

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ: ΜΙΑ ΕΚΤΕΝΗΣ ΕΡΕΥΝΑ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟ- ΣΕ ΜΑΚΡΟ- ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ

ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΥ ΑΣΗΜΙΝΑ

Ιωάννινα 2022

Εσώφυλλο:

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

1. Δημήτριος Γουρνής (Επιβλέπων), Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

2. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

3. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ζένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (Τ.Μ.Ε.Υ) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κατά το χρονικό διάστημα από το Ιούνιο του 2021 μέχρι τον Μάιο του 2022.

Επιβλέπων υπήρξε ο Δρ. Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω σε αυτό το σημείο για την ανάθεση της εργασίας, για την όλη εμπιστοσύνη που έχει δείξει στο πρόσωπό μου, για την πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές του, αλλά και την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της έως τώρα πορείας μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας εργασίας, τον κ. Μιχαήλ Καρακασίδη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τον κ. Κωνσταντίνο Σαλμά, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα επιπλέον να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου, για την πολύτιμη συνεισφορά και τις συμβουλές του, σε θέματα σχετικά με το αντικείμενο της μεταπτυγιακής μου εργασίας, όπως επίσης και για τη συνεισφορά του, τόσο στην ανάλυση των φασμάτων XPS, όσο και για τη λήψη των μετρήσεων ποροσιμετρίας N2. Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Παναγιώτα Ζιγούρη για τη λήψη μετρήσεων ποροσιμετρίας N₂, το Δρ. Mohammed Subrati. όπως και την Δρ. Νίκη Καρούτα για την καθοδήγηση, τόσο στην αργή της ενασγόλησής μου με το αντικείμενο της μεταπτυχιακής μου εργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Αγγελική Καλούδη και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Δημήτρη Μπαμπατσούλη και Κωνσταντίνο Μουστακλή, τόσο για την άψογη συνεργασία ,όσο και για το υπέρογο κλίμα καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας. Ευχαριστώ όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την υπέροχη συνεργασία.

Τέλος, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου και ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Γιάννη και Μαρία για την αγάπη, την εμπιστοσύνη την υλική και ηθική υποστήριξη, που επέδειξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Μιχαλοπούλου Ασημίνα

Περιεχόμενα

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
Β.1 Πορώδη Υλικά	. 11
Β1.1 Νανοπορώδη Υλικά	. 14
Β.2 Άνθρακας	. 15
Β.2.1 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα	. 16
Β.3 Διοξείδιο του Πυριτίου	. 18
Β.3.1 Κολλοειδής Σίλικα (πυριτία)	. 19
Β.4 Σιλσεσκιοξάνες	. 19
Β.4.1 Δομές Σιλσεσκιοξανών	. 21
Β.4.2 Κυβικές Οκταμερικές Σιλσεσκιοξάνες	. 22
Β.4.3 Εφαρμογές Σιλσεσκιοξανών	. 24
Β.5 Πορώδεις Δομές Άνθρακα	. 27
Β.6 Ιεραρχημένος Πορώδης Άνθρακας (HPC)	. 29
Β.7 Μέθοδοι Σύνθεσης Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων	. 30
Β.7.1 Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου (Hard Template Method)	. 31
Β.7.2 Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου (Soft Template Method)	. 32
Β.7.3 Μέθοδος Εκμαγείου Πάγου (Ice Template Method)	. 34
Β.8 Εφαρμογές Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων	. 36
B.9 Πορώδη υλικά άνθρακα μη οργανωμένης δομής	. 40
B.10 Βιομάζα	. 41
Β.10.1 Κατηγορίες Βιομάζας	. 42
Β.10.2 Μετατροπή Σε Βιομάζα	. 45
Β.10.3 Ιδιότητες Βιομάζας	. 46
Β.10.4 Χρήση Βιομάζας στην Παρασκευή Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων	. 48
Β.11 Μέθοδοι Πυρόλυσης-Ενεργοποίησης Μικροπορώδους	. 49
Β.11.1 Παράγοντες Ενεργοποίησης και Μηχανισμοί Ενεργοποίησης Μικροπορώδους	. 51
Β.11.2 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ενεργοποίηση	. 53
Β.12 Πολυσακχαρίτες	. 54
Β.13 Βασικές Αρχές Τεχνικές Χαρακτηρισμού	. 56
B.13.1 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία Ν ₂	. 56
B.13.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS)	. 64
Β.13.3 Τεχνική Θερμικής Ανάλυσης (DTA/TGA)	. 66
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	. 70

Ι.Ι Χημικα Αντιδραστηρια	0'
Γ.2 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων7	2'2
Γ.2.1 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:1) wt%	2'2
(LUDOX HS30, LUDOX SM30, LUDOX AS40) 7	2'2
Γ.2.2 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:2) wt%	' 4
Γ.2.3 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:3) wt%	'5
Γ.2.4 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων, μέσω συνδυασμού δύο εκαμγείων (AS40-SM30, SM30-HS30, AS40-HS30)	<i>'</i> 6
Γ.2.5 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων μέσω συνδυασμού τριών εκμαγείων (AS40-SM30-HS30)	77
Γ.2.6 Σύνθεση Διαλύματος Οργανοπυριτικών Κύβων (APTEOS)7	'8
Γ.2.7 Σύνθεση Ιεραρχημένων Ποροδών Ανθράκων με Οργανοπυριτικούς Κύβους (APTEOS)	'9
Γ.2.8 Ενεργοποίηση Μικροπορώδους Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων	31
Γ.3 Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων Χαρακτηρισμού	33
Γ.3.1 Ποροσιμετρία N2	35
Γ.3.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS)	36
Γ.3.3 Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)8	37
Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	39
Δ.1 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας (1:1) wt%9	90
Δ.1.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρίας Αζώτου (N2)	90
Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3
Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4
Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)4
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS) 9 Δ.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%) 9 Δ.2. Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:2 wt%.)3)4)4)5
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)4)5
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS) 9 Δ.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%) 9 Δ.2. Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:2 wt%. 9 Δ.2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με ,Ποροσιμετρία Αζώτου (N₂) 9 Δ.3 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:3 wt%)3)4)4)5)5
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)4)5)5)8
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)4)5)5)8)8
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)4)5)5)8)8)1)1
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS) 9 Δ.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%) 9 Δ.2. Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:2 wt%. 9 Δ.2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με ,Ποροσιμετρία Αζώτου (N2) 9 Δ.3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρία Αζώτου (N2) 9 Δ.4 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων, μέσω συνδυασμού δύο εκαμγείων (AS40-SM30, SM30-HS30) 10 Δ.5 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) μέσω συνδυασμού τριών εκαμγείων (AS40-SM30-HS30))3)4)5)5)8)1)1)4
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))3)4)5)5)8)1)1)4
 Δ.1.2 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS))))))))))))))))))))

Δ.6.2 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – Χ (XPS)	111
Δ.6.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%)	115
Δ.7 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) μετά την Ενεργοποίηση Μικροπορώδους	του 116
Δ.7.1 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με ποροσιμετρίας Ν2	116
Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	121
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	124

Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μία από τις κατηγορίες πορωδών υλικών είναι οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες (HPCs). Τα υλικά ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα (HPCs) αποτελούνται από οργανωμένους πόρους, οι οποίοι εμφανίζουν κλίμακες διαφορετικών διαμέτρων στους οποίους αποδίδεται και η ιεραρχία τους. Η συγκεκριμένη τους ιδιότητα συντελεί στο να παρουσιάσουν εξαιρετικά υψηλή απόδοση σε διάφορες εφαρμογές, λόγω του λειτουργικού συνδυασμού των ιεραρχημένων πόρων. Τα υλικά αυτά μπορούν να βελτιώσουν τη δραστικότητα και το ρυθμό της αντίδρασης σε ποικίλες εφαρμογές λόγω της συνεργασίας μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πόρων που επικοινωνούν μεταξύ τους με ένα μοναδικό τρόπο.

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους πορώδεις άνθρακες απορρέει από την ικανότητά τους να αλληλεπιδρούν με μόρια, όχι μόνο στις επιφάνειές τους, αλλά και στον κύριο όγκο του υλικού. Η σύνθεση νέων πορωδών υλικών είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσα, τόσο για πρακτικούς, όσο και για θεμελιώδεις λόγους. Η κατανομή του μεγέθους και η τοπολογία των πόρων σε υλικά, προερχόμενα από παρόμοιες συνθέσεις μπορεί να διαφέρει σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης που έχει ακολουθηθεί.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων. Σημαντικό στόχο αποτέλεσε η διερεύνηση της ανάπτυξης και της αρμονικής συνύπαρξης των μίκρο-, μέσο και μακρο- πόρων. Η χρηστικότητα αυτών των ανθράκων έγκειται στο γεγονός της χρησιμοποίησης τριών διαφορετικών εκμαγείων, τα οποία προσφέρουν διαφορετικές ιδιότητες στην πορώδη δομή των HPCs. Επιπλέον, δημιουργήθηκε η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη του μικροπορώδους αυτών των υλικών, η οποία επιτεύχθηκε με τη δημιουργία ενός νέου πρωτόκολλου σύνθεσης ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες με τη χρήση εμπορικής κολλοειδούς σίλικας, με νανοσωματίδια τριών διαφορετικών μεγεθών [(Ludox SM30 (9 nm), Ludox HS30 (15 nm) και Ludox AS40 (22 nm)]. Με αυτόν τον τρόπο, συντέθηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες, διαφορετικών αναλογιών, όσον αφορά τις ποσότητες της σουκρόζης (πηγή άνθρακα) και της κολλοειδούς σίλικας. Πιο συγκεκριμένα, οι αναλογίες σουκρόζης/κολλοειδούς σίλικας ήταν οι ακόλουθες (1:1), (1:2) και (1:3) κατά βάρος. Επιπλέον,

8

παρασκευάστηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες, τόσο με συνδυασμό δύο διαφορετικών μεγεθών κολλοειδούς σίλικας (AS40-SM30, SM30-HS3O, AS40-HS30), όσο και με συνδυασμό τριών διαφορετικών μεγεθών κολλοειδούς σίλικας (20% AS40 + 40% HS30 + 40% SM30).

Στο δεύτερο μέρος δημιουργήθηκε ένα νέο πρωτόκολλο σύνθεσης, κατά το παρασκευάστηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες με τη χρήση οποίο οργανοπυριτικών κύβων στη θέση της κολλοειδούς σίλικας. Οι οργανοπυριτικοί κύβοι χρησιμεύουν, ως μοριακές δομές, ελεγχόμενου μεγέθους σε πολύ μικρές κλίμακες (1nm), στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η γάραξή τους και θα επακολουθήσει η δημιουργία ελεγγόμενου μικροπορώδους. Αυτή η διαδικασία διαφέρει από άλλες αντίστοιχες καθώς δεν είναι ενεργοβόρα και μπορεί να ελεγχθεί εκ των προτέρων το δικτύωμα των μικροπόρων. Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η παραγωγή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, με διαφορετικές περιεκτικότητες οργανοπυριτικών κύβων, συγκέντρωσης 1M (105mL, 75mL, 125mL, 50mL, 25mL), καθώς η αναλογία της πηγής άνθρακα (σουκρόζη) παρέμεινε σταθερή. Στο τελευταίο στάδιο αυτής της ενότητας, εξετάστηκε η σύνθεση HPCs, η οποία συνδύασε την κολλοειδή σίλικα (Ludox HS30) και τους οργανοπυριτικούς κύβους με σκοπό να δημιουργηθούν, για πρώτη φορά, ιεραρχημένοι άνθρακες με μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πορώδες χωρίς να απαιτείται διαδικασία ενεργοποίησης (CO₂ activation, KOH activation, ZnCl₂ activation $\kappa \tau \lambda$.).

Στο τρίτο και τελευταίο μέρος αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκε η ενεργοποίηση των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων του δείγματος Ludox HS30 με αναλογία (1:1) με τη χρήση υδροξειδίου του καλίου (KOH). Η διαδικασία ενεργοποίησης του ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα έγινε για τρείς διαφορετικές περιεκτικότητες KOH σε αναλογίες [(1:1), (1:2) και (1:3)].

Τα υλικά μελετήθηκαν μέσω ενός συνδυασμού τριών τεχνικών χαρακτηρισμού, πιο αναλυτικά μέσω της ποροσιμετρίας N₂, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτινών–X (XPS) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG%).

ΜΕΡΟΣ Β Θεωρητικο

Β. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1 Πορώδη Υλικά

Τα πορώδη υλικά ή αλλιώς πορώδη μέσα αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες, τόσο φυσικών όσο και βιομηχανικών υλικών. Τα πορώδη υλικά παρουσιάζουν επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της παρουσίας κενών, τα οποία διαθέτουν ελεγχόμενες διαστάσεις σε ατομική, μοριακή, καθώς και σε νάνο κλίμακα. Το γεγονός αυτό, τους επιτρέπει να αλληλοεπιδρούν με μόρια και συστάδες. Η μη συμπαγής δομή αυτών των υλικών, έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία κενών (πόρων), τα οποία εμφανίζουν πλήρωση από ρευστά (υγρά ή αέρια), από μίγμα ρευστών, όπως επίσης και από ξένα μικροσκοπικά σωματίδια.¹



Σχήμα 1: Διατομή ενός πορώδους στερεού υλικού

Το παραπάνω Σχήμα (Σχήμα 1) παρουσιάζει τη διατομή ενός πορώδους υλικού και τα χαρακτηριστικά είδη πόρων αυτού. Οι κατηγορίες των πόρων ταξινομούνται σε σχέση με την προσβασιμότητα των ρευστών στο εσωτερικό τους. Έτσι, έχουμε την παρουσία κλειστούν πόρων [a, (close pores)], ανοιχτών πόρων από το ένα άκρο [b, c, d, e, f, (open pores)], τυφλών πόρων [b, f, (blind pores)] και ανοιχτών πόρων και από τα δύο άκρα (c,d,e). Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα να κατηγοριοποιηθούν βάση το σχήμα, σε ανοιχτούς κυλινδρικούς [c, (cylindrical open)], τυφλούς κυλινδρικούς [f, (cylindrical blind)], σε σχήμα μελανοδοχείου [b, (ink-bottle-shaped)], σε σχήμα χωνιού [d, (funnel shaped)], καθώς και σε πόρους με ακανόνιστη/τραχιά επιφάνεια [g, (roughness)]. Οι πόροι που περιέχονται, καθώς και οι κοιλότητες, τα κανάλια και τα διάκενα εμφανίζουν διατομές με μεγαλύτερο βάθος σε σχέση με τος φάρδος τους.

Επιπλέον εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων τους, εμφανίζουν καθοριστική σημασία για μία πληθώρα βιομηχανικών, ιατρικών και φυσικών διεργασιών. Για παράδειγμα, οι πόροι μέσα στους καταλύτες αυξάνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια ώστε να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις. Επιπλέον, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μετακινούνται, προς και από τις ενεργές θέσεις, μέσω της πορώδους δομής. Σε φαρμακευτικά δισκία, το μέγεθος των πόρων, οι οποίοι εμπεριέχουν τη δραστική ουσία, σχετίζεται άμεσα με το ρυθμό της απελευθέρωσής της. Οι πόροι που ταξιδεύουν, μέσω μιας μεμβράνης διήθησης, καθορίζουν το μέγεθος των σωματιδίων που μπορούν να περάσουν φυσικά και εκείνων που θα αφαιρεθούν από μια εισροή.

Τα πορώδη υλικά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες κατά IUPAC: στα μικροπορώδη, τα οποία εμφανίζουν διάμετρο πόρων <2nm, τα μεσοπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων που κυμαίνεται σε 2-50 nm και τα μακροπορώδη υλικά, με διάμετρο πόρων >50 nm.²



Σχήμα 2: Αναπαράσταση μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πόρων μέσα σε ένα σωματίδιο

Η γνώση του διακριτού μεγέθους πόρων των πορωδών υλικών είναι εξαιρετικά σημαντικά για πολλούς λόγους και συχνά το μέγεθος των πόρων αποτελεί έναν παράγοντα, ο οποίος συμβάλλει στην επιλογή ενός πορώδους υλικού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, όπως για παράδειγμα είναι η διήθηση, η απόρριψη σωματιδίων, η επιλεκτική προσρόφηση ή η κατάλυση.



Σχήμα 3: Μεγέθη πόρων και τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μέτρησή τους

Παραδείγματα πορωδών υλικών αποτελούν τα πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης, όπως ασβεστόλιθοι, δολομίτες και ψαμμίτες που συνιστούν τις πιο σημαντικές κατηγορίες ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Τα υπόγεια νερά ρέουν προς τα επιφανειακά πηγάδια, δια μέσου των πόρων του υπεδάφους. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται σε διαδικασίες καθαρισμού ρευστών οφείλουν τη δράση τους στους πόρους τους. Επιπλέον, αρκετά βιομηχανικά προϊόντα, μεγάλης σημασίας για τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως τσιμέντο, σκυρόδεμα, ξύλο, κεραμικά, ύφασμα και χαρτί είναι πορώδη. Μια άλλη κατηγορία πορωδών υλικών βιομηχανικής σπουδαιότητας είναι οι καταλύτες, που αποτελούν βασικό μέσο για την επίτευξη ετερογενών χημικών αντιδράσεων.³



Σχήμα 4: Αντιπροσωπευτικά πορώδη υλικά

B1.1 Νανοπορώδη Υλικά

Τα νανοπορώδη υλικά αποτελούνται από ένα κανονικό οργανικό ή ανόργανο πλαίσιο που υποστηρίζει μια κανονική, πορώδη δομή. Το μέγεθος των πόρων είναι περίπου 100 nm ή μικρότερο (δηλαδή καλύπτουν τα όρια των μικροπόρων, μεσοπόρων και ένα κομμάτι των μακροπόρων). Τα περισσότερα νανοπορώδη υλικά μπορούν να ταξινομηθούν ως χύδην υλικά ή μεμβράνες. Ο ενεργός άνθρακας και οι ζεόλιθοι είναι δύο παραδείγματα ογκωδών νανοπορωδών μεμβρανών, ενώ οι κυτταρικές μεμβράνες μπορούν να θεωρηθούν ως νανοπορωδώεις μεμβράνες. Υπάρχουν πολλά φυσικά νανοπορώδη υλικά, ενώ επιπλέον μπορούν να κατασκευαστούν αναλόγως και τεχνητά υλικά. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό, είναι ο συνδυασμός πολυμερών με διαφορετικά σημεία τήξης, έτσι ώστε κατά τη θέρμανση, το πολυμερές να αποικοδομείται.

Ένα νανοπορώδες υλικό με πόρους σταθερού μεγέθους έχει την ιδιότητα να αφήνει μόνο ορισμένες ουσίες να περάσουν, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να μπλοκάρει άλλες ⁴⁻⁵. Την τελευταία δεκαετία, υπήρξε ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον και μία ευρύτερη ανάπτυξη, ολοένα και περισσότερων ερευνητικών προσπαθειών για τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό, τη λειτουργικότητα, τη μοριακή μοντελοποίηση και το σχεδιασμό των νανοπορωδών υλικών. Οι κύριες προκλήσεις στην έρευνα περιλαμβάνουν την κατανόηση θεμελιωδών σχέσεων, όπως της σχέσης δομήςιδιότητας και της προσαρμογής του σχεδιασμού νανοδομών για συγκεκριμένες ιδιότητες και εφαρμογές.

Όσον αφορά το τεχνολογικό φάσμα, τα νανοπορώδη υλικά είναι ευρέως γνωστό ότι είναι χρήσιμα σε ένα ευρύ πλαίσιο εφαρμογών, όπως στη μετατροπή κυψελών καυσίμου, ηλιακών κυψελών, καθώς και στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Επιπλέον, μπορούν να δράσουν ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου, ως μέσα κατάλυσης για εφαρμογές ρόφησης, ως μέσα για τον καθαρισμό αερίων, σε τεχνολογίες διαχωρισμού, καθώς και σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων. Τα νανοπορώδη υλικά μπορούν να εφαρμοστούν και σε έναν άλλον τομέα, εκείνον που σχετίζεται με την περιβαλλοντική αποκατάσταση, δηλαδή μπορούν να λειτουργήσουν καθοριστικά στην αφαλάτωση, στον καθαρισμό και στον διαχωρισμό υδάτων. Τέλος, δύναται να χρησιμοποιηθούν σε αισθητήρες και σε οπτικές, ηλεκτρονικές, καθώς και μαγνητικές συσκευές.⁵

B.2 Άνθρακας

Ο άνθρακας (C) είναι ένα στοιχείο με ατομικό αριθμό 6. Βρίσκεται στην ομάδα ΙV του περιοδικού πίνακα. Βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και αποτελεί βασικό στοιχείο στον κλάδο της χημείας, καθώς λόγω των τεσσάρων υβριδισμένων τροχιακών του έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει ισάριθμους χημικούς δεσμούς με άλλα στοιχεία, σχηματίζοντας τις λεγόμενες οργανικές ενώσεις. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του άνθρακα, είναι ότι παρουσιάζει διάφορες αλλοτροπικές μορφές, που είναι πολύ σταθερές χημικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν με το οξυγόνο ή άλλα στοιχεία και ενώσεις. ⁶



Σχήμα 5: Ανασκόπηση άνθρακα

Β.2.1 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

Ο άνθρακας παρουσιάζει ποικιλία στις αλλοτροπικές μορφές που σχηματίζει. Η ιδιότητά του αυτή να σχηματίζει τέτοιου είδους αλλοτροπικές μορφές (allotroric) δεν αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό μόνο του άνθρακα, αλλά και όλων των στοιχείων της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Για παράδειγμα, στοιχεία όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, που ομοίως συμπεριλαμβάνονται στην τέταρτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, έχουν επίσης την ιδιότητα αυτή.

Κάποιες από τις πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα είναι: το διαμάντι, το οποίο αποτελεί το πιο σκληρό στοιχείο στη φύση, παρουσιάζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι ηλεκτρικός μονωτής. Ο γραφίτης, ο οποίος απαρτίζεται από συνδεδεμένα άτομα άνθρακα, διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικά επίπεδα δίκτυα με τη μορφή στρωμάτων, τα οποία στοιχίζονται μεταξύ τους παράλληλα με δεσμούς Van Der Waals. Επιπλέον, είναι διάφανο, χημικά αδρανές και είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Μία ακόμη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι τα φουλερένια, δηλαδή κλειστές συμπαγείς σφαιρικές δομές που αποτελούνται από ένα συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων και έχουν σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μακρομόρια που απαρτίζονται από εξάγωνα άνθρακα, τα οποία θεωρητικά σχηματίζονται κατά την αναδίπλωση ενός γραφιτικού φύλλου. Είναι πάρα πολύ ανθεκτικό υλικό και μπορεί να είναι μεταλλικοί, δηλαδή αγωγοί του ηλεκτρισμού, ή και ημιαγωγοί. Τέλος, αναφορικά ορισμένες ακόμη αλλοτροπικές μορφές άνθρακας, κ.α..⁷



Σχήμα 6: Αλλοτροπικές δομές άνθρακα

Β.3 Διοξείδιο του Πυριτίου

Το διοξείδιο του πυριτίου (silicon dioxide) έχει μοριακό τύπο SiO₂ και αποτελεί μία δυαδική ανόργανη ένωση. Είναι το κύριο συστατικό των ορυκτών που σχηματίζουν πετρώματα σε μαγματικά περιβάλλοντα. Επίσης, είναι ένα σημαντικό συστατικό των ιζημάτων και των εδαφών. Το ποσοστό στο οποίο βρίσκεται δεσμευμένο, ως πυριτικά άλατα, αντιπροσωπεύει περίπου το 75 %, κατά βάρος, του φλοιού της Γης. Ενώ, το πυρίτιο εμφανίζεται κυρίως ως χαλαζίας, αποτελεί το 12-14 % κατά βάρος της λιθόσφαιρας. Τέλος, σε μεγάλο ποσοστό του εντοπίζεται στην άμμο.

Παρά τη χημική του απλότητα, το SiO₂ εμφανίζει μια αξιοσημείωτη ποικιλία κρυσταλλικών δομών. Όλες οι κρυσταλλικές δομές του πυριτίου αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο πλαίσιο τετράεδρων που μοιράζονται υπό γωνία (Σχήμα 7). Οι μη κρυσταλλικές φάσεις πυριτίου αποτελούνται από ένα συνεχές τυχαίο δίκτυο τετραέδρων που μοιράζονται τις γωνίες. Και τα τέσσερα τροχιακά sp³ του πυριτίου επικαλύπτονται με τροχιακά 2p των τεσσάρων συντονιστικών ατόμων οξυγόνου για να σχηματίσουν ισχυρούς δεσμούς s. Πρόσθετες δευτερεύουσες συνεισφορές από το δεσμό p μπορεί να προκύψουν από την επικάλυψη των τροχιακών Si 3d με άλλα τροχιακά O 2p, γεγονός που εξηγεί, εν μέρει, την παρατηρούμενη μείωση των μηκών του δεσμού Si-O με την αύξηση των γωνιών δεσμού Si-O-Si. Ο χαρακτήρας μικτού δεσμού, περίπου 50% ιοντικού και 50% ομοιοπολικού, έχει ως αποτέλεσμα τις λυγισμένες διατετραεδρικές γωνίες Si-O-Si, στην περιοχή από 120 έως 180 με μέσο όρο περίπου 147.⁸



Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της δομής SiO2

Β.3.1 Κολλοειδής Σίλικα (πυριτία)

Τα διαλύματα πυριτίου είναι σταθερά συστήματα διασποράς, στα οποία το μέσο διασποράς (ή συνεχής φάση) είναι υγρό και η διασπορά ή η ασυνεχής φάση είναι το διοξείδιο του πυριτίου στην κολλοειδή κατάσταση υποδιαίρεσης. Αυτή η κατάσταση περιλαμβάνει σωματίδια με μέγεθος αρκετά μικρό (< 1 mm) για να μη φαίνεται επηρεασμένο από βαρυτικές δυνάμεις, αλλά αρκετά μεγάλο (> 1 nm) για να δείχνει αξιοσημείωτες αποκλίσεις από τις ιδιότητες τυπικών διαλυμάτων. Τα όρια που δίνονται για το εύρος του κολλοειδούς μεγέθους δεν είναι άκαμπτα, αφού εξαρτώνται σε κάποιο βαθμό από τις ιδιότητες που εξετάζονται.

Παρόλο που τα τελικά σωματίδια των πηκτώματα πυριτίας (silica gels), όπως οι ξηρές γέλες (xerogels), τα κρυοπηκτώματα (cryogels), τα αερολύματα (aerogels) και το κατακρημνισμένο και συσσωρευμένο πυρίτιο χάνουν την κινητικότητά τους, λόγω συσσωμάτωσης, εντέλει βρίσκονται στο ίδιο εύρος μεγέθους με εκείνο των κολλοειδών σωματιδίων.

Η ανακάλυψη στην τεχνολογία του κολλοειδούς πυριτίου ήρθε το 1941, όταν ο Bird κατοχύρωσε, με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, μια διαδικασία για την αφαίρεση του αλκαλίου από ένα αραιό διάλυμα πυριτικού νατρίου με ανταλλαγή ιόντων. Το επόμενο ορόσημο στην ανάπτυξη συμπυκνωμένων λυμάτων πυριτίας, ήταν η πρώτη διαδικασία για την κατασκευή κολλοειδών σωματιδίων πυριτίας ομοιόμορφου και ελεγχόμενου μεγέθους και αναφέρθηκε το 1951 από τους Bechtold και Snyder.

Οι εφαρμογές των κολλοειδών διοξειδίων του πυριτίου βασίζονται σε χαρακτηριστικά, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η υψηλή ειδική επιφάνεια που τους προσδίδει καλή ικανότητα δέσμευσης, η σταθερότητα, ως προς τη ζελατινοποίηση και την καθίζηση και τις επιφανειακές ιδιότητες. Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν τη χρήση του κολλοειδούς πυριτίου σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Οι κύριες χρήσεις είναι στη χύτευση επενδύσεων και τα ινώδη κεραμικά.

Β.4 Σιλσεσκιοξάνες

Οι σιλσεσκιοξάνες (silsesquoixanes) είναι μια οικογένεια ενώσεων, με βάση το πυρίτιο, με γενικό χημικό τύπο (RSiO_{1.5})n, στον οποίο το R, μπορεί να είναι είτε οποιοδήποτε είδος οργανικής ομάδας, είτε υδρογόνο (H), αλλά όχι οξυγόνο (O). Η

ονομασία προέρχεται από το λατινικό πρόθεμα «sesqui» που σημαίνει ενάμιση, που αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου ανά μοριακή μονάδα.¹⁰

Ενώ ο χημικός τύπος του μικρότερου δομικού στοιχείου είναι αρκετά απλός, υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία δομών σιλσεσκιοξανών, που επίσης οδηγούν σε ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και κατά συνέπεια σε διαφορετικές εφαρμογές αυτών των μορίων, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται πληθώρα οργανικών υποκαταστατών που συνδέονται με το R στο άτομο Si, που οδηγεί επίσης σε διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες των τελικών υλικών.

Οι τέσσερις πιο κοινές δομές που περιγράφονται στη βιβλιογραφία είναι:11

Ενώσεις κλειστού κλωβού, γνωστές ως πολυεδρικές ολιγομερείς σιλσεσκιοξάνες
 (POSS)

 2) Δομές ανοιχτού κλωβού, όπου αφαιρείται τουλάχιστον ένα από τα άτομα Si στις κορυφές,

3) Δομές σκάλας, στις οποίες δύο αλυσίδες με δεσμούς Si-O-Si

4) Τυχαίες δομές που δεν εμφανίζουν κανονική οργάνωση.

Οι παραλλαγές βασίζονται στα διάφορα μοτίβα υποκατάστασης του ατόμου Si στη μονάδα της προδρόμου ενώσεως. Φέρει πάντα τέσσερις υποκαταστάτες σε ένα τετραεδρικό περιβάλλον, τρεις από τους οποίους είναι άτομα οξυγόνου που λειτουργούν ως συνδετικές μονάδες με άλλα άτομα πυριτίου. Από άποψη διαστάσεων, τα μονοδιάστατα, δισδιάστατα ή τρισδιάστατα αντικείμενα μπορούν να σχηματιστούν από αυτόν τον τύπο συνδέσεων.

Η νανομετρική διάσταση των σχηματισμένων δομών σιλσεσκιοξανίου, σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες, έφερε αυτή την κατηγορία ενώσεων στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια. Αυτό οφείλεται, κυρίως στο γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως δομικά στοιχεία, σε νανοσύνθετα υλικά. Επιπλέον, το κύριο πλεονέκτημα των δομών σιλσεσκιοξανίου στην παρασκευή αυτής της κατηγορίας υλικών είναι η ποικιλομορφία που εμφανίζουν οι πιθανές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες συνδυάζονται με την τρισδιάστατη δομή τους. Ο πυρήνας του πυριτίου παρέχει ακαμψία σε συνδυασμό με θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται με τα τυπικά κεραμικά. Οι οργανικές ομάδες παρέχουν

20

λειτουργικότητα, έτσι ώστε να μπορούν να δράσουν, όχι μόνο, ως μέσα συμβατότητας για την ενίσχυση της επεξεργασίας των υλικών, αλλά και ως συνδετικά μέσα σε μια οργανική μήτρα. Αυτό το μίγμα ανόργανων και οργανικών ενώσεων με διαστάσεις μεγέθους νανομέτρων οδηγεί σε ιδιότητες που συνδυάζουν εκείνες των κλασικών κεραμικών και πολυμερών υλικών.¹²

Τέλος, λόγω των συνεργιστικών επιδράσεων και των δύο κόσμων δημιουργούνται νέες ιδιότητες, όταν οι σιλσεσκιοξάνες συνδυάζονται με παραδοσιακά μόρια ή υλικά, τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις είναι βελτιστοποιημένα από αυτά των παραδοσιακών υλικών.

Β.4.1 Δομές Σιλσεσκιοξανών.

Οι διαφορετικές δομές των σιλσεσκιοξανών βασίζονται στη σύνδεση και την κανονικότητα των βασικών μονάδων RSiO_{1,5}. Οι δομές κλωβού είναι διακριτά μονοδιάστατα αντικείμενα, με συμμετρική δομή πυρήνα, ενώ οι τυχαίες δομές είναι τρισδιάστατες, χωρίς καμία σειρά (Σχήμα 8). Αντίθετα, η δισδιάστατη σκάλα που εμφανίζουν οι δομές δείχνει ένα βαθμό τάξης και βασίζεται στους υποκαταστάτες που συνδέονται σε κάθε άτομο πυριτίου. Όλες οι μορφολογίες έχουν ως κοινό, το ίδιο σχέδιο υποκατάστασης σε κάθε άτομο Si, δηλαδή τρία οξυγόνα και ένα άτομο άνθρακα ή ένα άτομο υδρογόνου. Μόνο οι ενώσεις με αυτήν τη σύνθεση ανήκουν στην κατηγορία των σιλσεσκιοξανών.

Βιβλιογραφικά, συχνά τα σφαιροπυριτικά άλατα αναμιγνύονται με σιλσεσκιοξάνες, ιδιαιτέρως στην έρευνα των πολυεδρικών σιλσεσκιοξάνων, λόγω της ομοιότητας των δομικών τους μοτίβων, καθώς και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια δομή που μοιάζει με κύβο. Στην περίπτωση όμως των σφαιροπυριτικών, αυτός ο κύβος έχει τη σύνθεση Si₈O₂₀⁸⁻. Οι κορυφές σε αυτήν την κατηγορία ένωσης διαθέτουν ένα σχέδιο υποκατάστασης στο άτομο Si, τεσσάρων υποκαταστατών οξυγόνου. Επομένως, αυτή η ένωση δεν ανήκει στις σιλσεσκιοξάνες.

Το δομικό μοτίβο που σχηματίζεται κατά τη σύνθεση εξαρτάται από τον τύπο των προδρόμων, τη στοιχειομετρία των αντιδρώντων στο διάλυμα και τη μέθοδο παρασκευής. Όπως επιβεβαιώνεται από διάφορα παραδείγματα, μικρές διαφορές μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων δομικών μοτίβων ή σε μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων.¹⁰



Σχήμα 8: Απεικόνιση των δομικών μορφών των σιλσεσκιοξάνων

Β.4.2 Κυβικές Οκταμερικές Σιλσεσκιοξάνες

Οι κυβικές-οκταμερικές σιλσεσκιοξάνες (COSS), που χρησιμοποιούνται ευρέως σε λεπτο-ρυθμισμένες πολυμερικές συνθέσεις, έχουν πρόσφατα βρει βιοχημική εφαρμογή στη μονομερή τους μορφή. Έχει αναπτυχθεί ένα ευρύ φάσμα υβριδικών συστημάτων που βασίζονται στις COSS, τα οποία χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη φαρμάκων, στη χορήγησή τους καθώς και στη διάγνωση.¹³⁻¹⁵

Οι κυβικές-οκταμερικές σιλσεσκιοξάνες (COSS) ανήκουν στην ομάδα των νανοσωματιδίων του πυριτίου και είναι εξαιρετικά συμμετρικά υβριδικά μόρια που περιλαμβάνουν έναν ανόργανο πυρήνα, ο οποίος αποτελείται από πυρίτιο και οξυγόνο. Κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με ένα οργανικό υπόλειμμα, επιτρέποντας περαιτέρω τροποποιήσεις (Σχήμα 9). Η μοριακή σύνθεση των σιλσεσκιοξανών, αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1874, με τον εμπειρικό τύπο (RSiO_{1,5})_{2n} όπου το n είναι ακέραιος και το R υποκαθιστά το υδρογόνο ή τις αλειφατικές οργανικές ομάδες. Η σύνθεση των κυβικών-οκταμετρικών σιλσεσκιοξανών που αντιστοιχεί στον τύπο (RSiO_{1.5})₈ περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1955 από τους Sprung και Guenther. Με ανάλογο τρόπο, οι σιλσεσκιοξάνες, που φέρουν κρεμαστές λειτουργικές ομάδες, συντέθηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1990, μέσω υδρολυτικής συμπύκνωσης μονομερών οργανοπυριτίου RSiX₃ (όπου R = οργανικό υπόλειμμα, X = αλογόνο ή αλκοξείδιο). Σήμερα, οι λεπτομερείς πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιούν φθοριούχο τετρα-ν-βουτυλαμμώνιο13 ή διλαυρικό δι-ν-βουτυλοκασσίτερο14, ως καταλύτη, επιτρέπουν την παραγωγή πολλών γραμμαρίων COSS, σε διάστημα λίγων ημερών.¹⁶



Σχήμα 9: Απεικόνιση της δομής των κυβικών οκταμερικών σιλσεσκιοξάνων (COSS)

Οι πολυεδρικές σιλσεσκιοξάνες ταξινομούνται ανάλογα, είτε με τον αριθμό των ατόμων πυριτίου στον πυρήνα τους (Τ6, Τ8, Τ10, Τ12,...Τη, Τ σημαίνει άτομο πυριτίου που φέρει τρία οξυγόνα, επίσης συνδεδεμένα με πυρίτιο), είτε με τη γεωμετρία τους (οκταεδρικό, δεκαεδρικό, κτλ.). Είναι ενδιαφέρον ότι η αρχιτεκτονική του κυβικού κλουβιού ευνοείται στις οργανο-σιλσεσκιοξάνες, λόγω των στερεοχημικών επιδράσεων, ενώ οι σιλσεσκιοξάνες που φέρουν μικρά οργανικά υπολείμματα σχηματίζουν πολυεδρικά με n = 10, 12, 14 και 16.¹⁷⁻¹⁸

Μέχρι σήμερα, έχουν εφαρμοστεί γενικά δύο προσεγγίσεις στη σύνθεση λειτουργικών παραγώγων COSS. Λειτουργικά τμήματα μπορούν να εισαχθούν κατά το κάλυμμα γωνίας ατελώς συμπυκνωμένων πυρήνων COSS, ή εναλλακτικά, ένας άθικτος κλωβός T8 μπορεί να τροποποιηθεί, προς τα παράγωγα COSS, με προσαρμοσμένα αντιδραστικά τμήματα. Τόσο οι βελτιώσεις των συνθετικών στρατηγικών που επιτρέπουν το χειρισμό κρεμαστών οργανικών ομάδων, όσο και η πρόσφατη εμπορική διαθεσιμότητα ενός ευρέως φάσματος μονομερών σιλσεσκιοξανίου, συνέβαλαν στην ταχεία ανάπτυξη της χημείας των COSS τις τελευταίες δεκαετίες.

B.4.3 Εφαρμογές Σιλσεσκιοξανών

Χημεία Επιφανειών

Οι πιο μελετημένες εφαρμογές των σιλσεσκιοξανών βασίζονται στις δομές ενώσεων κλειστού κλωβού, γνωστές ως πολυεδρικές ολιγομερείς σιλσεσκιοξάνες (POSS). Οι ανοιχτοί κύβοι POSS, του τύπου R₇Si₇O₉(OH)₃, καθώς και η ομάδα σιλανόλης που περιέχει δομές κλειστού κλωβού, όπως R₇Si₇O₁₂SiOH, εφαρμόζονται ως μοριακά μοντέλα των επιφανειών του πυριτίου. Αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε μελέτες σχετικά με την καταλυτική δραστηριότητα συμπλεγμάτων ακινητοποιημένων μετάλλων μετάπτωσης. Οι σιλσεσκιοξάνες μιμούνται την επιφάνεια των υποστηριγμάτων πυριτίου σε μοριακή κλίμακα, γεγονός που τις καθιστά ενδιαφέρουσες λόγω του γεγονότος ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνήθεις χημικές αναλυτικές τεχνικές, όπως η ανάλυση δομής υγρού NMR ή ακτίνων Χ για τον προσδιορισμό της δομής και της αντιδραστικότητας των καταλυτικών ενεργών ειδών σε μία επιφάνεια.¹⁹

Μια πρόσφατη έρευνα δίνει μια επισκόπηση της σύνθεσης, της παραγωγής και των ιδιοτήτων των POSS.²⁰ Οι δομές ανοιχτού κλουβιού δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τη μίμηση επιφανειών πυριτίου, αλλά μπορούν επίσης να αντιδράσουν με επιφάνειες πυριτίου για να αλλάζουν τις ιδιότητές τους, για παράδειγμα, από υδρόφιλες σε υδρόφοβες. Αυτό επιτυγχάνεται με ένα εφέ τύπου ομπρέλας, όπου οι ομάδες σιλανόλης του ανοιχτού κλωβού αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του πυριτίου και ο ογκώδης κλωβός με τους αλκυλικούς υποκαταστάτες του κατευθύνεται μακριά από την επιφάνεια και την προστατεύει από αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον. Επιπλέον, τα μόρια POSS ανοιχτού κλωβού μπορούν να ενσωματωθούν σε υλικά κολλοειδούς γέλης για να αλλάξουν τη δομή τους. Παράδειγμα αποτελεί η χρήση τους για τη λειτουργικότητα αεροπηκτών (aerogels) πυριτίου²¹. Αυτές οι ενώσεις έχουν πολύ χαμηλές πυκνότητες και εξαιρετικά μεγάλες επιφάνειες. Ωστόσο, η αντοχή τους συχνά διακυβεύεται από την εγγενή ευθραυστότητα και την ισχυρή απορροφητικότητα της υγρασίας, που εμφανίζουν τα δίκτυα πυριτίου. Η δομή ανοιχτού κλωβού POSS, που έφεραν οργανικές πλευρικές ομάδες φαινυλίου, ισοβουτυλίου και κυκλοεξυλίου ενσωματώθηκαν στις δομές αερογέλης πυριτίου κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους.

Τα μόρια που βασίζονται στις δομές ενώσεων κλειστού κλωβού, γνωστές ως πολυεδρικές ολιγομερείς σιλσεσκιοξάνες (POSS), μπορούν να αλλάξουν δραστικά τη χημεία των επιφανειών, είτε με βάση τον άκαμπτο σχεδιασμό τους και το προαναφερθέν φαινόμενο ομπρέλας, όπου τα μόρια βρίσκονται στην κορυφή μιας επιφάνειας και προστατεύουν αυτήν την επιφάνεια από το άκαμπτο σώμα τους είτε από τις χημικές τους ομάδες. Ένα παράδειγμα του ρόλου των οργανικών ομάδων φαίνεται στην περίπτωση φθοριωμένων μορίων POSS που μπορούν να παραχθούν με μια συνθετική μέθοδο «one-pot» και να σχηματίσουν εξαιρετικά υδρόφοβες φθοριωμένες επιφάνειες με σχηματισμό φιλμ.²² Ένα μείγμα υδρολυμένων φθοριωμένων αλκυλοσιλανίων που περιέχει καλά διασκορπισμένα φθοριωμένα μόρια POSS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη υφασμάτων.²³ Τα ληφθέντα υλικά φέρουν μια αυτο-θεραπευόμενη υπερ-υγροαπωθητική επιφάνεια με εξαιρετική αντοχή έναντι της υπεριώδους ακτινοβολίας, της έκθεσης σε οξύ, των επαναλαμβανόμενων πλύσεων στο πλυντήριο και της έντονης τριβής.

Πρόδρομες ουσίες για πορώδη υλικά

Οι σιλσεσκιοξάνες είναι επίσης μια κατάλληλη πηγή πυριτίου για την παρασκευή μεσοπορωδών υλικών μετά από ενσωμάτωση σε σύνθετα υλικά συμπολυμερών κατά συστάδες.²⁴ Αυτό ήταν δυνατό επειδή το μηλεαμικό οξύ ή η ομάδα αμινοφαινυλίου που ενεργοποιούσαν τα μόρια POSS σταθεροποίησαν τις καλά διατεταγμένες μορφολογίες που σχηματίστηκαν από τα συμπολυμερή κατά συστάδες. Οι μηλεαμικοί συνδέτες μπορούν να διασταυρωθούν με θερμική επεξεργασία, η οποία σταθεροποίησε τη δομή των σύνθετων υλικών πριν από την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι κυλινδρικές και σφαιρικές μορφολογίες των μητρικών σύνθετων υλικών διατηρήθηκαν στο προκύπτον μεσοπορώδες πυρίτιο. Σε άλλη προσέγγιση μόρια POSS, με υδρολυόμενες λειτουργίες που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν σε μια σύνθεση, παρουσία μήτρας, για την παραγωγή μεσοπορωδών υλικών.²⁵

Πρόσφατα, μέσω αντιδράσεων διασταυρούμενης σύζευξης, παρασκευάστηκε ανόργανο-οργανικό υβριδικό πλαίσιο, με βάση το πολυοκταφαινυλοσιλσεσκιοξάνιο.²⁶

Το προκύπτον, καλά καθορισμένο, ομοιοπολικά συνδεδεμένο μικροπορώδες πλαίσιο παρουσιάζει στενή κατανομή μεγέθους πόρων, με εμβαδόν επιφάνειας BET περίπου 300 m² g⁻¹. Η στρατηγική χρήση του POSS, ως δομικού στοιχείου, με τη χημεία τύπου Ullmann, ως μεθόδου σύνδεσης μπορεί να παρέχει μια προσέγγιση για την κατασκευή μιας μεγάλης ποικιλίας λειτουργοποιημένων ζεολιθικών πορωδών οργανικών πλαισίων που γεφυρώνουν ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια και ζεόλιθους.

• Νανοσύνθετα

Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια για την παρασκευή νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες για αυξημένη απόδοση σε αναδυόμενες τεχνολογίες. Μια προσέγγιση στη βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών είναι η δημιουργία ανόργανων-οργανικών σύνθετων υλικών, στα οποία τα ανόργανα δομικά στοιχεία ενσωματώνονται σε οργανικά πολυμερή. Οι σιλσεσκιοξάνες μπορούν να λειτουργήσουν, ως δομικά στοιχεία, για τέτοιου είδους σύνθετα υλικά.

Το ανόργανο πλαίσιο πυριτίου-οξυγόνου σταθεροποιεί τα υλικά και οι οργανικές λειτουργικές ομάδες παρέχουν λειτουργικές θέσεις για ευέλικτες εφαρμογές. Με την προσθήκη ανόργανων συστατικών σε οργανικά πολυμερή, οι μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του παρθένου πολυμερούς μεταβάλλονται. Οι προκύπτουσες ιδιότητες έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον, όσον αφορά τη σύνθεση και την ανάλυση νανοσύνθετων και καθιστούν τα υλικά αυτά, ως πολλά υποσχόμενα σε ποικίλες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε αισθητήρες, στον τομέα των βιοϋλικών. Μια πρόσφατη ανασκόπηση δείχνει τη δυνατότητα εφαρμογής των σιλσεσκιοξανών στην παρασκευή πολυλειτουργικών υλικών.²⁷

Οι περισσότεροι τρόποι επεξεργασίας για την ενσωμάτωση των ανόργανων δομικών στοιχείων σε οργανικά πολυμερή βασίζονται σε μεθόδους διαλύματος. Σε πολλές βιβλιογραφικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε πολυμερές. Οι λειτουργικοί κύβοι POSS είναι τόσο ελκυστικοί για αυτήν τη μέθοδο επεξεργασίας, επειδή οι ιδιότητες διαλυτότητάς τους θα μπορούσαν εύκολα να προσαρμοστούν, ώστε να ταιριάζουν στις απαιτήσεις της ενσωμάτωση σε ένα πολυμερές. Σε βιομηχανικές εφαρμογές, ωστόσο, η επεξεργασία τήγματος αποτελεί μια σημαντική μέθοδο για τα σύνθετα συστήματα. Ως εκ τούτου, τα σύνθετα υλικά με βάση το POSS εφαρμόστηκαν επίσης στην επεξεργασία σύνθετων υλικών με ανάμειξη τήγματος.²⁸ Το κρίσιμο σημείο για τη

σύνθεση αυτών των συστημάτων είναι η ικανότητα διασποράς των ανόργανων τμημάτων στη μοριακή κλίμακα. Κρίνεται απαραίτητο να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-POSS και των αυτοαλληλεπιδράσεων POSS-POSS ώστε να ληφθεί ένα ομοιογενές υλικό.

Επιμέρους Εφαρμογές Σιλσεσκιοξανών σε Νανοσύνθετα

- > Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερών από την ενσωμάτωση σιλσεσκιοξανίων
- Χρήση σιλσεσκιοξανίων σε ηλεκτρικές συσκευές
- Χρήση σιλσεσκιοξανίων σε συσκευές οργανικών διόδων εκπομπής φωτός
- Εφαρμογές στην κατάλυση
- Εφαρμογές στη βιοϊατρική
- Εφαρμογές σε επιβραδυντικά φλόγας

Β.5 Πορώδεις Δομές Άνθρακα

Τις τελευταίες δεκαετίες παρουσιάζεται ραγδαία ανάπτυξη των υλικών πορώδους άνθρακα, τα οποία κατέχουν πλέον σημαντική θέση ανάμεσα στις άλλες κατηγορίες πορωδών υλικών. Το συνεχόμενο αυτό ενδιαφέρον για τη διερεύνηση και την ανάπτυξη αυτών των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζουν ιδιότητες, όπως υψηλή χημική σταθερότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ ταυτόχρονα το κόστος τους είναι αρκετά χαμηλό. Το μειωμένο κόστος παραγωγής οφείλεται στην εκμετάλλευση των φυσικών πόρων, όπως η βιομάζα. Η βιομάζα, της οποίας η μετατροπή θα οδηγήσει στη σύνθεση τεχνητών πορωδών ανθράκων προέρχεται από ποικίλες φυσικές πηγές, όπως το άμυλο, το στέλεχος του άγριου ρυζιού κ.α.. Παρουσιάζουν διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά στη μικροδομή τους, προσφέροντας τη δυνατότητα αξιοποίησή τους σε εφαρμογές, ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, σαν υπερπυκνωτές, ως μέρη ηλεκτροδίων, σαν μέσα διαχωρισμού αερίων, καθώς και ως καταλύτες. Τα πορώδη υλικά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, ως προς την οργάνωση των πόρων τους, σε πορώδη υλικά με ή χωρίς οργανωμένους πόρους. Ο διαχωρισμός αυτός, συνήθως οφείλεται στη χρήση εκμαγείου, η οποία οδηγεί στην αυτοοργάνωση συγκεκριμένων γεωμετριών κατά το στάδιο της σύνθεσης του πορώδους υλικού. Η πρώτη επιτυχημένη σύνθεση μεσοπορώδους πυριτικού υλικού έγινε από τους επιστήμονες της Mobil το 1992²⁸ και αφορούσε το MCM-41. Έκτοτε έχει συντεθεί πλήθος μεσοπορωδών υλικών με διάφορες μεθόδους. Υλικά, όπως αυτό, συντίθενται με τη χρήση τέτοιων εκμαγείων (templates), τα οποία οδηγούν στη δημιουργία υλικών που παρουσιάζουν οργανωμένη διάταξη πόρων (ordered structure, **Σχήμα 10**).²⁹

Για να επιτευχθεί μια καθορισμένη διάμετρος πόρων χρησιμοποιούνται τασιενεργές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζουν μικκύλια στο διάλυμα της σύνθεσης. Τα μικκύλια αυτά συμβάλλουν στη δημιουργία του μεσοπορώδους πλέγματος. Πιο συγκεκριμένα, για τα MCM-41 χρησιμοποιείται, κυρίως, το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB). Αρχικά, το επιφανειοδραστικό μέρος σχηματίζει μικκύλια, τα οποία μοιάζουν με ράβδο και στη συνέχεια ευθυγραμμίζονται σε εξαγωνικές σειρές. Στο επόμενο στάδιο, η προσθήκη των πυριτικών ειδών επικαλύπτει τις ράβδους. Οι ομάδες της σιλανόλης συμπυκνώνονται, έτσι ώστε τα άτομα του πυριτίου να γεφυρωθούν με τα άτομα του οξυγόνου. Τέλος, το οργανικό μέρος της αντίδρασης οξειδώνεται και εξαφανίζεται.³⁰



Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης των MCM-41

B.6 Ιεραρχημένος Πορώδης Άνθρακας (HPC)

Οι ιεραρχημένοι άνθρακες (HPCs), μια σημαντική κατηγορία πορωδών ανθράκων, με χρήση εκμαγείων, χαίρει μεγάλης αποδοχής την τελευταία δεκαετία, ειδικά στις εφαρμογές ενέργειας. Η χρηστικότητα αυτών των ανθράκων, έγκειται στο γεγονός της χρησιμοποίησης τριών διαφορετικών εκμαγείων που προσφέρουν διαφορετικές ιδιότητες στη δομή του πορώδους των HPCs.

Τα υλικά ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα (HPC) αποτελούνται από οργανωμένους πόρους, οι οποίοι εμφανίζουν κλίμακες διαφορετικών διαμέτρων. Η συγκεκριμένη τους ιδιότητά συντελεί στο να παρουσιάσουν εκπληκτικά υψηλή απόδοση σε διάφορες εφαρμογές, λόγω του λειτουργικού συνδυασμού των ιεραρχημένων πόρων. Έχουν τη δυνατότητα να βελτιώσουν τη δραστικότητα και το ρυθμό της αντίδρασης σε ποικίλες εφαρμογές, λόγω της συνεργασίας μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πόρων.

Η διαφορετικότητα των διασυνδεδεμένων πόρων εξυπηρετούν διαφορετικές λειτουργίες των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων. Πιο συγκεκριμένα, οι μικροπόροι προσφέρουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι μεσοπόροι ενισχύουν τη μεταφορά μάζας λόγω της μικρής αντίστασης στη μεταφοράς μάζας και τέλος, οι μακροπόροι δρουν ως δραστικά μέσα αποθήκευσης και επισπεύδουν τις διόδους μεταφοράς της μάζας. Επιπλέον, οι αλληλεπιδρώντες ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν την προσβασιμότητα των αντιδρώντων στο εσωτερικό των μικροπόρων και με αυτόν τον τρόπο να επιταχύνουν το ρυθμό της αντίδρασης.³¹



Σχήμα 11: Δομή και ιδιότητες των HPCs

Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων είναι συνήθως ακριβές και περίπλοκες. Για το λόγο αυτό, η προσοχή έχει στραφεί προς την αξιοποίηση και χρήση αποβλήτων και βιομάζας ως πρώτες ύλες, με σκοπό την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων. Επιπλέον, εκτός από τη μείωση του κόστους των πρώτων υλών, επιτυγχάνεται και η εξοικονόμηση πρώτων υλών, ζήτημα το οποίο αποτελεί στόχο στη σημερινή εποχή, λόγω της συνεχούς εξάντλησης αυτών. Η τυπική μέθοδος προετοιμασίας των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων είναι η μέθοδος τους σκληρού (Hard Template) και μαλακού εκμαγείου (Soft Template).³²

Β.7 Μέθοδοι Σύνθεσης Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

Τα HPCs έχουν συντεθεί μέσω διαφόρων μεθόδων, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων δημιουργίας εκμαγείου, μεθόδων συνδυασμού εκμαγείου/ενεργοποίησης και μεθόδων χωρίς εκμαγεία. Εφόσον οι μέθοδοι δημιουργίας εκμαγείου χρησιμοποιούνται περισσότερο για το σχεδιασμό και την κατασκευή HPCs, οι ακόλουθες ενότητες θα παρουσιάσουν μερικές από τις κοινές μεθόδους δημιουργίας εκμαγείου.

B.7.1 Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου (Hard Template Method)

Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου (Hard Templating) περιλαμβάνει τη χρήση ενός στερεού εκμαγείου. Συγκεκριμένα, το πιο σύνηθες είναι μια μεσοπορώδης σίλικα, η οποία θα λειτουργήσει έτσι ώστε να μπορέσει να αναπτυχθεί στο εσωτερικό του ένα άλλο στερεό, με στόχο την επίτευξη διατεταγμένης δομής, τόσο των πόρων, όσο και των κρυσταλλικών τοιχωμάτων. Κατά τη διαδικασία αυτή ο βασικός στόχος είναι να πραγματοποιηθεί, επιτυχώς, η πλήρωση των πόρων του σκληρού εκμαγείου από το διάλυμα της προδρόμου ενώσεως.³³ Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι γνωστή για τη γρήση της στη δημιουργία πορωδών ανθράκων οι οποίοι εμφανίζουν οργανωμένη δομή. Για την παρασκευή τους, λοιπόν, χρησιμοποιούνται διάφορες πηγές άνθρακα, με πιο συνηθισμένη εκείνη της ζάχαρης. Η πορεία του Hard Templating έχει να κάνει, αρχικά με την πηγή άνθρακα, η οποία εισχωρεί στο εσωτερικών πόρων του εκμαγείου, ενώ στη συνέχεια για την απομάκρυνση του εκμαγείου ακολουθεί θερμική κατεργασία. Στο δεύτερο στάδιο, αυτό της θερμικής κατεργασίας οι θερμοκρασίες που μπορούν να αναπτυχθούν ενδέχεται να είναι υψηλές, χωρίς να επηρεαστεί η δομή (κατάρρευση) και ταυτόχρονα τα συντιθέμενα υλικά θα μπορούν να εμφανίσουν υψηλή κρυσταλλικότητα.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια πυριτίου αντιγράφονται πιστά, ενώ ταυτόχρονα δε δημιουργείται σημαντική συσσώρευσή τους, κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους. Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια πυριτίου μεγάλου μεγέθους είναι κατάλληλα για το σχηματισμό των επιθυμητών πόρων. Επιπλέον, η μέθοδος σκληρού εκμαγείου παρέχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους εκμαγείου και αυτό δεν είναι άλλο από το γεγονός ότι επικρατεί υψηλή πιστότητα, η οποία αφορά την ποιότητα και το μέγεθος των μίκρο-, μέσο- και μακρο- πόρων. Παρόλα αυτά, ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η χρήση σταθερών ανόργανων στερεών, τα οποία απαιτούν αυστηρή χρήση οξέων ή βάσεων για την απομάκρυνση του εκμαγείου, γεγονός το οποίο είναι χρονοβόρο και κατά συνέπεια η μέθοδος αυτή καθίσταται μη κατάλληλη για τη χρήση της σε παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Επιπρόσθετα, κατά το «άδειασμα» των εκμαγείων μπορεί να προκύψει κατάρρευση μέρους της δομής των πόρων, γεγονός το οποίο επηρεάζει την απόδοση του προϊόντος. Αν σε κάποιο από τα εκμαγεία δεν πραγματοποιηθεί σωστό «γέμισμα», αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ασυνεχειών και ελαττωμάτων στη δομή των πόρων.³⁴ Τέλος, μεγάλος περιορισμός της συγκεκριμένης τεχνικής αποτελεί η έλλειψη πηγών πρότυπου υλικού, γεγονός που δρα ανασταλτικά στην ευρεία χρήση της.

Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου αποτελεί μία καλά μελετημένη μέθοδο για την άμεση και δραστική σύνθεση ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα (HPC). Επιπλέον, αποτελεί μια πιο στοχευμένη προσέγγιση για την κατασκευή ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα (HPC) με συγκεκριμένο μέγεθος πόρων.



Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου

B.7.2 Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου (Soft Template Method)

Η μέθοδος μαλακού εκμαγείου είναι η κύρια μέθοδος σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών οργανωμένης δομής και έχει βελτιωθεί και τελειοποιηθεί μέσω δύο διαφορετικών συνθετικών στρατηγικών (Σχήμα 13):

- Συνεργατική αυτοσυναρμολόγηση (A)
- Διαδικασία διαμόρφωσης υγρών κρυστάλλων (B)

Η μέθοδος μαλακού εκμαγείου, σε σύγκριση με τη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου, αποτελεί μια πιο εύκολη τεχνική. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της χρήσης οργανικών τασιενεργών ενώσεων, ως εκμαγεία, τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα σύνθεσης οργανωμένων εξαγωνικών ή κυβικών οργανοανθράκων πρόδρομων υλικών. Μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων παρέχεται η δυνατότητα σύνθεσης οργανωμένης διάταξης πόρων του μεσοπορώδους υλικού. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, ως πηγή άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποια πολυμερική ένωση.³⁵

Υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά στάδια σύνθεσης:

- Ενσωμάτωση και αντίδραση του υλικού μέσω μιας επιφανειοδραστικής ουσίας, η οποία χρησιμοποιείται ως εκμαγείο.
- 2. Συσσωμάτωση των ουσιών σε περιορισμένο χώρο
- 3. Απομάκρυνση του εκμαγείου
- 4. Δημιουργία του μεσοπορώδους υλικού



Σχήμα 13: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μαλακού εκμαγείου

B.7.3 Μέθοδος Εκμαγείου Πάγου (Ice Template Method)

Η μέθοδος δημιουργίας εκμαγείου πάγου (Ice Template Method) συνιστά μία νέα συνθετική πορεία για την κατασκευή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs), η οποία ουσιαστικά αποτελεί μία τροποποιημένη προσέγγιση της τεχνικής του Hard Templating. Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες, που συντίθενται μέσω αυτής της μεθόδου, διαθέτουν μεγάλες επιφάνειες, μεγάλους όγκους ενδεικτικά 2096 m²/g και 11,4 cm³/g, αντίστοιχα και το πιο σημαντικό κομμάτι αποτελεί η δημιουργία και ο συντονισμός των μάκρο/μέσο/μικροπορωδών.³⁶ Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται σχηματικά η μέθοδος της διαμόρφωσης του εκμαγείου πάγου.



Σχήμα 14: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της μεθόδου ice-templating

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα, τα κολλοειδή νανοσωματίδια πυριτίου και τα μόρια γλυκόζης αποβάλλονται από τους αναπτυσσόμενους κρυστάλλους πάγου κατά τη στερεοποίηση του νερού, ως αποτέλεσμα της βύθισης του μείγματος στο υγρό άζωτο. Οι κρύσταλλοι πάγου απομακρύνονται κατά την εξάχνωση σε λυοφιλοποιητή, δημιουργώντας μακροπόρους μέσα στο σύνθετο ικρίωμα γλυκόζης-πυριτίου. Το

ικρίωμα, στη συνέχεια, ακολουθεί την τεχνική της ανθρακοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σύνθετου μακροπορώδους υλικού άνθρακα-πυριτίου. Οι μακροπόροι αποδεικνύεται ότι παραμένουν άθικτοι κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), το οποίο χρησιμοποιείται για τη «χάραξη» (etching), με στόχο την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων πυριτίου από το σύνθετο υλικό και τη δημιουργία μεσοπόρων μέσα στο ικρίωμα (scaffold).

Στη συνέχεια, η εισαγωγή των μικροπόρων πραγματοποιείται μέσω της διαδικασία ενεργοποίησης με CO₂, η οποία ενισχύει περαιτέρω την επιφάνεια, το πορώδες και τον όγκο πόρων του υλικού, καθώς και το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων.³⁷⁻³⁸ Η κατανομή των μεσοπόρων, όπως και η έκταση του μεσοπορώδους, θα μπορούσαν απλά να καθοριστούν με την επιλογή διαφορετικού μεγέθους νανοσωματιδίων πυριτίου ή διαφοροποιώντας την αναλογία της προδρόμου ενώσεως πυριτίου προς άνθρακα. Όσον αφορά το μικροπορώδες, θα μπορούσε να ελεγχθεί, αλλάζοντας τη διάρκεια της διαδικασίας ενεργοποίησης με CO₂, καθώς και το ρυθμό ροής του αερίου.

Χάριν ευκολίας, οι ιεραρχημένοι πορώδης άνθρακες (HPCs) που κατασκευάζονται μέσω της ενεργοποίησης με CO₂ συμβολίζονται με HPC-x-y-z, όπου το x αντιπροσωπεύει το μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων κολλοειδούς πυριτίου (nm), το y αντιπροσωπεύει την αναλογία μάζας πυριτίου προς τη γλυκόζη και το z αντιπροσωπεύει το χρόνο (ώρες) της ενεργοποίησης.

Η συνθετική προσέγγιση που ακολουθείται στη συγκεκριμένη μέθοδο ουσιαστικά συνδυάζει τη μέθοδο εκμαγείου πάγου (Ice Templating), τη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου (Hard Templating), καθώς και τη φυσική ενεργοποίηση, με στόγο τη δημιουργία ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs), οι οποίοι αποτελούνται από ένα συνδυασμό μίκρο-, μέσο- και μακρο- πόρων σε ένα μόνο υλικό. Επιπλέον, η τεχνική αυτή παρέχει ακριβή έλεγχο και δυνατότητα αλληλεπίδρασης όσον αφορά το μέγεθος και τον όγκο των πόρων και ειδικά για τους μεσοπόρους. Οι ιδιότητες των υλικών HPC που συντίθενται μέσω αυτής της οικονομικής μεθόδου του Ice Templating και αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν σαν αποτέλεσμα την εξαιρετική απόδοση τους ως υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές παρέχουν νέες εφαρμογές και συμπεριλαμβανομένων των κυψελών καυσίμου. 39-41

35

Κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης πειραματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά και οι τρείς προαναφερθείσες μέθοδοι εκμαγείου, καθώς σκοπό αποτέλεσε η επίτευξη τόσο της δημιουργίας, όσο και της αρμονικής συνύπαρξης και συνεργασίας του μίκρο-, μέσο- και μάκρο-πορώδους.

Β.8 Εφαρμογές Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες (HPCs), οι οποίοι παρασκευάζονται από απόβλητα ή βιομάζα παρουσιάζουν συνήθως διαφορετική δομή και ξεχωριστές ιδιότητες. Τα καλά συντονισμένα HPCs, δηλαδή αυτά που είναι ειδικά σχεδιασμένα έχουν τη δυνατότητα να βελτιώσουν σημαντικά την απόδοσή τους στο πλήθος των εφαρμογών, λόγω του μεγάλου αριθμού των ενεργών θέσεων, της μικρής αντίστασής τους στη διάχυση και της μικρής διατομής που εμφανίζουν στη διάχυση. Οι ειδικές απαιτήσεις των αναπτυσσόμενων εφαρμογών των HPCs, μελλοντικά θα κατευθύνουν και την περεταίρω ανάπτυξή τους.

Ορισμένες από τις εφαρμογές, στις οποίες οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες βρίσκουν εφαρμογή και έχουν και όλο και μεγαλύτερη εξέλιξη τα τελευταία χρόνια παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές ή διαφορετικά ηλεκτροχημικοί πυκνωτές αποτελούν αναμφισβήτητα συσκευές τόσο αποθήκευσης, όσο και παροχής ενέργειας, οι οποίες είναι πολλά υποσχόμενες λόγω των δυνατοτήτων τους. Τα μέρη από τα οποία απαρτίζονται είναι δύο συμμετρικά καλώδια, καθώς και ένας διαχωριστής που βρίσκεται βυθισμένος μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη. Ανάλογα με το μηχανισμό αποθήκευσης της ενέργειάς του, ένας υπερπυκνωτής μπορεί να αξιοποιηθεί είτε ως ηλεκτρικός πυκνωτής διπλής στρώσης (EDLC), είτε ως ψευδοπυκνωτής.⁴²⁻⁴³ Ένας υπερπυκνωτής παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλό ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης (πυκνότητα ισχύος) και μεγάλη διάρκεια ζωής (κυκλική σταθερότητα), αλλά έχει σχετικά χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης (πυκνότητα ενέργειας) σε σύγκριση με τις μπαταρίες και τις κυψέλες καυσίμου.⁴⁴
Η απόδοση των EDLC εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη δομή των υλικών που υπάρχουν στα ηλεκτρόδια. Οι μικροπόροι αυτοί συμβάλουν στις μεγάλες ειδικές επιφάνειες και παρέχουν πλήθος θέσεων για το σχηματισμό διπλού υποστρώματος. Επιπλέον, οι μέσο- και οι μακρο- πόροι μπορούν να αυξήσουν το ρυθμό μεταφοράς των ιόντων των ηλεκτρολυτών, μειώνοντας την αντίσταση μεταφοράς, ενώ ταυτόχρονα επισπεύδουν τους τρόπους διαδρομής της διάχυσης.⁴⁵ Συνεπώς, με την εφαρμογή των HPCs στους υπερπυκνωτές μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά η χωρητικότητα, αλλά και η απόδοση του ρυθμού.

Στους ψευδοπυκνωτές, οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες των υλικών του άνθρακα παράγοντα. αποτελούν έναν κρίσιμο Για τŋ βελτίωση της ψευδοχωρητικότητάς τους, μία αποτελεσματική μέθοδος είναι το ντόπινγκ ετεροατόμων, το οποίο επιτυγγάνεται με την εισαγωγή άλλων ατόμων στο πλέγμα του άνθρακα. Έτσι όταν τα HPCs τροποποιηθούν με διάφορα ετεροάτομα (O, N, S, P κ.τ.λ) βελτιώνουν τη ψευδογωρητικότητα.46-49 Τα πιο γνωστά ετεροάτομα, τα οποία προστίθενται στα HPCs είναι το οξυγόνο και το άζωτο, καθώς αποτελούν ουσιαστικά τα κύρια στοιχεία της βιομάζας.

Οι κύριοι στόχοι της έρευνας, σχετικά με τους υπερπυκνωτές, αφορούν τη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας, καθώς και της πυκνότητας ισχύος, αλλά είναι δύσκολο να επιτευχθούν ταυτοχρόνως. Για παράδειγμα, η αύξηση της αναλογίας του μεσοπορώδους, συνήθως μειώνει την υψηλή ειδική επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, με την αύξηση των αντιδράσεων των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού αυξάνεται η ψευδοχωρητικότητα, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η απόδοση του υψηλού ρυθμού. Επομένως, ο συντονισμός των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων θα πρέπει να αποδίδει υλικά, τα οποία ικανοποιούν τις ανταγωνιστικές απαιτήσεις των παραπάνω εφαρμογών. Σε μπαταρίες ηλεκτρικών αυτοκινήτων που απαιτείται, για παράδειγμα, υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, οι λειτουργικές ομάδες θα πρέπει να είναι πολυάριθμες και η ειδική επιφάνεια υψηλή. Σε μπαταριές όπλων με τη χρήση λέιζερ, δηλαδή σε τροφοδοσίες υψηλών παλμών, η παρουσία μέσο- και μάκρο- πόρων είναι επιβεβλημένη.

Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Μπαταρίες Λιθίου-Θείου

Στις μπαταρίες λιθίου-θείου, το μεταλλικό λίθιο χρησιμοποιείται ως άνοδος, ενώ το θείο χρησιμοποιείται ως κάθοδος. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εκκένωσης,

το μεταλλικό λίθιο οξειδώνεται και παράγει Li⁺ φορτισμένο με ένα ηλεκτρόνιο. Στην άνοδο, το θείο δέχεται το ηλεκτρόνιο και παράγει θείο λιθίου.⁵⁰ Μια μπαταρία λιθίουθείου παρουσιάζει μία θεωρητική χωρητικότητα περίπου στα 1675 mAh*g⁻¹, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θεωρητική βαρυμετρική χωρητικότητα της μπαταρίας ιόντων λιθίου με βάση το γραφιτικό άνθρακα, η οποία κυμαίνεται περίπου στα 370 mAh*g⁻¹.⁵¹ Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί εκτενής έρευνα σε σχέση με τις μπαταρίες λιθίου-θείου, καθώς αποτελούν την επόμενη γενιά επαναφορτιζόμενων μπαταριών.

Ωστόσο, η χαμηλή αγωγιμότητα του θείου, η διάχυση των πολυσουλφιδικών διαλυτών και οι αλλαγές του όγκου κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης παρουσιάζουν πρακτικά προβλήματα στην εφαρμογή των μπαταριών λιθίου-θείου. Έτσι, τα ζητήματα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε χαμηλή χρήση των υλικών που περιλαμβάνουν τέτοιου είδους ηλεκτρόδια και ταυτόχρονα παρουσιάζουν χαμηλή ενεργειακή απόδοση και σύντομη διάρκεια ζωής. Για την επίλυση των παραπάνω προβλημάτων έχει αναπτυχθεί έρευνα, σχετική με τη χρήση των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, ως πρόσθετα καθόδου των μπαταριών λιθίου-θείου, καθώς τα HPCs παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια και μπορούν να προσροφήσουν αποτελεσματικά ηλεκτρόνια στο θείο. Οι μικροπόροι που μπορούν να προσροφήσουν και να φιλοξενήσουν τα πολυσουλφίδια, αλλά και οι μεσοπόροι όχι μόνο μπορούν να περιορίσουν το διάλυμα των πολυσουλφιδίων, αλλά ταυτόχρονα είναι εφικτό να παριορίσουν την αλλαγή του όγκου του θείου.⁵²⁻⁵³ Επιπλέον, οι λειτουργικές ομάδες των ετεροατόμων (Ν, Ο, S, P και B) των HPCs, μπορούν, επίσης, να ακινητοποιήσουν αποτελεσματικά τα πολυσουλφίδια, μέσω της χημικής προσρόφησης.⁵⁴⁻⁵⁵

Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακές και Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα

Η υπερθέρμανση του πλανήτη και η κλιματική αλλαγή γίνονται τα τελευταία χρόνια όλο και πιο σοβαρές, λόγω της μαζικής εκπομπής αερίων που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.⁵⁶ Η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί ένα κρίσιμο ζήτημα, το οποίο προκύπτει κατά την καύση ορυκτών καυσίμων, τόσο σε βιομηχανικές εφαρμογές, όσο και λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.⁵⁷ Έτσι, η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται απαραίτητη για τη βιωσιμότητα του πλανήτη. Η φυσική προσρόφηση των προσροφητικών μέσων εξαρτάται από την υψηλή ειδική επιφάνεια, από τον όγκο που καταλαμβάνουν οι πόροι και από το μέγεθος των πόρων. Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση κατά τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, γεγονός που προκύπτει από τις μεγάλες ειδικές επιφάνειες που παρουσιάζουν, τα σημαντικά χαρακτηριστικά των όγκων των πόρων, τόσο των μίκρο-, όσο και των μέσο- πόρων και τέλος λόγω της ταχείας μεταφοράς της μάζας που διευκολύνεται από τους μέσο- και τους μάκρο- πόρους.⁵⁸⁻⁵⁹ Επιπλέον, η υψηλή ικανότητα πόλωσης των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα, ευνοούν την επιλεκτική δέσμευσή του κατά τη χημική προσρόφηση. Έτσι, η χημική προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από τους ιεραρχημένου πορώδεις άνθρακες μπορεί να επιτευχθεί μέσω του ντόπινγκ των ετεροατόμων.⁶⁰⁻⁶² Με το ντόπινγκ μπορούν να εισαχθούν αλκαλικές λειτουργικές ομάδες, με τις οποίες θα αλλάξουν οι ιδιότητες των επιφανειακών φορτίων των HPCs, ενώ την ίδια στιγμή θα αυξηθεί αποτελεσματικά η ικανότητα προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα.

Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Καταλύτες σε Αντιδράσεις Αναγωγής Οξυγόνου.

Οι αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου αποτελούν σημαντικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος, τόσο στη κάθοδο των κυψελών καυσίμου υδρογόνου χαμηλής θερμοκρασίας, όσο και σε μπαταρίες μετάλλου-αέρα και σε μικροβιακές κυψέλες καυσίμων. Μέχρι και σήμερα, ως καταλύτης καθόδου χρησιμοποιείται ευρέως ο λευκόχρυσος (Pt), του οποίου η συνολική ζήτηση εκτιμάται ότι ανέρχεται να φτάσει τους 680 τόνους έως το 2050.⁶³ Τα μειονεκτήματα της χρήσης του Pt είναι πρώτον το υψηλό κόστος του και δεύτερον η εύκολη δηλητηρίαση των νανοσωματιδίων Pt και λαμβάνονται υπόψιν για τη χρήση τους σε εφαρμογές κυψελών καυσίμων.⁶⁴⁻⁶⁶ Ωστόσο η εύκολη δηλητηρίαση του καταλύτη πλατίνας από το διοξείδιο του άνθρακα παραμένει μέχρι και σήμερα μία πρόκληση.⁶⁷

Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες από την άλλη αποτελούν μία εναλλακτική λύση ως καταλύτες, καθώς παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια και γρήγορο ρυθμό διάχυσης των χημικών ουσιών.⁶⁸⁻⁶⁹ Τα Ν-ντοπαρισμένα HPCs παρουσιάζουν συγκρίσιμη απόδοση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατες των καταλυτών Pt. Σε ορισμένες μελέτες παρατηρήθηκε ότι η καταλυτική ικανότητα σχετίζεται με την περιεκτικότητα αζώτου στα υλικά άνθρακα.

Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Χωρητικός Απιονισμός

Ο χωρητικός απιονισμός (Capacitive deionization (CDI)), αποτελεί μία προσφάτως αναπτυσσόμενη τεχνολογία, η οποία λειτουργεί για τον καθαρισμό του νερού και είναι ιδιαιτέρως κατάλληλη, τόσο για την επεξεργασία θαλασσινού, όσο και υφάλμυρου νερού.⁷⁰ Η κατασκευή και ο μηχανισμός του χωρητικού απιονισμού είναι παρόμοια με αυτά των υπερπυκνωτών. Επιπλέον, ένα στοιχείο χωρητικού απιονιστή αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια και ένα διαχωριστή. Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί η διαδικασία αυτή, έχει να κάνει με το γεγονός ότι όταν εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια, τα ιόντα του υφάλμυρου νερού μεταφέρονται προς τα ηλεκτρόδια που κινούνται από τις δυνάμεις Coulomb. Στη συνέχεια, μέσω του σχηματισμού ενός διπλού ηλεκτρικού στρώματος, καθώς και των υλικών.⁷¹

B.9 Πορώδη υλικά άνθρακα μη οργανωμένης δομής

Εκτός από τα υλικά άνθρακα οργανωμένης δομής και τις μεθόδους παραγωγής τους, που αναφέρθηκαν παραπάνω, υπάρχουν και ανθρακικά υλικά που δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη διάταξη πόρων. Ένα από αυτά αποτελεί, ο σύγχρονα βιομηχανικά παραγόμενος ενεργός άνθρακας, ο οποίος καθιερώθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα στην Ευρώπη για τον καθαρισμό ζάχαρης. Σταδιακά, μέσα στα χρόνια, άρχισε και η χρήση του σε διαδικασίες προσροφήσεις ρύπων τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση. Ως πηγή άνθρακα η οποία προέρχεται από βιομάζα χρησιμοποιούνται εκτός από τα παραδοσιακά μικροπορώδη υλικά και άλλα πορώδη υλικά που υπάρχουν. Σε αυτά λοιπόν τα πορώδη υλικά δεν χρησιμοποιούνται εκμαγεία κατά τη σύνθεσή τους. Έτσι το πλεονέκτημα τέτοιων συνθέσεων είναι το χαμηλό κόστος λόγω της βιομάζας που χρησιμοποιείται η οποία μπορεί να είναι εκμεταλλεύσιμη από βιομηχανικά ή αστικά απόβλητα.

Β.10 Βιομάζα

Η βιομάζα ορίζεται ως το βιολογικό υλικό που προκύπτει από τη μάζα ζωντανών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των ζώων και των μικροοργανισμών. Από βιοχημικής άποψης, ως βιομάζα, μπορεί να θεωρηθούν, η κυτταρίνη, η λιγνίνη, οι σακχαρίτες, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες. Επιπλέον, σαν βιομάζα μπορούν να συμπεριληφθούν οι ιστοί των φυτών πάνω και κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, όπως για παράδειγμα φύλλα, κλαδιά, κόκκοι, καθώς επίσης και οι ρίζες δέντρων και τα ριζώματα φυτών. Εκτός των προαναφερθέντων, ως βιομάζα μπορούν να γαρακτηριστούν και τα βιοαποικοδομήσιμα κλάσματα των βιομηγανικών και των αστικών αποβλήτων και απορριμμάτων. Γενικότερα, βιομάζα χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς, είτε είναι φυτικοί, είτε είναι ζωικοί ή από απόβλητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, ως καύσιμο, για την παραγωγή ενέργειας.⁷² Στις φυτικές δομές, η ενέργεια που βρίσκεται αποθηκευμένη στο εσωτερικό τους ουσιαστικά προέρχεται από τον ήλιο, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Οι φυτικοί οργανισμοί, μέσω της διαδικασίας αυτής, απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, όπου σε συνδυασμό με το νερό και τη δέσμευση ηλιακής ενέργειας, δημιουργούν τα σάκχαρα, τα οποία είναι ενεργειακά φορτισμένα και απαραίτητα για την ανάπτυξη και βιωσιμότητά τους.

Από την άλλη, οι ζωικοί οργανισμοί για την παραγωγή ενέργειας εκμεταλλεύονται την τροφή που έχει προέλθει από την παραπάνω περιγραφή, μέσω της οποίας αποθηκεύουν ένα ποσοστό ενέργειας. Η ενέργεια των οργανισμών αυτών αποτελεί με τη σειρά της πηγή βιομάζας, η οποία είναι προς χρήση μετά από διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας. Όλη αυτή η ακολουθία μπορεί να οριστεί ως ένας κύκλος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς η αρχική πηγή που ήταν η ηλιακή ενέργεια δεσμεύτηκε από τους φυτικούς οργανισμούς κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και ουσιαστικά δεν επηρεάζει την ισορροπία στη φύση. Τέλος, η βιομάζα αποτελεί μία από τις παλαιότερες εκμεταλλεύσιμες πηγές παραγωγής ενέργειας, καθώς η καύση του ξύλου εδώ και πολλές δεκαετίες αποτελούσε την κύρια πρώτη ύλη. ⁷³

Β.10.1 Κατηγορίες Βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να διαχωριστεί στις ακόλουθες κατηγορίες:

• Ξύλο και Αγροτικά Παράγωγα

Το ξύλο απ' όποια μορφή και αν προέρχεται, για παράδειγμα είτε από κορμούς, είτε από φλοιούς, είτε από ροκανίδια αποτελεί μία από τις κυριότερες πηγές βιομάζας, της οποίας η εκτιμώμενη απόδοση ενέργειας κυμαίνεται γύρω στο 44%. Άλλη μία πηγή πρώτων υλών βιομάζας θεωρούνται τα γεωργικά απόβλητα, όπως κουκούτσια φρούτων, φλοιοί φυτών και σπόρων κ.α.. Όσον αφορά την παραχθείσα ενέργεια από τη ξυλεία, η κύρια χρήση της απευθύνεται στη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, μεγάλο μέρος της οποίας εκμεταλλεύεται από το βιομηχανικό τομέα, ο οποίος με τη σειρά του παράγει απόβλητα. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται συμπαραγωγή, καθώς δεν προέρχεται από τις επιχειρήσεις κοινής ωφελείας, αλλά από τη γραμμή παραγωγής των ίδιων των βιομηχανιών. Για παράδειγμα, οι βιομηχανίες χαρτιού εκμεταλλεύονται μεγάλο ποσοστό των απορριμμάτων τους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού. Παρ' όλα αυτά, λόγω των μεγάλων ποσοστών ενέργειας που απαιτούνται για τη λειτουργεία τους, αναγκάζονται να προμηθευτούν

• Στερεά Απόβλητα

Ως στερεά απόβλητα μπορούν να θεωρηθούν τα προϊόντα απόρριψης χωματερών. Η καύση αυτών μετατρέπει τα σκουπίδια σε χρήσιμες πηγές ενέργειας. Παρόλα αυτά δε μπορούν να θεωρηθούν όλες οι μορφές σκουπιδιών ως βιομάζα, καθώς στους υγειονομικούς χώρους ταφής καταλήγουν πλαστικά απορρίμματα, τα οποία προέρχονται από πόρους πετρελαίου και φυσικού αερίου, καθιστώντας τα μη βιώσιμα. Για τη μετατροπή λοιπόν των απορριμμάτων σε ενέργεια, λειτουργούν συγκεκριμένοι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.⁷⁵

• Αιθανόλη και Βιοντίζελ

Η αιθανόλη θεωρείται αλκοολούχο καύσιμο, το οποίο διαφορετικά ονομάζεται αιθυλική αλκοόλη. Στα φυτά η παραγωγή της προέρχεται από τη ζύμωση και έπειτα από την απόσταξη των σακχάρων και αμύλων . Γενικότερα, η παραγωγή αιθανόλης μπορεί να προκύψει από οποιοδήποτε οργανικό υλικό περιέχει άμυλο ή ζάχαρη και κυτταρίνη.

Ο όρος βιοντίζελ αναφέρεται σε οποιοδήποτε καύσιμο προέρχεται από τη χημική αντίδραση αλκοόλης και ελαίων φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Στη σημερινή εποχή, λόγω της ανάγκης εξοικονόμησης πόρων και ταυτόχρονα του περιορισμού αποβλήτων, ανακυκλώνονται τόνοι ελαίων και λιπών που προέρχονται από τον τομέα της εστίασης. Έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό βιοντίζελ προέρχεται από σογιέλαιο. Επιπλέον, εκτός από τη χρήση καθαρού βιοντίζελ, γίνεται συνηθέστερη χρήση αναμεμειγμένου βιοντίζελ με πετρέλαιο σε διάφορες αναλογίες.⁷⁶

Αέρια Χωματερών και Βιοαέρια

Στην τελευταία κατηγορία βιομάζας περιλαμβάνονται τα αέρια που προέρχονται από χωματερές. Η διαδικασία παραγωγής αυτών των αερίων προκύπτει από την αποσύνθεση/σήψη, η οποία είναι ουσιαστικά αποτέλεσμα των βακτηρίων και των μυκήτων, οι οποίοι τρέφονται με νεκρά φυτά και ζώα. Μέσω της παραπάνω διαδικασίας προκύπτει η παραγωγή αέριου μεθανίου, η οποία εξακολουθεί να παράγεται καθώς αποσυντίθενται τα απόβλητα. Το μεθάνιο, σαν αέριο, είναι άχρωμο, άοσμο, αλλά ταυτόχρονα μπορεί να προκαλέσει ατμούς ή ακόμη και εκρήξεις σε περίπτωση που βρεθεί σε εύφλεκτα περιβάλλοντα, προκαλώντας κατά συνέπεια φωτιές. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος έχουν αναπτυχθεί εγκαταστάσεις συλλογής του αέριου μεθανίου και ταυτόχρονα προβαίνουν στην εκμετάλλευσή του, ως πηγή καυσίμου. Εκτός των άλλων, η παραγωγή αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί πιο στοχευμένα με την αξιοποίηση γεωργικών και ανθρώπινων αποβλήτων, βοηθώντας έτσι και στη διαχείριση αυτών. Η διαδικασία παραγωγής του έχει ως εξής, αρχικά υπάρχουν οι χωνευτές αερίου, οι οποίοι ουσιαστικά αποτελούν αεροστεγή δοχεία, όπου στο εσωτερικό τους τοποθειούνται τα απόβλητα που υποβάλλονται σε διαδικασία ζύμωσης χωρίς την παρουσία οξυγόνου, με στόχο τη δημιουργία αερίου πλούσιο σε μεθάνιο. Η χρήση του αερίου αυτού βρίσκει εφαρμογή τόσο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όσο και σαν πηγή φωτισμού και μαγειρέματος.⁷⁷

Πολυσακχαρίτες από Φυτικά Απόβλητα

Οι πολυσακχαρίτες είναι τα κύρια χημικά συστατικά πολλών ειδών αγροτικών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των υπολειμμάτων επεξεργασίας τροφίμων και των γεωργικών απορριμμάτων. Αυτοί οι τύποι βιομάζας παράγονται σε τεράστιες ποσότητες κάθε χρόνο και ως εκ τούτου αντιπροσωπεύουν ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό ζήτημα. Η εκμετάλλευση των αγροτικών αποβλήτων ως πλούσιες πηγές πολύτιμων πολυσακχαριτών, σύμφωνα με την προσέγγιση του βιο-διυλιστηρίου, θα μπορούσε να αντέξει οικονομικά τόσο μια στρατηγική για την ελαχιστοποίηση των απορριμμάτων, όσο και μια πιο βιώσιμη παραγωγή ενέργειας και χημικών ουσιών. Στην πραγματικότητα, οι πολυσακχαρίτες χρησιμοποιούνται παραδοσιακά σε ένα ευρύ φάσμα αλυσίδων παραγωγής, για παράδειγμα, σε βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων, υλικών ή συσκευασίας, καθώς και σε τομείς, όπως η επιστήμη υλικών σχετικά με τη σύνθεση υλικών για διαφορετικές βιοτεχνολογικές εφαρμογές.

Πολλά παραδείγματα σχετικά με την εκμετάλλευση φυτικών απορριμμάτων για την παραγωγή χρήσιμων πολυσακχαριτών είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Μερικά από αυτά είναι η εκμετάλλευση αποβλήτων που προέρχονται από φλοιούς εσπεριδοειδών, όπως τα πορτοκάλια, τα λεμόνια και τα γκρέιπφρουτ. Επιπλέον, η αξιοποίηση φλοιών από μπανάνες, σόγια και φιστίκια αποτελούν με τη σειρά τους σημαντικές πηγές. Τέλος, τα υπολείμματα ντομάτας, μήλου καθώς και σταφυλιών παρέχουν εξαιρετικές ποσότητες σακχάρων, τα οποία είναι εκμεταλλεύσιμα σε μεγάλο εύρος εφαρμογών.⁷⁸

Β.10.2 Μετατροπή Σε Βιομάζα

Για να καταστεί η βιομάζα κατάλληλη για χρήση, ως πηγή καυσίμων υψηλής ποιότητας, κρίνεται απαραίτητη η κατεργασία της μέσω συγκεκριμένων μεθόδων όπως:

• Θερμικές Μετατροπές

Κατά τις κατεργασίες θερμικών μετατροπών για την τροποποίηση της βιομάζας σε εκμεταλλεύσιμη πηγή καυσίμων μεγάλης απόδοσης, ως κύριος μηχανισμός μετατροπής αυτών, θεωρείται η θερμότητα. Επιπλέον, διαδικασίες, όπως η διάσπαση (καύση), η πυρόλυση και η αραιοποίηση κρίνονται ως εναλλακτικές τεχνικές, οι οποίες διακρίνονται κυρίως από το βαθμό όπου οι εμπλεκόμενες χημικές αντιδράσεις μπορούν να προχωρήσουν, γεγονός το οποίο καθορίζεται από τη θερμοκρασία μετατροπής και την τροφοδότηση σε οξυγόνο.⁷⁹

Καύση Βιομάζας

Μια ακόμη κατεργασία τροποποίησης της βιομάζας σε ενέργεια αποτελεί η μέθοδος της καύσης. Πιο συγκεκριμένα, η καύση είναι η πιο διαδεδομένη διαδικασία μετατροπής βιομάζας, η οποία οδηγεί τόσο σε θερμική, όσο και σε ηλεκτρική ενέργεια και μάλιστα με ποσοστό που φτάνει το 90% της παραγόμενης ενέργειας από βιομάζα παγκοσμίως. Η διεργασία αυτή είναι μία πολύ απλή τεχνική, η οποία μπορεί να συμπεριληφθεί στις τρέχουσες γραμμές παραγωγής και διανομής ενέργειας. Η καύση της βιομάζας αποβλέπει τόσο στην παραγωγή θερμότητας, είτε σε βιομηχανικό επίπεδο, είτε σε οικιακό, όσο και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θερμικής ισχύος. Επιπρόσθετα, η ενεργητική απόδοση της καύσης βιομάζας θα μπορούσε να ενισχυθεί σε συνδυασμό με την καύση ορυκτών ανθράκων και ως αποτέλεσμα της σύμπραξης αυτής θα είναι η υψηλή ενέργεια ισχύος και η ελεγχόμενη εκπομπή ρύπων.

Μια βασική προϋπόθεση, η οποία θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ώστε να εξασφαλιστεί η εύρυθμη λειτουργία μία τέτοιας μονάδας εκμετάλλευσης βιομάζας, είναι το γεγονός ότι για να διατηρηθεί η φλόγα που παράγεται κατά την καύση, θα πρέπει να τροφοδοτείται από καύσιμο, θερμότητα και οξυγόνο. Κατά την καύση της βιομάζας η διάδοση της θερμότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους. Ο πρώτος είναι με αγωγιμότητα, ο δεύτερος με μεταφορά και ο τρίτος μέσω της ακτινοβολίας.

Τέλος, για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας κατά την καύση, θα πρέπει να εφαρμοστούν κάποια τοιχώματα γύρω από την πηγή της καύσης. Με τον τρόπο αυτό θα περιοριστούν οι απώλειες, λόγω μεταφοράς θερμότητας, ενώ την ίδια στιγμή η παραγόμενη θερμότητα που ακτινοβολείται θα απορροφηθεί από τα τοιχώματα και θα ακτινοβοληθεί ξανά.⁸⁰

Πυρόλυση Βιομάζας

Η τελευταία μέθοδος κατεργασία της βιομάζας θεωρείται αυτή της πυρόλυσης ή αλλιώς αποτέφρωσης, η οποία αποτελεί ουσιαστικά τη διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και σε αδρανή ατμόσφαιρα.⁸¹ Κατά τη διεργασία αυτή, λαμβάνει χώρα η αλλαγή της χημικής σύστασης του υλικού. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στην τεχνική αυτή σε σχέση με τις άλλες τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι το γεγονός ότι σε αυτή δεν περιλαμβάνονται προσθήκες άλλων αντιδρώντων, όπως οξυγόνο ή νερό.⁸² Τα παραγόμενα μέσα που προκύπτουν από την πυρόλυση είναι είτε στερεά, είτε συμπυκνωμένα υγρά, είτε μη συμπυκνωμένα/μόνιμα αέρια. Πρόκειται για μια γημική αντίδραση, η οποία είναι πρόδρομος τόσο της καύσης, όσο και της αεριοποίησης και λαμβάνει γώρα, με φυσικό τρόπο, τα δύο πρώτα δευτερόλεπτα της διεργασίας. Τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας έχουν τη μορφή βιο-κάρβουνων (char), βιοελαίου και παραγόμενων αερίων, όπως το μεθάνιο, το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα. Η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών στη βιομάζα ξεκινά στους 350°C-550°C και φτάνει στους 700°C-800°C, απουσία αέρα/οξυγόνου.

Β.10.3 Ιδιότητες Βιομάζας

Υπάρχουν πέντε βασικοί κανόνες, οι οποίοι επηρεάζουν τις ιδιότητες της βιομάζας: η χημική σύσταση, η θερμογόνος ικανότητα, η πυκνότητα και η περιεκτικότητα σε υγρασία και σε τέφρα.

Χημική Σύσταση

Η χημική-στοιχειακή σύσταση του οργανικού περιεχομένου των διαφόρων πηγών βιομάζας είναι περίπου παρόμοια.

Για παράδειγμα, με βάση την αναλογία σύστασης κατά βάρος, το ποσοστό του άνθρακα κυμαίνεται στο 44-51%, του υδρογόνου στο 5,5-6,7%, του οξυγόνου στο 41-50%, του αζώτου στο 0,12-0,60% και του θείου στο 0-0,2%.

Θερμογόνος Ικανότητα

Με τη θερμογόνο ικανότητα, μετράται ουσιαστικά η ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας ενός υλικού, το οποίο μπορεί να αποτεφρωθεί κατά τη διαδικασία της καύσης. Επιπλέον, αποτελεί τη θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση ενός κιλού στερεού η υγρού καυσίμου ή ενός κυβικού μέτρου αερίου καυσίμου που βρίσκεται υπό κανονικές συνθήκες. Διακρίνεται έτσι σε κατώτερη και ανώτερη θερμογόνο δύναμη.⁸³

Περιεκτικότητα σε Υγρασία

Είναι η ποσότητα νερού εντός της βιομάζας. Οι τιμές κυμαίνονται από 10 % (υπολείμματα καλλιέργειας δημητριακών έως και 80% δασικά υπολείμματα-ζωικά απόβλητα).

Περιεκτικότητα σε Τέφρα

Το ανόργανο κλάσμα της βιομάζας αποτελείται κατά κύριο λόγο από:

SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂

Πυκνότητα

Η χρήση της βιομάζας συνήθως γίνεται στην τεμαχισμένη της μορφή, όπου πιο χρήσιμη τεχνικά είναι η «χύδην» (bulk) πυκνότητα, η οποία αποτελεί κλάσμα της πυκνότητας ανά τεμάχιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος, το μέγεθος, το σχήμα και την υγρασία των τεμαχίων της βιομάζας. Η «χύδην» πυκνότητα σε συνδυασμό με τη θερμογόνο πυκνότητα της βιομάζας αποτελούν την «ενεργειακή» της πυκνότητα. Σε σύγκριση με το πετρέλαιο, η βιομάζα περιέχει περίπου το 10 % της ενεργειακής πυκνότητας.

B.10.4 Χρήση Βιομάζας στην Παρασκευή Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

Λόγω της φύσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της άφθονης διαθεσιμότητά της, η βιομάζα διαδραματίζει ζωτικό ρόλο στην αντιμετώπιση της ολοένα και αυξανόμενης παγκόσμιας κρίσης των πόρων. Για το λόγο αυτό, τα τελευταία χρόνια ερευνάται η παραγωγή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) με τη χρήση βιομάζας, ως πρώτη ύλη.

Τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης των HPCs από απόβλητα και βιομάζα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής έχουν να κάνουν με το γεγονός ότι η πρώτη ύλη έχει χαμηλό κόστος, βρίσκεται σε αφθονία, παρουσιάζει ευελιξία και είναι βιώσιμη. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής είναι εύκολη διότι η βιομάζα παρουσιάζει φυσικά οργανωμένη δομή και ταυτόχρονα οι ιδιότητες που εμφανίζουν τα συντεθειμένα υλικά είναι πολύ ανταγωνιστικές σε σχέση με εκείνες που προκύπτουν από τις παραδοσιακότερες τεχνικές.⁸⁴

Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) από βιομάζα και απόβλητα, είναι πολυάριθμες όπως τα αγροτικά απόβλητα, τα απόβλητα κήπων, η λάσπη προερχόμενη από λύματα, καθώς και τα βιολογικά συστατικά των αστικών στερεών αποβλήτων. Επιπλέον, στην κατηγορία αυτήν συμπεριλαμβάνονται βιολογικοί οργανισμοί και ιστοί από φυτά, ζώα μύκητες, βακτήρια, όπως και από ουσίες που παράγονται ή εξέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς (π.χ. σακχαρόζη, ζελατίνη, χιτοζάνη και λιγνίνη). Επίσης, εξετάζονται και χημικά προϊόντα, όπως και προϊόντα χαμηλής αξίας, όπως η πίσσα και τα πλαστικά, είτε αυτά προέρχονται μετά από απόρριψη, είτε όχι.

Ένα άλλο ζήτημα που δύναται να προκύψει είναι η επαναξιολόγηση των κοινών, καθώς και των ανερχόμενων μεθόδων παρασκευής ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) από απόβλητα και βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων ενεργοποίησης, πυρόλυσης, εναπόθεσης χημικών ατμών (CVD) και άλλων. Παρατηρείται λοιπόν, ότι όχι μόνο η πυρόλυση, αλλά και άλλες ανερχόμενες μέθοδοι συνδυάζονται με ειδικές τεχνικές ενεργοποίησης με στόχο την ανάπτυξη υψηλής ειδικής επιφάνειας και υψηλού ποσοστού μικροπορώδους. Ως εκ τούτου, δίνεται έμφαση στους μηχανισμούς των διαφόρων παραγόντων ενεργοποίησης, όπως και των

48

παραγόντων που επηρεάζουν, μέσω της ενεργοποίησης, τις ιδιότητες των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs).⁸⁵⁻⁸⁸

Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες βρίσκουν εφαρμογή σε υπερπυκνωτές, σε μπαταρίες λιθίου και θείου, σε προσροφητές δέσμευσης CO₂, και σε αντιδράσεις προσρόφησης οξυγόνο, ως καταλύτες.



Σχήμα 15: Απόβλητα και βιομάζα. Διεργασίες και εφαρμογές

Β.11 Μέθοδοι Πυρόλυσης-Ενεργοποίησης Μικροπορώδους

Για την παρασκευή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) από απόβλητα και βιομάζα, η πιο διαδεδομένη μέθοδος που ακολουθείται είναι η πυρόλυση. Η πυρόλυση συμβάλει στη δημιουργία ανθρακοποιημένου υλικού σε πολύ μεγάλο βαθμό. Στη συνέχεια, με τη διαδικασία της ενεργοποίησης, προκύπτει ο επιθυμητός σχηματισμός μεγάλου πορώδους, το οποίο επιφέρει ισχυρές προσροφητικές ικανότητες, όπως και μεγάλο αριθμό ενεργών ομάδων που με τη σειρά τους βοηθούν τη ρόφηση χημικώς. , αναλόγως, βέβαια, της διαδικασία που ακολουθείται. Οι πόροι που αναδιαμορφώνονται με την ενεργοποίηση προσδιορίζονται ως μικροπόροι και μικροί μεσοπόροι. Για να ληφθεί ένας ιεραρχημένος πορώδης άνθρακας, το αρχικό ανθρακικό υλικό θα πρέπει, μορφολογικώς, να έχει μια προκατασκευασμένη δομή, η οποία θα αποτελείται από πλήθος μεσοπόρων ή και μακροπόρων.⁸⁹ Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, ο υπολειμματικός άνθρακας και οι ανόργανες ενώσεις μπορούν να διατηρήσουν το αρχικό τους πλαίσιο, ενώ νερό και πτητικές ουσίες απελευθερώνονται ταυτόχρονα, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό των πόρων. Ανάλογα με τη φυσική δομή και τα δίκτυα με περίπλοκη δομή, σχηματίζονται πόροι και κανάλια με διασύνδεση, τα οποία μπορούν να ληφθούν μέσω της απλής πυρόλυσης. Οι πόροι που προκαλούνται από την πυρόλυση είναι κυρίως μακροπόροι και μεσοπόροι, οι οποίοι μπορούν να προσφέρουν πολλές θέσεις αντίδρασης για ένα παράγοντα ενεργοποίησης.⁹⁰ Ως εκ τούτου, το μικροπορώδες, καθώς και η μεγάλη ειδική επιφάνεια των πόρων μπορεί να επιτευχθεί περαιτέρω μέσω της ενεργοποίησης. Ορισμένες φορές, η πυρόλυση και η ενεργοποίηση μπορούν να επιτευχθούν ταυτοχρόνως με τη θέρμανση του μίγματος ενός ακατέργαστου υλικού και του παράγοντα ενεργοποίησης. Η μέθοδος της πυρόλυσης χρησιμοποιείται συχνότερα στην παρασκευή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων από βιομάζα με φυσικά οργανωμένη ιεραρχική δομή παρά από άλλα υλικά.

Πυρόλυση Βιομάζας

Τα οργανικά συστατικά της βιομάζας συνήθως είναι η κυτταρίνη, η λιγνίνη, και η ημικυτταρίνη.⁹¹ Αυτές με τη σειρά τους κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης μετατρέπονται σε πτητικές ουσίες και σε υπολείμματα βιο-ξυλάνθρακα. Οι πτητικές ουσίες μπορούν να ταξινομηθούν σε υγρό βιο-έλαιο και μη συμπυκνωμένο αέριο, ανάλογα με το σημείο βρασμού τους. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι πολύ περίπλοκες.

Οι ιδιότητες του βιο-απανθρακώματος επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, αλλά κυρίως από τη φύση της πρώτης ύλης, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η πυρόλυση και τέλος από το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία. Επιπλέον, βασικό ρόλο παίζουν οι κύριες συνθέσεις της βιομάζας, όπως η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, σε λιγνίνη και σε ανόργανη ύλη.⁹² Η ειδική επιφάνεια του βιο-απανθρακώματος σχετίζεται, επίσης, με τη δομή της πρώτης ύλης. Γενικότερα, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής μειώνουν την απόδοση του βιο-άνθρακα και αυξάνουν την περιεκτικότητα σε σταθεροποιημένο άνθρακα και τέφρα, καθώς απελευθερώνονται περισσότερες πτητικές ουσίες. Η απελευθέρωση αυτή θα μπορούσε να οδηγήσει σε κατάρρευση των πόρων. Αυτό το γεγονός αποτελεί το λόγο για τον οποίο η ειδική επιφάνεια αυξάνεται και εν συνεχεία μειώνεται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής σε αυτή.⁹³⁻⁹⁴

B.11.1 Παράγοντες Ενεργοποίησης και Μηχανισμοί Ενεργοποίησης Μικροπορώδους

Ανάλογα με τον παράγοντα ενεργοποίησης, οι μέθοδοι ενεργοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: σε φυσικές και σε χημικές. Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, υψηλή θερμοκρασία και παρουσία αέρα O₂, CO₂ ή ατμών.⁹⁵ Από την άλλη, η χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιεί διαβρωτικά χημικά, ως παράγοντες ενεργοποίησης, όπως KOH, ZnCl₂ και H₃PO₄.

Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση με O_2 ή αέρα είναι η πιο οικονομική μέθοδος ενεργοποίησης, λόγω της αφθονίας του αέρα και της υψηλής ενεργειακής απόδοσης των εξώθερμων αντιδράσεων του C με O_2 (Eξ. 1 και 2). Ωστόσο, τα ισχυρά οξειδωτικά φαινόμενα του O_2 και η εξώθερμη αντίδραση αυτών μπορεί να οδηγήσουν σε καύση του βιο-απανθρακώματος, εάν η διαδικασία δεν είναι ελεγχόμενη. Ως αποτέλεσμα αυτού, είναι η ενεργοποίηση του O_2 να λειτουργεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (<500 °C). Οι χημικές αντιδράσεις της ενεργοποίησης του H₂O και του CO₂ μπορούν να εκφραστούν ως (Εξ. 3–5). Τα πιο ενεργά άτομα C μπορούν να αεριοποιηθούν επιλεκτικά λόγω του ασθενέστερου φαινομένου οξείδωσης του H₂O και του CO₂.

$$2C + O_2 = 2CO, \qquad \Delta H = -221 \text{ kJ mol}^{-1} (1)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2, \qquad \Delta H = -556 \text{ kJ mol}^{-1} (2)$$

$$C + H_2O = CO + H_2, \qquad \Delta H = 117 \text{ kJ mol}^{-1} (3)$$

$$C + CO_2 = 2CO, \qquad \Delta H = 159 \text{ kJ mol}^{-1} (4)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2, \qquad \Delta H = 41 \text{ kJ mol}^{-1} (5)$$

• Χημική Ενεργοποίηση

Στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, ο παράγοντας ενεργοποίησης αναμιγνύεται με το υλικό άνθρακα πριν από την επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Το KOH είναι ο πιο αποτελεσματικός και ευρέως χρησιμοποιούμενος παράγοντας ενεργοποίησης. Ο μηχανισμός της ενεργοποίησης KOH απεικονίζεται από τις (Εξ. 6–9).⁹⁶ Το KOH τήκεται στους 360°C και κατά συνέπεια αυτού, οι αντιδράσεις που έπονται λαμβάνουν χώρα σε μια διεπαφή στερεούυγρού. Η οξείδωση του άνθρακα με KOH (Εξ. 6) ξεκινά στους 400°C, σχηματίζοντας μεταλλικό K, H₂ και K₂CO₃, μετά από το οποίο λαμβάνει χώρα περαιτέρω αντίδραση μεταξύ C και K₂CO₃ (Εξ. 7) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 700°C. Εκτός από το χημικό αποτέλεσμα της χάραξης του KOH και του K₂CO₃, οι απελευθερώσεις H₂, CO₂ και CO διευκολύνουν, επίσης, το σχηματισμό πόρων στο βιο-ξυλάνθρακα. Επιπλέον, το μεταλλικό K μπορεί να παρεμβληθεί στο πλέγμα άνθρακα, δημιουργώντας έτσι μικροπόρους, μέσω ενός φυσικού αποτελέσματος.

$$6KOH + 2C = 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 \qquad (6)$$

 $K_2CO_3 + C = K_2O + 2CO$ (7)

$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$$
 (8)

$$2\mathbf{K} + \mathbf{CO}_2 = \mathbf{K}_2\mathbf{O} + \mathbf{CO} \tag{9}$$

Το H₃PO4 και το ZnCl₂ χρησιμοποιούνται ως παράγοντες ενεργοποίησης σε μια διαδικασία ενεργοποίησης πυρόλυσης ενός σταδίου, και αυτό συμβαίνει λόγω της ικανότητάς τους να αντιδρούν με τη βιομάζα και να επηρεάζουν την αποσύνθεσή της. Για παράδειγμα, το H₃PO₄ μπορεί να καταλύσει τη διάσπαση των αρυλ-εστερικών δεσμών στη λιγνίνη και την υδρόλυση των γλυκοσιδικών δεσμών σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη σε χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυτές οι αντιδράσεις διευκολύνουν την κυκλοποίηση και τη συμπύκνωση των πτητικών ουσιών και ενισχύουν την απόδοση. Επιπλέον, το H₃PO₄ μπορεί να διογκώσει τη δομή της βιομάζας και να προάγει το διαχωρισμό των μικροϊνών ξύλου.⁹⁷⁻¹⁰⁰

Ενεργοποίηση μέσω χάραξης

Στην παρούσα εργασία, εκτός από τη φυσική και τη χημική ενεργοποίηση στο στάδιο της σύνθεσης ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, , πραγματοποιείται, για πρώτη φορά, εισαγωγή μοριακών υποστρωμάτων (molecular templates) για την αύξηση του μικροπορώδους, μέσω της χάραξής τους. Τα μοριακά υποστρώματα, όπως τα κυβάκια σίλικας, διαθέτουν συγκεκριμένο σχήμα και μέγεθος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα όχι μόνο την ενεργοποίηση του μιροπορώδους αλλά και τις απόλυτα ελεγχόμενες διαστάσεις του μικροπόρου.

Β.11.2 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ενεργοποίηση

Δύο παράγοντες είναι αυτοί που επηρεάζουν την ενεργοποίηση. Ο πρώτος είναι η διαδικασία πυρόλυσης για τη δημιουργία μικροπορώδους δικτύου με χαμηλή ειδική επιφάνεια και με μικρό όγκο πόρων και ο δεύτερος είναι η ενεργοποίηση του βιοάνθρακα που προκύπτει μετά από φυσικές και χημικές μεθόδους για την ανάπτυξη τόσο των μικροπόρων, όσο και των μικρών σε μέγεθος μεσοπόρων. Επιπλέον με την ενεργοποίηση του βιο-άνθρακα προκύπτει και η βελτίωση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των όγκων των πόρων.

Η δομή και οι ιδιότητες των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων που προέρχονται μετά τη διαδικασία της ενεργοποίησης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα στάδια που ακολουθήθηκαν κατά την παρασκευή τους. Για παράδειγμα, η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων, συμβάλει στις ιδιότητες που αναπτύσσουν οι ιεραρχημένοι πορώδης άνθρακες. Έτσι λοιπόν σε μία μελέτη συγκρίθηκαν τέσσερις διαφορετικές συνθήκες παρασκευής. Πιο συγκεκριμένα συγκρίθηκαν: η ενεργοποίηση με πυρόλυση ενός σταδίου, η ενεργοποίηση με πυρόλυση σταδιακά, η ενεργοποίηση διάσπασης-ανθρακοποίησης. Το αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν ότι, οι ιεραρχημένοι πορώδης άνθρακες παροχημένοι πορώδης ανθηλή αναλογία μικροπορώδους εκτός από αυτούς που προέκυψαν από την ενεργοποίηση με πυρόλυση. Ο λόγος ήταν ότι η γρήγορη αφυδάτωση και η αποσύνθεση της βιομάζας

είναι ουσιαστικά αποτελέσματα της διαδικασίας πυρόλυσης και μπορούν να οδηγήσουν στην καταστροφή των δικτύων των πόρων, ενώ ταυτόχρονα η «χάραξη» (etching) με KOH περιορίστηκε στην επακόλουθη διαδικασία ενεργοποίησης. Η εξαιρετικά υψηλή αναλογία εμφάνισης μικροπόρων των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων που δημιουργούνται μέσω της πυρόλυσης ενός σταδίου έδειξε ότι αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο για την ανάπτυξη μικροπορώδους.¹⁰¹

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την ενεργοποίηση με προσαρμογή πόρων μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερεις κατηγορίες:

α) δημιουργία πόρων

- β) διεύρυνση πόρων
- γ) συνένωση πόρων
- δ) κατάρρευση πόρων

B.12 Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν την πιο άφθονη πηγή υδατανθράκων που μπορεί να βρεθεί μέσα στα τρόφιμα. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για πολυμερικούς υδατάνθρακες μακράς αλυσίδας που απαρτίζονται από μονάδες μονοσακχαριτών, οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με τους γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι υδατάνθρακες αυτοί μπορούν να αντιδράσουν με νερό με τη διαδικασία της υδρόλυσης, χρησιμοποιώντας ένζυμα αμυλάσης ως καταλύτες, τα οποία με τη σειρά τους παράγουν τα σάκχαρα (μονοσακχαρίτες ή ολιγοσακχαρίτες). Η δομή τους μπορεί να είναι γραμμική ή διακλαδισμένη.. Μερικά παραδείγματα πολυσακχαριτών αποτελούν: το άμυλο, το γλυκογόνο, το γαλακτογόνο, η κυτταρίνη και η χιτίνη.



Σχήμα 16: Απεικόνιση πολυσακχαρίτη

Οι απλοί υδατάνθρακες αποτελούν γενικά τους φυσικούς σακχαρίτες που ονομάζονται μονοσακχαρίτες και ο γενικός τους τύπος είναι (CH₂O)_n, όπου το n είναι ένας αριθμός μεγαλύτερος του 3. Μερικά παραδείγματα μονοσακχαριτών είναι η φρουκτόζη, η γλυκόζη και η γλυκεραλδεΰδη.¹⁰²

Από την άλλη, οι πολυσακχαρίτες παρουσιάζουν γενικό τύπο $C_x(H_2O)_y$, όπου το x είναι συνήθως ένας μεγάλος αριθμός μεταξύ 200 και 2500. Ο γενικός τύπος απλοποιείται στον ακόλουθο ($C_6H_{10}O_5$)_n, όπου τυπικά 40 \leq n \leq 3000 και αυτό συμβαίνει όταν οι επαναλαμβανόμενες μονάδες του πολυμερούς απαρτίζονται από μονοσακχαρίτες με έξι άνθρακες.

Τρόφιμα που περιέχουν Πολυσακχαρίτες

Πολλά προϊόντα της βιομηχανία τροφίμων, όπως δημητριακά, καλαμποκάλευρο, κουλούρια, αλεύρια, βρώμη, ζυμαρικά, ρύζι, πατάτα, καλαμπόκι, ρίζες, φρούτα, σπόροι, λαχανικά κ.λπ. αποτελούνται από πολυσακχαρίτες, όπως άμυλο, μαλτοδεξτρίνη, γλυκογόνο, κυτταρίνη, πηκτίνη, αμυλόζη, αμυλοπηκτίνη κ.λπ. και άλλους μονο-, δι- ή ολιγοσακχαρίτες, όπως σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη.¹⁰³

Πολυσακχαρίτες ως Πηγή Άνθρακα

Οι πολυσακχαρίτες, που τους συναντάμε σε πολλές τροφές, μπορούν να δράσουν ως πηγή άνθρακα στην παραγωγή υβριδικών πορωδών ανθράκων, χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις, όπως η φυσική ή χημική ενεργοποίηση, καταλυτική ενεργοποίηση, πολυμερισμό και ανθρακοποίηση.¹⁰⁴

Οι πολυσακχαρίτες χρησιμοποιούνται, ως πηγή άνθρακα, στους ιεραρχημένους πορώδης άνθρακές (HPCs), καθώς τα μεγάλα μακρομόρια των πολυσακχαριτών βοηθούν στη σταθεροποίηση της δομής των HPCs και αποτρέπουν την κατακρήμνιση αυτής. Επιπλέον, ενισχύουν το μικροπορώδες, το οποίο είναι ζητούμενο στη συγκεκριμένη εφαρμογή, λόγω των βέλτιστων χαρακτηριστικών που προσδίδονται στο υλικό μέσω αυτού.

Β.13 Βασικές Αρχές Τεχνικές Χαρακτηρισμού

B.13.1 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία Ν₂

Υπάρχουν υλικά φυσικά ή συνθετικά που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν (προσροφούν) πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα κάποιου αερίου ή υγρού. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως προσροφητικά υλικά. Η δέσμευση αυτή όταν οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις van der Waals (20 – 50 kJ/mole), ονομάζεται φυσική προσρόφηση, ενώ όταν δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί (200 – 400 kJ/mole) μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, ονομάζεται χημική προσρόφηση.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι επιφανειακό κι επομένως εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του προσροφητικού. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο περισσότερη ποσότητα προσροφούμενου δεσμεύεται σε αυτή. Σαν επιφάνεια νοείται όχι τόσο η εξωτερική όσο η εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (με διάμετρο > 50nm), μεσοπόροι (με διάμετρο μεταξύ 2 και 50nm) και μικροπόροι (με διάμετρο < 2nm). Η διάμετρός τους καθορίζει το αν σε δεδομένα μόρια θα επιτραπεί ή όχι η προσρόφηση μέσα στους πόρους του υλικού.

Ο προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού, περιλαμβάνει μια διαδικασία που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνεια του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά. Δηλαδή όταν καλυφθεί η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται δεύτερο πάνω σε αυτό κ.ο.κ. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται, μιας και το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το συνολικό όγκο των μορίων που προσροφώνται.

Κατά την προσρόφηση της αέριας ουσίας (αέρια φάση) από το προσροφητικό υλικό (στερεή φάση), υφίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η 39 ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί και από τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Κατά συνέπεια η ισορροπία μπορεί να δοθεί υπό μορφή διαφορετικών διαγραμμάτων ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες οι οποίες δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πιέσεως, υπό σταθερή θερμοκρασία. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων κατά IUPAC (Σχήμα 17)



Σχήμα 17: Ισόθερμες προσρόφησης κατά ΙUPAC

Ο τύπος Ι αναφέρεται συνήθως σαν ισόθερμος Langmuir και δείχνει έναν βαθμιαίο κορεσμό της επιφάνειας από το προσροφούμενο υλικό και το σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος πάνω σ' αυτήν. Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται στη χημειορόφηση.¹⁰⁵

Η ισόθερμος της μορφής ΙΙ παρουσιάζει αύξηση του προσροφούμενου αερίου πέρα από το σημείο Β που κανονικά αντιστοιχεί στο σχηματισμό μονοστρώματος.

Αυτή η αύξηση οφείλεται στη συμπύκνωση του αερίου στους πόρους του προσροφητικού. Έχουμε δηλαδή τυπική περίπτωση φυσικής προσροφήσεως. Ο τύπος ΙV παρατηρείται στην περίπτωση όπου μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος σχηματίζεται και δεύτερο στρώμα. Η περίπτωση αυτή είναι αρκετά κοινή για πολλά πορώδη προσροφητικά μέσα. ¹⁰⁵

Ο τύπος ΙΙΙ είναι σχετικά σπάνιος και παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου – προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος. Η μορφή V έχει με την ΙΙΙ την ίδια σχάση που έχει η IV με τη II, τείνει δηλαδή σε κάποιο σημείο κορεσμού. ¹⁰⁵

Τέλος, ο τύπος VI είναι σχετικά σπάνιος και συνδέεται με την προσρόφηση στρώμα προς στρώμα σε μια ιδιαίτερα ομοιόμορφη επιφάνεια. Η οξύτητα των σκαλοπατιών εξαρτάται από το σύστημα και τη θερμοκρασία.¹⁰⁶

Στα πορώδη υλικά, η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης, εμφανίζει έναν βρόχο υστέρησης (Σχήμα 17 IV και V). Η μορφή που έχει ο βρόχος αυτός εκφράζει τη γεωμετρική μορφή των πόρων (Σχήμα 18). Η φυσική εξήγηση του φαινόμενου αυτού είναι ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/Po από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησή του, δηλαδή οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Σχήμα 18: Πέντε βασικοί τύποι υστερήσεως κατά τη φυσική προσρόφηση επί πορωδών υλικών και η αντίστοιχη γεωμετρική μορφή των πόρων στους οποίους συμβαίνει.

Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα που οδηγούν στον προσδιορισμό της επιφάνειας ή αλλιώς της ειδικής επιφάνειας (η ανά μονάδα βάρους επιφάνεια) των υλικών και των πόρων των στερεών. Τα μοντέλα αυτά προβλέπουν και τους έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων.

Μέθοδος BET Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι ένα επιτυχές μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η θεωρία αυτή είναι επέκταση της θεωρίας του Langmuir, η οποία προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος. Δεδομένου λοιπόν ότι δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και για κάθε μονόστρωμα ισχύει η

εξίσωση του Langmuir $\left(\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m}\right)$, προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_o}\right)$$

Όπου: P = η μερική πίεση του προσροφούμενου, Po = η πίεση κορεσμού, V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου, V_m = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος και c= σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως. Η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται κάνοντας τη γραφική παράσταση (Σχήμα 18, δεξιά) με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στο Σχήμα 18 (αριστερά) η ειδική επιφάνεια.





<u>Μέθοδος QSDFT</u>

Η κλασική συναρτησιακή θεωρία πυκνότητας (DFT) προσφέρει εναλλακτικές μεθόδους για τον υπολογισμό της θερμότητας προσρόφησης με βάση τα δυναμικά αλληλεπίδρασης προσροφητικών μέσων και γεωμετρικά μοντέλα στερεών επιφανειών.¹⁰⁷

Η θερμότητα της προσρόφησης αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν την ενεργειακή ετερογένεια της προσροφητικής επιφάνειας. Οι θερμότητες προσρόφησης είτε προσδιορίζονται απευθείας με θερμιδομετρία είτε υπολογίζονται από ισόθερμες προσρόφησης που μετρώνται σε θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας τη θερμοδυναμική διαφορετικές εξίσωση Clausius-Clapeyron.¹¹⁷ Η μέθοδος του υπολογισμού της ισοστερικής θερμότητας προσρόφησης απαιτεί ως είσοδο μόνο μία ισόθερμη προσρόφησης μετρημένη σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η προτεινόμενη μέθοδος εφαρμόζεται είτε με μη τοπική (NLDFT) είτε με λειτουργική θεωρία πυκνότητας στερεού (QSDFT), και αποτελούν μοντέλα προσρόφησης που γρησιμοποιούνται ευρέως (επί του παρόντος) για τον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων σε διάφορα μικρο- και μεσοπορώδη στερεά. Η κατανομή μεγέθους πόρων που προσδιορίζεται από την ίδια πειραματική ισόθερμη χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της ισοστερικής θερμότητας. Τα

πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος QSDFT, αν ληφθούν υπόψη οι δύο παράγοντες που συμβάλλουν στη δομική ετερογένεια των προσροφητικών, είναι τόσο η τραχύτητα μοριακού επιπέδου της επιφάνειας όσο και η κατανομή μεγέθους πόρων.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹

Οι αναλύσεις με τη μέθοδο QSDFT δείχνουν ότι η ισοστερική θερμότητα της προσρόφησης εξαρτάται σημαντικά από την τραχύτητα του μοριακού επιπέδου της επιφάνειας του προσροφητή, η οποία αγνοείται στα μοντέλα NLDFT και MC. Η προτεινόμενη μέθοδος QSDFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί με περαιτέρω επαλήθευση για τον υπολογισμό της ισοστερικής θερμότητας ως πρόσθετη παράμετρος που πλήττει την επιφάνεια του προσροφητή, παράλληλα με υπολογισμούς ρουτίνας της κατανομής μεγέθους πόρων από μια μοναδική ισόθερμη προσρόφησης.

Το μοντέλο QSDFT χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως για τον υπολογισμό του μεγέθους πόρων με λειτουργία διατομής (PSD), από την πειραματική προσρόφηση ισόθερμων σε μικρο- και μεσοπορώδη υλικά, συμπεριλαμβανομένων ανθράκων και πυρίτιας.¹¹⁰⁻¹¹¹ Η ιδέα της μεθόδου αυτής είναι απλή: χρησιμοποιώντας ως είσοδο την ισόθερμη προσρόφησης μετρημένη σε μία θερμοκρασία, T1 προσδιορίζεται πρώτα το PSD για το υπό εξέταση δείγμα και στη συνέχεια προβλέπεται η ισόθερμη προσρόφησης σε άλλη θερμοκρασία T2 με βάση αυτό PSD και προσδιορίζεται η ισοστερική θερμότητα με την εξίσωση Clausius–Clapeyron.

Υπολογιστική Μεθοδολογία: NLDFT, QSDFT

Συναρτησιακή Θεωρία Πυκνότητας.

Οι υπολογισμοί των μεθόδων NLDFT και QSDFT στοχεύουν στην εύρεση της κατανομής ισορροπίας πυκνότητας $\rho_f(r)$ του προσροφημένου ρευστού εντός του όγκου των πόρων ελαχιστοποιώντας το μεγάλο δυναμικό Ω του συστήματος. Κατά την μέθοδο NLDFT, το μεγάλο δυναμικό Ω_f του προσροφημένου ρευστού είναι συνάρτηση της πυκνότητας ρευστού $\rho_f(r)$,¹¹²⁻¹¹³ και η αλληλεπίδραση στερεού-ρευστού αντιπροσωπεύεται από ένα εξωτερικό δυναμικό Uext:

$$\Omega_f[\rho_{f(r)}] = F_f[\rho_{f(r)}] - \int dr \,\rho_{f(r)}[\mu_f - \operatorname{Uext}(r)] \quad (1)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, το Uext αντιπροσωπεύει το δυναμικό προσρόφησης που ασκείται στα φιλοξενούμενα μόρια, από το συμπαγές τοίχωμα δεδομένης καμπυλότητας, π.χ. επίπεδο, κυλινδρικό ή σφαιρικό, υποθέτοντας ότι η επιφάνεια του τοιχώματος των πόρων είναι ιδανικά λεία.¹¹⁴

Οι προβλέψεις του NLDFT είναι κατάλληλες για προσρόφηση σε κρυσταλλικές επιφάνειες όπως ο γραφίτης και η μαρμαρυγία, όπου η θεώρηση μοριακών λείων επιφανειών είναι λογική. Ωστόσο, η μέθοδος NLDFT δεν είναι τόσο εφαρμόσιμη στην προσρόφηση μικροπορωδών και μεσοπορωδών υλικών όπως άνθρακες και διοξείδιο του πυριτίου.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Παρά την παρουσία τεχνητής στρώσης, θα έπρεπε να σημειωθεί ότι ο NLDFT αποδείχθηκε ότι προβλέπει ποσοτικά τη μετάβαση τριχοειδούς συμπύκνωσης σε μεσοπορώδη υλικά πέρα από την πολυστρωματική περιοχή προσρόφησης.

Η μέθοδος QSDFT σχεδιάστηκε για να εξηγεί ρητά το μοριακό επίπεδο επιφανειών που εμφανίζουν τραχύτητα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα μια μονοτονική παραλλαγή της στερεάς πυκνότητας στην επιφάνεια του τοιχώματος των πόρων. Η ανομοιομορφία, της πυκνότητα στερεάς φάσης $\rho_s(r)$ αντανακλά την ύπαρξη μίας λεγόμενης «κορώνας» στη μέσο-επιφανειακή περιοχή στερεού-κενού, η οποία μπορεί να εκτείνεται έως και λίγες μοριακές διαμέτρους. Σε πραγματικά υλικά, το τοίχωμα των πόρων της «κορώνας» περιέχει μικροπόρους που έχουν υψηλότερη προσρόφηση ενέργειας από τη λεία στερεή επιφάνεια. Η έκταση της τραχιάς επιφάνειας χαρακτηρίζεται με τη μέθοδο QSDFT από μία γεωμετρική παράμετρο τραχύτητας δ, που αντιπροσωπεύει το μισό πλάτος της «κορώνας». Το όριο του δ \rightarrow 0 αντιστοιχεί σε ιδανική λεία επιφάνεια. Σε αντίθεση με τη μέθοδο NLDFT, το μεγάλο θερμοδυναμικό δυναμικό στη QSDFT είναι συνάρτηση και των δύο πυκνοτήτων, του στερεού $\rho_s(r)$ και του ρευστού $p_f(r)$,

 $\Omega_{sf}[\rho_f(r), \rho_s(r)]$ και οι αλληλεπιδράσεις στερεού-ρευστού υπολογίζονται με το άθροισμα ζεύγους του δυναμικού αλληλεπίδρασης $u_{sf}(|r - r'|)$, σταθμισμένο με το δεδομένο στερεό και τις πυκνότητες ρευστού, $\int dr dr' \rho_f(r)\rho_s(r') u_{sf}(|r - r'|)$, όπου r και r' είναι οι θέσεις των ρευστών και των στερεών σωματιδίων. Η ισορροπία και η πυκνότητα ρευστού $\rho_f(r)$ βρίσκεται με την ελαχιστοποίηση του μεγάλου θερμοδυναμικού σε σχέση με την πυκνότητα του ρευστού διατηρώντας τη στερεή πυκνότητα σταθερή ή «σβησμένη».

 $\left(\partial \Omega_{sf}\left[\rho_{f}(\mathbf{r}),\rho_{s}(\mathbf{r})\right]/\partial \rho_{f}(\mathbf{r})\right)\rho_{s}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$

Αυτή η λειτουργική παράγωγος οδηγεί στην εξίσωση Euler–Lagrange, για την πυκνότητα ρευστού ρ_f(r) σε δεδομένο χημικό δυναμικό μ_f και θερμοκρασία Τ

$$\rho_{\rm f}(\mathbf{r}, \mu_{\rm f}, T) = \Lambda_{\rm f}^{-3} \exp\{c^{(1)}(\mathbf{r}, [\rho_{\rm f}, \rho_{\rm s}]) - \beta \int d\mathbf{r}' \times \rho_{\rm f}(\mathbf{r}) u_{\rm ff}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \beta \mu_{\rm f} - \beta \int d\mathbf{r}' \rho_{\rm s}(\mathbf{r}') u_{\rm sf}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\}$$
(3)

Η ενσωμάτωση της πυκνότητας του ρευστού παρέχει τη μέση πυκνότητα του προσροφημένου ρευστού που είναι ανάλογη με την ισόθερμη προσρόφησης¹¹⁰⁻¹¹¹

$$N_{\text{DFT}}(p/p_{o}, T) = \alpha \int \rho_{f}(r, \mu_{f}, f) \quad (4)$$

Εδώ, το α είναι ένας παράγοντας διαστάσεων που μετατρέπει την ισόθερμη σε κατάλληλες μειωμένες μονάδες, όπως προσρόφηση ανά μονάδα επιφάνειας ή ανά μονάδα όγκου πόρων ή ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου. Το D υποδηλώνει το μέγεθος του πλάτους πόρων του μοντέλου στην περίπτωση πόρων σχισμής ή της διαμέτρου στην περίπτωση κυλινδρικών ή σφαιρικών πόρων. Σημειώνεται ότι η παραπάνω εξίσωση παρουσιάζει την ισόθερμη ως συνάρτηση της μειωμένης πίεσης, p/p_0 , και επομένως συνεπάγεται μια σωστή μετατροπή από το χημικό δυναμικό μ_f, στην περίπτωση του ιδανικού αερίου $\mu_f = kTln(p/p_0)$. Η ισόθερμη της προσρόφησης $N_{DFT}(p/p_0,T)$ σε μια μη πορώδη επιφάνεια αντιστοιχεί στο όριο του μεγάλου D και χρησιμεύει ως ισόθερμος αναφοράς για τον έλεγχο της συνοχής του επιλεγμένου ρευστού-στερεό δυναμικό.

B.13.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ (XPS)

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-Χ (XPS) είναι μη καταστρεπτική τεχνική και χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού.¹¹⁶ Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες τωνατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες-Χ συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Στη φασματοσκοπία XPS, το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ (ενέργειας hv), η οποία προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά διακριτών ταινιών που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου.



Σχήμα 20: Σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων

Η κινητική ενέργεια Εk των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση: Ek=hv-Eb+ΔΦ, όπου h=6.62x10-23 Js η σταθερά του Planck, ΔΦ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και Eb η ενέργεια δέσμευσης

του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες Χ κατάλληλης ενέργειας, το υλικό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της Εk 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 ανιχνέυονται. 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. Η συλλογή των δεδομένων είναι ταχεία. Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος. Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς, οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του ±10%. Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων.¹¹⁷⁻¹¹⁸ Υπάρχει υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων. Ωστόσο, η XPS δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει φτωχή ανάλυση βάθους (επιφανειακή τεχνική).

B.13.3 Τεχνική Θερμικής Ανάλυσης (DTA/TGA)

Η θερμική ανάλυση των στερεών καταγράφει τη μεταβολή ορισμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, όπως ενθαλπία, μάζα κ.α), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Αυτές οι μεταβολές μπορούν να γίνουν αντιληπτές, μελετώντας τις αντιδράσεις των στερεών, την αποσύνθεσή τους στα συστατικά τους και τη μεταβολή των στερεών φάσεων.

Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (DTG/DTA) αποτελείται από δύο διακριτές διαδικασίες, οι οποίες διεξάγονται ταυτόχρονα. → Κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του υπό εξέταση δείγματος, σα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση της αλλαγής του βάρους της μετασχηματιζόμενης ουσίας, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Προσδιορίζονται η χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων του ενός στερεού δείγματος και παρέχει τη δυνατότητα μελέτης της κινητικής μετασχηματισμού των φάσεων.



Σχήμα 21: Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου.

→ Κατά τη διαφορική ανάλυση (DTA) μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ, μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και ενός αδρανούς θερμικά υλικού αναφοράς, σα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Βασίζεται στη χρονική εξέλιξη της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ των δύο δειγμάτων, αναφοράς και εξεταζόμενου, με τη βοήθεια ενός διαφορικού στοιχείου τύπου Pt/Pt-Rh, όταν και τα δύο υπόκεινται σε θέρμανση με σταθερό ρυθμό.



Σχήμα 22: Τυπική διάταξη μέτρησης εξεταζόμενου δείγματος και δείγματος αναφοράς.

Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, υπό την προϋπόθεση το δείγμα να μην υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται κάποια διεργασία, για παράδειγμα τήξη, τότε ανάμεσα στα δύο δείγματα αναπτύσσεται μία θερμοκρασιακή διαφορά ΔΤ, με τη θερμοκρασία του δείγματος Τ_s να είναι προσωρινά κατώτερη της θερμοκρασίας T_r του δείγματος αναφοράς, η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Η επιφάνεια είναι ανάλογη της διαφοράς της ενθαλπίας ΔΗ της διεργασίας. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης, το εμβαδόν α υπολογίζεται κατευθείαν με ηλεκτρονική ολοκλήρωση. Στη συνέχεια, το εμβαδόν

$\Delta H = A K/m$,

όπου m: η μάζα του δείγματος και Κ: η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου. Η σταθερά αυτή, υπολογίζεται κάνοντας χρήση ουσιών, για τις οποίες η ΔΗ μετασχηματισμού είναι γνωστή με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Το δείγμα αναφοράς δε θα πρέπει να υφίσταται μετασχηματισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος εξέτασης. Όταν το εξεταζόμενο δείγμα υφίσταται ενδόθερμους μετασχηματισμούς, τότε καταγράφονται «ενδόθερμες κοιλάδες», ενώ όταν υφίσταται εξώθερμους μετασχηματισμούς, τότε καταγράφονται «εξώθερμες κορυφές», οι οποίες οφείλονται στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, λόγω της λανθάνουσας θερμότητας του μετασχηματισμού.¹¹⁹



Σχήμα 23: Τυπικό θερμογράφημα DTA, για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή.

Η μέθοδος της θερμικής ανάλυσης είναι σημαντική διότι:

- \rightarrow Υπολογίζεται η θερμότητα μιας αντίδρασης.
- → Προσδιορίζεται ποιοτικά και ποσοτικά η χημική σύσταση ενός υλικού.
- \rightarrow Προσδιορίζεται η αναλογία των φάσεων.

ΜΕΡΟΣ Γ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γ.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια, οι διαλύτες, τα οξέα, καθώς και τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, παρατίθενται στους πίνακες που ακολουθούν.

Πινακάς Γ.1.1: χημικά αντιδράς τηρια

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	
Ludox SM30 (Colloidal Silica SM30)	Κολλοειδής Σίλικα SM30 30% w/w suspension in H ₂ O MW: 60.08 g/mol Sigma-Aldrich (420794)
Ludox HS30 (Colloidal Silica HS30)	Κολλοειδής Σίλικα HS30 30% w/w suspension in H ₂ O MW: 60.08 g/mol Sigma-Aldrich (420824)
Ludox AS40 (Colloidal Silica AS40)	Κολλοειδής Σίλικα AS40 40% w/w suspension in H ₂ O MW: 60.08 g/mol Sigma-Aldrich (420840)
Sucrose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Σουκρόζη MW: 342.30 g/mol Sigma-Aldrich (S5016)
NaOH (Sodium Hydroxide)	Υδροξείδιο του Νατρίου MW: 40 g/mol Merck (106498) For analysis
KOH (Potassium Hydroxide)	Υδροξείδιο του Καλίου 85 % MW: 56.11 g/mol Riedel de Haen (Seelze, Germany) (105033)
APTEOS ((3- Aminopropyl)triethoxysilane) C9H23NO3Si	3-Αμινο-προπυλο-τριαιθοξείδιο του Πυριτίου 99% MW: 221.37 g/mol Sigma-Aldrich (440140)

Πινακάς Γ.1.2: ΔΙΑΛΥΤΕς

ΔΙΑΛΥΤΕΣ	
CH₃CH₂OH	Αιθανόλη
Ethanol	Absolute for Analysis
	Merck
	καθαρότητας 99,5% , Carlo Erba (4146052) και
	99% , Appli Chem (A4930)
H₂O	Απεσταγμένο νερό (DW)

Πινακάς Γ.1.3: ΟΞΕΑ

OEEA		
HCl (Hydrochloric Acid)	Υδροχλωρικό Οξύ 37 %	
	MW: 36.458 g/mol Merck (100317)	

Πινακάς Γ.1.4: ΑΕΡΙΑ

ΑΕΡΙΑ	
N2	Αέριο άζωτο
Nitrogen	καθαρότητας 99,999% ,Linde
Ar	Αργό
Argon	καθαρότητας 99,999% , Linde

Γ.2 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

Γ.2.1 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:1) wt% (LUDOX HS30, LUDOX SM30, LUDOX AS40)

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστέθηκαν 20 g Ludox και 10 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως των 100 mL, προστέθηκαν 6 g σουκρόζης (sucrose) και 60 mL H₂O και το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicator), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα σουκρόζης/H₂O προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του Ludox/ H₂O και το μίγμα αναδεύτηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και τοποθετήθηκε σε Freeze Dryer για 48 h, ώστε να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του.

<u>2⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Μετά την ολοκλήρωση των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min)

<u>3° ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Στο επόμενο στάδιο, το ανθρακοποιημένο δείγματος που λήφθηκε από το φούρνο, προστέθηκε σε 250mL H₂O και ακολούθησε η ανάδευσή του, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Έπειτα, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^a και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση

 $^{^{\}rm a}$ Η αναλογία $\rm H_2O$ και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.
αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.



Σχήμα 24: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας σύνθεσης των HPCs

Γ.2.2 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:2) wt% (LUDOX HS30, LUDOX SM30, LUDOX AS40)

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε 10 mL H₂O προστέθηκαν 20 g Ludox και ακολούθησε ανάδευση. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 3 g sucrose και 30 mL H₂O και το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicator), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα σουκρόζης/ H₂O προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του Ludox/ H₂O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και για να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του τοποθετήθηκε σε Freeze Dryer για 48 h.

2⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ

Μετά την ολοκλήρωση των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min).

<u>3° ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Κατά το επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η προσθήκη της μαύρης σκόνης που λήφθηκε από το φούρνο, σε 250 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^b και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.

 $^{^{\}rm b}$ Η αναλογία H2O και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Γ.2.3 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων Αναλογίας (1:3) wt%. (LUDOX HS30, LUDOX SM30, LUDOX AS40)

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστέθηκαν 20 g Ludox και 10 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 2 g σουκρόζης (sucrose) και 20 mL H₂O και το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicator), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα σουκρόζης/ H₂O προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του Ludox/ H₂O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και για να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του τοποθετήθηκε σεFreeze Dryer για 48 h.

▶ <u>2⁰ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Μετά την ολοκλήρωση των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min).

<u>3⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Κατά το επόμενο στάδιο, το προκύπτον υλικό που λήφθηκε από το φούρνο, προστέθηκε σε 250 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^c και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.

 $^{^{\}rm c}$ Η αναλογία H2O και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Γ.2.4 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων, μέσω συνδυασμού δύο εκαμγείων (AS40-SM30, SM30-HS30, AS40-HS30).

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστέθηκαν 10 g Ludox και 5 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 10 g Ludox και 5 mL H₂O και αφού αναδεύτηκαν, προστέθηκαν στάγδην στο παραπάνω διάλυμα Ludox/H₂O. Στο επόμενο στάδιο, σε 60 mL H₂O προστέθηκαν 6 g σουκρόζης (sucrose) και το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicator), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα σουκρόζης/ H₂O προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του Ludox/ H₂O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και για να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του τοποθετήθηκε σε Freeze Dryer για 48 h.

<u>2⁰ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Μετά την ολοκλήρωση των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min).

<u>3⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Κατά το επόμενο στάδιο, το υλικό που λήφθηκε από το φούρνο, προστέθηκε σε 250 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^d και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.

 $[^]d$ Η αναλογία H2O και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Γ.2.5 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων μέσω συνδυασμού τριών εκμαγείων (AS40-SM30-HS30)

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε τρία διαφορετικά ποτήρια ζέσεως των 250 mL, αναμίχθηκαν: 4 g Ludox AS40 σε 2 mL H₂O, 8 g Ludox HS30 σε 4 mL H₂O και 8 g Ludox SM30 σε 4 mL H₂O και αναδεύτηκαν για λίγη ώρα. Ακολούθως, στο αρχικό διάλυμα Ludox AS40/H₂O προστέθηκαν στάγδην τα υπόλοιπα δύο διαλύματα. Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως των 100 mL, σε 60 mL H₂O προστέθηκαν 6 g σουκρόζης (sucrose) και το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicatop), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Έπειτα το διάλυμα σουκρόζης/ H₂O προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα Ludox/ H₂O και ηανάδευση συνεχίστηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και για να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του τοποθετήθηκε σε Freeze Dryer για 48 h.

▶ <u>2⁰ -ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Μετά την ολοκλήρωση των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min).

<u>3⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Στο επόμενο στάδιο, το υλικό που προέκυψε και λήφθηκε από το φούρνο, προστέθηκε σε 250 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^e και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.

 $^{^{\}rm e}$ Η αναλογία H2O και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Γ.2.6 Σύνθεση Διαλύματος Οργανοπυριτικών Κύβων (APTEOS)

Σε έναν ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 26,33 mL 3 aminopropyltriethoxysilane (APTEOS). Στη συνέχεια, ετοιμάστηκε ένα διάλυμα αιθανόλης/H₂O, αναλογίας [14:1], δηλαδή 252 mL EtOH και 18 mL H₂O. Σε μία ογκομετρική φιάλη των 250 mL, αρχικά τοποθετείται η ποσότητα του APTEOS και έπειτα συμπληρώνεται η ποσότητα των 250 mL από το διάλυμα EtOH/H₂O.



Σχήμα 25: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των οργανοπυριτικών κύβων



Σχήμα 26: Δομή οργανοπυριτικών κύβων με APTEOS

Γ.2.7 Σύνθεση Ιεραρχημένων Ποροδών Ανθράκων με Οργανοπυριτικούς Κύβους (APTEOS)

• <u>Cubes 105 mL</u>

<u>1⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΛΥΟΦΙΛΟΠΟΙΗΣΗ</u>

Σε ένα ποτήρι ζέσεως 250mL τοποθετήθηκαν 105 mL ^f διαλύματος οργανοπυριτικών κύβων (APTEOS). Σε ένα άλλο ποτήρι ζέσεως των 100 mL, σε 60 ml H₂O προστέθηκαν 6 g σουκρόζης (sucrose) και το δείγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Sonicatop), έως ότου διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα γίνει διαυγές. Έπειτα, στο διάλυμα των κύβων προστέθηκε στάγδην το διάλυμα σουκρόζης/H₂O και το δείγμα αναδεύτηκε για 30 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το μίγμα βυθίστηκε σε υγρό άζωτο και για να επιτευχθεί η λυοφιλοποίησή του τοποθετήθηκε σεFreeze Dryer για 48 h.

> 2⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ

Μετά το πέρας των 48 h, το δείγμα λήφθηκε από το Freeze Dryer και τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια", έτσι ώστε να πυρολυθεί, σε σωληνωτό φούρνο, στους 800°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 40°C/min).

<u>3⁰ ΣΤΑΔΙΟ: ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΣΙΛΙΚΑΣ</u>

Στο επόμενο στάδιο, το υλικό που λήφθηκε από το φούρνο, προστέθηκε σε 250 mL H₂O και ακολούθησε ανάδευση, έως ότου δημιουργηθεί ένα ομοιογενές διάλυμα. Στη συνέχεια, στο δείγμα προστέθηκε διάλυμα NaOH (3M)^g και η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 20h, στους 80°C, σε ελαιόλουτρο. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και

^f Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δείγμα οργανοπυριτικών κύβων ποσότητας 105mL. Αντιστοίχως, πραγματοποιήθηκε και για τις ποσότητες 75mL, 125mL, 50mL, 25mL, καθώς και για την ανάμειξη Ludox HS30 & Cubes.

 $^{^{\}rm g}$ Η αναλογία H2O και NaOH εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.



Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των HPCs με οργανοπυριτικούς κύβους (Cubes).

Γ.2.8 Ενεργοποίηση Μικροπορώδους Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

<u>1° ΣΤΑΔΙΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ</u>

Ποσότητα ιεραρχημένων ανθράκων HPCs, τα οποία προέκυψαν μετά την απομάκρυνση της σίλικας, αναμίχθηκε με υδροξειδίο του καλίου KOH (Potassium hydroxide), σε αναλογία 1:1 wt%. Στη συνέχεια, σταγόνες H₂O προστέθηκαν στάγδην, έως ότου δημιουργηθεί μια πάστα, η οποία αφέθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος για 20h, έτσι ώστε το υγρό να εισχωρήσει σε όλη τη μάζα του.

<u>2° ΣΤΑΔΙΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ</u>

Μετά την ολοκλήρωση των 20 ωρών, το δείγμα τοποθετήθηκε σε "βαρκάκια" αλούμινας και στη συνέχεια σε σωληνωτό φούρνο, όπου πυρολύθηκε στους 650°C για 3h, υπό ατμόσφαιρα αργού (ρυθμός θέρμανσης 3°C/min).

<u>3° ΣΤΑΔΙΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ</u>

Κατά το συγκεκριμένο στάδιο, η ποσότητα που λήφθηκε μετά την ανθρακοποίηση προστέθηκε σε 100 mL υδροχλωρικού οξέος, συγκέντρωσης 1M, και ακολούθησε ανάδευση για 20 h. Μετά το πέρας των ωρών, πραγματοποιήθηκε διήθηση του διαλύματος με τη χρήση αντλίας κενού και ακολούθησαν εκπλύσεις με H₂O, έως ότου η τιμή του pH να φτάσει εκείνη του απεσταγμένου νερού. Τέλος, ο ηθμός που περιέχει το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση.



Σχήμα 28: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την ενεργοποίηση του μικροπορώδους των HPCs

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε με τον ίδιο τρόπο άλλες δύο φορές, αλλάζοντας, όμως, την αναλογία των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων και του υδροξειδίου του καλίου KOH (Potassium hydroxide). Πιο συγκεκριμένα, στη δεύτερη και στην Τρίτη πειραματική πορεία η ποσότητα του υδροξειδίου του καλίου διπλασιάζεται και τριπλασιάζεται, αντίστοιχα.

Γ.3 Πειραματικές Διατάξεις των Οργάνων Χαρακτηρισμού

Για τη σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εργαστηριακές συσκευές:

- Θερμαινόμενοι αναδευτήρες της εταιρείας Velp Scientifica
- Πυριαντήριο Venticell της εταιρείας MMM Medcenter Einrichtungen GmbH
- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 0.1mg Kern-770 Ζυγός ακριβείας 0.01 Kern 440-33N
- Freeze Dryer BIOBASE BK-FD10S
- Σωληνωτός φούρνος της Thermawatt (max 1100°C)
- Λουτρό υπερήχων (Sonication) της Branson



Σχήμα 29: Freeze dryer Biobase BK-FD 10s



Σχήμα 30: Σωληνωτός φούρνος Thermawatt

Για το χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τεχνικές:

Γ.3.1 Ποροσιμετρία Ν₂

Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης N₂ μετρήθηκαν στους 77Κ με τη χρήση του ποροσίμετρου Autosorb iQ της Quantachrome Instruments, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση απαερώθηκαν σε θερμοκρασία 120°C υπό υψηλό κενό (10⁻⁶ mbar) για 10 ώρες. Ο υπολογισμός των ειδικών επιφανειών S_{BET} έγινε με τη μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις P/P₀: 0.01 – 0.30. Η κατανομή μεγέθους των πόρων (PSD) των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη μέθοδο QSDFT (λειτουργική θεωρία πυκνότητας στερεού).



Σχήμα 31: Ποροσίμετρο Autosorb IQ Quantachrome

Γ.3.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS)

Τα φάσματα XPS ελήφθησαν σε συνθήκες υπέρ-υψηλού κενού με ένα SPECS GmbH, στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με μία μονοχρωματική πηγή ακτίνων-X MgKa (hv=1253.6 eV) κι έναν ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos-100. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου και παρέμειναν σε υψηλό κενό πριν τοποθετηθούν στο θάλαμο μέτρησης. Η πίεση ρυθμίστηκε στα 5*10⁻¹⁰ mbar, η ενεργειακή ανάλυση στα 1.18eV και η γωνία πρόσπτωσης του φωτοηλεκτρονίου στις 45°. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν με μέσο όρο 3 σαρώσεων, με ενεργειακό βήμα 0.05eV και χρόνο παραμονής 1sec. Όλες οι δεσμικές ενέργειες μετρήθηκαν έχοντας, ως αναφορά, το ατομικό τροχιακό C1s στα 284.6eV.



Σχήμα 32: Φασματόμετρο φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS), Specs GMBH

Γ.3.3 Θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA)

Για τις μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Perkin-Elmer Pyris-Diamond, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~5mg από τα δείγματα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού, ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε, ως δείγμα αναφοράς, καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10°C/min, σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 33: Όργανο θερμικής και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης Perkin Elmer Pyris Diamond

ΜΕΡΟΣ Δ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Χαρακτηρισμοί Υλικών με Ποροσιμετρία Αζώτου

Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου πραγματοποιήθηκαν για όλες τις κατηγορίες ιεραρχημένων και μη ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων:

- HPC (1:1) [HS30, SM30, AS40]
- HPC (1:2) [HS30, SM30, AS40]
- HPC (1:3) [HS30, SM30, AS40]
- HPC Double [AS40-HS30, HS30-SM30, AS40-SM30]
- HPC Triple [40% HS30 40% SM30 20% AS40]
- HPC Cubes [105mL 75mL 125mL 50mL 25mL, Cubes + Ludox HS30]
- Activated HPC [Ludox HS30 (1:1)] με διαφορετικά ποσοστά KOH [1:1, 1:2 και 1:3 wt%].

> Χαρακτηρισμοί με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-Χ

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων πραγματοποιούνται ενδεικτικά για τους ιεραρχημένους πορώδεις άνθρακες με εκμαγείο κολλοειδούς σίλικας Ludox HS30 αναλογίας 1:1 wt%, με στόχο τη συλλογή γενικότερων πληροφοριών για αυτήν την κατηγορία υλικών.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ για τα δείγματα ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με τη χρήση εκμαγείου οργανοπυριτικών κύβων (Cubes) σε διαφορετικές αναλογίες:

- Cubes 105 mL
- Cubes 75 mL
- Cubes + Ludox HS30
- Cubes 50 mL

Χαρακτηρισμοί Θερμικής Ανάλυσης (TGA)

Ο χαρακτηρισμός θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG%) πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά για το δείγμα των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με τη χρήση εκμαγείου κολλοειδούς σίλικας Ludox HS30 σε αναλογία 1:1 wt%, καθώς και για το δείγμα ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με τη χρήση εκμαγείου οργανοπυρητικών κύβων αναλογία 105 mL (1M) για την απόκτηση γενικότερων πληροφοριών για τις κατηγορίες των συγκεκριμένων υλικών.

Δ.1 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας (1:1) wt%

Δ.1.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρίας Αζώτου (N2)

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών που υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρουσιάζονται στο Πίνακα Δ.1.1.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Ludox HS30, Ludox SM30 και Ludox AS40 παρουσιάζονται στα Σχήματα 34, 35 και 36, αντίστοιχα. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτές είναι προφανές ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. P/P₀ < 0.01), το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore \leq 2nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation κ.τ.λ.), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά τη διαδικασία της έψησης. Επιπλέον, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα Δ.1.1** παρατηρήθηκε ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια. Ειδικότερα, το δείγμα του Ludox HS30 έχει S_{BET} = 1990 m²/g, το δείγμα του Ludox SM30 έχει S_{BET} με το μοντέλο QSDFT, ο συνολικός όγκος των πόρων για το Ludox HS30 είναι 3,8 cc/g, για το Ludox SM30 είναι 2.7 cc/g και για το Ludox AS40 είναι 3.3 cc/g.



Σχήμα 34: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 35: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 36: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox SM30

Οι κατανομές του μεγέθους πόρων που προέκυψαν με τη μέθοδο QSDFT παρουσιάζονται στα Σχήματα 37, 38 και 39, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις κατανομές αριθμού πόρων που παρουσιάζονται στις παρακάτω σχήματα, η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D= 16.1 nm, 10.6 nm και 28,9 nm, αντίστοιχα. Άρα, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα του Ludox AS40, καθώς αποτελείται από την κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια, το δείγμα που εμφανίζει την αμέσως επόμενη διάμετρο πόρων, κατά φθίνουσα πορεία, είναι το δείγμα το οποίο αποτελείται από το Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων και τέλος, η μικρότερη διάμετρος πόρων παρουσιάζεται στο δείγμα το οποίο

αποτελείται από το Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων.



Σχήμα 37: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 38: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 39: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40

Από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας N₂ προκύπτει ότι το Ludox HS3O σε σύγκριση με το Ludox SM30 και Ludox AS40, είναι αυτό που παρουσιάζει το μεγαλύτερο όγκο πόρων και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ενώ όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πορώδεις περιοχές.

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{BET} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Ludox HS30	1990	3.8	0.4	3.3	16.1
Ludox SM30	1790	2.7	0.2	2.4	10.6
Ludox AS40	1380	3.3	0.3	3.0	28.9

Πίνακας Δ.1.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου.

 $\Delta.1.2$ Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – X (XPS)

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) για να συλλέξουμε πληροφορίες για τη δομή, καθώς και για τις λειτουργικές τους ομάδες του δείγματος του Ludox HS30.

Τα ατομικά ποσοστά αζώτου, όπως και εκείνα του άνθρακα και του οξυγόνου παρατίθενται στον Πίνακα Δ.1.2.

HS30	Atom.Percenta ge.%	Error %
С	97.3	0,4
0	2.7	0,8

Πίνακας Δ.1.2: Ατομικά ποσοστά

Για να αποσπάσουμε περισσότερες πληροφορίες για το υλικό μας, τη δομή του και τις ομάδες του προχωρήσαμε σε φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης (HRXPS, **Σχήμα 41**). Στη φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s διακρίνουμε 6 διαφορετικές συνιστώσες. Η πρώτη κορυφή στα 285 eV αφορά τους δεσμούς C-C και C-H. Οι επόμενες κορυφές αποδίδονται στους δεσμούς C-O, C-O-C, C=O και C(O)O. Αυτοί οι δεσμοί υποδηλώνουν ένα πλήρως λειτουργικό υλικό με διάφορες ομάδες οξυγόνου. Σε πολύ υψηλές ενέργειες (6-8 eV μακριά από την κύρια C-C κορυφή) διακρίνονται κορυφές που σχετίζονται με ηλεκτροστατικούς δεσμούς π-π*.



Σχήμα 40: Διερευνητικό φάσμα ευρείας σάρωσης για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 41: Φάσμα XPS του C1s για το δείγμα Ludox HS30

Δ.1.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%)

Η θερμική συμπεριφορά του ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα (HPC) Ludox HS30 και αναλογίας 1:1 wt% μελετήθηκε μέσω θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG%). Στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται το θερμογράφημα του ιεραρχημένου πορώδους άνθρακα με Ludox HS30, αναλογίας 1:1 wt%, στον αέρα.

Μέχρι τη θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται μια απώλεια μάζας ίση με 5.4% κ.β, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού και της υγρασίας. Από τους 100°C έως τους 300°C παρατηρείται μια μικρή απώλεια βάρους ίση με 6% κ.β που αποδίδεται στην αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Μετά τους 300°C παρατηρείται η καύση και συνεπώς η αποδόμηση του άνθρακα.



Σχήμα 42: Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος του Ludox HS30

Δ.2. Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:2 wt%.

Δ.2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με ,Ποροσιμετρία Αζώτου (N2)

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρουσιάζονται στο Πίνακα Δ.2.1.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Ludox HS30, Ludox SM30 και Ludox AS40 παρουσιάζονται στα Σχήματα 43, 44 και 45, αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτές είναι προφανές ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. P/P₀ < 0.01), γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore \leq 2nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation κ.τ.λ.), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά τη διαδικασία της έψησης. Επιπλέον, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, στον **Πίνακα Δ.2.1** παρατηρούμε ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια. Ειδικότερα το δείγμα του Ludox HS30 έχει S_{BET} = 1398 m²/g, το δείγμα του Ludox SM30 έχει S_{BET} = 1113 m²/g και το δείγμα του Ludox AS40 έχει S_{BET} =1167 m²/g. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT ο συνολικός όγκος των πόρων για το Ludox HS30 είναι 1.9 cc/g, για το Ludox SM30 είναι 07 cc/g και για το Ludox AS40 είναι 1.7 cc/g.



Σχήμα 43: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 44: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 45: Βρόγχος ποροσημετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox AS40

Οι κατανομές του μεγέθους πόρων που προέκυψαν με τη μέθοδο QSDFT παρουσιάζονται στα Σχήματα 46, 47 και 48, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις κατανομές του αριθμού των πόρων που παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 46, 47 και 48, η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D=13.1 nm, 6.1 nm και 28.9 nm, αντίστοιχα. Επομένως, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα του Ludox AS40, καθώς αποτελείται από την κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων. Στην συνέχεια, το δείγμα που εμφανίζει την αμέσως επόμενη διάμετρο πόρων, κατά φθίνουσα σειρά, είναι το δείγμα το οποίο αποτελείται από το Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων και τέλος η μικρότερη διάμετρος πόρων παρουσιάζεται στο δείγμα, το οποίο αποτελείται από το Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων.



Σχήμα 46: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 47: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 48: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{вет} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Ludox HS30	1398	1.9	0.2	1.7	13.1
Ludox SM30	1113	0.7	0.1	0.5	6.1
Ludox AS40	1167	2.7	0.1	2.5	28.9

Πίνακας Δ.2.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου.

Δ.3 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) Αναλογίας 1:3 wt%

Δ.3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρία Αζώτου (N₂)

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρουσιάζονται στο Πίνακα Δ.3.1.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Ludox HS30, Ludox SM30 και Ludox AS40 παρουσιάζονται στα Σχήματα 49, 50 και 51, αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτές, είναι προφανές ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. P/P₀ < 0.01), το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore \leq 2nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation κ.τ.λ.), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά το στάδιο της έψησης. Επιπλέον, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα Δ.3.1** συμπεραίνεται ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια. Ειδικότερα, το δείγμα του Ludox HS30 έχει S_{BET} = 951 m²/g, το δείγμα του Ludox SM30 έχει S_{BET} = 908 m²/g και το δείγμα του Ludox AS40 έχει S_{BET} = 949 m²/g.

Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT ο συνολικός όγκος των πόρων για το Ludox HS30 είναι 0.6 cc/g, για το Ludox SM30 είναι 0.5 cc/g και για το Ludox AS40 είναι 1.2 cc/g.



Σχήμα 49: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 50: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 51: Βρόγχος ποροσημετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox AS40

Οι κατανομές του μεγέθους πόρων που προέκυψαν με τη μέθοδο QSDFT παρουσιάζονται στα **Σχήματα 52**, **53** και **54**, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις κατανομές αριθμού πόρων που παρουσιάζονται στα προαναφερθέντα σχήματα, η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D= 6.1 nm, 3 nm και 15.6 nm αντίστοιχα. Άρα η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα του Ludox AS40 καθώς αποτελείται από τη κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια, το δείγμα που εμφανίζει την αμέσως επόμενη διάμετρο πόρων κατά φθίνουσα πορεία είναι εκείνο, το οποίο αποτελείται από το Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων και τέλος η μικρότερη διάμετρος πόρων παρουσιάζεται στο δείγμα το οποίο αποτελείται από το Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων.



Σχήμα 52: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox HS30

Σχήμα 53: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox SM30



Σχήμα 54: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{вет} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Ludox HS30	951	0.6	0.2	0.3	6.1
Ludox SM30	908	0.5	0.2	0.2	3
Ludox AS40	949	1.2	0.2	1.0	15.6

Πίνακας Δ.3.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου

Δ.4 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων, μέσω συνδυασμού δύο εκαμγείων (AS40-SM30, SM30-HS30, AS40-HS30).

Δ.4.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρία Αζώτου (N2)

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρουσιάζονται στον Πίνακα Δ.4.1.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Ludox AS40-SM30, Ludox HS30-SM30 και Ludox AS40-HS30 παρουσιάζονται στα **Σχήματα 55, 56** και **57**, αντίστοιχα. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτές, είναι προφανές ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee), στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. P/P₀ < 0.01), το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore ≤ 2 nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation κ.τ.λ.), οφείλεται στην παρουσία του soft template, κατά τη διαδικασία της έψησης. Επιπλέον, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα Δ.4.1** συμπεραίνεται ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια. Ειδικότερα, το δείγμα του Ludox AS40-SM30 έχει S_{BET} = 1206 m²/g, το δείγμα του Ludox HS30-SM30 έχει S_{BET} = 1286 m²/g και το δείγμα του Ludox AS40-HS30 έχει S_{BET} = 1241 m²/g. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT ο συνολικός όγκος των πόρων για το Ludox AS40-SM30 είναι 2.6 cc/g, για το Ludox HS30-SM30 είναι 2 cc/g και για το Ludox AS40-HS30 είναι 2.4 cc/g.





Σχήμα 57: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox AS40-HS30

Οι κατανομές του μεγέθους πόρων που προέκυψαν με τη μέθοδο QSDFT παρουσιάζονται στα Σχήματα 58, 59 και 60, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις κατανομές αριθμού πόρων που παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα, η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D= 11 & 28.9 nm, 10.6 & 15.5 nm και 16.1 & 28.9 nm, αντίστοιχα. Άρα, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα που αποτελείται συνδυαστικά από το Ludox AS40 & Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων και

την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων. Στη συνέχεια, το δείγμα που εμφανίζει τον αμέσως επόμενο συνδυασμό διαμέτρου πόρων, κατά φθίνουσα πορεία, είναι το δείγμα που αποτελείται από το Ludox AS40 & Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων και την κολλοειδή σίλικα με το μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων και τέλος η μικρότερη διάμετρος συνδυασμού πόρων παρουσιάζεται στο δείγμα το οποίο αποτελείται από το Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου μέγεθος νανοσωματιδίων και τέλος η μικρότερη διάμετρος συνδυασμού πόρων παρουσιάζεται στο δείγμα το οποίο αποτελείται από το Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων.



Σχήμα 58: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40-SM30

Σχήμα 59: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox HS30-SM30



Σχήμα 60: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40-HS30

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{BET} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (CC/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Ludox AS40- SM30	1206	2.6	0.2	2.3	11 & 28.9
Ludox HS30- SM30	1286	2.0	0.3	1.7	10.6 & 15.5
Ludox AS40- HS30	1241	2.4	0.2	2.1	16.1 & 28.9

Πίνακας Δ.4.1: Παράμετροι των μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου

Δ.5 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) μέσω συνδυασμού τριών εκαμγείων (AS40-SM30-HS30)

Δ.5.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρίας Αζώτου (N2)

Η ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψε για το δείγμα 20% AS40-40% HS30- 40% SM30, παρουσιάζεται στο Σχήμα 61.

Η τιμή της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων του υλικού υπολογίστηκε με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, συγκεντρώνονται στον Πίνακα Δ.5.1.

Παρουσιάζει ειδική επιφάνεια S_{BET} = 1268 m²/g, καθώς και μίκρο-, μέσο- και μάκρο- πορώδη δομή. Επίσης, σύμφωνα με το **Σχήμα 61**, είναι προφανές ότι το δείγμα εμφανίζει απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. P/P₀ < 0.01) το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore ≤ 2 nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation etc), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά τη διαδικασία της έψησης. Επιπλέον, παρουσιάζει καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT ο συνολικός όγκος των πόρων για είναι 2.3 cc/g.



Σχήμα 61: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Ludox AS40-HS30-SM30

Από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας προκύπτει ότι το δείγμα παρουσιάζει όγκο πόρων D= 11 & 16.1 & 31 nm (Σχήμα 62), καθώς αποτελείται από Ludox AS40, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με τη μεγαλύτερη διάμετρο νανοσωματιδίων, Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων και Ludox SM30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μικρότερο μέγεθος νανοσωματιδίων. Όλες οι λεπτομέρειες για τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα Δ.5.1.



Σχήμα 62: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Ludox AS40-HS30-SM30

Πίνακας Δ.5.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{вет} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Ludox AS40- HS30-SM30	1268	2.3	0.3	2.0	11 & 16.1 & 31

Δ.6 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) με Οργανοπυριτικούς Κύβους (APTEOS)

Δ.6.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Ποροσιμετρία Αζώτου (N2)

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Cubes 105 mL, Cubes 75 mL, Cubes 125 mL, Cubes 50 mL, Cubes 25 mL και Cubes+ Ludox HS30 παρουσιάζονται στα Σχήματα 63, 64, 65, 66, 67 και 68, αντίστοιχα.

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρατίθενται στο Πίνακα Δ.6.1

Επίσης, σύμφωνα με τα παρακάτω σχήματα είναι προφανές ότι όλα δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. $P/P_0 < 0.01$), το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore ≤ 2nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation $\kappa\tau\lambda$), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά τη διαδικασία της έψησης. Επιπλέον, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, από τον Πίνακα Δ.6.1 παρατηρούμε ότι και τα δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια, τα οποία, κατά φθίνουσα σειρά, κατατάσσονται ως: το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 50 mL, έχει $S_{BET} = 1245 \text{ m}^2/\text{g}$, το δείγμα με το συνδυασμό Cubes + Ludox HS30 έχει έχει $S_{BET} = 1176 \text{ m}^2/\text{g}$, το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 105 mL, έχει $S_{BET} = 1103 \text{ m}^2/\text{g}$, το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 25 mL, έχει $S_{BET} = 749 \text{ m}^2/\text{g}$, το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 75 mL, έχει $S_{BET} = 659 \text{ m}^2/\text{g}$ και τέλος το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 125 mL, έχει $S_{BET} = 518 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT, ο συνολικός όγκος των πόρων, κατά φθίνουσα σειρά είναι: για το δείγμα με το συνδυασμό Cubes + Ludox HS30 είναι 1.2 cc/g, για το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 105 mL, είναι 0.5 cc/g, για το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 50 mL, είναι 0.5 cc/g, για το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 25 mL, είναι 0.3 cc/g, για το δείγμα με Cubes, περιεκτικότητας 75 mL, είναι 0.2 cc/g και τέλος για το δείγμα με Cube, s περιεκτικότητας 125 mL, είναι 0.2 cc/g.



Σχήμα 63: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα για το δείγμα Cubes 105 mL

Σχήμα 64: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα για το δείγμα Cubes 75 mL







Σχήμα 67: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Cubes 25 mL

Σχήμα 66: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Cubes 50 mL



Σχήμα 68: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα Cubes + Ludox HS30
Σύμφωνα με τις κατανομές αριθμού πόρων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 69, 70, 71, 72, 73 και 74, η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D= 1 nm, 0.8 nm, 0.8 nm, 1nm, 1.1 nm και 1 & 16.1 nm, αντίστοιχα. Άρα, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα, το οποίο αποτελείται από οργανοπυριτικούς κύβους σε συνδυασμό με Ludox HS30, δηλαδή την κολλοειδή σίλικα με μεσαίο μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων.

1,0

0.8

0,6

0,4

0,2

0,0

Cubes 75 mL



Σχήμα 69: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes 105mL



Σχήμα 71: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes 125mL

Σχήμα 70: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes

Pore Width(nm)

18



Σχήμα 72: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes 50mL





Σχήμα 73: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes 25mL

Σχήμα 74: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα Cubes + Ludox HS30

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{BET} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
Cubes 105 mL	1103	0.5	0.2	0.3	1
Cubes 75 mL	659	0.2	0.1	0.1	0.8
Cubes 125 mL	518	0.2	0.1	0.02	0.8
Cubes 50 mL	1245	0.5	0.4	0.06	1
Cubes 25 mL	1176	1.2	0.4	0.8	1 & 16.1
Cubes + Ludox HS30	749	0,3	0,2	0,02	1,1

Πίνακας Δ.6.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου

$\Delta.6.2$ Χαρακτηρισμός Δ ειγμάτων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων – X (XPS)

Τα υλικά ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, με τη χρήση εκμαγείου οργανοπυριτικής σίλικας (Cubes 105 mL, Cubes 50 mL, Cubes + Ludox HS30 και Cubes 75 mL) μελετήθηκαν και μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), ώστε να συλλεχθούν πληροφορίες για τη δομή, καθώς και για τις λειτουργικές τους ομάδες.

Από τη σάρωση της επιφάνειας παίρνουμε πληροφορίες για τα άτομα, τα οποία συνθέτουν το υλικό, όπου σε όλες τις περιπτώσεις είναι ο άνθρακας το οξυγόνο και το άζωτο. Στο δείγμα HPC (Cubes 50 mL) διακρίνουμε και την κορυφή του χρυσού (Au 4f), εξαιτίας του υποστρώματος χρυσού που χρησιμοποιήσαμε κατά τη μέτρηση (Au substrate). Το γεγονός της ύπαρξης της κορυφής N1s, σε όλα τα δείγματα, είναι μια απόδειξη του ντοπαρίσματος του άνθρακα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Τα ατομικά ποσοστά αζώτου, όπως και αυτά του άνθρακα και του οξυγόνου παρατίθενται στους παρακάτω Πίνακες Δ.6.2α, Δ.6.2β, Δ.6.2γ και Δ.6.2δ

Για να αποσπάσουμε περισσότερες πληροφορίες για το υλικό μας, τη δομή του και τις λειτουργίες του προχωρήσαμε σε φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης (HRXPS) για τις κορυφές C1s και N1s, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 75, 76, 77 και 78.











Σχήμα 77: Διερευνητικό φάσμα ευρείας σάρωσης των HPCs με Cubes + Ludox HS30



Σχήμα 78: Διερευνητικό φάσμα ευρείας σάρωσης των HPCs με Cubes 75 mL

Πίνακας Δ.6.2α:	Ατομικά ποσοστά των HPCs μ	3.
Cubes 105 mL		

HPCs with Cubes 105mL	Atom.Percentage %	Error%
С	86.1	1.7
0	9.5	0.5
Ν	4.4	0.2

Πίνακας Δ.6.2β: Ατομικά ποσοστά των HPCs με Cubes 50 mL

HPCs with Cubes 50 mL	Atom.Percentage %	Error%
С	88.9	1.7
0	8.1	0.4
Ν	3.0	0.2

Πίνακας Δ.6.2γ: Ατομικά ποσοστά των HPCs με Cubes + Ludox HS30

HPCs with Cubes 50+Ludox HS30	Atom.Percentage %	Error%
С	88.7	1.7
0	8.1	0.4
Ν	3.2	0.2

Πίνακας Δ.6.2δ: Ατομικά ποσοστά των HPCs με Cubes 75 mL

HPCs with Cubes 75 mL	Atom.Percentage %	Error%
С	78.9	1.6
0	18.6	0.7
N	2.5	0.3

Στη φασματοσκοπία υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s διακρίνουμε και για τα τέσσερα δείγματα 8 διαφορετικές συνιστώσες. Η πρώτη στα 284.6 eV σγετίζεται με τους άνθρακες που συμμετέχουν σε sp^2 υβριδισμό και αυτό υποδηλώνει επίσης και το βαθμό γραφιτικότητας αυτών των πορωδών υλικών. Η επόμενη κορυφή στα 285.5 eV αποδίδεται στους άνθρακες με sp³ υβριδισμό. Οι επόμενες κορυφές που διακρίνονται στα Σχήματα 79, 80, 81 και 82 οφείλονται στο δεσμό C-N, καθώς και δεσμούς C-O, C-O-C, C=O και COOH. Αυτοί οι δεσμοί υποδηλώνουν ένα πλήρως λειτουργικό υλικό με διάφορες ομάδες οξυγόνου. Σε πολύ υψηλές ενέργειες (6-8 eV μακριά από την κύρια C-C κορυφή) βρίσκουμε κορυφές που σχετίζονται με ηλεκτροστατικούς δεσμούς π-π* μεταξύ των sp^2 ομάδων.





C=C/sp3

24.9%

286.6 e C-0,C-N

C-O-C.C=O 12.1

e-e* ht

294 292 290 288 286

Binding Energy (eV)

4.9%

288.0

Cubes + Ludox HS30

289.3

Intensity (arb.units)

300

298 296











C=C/6p.2

284.6 eV

C-81

6.3%

284

Από την N1s κορυφή φωτοηλεκτρονίων λαμβάνουμε πληροφορίες για το είδος του ντόπινγκ. Για όλα τα δείγματα δε παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις ομάδες αζώτου, καθώς και στα ποσοστά αυτών.

Τα είδη ντόπινγκ που διακρίνουμε είναι πυριδινικό, πυρολλικό, γραφιτικό και τετραδικό άζωτο και παρουσιάζονται στα Σχήματα 83, 84 και 85, ενώ στο Σχήμα 86 διακρίνονται όλα τα παραπάνω εκτός του τετραδικού αζώτου.







Σχήμα 84: Φάσμα XPS του N1s των HPCs με Cubes 50 mL









Δ.6.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων με Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TG%)

Στο Σχήμα 87 παρουσιάζεται το θερμογράφημα TG% του ιεραρχημένου πορώδη άνθρακα (HPC) με οργανοπυριτικούς κύβους (105 mL) στον αέρα.

Μέχρι τη θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται μια απώλεια μάζας ίση με 8.8% κ.β, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού και της υγρασίας. Από τους 100°C έως τους 300°C παρατηρείται μια μικρή απώλεια βάρους ίση με 9.5 % κ.β , από την καύση των ομάδων οξυγόνου. Μετά τους 300°C παρατηρείται η αποδόμηση του άνθρακα λόγω της καύσης του.



Σχήμα 87: Θερμική ανάλυση του δείγματος HPCs με Cubes 105 mL

Δ.7 Χαρακτηρισμός Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (HPCs) μετά την Ενεργοποίηση του Μικροπορώδους

Δ.7.1 Χαρακτηρισμοί Δειγμάτων με ποροσιμετρίας Ν2

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν για τα δείγματα Ludox HS30 (1:1 wt%) σε αναλογία 1:1 wt% με το KOH, Ludox HS30 (1:1 wt%) σε αναλογία 1:2 wt% με το KOH και Ludox HS30 (1:1 wt%) σε αναλογία 1:3 wt% με το KOH, παρουσιάζονται στα Σχήματα **88, 89** και **90**, αντίστοιχα.

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου πόρων των υλικών υπολογίστηκαν με το μοντέλο DFT και πιο συγκεκριμένα με το μοντέλο QSDFT, καθώς και με τη μέθοδο BET, παρατίθενταιν στο Πίνακα Δ.7.1.

Σύμφωνα λοιπόν με τα Σχήματα 88, 89 και 90 είναι προφανές ότι και τα τρία δείγματα εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee), στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. $P/P_0 < 0.01$), το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους (Dmicropore ≤ 2nm). Η δημιουργία του μικροπορώδους, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (CO₂ activation KOH activation, ZnCl₂ activation $\kappa\tau\lambda$), οφείλεται στην παρουσία του soft template κατά τη διαδικασία της έψησης Επιπλέον, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο QSDFT. Πιο συγκεκριμένα, όπως διακρίνεται από τον Πίνακα Δ.7.1, τα δείγματα εμφανίζουν καλή ειδική επιφάνεια και μπορούν να καταταχθούν, κατά φθίνουσα σειρά Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:3) με το KOH έχει $S_{BET} = 1521$ m^2/g , το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:2) με το KOH έχει $S_{BET} = 1341 m^2/g$ και το δείγματα Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:1) με το KOH έχει $S_{BET} = 1195 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο QSDFT, ο συνολικός όγκος των πόρων, κατά φθίνουσα σειρά, είναι: για το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:2) με το KOH είναι 1.7cc/g, για το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:1) με το KOH είναι 0.9 cc/g και τέλος για το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:3) με το KOH είναι 0.9 cc/g.





Σχήμα 88: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα HPCs activated σε αναλογία (1:1) με KOH

Σχήμα 89: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα HPCs activated σε αναλογία (1:2) με KOH



Σχήμα 90: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το δείγμα HPCs activated σε αναλογία (1:3) με KOH

Οι κατανομές του μεγέθους πόρων που προέκυψαν με τη μέθοδο QSDFT παρουσιάζονται στα **Σχήματα 91, 92** και **93,** αντίστοιχα. Η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται στις περιοχές D= 16.7 nm, 14.5 nm, και 8.1 nm, αντίστοιχα. Άρα, η μεγαλύτερη διάμετρος πόρων εμφανίζεται στο δείγμα Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:2) με το KOH. Επίσης, όλες οι λεπτομέρειες για τα δομικά χαρακτηριστικά των τριών πορωδών υλικών παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα Δ.7.1.







Σχήμα 92: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα HPCs activated σε αναλογία (1:2) με KOH



Σχήμα 93: Κατανομή όγκου πόρων με τη μέθοδο QSDFT για το δείγμα HPCs activated σε αναλογία (1:3) με KOH

Από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας προκύπτει ότι από τα παραπάνω δείγματα, για το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:2) με το KOH παρουσιάζεται ο μεγαλύτερος όγκος πόρων και για το: για το Ludox HS30 (1:1) σε αναλογία (1:3) με το KOH εμφανίζεται η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ενώ σε όλα τα δείγματα παρουσιάζονται δομές με μίκρο-, μέσο- και μάκρο- διαστάσεις.

Sample name (C:SiO2 (w/w)_SiO2 size)	S _{вет} (m²/g)	TPV (cc/g)	V _{micro} (cc/g)	V _{meso} (cc/g)	Pore width (nm)
AIM2001	1990	3.8	0.4	3.3	16.1
AIM2081	1195	1.7	0.3	1.4	16.7
AIM2077	1341	0.9	0.3	0.5	14.5
AIM2079	1521	0.9	0.4	0.5	8.1

Πίνακας Δ.7.1: Παράμετροι των μετρήσεων προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου.

ΜΕΡΟΣ Ε ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία συντέθηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακές (HPCs) με τη χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας και μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας των εκμαγείων, αλλά και η αποδοτικότητα του συνδυασμού αυτών. Σε δεύτερο στάδιο τέθηκε ως στόχος η δημιουργία μικροπορώδους υψηλότερης ειδικής επιφάνειας και για το σκοπό αυτό ως εκμαγεία γρησιμοποιήθηκαν οργανοπυριτικοί κύβοι (APTEOS) και έγινε διερεύνηση των διαφορετικών αναλογιών αυτών για την επίτευξη του βέλτιστου μικροπορώδους. Τέλος, μελετήθηκε η χημική ενεργοποίηση των ιεραρχημένων ανθράκων με τη χρήση υδροξειδίου του καλίου (KOH), με στόγο τη διεύρυνση του πορώδους. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν μέσω της ποροσιμετρίας N₂ ενώ μέρος των υλικών αυτών χαρακτηριστήκαν και μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS) της και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG%).

Ειδικότερα στο πρώτο στάδιο συντέθηκαν ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες μέσω τριών διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας και πιο συγκεκριμένα μέσω Ludox SM30, Ludox HS30 και Ludox AS40. Τα συγκεκριμένα είδη κολλοειδούς σίλικας συμπεριλήφθηκαν σε τρία διαφορετικά πρωτόκολλα σύνθεσης, διαφορετικών αναλογιών, μεταξύ αυτών και της πηγής άνθρακα (σουκρόζη). Έτσι οι πρώτες πειραματικές διατάξεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία 1:1 wt%, οι δεύτερες σε 1:2 wt% και οι τρίτες σε 1:3 wt%. Ακολούθησαν τρεις, επιπλέον, συνθέσεις με το συνδυασμό των παραπάνω εκμαγείων ανά δύο (AS40-SM30, HS30-SM30 και AS40-HS30), καθώς και μια σύνθεση με το συνδυασμό και των τριών εκμαγείων (20% AS40 + 40% SM30+ 40% HS30).

Στο δεύτερο στάδιο, ως εκμαγεία χρησιμοποιήθηκαν οργανοπυριτικοί κύβοι (APTEOS cubes) σε διάλυμα αιθανόλης/νερού, συγκέντρωσης 1M, σε διαφορετικές αναλογίες (cubes:105 mL, 75 mL, 125 mL, 50 mL και 25 mL), καθώς και ο συνδυασμός των δύο εκμαγείων του πρώτου και του δευτέρου σταδίου (Ludox HS30 & cubes). Η χρησιμοποίηση μοριακών εκμαγείων για τη διαδικασία χάραξης (etching) εφαρμόζεται για πρώτη φορά και σκοπό έχει την ελεγχόμενη δημιουργία μικροπορώδους, καθώς η μέθοδος αυτή είναι αρκετά ήπια και τα μοριακά υποστρώματα έχουν συγκεκριμένη 0D δομή (πυριτικοί κύβοι συγκεκριμένης διαμέτρου κατά τη σύνθεσή τους). Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο διερευνήθηκε η ενεργοποίηση των ιεραρχημένων ανθράκων με χημική ενεργοποίηση με τη χρήση υδροξειδίου του καλίου (KOH) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (1:1, 1:2 και 1:3 wt%), αυξάνοντας σε κάθε περίπτωση την ποσότητα του υδροξειδίου του καλίου. Κατά το στάδιο αυτό το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι η ενεργοποίηση μέσω KOH δεν οδηγεί σε σημαντική αύξηση του μικροπορώδους αλλά καταστρέφει και τη δομή του μεσοπορώδους, σε αντίθεση με τη μέθοδο της CO₂ ενεργοποίησης.¹²⁰

Ολοκληρώνοντας λοιπόν την παραπάνω μελέτη, τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι μετά την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου, η πιο αποδοτική κατηγορία ιεραρχημένων ανθράκων είναι αυτή της αναλογίας 1:1 wt% και ειδικότερα εκείνη που χρησιμοποιήθηκε το Ludox HS30 με $[S_{BET}=1990 \text{ (m}^2/\text{g})]$. Κατά το δεύτερο στάδιο, συμπεραίνεται ότι η χρήση οργανοπυριτικών κύβων συμβάλει στην επίτευξη καλύτερου μικροπορώδους, το οποίο κυμαίνεται στο ~1 nm, ενώ ταυτόχρονα η καλύτερη ειδική επιφάνεια επιτεύχθηκε στην αναλογία των 50mL των οργανοπυριτικών κύβων [S_{BET}= 1245 (m²/g)]. Τέλος, το στάδιο της ενεργοποίησης με υδροξειδίου του καλίου προκύπτει ότι δεν βοηθά ουσιαστικά στην επίτευξη του στόχου που τέθηκε που είναι η διεύρυνση των πόρων και ειδικότερα η διεύρυνση των μικροπόρων. Αντιθέτως αν εξετάσουμε το αρχικό δείγμα με τα δείγματα διαφορετικών αναλογιών ΚΟΗ, που προκύπτουν μετά την ενεργοποίηση παρατηρείται μία ραγδαία πτώση του ποσοστού της ειδικής επιφάνειας, όπως και του συνολικού όγκου των πόρων ενώ ταυτόχρονα το μεσοπορώδες των υλικών καταστρέφεται χωρίς να προσφέρει κάποια σημαντική ανάπτυξη στο μικροπορώδες των δειγμάτων. Αναλογικά μιλώντας όμως για αυτά τα δείγματα καταλήγουμε ότι η σχετικώς αποδοτικότερη μέθοδος είναι αυτή της αναλογίας (1:3), κατά την οποία όμως βλέπουμε μία καταστροφή στο μέγεθος των πόρων.

Μελλοντικό στόχο αποτελεί η κατασκευή έξυπνων πορωδών υλικών, τα οποία θα εμφανίζουν ελεγχόμενο πορώδες στην περιοχή του μεσοπορώδους, όπως και η βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσής τους, χρησιμοποιώντας κατάλληλα σκληρά εκμαγεία (διαφορετικών μεγεθών και σχήματος κολλοειδούς σίλικας). Επιπλέον, στόχο αποτελεί και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων για την επίτευξη υψηλών ειδικών επιφανειών, καθώς και του όγκου των πόρων. Στις παραμέτρους αυτές μπορεί να συμπεριληφθεί το ποσοστό του μαλακού και σκληρού εκμαγείου, καθώς και το είδος του μαλακού εκμαγείου (τύπος πολυσακχαρίτη). Η ενεργοποίηση του μικροπορώδους, μέσω της μεθόδου CO₂ activation, πραγματοποιήθηκε ελέγχοντας τις παραμέτρους, όπως τη ροή διοξειδίου του άνθρακα, το χρονικό διάστημα ενεργοποίησης και τη θερμοκρασία κατά τη ροή CO₂, υπό την παρουσία αδρανούς αερίου (π.χ. 600°C, 700°C, 900°C,). Σκοπό αποτέλεσε η σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας (>3500 m²/gr) και ο όγκος πόρων χωρίς όμως να επηρεαστεί το ελεγχόμενο μέσω του σκληρού εκμαγείου (μεσοπορώδες). Τα υλικά αυτά δύναται να λάβουν σημαντική θέση, κυρίως σε εφαρμογές ενέργειας και καταλυτικές εφαρμογές, όπου ο έλεγχος και η ιεράρχηση του πορώδους παίζουν ζωτικό ρόλο.

Τέλος, όσον αφορά την περίπτωση των μοριακών εκμαγείων προτείνουμε έναν εναλλακτικό (πιο πράσινο) τρόπο ενεργοποίησης για τη δημιουργία ελεγχόμενου μικροπορώδους, χωρίς να απαιτείται χρήση ακριβών αντιδραστηρίων και υψηλής ενέργειας (πχ υψηλών θερμοκρασιών >600°C). Μελλοντικό στόχο αποτελεί ο έλεγχος των παραμέτρων κατά την παραγωγή μικροπορωδών ανθράκων, όπως και η σύνθεση περισσοτέρων μοριακών εκμαγείων, όπως οι οργανοπυριτικοί κύβοι με διαφορετικό σχήμα και μέγεθος, ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία μίας κατηγορίας υλικών, στην οποία οι μικροπόροι θα είναι απόλυτα ελεγχόμενοι (<2nm).

(1) Su, B.-Lian.; Sanchez, C.; Yang, X.-Yu. Hierarchically Structured Porous Materials : From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. **2012**, 651.

(2) Polarz, S.; Smarsly, B. Nanoporous Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, *2* (6), 581–612. https://doi.org/10.1166/JNN.2002.151.

(3) Gitis, V.; Rothenberg, G.; Gitis, V.; Rothenberg, G.; Kiss, A. A.; Eisenberg, D. Handbook of Porous Materials. **2021**, *1*. https://doi.org/10.1142/11909-VOL1.

S.P. Surwade, S.N. Smirnov, I.V. Vlassiouk, R.R. Unocic, G.M. Veith, S. Dai,
 S.M. Mahurin, Water desalination using nanoporous single-layer graphene, Nat.
 Nanotechnol. 10 (2015) 459–464.

(5) L. Qiu, X. Zhang, W. Yang, Y. Wang, G.P. Simon, D. Li, Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration, Chem. Commun. 47 (**2011**) 5810–5812.

(6) Deprez, N.; Mclachlan, D. S. The Analysis of the Electrical Conductivity of Graphite Conductivity of Graphite Powders during Compaction Printed in the UK. *J. Phys. D: Appl. Phys* **1988**, *21*, 101–107.

(7) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature 1991 354:6348* **1991**, *354* (6348), 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0.

(8) Flörke, O. W.; Graetsch, H. A.; Brunk, F.; Benda, L.; Paschen, S.; Bergna, H. E.; Roberts, W. O.; Welsh, W. A.; Libanati, C.; Ettlinger, M.; Kerner, D.; Maier, M.; Meon, W.; Schmoll, R.; Gies, H.; Schiffmann, D., Silica. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2008**.

(9) Hyde, E. D. E. R.; Seyfaee, A.; Neville, F.; Moreno-Atanasio, R., Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55* (33), 8891-8913.

(10) Kickelbick, G., Silsesquioxanes. In *Functional Molecular Silicon Compounds I*, **2013**; pp 1-28.

(11) Barry AJ, Daudt WH, Domicone JJ, Gilkey JW (**1955**) Crystalline organosilsesquioxanes. J Am Chem Soc 77(16):4248–4252. doi:10.1021/Ja01621a025

(12) Bassindale AR, Chen HP, Liu ZH, MacKinnon LA, Parker DJ, Taylor PG, Yang YX, Light ME, Horton PN, Hursthouse MB (**2004**) A higher yielding route to octasilsesquioxane cages using tetrabutylammonium fluoride, part 2: further synthetic advances, mechanistic investigations and X-ray crystal structure studies into the factors that determine cage geometry in the solid state. J Organomet Chem 689(21):3287–3300. doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.06.063

(13) J. Wu and P. T. Mather, Polym. Rev., **2009**, 49, 25–63.

(14) Y. Kawakami, Y. Kakihana, A. Miyazato, S. Tateyama and M. A. Hoque, Adv. Polym. Sci., **2011**, 235, 185–228.

(15) H. Ghanbari, A. de Mel and A. M. Seifalian, Int. J. Nanomed., **2011**, 6, 775–786

(16) Fabritz, S.; Horner, S.; Avrutina, O.; Kolmar, H., Bioconjugation on cubeoctameric silsesquioxanes. *Org Biomol Chem* **2013**, *11* (14), 2224-36.

(17) A. J. Barry, W. H. Daudt, J. J. Domicone and J. W. Gilkey, J. Am. Chem. Soc., **1955**, 77, 4248–4252.

(18) C. L. Frye and W. T. Collins, J. Am. Chem. Soc., **1970**, 92, 5586–5588.

(19) Blanc F, Chabanas M, Coperet C, Fenet B, Herdtweck E (**2005**) Reactivity differences between molecular and surface silanols in the preparation of homogeneous and heterogeneous olefin metathesis catalysts. J Organomet Chem 690(23):5014–5026. doi:10.1016/j.jorganchem.2005.04.028

(20) Cordes DB, Lickiss PD, Rataboul F (**2010**) Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. Chem Rev (Washington) 110(4):2081–2173. doi:10.1021/ cr900201r

(21) Duan Y, Jana SC, Reinsel AM, Lama B, Espe MP (**2012**) Surface modification and reinforcement of silica aerogels using polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Langmuir 28(43): 15362–15371. doi:10.1021/la302945b.

(22) Mabry JM, Vij A, Iacono ST, Viers BD (**2008**) Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (F-POSS). Angew Chem Int Ed 47(22):4137–4140. doi:10.1002/anie.200705355

(23) Wang H, Xue Y, Ding J, Feng L, Wang X, Lin T (**2011**) Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane. Angew Chem Int Ed 50(48): 11433–11436. doi:10.1002/anie.201105069

(24) Daga VK, Anderson ER, Gido SP, Watkins JJ (**2011**) Hydrogen bond assisted assembly of well-ordered polyhedral oligomeric silsesquioxane-block copolymer composites. Macromolecules (Washington) 44(17):6793–6799. doi:10.1021/ma200926n

(25) Zhang L, Abbenhuis HCL, Yang Q, Wang Y-M, Magusin PCMM, Mezari B, van SRA, Li C (**2007**) Mesoporous organic–inorganic hybrid materials built using polyhedral oligomeric silsesquioxane blocks. Angew Chem Int Ed 46(26):5003–5006. doi:10.1002/anie.200700640

(26) Peng Y, Ben T, Xu J, Xue M, Jing X, Deng F, Qiu S, Zhu G (**2011**) A covalently-linked microporous organic-inorganic hybrid framework containing polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties. Dalton Trans 40(12):2720–2724. doi:10.1039/c0dt01268h

(27) Dong F, Ha C-S (2012) Multifunctional materials based on polysilsesquioxanes. Macromol Res 20(4):335–343. doi:10.1007/s13233-012-0151-x

(28) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature 1992 359:6397* **1992**, *359* (6397), 710–712. https://doi.org/10.1038/359710a0.

(29) Wu, Z. Y.; Jiang, Q.; Wang, Y. M.; Wang, H. J.; Sun, L. B.; Shi, L. Y.; Xu, J. H.; Wang, Y.; Chun, Y.; Zhu, J. H. Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15. *Chemistry of Materials* 2006, *18* (19), 4600–4608. https://doi.org/10.1021/CM0608138/SUPPL_FILE/CM0608138SI20060712_051735. PDF.

(30) Kumar, D., Schumacher, K., von Hohenesche, C. D. F., Grün, M., & Unger, K. K. (2001). MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *187*, 109-116.

(31) Xin, W., & Song, Y. (**2015**). Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *Rsc Advances*, *5*(101), 83239-83285.

(32) Xu, F., Han, H., Ding, B., Qiu, Y., Zhang, E., Li, H., & Kaskel, S. (**2019**). Engineering pore ratio in hierarchical porous carbons towards high-rate and large-volumetric performances. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 205-210.

(33) Jiao, F.; Hill, A. H.; Harrison, A.; Berko, A.; Chadwick, A. v.; Bruce, P. G. Synthesis of Ordered Mesoporous NiO with Crystalline Walls and a Bimodal Pore Size Distribution. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (15), 5262–5266. https://doi.org/10.1021/JA710849R/SUPPL_FILE/JA710849R-FILE003.PDF.

(34) Kim, M.-H., Kim, K.-B., Park, S.-M., Roh, K.C.: Hierarchically structured activated carbon for ultracapacitors. Sci. Rep. 6, 21182 (**2016**). https://doi.org/10.1038/srep21182.

(35) Kamat, P. v. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. Accounts of Chemical Research **2012**, 45 (11), 1906–1915. https://doi.org/10.1021/AR200315D.

(36) Estevez, L., Dua, R., Bhandari, N., Ramanujapuram, A., Wang, P., & Giannelis, E. P. (**2013**). A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons–high performance materials for amine based CO 2 capture and supercapacitor electrode. *Energy & Environmental Science*, *6*(6), 1785-1790.

(37) Deville, S., Viazzi, C., & Guizard, C. (**2012**). Ice-structuring mechanism for zirconium acetate. *Langmuir*, *28*(42), 14892-14898.

(38) Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., Mateo, C. R., & del Monte, F. (**2009**). Freezedrying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: a suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures. *Langmuir*, *25*(10), 5509-5515.

(39) Sahore, R., Estevez, L. P., Ramanujapuram, A., DiSalvo, F. J., & Giannelis, E. P. (2015). High-rate lithium–sulfur batteries enabled by hierarchical porous carbons synthesized via ice templation. *Journal of Power Sources*, 297, 188-194.

(40) Estevez, L., Prabhakaran, V., Garcia, A. L., Shin, Y., Tao, J., Schwarz, A. M., ... & Zhang, J. G. (**2017**). Hierarchically porous graphitic carbon with simultaneously high surface area and colossal pore volume engineered via ice templating. *ACS nano*, *11*(11), 11047-11055.

(41) Levin, B. D., Zachman, M. J., Werner, J. G., Sahore, R., Nguyen, K. X., Han, Y., ... & Muller, D. A. (**2017**). Characterization of sulfur and nanostructured sulfur battery cathodes in electron microscopy without sublimation artifacts. *Microscopy and Microanalysis*, 23(1), 155-162.

(42) Hall, P.J., Mirzaeian, M., Fletcher, S.I., Sillars, F.B., Rennie, A.J.R., Shitta-Bey, G.O., Wilson, G., Cruden, A., Carter, R.: Energy storage in electrochemical capacitors: Designing functional materials to improve performance. Energy Environ. Sci. 3(9), 1238–1251 (**2010**). https://doi.org/10.1039/c0ee00004c

(43) Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruof, R.S., Pellegrini, V.: Graphene, related twodimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. Science 347(6217), 1246501 (**2015**). https://doi.org/10.1126/science.1246501

(44) Simon, P., Gogotsi, Y.: Materials for electrochemical capacitors. Nat. Mater. 7(11), 845–854 (**2008**). https://doi.org/10.1038/ nmat2297

(45) Dutta, S., Bhaumik, A., Wu, K.C.W.: Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnecte pores on energy applications. Energy Environ. Sci. 7(11), 3574–3592 (**2014**). https://doi.org/10.1039/c4ee01075b

(46) Mary, A.J.C., Nandhini, C., Bose, A.C.: Hierarchical porous structured Ndoped activated carbon derived from Helianthus Annuus seed as a cathode material for hybrid supercapacitor device. Mater. Lett. (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.matle t.2019.126617

(47) Chen, W., Luo, M., Liu, C., Hong, S., Wang, X., Yang, P., Zhou, X.: Fast microwave self-activation from chitosan hydrogel bead to hierarchical and O, N codoped porous carbon at an airfree atmosphere for high-rate electrodes material. Carbohyd. Polym. 219, 229–239 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.carbp ol.2019.05.033

(48) Liu, F., Wang, Z., Zhang, H., Jin, L., Chu, X., Gu, B., Huang, H., Yang, W.: Nitrogen, oxygen and sulfur co-doped hierarchical porous carbons toward highperformance supercapacitors by direct pyrolysis of kraft lignin. Carbon 149, 105–116 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.023

(49) Wan, L., Li, X., Li, N., Xie, M., Du, C., Zhang, Y., Chen, J.: Multiheteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from chestnut shell with superior performance in supercapacitors. J. Alloy. Compd. 790, 760–771 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j. jallcom.2019.03.241

(50) Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., Zu, C., Su, Y.-S.: Rechargeable lithiumsulfur batteries. Chem. Rev. 114(23), 11751–11787 (**2014**). https://doi.org/10.1021/cr500062v. (51) Sun, M.-H., Huang, S.-Z., Chen, L.-H., Li, Y., Yang, X.-Y., Yuan, Z.-Y., Su, B.-L.: Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. Chem. Soc. Rev. 45(12), 3479–3563 (**2016**). https://doi. org/10.1039/c6cs00135a

(52) Wang, T., Zhu, J., Wei, Z., Yang, H., Ma, Z., Ma, R., Zhou, J., Yang, Y., Peng, L., Fei, H., Lu, B., Duan, X.: Bacteria-derived biological carbon building robust li-s batteries. Nano Lett. 19(7), 4384–4390 (2019).
https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00996

(53) Yoo, J., Cho, S.-J., Jung, G.Y., Kim, S.H., Choi, K.-H., Kim, J.-H., Lee, C.K., Kwak, S.K., Lee, S.-Y.: COF-net on CNT-net as a molecularly designed, hierarchical porous chemical trap for polysulfdes in lithium-sulfur batteries. Nano Lett. 16(5), 3292–3300 (**2016**). https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00870

(54) Xia, L., Song, Z.C., Zhou, L.X., Lin, D.M., Zheng, Q.J.: Nitrogen and oxygen dual-doped hierarchical porous carbon derived from rapeseed meal for high performance lithium-sulfur batteries. J. Solid State Chem. 270, 500–508 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.031

(55) Ren, G.F., Li, S.Q., Fan, Z.X., Warzywoda, J., Fan, Z.Y.: Soybean-derived hierarchical porous carbon with large sulfur loading and sulfur content for high-performance lithium-sulfur batteries. J. Mater. Chem. A 4(42), 16507–16515 (**2016**). https://doi.org/10.1039/c6ta07446d

(56) Scott, V., Gilfllan, S., Markusson, N., Chalmers, H., Haszeldine, R.S.: Last chance for carbon capture and storage. Nat. Clim. Change 3(2), 105–111 (**2013**). https://doi.org/10.1038/nclim ate1695

(57) Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A., Mueller, T.E.: Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO2. Energy Environ. Sci. 5(6), 7281–7305 (**2012**). https://doi.org/10.1039/c2ee03403d

(58) Srinivas, G., Krungleviciute, V., Guo, Z.-X., Yildirim, T.: Exceptional CO2 capture in a hierarchically porous carbon with simultaneous high surface area and pore volume. Energy Environ. Sci. 7(1), 335–342 (**2014**). https://doi.org/10.1039/c3ee42918k

(59) Chen, W., Wang, X., Hashisho, Z., Feizbakhshan, M., Shariaty, P., Niknaddaf,
S., Zhou, X.: Template-free and fast one-step synthesis from enzymatic hydrolysis
lignin to hierarchical porous carbon for CO2 capture. Microporous Mesoporous Mater.
280, 57–65 (2019). https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.042

(60) Mane, S., Li, Y.-X., Liu, X.-Q., Sun, L.-B.: Development of high yielded Sndoped porous carbons for selective CO2 capture. ACS Sustain. Chem. Eng. 7(12), 10383–10392 (**2019**). https://doi. org/10.1021/acssuschemeng.9b00462

(61) Ma, X., Li, L., Chen, R., Wang, C., Zhou, K., Li, H.: Doping of alkali metals in carbon frameworks for enhancing CO2capture: a theoretical study. Fuel 236, 942–948
(2019). https:// doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.166

(62) Ma, X., Li, L., Zeng, Z., Chen, R., Wang, C., Zhou, K., Li, H.: Experimental and theoretical demonstration of the relative effects of O-doping and N-doping in porous carbons for CO2 capture. Appl. Surf. Sci. 481, 1139–1147 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.162

(63) Sun, Y., Delucchi, M., Ogden, J.: The impact of widespread deployment of fuel cell vehicles on platinum demand and price. Int. J. Hydrogen Energy 36(17), 11116–11127 (**2011**). https:// doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.157

(64) Li, Y., Wang, D., Xie, H., Zhang, C.: Electrocatalytic activity and stability of 3D ordered n-doped hierarchically porous carbon supported pt catalyst for methanol oxidation and oxygen reduction reactions. Chemistryselect 4(43), 12601–12607
(2019). https:// doi.org/10.1002/slct.201903610

(65) Liu, H., Cao, Y., Wang, F., Huang, Y.: Nitrogen-doped hierarchical lamellar porous carbon synthesized from the fsh scale as support material for platinum nanoparticle electrocatalyst toward the oxygen reduction reaction. ACS Appl. Mater. Interfaces. 6(2), 819–825 (**2014**). https://doi.org/10.1021/am403432h

(66) Maria Baena-Moncada, A., Coneo-Rodriguez, R., La Rosa-Toro, A., Pastor,
E., Barbero, C., Angel Planes, G.: PtFe catalysts supported on hierarchical porous carbon toward oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. J. Solid State
Electrochem. 23(9), 2683–2693 (2019). https://doi.org/10.1007/s10008-019-04367-6

(67) Kaur, P., Verma, G., Sekhon, S.S.: Biomass derived hierarchical porous carbon materials as oxygen reduction reaction electrocatalysts in fuel cells. Prog. Mater Sci. 102, 1–71 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.002

(68) Yan, J., Tang, Z., Li, B., Bi, D., Lai, Q., Liang, Y.: In situ ZnOactivated hierarchical porous carbon nanofbers as self-standing electrodes for fexible Zn-air batteries. ACS Sustain. Chem. Eng. 7(21), 17817–17824 (**2019**). https://doi.org/10.1021/acssuschem eng.9b04327

(69) Kumaresan, T.K., Gunasekaran, S.S., Elumalai, S.K., Masilamani, S.A., Raman, K., Rengarajan, B., Subashchandrabose, R.: Promising nature-based nitrogendoped porous carbon nanomaterial derived from borassus fabellifer male inforescence as superior metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. Int. J. Hydrogen Energy 44(47), 25918–25929 (**2019**). https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.044

(70) Anderson, M.A., Cudero, A.L., Palma, J.: Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water: comparison to present desalination practices: will it compete? Electrochim. Acta 55(12), 3845–3856
(2010). https:// doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.012

Burn, S., Hoang, M., Zarzo, D., Olewniak, F., Campos, E., Bolto, B., Barron,
O.: Desalination techniques—a review of the opportunities for desalination in agriculture. Desalination 364, 2–16 (2015). https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.01.041

(72) A SYSTEMATIC REVIEW OF BIOFUELS: THE CLEANER ENERGY FOR CLEANER ENVIRONMENT. - Document - Gale Academic OneFile https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA677572638&sid=googleScholar&v=2.1&i t=r&linkaccess=abs&issn=09762876&p=AONE&sw=w&userGroupName=anon%7E e5036bcb (accessed 2022 -02 -27).

(73) Bridgwater, T., Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2006**, *86* (12), 1755-1768.

(74) Demirbaş, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion
Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion and Management* 2001, 42
(11), 1357–1378. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0.

(75) Hamad, T. A.; Agll, A. A.; Hamad, Y. M.; Sheffield, J. W. Solid Waste as Renewable Source of Energy: Current and Future Possibility in Libya. *Case Studies in Thermal Engineering* **2014**, *4*, 144–152. https://doi.org/10.1016/J.CSITE.2014.09.004.

(76) Demirbas, A. Competitive Liquid Biofuels from Biomass. *Applied Energy* **2011**, 88 (1), 17–28. https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2010.07.016.

(77) Singh, D.; Chavan, D.; Pandey, A. K.; Periyaswami, L.; Kumar, S. Determination of Landfill Gas Generation Potential from Lignocellulose Biomass Contents of Municipal Solid Waste. *Science of The Total Environment* **2021**, 785, 147243. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147243.

(78) Di Donato, P.; Poli, A.; Taurisano, V.; Nicolaus, B., Polysaccharides from Bioagro-Waste for New Biomolecules. In *Polysaccharides*, **2015**; pp 603-637.

(79) Akhtar, A.; Krepl, V.; Ivanova, T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy & Fuels* **2018**, *32* (7), 7294–7318. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B01678.

(80) The Impacts of the Demand for Woody Biomass for Power and Heat on Climate and Forests | Chatham House – International Affairs Think Tank https://www.chathamhouse.org/2017/02/impacts-demand-woody-biomass-power-andheat-climate-and-forests (accessed 2022 -02 -27).

(81) Pyrolysis. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **2014**. https://doi.org/10.1351/GOLDBOOK.P04961.

(82) Kramer, C. A.; Wichman, I. S.; Loloee, R.; Ghosh, R. N. Time Resolved Measurements of Pyrolysis Products from Thermoplastic Poly-Methyl-Methacrylate (PMMA). *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, *Proceedings* **2010**, *3*, 99–105. https://doi.org/10.1115/IMECE2009-11256.

(83) ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΥΣΗΣ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ - PDF Free Download
 https://docplayer.gr/30830870-Theria-kaysis-systimata-kaysis.html (accessed 2022 -02 -27).

(84) Jiang, W., Pan, J., Wang, J., Cai, J., Gang, X., Liu, X., Sun, Y.: A coin like porous carbon derived from Al-MOF with enhanced hierarchical structure for fast charging and super long cycle energy storage. Carbon 154, 428–438 (**2019**). https://doi. org/10.1016/j.carbon.2019.08.035

(85) Gu, N., Liu, J., Ye, J., Chang, N., Li, Y.-Y.: Bioenergy, ammonia and humic substances recovery from municipal solid waste leachate: A review and process integration. Biores. Technol. 293, 122159 (**2019**). https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122159

(86) Cheng, Z., Zhu, S., Chen, X., Wang, L., Lou, Z., Feng, L.: Variations and environmental impacts of odor emissions along the waste stream. J. Hazard. Mater.
(2019). https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2019.120912

(87) Lonati, G., Cambiaghi, A., Cernuschi, S.: The actual impact of waste-toenergy plant emissions on air quality: a case study from northern Italy. Detritus 6, 77– 84 (2019). https://doi.org/10.31025 /2611-4135/2019.13817

(88) Baskar, C., Baskar, S., Dhillon, R.S.: Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science. Springer Science & Business Media, New York (**2012**)

(89) Fratzl, P., Weinkamer, R.: Nature's hierarchical materials. Prog. Mater Sci. 52(8), 1263–1334 (2007). https://doi.org/10.1016/j. pmatsci.2007.06.001

(90) Thanh-Dinh, N., Shopsowitz, K.E., MacLachlan, M.J.: Mesoporous nitrogendoped carbon from nanocrystalline chitin assemblies. J. Mater. Chem. A 2(16), 5915– 5921 (**2014**). https://doi.org/10.1039/c3ta15255c

(91) Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J.: An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. Fuel 94(1), 1–33 (**2012**). https://doi. org/10.1016/j.fuel.2011.09.030

(92) Antal, M.J., Gronli, M.: The art, science, and technology of charcoal production. Ind. Eng. Chem. Res. 42(8), 1619–1640 (**2003**). https://doi.org/10.1021/ie0207919

(93) Keown, D.M., Hayashi, J.-I., Li, C.-Z.: Efects of volatile-char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass. Fuel 87(7), 1187–1194 (**2008**). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.056

(94) Nowakowski, D.J., Jones, J.M., Brydson, R.M.D., Ross, A.B.: Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. Fuel 86(15), 2389–2402 (**2007**). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.01.026

(95) Gonzalez, J.F., Roman, S., Gonzalez-Garcia, C.M., Valente Nabais, J.M., Luis Ortiz, A.: Porosity development in activated carbons prepared from walnut shells by carbon dioxide or steam activation. Ind. Eng. Chem. Res. 48(16), 7474–7481 (**2009**). https://doi.org/10.1021/ie801848x

(96) Wang, J., Kaskel, S.: KOH activation of carbon-based materials for energy storage. J. Mater. Chem. 22(45), 23710–23725 (**2012**). https://doi.org/10.1039/C2JM34066F

(97) Chang, B., Guo, Y., Li, Y., Yin, H., Zhang, S., Yang, B., Dong, X.:
Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance. J. Mater. Chem. A 3(18), 9565–9577 (2015). https://doi.org/10.1039/C5TA00867K

(98) Gong, Y., Li, D., Luo, C., Fu, Q., Pan, C.: Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors. Green Chem. 19(17), 4132–4140 (**2017**). https://doi.org/10.1039/C7GC01681F

(99) Huang, D.C., Liu, Q.L., Zhang, W., Ding, J., Gu, J.J., Zhu, S.M., Guo, Q.X., Zhang, D.: Preparation of high-surface-area activated carbon from Zizania latifolia leaves by one-step activation with K2CO3/rarefed air. J. Mater. Sci. 46(15), 5064–5070 (**2011**). https://doi.org/10.1007/s10853-011-5429-4

(100) Xiang, X., Liu, E., Li, L., Yang, Y., Shen, H., Huang, Z., Tian, Y.: Activated carbon prepared from polyaniline base by K 2CO 3 activation for application in supercapacitor electrodes. J. Solid State Electrochem. 15(3), 579–585 (**2011**). https://doi. org/10.1007/s10008-010-1130-9

(101) Yakaboylu, G.A., Yumak, T., Jiang, C., Zondlo, J.W., Wang, J., Sabolsky, E.M.: Preparation of highly porous carbon through slow oxidative torrefaction, pyrolysis, and chemical activation of lignocellulosic biomass for high-performance supercapacitors. Energy Fuels 33(9), 9309–9329 (**2019**). https://doi.org/10.1021/ acs.energyfuels.9b01260

(102) Quantitative Evaluation of Carbohydrate Levels in Fruits by UV-Visible Spectrophotometer-Indian Journals https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:ajpt&volume=2&issue=3&articl e=004 (accessed 2022 -02 -27).

(103) Lovegrove, A.; Edwards, C. H.; de Noni, I.; Patel, H.; El, S. N.; Grassby, T.; Zielke, C.; Ulmius, M.; Nilsson, L.; Butterworth, P. J.; Ellis, P. R.; Shewry, P. R. Role of Polysaccharides in Food, Digestion, and Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2017**, *57* (2), 237–253. https://doi.org/10.1080/10408398.2014.939263.

(104) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials* **2006**, *18* (16), 2073–2094. https://doi.org/10.1002/ADMA.200501576.

(105) Σδούκος, Α.Θ., Πομώνης, Φ.Ι., Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας. **2008**, Ιωάννινα.

(106) Hubbard, A.T., Encyclopedia of Surface and Colloid Science. **2002**: Taylor & Francis.

(107) Balbuena, P. B.; Gubbins, K. E. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. Langmuir **1993**, 9, 1801–1814.

(108) Pan, H.; Ritter, J. A.; Balbuena, P. B. Isosteric heats of adsorption on carbon predicted by density functional theory. Ind. Eng. Chem. Res. **1998**, 37, 1159–1166.

(109) Pan, H.; Ritter, J. A.; Balbuena, P. B. Binary isosteric heats of adorption in carbon predicted from density functional theory. Langmuir **1999**, 15, 4570–4578

(110) Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials. Langmuir **2006**, 22 (26), 11171–11179.

(111) Neimark, A. V.; Lin, Y. Z.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. Carbon **2009**, 47 (7), 1617–1628.

(112) Lastoskie, C.; Gubbins, K. E.; Quirke, N. Pore-size distribution analysis of microporous carbons - a density functional theory approach. J. Phys. Chem. **1993**, 97 (18), 4786–4796.

(113) Ravikovitch, P. I.; O'Domhnaill, S. C.; Neimark, A. V.; Schuth, F.; Unger, K. K. Capillary hysteresis in nanopores: theoretical and experimental studies of nitrogen adsorption on MCM-41. Langmuir **1995**, 11 (12), 4765–4772.

(114) Maddox, M. W.; Olivier, J. P.; Gubbins, K. E. Characterization of MCM-41 using molecular simulation: heterogeneity effects. Langmuir **1997**, 13 (6), 1737–1745.

(115) Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N2, Ar, and CO2 Adsorption Isotherms. Langmuir **2000**, 16 (5), 2311–2320.

(116) Bubert, H., J.C. Rivière, and W.S.M. Werner, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in Surface and Thin Film Analysis. **2011**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 7-41.

(117) Watts, J.F. and J. Wolstenholme, in An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. **2005**, John Wiley & Sons, Ltd.

(118) Mendoza, S.M., Exploiting molecular machines on surfaces. **2007**, University of Groningen.

(119) Chiguma, J.; Johnson, E.; Shah, P.; Gornopolskaya, N.; Jones Jr., W. E. Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Epoxy-Based Nanocomposites by the Laser Flash and Differential Scanning Calorimetry Techniques. *Open Journal of Composite Materials* **2013**, *03* (03), 51–62. https://doi.org/10.4236/OJCM.2013.33007.

(120) Estevez, L., Dua, R., Bhandari, N., Ramanujapuram, A., Wang, P., & Giannelis, E. P. (2013). A facile approach for the synthesis of monolithic hierarchical porous carbons–high performance materials for amine based CO 2 capture and supercapacitor electrode. *Energy & Environmental Science*, *6*(6), 1785-1790.

Περίληψη

«Ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες: μια εκτενής έρευνα από μίκρο- σε μάκρο- διαστάσεις»

Μιχαλοπούλου Ασημίνα

Ερευνητική Εργασία

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις ιεραργημένων πορωδών ανθράκων με τη χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας (Ludox SM30, Ludox HS30 και Ludox AS40), καθώς και με την εφαρμογή τόσο διαφορετικών αναλογιών, όσο και διαφορετικών συνδυασμών των παραπάνω εκμαγείων. Ταυτόχρονα για πρώτη φορά αναπτύχθηκε πρωτόκολλο σύνθεσης ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με τη χρήση οργανοπυριτικών κύβων, ως εκμαγεία. Τέλος, διερευνήθηκε η απόδοση των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων μετά το στάδιο της ενεργοποίησης. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τις προσροφητικές τους ιδιότητες και το μέγεθος των πόρων. Οι ιδιότητες των συντεθειμένων υλικών μελετήθηκαν κυρίως μέσω της ποροσιμετρίας N2, αλλά παρόλα αυτά ορισμένα από τα υλικά χαρακτηριστήκαν επιπλέον μέσω της φασματοσκοπίας ακτίνων-X (XPS) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG%).

Abstract

«Hierarchical Porous Carbons: an extensive research from micro to macro dimensions»

Michalopoulou Asimina

M.Sc. Thesis

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Greece

In the present research work, various types of hierarchical porous carbons were synthesized using different templates of colloidal silica (Ludox SM30, Ludox HS30, and Ludox AS40) as well as changing parameters like different ratios of the soft (sucrose) and the hard (colloidal silica) template and different combinations of the above molds. Simultaneously, an unprecedented protocol was developed for the synthesis of hierarchical porous carbons using organosilicate cubes as molecular templates. Finally, the performance of the ordered porous carbons after the activation stage was investigated. These materials were characterized mainly in terms of their adsorptive properties and pore size via N₂ Porosimetry (BET). However, for some of the synthesized porous carbon materials extra characterization techniques took place, such as X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TG%).