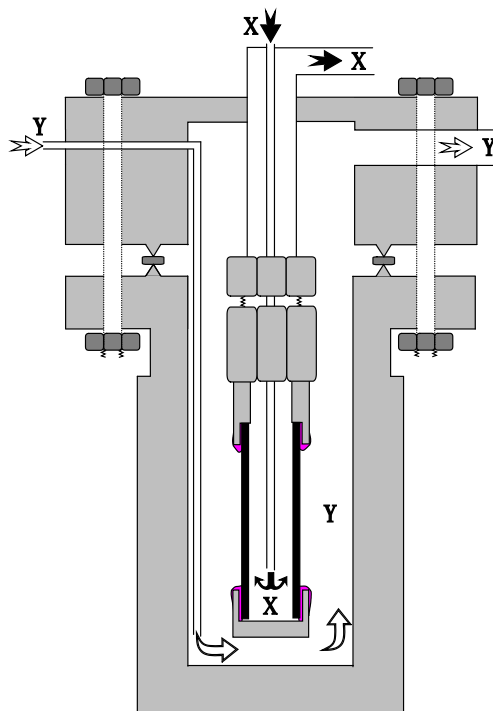
εξωτερική πλευρά της κάθε μεμβράνης και ο δεύτερος από το χώρο μεταξύ της εσωτερικής πλευράς της μεμβράνης και του συνδέσμου VCR. Η ροή των διαφόρων αερίων γίνεται από την εξωτερική επιφάνεια των μεμβρανών σωληνωτού τύπου προς την εσωτερική τους και το διήθημα καταλήγει στο χώρο χαμηλής πίεσης.

Η συσκευή που περιγράφηκε χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη μέτρηση της διαπερατότητας καθαρών αερίων (ολοκληρωτικά πειράματα μέτρησης διαπερατότητας απλής φάσης) και για διαφορικά πειράματα μέτρησης διαπερατότητας. Η μεταλλική συσκευή μέτρησης της διαπερατότητας απεικονίζεται γραφικά στην εικόνα 36. Επίσης, στην εικόνα 37 απεικονίζεται ένας υποδοχέας (κυψελίδα) εντός του οποίου περικλείεται μεμβράνη σωληνωτού τύπου. Η τροφοδοσία των διαφόρων αερίων και οι απαερίώσεις γίνονται μέσω ανοξείδωτων αγωγών, όπου ο πρώτος βρίσκεται από την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης και ο δεύτερος από την εσωτερική πλευρά του συνδέσμου VCR. Οι κυψελίδες μεμβρανών ενώνουν το χώρο υψηλής με το χώρο χαμηλής πίεσης.



Εικόνα 36: Μεταλλική συσκευή ρόφησης - διαπερατότητας - σχετικής διαπερατότητας - εκλεκτικότητας για μεμβράνες διαφόρων τύπων.

H-High (Υψηλή πίεση), L-Low (Χαμηλή πίεση), D-Διαφορικό πιεσόμετρο, F-Φιάλη, BP-ByPass, GC-Αέριος χρωματογράφος, C-Κυκλοφορητής, M-Μεμβράνη, V-Κενό, A-Αέριο, P-Πιεσόμετρο. [3], [34]



Εικόνα 37: Κυψελίδα ρόφησης-διαπερατότητας μεμβρανών εντός της οποίας βρίσκεται τοποθετημένη μία μεμβράνη σωληνωτού τύπου. Η στήριξη των μεμβρανών γίνεται με τη βοήθεια συνδέσμων VCR[®] και εποξειδικής ρητίνης κενού TorrSeal[®].

X-Χώρος χαμηλής πίεσης, Y-Χώρος υψηλής πίεσης. [3], [34]

4.9.1 Ολοκληρωτικά πειράματα διαπερατότητας απλής φάσης.

Στο χώρο υψηλής πίεσης και μέσω της στρόφιγγας HG, διαβιβάζεται πίεση 0-70 bar (η τιμή εξαρτάται από τις αντοχές της μεμβράνης), ενώ ο χώρος χαμηλής πίεσης διατηρείται υπό κενό. Ανοίγοντας τις στρόφιγγες MiH, MiHF το αέριο διαβιβάζεται στο χώρο υψηλής πίεσης της μεμβράνης i και διέρχεται μέσω αυτής στο χώρο χαμηλής πίεσης. Η αύξηση πίεσης στο τμήμα χαμηλής πίεσης, ΔP_L , μετρείται με τη βοήθεια του διαφορικού πιεσόμετρου (D) διατηρώντας το χώρο υψηλής πίεσης (+) του πιεσόμετρου απομονωμένο και υπό πίεση (≈ 1 bar), ενώ η πίεση εισόδου, P_o , μετρείται με τη βοήθεια του απόλυτου πιεσόμετρου (P). Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μέτρηση τόσο των χρόνων υστέρησης της μεταβατικής κατάστασης (timelag) όσο και της ροής κατά τη στατική κατάσταση. Τα δεδομένα πίεσης, θερμοκρασίας και χρόνου καταγράφονται σε H/Y και επεξεργάζονται μέσω κάποιου εμπορικού λογισμικού.

Η διαπερατότητα, Pe , μπορεί να υπολογιστεί άμεσα σε μονάδες $cm^2 \cdot min^{-1}$, από τον τύπο:

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

όπου:

V_L ο όγκος του χώρου χαμηλής πίεσης,

$\frac{\Delta P_L}{\Delta t}$: ο ρυθμός αύξησης της πίεσης στον χώρο χαμηλής πίεσης,

S : η επιφάνεια της μεμβράνης που είναι διαθέσιμη για τη διαπέραση του αερίου,

\bar{P}_H : η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης (ίση με την πίεση στο χώρο υψηλής πίεσης της κυψελίδας εφόσον ο χώρος χαμηλής πίεσης βρίσκεται εκκενωμένος),

T_{rig} : η θερμοκρασία της συσκευής,

l : το πάχος της μεμβράνης.

Στην παρούσα εργασία, η διαπερατότητα υπολογίζεται σε $mol \cdot m \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ και η διαπέραση, Q ($Q = P/l$) σε μονάδες $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$. Η συγκεκριμένη μονάδα είναι αυτή που χρησιμοποιείται κατά κανόνα για την έκφραση των τιμών διαπερατότητας σε ανόργανες μεμβράνες και μπορεί να προκύψει ως εξής:

$$Pe = \frac{F(mol/min) \cdot l(cm)}{S(cm^2) \cdot \Delta P(mbar)} = \frac{\Delta P_L(mbar) \cdot V_L(cm^3) \cdot l(cm)}{\Delta t(min) \cdot R \left(\frac{l \cdot atm}{mol \cdot K} \right) \cdot T_{rig}(K) \cdot S(cm^2) \cdot \bar{P}_H(mbar)}$$

$$Pe = \frac{\Delta P_L(mbar) \cdot V_L(cm^3) \cdot l(cm) \cdot \left(\frac{1}{100} \right) \left(\frac{m}{cm} \right)}{\Delta t(min) \cdot 60 \left(\frac{sec}{min} \right) \cdot 0.08205 \left(\frac{l \cdot atm}{mol \cdot K} \right) \cdot 1.01325 \cdot 10^5 \left(\frac{Pa}{atm} \right) \cdot 10^3 \left(\frac{cm^3}{l} \right)} \cdot \frac{1}{T_{rig}(K) \cdot S(cm^2) \cdot 10^4 \left(\frac{m^2}{cm^2} \right) \cdot \bar{P}_H(mbar)}$$

Και συνεπώς:

$$Pe = \frac{1}{60 \cdot 0.08205 \cdot 10^4 \cdot 1.01325 \cdot 100} \cdot \frac{\Delta P_L}{\Delta t} \cdot \frac{V_L \cdot l}{T_{rig} \cdot S} \cdot \frac{1}{\bar{P}_H} \left(\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa} \right)$$

4.9.2 Διαφορικά πειράματα μέτρησης διαπερατότητας.

Η συσκευή αρχικά απαιριώνεται έχοντας όλες τις στρόφιγγες και τη βαλβίδα HL ανοιχτές, με εξαίρεση τις στρόφιγγες των πιεσόμετρων. Στην συνέχεια, στα τμήματα υψηλής και χαμηλής πίεσης διαβιβάζονται ατμοί νερού και οι δύο πλευρές της μεμβράνης αφήνονται να ισορροπήσουν σε συγκεκριμένη επιθυμητή πίεση ατμών. Σε κάθε μεμβράνη, πριν τη μέτρηση της διαπέρασης του αερίου πρέπει να έχει αποκατασταθεί ισορροπία. Η αποκατάσταση της ισορροπίας λάμβανε χώρα όταν η ένδειξη του διαφορικού πιεσομέτρου, με κλειστές τις στρόφιγγες D και DL και ανοιχτή τη DH, παρέμενε σταθερή για τουλάχιστον 5 ώρες, ενώ κατά τη διάρκεια αυτού του χρονικού διαστήματος οι φιάλες ήταν απομονωμένες από το σύστημα, ώστε ο έλεγχος της αποκατάστασης ισορροπίας να γίνεται στο μικρότερο δυνατό όγκο.

Μετά την επίτευξη ισορροπίας, οι στρόφιγγες των κυψελίδων των μεμβρανών κλείνονται και στους δύο χώρους διαβιβάζεται επιπλέον πίεση περίπου 30 mbar αερίου. Κατόπιν, η στρόφιγγα HL κλείνεται και το τμήμα χαμηλής πίεσης εκκενώνεται ώστε η πίεση σε αυτό να επαναφερθεί στην αρχική πίεση ισορροπίας. Η πίεση στο χώρο υψηλής πίεσης δεν μεταβάλλεται. Κατόπιν, ανοίγονται οι 4 στρόφιγγες MiH, MiL, MiHF, MiLF κάθε μεμβράνης και το αέριο, μέσω 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. [3], [34]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: πειραματική διαδικασία

5.1 Προετοιμασία μεμβρανών

Έγινε σύνθεση ενός εναιωρήματος GO (1,5 g / L) από συνθετικό γραφίτη (μέγεθος σωματιδίων ≤ 20 μm) μέσω της μεθόδου Hummers με την προσθήκη NaNO_3 και KMnO_4 [40,41]. Πιο συγκεκριμένα, συμπυκνωμένο H_2SO_4 (120 mL) προστέθηκε σε ένα μίγμα από συνθετικό γραφίτη (2,5 g) και NaNO_3 (2,5 g), και το μίγμα ψύχθηκε στους 0°C χρησιμοποιώντας λουτρό πάγου. Το KMnO_4 (15 g) προστέθηκε αργά σε μικρές δόσεις στο μίγμα. Το εναιώρημα αναδεύονταν συνεχώς επί 2 ώρες στους 35°C . Κατόπιν ψύξης σε λουτρό πάγου έγινε αργή προσθήκη 750 mL H_2O_2 (3%). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για 30 λεπτά και στη συνέχεια το εναιώρημα διηθήθηκε, εκπλύθηκε με διάλυμα HCl (10%) και μερικές φορές με νερό μέχρις επίτευξης ουδέτερου pH και τελικά ξηράνθηκε στους 60°C για 24 ώρες για να ληφθεί οξείδιο του γραφίτη. Στη συνέχεια, έγινε διασπορά αυτού του υλικού σε ένα δεδομένο όγκο νερού και έγινε κατεργασία με υπερήχους σε λουτρό υπερήχων (επεξεργαστής υπερήχων UP400S, 24 kHz) για 1 ώρα. Τέλος, η προκύπτουσα διασπορά σε υπερήχους φυγοκεντρήθηκε για 30 λεπτά στις 3000 rpm για να επιτευχθεί η καταβύθιση και διαχωρισμός των μεγαλύτερων σωματιδίων του GO.

Οι GO μεμβράνες αναπτύχθηκαν με την τεχνική της διήθησης υπό κενό χρησιμοποιώντας εναιώρημα του GO και φίλτρα οξικής κυταρίνης (Mixescelluloseester, MCE) που είχαν διάμετρο 4,7cm και εμφάνιζαν μέσο μέγεθος πόρων $0,45\mu\text{m}$. Μεμβράνες διαφορετικού πάχους παρασκευάστηκαν με ρύθμιση του όγκου του εναιωρήματος GO και της πίεσης στην πλευρά του διηθήματος. Οι μεμβράνες GO_M2_20, GO_M2_15 και GO_M2_7 (πάχους 20, 15 και 7 μm , αντίστοιχα) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας 25, 16 και 8 mL του εναιωρήματος GO (1.5 g L^{-1}), με την πίεση στην πλευρά διηθήματος σταθερή στην τιμή των 3,6 mbar. Η επίδραση του ρυθμού διήθησης στην δομή και στην διαπερατότητα των αναπτυγμένων μεμβρανών μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το ίδιο εναιώρημα GO, αλλά μεταβάλλοντας τον ρυθμό διήθησης. Οι μεμβράνες GO_M1_20, GO_M2_20 και GO_M3_20 αναπτύχθηκαν με μέτριο, γρήγορο και αργό ρυθμό διήθησης, αντίστοιχα. Αυτό επιτεύχθηκε με έλεγχο της πίεσης στην πλευρά του διηθήματος σε τιμές 1.5×10^2 , 3.6 και 8.1×10^2 mbar για τις μεμβράνες

GO_M1_20, GO_M2_20 και GO_M3_20, αντίστοιχα. Οι τιμές της πίεσης προσδιορίζονταν με τη χρήση ενός μετρητή κενού (DCP 3000 vacuubrand). Για σκοπούς σύγκρισης, και εφαρμόζοντας το βραδύτερο ρυθμό διήθησης (υψηλότερη πίεση), παρασκευάστηκαν και κάποιες μεμβράνες κάνοντας χρήση εναιωρημάτων GO όπου το GO διαφοροποιούνταν ως προς την επιφανειακή του χημεία, είτε λόγω της χημικής αναγωγής του (RGO) με βιταμίνη C (rGO_M5_20) [42], είτε μέσω χρησιμοποίησης διαφορετικών χημικών πρωτοκόλλων και γραφιτικής πηγής (φυσική αντί των συνθετικών) (GO-M4-16) [43].

Επιπρόσθετα, τα φύλλα οξειδίου του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της μεμβράνης GO-M4-16 παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο Staudenmaier [43, 44], από φυσικό γραφίτη. Πιο συγκεκριμένα, 10 g σκόνης φυσικού γραφίτη (45 μm Aldrich) προστέθηκαν σε ένα μίγμα πυκνού θεικού οξέος (400 ml, 95-97% κ.β.) και νιτρικού οξέος (200 mL, 65% κ.β.), ενώ η ψύξη επιτεύχθηκε σε λουτρό πάγου-νερού. Στη συνέχεια έγινε σταδιακή προσθήκη άλατος χλωρικού καλίου (200 g, purum, > 98,0% Fluka) στο μίγμα υπό ανάδευση και ψύξη. Η αντίδραση διακόπηκε μετά από 18 ώρες με τη μεταφορά του μίγματος σε αποσταγμένο νερό. Το τελικό προϊόν οξείδωσης εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH (pH = 6) και ξηράνθηκε στους 40 ° C όλη τη νύκτα. Έγινε διασπορά του προκύπτοντος στερεού σε απεσταγμένο νερό (συγκέντρωση 5 mg / ml) και κατεργασία με υπερήχους σε ένα λουτρό υπερήχων (Branson 3.510, 40 KHz) για 30 λεπτά για να ληφθεί το αντίστοιχο εναιώρημα για την παρασκευή της μεμβράνης GO-M4-16. Οι διάφοροι τύποι μεμβρανών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, σε σχέση με τις συνθήκες διήθησης κενού και την ποσότητα των λειτουργικών επιφανειακών ομάδων, παρατίθενται στον Πίνακα 1.

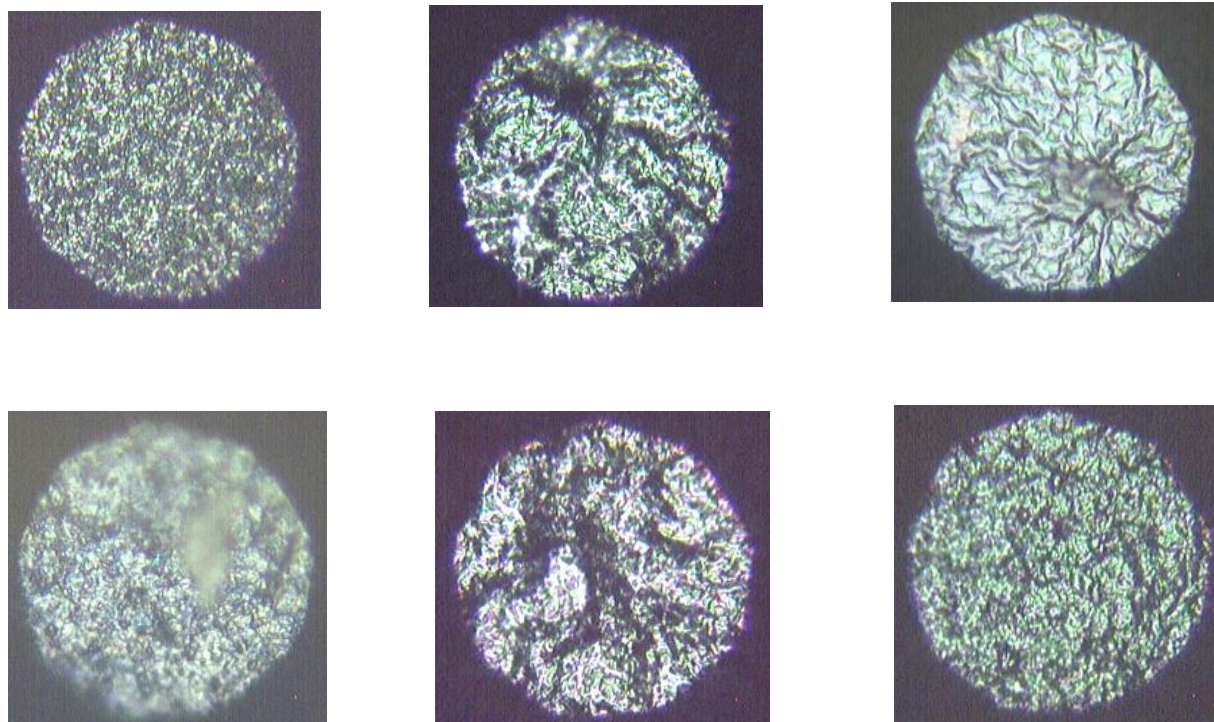
Name	Material	Concentration of the GO suspension (g/L)	Filtration rate	Thickness (μm)
GO_M1_20	Graphene Oxide	1.5	Moderate	20
GO_M2_20	Graphene Oxide	1.5	Fast	20
GO_M3_20	Graphene Oxide	1.5	Slow	20
GO_M4_16	Graphene	1.5	Slow	16

	Oxide			
rGO_M5_20	Reduced Graphene Oxide	1.5	Slow	20
GO_M3_15	Graphene Oxide	1.5	Fast	15
GO_M3_7	Graphene Oxide	1.5	Fast	7

Πίνακας 1: Δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

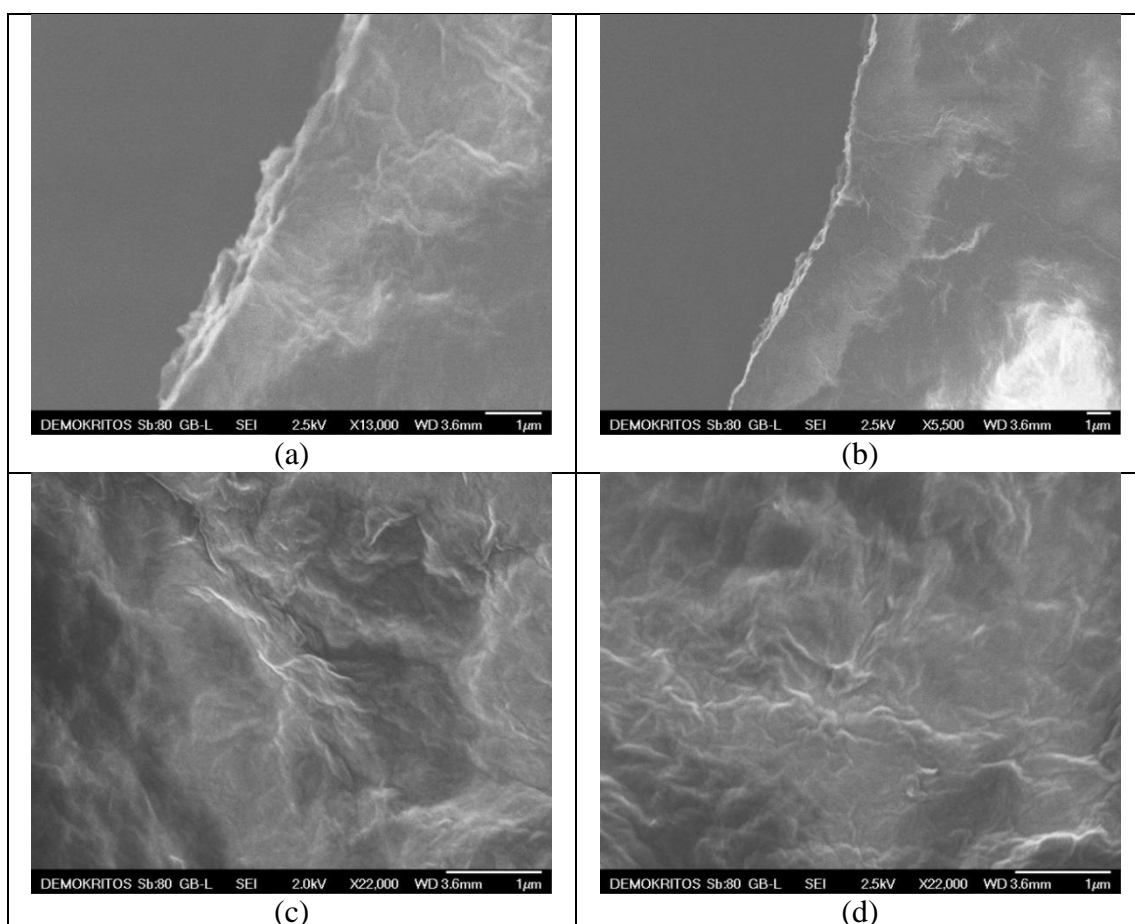
5.2 Δομή και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

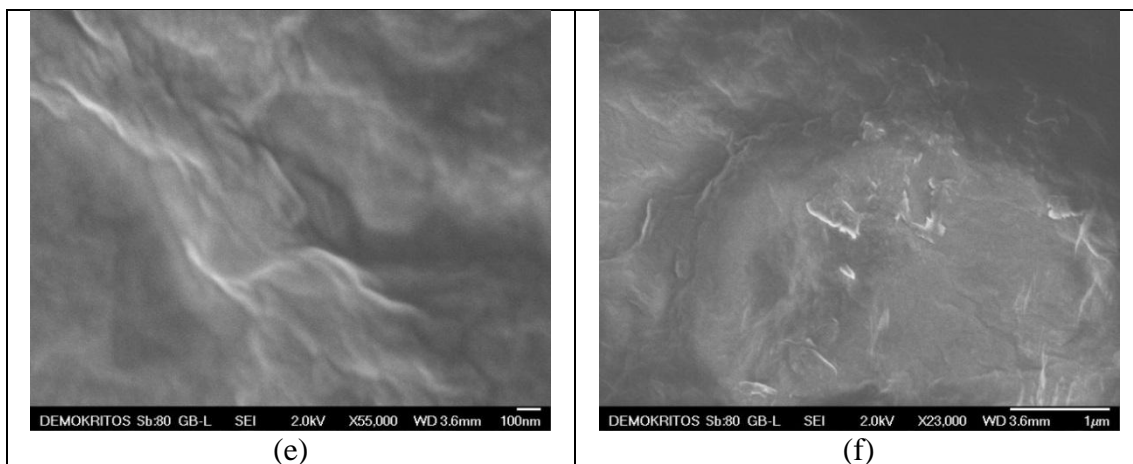
Έγιναν μετρήσεις micro-Raman που πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ενός φασματοφωτομέτρου Renishaw Invia Reflex micro-Raman εξοπλισμένου με λέιζερ στερεάς κατάστασης ($\lambda = 514,5\text{nm}$) ως πηγής διέγερσης. Η δέσμη λέιζερ εστιάζει σε κηλίδα με διάμετρο 1 μm μέσω μεγεθυντικού φακού $\times 50$, ενώ ανάλυση της σκεδαζόμενης δέσμης διεξήχθη σε εστιακό μήκος φασματομέτρου 250 χιλιοστών με τη χρήση φράγματος περίθλασης 1800 γραμμών/mm και ανιχνευτή CCD υψηλής ευαισθησίας. Η εικόνα 38 συγκρίνει τις εικόνες όλων των μεμβρανών κάτω από το μικροσκόπιο με χρήση μεγεθυντικού φακού ($50\times$).



Εικόνα 38: Εικόνες μεμβρανών ((α) GO_M2_7, (β) GO_M2_15, (γ) GO_M4_6, (δ) rGO_M5_20, (ε) GO_M2_20 and (ζ) GO_M3_20) από οπτικό μικροσκόπιο $\times 50$ μεγέθυνση.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Jeol JSM7401F Field Emission Scanning Electron Microscope εξοπλισμένο με λειτουργία ήπιας δέσμης (Gentle Beam). Η ήπια τεχνολογία 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), χωρίς την εφαρμογή επιχρύσωσης. Η Εικόνα 39 παρουσιάζει χαρακτηριστικές κατόψεις και διατομές των επιλεγμένων δειγμάτων.





Εικόνα 39: (α), (β) διαγώνιες (γ), (δ) εικόνες κάτοψης της GO_M1_20 μεμβράνης. (ε), (στ) εικόνες κάτοψης της GO_M1_20 μεμβράνης. Και στις δύο περιπτώσεις μπορούν να διακριθούν συγκεντρωτικές στοίβες GO.

Ο υδρόφιλος/υδρόφοβος χαρακτήρας των μεμβρανών εκτιμήθηκε εξετάζοντας την γωνία επαφής μεταξύ σταγόνας νερού και μεμβράνης (3 περιοχές μελετήθηκαν για κάθε μεμβράνη για να διασφαλιστεί η αναπαραγωγιμότητα). Οι γωνίες διαβροχής μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα οριζόντιο μικροσκόπιο με ένα προσοφθάλμιο μοιρογνώμονιο. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ο μετρητής γωνίας επαφής της εταιρείας (CAM) 100, KSV Instruments, Ltd.

Οι μετρήσεις XRD έγιναν με περιθλασίμετρο SIEMENS D500 χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuKα (συνθήκες ισχύος 40 kV και 35 mA) και συνδυασμό σχισμών (slits) ως ακολούθως: 1,0 ° / 1,0 ° / 1,0 ° ως διαφράγματα οπών, 0,15 ° ως διάφραγμα ανιχνευτή, και 0,25 ° μπροστά από την περιθλώμενη δέσμη γραφίτη μονοχρωμάτορα. Το μετρούμενο εύρος γωνιών 2θ μεταξύ 20 ° και 80 ° σαρώθηκε σε βήματα των 0,03 ° / 2s.

Οι μετρήσεις SAXS διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας το σύστημα Rigaku system (SMAX-300) της εταιρείας JJ X-Ray Systems, που συνδέεται σε ένα σφραγισμένο σωλήνα CuKα ως πηγή x-ray [45]. Ως μέσον βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε άλας βεγενικού αργύρου για την αξιολόγηση του ανύσματος σκέδασης, Q, της απόστασης από το δείγμα στον ανιχνευτή ($Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, όπου λ και 2θ το μήκος κύματος και η γωνία σκέδασης αντίστοιχα). Το εύρος Q κυμαινόταν περίπου μεταξύ 0,01 έως 3 nm⁻¹.

Για την ανάλυση XPS, ένα μικρό τμήμα της μεμβράνης ακινητοποιήθηκε σε ένα υπόστρωμα από χρυσό χρησιμοποιώντας μια ταινία άνθρακα διπλής όψης. Το δείγμα στη συνέχεια εισήλθε σε θάλαμο υπερυψηλού κενού μέσω μηχανισμού loadlock και κρατήθηκε υπό υψηλό κενό για τουλάχιστον 12 ώρες πριν από τη μέτρηση, επιτρέποντας την απομάκρυνση οποιουδήποτε πτητικού υπολείματος. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα σύστημα SPECS GmbH, εξοπλισμένο με μία διπλή πηγή ακτίνων X με άνοδο Al-Mg και ένα multi-channel Hemispherical SectorelectronAnalyzer (HSA-Phoibos 100). Η βασική πίεση στο φασματοόμετρο ήταν 1×10^{-10} Torr κατά τη διάρκεια όλων των μετρήσεων. Η ενέργεια περάσματος ορίστηκε στα 20 eV, εξασφαλίζοντας πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) κορυφής της τάξεως των 1,18 eV και επομένως ελαχιστοποίηση της έκθεσης του δείγματος στη δέσμη ηλεκτρονίων (χρόνος μέτρησης). Η γωνία take-off των φωτοηλεκτρονίων ήταν 90 °. Οι ενέργειες δεσμού των ληφθέντων φασμάτων συσχετίστηκαν με την κορυφή C 1s στα 284,6 eV [43]. Η φασματοσκοπική ανάλυση των καταγραφόμενων φασμάτων περιλάμβανε αφαίρεση του υπόβαθρου Shirley και διαχωρισμό των κορυφών με τη χρήση μικτών συναρτήσεων Gaussian- Lorentzian κάνοντας χρήση ειδικού λογισμικού (Winspec) προσαρμογής ελάχιστων τετραγώνων που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Namur, στο Βέλγιο. Η διαδικασία συνίσταται στην προσαρμογή του ελάχιστου αριθμού κορυφών που μπορούν να αναπαράγουν τα ανεπεξέργαστα δεδομένα και είναι συμβατά με την διακριτική ικανότητα του οργάνου και τη μοριακή δομή του κάθε αναλυόμενου δείγματος. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε φρέσκα δείγματα προκειμένου να διασφαλιστεί η υψηλότερη δυνατή ποιότητα των δειγμάτων που αναλύθηκαν και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Για τον έλεγχο της ομοιογένειας μελετήθηκαν τρία διαφορετικά σημεία σε κάθε δείγμα. Οι εντάσεις των κορυφών φωτοεκπομπής του κάθε στοιχείου, που χρησιμοποιήθηκαν για να εκτιμηθεί η επιφανειακή συγκέντρωση του καθενός, κανονικοποιήθηκαν περαιτέρω μέσω των συντελεστών ευαισθησίας για κάθε στοιχείο όπως αυτοί παρέχονται από το φασματοφωτόμετρο. Το σφάλμα της εντάσεως των κορυφών φωτοεκπομπής εκτιμήθηκε με βάση τον λόγο «σήμα προς θόρυβο» στο φάσμα του κάθε στοιχείου. Το σήματος άνθρακα ήταν ισχυρό και έτσι το σφάλμα βρέθηκε να είναι 0,5%, ενώ το σήματος οξυγόνου ήταν λίγο ασθενέστερο, και παράγαγε φάσματα με περισσότερο θόρυβο. Ως εκ τούτου σφάλμα με το οποίο υπολογίζονται οι εντάσεις των κορυφών

Ο ήταν της τάξης του 1,5%. Η σταθερότητα των δειγμάτων στην καταστροφική επίδραση της δέσμης ακτίνων-X και των δευτερογενών ηλεκτρονίων που παράγονται από φωτοεκπομπή του υποκείμενου υποστρώματος, εξερευνήθηκε μέσω παρακολούθησης της lineshape και της σχετικής έντασης των 1sC, και O 1 s πυρηνικών επιπέδων, ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολίας. Καμία απόδειξη αποικοδόμησης της δομής δεν παρατηρήθηκε ακόμα και όταν η ακτινοβολία συνεχιζόταν για διάστημα δύο φορές μεγαλύτερο από το χρόνο ανάκτησης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις.

Η ανάλυση TPD πραγματοποιήθηκε σε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο AMI-300 Catalyst Characterization Instrument (Altamira Instruments), εξοπλισμένο με ανιχνευτή μάζας τύπου τετραπόλου (Dymaxion, Ametek). Οι μεμβράνες GO κόπηκαν σε μικρά κομμάτια (0,10 g) και τοποθετήθηκαν σε σωλήνα χαλαζίασχήματος U (Εικόνα 40) ο οποίος εισήλθε σε ένα ηλεκτρικό κλίβανο και θερμάνθηκε με ρυθμό 5 K min⁻¹ έως τους 1073 K υπό ροή ηλίου (25 cm³ · min⁻¹).

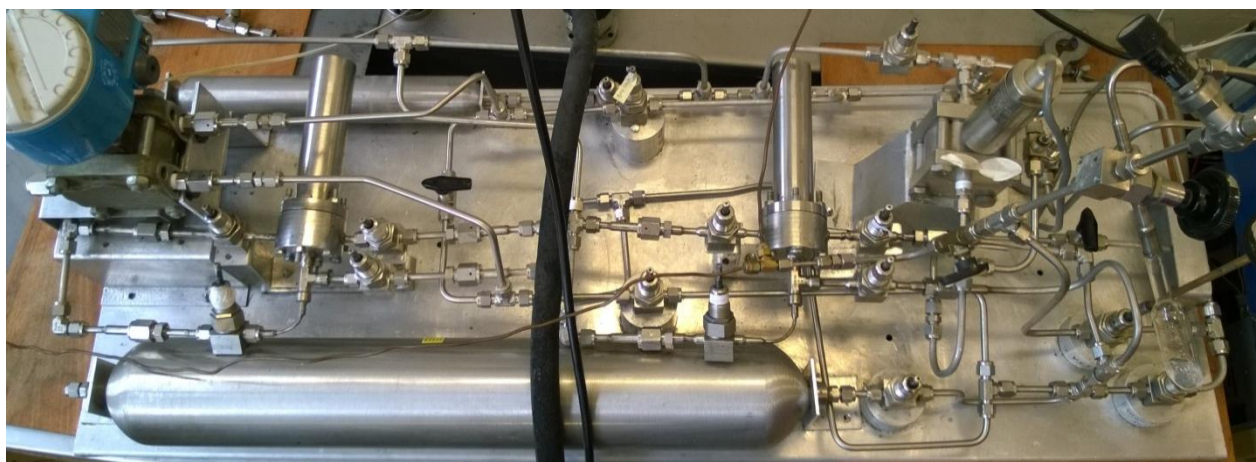


Εικόνα 40: Φωτογραφία από TPD αναλυτή.

Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR) συλλέχθηκαν με το φασματόμετρο ThermoScientificNicolet6700FTIRεξοπλισμένο με σύστημα ροής N₂. Τα φάσματα λήφθηκανχρησιμοποιώντας ειδικό εξάρτημαATR(AttenuatedTotalReflectance) της εταιρείας SmartOrbit, εξοπλισμένομεκρύσταλλο αδάμαντος (single-bounce) (Φασματικόεύρος:10.000 - 55cm⁻¹, η γωνία πρόσπτωσης: 45° C). Συνολικά πραγματοποιούνταν 32σαρώσειςγιακάθε δείγμα, καιη διακριτική ικανότητα ήταν4 cm⁻¹. Τα φάσματα ελήφθησανέναντι ενός φάσματοςμονής δέσμηςτου καθαρούATRκρυστάλλου.

5.3 Μετρήσεις διαπερατότητας

Οι μετρήσεις διαπερατότητας αερίων και ατμών πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο «ανάπτυξης και μελέτης υλικών για περιβαλλοντικούς διαχωρισμούς» του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανουλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Τα επιμέρους τμήματα της διάταξης είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και οι μετρήσεις διαπερατότητας πραγματοποιούνται με την τεχνική κλειστού όγκου.



Εικόνα 41: Συσκευή διαπερατότητας για μετρήσεις μονοφασικών αερίων και ατμών.

Οι GO μεμβράνες τοποθετήθηκαν σε ειδικά κελιά μεμβράνης από ανοξείδωτο χάλυβα και υποστηρίχθηκαν από μία διάτρητη μεταλλική φλάντζα για την αποφυγή διάτρησης λόγω διαφορών πίεσης. Τα κελιά είναι εξοπλισμένα με σωλήνες εισόδου/εξόδου που φέρουν βαλβίδες δύο θέσεων για να έχουν την ικανότητα να διατηρούν ροή του αερίου στην πλευρά τροφοδοσίας και διαπέρασης της μεμβράνης.



Εικόνα 42: Από αριστερά προς τα δεξιά δείχνουμε: μεμβράνες GO, στήριγμα μεμβρανών ανοξειδωτού χάλυβα με διάτρητη μεταλλική φλάντζα, το άνω κομμάτι της μονάδας και ολόκληρη η μονάδα που υποστηρίζουν τις GO μεμβράνες.

Τα κελιά προσαρμόστηκαν στην διάταξη μέτρησης διαπερατότητας κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι μεμβράνες να παρεμβάλονται μεταξύ των δύο διακριτών χώρων της διάταξης. Ο χώρος υψηλής πίεσης είναι συνδεδεμένος με τη θύρα μέτρησης (+) ενός ηλεκτρονικού διαφορικού μεταδότη πίεσης (Endress Hauser, 0 - 1250 mbar) για την καταγραφή της πίεσης του αερίου στην πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης. Ο χώρος χαμηλής πίεσης διαιρείται περαιτέρω σε δύο τμήματα με όγκους 50 και 500 ml, τα οποία μπορούν να απομονωθούν ή να συνδεθούν με την υπόλοιπη διάταξη αναλόγως των τιμών διαπεράσεως των μεμβρανών. Οι μεμβράνες χαμηλής διαπερατότητας εξετάστηκαν με τη χρήση του μικρού τμήματος (όγκου 50 mL), ενώ στις μεμβράνες υψηλότερης ροής χρησιμοποιήθηκε ο μεγαλύτερος όγκος για να διατηρήσει τις οριακές συνθήκες για μια παρατεταμένη χρονική περίοδο κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η μεταλλική διάταξη διασυνδέεται με τις φιάλες αερίων και ατμών και μια τουρμπομοριακή αντλία κενού μέσω νησίδας πολλαπλών βαλβίδων (manifold). Ολόκληρη η διάταξη περικλείεται από ένα θερμοστατημένο λουτρό αέρα. Πρίν την διεξαγωγή των πειραμάτων διαπεράσεως των αερίων, οι μεμβράνες απαερώθηκαν για δύο ημέρες σε συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} mbar).

Οι μεμβράνες που παρουσίασαν σημαντική εκλεκτικότητα για το CO₂ / N₂ εξετάστηκαν επιπρόσθετα και με πρασγματικά μίγματα αερίου σε άλλη διάταξη διαπερατότητας που εφαρμόζει την τεχνική συνεχούς ροής (Wicke- Kallenbach). Ο στόχος ήταν να εξεταστεί αν η παρουσία ενός έντονα προσροφούμενου αερίου, όπως το CO₂, θα μπορούσε να επηρεάσει την διαπεράση των άλλων αερίων στο μίγμα και την περαιτέρω βελτίωση της εκλεκτικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Η ανάλυση XPS έδωσε πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία που υπάρχουν σε μικρό βάθος από την επιφάνεια των μεμβρανών GO_M3_20 (υδρόφοβες) και GO_M4_16 (υδρόφιλες), που αναπτύχθηκαν με το βραδύτερο ρυθμό διήθησης. Πιο συγκεκριμένα, η ανάλυση XPS εξετάζει τα φάσματα τόσο της GO_M3_20 (Σχήμα 1α-i) όσο και της GO_M4_16 (Σχήμα 1α-ii) μεμβράνης. Και οι δύο παρουσίασαν τις χαρακτηριστικές 1s O και C 1s συνεισφορές που πηγάζουν από τον γραφитικό σκελετό των GO (με κέντρο κορυφής σε ενέργειες δεσμού των 285 eV και 535 eV, αντίστοιχα).

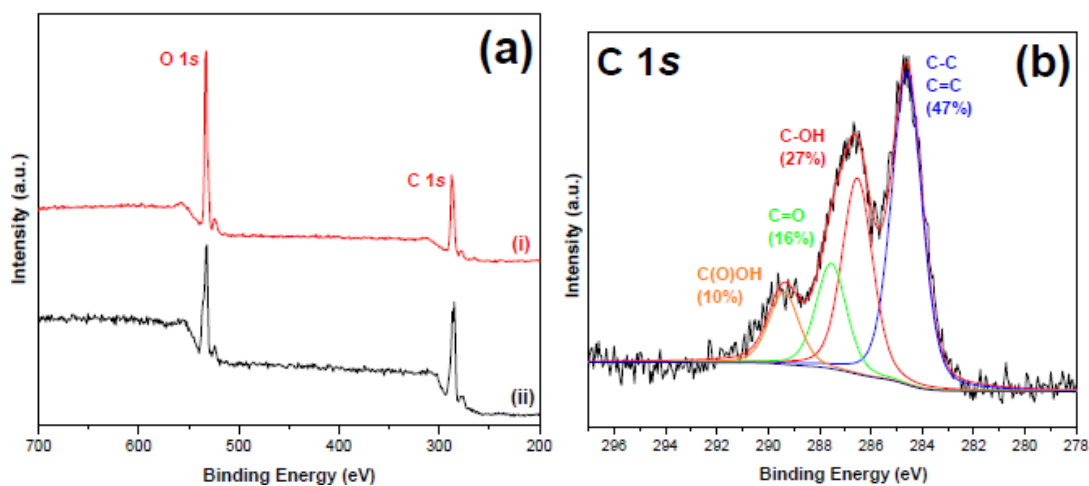
Η ανάλυση XPS είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο, δεδομένου ότι δεν παρέχει μόνο ποιοτικά αλλά και ποσοτικά στοιχεία. Πιο αναλυτικά, τα εμβαδά των κορυφών (κανονικοποιημένα με τους παράγοντες ατομικής ευαισθησίας και την εκπομπή του αναλυτή) είναι ανάλογα με το ποσό των αντίστοιχων ατόμων εντός του βάθους δειγματοληψίας [46]. Με βάση τα αποτελέσματα, η χημική σύνθεση της μεμβράνης GO_M3_20 βρέθηκε να περιέχει 67,5% άνθρακα και 32,5% οξυγόνο. Τα υπολογιζόμενα XPS ατομικά ποσοστά για την μεμβράνη GO_M3_20 αντιστοιχούν σε C /O σχετική αναλογία 2,07 που αποτελεί χαρακτηριστική τιμή για οξείδιο του γραφενίου που παράγεται από την οξειδωτική κατεργασία του γραφίτη [47]. Η ανάλυση XPS στην περίπτωση της μεμβράνης GO_M4_16 αποκάλυψε ότι η σχετική αναλογία του C/O είναι σημαντικά χαμηλότερη (1,78) σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή που λαμβάνεται για τη μεμβράνη GO_M3_20, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης του οξυγόνου που περιέχουν οι ομάδες κατά μήκος του γραφитικού σκελετού. Το συμπέρασμα για αυξημένη συγκέντρωση επιφανειακών ομάδων οξυγόνου συμφωνεί απόλυτα με τον περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα που παρατηρήθηκε για την μεμβράνη GO_M4_16 σε σύγκριση με την GO_M3_20 μέσω των μετρήσεων γωνίας επαφής.

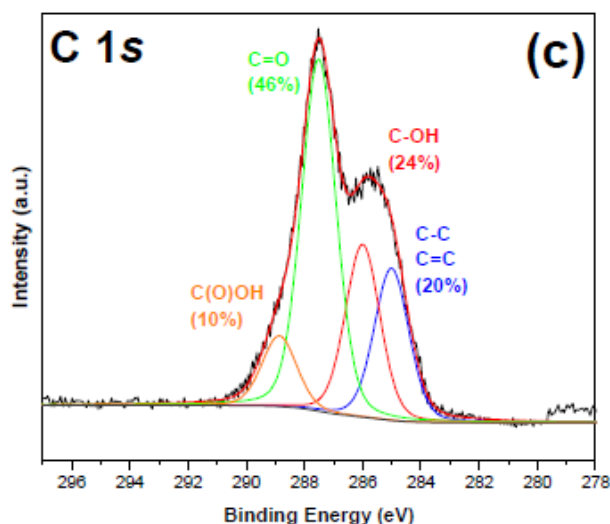
Για τις μεμβράνες GO_M3_20 (Σχήμα 1β) και GO_M4_16 (Σχήμα 1c) ελήφθησαν επίσης φάσματα υψηλής ανάλυσης στη περιοχή C 1s. Η διαδικασία

φασματικής ανάλυσης περιείχε επίσης τη μαθηματική ανακατασκευή του φάσματος με ένα ελάχιστο αριθμό κορυφών να συνάδει με τα ανεπεξέργαστα δεδομένα και τη μοριακή δομή των GO, με την απλούστευση της παραδοχής ισοδύναμων ατόμων άνθρακα, εξαρτώμενων από το περιβάλλον τους [48].

Με βάση την ανάλυση αυτή, για τη μεμβράνη GO_M3_20 εντοπίστηκαν τέσσερις συνεισφορές στην περιοχή C 1s (Σχήμα 1β). Μια πρώτη κύρια κορυφή σε ενέργεια δεσμού των 284,6 eV που αντιπροσωπεύει C-C και C=C δεσμούς [43] του γραφιτικού σκελετού και κατέχει το 47% της συνολικής έντασης άνθρακα. Μια δεύτερη κορυφή, λόγω του δεσμού C-O [44], καταγράφηκε στα 286,5 eV και κατέχει το 27% της συνολικής έντασης. Μια τρίτη συνεισφορά στα 287,6 eV προέρχεται από C=O αλληλεπιδράσεις βρέθηκε (16% άνθρακα ένταση), ενώ η τέταρτη συνεισφορά στα 289,4 eV αποδίδεται στις καρβοξυλικές ομάδες (C(O)=O) και αντιστοιχεί στο 10% της συνολικής έντασης του άνθρακα.

Το προφίλ της υψηλής ανάλυσης φάσματος C 1s της μεμβράνης GO_M4_16 (Σχήμα 1c) έδειξε σημαντικές διαφορές που οφείλονται στη διαφορετική κατανομή των επιφανειακών ομάδων οξυγόνου. Οι κύριες διαφορές που παρατηρήθηκαν σε σύγκριση με τη μεμβράνη GO_M3_20 αφορούν την αύξηση της σχετικής έντασης του C=O συνοδευόμενη από τη μείωση της σχετικής έντασης των C-C/C=C δεσμών. Ειδικότερα, οι C-C/C=C δεσμοί βρέθηκαν να κατέχουν το 20% του συνολικού εμβαδού κορυφών, ενώ η σχετική ένταση των C=O δεσμών αυξήθηκε στο 46%. Οι σχετικές εντάσεις των C-OH και C(O)=O δεσμών παρέμειναν σχεδόν ίδιες όπως στην περίπτωση της μεμβράνης GO_M3_20, με τιμές που βρέθηκαν στο 24% και 10% αντίστοιχα.



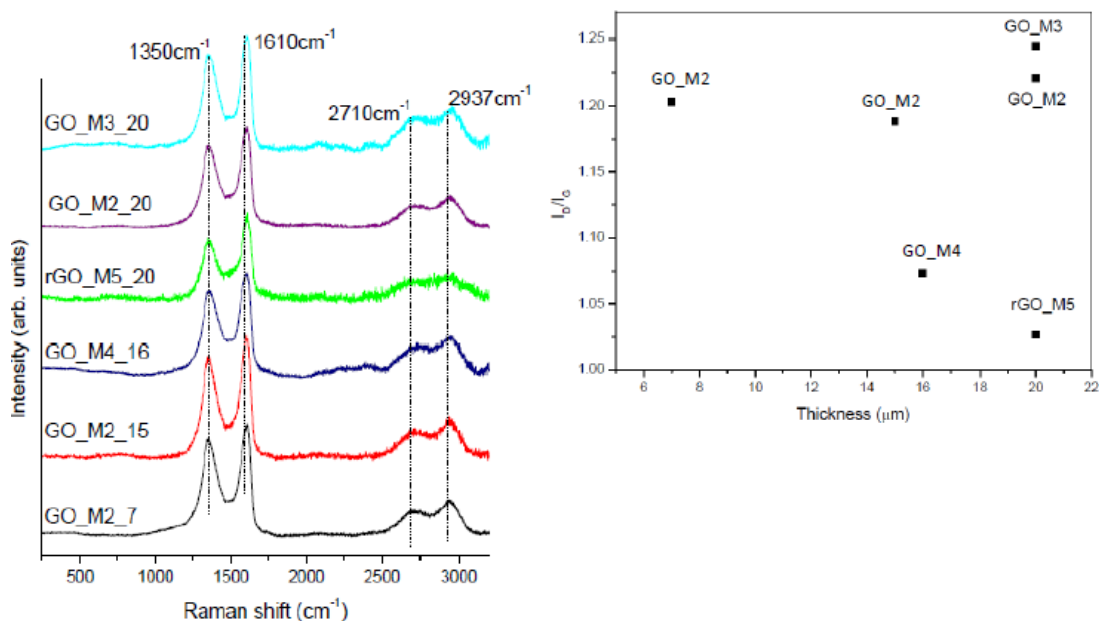


Σχήμα1: (α) XPSφάσματα πυρηνικών επιπέδων για τις μεμβράνες GO_M4_16(i) και GO_M3_20(ii). Προσαρμογή υψηλής ανάλυσηςτης C1sπεριοχήςγια τις μεμβράνες GO_M3_20(β) καιGO_M4_16(γ).

Το σχήμα 2 παρουσιάζει τα φάσματα Raman των μεμβρανών, όλα μετρημένα υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Τα κύρια χαρακτηριστικά φάσματα Raman των GO είναι οι λεγόμενες G και D κορυφές, οι οποίες εντοπίζονται γύρω στα 1610 και 1350 cm^{-1} , αντίστοιχα, για διέγερση στο ορατό. Η κορυφή G προέρχεται από έκταση δεσμών όλων των ζευγών των sp^2 ατόμων άνθρακα που βρίσκονται τόσο σε δακτυλίους όσο και σε ανθρακικές αλυσίδες και χαρακτηρίζεται από συμμετρία τύπου E_{2g}, ενώ η D κορυφή οφείλεται σε ατέλειες στη δομή (sp^3) και χαρακτηρίζεται από συμμετρία τύπου A_{1g} [42,49,50].

Η ευρείακορυφήγύρω στα 2710 cm^{-1} χαρακτηρίζεται ως σκέδαση Raman δεύτερης τάξηςτης μάνταςD (2D) και η κορυφή στα 2950 cm^{-1} ορίζεται ως συνδυασμόςλειτουργίαςD+ Gη οποία προκύπτει επίσης απότην ύπαρξη ατελειών στη δομή[42,50]. Η ανάλυση των στοιχείωνέδειξε ότι ηενέργειακαιτο πλάτοςτων κορυφώνφονονίωνδεν παρουσιάζουνκαμία διαφοροποίηση με την αύξησητουπάχους της μεμβράνης, όπως αναμενόταν, ενώ ο δείκτηςID/IG, ο οποίος συνήθως χαρακτηρίζει τις ατέλειες στην δομή[50,51], φαίνεταινα παρουσιάζειμικρές αλλαγέςμεταξύ των έξιμεμβρανών. Πιο συγκεκριμένα, οιτρειςμεμβράνεςδιαφορετικού πάχους(GO_M2_7, GO_M2_15καιGO_M2_20) πουπαρήχθησαναπό την ίδια παρτίδατουGO, εφαρμόζοντας τον ίδιο(γρήγορο) ρυθμόδιήθησηςκαι χρησιμοποιώνταςδιάφορους όγκους εναιωρήματος GO, παρουσίασανσχεδόνταυτόσημεςID/IGαναλογίεςπουκυμάνθηκαν μεταξύ1,18και1,22.

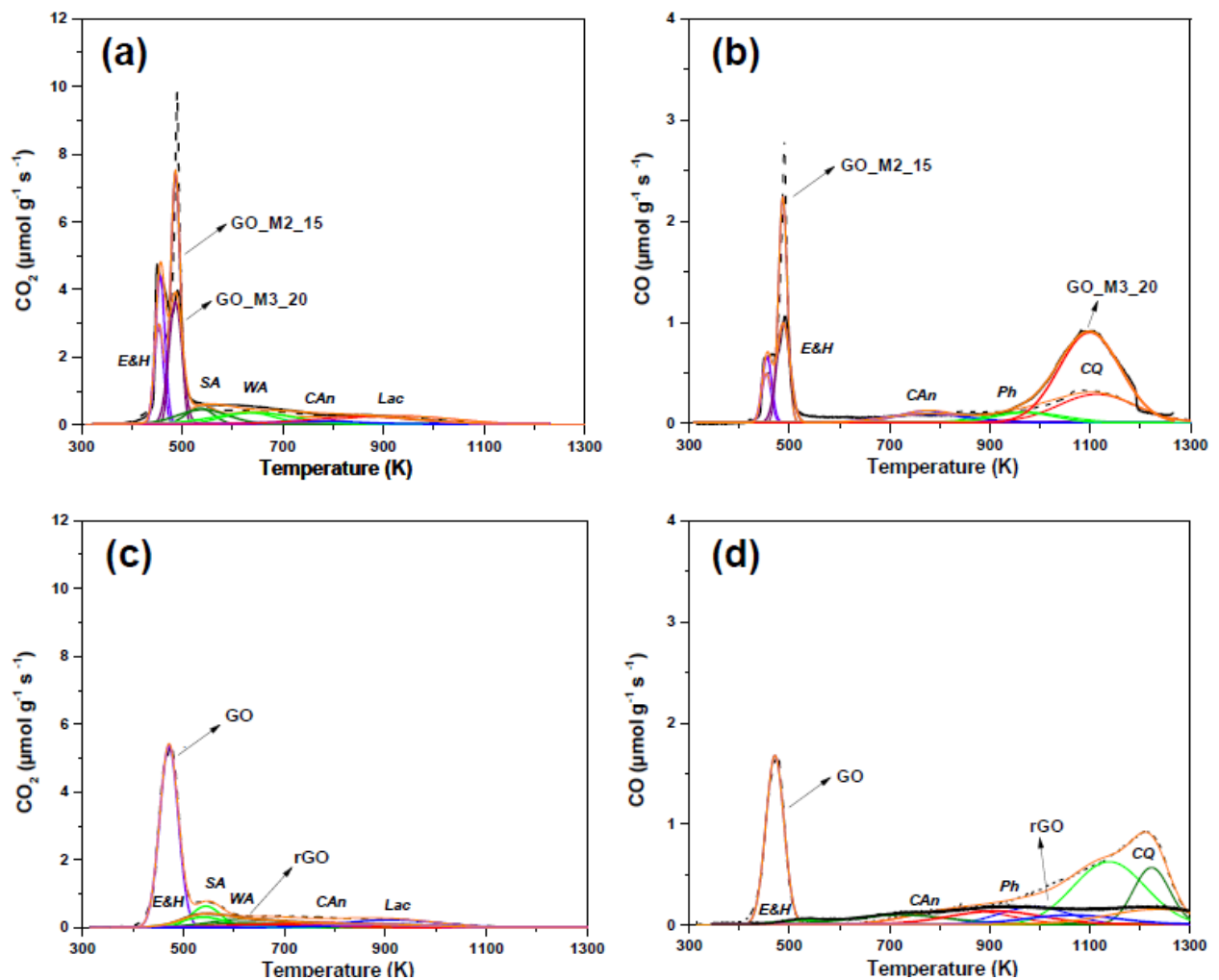
Επιπλέον, η GO_M3_20 μεμβράνη, που παράχθηκε χρησιμοποιώντας την ίδια παρτίδα GO, αλλά με το βραδύτερο ρυθμό διήθησης, εμφάνισε μόνο μια μικρή μεταβολή της αναλογίας ID/IG (ID/IG=1.24) σε σύγκριση με τις μεμβράνες που αναπτύχθηκαν με γρήγορο ρυθμό διήθησης. Αυτό δείχνει ότι το GO κατά τη μορφοποίησή του σε λεπτά υμένα μέσω διήθησης, διατηρεί τη δομή και τη χαρακτηριστική χημεία επιφάνειάς του, ανεξαρτήτως του ρυθμού διήθησης και του όγκου των χρησιμοποιούμενων υαλοειδών.



Σχήμα 2:(α) Τυπικά φάσματα Raman των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου, με τη μορφή μεμβρανών με διαφορετικό πάχος. (β) αναλογία ολοκληρωμένης έντασης ID/IG όλων των μεμβρανών με διαφορετικό πάχος (7, 15, 16 και 20 μm) και διαφορετικό αριθμό λειτουργικών ομάδων οξυγόνου.

Η ανάλυση TPD μας έδωσε τη δυνατότητα να υπολογίσουμε την ποσότητα των διαφόρων τύπων επιφανειακών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, οι οποίες διασπώνται και απομακρύνονται κατά τη θέρμανση ως αέρια CO και CO₂. Σύμφωνα με την ανάλυση Raman, η αναλογία ID / IG ήταν ελαφρώς υψηλότερη για την μεμβράνη GO_M3_20 σε σύγκριση με τη GO_M2_15 πράγμα που συνεπάγεται μεγάλο ποσοστό ατελειών και επομένως οξυγονούχων ομάδων. Σε συμφωνία με το ανωτέρω, η ανάλυση TPD συμπέρανε επίσης ελαφρώς μεγαλύτερο ποσό των λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων για τη GO_M3_20 απ' ό,τι για την GO_M2_15 (που παρασκευάστηκαν με αργή και γρήγορη ταχύτητα διήθησης,

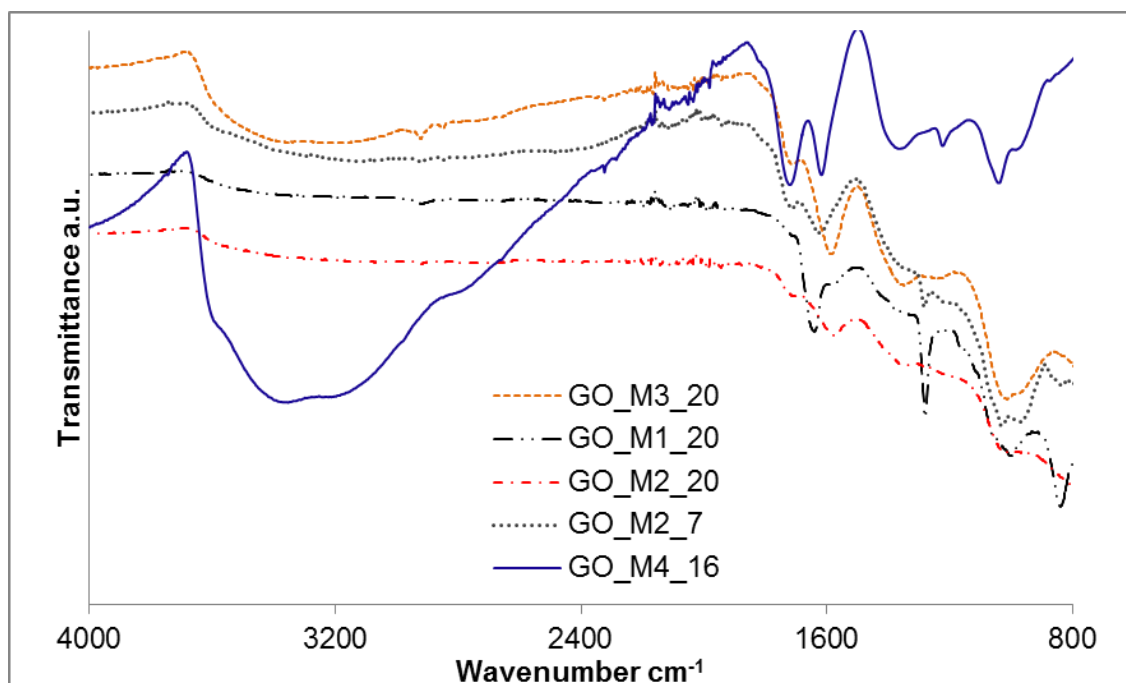
αντίστοιχα), όπως φαίνεται από τα προφίλ TPD του CO₂ και του CO (Σχήματα 3α και β, αντίστοιχα), καθώς και από τις συνολικές ποσότητες τόσο του CO₂ όσο και του CO και τις αντίστοιχες περιεκτικότητες σε οξυγόνο (Πίνακας 2). Σε γενικές γραμμές, η ανάλυση της επιφάνειας με XPS έδειξε περιεκτικότητες σε οξυγόνο υψηλότερες από εκείνες που λαμβάνονται με την θερμική ανάλυση TPD (π.χ., το 32,5 και 23,2% της περιεκτικότητας σε οξυγόνο για τη GO_M3_20 καθορίζεται από XPS και TPD, αντίστοιχα), υποδεικνύοντας ότι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου εντοπίζονται κυρίως στην εξωτερική επιφάνεια του γραφιτικού υλικού. Προκειμένου να καθοριστεί σχετική ποσότητα των διαφόρων τύπων λειτουργικών ομάδων, έγινε αποσυνέλιξη (deconvolution) των κορυφών CO₂ και CO (Σχήματα 3α και 3β). Η μεθοδολογία αποσυνέλιξης εφαρμόστηκε λαμβάνοντας υπόψη τις θερμοκρασίες στις οποίες οι διάφορες ομάδες μετατράπηκαν σε CO₂ και CO κατά την θέρμανση καθώς και ορισμένες παραδοχές, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [52,53]. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την συλλογή και επεξεργασία των φασμάτων TPD συνοψίζονται στους πίνακες 3 και 4 για το CO₂ και CO, αντίστοιχα.



Σχήμα 3: συλλογίτων προφίλ TPD για (α, β) και GO_M2_15 GO_M3_20, (c, δ) GO και rGO σε μορφή σκόνης (A, C) προφίλ CO₂ και (b, d) προφίλ CO. Ονοματολογία: (E & H) εποξειδικών και ομάδων υδροξυλίου, (SA) σθεναρές και (WA) ασθενώς όξινες ομάδες καρβοξυλικού (Lac) λακτόνες (CAN) καρβοξυλικό ανυδρίτες (Ph) φαινόλες (CQ) καρβονύλιου/κινόνες (CAC) καρβοξυλικές όξινες ομάδες.

Η ανάλυση των φασμάτων CO₂ για τις GO_M3_20 και GO_M2_15 μεμβράνες (Σχήμα 3α) δείχνει την παρουσία εποξειδικών ομάδων και ομάδων υδροξυλίου / 454 – 487K (E & H), ομάδων καρβοξυλικού οξέος, δηλαδή ισχυρά όξινες καρβοξυλικές ομάδες / 535-547 K (SA) και ασθενώς όξινες καρβοξυλικές ομάδες / 632 έως 658 K (WA), καθώς και ομάδων καρβοξυλικού ανυδρίτη / 750-790 K (CAN) και ομάδων λακτόνης / 916-930 K (Lac). Όσον αφορά τα φάσματα CO (Σχήμα 3β), αυτά έδειξαν εποξικές ομάδες και ομάδες υδροξυλίου / 454 έως 487K (E & H), καρβοξυλικούς ανυδρίτες / 770-790 K (CAN), φαινόλες / ~ 970 έως 990 K (Ph) και ομάδες καρβονυλίου / κινόνες / 1113-1124 K (CQ).

Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με εκείνα που προέκυψαν από τις φασματοσκοπίες ATR-FTIR (Σχήμα 4) και XPS (όπως φαίνεται στην Εικόνα 1b για τη μεμβράνη GO_M3_20), που δείχνουν ότι οι παρασκευασμένες μεμβράνες παρουσίασαν μικρότερη ποσότητα C=O, σε σύγκριση με τις ομάδες C-OH, και κατά συνέπεια περιείχαν κυρίως εποξικές ομάδες και ομάδες υδροξυλίου. Επιπλέον, ο τύπος και η ποσότητα των επιφανειακών ομάδων που προσδιορίστηκε για τις μεμβράνες GO ήταν αρκετά παρόμοιος με εκείνες που παρατηρήθηκαν για το GO σε μορφή σκόνης (Σχήματα 3 και 4, καθώς και τους πίνακες 2, 3 και 4), ενώ όπως ήταν αναμενόμενο η ανηγμένη μεμβράνη RGO παρουσίασε μόνο ένα μικρό κλάσμα από τις ομάδες αυτές [42].



Σχήμα 4: (α) ATR-FTIR φάσματα όλων των εξεταζόμενων μεμβρανών. Το φάσμα της GO_M4_16 δείχνει τυπικές ζώνες που συνδέονται με διαφορετικές επιφανειακές οξυγονούχες ομάδες. Η ευρεία ζώνη στα $3000-3500\text{cm}^{-1}$ αποδίδεται στην δόνηση των ομάδων C-OH. Η ζώνη απορρόφησης στα 1720cm^{-1} αποδίδεται σε ομάδες καρβονυλίου, C=O. Η ζώνη στα περίπου $1300-1370\text{cm}^{-1}$ αντιστοιχεί δε δονήσεις έκτασης των C-OH δεσμών. Η ζώνη στα 1220cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις breathing των εποξιομάδων (-O-) και η ζώνη στα 1050cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση των ομάδων C-O (δονήσεις από ομάδες εποξυ, αιθέρα ή υπεροξειδίου). Η ζώνη γύρω από τα 1612cm^{-1} αποδίδεται σε επιφανειακά προσροφημένο νερό. Επίσης διακρίνονται σημαντικές διαφορές μεταξύ του υδρόφιλου δείγματος GO_M4_16 και των υπόλοιπων δειγμάτων σε ό,τι αφορά τις σχετικές εντάσεις των διαφόρων οξυγονωμένων ομάδων.

Sample	CO ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	O ₂ (%)	CO/CO ₂
GO_M2_15	5236	2058	20.0	0.4
GO_M3_20	5678	3144	23.2	0.6
GO	5305	4156	23.6	0.8
rGO	1215	1328	6.0	1.1

Πίνακας 2: Οι συνολικές ποσότητες των CO₂ και CO που απελευθερώνονται από την TPD, περιεκτικότητα σε O₂ και αναλογία CO/CO₂.

Sample	Epoxy and hydroxyl (E&H)			Carboxylic Acid (SA & WA)			Carboxylic Anhydride (CAn)			Lactone (Lac)		
	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
GO_M2_15	454	18	840	535 ^a	55 ^a	439 ^a	750	110	206	928	110	1004
	487	18	2120	632 ^b	105 ^b	627 ^b						
GO_M3-20	454	20	1446	547 ^a	107 ^a	743 ^a	790	172	260	916	172	664
	487	29	1697	658 ^b	171 ^b	867 ^b						
GO	471	37	3005	544 ^a	59 ^a	568 ^a	761	191	463	914	191	671
				629 ^b	150 ^b	599 ^b						
rGO	n.d.	n.d.	n.d.	514 ^a	92 ^a	391 ^a	663	199	264	878	199	249
				603 ^b	156 ^b	310 ^b						

Πίνακας 3: Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος CO₂ για τις εξεταζόμενες μεμβράνες GO καθώς και για τις σκόνες GO και RGO. Τα T_M(K), W (K) και A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) αντιστοιχούν στην θερμοκρασία, πλάτος στο μισό ύψος και το εμβαδόν της κορυφής, αντίστοιχα.

n.d.: δεν ανιχνεύεται.

a Strongly όξινες καρβοξυλικές ομάδες (SA).

b Weakly όξινες καρβοξυλικές ομάδες (WA).

Sample	Epoxides and hydroxyls (E&H)			Carboxylic Anhydride (CAn)			Phenol (Ph)			Quinone (CQ)		
	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	T _M (K)	W (K)	A ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
GO_M2_15	454	18	152	769	110	206	970	153	271	1113	153	756
	487	18	673									
GO_M3-20	454	20	222	790	172	260	990	128	229	1124	128	1966
	487	27	467									

GO	471	36	1011	840	191	463	990	145	437	1139	145	1511
										1224*	73*	690*
rGO	n.d	n.d	n.d.	710	199	264	906	187	346	1062	187	239
										1240*	205*	435*

Πίνακας 4: Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την αποσυνέλιξη του φάσματος CO για τις εξεταζόμενες μεμβράνες GO. Τα $T_m(K)$, $W(K)$ και $A(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$ αντιστοιχούν στην θερμοκρασία, πλάτος στο μισό ύψος και το εμβαδόν της κορυφής, αντίστοιχα.

* Καρβονυλικές και κινόνες βρίσκονται σε διαφορετικές ενεργητικές τοποθεσίες.

Όσον αφορά την ανάλυση Raman, η rGO μεμβράνη (rGO_M5_20) παρουσίασε μικρότερη αναλογία ID/IG σε σύγκριση με την πρόδρομη μεμβράνη GO. Πρέπει να τονιστεί ότι η αναγωγή του GO οδηγεί στην απομάκρυνση των λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων, με αποτέλεσμα χαμηλότερη αναλογία έντασης της ζώνης D έως G [42, 54]. Επιπλέον, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το γεγονός της υψηλότερης συγκέντρωσης επιφανειακών ομάδων στη μεμβράνη GO_M4_16, επιβεβαιώνεται τόσο μέσω των μετρήσεων της γωνίας επαφής όσο και από την αναλογία ID/IG η οποία ήταν η χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη των GO_M2 και GO_M3 μεμβρανών (Σχήμα 2).

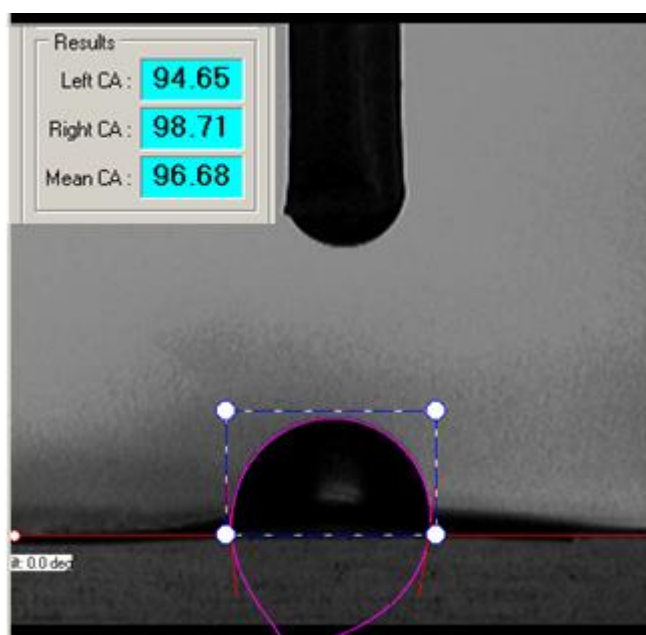
Το αποτέλεσμα αυτό αφενός σχετίζεται με τη διαφορετική συγκέντρωση των διαφορετικών τύπων λειτουργικών ομάδων μεταξύ της GO_M4_16 μεμβράνης και του συνόλου των μεμβρανών GO_M2 και GO_M3, αλλά θα μπορούσε επίσης να σχετίζεται με μια τελειότερη κρυσταλλική δομή του γραφιτικού παραγώγου που αποτελεί την συγκεκριμένη μεμβράνη. Στην πραγματικότητα, όπως έδειξε η ανάλυση ATR-FTIR (Σχήμα 4), η GO_M4_16 μεμβράνη παρουσίασε πιο πολλές οξυγονούχες ομάδες από τις άλλες μεμβράνες GO που παρήχθησαν.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις γωνίας επαφής παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Μια τυπική εικόνα της ανάλυσης αυτής και των αντίστοιχων αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στην Σχήμα 5. Οι γωνίες επαφής, οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για τον χαρακτηρισμό ενός δείγματος ως υδρόφιλο ή υδρόφοβο [55], αποκάλυψαν ότι τρεις από τις μελετώμενες μεμβράνες (GO_M2_7, GO_M2_15 και rGO_M5_20) έχουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά, δεδομένου του ότι παρουσιάζουν μια μέση τιμή της γωνίας επαφής $\sim 85^\circ$. Η μεμβράνη GO_M4_16 παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας GO με τον υψηλότερο βαθμό οξυγονούχων ομάδων (όπως επαληθεύεται από την ανάλυση Raman) φαίνεται να έχει υδρόφιλη

συμπεριφορά, δεδομένου του ότι παρουσιάζει μια μέση τιμή γωνίας επαφής της τάξεως του 70° , αλλά σε αυτή την περίπτωση με μια σημαντική διαφορά μεταξύ των διαφόρων μετρήσεων από περιοχή σε περιοχή, υποδεικνύοντας ότι αυτή η μεμβράνη δεν είναι ομοιογενής.

Sample	Measure 1 (degrees)	Measure 2 (degrees)	Measure 3 (degrees)	Average value (degrees)
GO_M2_7	80.05	87.80	86.64	84.83
GO_M2_15	95.15	85.10	82.70	87.65
GO_M4_16	46.73	77.14	84.66	69.51
rGO_M5_20	85.87	77.85	82.92	82.21
GO_M2_20	83.0	92.26	97.04	90.77
GO_M3_20	99.68	109.10	96.70	100.83

Πίνακα; 5: Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των γωνιών επαφής για τις μελετώμενες GO μεμβράνες.



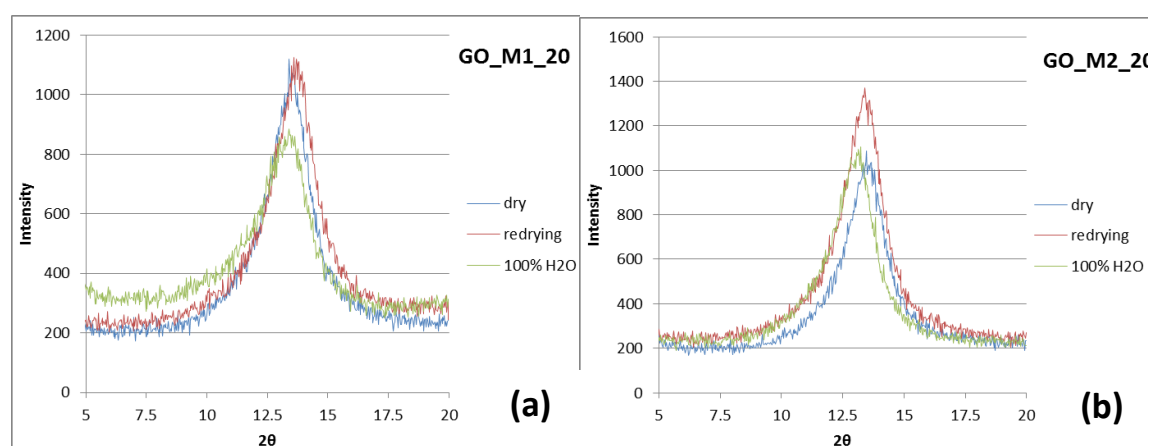
Σχήμα 5: Τυπική εικόνα μέτρησης γωνίας επαφής μεταξύ του δείγματος (GO_M3_20) και μιας σταγόνας ύδατος. Η γωνία υπολογίστηκε με 96.68° και η μεμβράνη χαρακτηρίστηκε ως υδρόφοβη.

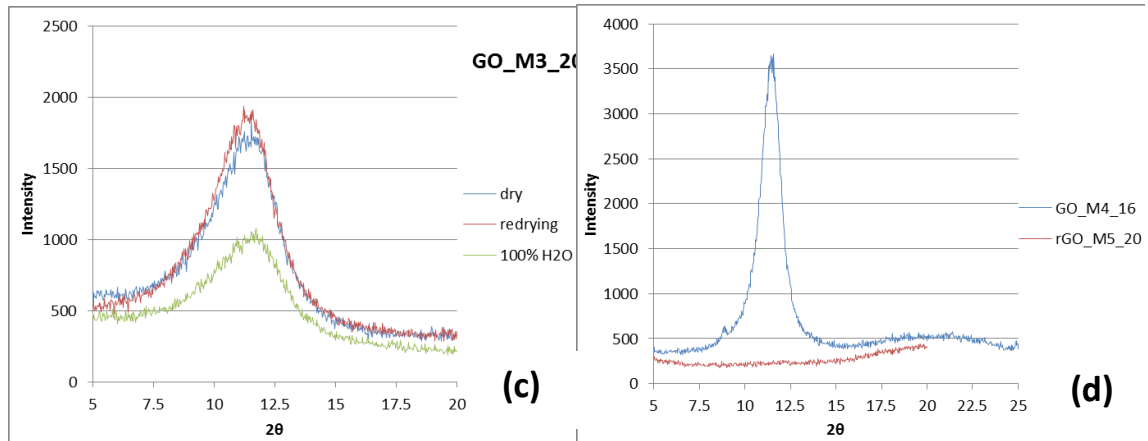
Παρατηρήσαμε επίσης, ότι σε αυτό το δείγμα πήρξαν ορισμένες περιοχές όπου η απορρόφηση των σταγονιδίων του νερού από τη μεμβράνη ήταν σχεδόν άμεση και η μέτρηση της γωνίας επαφής αδύνατη. Αυτό σημαίνει ότι είτε το δείγμα σε αυτές τις συγκεκριμένες περιοχές είναι πολύ υδρόφιλο ή έχει υψηλό πορώδες. Τέλος, οι μεμβράνες GO_M2_20 και GO_M3_20, που έχουν το ίδιο πάχος

και παρασκευάζονται αντίστοιχα μεταχειρίζονται αργούς ρυθμούς διήθησης, παρουσιάζουν υδρόφοβη συμπεριφορά (οι τιμές γωνίας επαφής για αυτά τα δείγματα ήταν $\approx 100^\circ$ και περίπου 90° , αντίστοιχα).

6.2 Δομικός χαρακτηρισμός

Οι αναλύσεις XRD και SAXS παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών που αναπτύχθηκαν και αποκάλυψαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μεμβρανών που αναπτύχθηκαν με τη διαδικασία αργής και γρήγορης διήθησης. Τα φάσματα περίθλασης XRD παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Η μέση διάσταση (t) των συναθροίσεων φύλλων γραφενίου (από εδώ και πέρα θα αναφέρονται ως στοίβα) υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση με τη χρήση της εξίσωσης Debye-Scherrer (D.-S.), $t = K \lambda / (\text{FWHM} \times \text{συν}\theta)$. Η d -απόσταση μεταξύ των φύλλων γραφενίου υπολογίστηκε με τη χρήση του νόμου του Bragg, [46]. Ο αριθμός των φύλλων GO σε κάθε στοίβα προέκυψε από τη διαίρεση της μέσης διάστασης των στοιβών με την d -απόσταση. Οι υπολογισθείσες παράμετροι φαίνονται στον Πίνακα 6.





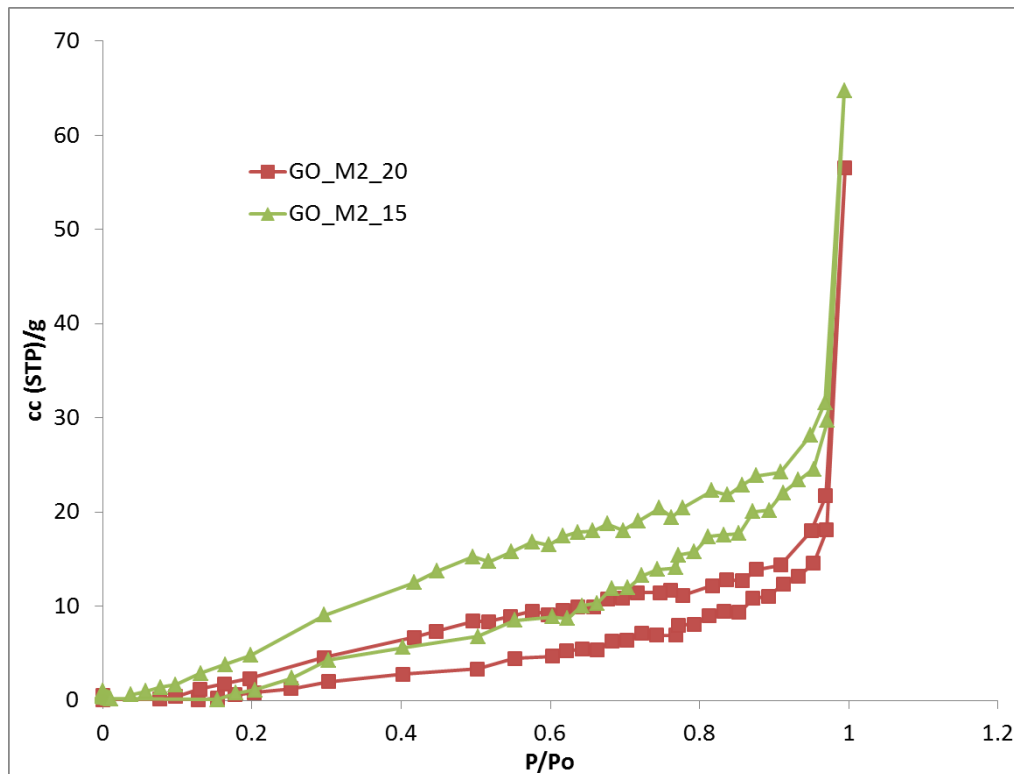
Σχήμα 6: Ανάλυση XRD των πέντε παραγομένων μεμβρανών σε διαφορετικές συνθήκες. "Dry" σημαίνει ότι η μεμβράνη έχει εκκενωθεί σε 10^{-5} mbar για αρκετές ώρες χωρίς να έχει εκτεθεί προηγουμένως σε υδρατμούς.

Sample	2θ	FWHM (°)	d-distance (Å)	mean thickness of GO stacks t (Å)	number of layers
GO_M1_20 (dry)	13.4	2.1	6.61	37.7	5.7
After contact with H ₂ O and re-drying	13.6	2.2	6.51	36.5	5.6
100% RH	13.2	2.5	6.70	32.4	4.8
GO_M2_20 (dry)	13.3	2.0	6.65	40.3	6.1
After contact with H ₂ O and re-drying	13.4	2.0	6.59	39.6	6.0
100% RH (1)	12.9	2.2	6.89	36.9	5.4
100% RH (2)	12.9	2.1	6.85	37.7	5.5
GO_M3_20 (dry)	11.2	3.3	7.94	24.3	3.1
After contact with H ₂ O and re-drying	11.1	3.2	7.97	24.7	3.1
100% RH	11.1	3.5	7.95	22.8	2.9
GO_M4_16 (dry)	11.4	1.6	7.80	49.9	6.4

Πίνακας 6: Δομικές ιδιότητες των μεμβρανών, όπως προκύπτει από την ανάλυση XRD (ξηρά: όπως παρασκευάζεται, ξηραίνεται υπό υψηλό κενό (10-4 mbar) RH: 100% σχετική υγρασία).

Ο πίνακας αυτός δείχνει ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές της απόστασης και της μέσης διάστασης των στοιβών μεταξύ των μεμβρανών που παρασκευάζονται με το ίδιο πάχος, αλλά με διαφορετική, γρήγορη τεχνική διήθησης αντίαργής. Είναι φανερό ότι η μεμβράνη (GO_M3_20) που παρασκευάστηκε με αργό ρυθμό διήθησης, εμφάνισε τη μεγαλύτερη d-απόσταση μεταξύ των επιμέρους φύλλων GO και τη μικρότερη μέση διάσταση (t) των στοιβών φύλλων γραφενίου σε σύγκριση με τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν με τον υψηλότερο ρυθμό διήθησης (GO_M1_20 και GO_M2_20), (αντίστοιχα 7,94 Å και 24,3 Å για GO_M3_20 σε σύγκριση με ~6,6 Å και ~38 Å nm για τις άλλες δύο μεμβράνες).

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι d-αποστάσεις στην περιοχή των 6,5 - 8 Å δεν θα επέτρεπαν την εύκολη διείσδυση των μορίων οποιουδήποτε αερίου (πρέπει να σημειωθεί ότι το διάκενο είναι όσο η d-απόσταση μείον το πάχος ενός γραφενικού φύλλου), είναι λογικό να αναφερθεί ότι το σύστημα των πόρων στις ανεπτυγμένες μεμβράνες αποτελείται από διασυνδεδεμένα διάκενα που βρίσκονται μεταξύ των στοιβών των φύλλων GO. Επιπρόσθετη απόδειξη για την ισχύ των ανωτέρω ελήφθη και μέσω των ταπειραμάτων ποροσιμετρίας αζώτου (Σχήμα 7), που έδειξαν μέτριο πορώδες για όλες τις εξεταζόμενες μεμβράνες, πράγμα που σημαίνει ότι το N₂ δεν μπορεί να εισέλθει στον χώρο μεταξύ μεμονωμένων φύλλων GO.



Σχήμα 7: Ποροσιμετρία αζώτου δύο εκ των αναπτυγμένων μεμβρανών GO. Ο υπολογισμένος όγκος των πόρων είναι 0,1ml / g και 0,085ml / g για τις μεμβράνες GO_M2_15 και GO_M2_20 αντίστοιχα. Το αντίστοιχο πορώδες είναι 18% και 15,7%. Από την άλλη πλευρά, με ζύγιση των μεμβρανών και τον καθορισμό του όγκου τους από τις διαστάσεις τους (διάμετρος και πάχος της μεμβράνης), οι τιμές του πορώδους έχουν υπολογισθεί 55% και 45% αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι το N₂ με κινητική διάμετρο 0,364nm δεν έχει δυνατότητα πρόσβασης στο χώρο μεταξύ των γραφιτικών φύλλων.

Κατά συνέπεια, μικρότερη μέση διάσταση στοιβών συνεπάγεται μικρότερο μέγεθος του διαστήματος μεταξύ των στοιβών (μικρότερους πόρους) και μεγαλύτερο πορώδες, χαρακτηριστικά που ευνοούν την παρασκευή μεμβρανών τύπου μοριακού κοσκίνου για διαχωρισμό αερίων ή ακόμη και άλλες εφαρμογές, όπως η συγκράτηση των αλάτων και των οργανικών μορίων σε διεργασίες απόσταξης μέσω μεμβράνης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα καλύτερα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης GO_M3_20 (δηλαδή, μείωση του αριθμού των φύλλων γραφενίου σε κάθε στοιβή) επιβεβαιώνονται από την πολύ καλή απόδοση διαπερατότητας/διαχωρισμού της. Θα πρέπει επίσης να παρατηρηθεί ότι εφαρμογή της τεχνικής “rocking curve” γύρω από την κύρια κορυφή περίθλασης δεν έδειξε κανένα προσανατολισμό για τις επιμέρους στοιβές των φύλλων GO. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό που εξετάστηκε με XRD ήταν η σταθερότητα της δομής του πορώδους δικτύου όταν η μεμβράνη υποκείται σε επαναλαμβανόμενους

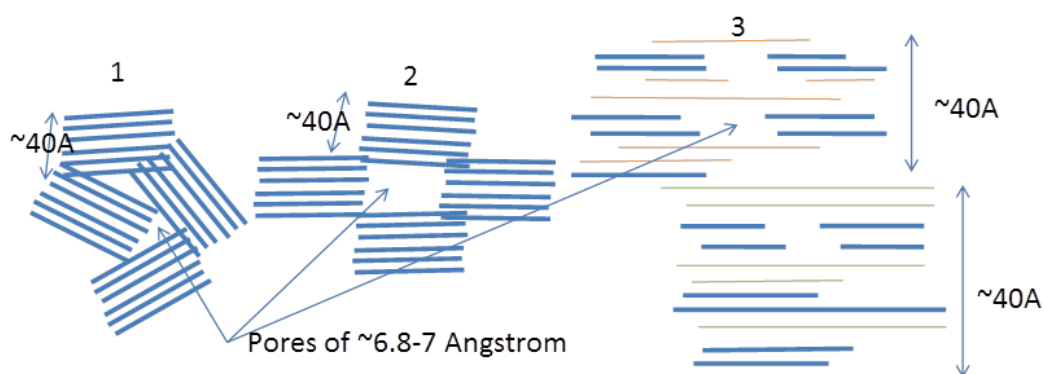
κύκλους επαφής με υδρατμούς και εκ νέου ξήρανση (Πίνακας 6). Πράγματι, τα δομικά χαρακτηριστικά φαίνεται να μην επηρεάστηκαν πράγμα πολύ σημαντικό για την περίπτωση εφαρμογής μιας μεμβράνης στην την κατεργασία βιομηχανικών ρευμάτων αερίων, μιας και αυτά εμφανίζουν ποικίλες περιεκτικότητες υγρασίας.

Επιπλέον των αναλύσεων XRD έγιναν και αναλύσεις μικρογωνιακής σκέδασης ακτίνων X, (SAXS) δεδομένου ότι η μικρογωνιακή σκέδαση έχει την ικανότητα να παρέχει πιο ακριβείς πληροφορίες σχετικά με την διάσταση της δομικής μονάδας (στην περίπτωσή μας των στοιβών φύλλων γραφενίου). Το πλεονέκτημα εδώ είναι ότι η πληροφορία είναι απαλλαγμένη από τους περιορισμούς της εξίσωσης Scherrer (που εφαρμόζεται στην συμβατική ανάλυση XRD), η οποία αφενός μπορεί να προσδιορίσει μέγεθος σωματιδίων μόνο όταν αυτό είναι κατώτερο των 100 nm και αφετέρου, η ακρίβεια στον υπολογισμό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν το πλάτος της κορυφής (μετατοπίσεις, σφάλματα στοιβαξης, τάσεις, όρια των κόκκων). Για παράδειγμα, τα μεγέθη των στοιβών GO προσδιορίστηκαν για τις GO_M1_20 και GO_M2_20 μεμβράνες από την D.-S. Εξίσωση 37,7 και 40,3 Å αντίστοιχα.

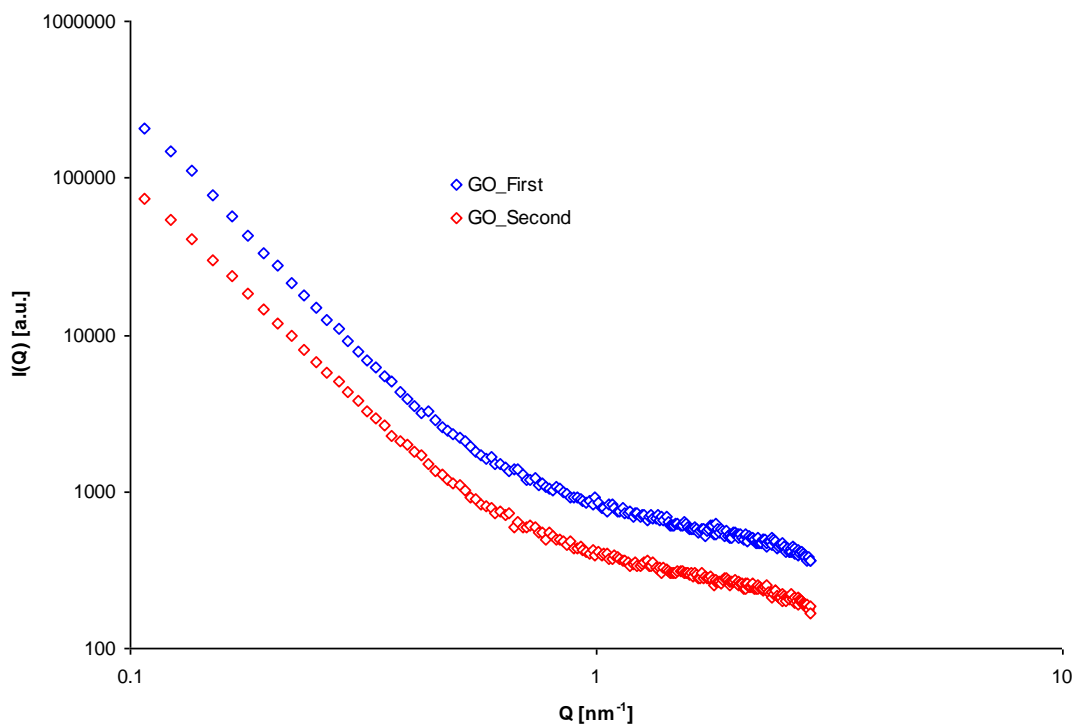
Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος αυτό, θα μπορούσαμε να προβλέψουμε τρεις τύπους πορώδων δομών σε αυτές τις μεμβράνες (Σχήμα 8). Οι περιγραφόμενοι στο σχήμα 8 τρόποι διεύθυνσης (πάκτωσης) των στοιβών GO θα μπορούσαν να εξηγήσουν γιατί η μεμβράνη GO_M1_20, που παρασκευάστηκε με χαμηλότερο ρυθμό διήθησης συγκριτικά με την GO_M2_20, εμφάνισε χαμηλότερη διαπερατότητα αερίων και ελαφρώς καλύτερες ιδιότητες επιλεκτικότητας. Μικρότερη μέση διάσταση των στοιβών (37,7 Å σε σύγκριση με 40,3) οδηγεί σε κενό χώρο μικρότερης διάστασης μεταξύ των στιβαγμάτων, ειδικά για τις διαμορφώσεις (1) και (2) που παρουσιάζονται στην Σχήμα 8. Σε αυτές τις δύο διαμορφώσεις οι στίβες των φύλλων γραφενίου έχουν αντιπροσωπευτική διάσταση ca. 40 Å και υποθέτουμε ότι τα διάκενα με μέγεθος μεγαλύτερο από 6.3 Å (βρήκαμε τη διαπεραση m-ξυλολίου) σχετίζονται με τα κενά μεταξύ τους. Έτσι, είναι εύλογο ότι, αν η διάταξη των στοιβών γίνει πιο χαλαρή, τα ανοίγματα θα γίνουν μεγαλύτερα και ούτω καθεξής. Για παράδειγμα, η ταχύτερη διήθηση οδηγεί σε μια πιο τυχαία διάταξη που χαρακτηρίζεται από ένα υψηλότερο πορώδες (π.χ. με υψηλότερη αναλογία του "φαινομενικού όγκου" / βάρος) και το άνοιγμα γίνεται μεγαλύτερο (το οποίο είναι εύλογο για μια πιο χαλαρή / τυχαία

στοίβαξη). Αυτό μπορεί να εξηγήσει γιατί η μεμβράνη GO_M2_20 ήταν λιγότερο αποδοτική σε διαχωρισμούς αερίων σε σύγκριση με την μεμβράνη GO_M1_20.

Ωστόσο, με την εφαρμογή της D.-S. στο φάσμα XRD, δεν ήταν σίγουρο ότι προσδιορίστηκε το μέγεθος μιας επαναλαμβανόμενης μονάδας (στοίβας φύλλων γραφενίου). Για παράδειγμα θα μπορούσε η μορφολογία της μεμβράνης να είναι όπως αυτή, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8 (3). Με μια μορφολογία όπως αυτή του σχήματος 8 (3) εξηγούνται τόσο τα διάκενα με διάσταση μεγαλύτερη από 6.3\AA , τα οποία και ελέγχουν την διάχυση των αερίων, όσο και η διάσταση των $40,3\text{\AA}$ όπως προέκυψε από την D.-S. (στο σχήμα διακρίνονται οι δύο περιοχές, μία πορτοκαλί-μπλε και μία πράσινη-μπλε με αυτή τη διάσταση). Οι περιοχές αυτές, που στην εικόνα εμφανίζονται ως παράλληλες μεταξύ τους, δεν είναι αναγκαίο να εμφανίζουν μεγάλα διάκενα μεταξύ τους ώστε να προκύψει το ίδιο αποτέλεσμα με εφαρμογή της D.-S. Αρκεί απλά οι περιοχές να συναντώνται υπό γωνία. Η ανάλυση SAXS έδωσε ακριβέστερη πληροφόρηση σχετικά με την διεύθυνση των στοιβών γραφενίου στις ανεπτυγμένες μεμβράνες. Το Σχήμα 9 δείχνει τα φάσματα SAXS που προέκυψαν από τις GO_M1_20 και GO_M2_20 μεμβράνες.



Σχήμα 8: Πιθανές διαμορφώσεις της πορώδους δομής της μεμβράνης GO.



Σχήμα 9: Φάσματα SAXS GO μεμβρανών που παράγονται με τον υψηλό (GO_M2_20) και μέσο (GO_M1_20) ρυθμό διήθησης. (Σημειώστε ότι οι καμπύλες είναι σχεδόν πανομοιότυπες και έχουν μετατοπιστεί κατά ένα συντελεστή 2 μόνο για λόγους σαφήνειας).

Η μορφή των καμπυλών σκέδασης είναι χαρακτηριστική υλικά άνθρακα σε μορφή σκόνης [56, 57]. Η μη ύπαρξη κορυφών Bragg αποκλείει το ενδεχόμενο πυκνής στοιβάξης των φύλλων σε μεγέθη στην περιοχή των 2 με 60 nm ($d=2\pi/Q$). Από την άλλη μεριά τα φάσματα SAXS μας παρείχαν πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών. Στην περιοχή μικρών Q, η σκέδαση μπορεί να αποδοθεί στην διεπιφάνεια μεταξύ κόκκων με αποτέλεσμα να μπορούν να προκύψουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των μεμβρανών με βάση μια εκθετική σχέση.

Πιο συγκεκριμένα οι καμπύλες SAXS φθίνουν ακολουθώντας την εκθετική σχέση ($I(Q) \propto Q^{-\alpha}$). Σύμφωνα με τη θεωρία, τα δεδομένα μπορούν να ερμηνευτούν ως σκέδαση από επιφάνειες όταν $3 < \alpha < 4$. Η fractal διάσταση, D_s , προκύπτει από την κλίση, α , των φασμάτων SAXS για μικρά-Q σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο $\alpha = 6 - D_s$ [58]. Για εντελώς ομαλή επιφάνεια έχουν προβλεφθεί οι τιμές $\alpha = 4$ και $D_s = 2$ (νόμος Porod [57]). Η φράκταλ διάσταση παίρνει τιμές μεταξύ 2 και 3 ($2 \leq D_s \leq 3$) όταν το σύστημα χαρακτηρίζεται ως μία επιφάνεια, ενώ στα όρια η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως Ευκλείδεια και ως “πλήρωση χώρου” αντίστοιχα [60].

Από τις καμπύλες σκέδασης των μεμβρανών GO_M1_20 και GO_M2_20 και με εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης προέκυψαν τιμές Ds της τάξης των 2,8 και 3,1, αντίστοιχα. Με βάση τις τιμές αυτές η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως τραχιά, για τη μεμβράνη GO_M1_20, και ως εξαιρετικά τραχιά μέχρι σύμπλεγμα δικτύου για την μεμβράνη GO_M2_20 η οποία αναπτύχθηκε με ταχεία διήθηση. Έτσι, διαμορφώσεις όπως εκείνες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8, (1) και (2), θα μπορούσαν να δικαιολογήσουν την εξαιρετικά τραχιά επιφάνεια για τη μεμβράνη GO_M2_20, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία ταχείας διήθησης παράγει πορώση δομή που συνίσταται από τα διάκενα μεταξύ των συναθροισμένων στοιβών GO. Από την άλλη πλευρά, ο βραδύς ρυθμός διήθησης παράγει μεμβράνες με ομαλότερη επιφάνεια, με περισσότερο πιθανή διαμόρφωση της πορώδους δομής όπως αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8 (3), αποτελούμενης δηλαδή από δομικούς τομείς (στοίβες GO) διάστασης μερικών νανομέτρων οι οποίοι διευθετούνται παράλληλα ο ένας προς τον άλλο.

Προκειμένου να διερευνηθεί το χαρακτηριστικό μέσο μήκος σκεδαστών, προχωρήσαμε με τον υπολογισμό της ακτίνας περιστροφής, σύμφωνα με την προσέγγιση Guinier. Πρακτικά, η τελευταία ανάλυση, ενώ προέρχεται από υπολογισμούς που ενσωματώνουν την υπόθεση αραιής διασποράς, μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία και σε μη αραιωμένες διασπορές. Στην περίπτωση μας, η μία φάση ήταν η γραφική (με υψηλότερη πυκνότητα) και η άλλη φάση ο κενός χώρος (πόροι μηδενικής πυκνότητας). Σε χαμηλό εύρος Q, η σκέδαση μπορεί να περιγραφεί με την προσέγγιση Guinier [61,62]:

$$I(Q) = I(0) \exp \left[- \left(\frac{Q^2 R_g}{3} \right) \right]$$

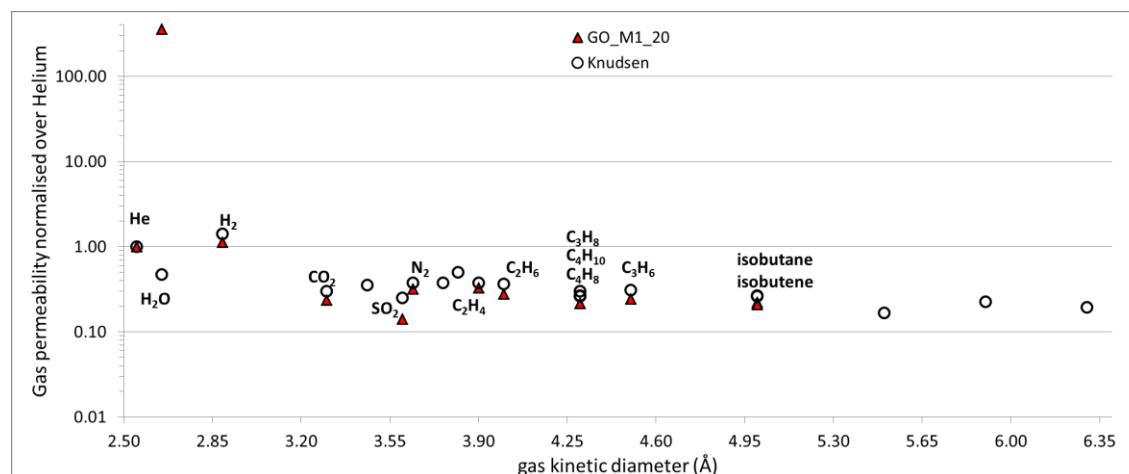
Η ακτίνα Guinier, R_g , όπου $\sqrt{R_g} = -3 * slope$, μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της ευθείας γραμμής του $\log I(Q)$ vs το Q^2 στην περιοχή όπου $R_g Q \leq 1$.

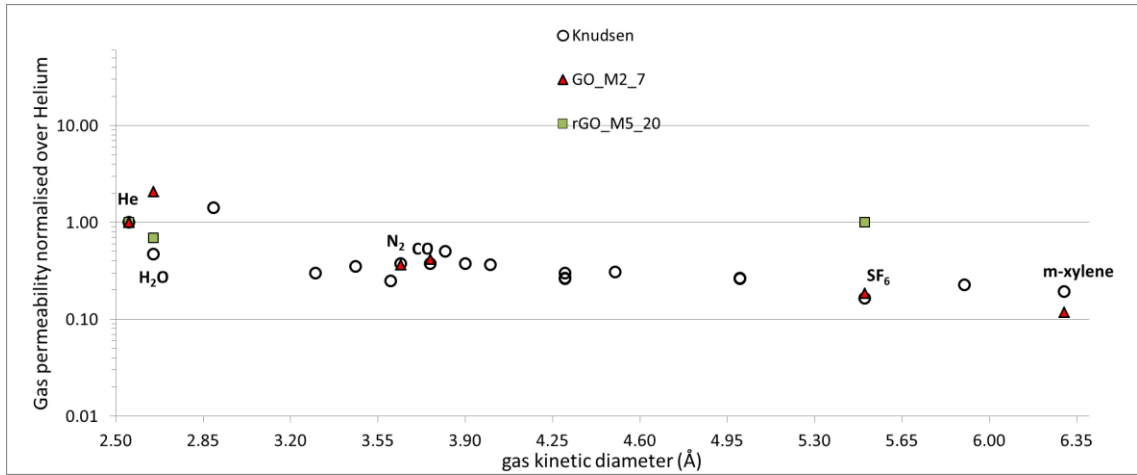
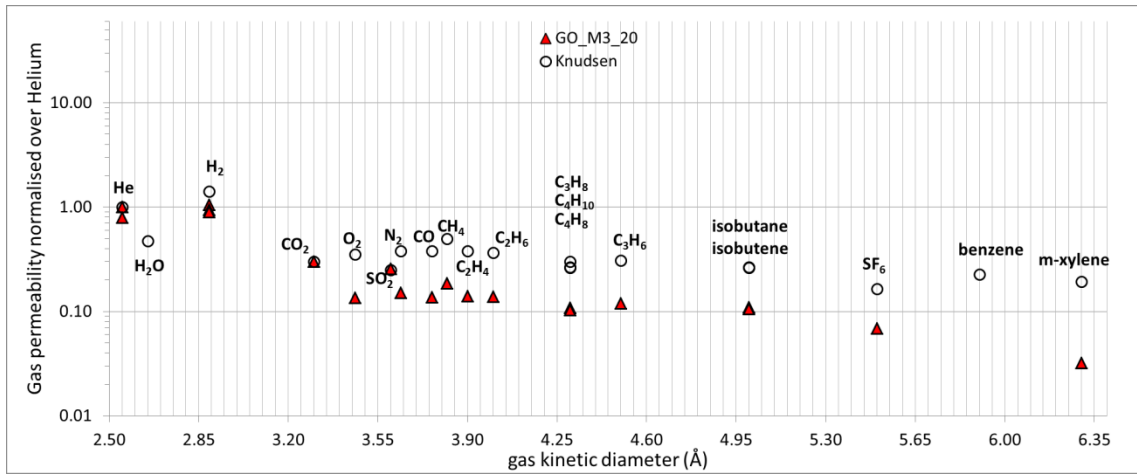
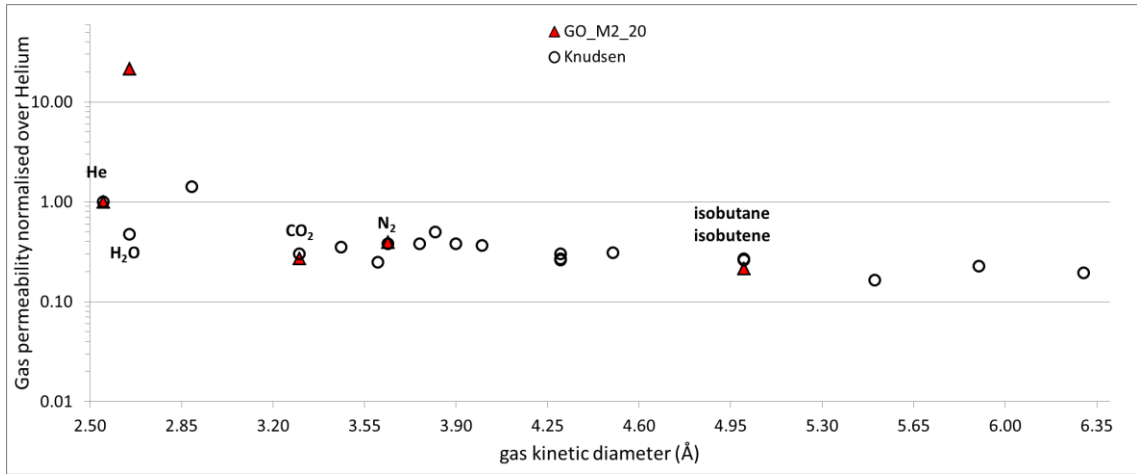
Αυτή η περιοχή είναι γνωστή ως περιοχή Guinier και αντιπροσωπεύει την έναρξη ύπαρξης διεπιφανείας μεταξύ των σωματιδίων και ισχύει σε ευρεία περιοχή τιμών του Q, υπό την προϋπόθεση $R_g Q \leq 1$. Με βάση αυτή την προσέγγιση, η υπολογισθείσα R_g για τις GO_M1_20 και GO_M2_20 μεμβράνες είναι 3,5 και 4,0

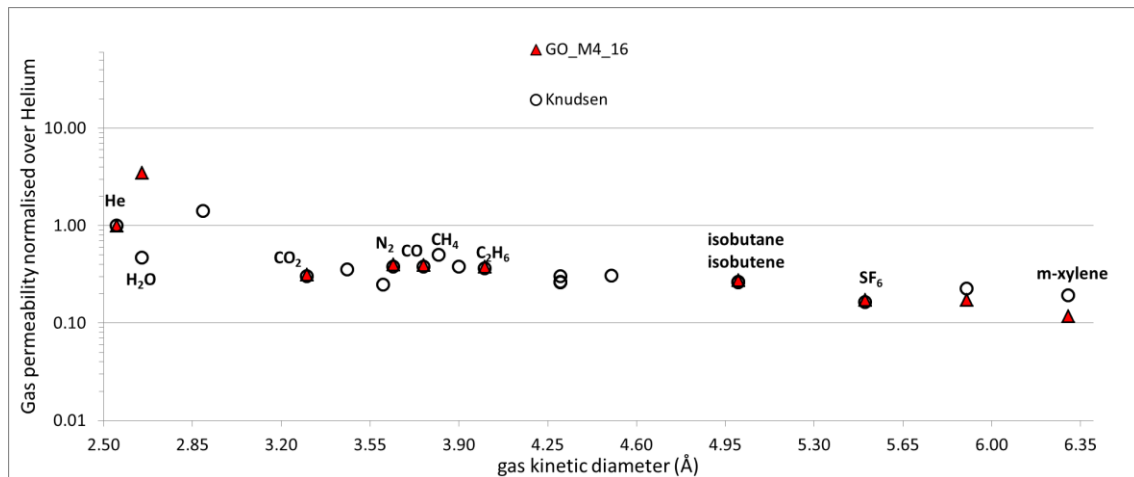
nm αντίστοιχα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η ληφθείσα ακτίνα Guinier για τις δύο μεμβράνες συμπίπτει με τις τιμές που λαμβάνονται από την εξίσωση Scherrer.

6.3 Διαπερατότητα αερίων

Το Σχήμα 10 δείχνει τις τιμές διαπερατότητας διαφόρων αερίων κανονικοποιημένες με βάση την διαπερατότητα του ηλίου, το οποίο είναι το αέριο με την μικρότερη κινητική διάμετρο μεταξύ εκείνων που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία. Οι τιμές διαπερατότητας για όλα τα αέρια και όλες τις μεμβράνες που εξετάζονται παρέχονται στον αντίστοιχο πίνακα (Πίνακας 7). Σημειώνουμε ότι η εφαρμογή της αργής διήθησης οδηγεί στην ανάπτυξη μεμβρανών που εμφανίζουν χαρακτηριστικά μοριακού κοσκίνου. Πράγματι, στην περίπτωση της GO_M3_20 μεμβράνης (Σχήμα 10c), η οποία συγκρινώμενη με την GO_M4_16, είχε παραχθεί με βραδύτερο ρυθμό διήθησης χρησιμοποιώντας GO με χαμηλότερη συγκέντρωση επιφανειακών ομάδων οξυγόνου, η διαπερατότητα των αερίων σε σύγκριση με του He ήταν πολύ μικρότερη από ότι προβλέπει η διάχυση τύπου Knudsen που ισχύει για μεσοπορώδη υλικά. Συγκεκριμένα, η απόκλιση από την διάχυση τύπου Knudsen ήταν σημαντικά πιο έντονη για τα αέρια με τις μεγαλύτερες κινητικές διαμέτρους και αποκτά την μέγιστη τιμή της στην περίπτωση m-ξυλολίου.







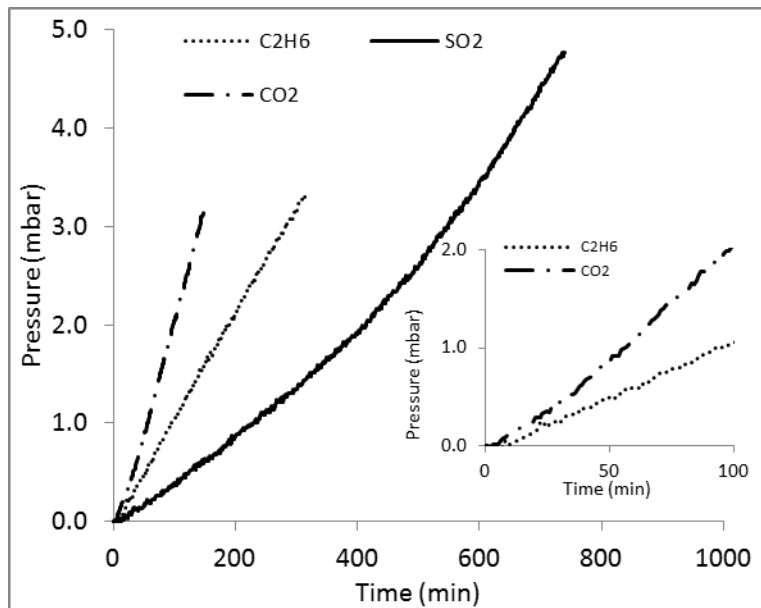
Σχήμα 10: Διαπερατότητες αερίων κανονικοποιημένες κατά τη διαπερατότητα του ηλίου. Γεμισμένα σύμβολα είναι πειραματικά δεδομένα και ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στην πρόβλεψη της διαπερατότητας ανάλογα με τον τύπο του Knudsen της διάχυσης. Γραφήματα α, β, γ, δ, ε αντιστοιχούν στις μεμβράνες GO_M1_20, GO_M2_20, GO_M3_20, GO_M2_7 & rGO_M5_20, GO_M4_16.

	Permeability $10^{15} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^2 / \text{sec} / \text{Pa})$			
	He	CO ₂	N ₂	H ₂
<i>GO_M3_20 as produced</i>	15.1	4.52	2.24	15.9
<i>GO_M3_20 after heat treatment at 200°C for 4 hours</i>	13.7	3.94	2.02	14.7

Πίνακας 7: Τιμές διαπερατότητας του φυσικού αερίου της μεμβράνης GO_M3_20 πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία.

Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι αυτά τα χαρακτηριστικά ροής είναι αντιπροσωπευτικά για μικροπορώδη μεμβράνη με μέγεθος πόρων στην περιοχή 6,3 έως 10 Å. Επιπλέον, οι μεμβράνες GO_M1_20 και GO_M2_20 οι οποίες είχαν παραχθεί με προοδευτικά ταχύτερους ρυθμούς διήθησης, αντίστοιχα εμφάνισαν ελαφρώς αρνητική έως και καμία απόκλιση από τη διάχυση τύπου Knudsen (σχήματα 10 α και β), υποδεικνύοντας έλεγχο της διάχυσης από μεσοπόρους (20-500 Å). Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της μεμβράνης GO_M3_20 είναι ότι το CO₂ και το SO₂ διαπερνούν την μεμβράνη ταχύτερα από όλα τα άλλα αέρια που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, εκτός του He και του H₂. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί (Σχήμα 10 γ) ότι το CO₂ και το SO₂ αποτέλεσαν τη μόνη εξαίρεση από τη γενική τάση της αρνητικής απόκλισης από την διάχυση τύπου Knudsen. Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί ένδειξη ότι στην περίπτωση των δύο αυτών αερίων η διάχυση μέσω της μεμβράνης GO_M3_20 ελέγχεται από μεσοπόρους. Στην περίπτωση αυτή η ενίσχυση

της διαπερατότητας προκαλείται από τον μηχανισμό επιφανειακής διάχυσης. Για να καταστεί η ύπαρξη αυτού του μηχανισμού πιο προφανής, παρουσιάζουμε τα διαγράμματα αύξησης της πίεσης στην πλευρά διαπέρασης της μεμβράνης συναρτήσει του χρόνου για τα CO₂ και SO₂ σε σύγκριση με το C₂H₆ (Σχήμα 11). Η εκτεταμένη χρονική περίοδος υστέρησης (timelag) είναι εμφανής μόνο στην περίπτωση του CO₂ και SO₂ και αντιστοιχεί στον χρόνο που χρειάζεται από την έναρξη του πειράματος έως την επίτευξη μόνιμης κατάστασης (σταθερή διαπερατότητα με το χρόνο). Η ύπαρξη χρόνου υστέρησης στην καμπύλη διαπερατότητας αποτελεί χαρακτηριστικό μεμβρανών που μπορούν να προσροφήσουν έντονα τα διερχόμενα αέρια. Οι ισχυρά όξινες ομάδες καρβοξυλικού οξέος αποτελούν ενεργά κέντρα ισχυρής προσρόφησης των CO₂ και SO₂ σε μία φρέσκια επιφάνεια GO (αρχές του πειραματικού χρόνου διαπερατότητας), και κατά συνέπεια, επιβραδύνουν τη μεταφορά τους. Όταν οι ενεργές θέσεις είναι πλήρως καταλυμένες από τα προσροφημένα μόρια, ο μηχανισμός της επιφανειακής διάχυσης κυριαρχεί, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ροής μέσω της μεμβράνης. Θα μπορούσαμε, επίσης, να αποδώσουμε την ενισχυμένη προσρόφηση στο γεγονός ότι η πειραματική θερμοκρασία μέτρησης της διαπερατότητας (25 °C) ήταν πολύ κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία και των δύο αερίων που εμφάνισαν το φαινόμενο της υστέρησης. Υπό αυτές τις συνθήκες, και τα δύο αέρια υπόκεινται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα των πόρων ευρισκόμενα υπό ακραίο περιορισμό μέσα στις κοιλότητες των μικροπόρων που σχηματίζονται ανάμεσα στις στοίβες του GO. Ωστόσο, η ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ SO₂, CO₂ και τριτοξυγονούχων επιφανειακών ομάδων του GO φαίνεται να είναι η πιο αξιόπιστη εξήγηση εφόσον και άλλα αέρια με κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την πειραματική (π.χ. το C₂H₆ (Σχήμα 11)) δεν παρουσίασε φαινόμενα εκτεταμένης υστέρησης. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί επίσης ότι οι εκλεκτικότητες των CO₂/N₂ και SO₂/N₂ για την μεμβράνη GO_M3_20 ήταν της τάξης των 2 και 1,7, αντίστοιχα, όταν η διάχυση τύπου Knudsen προβλέπει τιμές κάτω της μονάδας (0,8 και 0,66, αντίστοιχα).



Σχήμα 11: Περιοχές χρονικής υστέρησης στη μέτρηση διαπερατότητας των εκπομπών CO₂ και SO₂ με τη τεχνική κλειστού όγκου.

Για την επιβεβαίωση του μηχανισμού της ισχυρής προσρόφησης και επιφανειακής διάχυσης του CO₂ στη μεμβράνη GO_M3_20, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα διαπερατότητας με πραγματικό μείγμα αερίων 50-50% vol. CO₂-N₂ σε πίεση 1 bar και σε θερμοκρασία δωματίου. (Πίνακας 9) Η διάταξη διαπερατότητας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις αυτές εφαρμόζει την τεχνική Wicke-Kallenbach, όπου μια σταθερή ροή του Ηλίου να σαρώνει την πλευρά διαπέρασης της μεμβράνης και οδηγεί το ρεύμα διαπέρασης σε αέριο χρωματογράφο για ανάλυση (SR) χρωματογράφο αερίων εξοπλισμένο με ανιχνευτή TCD και μια βαλβίδα δειγματοληψίας αερίου). Στην τεχνική αυτή η κινούμενη δύναμη για τη μεταφορά μάζας είναι η διαφορά συγκέντρωσης ενός αερίου εκατέρωθεν της μεμβράνης αντί της διαφοράς πίεσης, όπως ήταν στην περίπτωση της τεχνικής κλειστού-όγκου. Ένα πλήρες σύνολο αναλύσεων σύστασης του ρεύματος διαπέρασης για αρκετές ώρες πειράματος φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 9).

		Permeability mol · m / m ² · sec · Pa						
<i>kinetic</i>								
<i>diamet</i>								
Gas	<i>er</i> Å	GO_M1_ 20	GO_M2_ 20	GO_M3_ 20	GO_M4_ 16	rGO_M5_ 20	GO_M2_ 7 (1)	GO_M2_ 7 (2)
He	2.55	8.32×10 ⁻¹⁵	2.30×10 ⁻¹⁴	1.51×10 ⁻¹⁴	4.66×10 ⁻¹³	1.79×10 ⁻¹¹	2.27×10 ⁻¹³	1.17×10 ⁻¹³
H ₂	2.89	9.35×10 ⁻¹⁵		1.59×10 ⁻¹⁴				
H ₂ O	2.65	2.97×10 ⁻¹²	4.95×10 ⁻¹³		1.64×10 ⁻¹²	1.25×10 ⁻¹¹	4.74×10 ⁻¹³	
CO ₂	3.3	1.97×10 ⁻¹⁵	6.23×10 ⁻¹⁵	4.52×10 ⁻¹⁵	1.48×10 ⁻¹³			
O ₂	3.46			2.05×10 ⁻¹⁵				
SO ₂	3.6	1.18×10 ⁻¹⁵		3.89×10 ⁻¹⁵				
N ₂	3.64	2.64×10 ⁻¹⁵	9.07×10 ⁻¹⁵	2.30×10 ⁻¹⁵	1.87×10 ⁻¹³			4.31×10 ⁻¹⁴
CO	3.76			2.06×10 ⁻¹⁵	1.85×10 ⁻¹³		9.54×10 ⁻¹⁴	
CH ₄	3.82			2.82×10 ⁻¹⁵				
ethylene	3.9	2.71×10 ⁻¹⁵		2.12×10 ⁻¹⁵				
ethane	4.0	2.31×10 ⁻¹⁵		2.10×10 ⁻¹⁵	1.77×10 ⁻¹³			
butene	4.3	1.79×10 ⁻¹⁵		1.65×10 ⁻¹⁵				
propane	4.3							
butane	4.3	1.79×10 ⁻¹⁵		1.56×10 ⁻¹⁵				
propylene	4.5	2.02×10 ⁻¹⁵		1.80×10 ⁻¹⁵				
isobutene	5.0	1.85×10 ⁻¹⁵	4.94×10 ⁻¹⁵	1.67×10 ⁻¹⁵	1.28×10 ⁻¹³			
isobutane	5.0	1.73×10 ⁻¹⁵		1.60×10 ⁻¹⁵				
SF ₆	5.5			1.04×10 ⁻¹⁵	8.03×10 ⁻¹⁴	1.80×10 ⁻¹¹	4.20×10 ⁻¹⁴	
benzene	5.9				1.45×10 ⁻¹³			
m-xylene	6.3			4.89×10 ⁻¹⁶	5.48×10 ⁻¹⁴			1.38×10 ⁻¹⁴

Πίνακας 8: Μετρήσεις διαπερατότητας αερίων για όλες τις μεμβράνες που εξετάζονται στην παρούσα εργασία.

Οι μετρούμενες τιμές διαπερατότητας για τα CO₂ και N₂ ήταν 1.14×10⁻¹⁵ και 4.2×10⁻¹⁶ mol · m · m⁻² · s⁻¹ · Pa⁻¹ αντίστοιχα. Έτσι, η εκλεκτικότητα CO₂ / N₂ (= 2.8) για το ισομοριακό μείγμα CO₂/N₂ υπερέρχει κατά πολύ την ιδανική εκλεκτικότητα (= 2), μετρούμενη μέσω των

πειραμάτων διαπερατότητας απλής φάσης πράγμα που αποδεικνύει ότι το ισχυρά προσροφούμενο CO₂ παρεμποδίζει το πέρασμα του ασθενώς προσροφούμενου N₂.

Total flow in the permeate (ml/min)	Time on stream (min)	Concentration in the permeate		Permeability N ₂ mol m/m ² /sec/Pa	Permeability CO ₂ mol m/m ² /sec/Pa
		% vol N ₂	% vol CO ₂		
35.614	0	0.0058	0.0135	4.31591×10 ⁻¹⁶	1.00457×10 ⁻¹⁵
	180	0.0075	0.017	5.58092×10 ⁻¹⁶	1.26501×10 ⁻¹⁵
	240	0.006	0.0166	4.46473×10 ⁻¹⁶	1.23524×10 ⁻¹⁵
	360	0.0057	0.0141	4.2415×10 ⁻¹⁶	1.04921×10 ⁻¹⁵
	420	0.0061	0.0163	4.53915×10 ⁻¹⁶	1.21292×10 ⁻¹⁵
	480	0.0053	0.0174	3.94385×10 ⁻¹⁶	1.29477×10 ⁻¹⁵
	540	0.0064	0.0151	4.76238×10 ⁻¹⁶	1.12362×10 ⁻¹⁵
	600	0.0056	0.0142	4.16709×10 ⁻¹⁶	1.05665×10 ⁻¹⁵
	660	0.0064	0.0167	4.76238×10 ⁻¹⁶	1.24268×10 ⁻¹⁵
	900	0.0037	0.0153	2.75325×10 ⁻¹⁶	1.13851×10 ⁻¹⁵
	960	0.0041	0.014	3.0509×10 ⁻¹⁶	1.04177×10 ⁻¹⁵
	1020	0.0063	0.0145	4.68797×10 ⁻¹⁶	1.07898×10 ⁻¹⁵
	1080	0.0046	0.0134	3.42296×10 ⁻¹⁶	9.97124×10 ⁻¹⁶

Πίνακας 9: Εξέλιξη των διαπερατοτήτων CO₂ και N₂ με το χρόνο για την GO_M3_20 μεμβράνη. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε πειραματική διάταξη που εφαρμόζει την τεχνική Wicke Kallenbach με ένα μίγμα N₂ και CO₂ 50/50 κατ 'όγκο.% να σαρώνει την πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης, ενώ η πλευρά διηθήματος να σαρώνεται από ρεύμα He. Το πείραμα διεξάγεται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 25 ° C, με μηδενική διαφορά πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης.

Αν κάποιος προσπαθήσει να εξηγήσει την εκλεκτικότητα CO₂ / N₂ μιας μικροπορώδους μεμβράνης η πρώτη λογική εξήγηση είναι η μικρότερη κινητική διάμετρος του CO₂ (3,3) σε σύγκριση με το N₂ (3.64 Å). Ωστόσο, αυτό δεν μπορεί να εξηγήσει γιατί το CO₂ διεισδύει πιο γρήγορα από ότι το He και το H₂ με κινητική διάμετρο 2,55 και 2,83 Å, αντιστοίχως. Με αυτόν τον τρόπο, η ισχυρή προσρόφιση και ο μηχανισμός επιφανειακής διάχυσης με τα μόρια του CO₂ και SO₂ που διαπερνούν γρηγορότερα “γλιστρώντας” πάνω στο προσροφημένο στρώμα του τοιχώματος των πόρων θα μπορούσε εύλογα να εξηγήσει την υψηλή διαπεράση των CO₂ και SO₂ σε σύγκριση με όλα τα άλλα αέρια που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία.

Θα πρέπει επίσης να τονίσουμε δύο σημαντικά ζητήματα που σχετίζονται με την επιφανειακή χημεία και το πάχος των μεμβρανών GO. Μπορεί να φανεί (Σχήμα 10 ε), ότι στην ιδιαίτερα υδρόφιλη μεμβράνη (GO_M4_16) όλα τα αέρια παρουσίασαν διάχυση τύπου Knudsen εκτός από την περίπτωση των οργανικών ατμών (βενζόλιο και m-ξυλόλιο). Έτσι, εκτός από την το μέγεθος των πόρων, η χημεία της επιφάνειας έχει επίσης μεγάλη σημασία καθώς μπορεί να ορίσει την δυνατότητα μιας μεμβράνης για μια συγκεκριμένη εφαρμογή διαχωρισμού (Π.χ., ο διαχωρισμός των οργανικών από το νερό). Παρά το γεγονός ότι η GO_M4_16 μεμβράνη παρασκευάστηκε με τον ίδιο ρυθμό διήθησης με εκείνο που εφαρμόστηκε για την παρασκευή της μεμβράνης GO_M3_20, η διάσταση των στοιβών του GO ήταν πολύ μεγαλύτερη (49,9 Å σε σύγκριση με 24,3 Å, Πίνακας 6), πιθανώς ως συνέπεια του υψηλότερου πληθυσμού των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, που οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων διάκενων (μεσοπόρων) μεταξύ των στοιβών. Ως εκ τούτου, τόσο ο ρυθμός διήθησης όσο και οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας είναι ισόδυνα σημαντικοί παράγοντες για την ανάπτυξη GO μεμβρανών για τον διαχωρισμό αερίων.

Επιπλέον, στις μέχρι τώρα προσπάθειές μας, η αναγωγή του GO οδήγησε στην ανάπτυξη μεμβρανών με πολύ μεγάλους πόρους (ελαττώματα), που παρουσίασαν ξώδη (Poiseuille) αντί για διάχυση τύπου Knudsen (GO_M5_20, Σχήμα 10 δ, πίνακας 7). Τέλος, από την εργασία προέκυψε το συμπέρασμα ότι είναι δυνατή η ανάπτυξη λεπτότερων μεμβρανών (GO_M2_7) που παρουσιάζουν την ίδια απόδοση διαχωρισμού σε σύγκριση με τις παχύτερες (GO_M2_20), κάνοντας απλά χρήση μικρότερων ποσοτήτων εναιωρήματος GO κατά την διήθηση. Αυτό που είναι σημαντικό να σημειωθεί είναι ότι η διαπερατότητα (χαρακτηριστικό του υλικού) του He για τη λεπτή μεμβράνη GO_M2_7, με 7 μm πάχος, ήταν σχεδόν μία τάξη μεγέθους υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη της μεμβράνης με πάχος GO_M2_20 (20 μm πάχος). Αυτό είναι μια ένδειξη ότι η δομή των πόρων που δημιουργούνται μεταξύ των πακτωμένων GO στοιβών είναι εξαιρετικά περίπλοκη και η μακροσκοπική μείωση του πάχους της μεμβράνης οδηγεί σε μια πιο ενισχυμένη μείωση του συνολικού μήκους διαδρομής για ένα μόριο αερίου κατά τη διαπέρασή του μέσω της μεμβράνης.

6.4 Διαπερατότητα υδρατμών

Τα πειράματα με υδρατμούς διεξήχθησαν επίσης με την τεχνική κλειστού όγκου χρησιμοποώντας την διάταξη που είχε επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της διαπερατότητας των αερίων. Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τις τιμές διαπερατότητας στους 25°C σε σχέση με την πίεση των ατμών νερού που εφαρμόστηκαν στην τροφοδοσία και σε σχέση με την σειρά εκτέλεσης των πειραμάτων. Σημαντική διαφορά μεταξύ της υδρόφιλης μεμβράνης GO_M4_16 και των υδρόφοβων αποτελεί το γεγονός ότι η διαπέραση των υδρατμών συσχετίζεται γραμμικά με τη μερική πίεση που εφαρμόζεται στην περίπτωση της GO_M4_16, ενώ για τις υδρόφοβες μεμβράνες (GO_M1_20, GO_M2_20, GO_M2_7) φαίνεται ότι οι τιμές της διαπέρασης είναι υψηλότερες όσο μεγαλώνει ο χρόνος επαφής τους με τον ατμό νερού (δηλαδή είναι υψηλότερη στο 2η και 3ο πείραμα ανεξάρτητα από την πίεση των υδρατμών). Αυτό αποκαλύπτει εντελώς διαφορετικούς μηχανισμούς διάχυσης των υδρατμών μεταξύ υδρόφιλων και υδρόφοβων μεμβρανών GO. Σε μια υδρόφιλη μεμβράνη, όπως η GO_M4_16, η διαπερατότητα των υδρατμών πρέπει να ακολουθεί το μηχανισμό διαλυτοποίησης / διάχυσης. Σε αυτή την περίπτωση, η αυξημένη πίεση του ατμού οδηγεί σε αυξημένη ποσότητα του προσροφημένου νερού και, ως εκ τούτου, στην αύξηση της ροής μέσω της μεμβράνης.

Sample	Permeance H ₂ O (mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)		
	1 st test	2 nd test	3 rd test
GO_M1_20	(20 mbar) 7.7×10 ⁻⁹	(10 mbar) 2.3×10 ⁻⁸	(30 mbar) 1.52×10 ⁻⁷
GO_M2_20	(10 mbar) 9.44×10 ⁻¹⁰	(10 mbar) 2.67×10 ⁻⁸	
	(25 mbar) 4.69E×10 ⁻¹⁰	(10 mbar) 1.50×10 ⁻⁸	
GO_M4_16	(10 mbar) 4.3×10 ⁻⁸	(5 mbar) 3.2×10 ⁻⁸	
	(20 mbar) 1.02×10 ⁻⁷	(15 mbar) 8.5×10 ⁻⁸	(10 mbar) 3×10 ⁻⁸
rGO_M5_20	(20 mbar) 1.0×10 ⁻⁶	(15 mbar) 8.95×10 ⁻⁷	(10 mbar) 5.9×10 ⁻⁷
GO_M2_7	(30 mbar) 3.04×10 ⁻⁸	(20 mbar) 3.05×10 ⁻⁸	(10 mbar) 3.09×10 ⁻⁸
GO_M3_20	(30 mbar) 2.22×10 ⁻⁸	(20 mbar) 2.05×10 ⁻⁸	(10 mbar) 1.98×10 ⁻⁸

Πίνακας 10: Διαπερασηατμώννερού ωςσυνάρτηση τηςπίεσηςτουατμούπου αντιμετωπίζει ηπλευράτροφοδοσίας της μεμβράνης. Ο πίνακαςδείχνει επίσης τηνκατάταξητων διαδοχικών πειραμάτων.

Από την άλλη πλευρά, οι υδρόφοβες μεμβράνες παρουσίασαν αναπάντεχα υψηλή διαπεραση ($1.52 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), η οποία ήταν 20-350 φορές υψηλότερη σε σύγκριση με τι προβλέπει ο Knudsen για το ζεύγος H₂O / He (Σχήματα 10 α και β) και η οποία φαίνεται να είναι αρκετά κοντά στις υψηλότερες τιμές διαπερασης νερού (υγρής φάσης) που συναντάμε στην πρόσφατη βιβλιογραφία για μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα.

Ο Holt et al. [63] εξετάζοντας μια μεμβράνη ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα εσωτερικής διαμέτρου 1,3 – 2 nm και πληθυσμού 2.5×10^{11} νανοσωλήνες ανά cm^{-2} , ανέφερε για την υγρή φάση (νερό) τιμές διαπερασης της τάξεως των $4.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Οι μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα αποτέλεσαν αντικείμενο έντονης έρευνας πριν από μια δεκαετία ως συστήματα υψηλής ροής νερού. Πρόλα αυτά η έρευνα δεν συνεχίστηκε λόγω των δυσκολιών της παραγωγής τους και της μη αναπαραγωγιμότητας των χαρακτηριστικών τους. Αντίθετα οι μεμβράνες GO παρασκευάζονται πολύ πιο εύκολα και αποτελούν πολύ ελπιδοφόρα υλικά για εφαρμογές αφαλάτωσης με τεχνικές αντίστροφης όσμωσης ή απόσταξης μέσω μεμβράνης.

Στις εύκολα παρασκευασμένες μεμβράνες μας, οι αυξημένες τιμές διαπερατότητας νερού συμπίπτουν με τον αυξημένο υδρόφοβο χαρακτήρα τους, ο οποίος διαπιστώθηκε με την τεχνική της γωνίας επαφής (Πίνακας 2). Μια εξήγηση για την πολύ υψηλή ροή υδρατμών που παρατηρείται στις υδρόφοβεςμεμβράνες GO είναι ότι τα μόρια του νερού απωθούνται από τα τοιχώματα των πόρων και εκτελούν έναν μηχανισμό διάχυσης μέσω του πυρήνα των πόρων. Η έλλειψη των λειτουργικών ομάδων που θα μπορούσαν να αλληλοσυνδέονται και να κρατάνε μαζί τις στοιβές GO εξηγεί την ενίσχυση της ροής υδρατμών με την ώρα επαφής και ανεξαρτήτως από την πίεση των ατμών που εφαρμόζεται. Δηλαδή, λόγω της έλειψης λειτουργικών ομάδων, η συσσώρευση των μορίων του νερού μέσα στους πόρους προκαλεί διόγκωση στην δομή της μεμβράνης με αποτέλεσμα την ταχύτερη διέλευση του νερού. Πράγματι η ανάλυση XRD των GO μεμβρανών μετά την πολύωρη επαφή τους με υδρατμούς (Πίνακας 6) έδειξε αξιοσημείωτη αύξηση της d-απόστασης. Για σκοπούς σύγκρισης, η υδρόφοβη (GO_M2_20) και η υδρόφιλη (GO_M4_16) μεμβράνες υπέστησαν

περισσότερα από ένα τεστ μέτρησης διαπεράσεως νερού και τα αποτελέσματα ήταν επαναλήψιμα γεγονός που δείχνει ότι δεν υπάρχει μόνιμη αρνητική επίδραση στη δομή των μεμβρανών κατά την επαφή τους με υδρατμούς.

Αυτό ήταν αναμενόμενο για τη υδροφιλή μεμβράνη κυρίως λόγω της συχνής παρουσίας λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στα άκρα των στρωμάτων GO που μπορούν να δράσουν ως παράγοντας γεφύρωσης μεταξύ των στοιβών GO. Από την άλλη πλευρά, δεδομένου ότι συνήθως τα βιομηχανικά αέρια ρεύματα περιέχουν υψηλές και όχι σταθερές συγκεντρώσεις υδρατμών, ερευνήσαμε περαιτέρω αν το φαινόμενο συρρίκνωσης/διόγκωσης που συμβαίνει κάτω από διαφορετικές μερικές πιέσεις ατμού μπορεί να οδηγήσει σε αναδιαμόρφωση της πορώδους δομής των υδρόφοβων μεμβρανών μας, με συνέπεια την περαιτέρω υποβάθμιση της απόδοσης διαπερατοεκλεκτικότητας αερίων. Για το σκοπό αυτό, τα πειράματα διαπερατότητας νερού, ακολουθήθηκαν από μετρήσεις διαπερατότητας αερίου. Ο Πίνακας 11 δείχνει την εξέλιξη των τιμών διαπερατότητας He, SF₆ και ισοβουτένιου κατά την συνεχόμενη επαφή με ατμούς H₂O και το στεγνώματος σε υψηλό κενό. Όπως φαίνεται, οι τιμές διαπερατότητας He και SF₆ για όλες τις μεμβράνες παραμένουν σχεδόν σταθερές ή παρουσιάζουν μια ανεπαίσθητη αλλαγή, πράγμα που αποτέλεσε ένδειξη της σταθερότητας της πορώδους δομής. Ωστόσο, μπορούμε να επανεξετάσουμε σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια τις διαφοροποιήσεις μεταξύ της συμπεριφοράς υδρόφοβων και υδρόφιλων μεμβρανών. Στην περίπτωση των περισσότερων υδρόφοβων μεμβρανών (GO_M1_20, GO_M2_20, GO_M2_7), η διαπερατότητα των αερίων φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς μετά από τα συνεχόμενα πειράματα με ατμούς H₂O. Παρόλα αυτά, η απόδοση διαχωρισμού αερίων (He/ισοβουτένιο) παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη. Αντίθετα, η υδρόφιλη μεμβράνη παρουσίασε μία ανεπαίσθητη αύξηση στην διαπερατότητα αερίων, ενώ η απόδοση του διαχωρισμού παραμένει επίσης αμετάβλητη. Η ανωτέρω περιγραφείσα εξέλιξη της διαπερατότητας σε διαδοχικά πειράματα επαφής με ατμούς νερού και ξήρανσης έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την ανάλυση XRD (Πίνακας 2).

	Permeability (mol·m·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)			
	before 1 st H ₂ O	after 1 st H ₂ O	after 2 nd H ₂ O	after 3 rd H ₂ O
GO_M1_20				
He	8.32×10 ⁻¹⁵	7.18×10 ⁻¹⁵	-	-
GO_M2_20				

He	2.30×10^{-14}	1.94×10^{-14}	1.85×10^{-14}	-
isobutene	4.94×10^{-15}	4.58×10^{-15}	4.52×10^{-15}	-
<hr/>				
GO_M4_16				
He	4.66×10^{-13}	4.67×10^{-13}	4.88×10^{-13}	4.96×10^{-13}
SF ₆	8.03×10^{-14}	-	8.28×10^{-14}	-
N ₂	1.87×10^{-13}			1.90×10^{-13}
<hr/>				
GO_M2_7				
He	2.27×10^{-13}	2.14×10^{-13}	-	-

Πίνακας 11: Διαπέραση διαφόρων αερίων μετά την επαφή με υδρατμούς και η εκ νέου ζήρανση.

Στον Πίνακα 2 φαίνεται ότι για τις υδρόφοβες μεμβράνες GO_M1_20 και GO_M2_20, η d-απόσταση μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου γίνεται ελαφρώς μικρότερη κατά την έκθεση σε υδρατμούς και την εκ νέου ζήρανση. Το ίδιο ισχύει και για το μέγεθος της επαναλαμβανόμενης μονάδας των GO στοιβών. Έτσι μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ο κενός χώρος μεταξύ των στοιβών GO, ο οποίος αποτελεί την πορώδη δομή των μεμβρανών, πρέπει επίσης να υποβάλλεται σε συρρίκνωση με αποτέλεσμα μικρότερες τιμές διαπερατότητας. Σε γενικές γραμμές, οι GO μεμβράνες δεν φαίνεται να παρουσιάζουν πρόβλημα κατά την επαφή τους με ατμούς νερού, δεδομένου ότι η αλληλεπίδραση δεν μπόρεσε να προκαλέσει οποιαδήποτε ουσιαστική δομική αναδιάρθρωση στην μεμβράνη.

6.5 Συμπεράσματα

Πετύχαμε την ανάπτυξη καθαρών, μη υποστηριγμένων GO μεμβρανών μέσω απλών τεχνικών διήθησης σε φίλτρα οξικής κυτταρίνης, ελέγχοντας τόσο τον ρυθμό διήθησης όσο και τον πληθυσμό των λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του GO. Το πιο σημαντικό εύρημα ήταν ότι ο ρυθμός διήθησης επηρεάζει ουσιαστικά την πορώδη δομή και κατά συνέπεια, την ικανότητα διαχωρισμού των παρασκευασμένων μεμβρανών, δεδομένου ότι επηρεάζει τον τρόπο εναπόθεσης των φύλλων του GO στην επιφάνεια του πορώδους υποστρώματος. Όπως επιβεβαιώθηκε με την ανάλυση XRD και SAXS, η αργή διήθηση οδήγησε στην εναπόθεση στοιβών GO μικρότερων διαστάσεων και, κατά συνέπεια, ο χώρος μεταξύ των πακτωμένων στοιβών ήταν μικρότερου μεγέθους (μικροπόροι).

Η ποσότητα των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου επηρεάζει επίσης σημαντικά την πορώδη δομή των μεμβρανών. Τα GO φύλλα με υψηλό ποσό επιφανειακών λειτουργικών ομάδων επιτρέπουν τον σχηματισμό στοιβών μεγαλύτερου μεγέθους, ακόμη και όταν η διήθηση πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό. Επιπλέον, τα κενά

μεταξύ των πακτωμένων στοιβών GO σχηματίζουν αρκετά δαιδαλώδεις συνεχείς διαδρομές, γεγονός που υπογραμμίζει τη σημασία του επιτεύγματος της ανάπτυξης εως λεπτών (7 μm) και αυτονόμων (μη υποστηριζομένων) GO μεμβράνων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] (α) M.H.V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1991, (β) Κ.Γ. Μπέλτσιος, *Κεραμικές και άλλες Μεμβράνες για Διαχωρισμούς, Σημειώσεις*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2013/2015
- [2] W.L. McCabe, J.C. Smith & P. Harriott, *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής*, 6η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, σ. 983-987, 2001
- [3] Αναστάσιος Ι. Λαμπρόπουλος, <<Ανάπτυξη σύνθετων νανοδομών άνθρακα και πυριτίου για τον διαχωρισμό μιγμάτων αερίων και μελέτη νανοδομών άνθρακα για την αποθήκευση υδρογόνου>>, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, 2009
- [4] K. Scott, R. Hughes, *Industrial Membrane Separation Technology*, Chapman & Hall, 1996
- [5] T.Okubo, H.Inoue, *J.Membr.Sci.*42, 109 (1989)
- [6] T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru, M. Asaeda, *AIChE. J.* 47, 2052 (2001).
- [7] H.P. Hsieh, "Inorganic membranes for separation and reaction", *Membrane Science and Technology Series 3*, Elsevier, Amsterdam, 1996, (a) ch. 3, pp. 23-86, (b) ch. 4, pp. 93 – 147.
- [8] Μιάρης Αναστάσιος, <<Μελέτη ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου τρισδιάστατων καθόδων Οξειδίου του Γραφενίου>>, Μεταπτυχιακή διατριβή, ΕΜΠ, 2014
- [9] *Substances and Technologies. Graphite 2013*. Δομή του γραφίτη.
- [10] Bhupesh Chandra. *Synthesis and Electronic transport in known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes*. Columbia university (2009).
- [11] Σερεμέτης Λάμπρος, <<Μελέτη της αλληλεπίδρασης Γραφενίου/Πολυμερικού Υποστρώματος μέσω Φασματοσκοπίας Raman>>, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013
- [12] University of Manchester 2012. *Ιδιότητες του γραφενίου*.
- [13] J. Potts, R. Ruoff, *Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications*, *Advanced Materials* 22, 3906-3924, (2010).
- [14] Changuu Lee et al. *Science* 321, 385 (2008).
- [15] I. Frank et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 6 (2007).
- [16] Σωτηρέλης Νικόλαος, <<Μελέτη της αλληλεπίδρασης του οξειδίου του γραφενίου με την άμμο>>, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014
- [17] Daniel R. Dreyer,^a Sungjin Park,^b Christopher W. Bielawski^{*a} and

Rodney S. Ruoff*^b, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, October 2009

- [18] Chen, Da, Hongbin Feng, and Jinghong Li. 2012. "Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical."
- [19] Loh, K. P., Q. L. Bao, G. Eda, και M Chhowalla. 2010. *Nat. Chem.*
- [20] Zuo, X. L., S. J. He, D. Li, C. Peng, Q. Huang, S. P. Song, και C. H. Fan. 2010. *Langmuir*
- [21] Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, and R. S Ruoff. 2010. "The chemistry of graphene oxide.<<Chemical Society Reviews >>, 228–240.
- [22] Brodie, B. C. 1859. *Philos. Trans.*, 249–259.
- [23] Staudenmaier, L. 1898. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 1481–1487
- [24] W.S. Hummers, R.E. Offeman. 1958. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc*
- [25] L. Gao, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng. Total color difference for rapid and accurate identification of graphene. *ACS Nano* 2 (8) 1625-1633 (2008)
- [26] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Mullen. Composites of graphene with large aromatic molecules. *Adv. Mater.* 21 (31) 3191-3195 (2009)
- [27] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* 1 (5) 403-408 (2009)
- [28] Satyaprakash Sahoo, Geetika Khurana, Sujit K. Barik, S. Dussan, D. Barrionuevo, and Ram S. Katiyar. In situ Raman studies of electrically reduced graphene oxide and its field emission properties. *J. Phys. Chem.* 117 5485-5491 (2013).
- [29] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu et al. Single sheet functionalized by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 19 (18) pp. 4396-4404 (2007).
- [30] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B*, 110 (17) pp. 8535-8539 (2006).
- [31] M.J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez- Alonco et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C*, 114 (14) pp. 6426-6432 (2010).

- [32] Κουτσονικόλας Δημήτριος, << Τροποποίηση κεραμικών μεμβρανών για διαχωρισμό αερίων και διάσπαση αερίων ρυπάντων σε αντιδραστήρες μεμβρανών >>, διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΑΠΘ, 2010
- [33] Κωνσταντίνος Γ. Μπέλτσιος, <<Διάχυση & φαινόμενα μεταφοράς>>, εκδόσεις εφύρα Ιωάννινα, σελ: 25-30
- [34] Γιώργος Ρωμανός, << Σταθμική και ογκομετρική μελέτη ρόφησης και διαπερατότητας πορωδών κόννεων και μεμβρανών και χαρακτηρισμός της πορώδους δομής >>, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2001
- [35] Χρυσούλα Αθανασέκου, << Χημική τροποποίηση κεραμικών μεμβρανών για περιβαλλοντικές εφαρμογές>>, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2012
- [36] Καστάνη Δημήτρη, «Παρασκευή και χαρακτηρισμός ενισχυτικών νανοδομών και πολυμερών σύνθετων υλικών βασισμένων στους νανοσωλήνες άνθρακα», Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008
- [37] Σκρέτας Νικόλαος, <<Μελέτη του διμεταλλικού συστήματος Sn/Ni(111) με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές>>, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009
- [38] Μιχαηλίδης Μάριος, <<Σύνθεση, κινητική της αντίδρασης και χαρακτηρισμός νανοςύνθετων υλικών με βάση πολύ(μεθακρυλικό βουτυλεστέρα) και το οξειδίο του γραφενίου>>, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ 2014
- [39] Πουλόπουλος Π., Σημειώσεις στο μάθημα Πειραματικές Τεχνικές Ι – Περίθλαση ακτίνων-X, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών 2005
- [40] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 1339-1339.
- [41] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Falaras, A.M.T. Silva, Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye, Appl. Catal. B: Environ. 123–124 (2012) 241-256.
- [42] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites, Appl. Catal. B: Environ. 158–159 (2014) 329–340.

- [43] T. Tsoufis, F. Katsaros, Z. Sideratou, G. Romanos, O. Ivashenko, P. Rudolf, B.J. Kooi, S. Papageorgiou, M.A. Karakassides, Tailor-made graphite oxide–DAB poly(propylene imine) dendrimer intercalated hybrids and their potential for efficient CO₂ adsorption, *Chem. Commun.* 50 (2014) 10967-10970.
- [44] T. Tsoufis, G. Tuci, S. Caporali, D. Gournis, G. Giambastiani, p-Xylylenediamine intercalation of graphene oxide for the production of stitched nanostructures with a tailored interlayer spacing, *Carbon* 59 (2013) 100-108.
- [45] E.P. Favvas, K.L. Stefanopoulos, A. Vairis, J.W. Nolan, K.D. Joensen, A.Ch. Mitropoulos, In situ SAXS investigation of dibromomethane adsorption in ordered mesoporous silica, *Adsorption* 19 (2013) 331-338.
- [46] F. Katsaros, Z.Sideratou, B. J. Kooi, M. A. Karakassides, A. Siozios, Intercalation Study of Low-Molecular-Weight Hyperbranched Polyethyleneimine into Graphite Oxide, *Chem–Eur. J.* 20 (2014) 8129-8137.
- [47] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R.B. Kaner, A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *ACS Nano* 4 (2010) 3845-3852.
- [48] G. Tuci, C. Zafferoni, P. D’Ambrosio, S. Caporali, M. Ceppatelli, A. Rossin, T. Tsoufis, M. Innocenti, G. Giambastiani, Tailoring Carbon Nanotube N-Dopants while Designing Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium, *ACS Catal.*, 3 (2013), 2108-2111.
- [49] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [50] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1291.
- [51] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095-14107
- [52] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons , *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [53] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Characterization of active sites on carbon catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110–4115.

- [54] V. B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity, *Mater. Sci. Eng., B* 193 (2015) 49–60.
- [55] R. Förch, H. Schönherr, A. Tobias A. Jenkins, *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [56] G.I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R.L. Khalfin, Y. Cohen, H. Bianco-Peled, Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide, *Carbon* 43 (2005) 641-649.
- [57] E.P. Favvas, K.L. Stefanopoulos, S.K. Papageorgiou, A.Ch. Mitropoulos, In situ small angle x-ray scattering and benzene adsorption in carbon hollow fiber membranes, *Adsorption* 19 (2013) 225–233.
- [58] H.D. Bale, P.W. Schmidt, Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 596–599.
- [59] G. Porod, General theory, in: O. Glatter, O. Kratky (Eds.), *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982, pp. 17–51.
- [60] A. Ch. Mitropoulos, K. L. Stefanopoulos, N. K. Kanellopoulos, Characterization of porous media by combining dynamic and equilibrium techniques, in: A. Hubbard (Eds.), *Marcel Dekker Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2002, pp. 942–953.
- [61] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, 1982.
- [62] C.D. Putnam, M. Hammel, G.L. Hura, J.A. Tainer, X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution, *Q. Rev. Biophys.* 40 (2007) 191-285.
- [63] J.K. Holt, H.G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A.B. Artyukhin, C.P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes, *Science* 312 (2006) 1034-1037.