

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

(MSc)

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΓΙΑ ΡΟΦΗΣΗ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

ΧΑΣΚΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ

Χημικός Μηχανικός

Επίβλεψη:

Καθηγητής, Γουρνής Δημήτριος Καθηγητής, Σαλμάς Κωνσταντίνος

I Ω ANNINA, 2024

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 Προγράμματος Σπουδών στην «Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (...).

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

 Δημήτριος Γουρνής (Επιβλέπων), Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Κωνσταντίνος Σαλμάς (Επιβλέπων), Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Μιχαήλ Καρακασίδης, 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)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στη σύγχρονη εποχή, οι προκλήσεις που αντιμετωπίζουμε σχετίζονται με την ενέργεια, το περιβάλλον και τη βιωσιμότητα, αναδεικνύονται ως κρίσιμες για το μέλλον μας. Η ανάγκη για ανάπτυξη νέων υλικών που θα συμβάλουν στην επίλυση αυτών των προβλημάτων κατατάσσεται ως προτεραιότητα για την επιστημονική κοινότητα. Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται ακριβώς σε αυτόν τον στόχο, ερευνώντας την ανάπτυξη νέων ιεραρχημένων πορώδων ανθράκων για τη προσρόφηση υδροθείου.

Τα πορώδη υλικά, και ειδικότερα οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες, έχουν αναδειχθεί ως υποψήφιοι φορείς για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης υδροθείου. Ωστόσο, η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους και η κατανόηση της επίδρασης του πορώδους και των προσμίξεων οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης απαιτούν πειραματική έρευνα και προσεκτική ανάλυση.

Στη διάρκεια αυτής της εργασίας, θα εξετάσουμε τη διαδικασία σύνθεσης ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων, εστιάζοντας στη χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας και στην πρόσμιξη οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Επιπλέον, θα διερευνήσουμε τα χαρακτηριστικά των υλικών μας και τις μεθόδους χαρακτηρισμού, χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η περίθλαση ακτινών Χ, η θερμική ανάλυση και οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας.

Μέσα από αυτή την προσπάθεια, στοχεύουμε στην επίλυση των προκλήσεων που σχετίζονται με την ενέργεια και το περιβάλλον, παρακινώντας την εφαρμογή βελτιωμένων υλικών σε τομείς όπως η ενεργειακή αποθήκευση και άλλες κρίσιμες εφαρμογές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αναλύει την ανάπτυξη ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων για την προσρόφηση υδροθείου, αποτελώντας ένα σημαντικό βήμα προς την αντιμετώπιση προκλήσεων που σχετίζονται με την ενέργεια, το περιβάλλον και τη βιωσιμότητα. Εξετάζεται η διαδικασία σύνθεσης, με έμφαση στη χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας και την πρόσμιξη οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Η εργασία περιλαμβάνει εκτενή ανάλυση των χαρακτηριστικών των υλικών με χρήση των τεχνικών περίθλασης ακτινών X (XRD), θερμικής ανάλυσης (DTA/TGA) και μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (BET). Μέσα από αυτή την προσπάθεια, η εργασία επιδιώκει να προσφέρει λύσεις για τις προκλήσεις της εποχής μας, προωθώντας την εφαρμογή βελτιωμένων υλικών σε τομείς όπως η ενεργειακή αποθήκευση και άλλες σημαντικές εφαρμογές.

<u>Λέξεις – κλειδιά:</u> Ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες - Προσρόφηση υδροθείου - Κολλοειδή πρότυπα σίλικας - Οζείδια μετάλλων μετάπτωσης - Συνθετική διαδικασία

ABSTRACT

This master thesis delves into the development of hierarchical porous carbons for hydrogen sulfide adsorption, marking a significant stride in addressing challenges related to energy, the environment, and sustainability. The synthesis process is examined, with a focus on utilizing different colloidal silica templates and incorporating transition metal oxides. The work includes an extensive analysis of material characteristics using techniques such as X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DTA/TGA), and specific surface area measurements (BET). Through this endeavor, the thesis aims to provide solutions to contemporary challenges, promoting the application of improved materials in areas such as energy storage and other crucial applications.

<u>Keywords:</u> Hierarchical porous carbons - Hydrogen sulfide adsorption - Colloidal silica templates - Transition metal oxides - Synthesis process

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2i	ii
ПЕРІЛНΨН	[i	v
ABSTRACT		v
КАТАЛОГО	Σ ΣΧΗΜΑΤΩΝ i	x
КАТАЛОГО	Σ ΠΙΝΑΚΩΝ	ci
1. ΕΙΣΑΓΩ	2ГН	1
1.1 BA	ΣΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΘΕΜΑ	1
1.2 ΣΚ	ΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	2
1.3 ΔΟ	ΜΗ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	3
2. ΠΟΡΩΔ	АН ҮЛІКА	4
2.1 NA	ΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	6
2.2 AN	ΘΡΑΚΑΣ	6
2.2.1	Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα	7
2.3 AIC	ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	8
2.3.1	Κολλοειδής Σίλικα	9
2.4 ΣΙ/	ΔΣΕΣΚΙΟΞΑΝΕΣ1	0
2.4.1	Δομές Οργανοπυριτικών Κύβων1	1
2.4.2	Κυβικές Οκταμερικές Σιλσεσκιοξάνες1	2
2.4.3	Εφαρμογές Σιλσεσκιοξανών1	4
3. IEPAPX	ΚΗΜΕΝΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΆΝΘΡΑΚΕΣ 1	5
3.1 ПО	ΡΩΔΕΙΣ ΔΟΜΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ1	5
3.2 IEI	ΡΑΡΧΗΜΕΝΟΣ ΠΟΡΩΔΗΣ ΆΝΘΡΑΚΑΣ (ΗΡC)1	6
3.3 MH	ΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ1	7
3.3.1	Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου (Hard Template Method)1	7
3.3.2	Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου (Soft Template Method)1	9
3.3.3	Μέθοδος Εκμαγείου Πάγου (Ice Template Method)1	9
3.4 ЕФ	ΑΡΜΟΓΕΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ2	1
3.4.1	Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Υπερπυκνωτές2	1
3.4.2	Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Μπαταρίες Λιθίου-Θείου2	2

	3.4.3 Άνθρα	Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακές και Δέσμευση Διοξειδίου του κα 23	
	3.4.4 Μείωο	Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Καταλύτες σε Αντιδράσε 5ης Οξυγόνου	ις 24
	3.4.5	Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Χωρικός Απιονισμός	24
	3.5 Y	APO@EIO H2S	25
	3.6 П	ΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	27
	3.7 0	ΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	28
	3.7.1	Χαλκός Cu	29
	3.7.2	Ψευδάργυρος Zn	30
4.	ПОРС	2ΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΗ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ	31
	4.1 B	IOMAZA	31
	4.1.1	Κατηγορίες Βιομάζας	32
	4.1.2	Μετατροπή Σε Βιομάζα	35
	4.1.3	Ιδιότητες Βιομάζας	36
	4.1.4	Χρήση Βιομάζας Στη Παρασκευή Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθ 37	ράκων
	4.2 N	ΙΕΘΟΔΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ - ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΟ)YΣ 38
	4.2.1	Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ενεργοποίηση Μικροπορώδο	υς39
5.	ΒΑΣΠ	ΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	41
	5.1.1	Θερμική Ανάλυση (DTA/TGA)	41
	5.1.2	Περίθλαση Ακτίνων – Χ (XRD)	43
	5.1.3	Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία N2 (BET)	46
6.	ПРАК	ΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	49
	6.1 Σ	ΥΝΘΕΣΗ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ	50
	6.1.1	Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (1:1)	50
	6.1.2	Ενσωμάτωση οξειδίων Ζη και Cu μέσω εμποτισμού τήξης	53
	6.2 П	ΈΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)	55
	6.3 N	ΙΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (ΒΕΤ)	58
	6.3.1	Αποτελέσματα ανάλυσης ΒΕΤ	59
	6.4 O	ΡΕΡΜΙΚΉ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA/TGA)	66

vii

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διατομή ενός πορώδους στερεού υλικού (Πηγή: Dutta et al., 2014)	4
Σχήμα 2: Αναπαράσταση μίκρο, μέσο και μάκρο πόρων μέσα σε ένα σωματίδιο (Πηγή:	
Dutta et al., 2014).	5
Σχήμα 3: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα (Πηγή: Li et al., 2012)	7
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του SiO2 (Πηγή: Ströbel et al., 2006)	8
Σχήμα 5: Απεικόνιση των δομικών μορφών των σιλσεσκιοξάνων (Πηγή: Kumar et al.,	
2019)	12
Σχήμα 6: Απεικόνιση της δομής των κυβικών οκταμερικών σιλσεσκιοξάνων (Πηγή: Κυι	mar
et al., 2017)	13
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης των MCM-41 (Πηγή: Wu et al., 2006)	15
Σχήμα 8: Δομή και ιδιότητες HPC (Πηγή: Kumar et al., 2001)	17
Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου (Πηγή: Xin & Song,	
2015)	18
Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μαλακού εκμαγείου (Πηγή: Kamat, 2012	2).
	19
Σχήμα 11: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της μεθόδου ice templating (Πηγή: Estev	vez
et al., 2013)	20
Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση μορίου υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010)	25
Σχήμα 13:Διάγραμμα φάσης του υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010)	26
Σχήμα 14: Φυσική προσρόφηση (a) και χημική προσρόφηση (b)(Πηγή: Limousin et al.,	
2007)	27
Σχήμα 15: Τύποι ισόθερμων καμπυλών (Πηγή: Limousin et al., 2007)	28
Σχήμα 16: Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου	43
Σχήμα 17:Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων της μεθόδου freeze drying	για
τη σύνθεση ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) . Τα τέσσερα βήματα ακολουθοι	ύν
τη φορά των δεικτών του ρολογιού αρχίζοντας από κάτω αριστερά	50
Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου freeze drying	51
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας για την σύνθεση των	
HPCs	53
Σχήμα 20. Διάγραμμα XRD HS30	57
Σχήμα 21. Διάγραμμα XRD SM30	57
Σχήμα 22: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 (DCM1 -003)	59
Σχήμα 23: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 (DCM1 -005)	60
Σχήμα 24: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Cu (DCM1 -023)	61
Σχήμα 25: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 – Cu (DCM1 -027)	63
Σχήμα 26: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Zn (DCM1 -021)	64
Σχήμα 27: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 – Zn (DCM1- 025)	65
Σχήμα 28: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 (DMC1-003)	68
Σχήμα 29: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 (DMC1-003)	68
Σχήμα 30: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Zn (DMC1-021)	69
Σχήμα 31: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Zn (DMC1-021)	70
Σχήμα 32: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Cu (DMC1-023)	71
Σχήμα33: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Cu (DMC1-023)	71
Σχήμα 34: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Zn (DMC1-025)	72

Σχήμα 35: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Zn (DMC1-025)	73
Σχήμα 36: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 - Cu (DMC1-027)	74
Σχήμα 37: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 - Cu (DMC1-027).	74
Σχήμα 38. Καμπύλη διέλευσης SM30 - Cu (DMC1 - 027)	78
Σχήμα 39. Διάγραμμα ολοκλήρωσης SM30 - Cu (DMC1 - 027)	78
Σχήμα 40. Καμπύλη διέλευσης SM30 - Zn (DMC1 – 025)	79
Σχήμα 41. Διάγραμμα ολοκλήρωσης SM30 - Zn (DMC1 – 025)	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Φυσικές και Χημικές ιδιότητες υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010)	26
Πίνακας 2: Χημικά αντιδραστήρια	49
Πίνακας 3: Διαλύτες	49
Πίνακας 4: Οξέα	50
Πίνακας 5: Αέρια	50
Πίνακας 6:Δείγματα ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων 1:1	54
Πίνακας 7. Μεγέθη σωματιδίων πορωδών υλικών	58
Πίνακας 8: Παράμετροι μετρήσεων προσρόφησης - εκρόφησης	65

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΒΑΣΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΘΕΜΑ

Στην εποχή μας, οι προκλήσεις που σχετίζονται με την ενέργεια, το περιβάλλον και την βιωσιμότητα έχουν καθιερωθεί ως κρίσιμες. Η ανάπτυξη νέων υλικών που μπορούν να συμβάλουν στην επίλυση των σύγχρονων προβλημάτων αποτελεί προτεραιότητα για την επιστημονική κοινότητα. Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αναζητά ακριβώς αυτόν τον σκοπό, εστιάζοντας στην ανάπτυξη νέων ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων για την προσρόφηση υδρόθειου (Cuong et al., 2021).

Τα πορώδη υλικά και, ιδιαίτερα, οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες (HPC), έχουν αναδειχθεί ως υποψήφιοι υλικοί φορείς για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης και της προσρόφησης υδρόθειου. Ωστόσο, η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους και η κατανόηση της επίδρασης του πορώδους και της προσμίξεως οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης απαιτούν πειραματική έρευνα και προσεκτική ανάλυση.

Τις πρόσφατες δεκαετίες, υπήρξε αυξημένο ενδιαφέρον στον τομέα της ανάπτυξης νέων ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων με σκοπό την προσρόφηση του υδροθείου (H₂S) και τη μελέτη του τρόπου με τον οποίο αυτά τα πορώδη υλικά και η παρουσία οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης επηρεάζουν την απόδοσή τους (Cuong et al., 2021).

Ο άνθρακας, γνωστός από αρχαιοτάτων χρόνων, είναι ένα χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6 στον πίνακα των στοιχείων. Η χημική δομή του παρέχει μοναδικές ιδιότητες και εφαρμογές. Ο άνθρακας αποτελεί το βασικό συστατικό των οργανικών ενώσεων, και η ικανότητά του να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα, συμπεριλαμβανομένων άλλων ατόμων άνθρακα, καθώς και η δυνατότητά του να σχηματίζει πολλαπλούς ομοιοπολικούς δεσμούς, τον καθιστούν ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στον χώρο της χημείας.

Τα πορώδη υλικά, ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους, κατηγοριοποιούνται σε τρεις κατηγορίες: μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη, σύμφωνα με την ταξινόμηση της IUPAC.

Ένα από αυτά τα πορώδη υλικά είναι οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες (HPC). Τα υλικά αυτά που αποτελούνται από πόρους διαφορετικών διαμέτρων, παρουσιάζουν επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της ικανότητας να αυξάνουν την απόδοση σε διάφορες εφαρμογές.

Οι πορώδεις άνθρακες κεντρίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον, εξαιτίας της δυνατότητάς τους να αλληλεπιδρούν με άλλες ουσίες, όχι μόνο στην επιφάνειά τους, αλλά και στον κύριο όγκο του υλικού. Η δημιουργία νέων πορωδών υλικών είναι ενδιαφέρουσα τόσο από πρακτική όσο και από θεωρητική σκοπιά, με το μέγεθος και την τοπολογία των πόρων να διαφέρει ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης.

Επιπλέον, η ενσωμάτωση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης σε πορώδεις άνθρακες αποτελεί σημαντική πτυχή της έρευνας. Τα οξείδια αυτά μπορούν να λειτουργήσουν ως ενεργά κέντρα για την προσρόφηση του H₂S, βελτιώνοντας τη συνολική ικανότητα προσρόφησης και την εκλεκτικότητα του πορώδους άνθρακα. Η διαδικασία της προσρόφησης αναφέρεται στην αποτελεσματική προσαρμογή μορίων ή σωματιδίων στην επιφάνεια ενός υλικού και αποτελεί σημαντικό παράγοντα για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας νερού, της απομόνωσης αερίων, της αποσύνθεσης χημικών ενώσεων και πολλών άλλων. Το H₂S είναι ένα εξαιρετικά τοξικό αέριο με πολλές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον, και η ανάπτυξη υλικών που μπορούν να ροφήσουν αυτό το αέριο είναι κρίσιμη (Nandagudi et al., 2022).

1.2 ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, θα εξεταστεί η διαδικασία σύνθεσης ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPC), με την χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας καθώς και την πρόσμιξη οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Επιπλέον, θα εξεταστούν τα χαρακτηριστικά των παραγώμενων υλικών με μεθόδους χαρακτηρισμού, όπως η περίθλαση ακτινών X (XRD), η θερμική ανάλυση (DTA/TGA) και οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας με ποροσιμετρία N₂ (BET).

Το εγχείρημα αυτό επιδιώκει να συνεισφέρει στην επίλυση προκλήσεων που συνδέονται με την ενέργεια και το περιβάλλον, ανοίγοντας τον δρόμο για τη χρήση βελτιωμένων υλικών στην ενεργειακή αποθήκευση και άλλες σημαντικές εφαρμογές.

1.3 ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα εργασία διαμορφώνεται ως εξής:

- Στην ενότητα της εισαγωγής, προσφέρεται μια βασική εισαγωγή στο θέμα, διευκρινίζοντας τον σκοπό και τη σημασία της έρευνας, ενώ παρουσιάζεται η γενική δομή της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.
- Στο δεύτερο κεφάλαιο, εξετάζονται τα πορώδη υλικά, όπως τα νανοπορώδη υλικά, ο άνθρακας με τις αλλοτροπικές του μορφές, και το διοξείδιο του πυριτίου. Κάθε υλικό αναλύεται λεπτομερώς, ενισχύοντας την κατανόηση του αναγνώστη.
- Στο τρίτο κεφάλαιο, εξετάζονται οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες, παρουσιάζοντας τις πορώδεις δομές του άνθρακα και τις μεθόδους σύνθεσής τους. Επισημαίνονται εφαρμογές όπως στους υπερπυκνωτές, τις μπαταρίες λιθίου-θείου, τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, τις καταλυτικές αντιδράσεις μείωσης οξυγόνου και το χωρικό απιονισμό. Στη συνέχεια, εξετάζεται η προσρόφηση με έμφαση στην χρήση των οξείδιων μετάλλων, όπως ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn).
- Στο τέταρτο κεφάλαιο, εξετάζονται τα πορώδη υλικά άνθρακα μη οργανωμένης δομής, όπως η βιομάζα. Κατηγοριοποιείται η βιομάζα, παρουσιάζονται οι τρόποι μετατροπής της σε πορώδοι υλικά, και αναλύονται οι ιδιότητές της.
- Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι μέθοδοι πυρόλυσης-ενεργοποίησης και οι βασικές αρχές τεχνικών χαρακτηρισμού όπως η θερμική ανάλυση (DTA/TGA), η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), και η μέτρηση ειδικής επιφάνειας με ποροσιμετρία N₂ (BET).
- Το έκτο κεφάλαιο αποτελεί το πρακτικό μέρος της εργασίας παρουσιάζονται ενδελεχώς τα αποτελέσματα της έρευνας.
- Τέλος, στο κεφάλαιο επτά παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της εργασίας.

2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών, έχοντας σημαντικό αντίκτυπο τόσο στον φυσικό όσο και στο βιομηχανικό τομέα. Το ξεχωριστό χαρακτηριστικό τους είναι η παρουσία πόρων με ελεγχόμενες διαστάσεις σε ατομικό, μοριακό και νανοεπίπεδο, χαρακτηριστικό που τους επιτρέπουν να αλληλοεπιδρούν με μόρια και συστάδες. Η μη συμπαγής δομή τους οδηγεί στην ύπαρξη κενών, ή πόρων, οι οποίοι μπορεί να πληρωθούν από υγρά ή αέρια, μείγματα υγρών και μικροσκοπικά ξένα σωματίδια (Dutta et al., 2014).



Σχήμα 1: Διατομή ενός πορώδους στερεού υλικού (Πηγή: Dutta et al., 2014).

Οι πόροι σε αυτά τα υλικά ταξινομούνται ανάλογα με την προσβασιμότητα των ρευστών σε αυτούς και μπορεί να είναι:

- 1. Κλειστοί πόροι. (a)
- 2. Ανοιχτοί πόροι από ένα άκρο. (b,c,d,e,f)
- 3. Τυφλοί πόροι. (b,f)
- 4. Ανοιχτοί πόροι από τα δύο άκρα. (c,d,e)

Επιπλέον, μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το σχήμα τους, όπως κυλινδρικοί ανοιχτοί, τυφλοί κυλινδρικοί, με σχήμα μελανοδοχείου, με σχήμα χωνιού και ακανόνιστη/τραχιά επιφάνεια. Αυτά τα υλικά έχουν κρίσιμη σημασία σε πολλούς βιομηχανικούς, ιατρικούς και φυσικούς τομείς. Για παράδειγμα, οι πόροι στους καταλύτες αυξάνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια για χημικές αντιδράσεις, αυξάνοντας έτσι την καταλυτική ικανότητα. Ακόμα, οι πόροι σε μια μεμβράνη διήθησης καθορίζουν το μέγεθος των σωματιδίων που μπορούν να διαπεράσουν φυσικά και εκείνων που θα αφαιρεθούν από μια εισροή κ.α. (Dutta et al., 2014).

Τα πορώδη υλικά χωρίζονται συνήθως σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους κατά IUPAC:

- 1. Μικροπορώδη (με πόρους <2nm).
- 2. Μεσοπορώδη (με πόρους 2-50 nm).
- 3. Μακροπορώδη (με πόρους >50 nm).



Σχήμα 2: Αναπαράσταση μίκρο, μέσο και μάκρο πόρων μέσα σε ένα σωματίδιο (Πηγή: Dutta et al., 2014).

Η κατανόηση του μεγέθους των πόρων αυτών των υλικών, είναι ζωτική για την κατάλληλη επιλογή τους για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως η διήθηση, η απομόνωση σωματιδίων, η επιλεκτική προσρόφηση, η κατάλυση κ.α.

Πορώδη χαρακτηριστικά εμφανίζονται σε μια ποικιλία υλικών, συμπεριλαμβανομένων ιζηματογενών πετρωμάτων όπως οι ασβεστόλιθοι, δολομίτες και ψαμμίτες, τα οποία αποτελούν σημαντικές κατηγορίες ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Επιπλέον, τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία καθαρισμού ρευστών βασίζονται στην πορώδη δομή τους. Αρκετά βιομηχανικά προϊόντα, όπως το τσιμέντο, το σκυρόδεμα, το ξύλο, τα κεραμικά, τα υφάσματα και το χαρτί, αποτελούν επίσης πορώδη υλικά. Τέλος, οι καταλύτες αποτελούν άλλο ένα παράδειγμα πορωδών υλικών που είναι κρίσιμοι για χημικές αντιδράσεις (Dutta et al., 2014).

2.1 ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Τα νανοπορώδη υλικά είναι υλικά που έχουν δομή και χαρακτηριστικά σε νανοκλίμακα, δηλαδή σε κλίμακα πολύ μικρότερη από το μικρότερο κυτταρικό ή ατομικό επίπεδο. Αυτά τα υλικά αποτελούνται από νανοκατασκευές, που είναι δομικές οντότητες σε μέγεθος νανομέτρων (ένα νανόμετρο είναι 10⁻⁹ μέτρα) (Sun et al., 2019).

Τα νανοπορώδη υλικά έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς, όπως η υλικοτεχνολογία, η ηλεκτρονική, η ιατρική, η ενέργεια, η περιβαλλοντική επιστήμη και πολλοί άλλοι. Οι ιδιότητές τους συχνά είναι διαφορετικές από αυτές των συμβατικών υλικών λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους των δομικών τους μονάδων.

Οι νανοπορώδεις άνθρακες που αναφέρθηκαν παραπάνω αποτελούν ένα παράδειγμα νανοπορώδων υλικών. Οι δομικές τους οντότητες είναι σε μέγεθος νανομέτρων, και αυτό τους δίνει εξαιρετικές ιδιότητες για εφαρμογές όπως η προσρόφηση αερίων, η κατανομή κατανομών χημικών ενώσεων, και άλλες (Sun et al., 2019).

2.2 ΆΝΘΡΑΚΑΣ

Ο άνθρακας (C) ανήκει στην τέταρτη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα Στοιχείων και διαθέτει ατομικό αριθμό 6. Είναι ένα από τα πλέον κοινά και χρησιμοποιούμενα στοιχεία στη φύση και στη χημεία. Εξαιτίας των χημικών του ιδιοτήτων, ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει πληθώρα οργανικών ενώσεων, καθιστώντας τον ένα βασικό πυλώνα της χημείας. Ένα ενδιαφέρον γνώρισμα του άνθρακα είναι η ύπαρξη διαφόρων χημικά σταθερών αλλοτροπικών μορφών, οι οποίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για να αντιδράσουν με οξυγόνο ή άλλα στοιχεία και ενώσεις (Li et al., 2012).

2.2.1 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

Ο άνθρακας εκδηλώνει πολλαπλές αλλοτροπικές μορφές, και αυτό το χαρακτηριστικό δεν είναι μοναδικό γι' αυτόν, αλλά επικρατεί και σε άλλα στοιχεία της τέταρτης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα. Για παράδειγμα, άλλα στοιχεία που ανήκουν στην τέταρτη ομάδα, όπως το πυρίτιο και το γερμάνιο, εμφανίζουν αυτήν την ιδιότητα (Li et al., 2012).

Ο άνθρακας μπορεί να λάβει πολλές διάφορες αλλοτροπικές μορφές. Για παράδειγμα:

- Το διαμάντι είναι το σκληρότερο υλικό στη φύση και εμφανίζει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, παρά το γεγονός ότι αποτελεί ηλεκτρικό μονωτή.
- Ο γραφίτης, που αποτελείται από συνδεδεμένα άτομα άνθρακα που δημιουργούν εξαγωνικά επίπεδα δίκτυα, είναι διαφανής, χημικά αδρανής και αγωγός ηλεκτρισμού.
- Τα φουλερένια είναι κλειστές σφαιρικές δομές που αποτελούνται από έναν συνδυασμό πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων και έχουν τη μορφή μπάλας ποδοσφαίρου.
- Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μακρομόρια από εξάγωνο άνθρακα και μπορούν να είναι μεταλλικές ή ημιαγωγές.
- Άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα περιλαμβάνουν το γραφένιο, τις ίνες άνθρακα, τα νανοδιαμάντια και τον άμορφο άνθρακα.



Σχήμα 3: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα (Πηγή: Li et al., 2012).

2.3 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

Το διοξείδιο του πυριτίου (silicon dioxide), με μοριακό τύπο SiO₂ είναι μια ανόργανη ένωση που αποτελεί τον κύριο συνθετικό παράγοντα πολλών ορυκτών στη φύση. Πρόκειται για μία δυαδική ένωση που αποτελείται από ένα άτομο πυριτίου (Si) και δύο άτομα οξυγόνου (O). Το SiO₂ είναι διαδεδομένο στη γη και συναντάται σε πετρώματα που δημιουργούνται σε μαγματικά περιβάλλοντα, σε ιζήματα και σε εδάφη (Ströbel et al., 2006).

Ένα σημαντικό γνώρισμα του SiO₂ είναι η ποικιλία των κρυσταλλικών δομών που εμφανίζει. Οι κρυσταλλικές δομές του SiO₂ περιλαμβάνουν τετράεδρα, τα οποία μοιράζονται γωνίες, και αυτές οι δομές αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο πλαίσιο. Αντίθετα, οι μη κρυσταλλικές μορφές του SiO₂ περιλαμβάνουν ένα τυχαίο δίκτυο τετραεδρικών δομών που μοιράζονται γωνίες.



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του SiO2 (Πηγή: Ströbel et al., 2006).

Η δομή του SiO₂ συμπεριλαμβάνει τροχιακούς δεσμούς sp³ μεταξύ του πυριτίου και των οξυγόνων. Επιπλέον, υπάρχουν δευτερεύουσες συνεισφορές από τους δεσμούς p που αναπτύσσονται από την επικάλυψη των τροχιακών d του πυριτίου με τα τροχιακά p των οξυγόνων.

Ενδιαφέρουσες λεπτομέρειες είναι ότι οι δεσμοί Si-O-Si παρουσιάζουν λυγισμένες γωνίες στην περιοχή από 120 έως 180 μοίρες, με μέση τιμή περίπου 147 μοίρες. Ο δεσμός στο SiO₂ εμφανίζει έναν μικτό χαρακτήρα, περίπου 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός (Ströbel et al., 2006).

2.3.1 Κολλοειδής Σίλικα

Το κολλοειδές υλικό, γνωστό επίσης ως κολλοειδής σίλικα, ανήκει στην κατηγορία των πηκτωμάτων πυριτίας και αποτελείται κυρίως από πυρίτιο. Είναι ένα υλικό που είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση και βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε πολλούς τομείς, όπως η κατασκευή, η γεωλογία, η αντιρρύπανση και πολλές άλλες εφαρμογές (Khabazipour & Anbia, 2019).

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 μην 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.

Τα διαλύματα πυριτίου είναι κοινώς γνωστά ως κολλοειδές πυρίτιο. Αν και τα τελικά σωματίδια που αποτελούν τα πηκτώματα πυριτίας (silica gels), οι ξηρές γέλες (xerogels), τα κρυοπηκτώματα (cryogels), τα αερολύματα (aerogels) και το κατακρημνισμένο και συσσωρευμένο πυρίτιο έχουν χάσει την κινητικότητά τους λόγω συσσωμάτωσης. Βρίσκονται επίσης στο κολλοειδές εύρος μεγέθους σωματιδίων και ως εκ τούτου είναι γνωστά ως κολλοειδής πυριτία.

Τα κολλοειδή υλικά δύναται να περιλαμβάνουν και άλλες ουσίες εκτός από το πυρίτιο (SiO₂) όπως άλατα, άργιλους και άλλα μεταλλικά στοιχεία. Λόγω της κολλώδους τους φύσης, τα κολλοειδή υλικά μπορούν να συμβάλουν στο σχηματισμό διάφορων γεωλογικών σχηματισμάτων, όπως πηγές νερού, στρώματα πετρελαίου και φυσικά αέρια, καθώς και άλλες φυσικές δομές.

Στον τομέα της κατασκευής, το κολλοειδές υλικό χρησιμοποιείται για την κατασκευή σκυροδέματος, όπως τσιμεντοκονία και σκυρόδεμα, καθώς και για την παραγωγή υλικών οικοδομής, όπως τούβλα και κονίαμα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στη γεωλογία για τη συγκράτηση πετρελαίου και φυσικού αερίου. Συνολικά, το κολλοειδές υλικό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη φυσική γεωλογία όσο και στις ανθρώπινες δραστηριότητες και

χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής (Khabazipour & Anbia, 2019).

2.4 ΣΙΛΣΕΣΚΙΟΞΑΝΕΣ

Οι σιλσεσκιοξάνες (silsesquoixanes) ανήκουν σε μια κατηγορία ενώσεων, με βάση το πυρίτο, και μπορούν να αναπαρασταθούν από τον γενικό χημικό τύπο (RSiO_{1.5})n, όπου το R μπορεί να είναι μια οργανική ομάδα ή υδρογόνο (H), αλλά όχι οξυγόνο (O). Το όνομά τους προέρχεται από το λατινικό πρόθεμα "sesqui," που σημαίνει "έναν και μισό," αντιπροσωπεύοντας τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου ανά μοριακή μονάδα (Fang et al., 2013).

Αν και ο χημικός τύπος τους είναι απλός, υπάρχει μεγάλη ποικιλία δομών σιλσεσκιοξανών, που έχουν διάφορες ιδιότητες και εφαρμογές. Επιπλέον, η παρουσία πληθώρας οργανικών υποκαταστατών στον R στο άτομο Si επηρεάζει και διαφοροποιεί περεταίρω τις ιδιότητες αυτών των υλικών.

Στη βιβλιογραφία περιγράφονται τέσσερις κύριες δομές σιλσεσκιοξανών (Fang et al., 2013):

- Δομές κλειστού κλωβού, γνωστές ως πολυεδρικές ολιγομερείς σιλσεσκιοξάνες (POSS).
- Δομές ανοιχτού κλωβού, όπου αφαιρείται τουλάχιστον ένα από τα άτομα Si στις κορυφές.
- Δομές σκάλας, όπου δύο αλυσίδες συνδέονται με δεσμούς Si–O–Si σε τακτά χρονικά διαστήματα.
- 4. Τυχαίες δομές που δεν εμφανίζουν κανονική οργάνωση.

Οι ποικίλες αυτές δομές εξαρτώνται από τη διαφορετική υποκατάσταση του ατόμου Si στην μονάδα της πρόδρομης ένωσης. Αυτές οι δομές μπορούν να δημιουργήσουν αντικείμενα με μονοδιάστατες, δισδιάστατες ή τρισδιάστατες διαστάσεις.

Η νανομετρική κλίμακα των σιλσεσκιοξανών σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητες έχει θέσει αυτήν την κατηγορία ενώσεων στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά στοιχεία σε νανοσύνθετα υλικά. Επιπλέον, η ποικιλία των λειτουργικών ομάδων συνδυάζεται με την τρισδιάστατη δομή τους. Τέλος, η συνδυασμένη χρήση των σιλσεσκιοξανών με παραδοσιακά υλικά δημιουργεί νέες ιδιότητες που πολλές φορές υπερβαίνουν αυτές των κλασικών υλικών (Fang et al., 2013).

2.4.1 Δομές Οργανοπυριτικών Κύβων

Οι διάφορες δομές των σιλσεσκιοξανών προκύπτουν από τη σύνδεση και την οργάνωση των βασικών μονάδων RSiO_{1.5}. Οι κλειστές δομές κλωβού είναι ενώσεις με συμμετρική πυρηνική δομή που αντιπροσωπεύουν τη μονοδιάστατη διάσταση των αντικειμένων, ενώ οι τυχαίες δομές εκτείνονται σε τρεις διαστάσεις χωρίς να ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη δομική τάξη. Αντιθέτως, η δισδιάστατη δομή υποδηλώνει κάποιο βαθμό τάξης και εξαρτάται από τους υποκαταστάτες που συνδέονται με κάθε ατομικό πυριτίου. Σε όλες αυτές τις δομές, υπάρχει ένα κοινό μοτίβο υποκατάστασης σε κάθε ατομικό Si, που περιλαμβάνει τρία οξυγόνα και ένα άτομο άνθρακα ή ένα άτομο υδρογόνου. Μόνο οι ενώσεις με αυτήν τη σύνθεση θεωρούνται σιλσεσκιοξάνες (Kumar et al., 2019).

Συχνά στη βιβλιογραφία, τα σφαιροπυριτικά άλατα συνδυάζονται με τις σιλσεσκιοξάνες, ειδικά στην έρευνα πολυεδρικών σιλσεσκιοξανών. Αυτό συμβαίνει λόγω της ομοιότητας στα δομικά τους μοτίβα, καθώς και της ύπαρξης μιας κοινής κυβικής δομής. Ωστόσο, στην περίπτωση των σφαιροπυριτικών, ο πυρήνας αυτός έχει τη σύνθεση Si₈O₂₀⁸⁻. Στις κορυφές αυτής της κατηγορίας ένωσης, υπάρχουν τέσσερις υποκαταστάτες οξυγόνου για κάθε ατομικό Si. Επομένως, αυτή η ένωση δεν θεωρείται σιλσεσκιοξάνη.

Το δομικό μοτίβο που αναπτύσσεται κατά τη σύνθεση εξαρτάται από τον τύπο των προδρόμων, την στοιχειομετρία των αντιδρώντων στο διάλυμα και τη μέθοδο παρασκευής. Όπως φαίνεται από διάφορα παραδείγματα, μικρές διαφορές μπορούν να οδηγήσουν είτε στη δημιουργία ανεπιθύμητων δομικών μοτίβων είτε στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων (Kumar et al., 2019).



Σχήμα 5: Απεικόνιση των δομικών μορφών των σιλσεσκιοζάνων (Πηγή: Kumar et al., 2019).

2.4.2 Κυβικές Οκταμερικές Σιλσεσκιοξάνες

Οι οκταεδρικές σιλσεσκιοξάνες (COSS) αποτελούν συνήθη επιλογή στη δημιουργία πολυμερικών συνθέσεων και, πρόσφατα, εφαρμόζονται και στον τομέα της βιοχημείας στη μονομερή μορφή τους. Κατατάσσονται στην κατηγορία των νανοσωματιδίων πυριτίου και ανήκουν στα υβριδικά μόρια υψηλής συμμετρίας. Η δομή τους περιλαμβάνει έναν πυρηνικό πυρήνα από πυρίτιο και οξυγόνο, σύνδεδεμένο με οργανικά υπολείμματα που επιτρέπουν περαιτέρω προσαρμογές. Η σύνθεσή τους παρουσιάστηκε το 1874 με εμπειρικό τύπο (RSiO_{1.5})_{2n}, όπου το n είναι ακέραιος και το R αντιπροσωπεύει υδρογόνο ή αλιφατικές οργανικές ομάδες.

Η δομή των οκταεδρικών σιλσεσκιοξάνων αντιστοιχεί στον τύπο (RSiO_{1.5})₈ και περιεγράφηκε για πρώτη φορά το 1955 από τους Sprung και Guenther. Επιπλέον, δημιουργήθηκαν σιλσεσκιοξάνες με κρεμαστές λειτουργικές ομάδες για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1990 χρησιμοποιώντας υδρολυτική συμπύκνωση μονομερών οργανοπυριτίου RSiX₃ (όπου R = οργανικό υπόλειμμα, X = αλογόνο ή αλκοξείδιο). Σήμερα, βελτιωμένες διαδικασίες σύνθεσης επιτρέπουν τη γρήγορη παραγωγή COSS σε μεγάλες ποσότητες (Kumar et al., 2017).



Σχήμα 6: Απεικόνιση της δομής των κυβικών οκταμερικών σιλσεσκιοζάνων (Πηγή: Kumar et al., 2017).

Οι πολυεδρικές σιλσεσκιοξάνες κατηγοριοποιούνται με βάση τον αριθμό των ατόμων πυριτίου στον πυρήνα τους (Τ6, Τ8, Τ10, Τ12,...Τη, όπου Τ είναι ένα ατομικό πυρίτιο συνδεδεμένο με τρία οξυγόνα) και τη γεωμετρία τους (οκταεδρικές, δεκαεδρικές, κλπ.). Η αρχιτεκτονική του κυβικού κλουβιού προτιμάται στις οργανο-σιλσεσκιοξάνες λόγω των στερεοχημικών επιδράσεων. Οι σιλσεσκιοξάνες με μικρά οργανικά υπολείμματα σχηματίζουν πολυεδρικές δομές με n = 10, 12, 14 και 16.

Σήμερα, υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις στη σύνθεση λειτουργικών παραγώγων των COSS. Τα λειτουργικά τμήματα μπορούν να εισαχθούν με ατελώς συμπυκνωμένους πυρηνικούς πυρήνες COSS, ή μπορεί να τροποποιηθεί ένας ατελώς κλωβός T8 προς την κατεύθυνση των παραγώγων COSS, προσαρμόζοντας τα αντιδραστικά τμήματα. Βελτιώσεις στις συνθετικές διαδικασίες, που επιτρέπουν τον χειρισμό των κρεμαστών οργανικών ομάδων, καθώς και η εμπορική διαθεσιμότητα μεγάλης ποικιλίας μονομερών σιλσεσκιοξανίου, έχουν συμβάλει στην ταχεία ανάπτυξη της χημείας COSS τα τελευταία χρόνια (Kumar et al., 2017).

2.4.3 Εφαρμογές Σιλσεσκιοξανών

Οι σιλσεσκιοξάνες έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών λόγω των ενδιαφερόντων ιδιοτήτων τους. Ανάλογα με τη δομή και τις χημικές τους ιδιότητες, χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς. Ανάμεσα στις εφαρμογές των σιλσεσκιοξάνων περιλαμβάνονται (Cuong et al., 2021):

- Κατανομή Φαρμάκων: Ορισμένα σιλσεσκιοξάνες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή φαρμακευτικών προϊόντων για τη διάσπαση και απελευθέρωση φαρμάκων με στόχο τη βελτίωση της προσρόφησης και της αποτελεσματικότητας.
- Καταλυτική Υποστήριζη: Οι σιλσεσκιοξάνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς καταλυτικών ουσιών για χημικές αντιδράσεις, όπως η υδρογόνωση και η σύνθεση οργανικών ενώσεων.
- Υλικά Καλλωπισμού Αυτοκινήτων: Οι σιλσεσκιοξάνες χρησιμοποιούνται σε καλλωπιστικά προϊόντα για αυτοκίνητα για τον προσδιορισμό της γυαλάδας και την προστασία από γρατσουνιές.
- 4. Κατάλυση Επιφανειών: Σε ορισμένες εφαρμογές, οι σιλσεσκιοξάνες χρησιμοποιούνται για την κατάλυση επιφανειών, δημιουργώντας υδρόφοβες ή υδροφίλες επιφάνειες ανάλογα με τις ανάγκες.
- 5. Υλικά Συνδέσεων: Σιλσεσκιοξάνες χρησιμοποιούνται στη συγκόλληση και τη σφράγιση υλικών όπως γυαλί, μέταλλα και πλαστικά.
- Βιοχημεία: Ορισμένες σιλσεσκιοξάνες έχουν βρει εφαρμογή στη βιοχημεία, όπως μονομερικές μορφές για χρήση σε διάφορες βιολογικές διεργασίες.
- Υλικά Συνθετικής Καουτσούκ: Σιλσεσκιοξάνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή συνθετικών καουτσούκ με βελτιωμένες ιδιότητες.
- Υλικά Μικροηλεκτρονικής: Στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, οι σιλσεσκιοξάνες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πυκνωτών και άλλων στοιχείων.

Αυτές είναι μόνο μερικές από τις πολλές εφαρμογές των σιλσεσκιοξάνων, και η χημεία τους συνεχίζει να αναπτύσσεται, ανοίγοντας νέες προοπτικές για τη χρήση τους σε διάφορους τομείς (Cuong et al., 2021).

3. ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΆΝΘΡΑΚΕΣ

3.1 ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΔΟΜΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ

Τις τελευταίες δεκαετίες, παρατηρείται έντονη ανάπτυξη στον τομέα των πορωδών υλικών άνθρακα, τα οποία καταλαμβάνουν σημαντική θέση μεταξύ των άλλων κατηγοριών πορωδών υλικών. Το αυξημένο αυτό ενδιαφέρον για την έρευνα και ανάπτυξη αυτών των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές φυσικές, χημικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Συγκεκριμένα, εκδηλώνουν υψηλή χημική σταθερότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και συγχρόνως παραμένουν οικονομικά προσιτά. Αυτό οφείλεται στη δυνατότητα εκμετάλλευσης φυσικών πόρων όπως η βιομάζα, πράγμα που αυξάνει αυτόματα την οικονομική αποδοτικότητα της παραγωγής τους. Η μετατροπή της βιομάζας σε τεχνητούς πορώδεις άνθρακες μπορεί να επιτευχθεί από διάφορες φυσικές πηγές, όπως το άμυλο ή το στέλεχος του άγριου ρυζιού. Οι πορώδεις δομές άνθρακα παρουσιάζουν διαφορετικά μορφολογικά χαρακτηριστικά στη μικροδομή τους όπως σωλήνες ενεργού άνθρακα, μεμβράνες νανοϊνών και άλλα. Η ποικιλομορφία δομών επιτρέπει την αξιοποίησή τους σε ποικίλες εφαρμογές όπως χρήση σε υλικά αποθήκευσης υδρογόνου, υπερπυκνωτές, ηλεκτροδικά υλικά, μέσα διαχωρισμού αερίων, καθώς και καταλύτες (Wu et al., 2006).



Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης των MCM-41 (Πηγή: Wu et al., 2006).

Τα πορώδη υλικά χωρίζονται συνήθως σε δύο κατηγορίες, αυτά με οργανωμένους πόρους ή αυτά χωρίς. Η διάκριση αυτή οφείλεται στη χρήση προτύπων που οδηγούν στην αυτοοργάνωση συγκεκριμένων γεωμετριών κατά τη σύνθεση του πορώδους υλικού. Η πρώτη επιτυχημένη σύνθεση μεσοπορώδους πυριτικού υλικού πραγματοποιήθηκε από την Mobil το 1992 με τη δημιουργία του MCM-41, και από τότε έχουν αναπτυχθεί πολλά μεσοπορώδη υλικά με διάφορες μεθόδους. Για να επιτευχθεί καθορισμένη διάμετρος πόρων, χρησιμοποιούνται τασιενεργά υλικά, τα οποία σχηματίζουν μικροσκοπικά κυλίνδρα στο διάλυμα της σύνθεσης. Αυτά τα κυλίνδρα σχηματίζουν πρότυπα που βοηθούν στη δημιουργία του μεσοπορώδους πλέγματος. Για παράδειγμα, για το MCM-41 (CTAB). χρησιμοποιείται κυρίως το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο To επιφανειοδραστικό υλικό αρχικά σχηματίζει κυλίνδρους που μοιάζουν με ράβδους, και στη συνέχεια ευθυγραμμίζονται σε εξαγωνικές σειρές. Έπειτα, η προσθήκη πυριτικών στοιχείων επικαλύπτει τις ράβδους, ενώ η συμπύκνωση των ομάδων της σιλανόλης δημιουργεί γέφυρες μεταξύ των ατόμων του πυριτίου και των ατόμων του οξυγόνου. Τέλος, το οργανικό πρότυπο οξειδώνεται και αφαιρείται (Wu et al., 2006).

3.2 ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΟΣ ΠΟΡΩΔΗΣ ΆΝΘΡΑΚΑΣ (ΗΡC)

Οι ιεραρχημένοι πορώδης άνθρακες (HPC) αποτελούν σημαντική κατηγορία πορωδών ανθράκων και βρίσκουν εφαρμογές ιδίως στον τομέα της ενέργειας τα τελευταία δέκα χρόνια. Η χρησιμότητά τους οφείλεται στη χρήση τριών διαφορετικών εκμαγείων, τα οποία προσδίδουν διάφορες ιδιότητες στη δομή τους. Τα υλικά ιεραρχημένου πορώδη άνθρακα αποτελούνται από οργανωμένους πόρους με διάφορες διαμέτρους, επιτυγχάνοντας εξαιρετική απόδοση σε διάφορες εφαρμογές λόγω του συνδυασμού διαφορετικών πόρων (Kumar et al., 2001).

Η διαφορετικότητα των συνδεδεμένων πόρων εξυπηρετεί διάφορες λειτουργίες των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων. Οι μικροπόροι παρέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι μεσοπόροι βελτιώνουν τη μεταφορά μάζας με μικρή αντίσταση, και οι μακροπόροι δρουν ως αποθηκευτικά μέσα, επιταχύνοντας τις διαδικασίες μεταφοράς μάζας. Οι αλληλεπιδρώντες ιεραρχημένοι πορωδείς άνθρακες μπορούν να αυξήσουν την προσβασιμότητα των αντιδρώντων στο εσωτερικό των μικροπόρων, επιταχύνοντας τον ρυθμό της αντίδρασης.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων είναι συνήθως δαπανηρές και περίπλοκες. Γι' αυτό, η προσοχή έχει στραφεί στην αξιοποίηση αποβλήτων και βιομάζας ως πρώτες ύλες, προκειμένου να αντιμετωπιστούν αυτά τα μειονεκτήματα. Εκτός από τη μείωση του κόστους, επιτυγχάνεται και η εξοικονόμηση πρώτων υλών, κάτι

που είναι σημαντικό στην εποχή μας λόγω της συνεχούς εξάντλησης αυτών. Η τυπική μέθοδος προετοιμασίας των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων περιλαμβάνει τις μεθόδους του σκληρού και μαλακού εκμαγείου (Kumar et al., 2001).



Σχήμα 8: Δομή και ιδιότητες HPC (Πηγή: Kumar et al., 2001).

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Τα HPC έχουν σχηματιστεί μέσω διαφόρων διαδικασιών, περιλαμβανομένων των μεθόδων δημιουργίας εκμαγείου, των μεθόδων συνδυασμού εκμαγείου/ενεργοποίησης και των μεθόδων χωρίς εκμαγείο. Διαπραγματευόμενοι περισσότερο με τον σχεδιασμό και την κατασκευή των HPC, οι επόμενες ενότητες θα εξετάσουν ορισμένες κοινές τεχνικές για τη δημιουργία εκμαγείου (Xin & Song, 2015).

3.3.1 Μέθοδος Σκληρού Εκμαγείου (Hard Template Method)

Η διαδικασία του σκληρού εκμαγείου περιλαμβάνει τη χρήση ενός στερεού εκμαγείου, συνήθως μιας μεσοπωρόδους σίλικας. Σε αυτήν τη μέθοδο, το μεσοπορώδες εκμαγείο αναπτύσσεται εσωτερικά, διαμορφώνοντας μια δομή που ευνοεί τόσο τους πόρους όσο και τα κρυσταλλικά τοιχώματα. Κατά τη διαδικασία αυτή, το σκληρό εκμαγείο γεμίζεται

επιτυχώς από το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Αυτή η μέθοδος είναι γνωστή για τη δημιουργία οργανωμένων πορωδών ανθράκων, με τη ζάχαρη να είναι η πιο συνηθισμένη πηγή άνθρακα (Xin & Song, 2015).

Η διαδικασία του σκληρού εκμαγείου περιλαμβάνει την εισχώρηση της πηγής άνθρακα στους εσωτερικούς πόρους του εκμαγείου, ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση του εκμαγείου. Σε αυτό το στάδιο, οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να αναπτυχθούν χωρίς να επηρεαστεί η δομή, ενώ τα υλικά μπορούν να εμφανίσουν υψηλή κρυσταλλικότητα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια πυριτίου μεγάλου μεγέθους είναι κατάλληλα για τον σχηματισμό επιθυμητών πόρων, ενώ η μέθοδος παρέχει υψηλή πιστότητα στο μέγεθος των πόρων.

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η μέθοδος του σκληρού εκμαγείου έχει μειονεκτήματα, όπως η απαιτητική διαδικασία απομάκρυνσης του εκμαγείου με χρήση οξέων ή βάσεων, που είναι χρονοβόρα και δεν είναι ιδανική για μαζική παραγωγή. Επιπλέον, κατά την απομάκρυνση, μπορεί να προκύψουν ασυνέχειες στη δομή των πόρων, επηρεάζοντας την απόδοση του προϊόντος. Τέλος, η έλλειψη πηγών πρότυπου υλικού αποτελεί περιορισμό στην ευρεία χρήση της μεθόδου (Xin & Song, 2015).



Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου (Πηγή: Xin & Song, 2015).

3.3.2 Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου (Soft Template Method)

Η μέθοδος του μαλακού εκμαγείου είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί μια μαλακή ή ευέλικτη πρόδρομη δομή ως πρότυπο για τη δημιουργία του πορώδους υλικού. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την ελευθερία στον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και των ιδιοτήτων του πορώδους υλικού (Kamat, 2012).

Στη μέθοδο μαλακού εκμαγείου, η πρόδρομη δομή είναι συνήθως κατασκευασμένη από οργανικά ή πολυμερή υλικά, τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν ευκολότερα σε σύγκριση με τις σκληρές δομές που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο του σκληρού εκμαγείου. Η εκμάγευση του υλικού συνήθως γίνεται με χρήση διαλυτών ή άλλων αποτελεσματικών μεθόδων, ενώ η ακριβής διαδικασία μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται.

Η μέθοδος του μαλακού εκμαγείου επιτρέπει την παραγωγή υλικών με ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές, εξαρτώμενα από την επιλογή της πρόδρομης δομής και των υλικών που χρησιμοποιούνται. Αυτή η ευελιξία καθιστά τη μέθοδο του μαλακού εκμαγείου αποτελεσματική για την προσαρμογή των υλικών στις απαιτήσεις συγκεκριμένων εφαρμογών, όπως οι ιεραρχημένοι άνθρακες που χρησιμοποιούνται σε ποικίλους τομείς, όπως οι εφαρμογές ενέργειας (Kamat, 2012).



Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου μαλακού εκμαγείου (Πηγή: Kamat, 2012).

3.3.3 Μέθοδος Εκμαγείου Πάγου (Ice Template Method)

Η δημιουργία ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPC) μέσω της μεθόδου εκμαγείου πάγου αντιπροσωπεύει μια καινοτόμο συνθετική προσέγγιση, αποτελώντας μια παραλλαγή της τεχνικής του σκληρού εκμαγείου. Οι παράγοντες αυτής της μεθόδου παράγουν HPC με

εντυπωσιακά μεγάλες επιφάνειες και όγκους, φτάνοντας τα 2096 m²/g και 11,4 cm³/g αντίστοιχα. Η ουσιαστικότερη πτυχή είναι η δημιουργία και ο συντονισμός των μακροπόρων, μεσοπόρων και μικροπόρων, όπως φαίνεται στην Σχήμα 11 που παρουσιάζει σχηματικά τη διαδικασία διαμόρφωσης εκμαγείου πάγου (Estevez et al., 2013).



Σχήμα 11: Σχηματική απεικόνιση των σταδίων της μεθόδου ice templating (Πηγή: Estevez et al., 2013).

Στην Σχήμα, τα κολλοειδή νανοσωματίδια πυριτίου και τα μόρια γλυκόζης απομακρύνονται κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων πάγου κατά τη στερεοποίηση του νερού. Ακολούθως, οι κρύσταλλοι πάγου απομακρύνονται κατά τη διάλυση σε λυοφιλοποιητή, δημιουργώντας μακροπόρους μέσα στο σύνθετο ικρίωμα γλυκόζης-πυριτίου. Αυτό το ικρίωμα υποβάλλεται στη συνέχεια στην τεχνική της ανθρακοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σύνθετου μακροπορώδου υλικού ανθράκα-πυριτίου. Οι μακροπόροι παραμένουν ανέπαφοι κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης.

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) για το χάραγμα, απομακρύνοντας τα νανοσωματίδια πυριτίου και δημιουργώντας μεσοπόρους μέσα στο ικρίωμα (scaffold). Η εισαγωγή των μικροπόρων πραγματοποιείται με τη διαδικασία ενεργοποίησης του CO₂, ενισχύοντας την επιφάνεια, το πορώδες και τον όγκο των πόρων του υλικού. Η κατανομή και η έκταση των μεσοπόρων μπορούν να ελεγχθούν, επιλέγοντας διαφορετικό μέγεθος νανοσωματιδίων πυριτίου ή προσαρμόζοντας την αναλογία πρόδρομου πυριτίου προς άνθρακα. Όσον αφορά τα μικροπορώδη, αυτά μπορούν να ελεγχθούν αλλάζοντας τη διάρκεια της διαδικασίας ενεργοποίησης του CO₂ και το ρυθμό ροής αερίου CO₂ (Estevez et al., 2013).

Για ευκολία, οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες που προκύπτουν με τη χρήση της ενεργοποίησης CO₂ συμβολίζονται ως 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) για την ενεργοποίηση του CO₂. Η συνθετική προσέγγιση αυτή συνδυάζει την εκμαγείου πάγου, το σκληρό εκμαγείο και τη φυσική ενεργοποίηση, επιτρέποντας την προσαρμογή των ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές, όπως η χρήση ως υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές και άλλες καινοτόμες εφαρμογές.

3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες (HPC), που παράγονται από απόβλητα ή βιομάζα, συνήθως εκδηλώνουν μοναδική δομή και εξαιρετικές ιδιότητες. Τα επαρκώς συντονισμένα HPC, δηλαδή αυτά που έχουν σχεδιαστεί ειδικά, έχουν τη δυνατότητα να βελτιώσουν σημαντικά την απόδοσή τους σε διάφορες εφαρμογές λόγω του μεγάλου αριθμού των ενεργών θέσεων, της χαμηλής διατομής που προσφέρουν για τη διάχυση και της χαμηλής αντίστασής τους στη διάχυση. Οι εξελίξεις στις αναπτυσσόμενες εφαρμογές των HPC θα καθοδηγήσουν περαιτέρω την εξέλιξή τους (Bonaccorso et al., 2015).

Ορισμένες από τις εφαρμογές στις οποίες οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες βρίσκουν εφαρμογή έχουν γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια και παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

3.4.1 Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές, ή γνωστοί και ως ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, αποτελούν σημαντικές συσκευές για την αποθήκευση και παροχή ενέργειας, παρουσιάζοντας ενθαρρυντικές δυνατότητες. Αποτελούνται από δύο συμμετρικά καλώδια και έναν διαχωριστή, βυθισμένο σε έναν ηλεκτρολύτη. Ανάλογα με τον τρόπο αποθήκευσης ενέργείας, μπορεί να διακριθεί ως ηλεκτρικός πυκνωτής διπλής στρώσης (EDLC) ή ψευδοπυκνωτής. Οι υπερπυκνωτές

προσφέρουν υψηλό ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης και μεγάλη διάρκεια ζωής, αλλά έχουν σχετικά χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας σε σύγκριση με μπαταρίες και κυψέλες καυσίμου (Bonaccorso et al., 2015).

Η απόδοση των EDLC εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη δομή των υλικών στα ηλεκτρόδια. Οι μικροπόροι συμβάλλουν στη δημιουργία μεγάλης επιφάνειας και παρέχουν πολλές θέσεις για τον σχηματισμό διπλού στρώματος. Επιπλέον, μέσο και μακροπόροι μπορούν να βελτιώσουν τον ρυθμό μεταφοράς ιόντων των ηλεκτρολυτών, μειώνοντας την αντίσταση μεταφοράς, ενώ ταυτόχρονα επισπεύδουν τους τρόπους διαδρομής της διάχυσης. Έτσι, η εφαρμογή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων στους υπερπυκνωτές μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη χωρητικότητα και την απόδοση του ρυθμού.

Στους ψευδοπυκνωτές, οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες των υλικών του άνθρακα είναι κρίσιμοι παράγοντες. Για τη βελτίωση της ψευδοχωρητικότητας, η εισαγωγή ετεροατόμων στο πλέγμα του άνθρακα με το ντόπινγκ ετεροατόμων είναι αποτελεσματική. Έτσι, η τροποποίηση των HPC με διάφορα ετεροάτομα βελτιώνει τη ψευδοχωρητικότητα. Συνήθως, τα οξυγόνο και το άζωτο προστίθενται στα HPC, καθώς αποτελούν κύρια στοιχεία της βιομάζας.

Οι κύριοι στόχοι της έρευνας για τους υπερπυκνωτές συνδέονται με τη βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας και της πυκνότητας ισχύος, αλλά είναι προκλητικό να επιτευχθούν ταυτόχρονα. Ο συντονισμός των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων θα πρέπει να συμβάλει σε υλικά που ικανοποιούν τις ανταγωνιστικές απαιτήσεις των παραπάνω εφαρμογών, ανάλογα με τις ειδικές απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής, όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα σε μπαταρίες ηλεκτρικών αυτοκινήτων ή η παροχή υψηλών παλμών σε εφαρμογές όπως οι μπαταρίες όπλων με χρήση λέιζερ (Bonaccorso et al., 2015).

3.4.2 Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Μπαταρίες Λιθίου-Θείου

Στις μπαταρίες λιθίου-θείου, το μεταλλικό λίθιο λειτουργεί ως ανόδος, ενώ το θείο χρησιμοποιείται ως κάθοδος. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εκκένωσης, το μεταλλικό λίθιο υποστίγγεται οξείδωση, δημιουργώντας φορτισμένα ιόντα Li⁺, συνοδευόμενα από ένα ηλεκτρόνιο. Στην ανόδο, το θείο δέχεται το ηλεκτρόνιο και δημιουργεί θείο λιθίου. Η θεωρητική χωρητικότητα μιας μπαταρίας λιθίου-θείου είναι περίπου 1675 mAhg⁻¹, σημαντικά υψηλότερη από τη θεωρητική βαρυμετρική χωρητικότητα της μπαταρίας ιόντων λιθίου με βάση τον γραφητικό άνθρακα, που κυμαίνεται περίπου στα 370 mAhg⁻¹ (Liu et al., 2019).

Παρόλα αυτά, η χαμηλή αγωγιμότητα του θείου, η διάχυση των πολυσουλφιδικών διαλυτών και οι αλλαγές στον όγκο κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης προκαλούν πρακτικά προβλήματα στην εφαρμογή των μπαταριών λιθίου-θείου. Τα ζητήματα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε περιορισμένη χρήση των υλικών που περιλαμβάνουν τέτοια ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα χαμηλή ενεργειακή απόδοση και περιορισμένη διάρκεια ζωής. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων, η έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων ως πρόσθετων καθόδων για τις μπαταρίες λιθίου-θείου, καθώς τα HPC προσφέρουν υψηλή αγωγιμότητα και ειδική επιφάνεια, διευκολύνοντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων προς το θείο. Οι μικροπόροι μπορούν να απορροφήσουν και να συγκρατήσουν τα πολυσουλφίδια, ενώ οι μεσοπόροι μπορούν να περιορίσυν του θιάλυμα των πολυσουλφίδιων και να μειώσουν την αλλαγή του όγκου του θείου. Επιπλέον, οι λειτουργικές ομάδες των ετεροατόμων (Ν, Ο, S, P και Β) των HPC μπορούν να ακινητοποιήσουν αποτελεσματικά τα πολυσουλφίδια μέσω χημικής προσρόφησης (Liu et al., 2019).

3.4.3 Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακές και Δέσμευση Διοξειδίου του Άνθρακα

Η παγκόσμια κρίση της υπερθέρμανσης του πλανήτη και η επιδείνωση της κλιματικής αλλαγής έχουν επιδεινωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω των υψηλών εκπομπών αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται ιδιαίτερα προβληματική, καθώς προκύπτει αναπόφευκτα από την καύση ορυκτών καυσίμων τόσο σε βιομηχανικές δραστηριότητες όσο και από τις καθημερινές ανθρώπινες δραστηριότητες. Για τον λόγο αυτό, η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα θεωρείται κρίσιμη για την βιωσιμότητα του πλανήτη (Sun et al., 2016).

Η φυσική προσρόφηση αναφέρεται στην ικανότητα προσρόφησης των απορροφητικών υλικών, η οποία εξαρτάται από παράγοντες όπως η υψηλή ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και το μέγεθος αυτών των πόρων. Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες ξεχωρίζουν για την αποδοτικότητά τους στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα, χάρη στις μεγάλες ειδικές επιφάνειες, τα σημαντικά χαρακτηριστικά όγκου τόσο των μικρο- όσο και των

μεσοπόρων, καθώς και την ταχεία μεταφορά της μάζας που επιτυγχάνεται μέσω των μακροπόρων και των μέσο πόρων. Επιπλέον, η υψηλή ικανότητα πόλωσης των μορίων διοξειδίου του άνθρακα ευνοεί την επιλεκτική δέσμευσή τους μέσω χημικής προσρόφησης. Έτσι, η χημική προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από ιεραρχημένους πορώδεις άνθρακες αποκτάται με το ντόπινγκ ετεροατόμων, εισάγοντας αλκαλικές λειτουργικές ομάδες που τροποποιούν τις ιδιότητες των επιφανειακών φορτίων των HPC, ενώ ενισχύεται η ικανότητα προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα (Sun et al., 2016).

3.4.4 Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Καταλύτες σε Αντιδράσεις Μείωσης Οξυγόνου

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μείωσης οξυγόνου αποτελούν κρίσιμες διεργασίες σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου χαμηλής θερμοκρασίας, μπαταρίες μετάλλου-αέρα και μικροβιακές κυψέλες καυσίμων. Μέχρι τώρα, ο πλατίνας (Pt) έχει ευρεία χρήση ως καταλύτης καθόδου, αλλά τα μειονεκτήματα του, όπως το υψηλό κόστος και η εύκολη δηλητηρίαση των νανοσωματιδίων Pt, τον καθιστούν μη βιώσιμη επιλογή. Παρ' όλα αυτά, η δηλητηρίαση του καταλύτη Pt από διοξείδιο του άνθρακα παραμένει πρόκληση (Sun et al., 2011).

Αντί για τον πλατίνα, οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες αναδεικνύονται ως εναλλακτική λύση, καθώς εκτός από υψηλή ειδική επιφάνεια, παρουσιάζουν γρήγορο ρυθμό διάχυσης χημικών ουσιών. Τα Ν-ντοπαρισμένα HPC με συγκρίσιμη απόδοση μπορούν να αντικαταστήσουν τους καταλύτες Pt. Μελέτες έχουν δείξει ότι η καταλυτική ικανότητα συνδέεται με την περιεκτικότητα αζώτου στους άνθρακες. Ωστόσο, υπάρχει και ενδιαφέρον για τη σχέση των καταλυτικών δραστηριοτήτων με την περιεκτικότητα σε άζωτο (Sun et al., 2011).

3.4.5 Ιεραρχημένοι Πορώδεις Άνθρακες και Χωρικός Απιονισμός

Η τεχνολογία του χωρικού απιονισμού (Capacitive Deionization - CDI) αναπτύσσεται πρόσφατα με σκοπό τον καθαρισμό του νερού και είναι κατάλληλη για την επεξεργασία θαλασσινού και υφάλμυρου νερού. Η δομή και ο μηχανισμός του χωρικού απιονισμού είναι

παρόμοια με αυτήν των υπερπυκνωτών. Κάθε στοιχείο CDI αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια και ένα διαχωριστή (Burn et al., 2015).

Η διαδικασία λειτουργίας συνδέεται με το γεγονός ότι, όταν εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια, τα ιόντα του υφάλμυρου νερού μετακινούνται προς τα ηλεκτρόδια υπό την επίδραση των δυνάμεων Coulomb. Στη συνέχεια, μέσω του σχηματισμού ενός διπλού ηλεκτρικού στρώματος και των αντιδράσεων Faradic, τα ιόντα απορροφώνται και αποθηκεύονται στα ηλεκτρόδια των υλικών. Τα υλικά των ηλεκτροδίων, με τα προσροφημένα ιόντα, αναδεικνύονται ως μέθοδοι για τη δημιουργία ιεραρχημένων πόρων ανθράκων από υλικά που δεν υποστούν απανθράκωση (Burn et al., 2015).

3.5 YAPO Θ EIO H₂S

Το υδρόθειο είναι ένα άχρωμο, διαβρωτικό, υδατοδιαλυτό, υψηλής τοξικότητας και εύφλεκτο αέριο με χαρακτηριστική οσμή κλούβιου αυγού. Είναι βαρύτερο από τον αέρα και συνήθως ανιχνεύεται σε χαμηλές περιοχές που δεν αερίζονται καλά. Η οσμή του είναι ανιχνεύσιμη από τον άνθρωπο σε συγκεντρώσεις περίπου 4,7 ppb στον αέρα (Chen et al., 2010).





Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση μορίου υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010).

Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακό Βάρος	34,08 g/mol
Σημείο Τήξης	-82 °C
Σημείο Βρασμού	-60,25 °C
Πυκνότητα	$1,363 \text{ g/dm}^3$
Διπολική Ροπή	0,97 D
Κρίσιμη Θερμοκρασία	100,25 °C
Κρίσιμη Πίεση	89,7 bar
------------------------------	-----------------------------------
Οξύτητα	7 pKa
Διαλυτότητα σε νερό	4 g/dm ³ (στους 20 °C)
Κατώτερο όριο εκρηκτικότητας	4%
Ανώτερο όριο εκρηκτικότητας	44%

Πίνακας 1: Φυσικές και Χημικές ιδιότητες υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010).

Ο βασικός τρόπος έκθεσης στον άνθρωπο είναι μέσω της αναπνοής, καθώς το αέριο απορροφάται γρήγορα από τους πνεύμονες. Η δερματική απορρόφηση είναι μικρή. Το υδρόθειο προσβάλλει τα μάτια, τη μύτη και το λαιμό ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις (5 ppm), ενώ σε συγκεντρώσεις άνω των 1000 ppm μπορεί να είναι θανατηφόρο (Chen et al., 2010).

Η συνεχής έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις ή σύντομη έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει απώλεια όσφρησης. Είναι ζωτικής σημασίας να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα προστασίας κατά τη χειρισμό του H₂S, και ο εξοπλισμός πρέπει να πληροί τα πρότυπα ασφαλείας. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του H₂S περιλαμβάνουν διάφορες πτυχές, όπως η διπολική ροπή, η κινητική διάμετρος, και το διάγραμμα φάσης του αερίου. Ο τρόπος απομάκρυνσης του H₂S από τα βιομηχανικά αέρια περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, όπως η προσρόφηση με νανοπορώδη υλικά, ενεργοί άνθρακες και οξείδια μετάλλων.



Σχήμα 13: Διάγραμμα φάσης του υδροθείου (Πηγή: Chen et al., 2010).

3.6 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η αφομοίωση αερίων σε μεταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά χωρίζεται σε δύο κύριες κατηγορίες: απορρόφηση και προσρόφηση. Η απορρόφηση αφορά τη διαλυτοποίηση των μορίων ενός αερίου ή υγρού στο μέσο συλλογής, εκτελούμενη σε όλο τον όγκο του υλικού. Αντίθετα, η προσρόφηση είναι μια εξώθερμη διαδικασία όπου τα μόρια αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και συγκρατούνται σε μια στερεή επιφάνεια. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων του υλικού και χρησιμοποιείται ευρέως για τον διαχωρισμό υγρών και αερίων μιγμάτων και την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών (Limousin et al., 2007).



Σχήμα 14: Φυσική προσρόφηση (a) και χημική προσρόφηση (b)(Πηγή: Limousin et al., 2007).

Η διαδικασία προσρόφησης χωρίζεται σε δύο μηχανισμούς: φυσική και χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση συμβαίνει λόγω ασθενών διαμοριακών δυνάμεων (Van der Waals) μεταξύ των μορίων του αερίου ή του υγρού και της στερεής επιφάνειας, καθώς και λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η χημική προσρόφηση συμβαίνει με τη δημιουργία ισχυρών χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων και του προσροφητικού υλικού. Η χημική προσρόφηση είναι πιο αργή σε σχέση με τη φυσική, και συνήθως δημιουργεί ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ενώ η φυσική προσρόφηση λαμβάνει χώρα πολυστρωματικά.

Η ικανότητα ενός προσροφητή να προσροφήσει μια συγκεκριμένη ουσία εκφράζεται μέσω διαγραμμάτων ισορροπίας, όπως οι ισόθερμες καμπύλες. Υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισοθερμών καμπυλών, οι οποίες σχετίζονται με την πίεση και τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας σε σταθερή θερμοκρασία. Κάθε τύπος αντιπροσωπεύει τον τρόπο με τον οποίο το υλικό ανταποκρίνεται στην προσρόφηση, εξαρτώμενος από τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες (Limousin et al., 2007).



Σχήμα 15: Τύποι ισόθερμων καμπυλών (Πηγή: Limousin et al., 2007).

Τέλος, η μορφή και το μέγεθος των μορίων μπορούν να επηρεάσουν την εκλεκτική προσρόφηση, μια επιθυμητή ιδιότητα ενός προσροφητή, παράλληλα με την υψηλή χωρητικότητα και σταθερότητα.

3.7 ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η γενική εξίσωση για την αντίδραση μεταξύ ενός οξειδίου μετάλλου και του H₂S είναι η εξής (όπου το M συμβολίζει το εκάστοτε μέταλλο) (Montes et al., 2013):

$$M_x O_y(s) + {}_y H_2 S(g) \leftrightarrow M_x S_y(s) + {}_y H_2 O(g)$$

Τα οξείδια μετάλλων έχουν επιδείξει αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση θειούχων ενώσεων από διάφορα αέρια ρεύματα λόγω των οξεο-βασικών τους ιδιοτήτων. Ωστόσο, χωρίς κάποιο δομικό πλαίσιο, τα οξείδια μετάλλων χαρακτηρίζονται από χαμηλή πορώδη, χαμηλή ειδική επιφάνεια, και υψηλή πτητικότητα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεν μπορούν να αντισταθούν στη συσσωμάτωση, παρουσιάζοντας έτσι μειωμένη ικανότητα δέσμευσης του H₂S (Montes et al., 2013).

Λόγω αυτών των περιορισμών, η χρήση μικτών οξειδίων μετάλλων έχει υιοθετηθεί με στόχο την υψηλότερη απόδοση προσρόφησης θείου, την αποτροπή ή καθυστέρηση της αναγωγής του στοιχειακού μετάλλου, την αποτροπή σχηματισμού θειικών αλάτων που καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις στο υλικό, μειώνοντας το πορώδες του, την βελτίωση της διασποράς, την τροποποίηση του πορώδους και του μεγέθους των πόρων, καθώς και την ανάπτυξη δομικής αντοχής και σταθερότητας. Τα μικτά οξείδια μετάλλων παρουσιάζουν υψηλή απόδοση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (300 - 800 °C) και είναι ευέλικτα ως προς τη σύνθεσή τους, γεγονός που τα καθιστά δημοφιλή σε διεργασίες αποθείωσης. Τα οξείδια με ψευδάργυρο, μαγνήσιο, χαλκό, σίδηρο, κοβάλτιο, νικέλιο, χρώμιο, και ασβέστιο είναι τα πιο εκτενώς μελετημένα οξείδια λόγω της χημικής τους συγγένειας με το θείο (Montes et al., 2013).

3.7.1 Χαλκός Cu

Ο χαλκός (Cu) με ατομικό αριθμό 29, είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να υφίσταται διακυμάνσεις στην οξείδωση και επαναφορά της φορτιστικής κατάστασής του. Αυτό το χαρακτηριστικό τον καθιστά κατάλληλο για πολλές βιολογικές και βιοχημικές διεργασίες, καθώς είναι σε θέση να προσφέρει ηλεκτρόνια και να δεχθεί ηλεκτρόνια ανάλογα με τις συνθήκες (Charisiou et al., 2019).

Ο χαλκός είναι επίσης γνωστός για την ικανότητά του να σχηματίζει διάφορες οξείδωσης, περιλαμβανομένων των οργανικών οξειδίων, όπως το χλωριούχο χαλκό και το νιτρικό χαλκό. Η οξείδωση είναι μια διαδικασία κατά την οποία το μέταλλο αποκτά θετική κατάσταση, χάνοντας ηλεκτρόνια.

Επίσης, ο χαλκός χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή αγαθών, όπως ηλεκτρικά καλώδια, καλοριφέρ, και κράματα, λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων αγωγιμότητας και αντοχής. Επίσης, τα αντιβιακά και αντιμικροβιακά χαρακτηριστικά του καθιστούν χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές, όπως στον τομέα της υγείας.

Σε γενικές γραμμές, ο χαλκός είναι ένα πολύ σημαντικό μέταλλο με μεγάλη χρησιμότητα σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής και της βιομηχανίας (Charisiou et al., 2019).

Ο ψευδάργυρος (Zn) με ατομικό αριθμό 30 είναι ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης και έχει σημαντικές ιδιότητες που το καθιστούν χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές (Garces et al., 2010):

- Αντοχή στη Διάβρωση: Ο ψευδάργυρος έχει αντοχή στη διάβρωση, κάτι που τον καθιστά κατάλληλο για χρήση σε περιβάλλοντα όπου είναι πιθανόν να έρθει σε επαφή με υγρά ή υγρασία.
- Καθαρότητα: Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σε καθαρή μορφή σε διάφορες εφαρμογές, καθώς παρουσιάζει υψηλή αγνότητα
- Συμμετοχή σε Κράματα: Συχνά, ο ψευδάργυρος συμμετέχει σε κράματα με άλλα μέταλλα για να δώσει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως αντοχή στη διάβρωση, σκληρότητα ή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Εφαρμογές στην Βιομηχανία: Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, ειδικά στην κατασκευή κρανών, σωλήνων, καλωδίων, και σε άλλες εφαρμογές όπου απαιτείται ένα μέταλλο με συγκεκριμένες ιδιότητες.
- Συμμετοχή σε Χημικές Διεργασίες: Επίσης, ο ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χημικές διεργασίες, κυρίως λόγω της ικανότητάς του να αντιδρά με διάφορα άλλα χημικά συστατικά.

Γενικά, ο ψευδάργυρος είναι ένα πολύστρωματικό και αγώγιμο μέταλλο μετάπτωσης που έχει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς (Garces et al., 2010).

4. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΗ ΟΡΓΑΝΩΜΕΝΗΣ ΔΟΜΗΣ

Εκτός από τα οργανωμένης δομής υλικά άνθρακα και τις σχετικές μεθόδους παραγωγής που περιγράφτηκαν παραπάνω, υπάρχουν επίσης ανθρακικά υλικά που δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη διάταξη πόρων. Ένα παράδειγμα αυτού του είδους υλικού αποτελεί ο σύγχρονος βιομηχανικά παραγόμενος ενεργός άνθρακας, ο οποίος εισήχθη στις αρχές του 20ού αιώνα στην Ευρώπη για τον καθαρισμό της ζάχαρης. Κατά τη διάρκεια των χρόνων, άρχισε η χρήση του σε διαδικασίες προσρόφησης ρύπων, τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση.

Σε αντίθεση με τα παραδοσιακά μικροπορώδη υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πηγές άνθρακα και περνούν από εκμαγεία κατά τη σύνθεσή τους, τα πορώδη υλικά σε αυτές τις συνθέσεις δεν υφίστανται εκμαγεία. Αυτό τους προσδίδει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους, καθώς χρησιμοποιούν βιομάζα που μπορεί να προέρχεται από βιομηχανικά ή αστικά απόβλητα (Demirbaş, 2001).

4.1 BIOMAZA

Η βιομάζα αναφέρεται στο βιολογικό υλικό που παράγεται από τη συνολική μάζα ζωντανών οργανισμών, περιλαμβανομένων φυτών, ζώων και μικροοργανισμών. Βιοχημικά, αναγνωρίζονται ως βιομάζα ορισμένες χημικές ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη, οι σακχαρίτες, τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες. Επιπλέον, η έννοια της βιομάζας εκτείνεται στα φυτικά ιστολογικά στοιχεία είτε επιφανειακά, όπως φύλλα και κλαδιά, είτε σε βάθος, όπως ρίζες δέντρων και ριζώματα φυτών, που βρίσκονται είτε επιφανειακά είτε υπό την επιφάνεια του εδάφους (Demirbaş, 2001).

Εκτός από τα προηγουμένως αναφερθέντα, η βιομάζα περιλαμβάνει επίσης τα βιοαποικοδομήσιμα κλάσματα που προέρχονται από βιομηχανικά και αστικά απόβλητα. Γενικά, κάθε υλικό που παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς, είτε είναι φυτικό είτε ζωικό, ή προέρχεται από απόβλητα και απορρίμματα, θεωρείται βιομάζα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Στον φυτικό κόσμο, η ενέργεια που αποθηκεύεται στα κύτταρά τους πηγάζει βασικά από την ηλιακή ακτινοβολία, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι φυτικοί

το νερό και την ηλιακή ενέργεια, παράγουν ενεργειακά φορτισμένα σάκχαρα, απαραίτητα για την ανάπτυξη και βιωσιμότητά τους.

Αντίθετα, οι ζωικοί οργανισμοί χρησιμοποιούν την τροφή που προέκυψε από την περιγραφή που παραθέσαμε προηγουμένως για την παραγωγή ενέργειας, αποθηκεύοντας ένα ποσοστό αυτής της ενέργειας. Η ενέργεια που προκύπτει από αυτούς τους οργανισμούς αποτελεί την πηγή της βιομάζας, η οποία χρησιμοποιείται μετά από διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας. Όλη αυτή η αλυσίδα μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας κύκλος ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, καθώς η αρχική πηγή, που είναι η ηλιακή ενέργεια, απορροφάται από τους φυτικούς οργανισμούς κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και, ουσιαστικά, δεν επηρεάζει την ισορροπία στη φύση. Τέλος, η βιομάζα αποτελεί μία από τις αρχαιότερες πηγές παραγωγής ενέργειας, με την καύση του ξύλου να αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη εδώ και πολλές δεκαετίες (Demirbaş, 2001).

4.1.1 Κατηγορίες Βιομάζας

Οι διάφορες κατηγορίες της βιομάζας περιλαμβάνουν (Demirbas, 2011):

Ξύλο και Αγροτικά Παράγωγα

Η ξυλεία, είτε προέρχεται από κορμούς, φλοιούς, είτε ροκανίδια, αποτελεί μια κύρια πηγή βιομάζας, με εκτιμώμενη απόδοση ενέργειας περίπου 44%. Άλλη σημαντική πηγή πρώτων υλών βιομάζας είναι τα γεωργικά απόβλητα, όπως κουκούτσια φρούτων, φλοιοί φυτών και σπόροι. Όσον αφορά την ενέργεια που παράγεται από τη ξυλεία, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με τον βιομηχανικό τομέα να είναι ένας από τους βασικούς χρήστες. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συμπαραγωγή. Για παράδειγμα, οι βιομηχανίες χαρτιού εκμεταλλεύονται τα απόβλητά τους για την παραγωγή ενέργειας, αλλά λόγω των υψηλών απαιτήσεων, προμηθεύονται επιπλέον ηλεκτρική ενέργεια από την κοινή αγορά (Demirbas, 2011).

Στερεά Απόβλητα

Τα στερεά απόβλητα μπορούν να χαρακτηριστούν ως προϊόντα απόρριψης που προέρχονται από χωματερές. Η καύση αυτών των αποβλήτων μετατρέπει τα σκουπίδια σε χρήσιμες πηγές ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, δεν είναι δυνατόν να θεωρηθούν όλες οι μορφές απορριμμάτων ως βιομάζα, καθώς στις χωματερές συχνά καταλήγουν πλαστικά απορρίμματα, τα οποία προέρχονται από πετρέλαιο και φυσικό αέριο, καθιστώντας τα μη βιώσιμα. Για τη μετατροπή αυτών των απορριμμάτων σε ενέργεια, λειτουργούν ειδικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Demirbas, 2011).

Αιθανόλη και Βιοντίζελ

Η αιθανόλη, γνωστή επίσης ως αιθυλική αλκοόλη, χρησιμοποιείται ως αλκοολούχο καύσιμο. Στα φυτά, η παραγωγή της προέρχεται από τη ζύμωση, ακολουθούμενη από την απόσταξη των σακχάρων και αμύλων. Γενικά, η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε οργανικό υλικό περιέχει άμυλο, ζάχαρη ή κυτταρίνη.

Ο όρος "βιοντίζελ" αναφέρεται σε κάθε καύσιμο που προκύπτει από τη χημική αντίδραση αλκοόλης και ελαίων φυτικής ή ζωικής προέλευσης. Στη σύγχρονη εποχή, λόγω της ανάγκης για εξοικονόμηση πόρων και ταυτόχρονα του περιορισμού των αποβλήτων, γίνεται ανακύκλωση τόνων ελαίων και λιπών που προέρχονται από τον τομέα της εστίασης. Επομένως, το μεγαλύτερο ποσοστό βιοντίζελ προέρχεται από σογιέλαιο. Επιπλέον, πέραν της χρήσης καθαρού βιοντίζελ, γίνεται συνηθέστερη χρήση αναμεμειγμένου βιοντίζελ με πετρέλαιο σε διάφορες αναλογίες (Demirbas, 2011).

Αέρια Χωματερών και Βιοαέρια

Στην τελευταία κατηγορία βιομάζας συμπεριλαμβάνονται τα αέρια που παράγονται από χωματερές. Η διαδικασία αυτών των αερίων πηγάζει από την αποσύνθεση και σήψη, η οποία είναι αποτέλεσμα της δράσης βακτηρίων και μυκήτων. Αυτοί τρέφονται με νεκρά φυτά και ζώα, και μέσω αυτής της διαδικασίας παράγεται μεθάνιο. Το μεθάνιο είναι άχρωμο και άοσμο αέριο, αλλά μπορεί να προκαλέσει ατμούς ή ακόμη και εκρήξεις σε περιβάλλοντα με εύφλεκτα υλικά, προκαλώντας φωτιές.

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, υπάρχουν εγκαταστάσεις συλλογής του μεθανίου, το οποίο εκμεταλλεύεται ως πηγή καυσίμου. Επιπλέον, η παραγωγή αερίου μπορεί να γίνει πιο στοχευμένα με τη χρήση γεωργικών και ανθρώπινων αποβλήτων, συμβάλλοντας έτσι στη διαχείριση αυτών των αποβλήτων. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει τις χωνευτές αερίου, που λειτουργούν ως αεροστεγή δοχεία. Στο εσωτερικό τους τοποθετούνται τα απόβλητα που υφίστανται διαδικασία ζύμωσης χωρίς την παρουσία οξυγόνου, με στόχο τη δημιουργία μεθανίου. Η χρήση αυτού του μεθανίου εφαρμόζεται τόσο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ως πηγή φωτισμού και για μαγείρεμα (Singh et al., 2021).

Πολυσακχαρίτες από Φυτικά Απόβλητα

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν τα κύρια χημικά συστατικά πολλών ειδών αγροτικών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των υπολειμμάτων επεξεργασίας τροφίμων και των αποβλητικών προϊόντων της γεωργίας. Αυτές οι μορφές βιομάζας παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ετησίως, αντιμετωπίζοντας έτσι ένα παγκόσμιο περιβαλλοντικό ζήτημα. Η αξιοποίηση των αγροτικών αποβλήτων ως πλούσιων πηγών πολυσακχαριτών, σύμφωνα με την προσέγγιση του βιο-διυλιστηρίου, μπορεί να υποστηρίξει οικονομικά τόσο τη μείωση των απορριμμάτων όσο και την αειφόρο παραγωγή ενέργειας και χημικών ουσιών (Singh et al., 2021).

Στην πράξη, οι πολυσακχαρίτες είναι κοινό υλικό σε ποικίλες βιομηχανίες όπως η επεξεργασία τροφίμων, η φαρμακευτική, η κατασκευή υλικών και συσκευασίας, καθώς και σε επιστημονικούς τομείς που σχετίζονται με τη σύνθεση υλικών για διάφορες βιοτεχνολογικές εφαρμογές.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλά παραδείγματα που αφορούν τη χρήση φυτικών απορριμμάτων για την παραγωγή χρήσιμων πολυσακχαριτών. Ανάμεσα σε αυτά, σημαντικά παραδείγματα περιλαμβάνουν την αξιοποίηση αποβλήτων από τον φλοιό εσπεριδοειδών, όπως πορτοκάλια, λεμόνια και γκρέιπφρουτ. Επιπλέον, η εκμετάλλευση των φλοιών από μπανάνες, σόγια και φιστίκια αποτελεί επίσης σημαντική πηγή πολυσακχαριτών. Τέλος, τα υπολείμματα από ντομάτα, μήλα και σταφύλια παρέχουν σημαντικές ποσότητες σακχάρων, τα οποία είναι χρήσιμα για πολλές εφαρμογές (Singh et al., 2021).

4.1.2 Μετατροπή Σε Βιομάζα

Προκειμένου να είναι η βιομάζα κατάλληλη για χρήση ως υψηλής ποιότητας πηγή καυσίμων, απαιτείται η υποβολή της σε επεξεργασία μέσω συγκεκριμένων μεθόδων, όπως:

Θερμικές Μετατροπές

Κατά τη διαδικασία της θερμικής μετατροπής για την επεξεργασία της βιομάζας προκειμένου να παραχθεί εκμεταλλεύσιμη πηγή καυσίμων υψηλής απόδοσης, η θερμότητα θεωρείται ο κύριος μηχανισμός μετατροπής. Επιπλέον, διάφορες διαδικασίες, όπως η διάσπαση (καύση), η πυρόλυση και η αραιοποίηση, θεωρούνται εναλλακτικές τεχνικές. Αυτές οι τεχνικές διακρίνονται κυρίως από τον βαθμό στον οποίο οι σχετικές χημικές αντιδράσεις μπορούν να προχωρήσουν, ο βαθμός αυτός καθορίζεται από τη θερμοκρασία μετατροπής και την παρουσία οξυγόνου (Singh et al., 2021).

Καύση Βιομάζας: Μια επιπλέον μέθοδος τροποποίησης της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας είναι η καύση. Αυτή η διαδικασία είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος μετατροπής της βιομάζας, παράγοντας ταυτόχρονα θερμική και ηλεκτρική ενέργεια, με ποσοστό που φτάνει το 90% της συνολικής ενέργειας από βιομάζα παγκοσμίως. Η καύση βιομάζας έχει σκοπό την παραγωγή θερμότητας, είτε σε βιομηχανικό επίπεδο είτε σε οικιακό, καθώς και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θερμικής ισχύος. Επιπλέον, η ενεργητική απόδοση της καύσης βιομάζας μπορεί να βελτιωθεί σε συνδυασμό με την καύση ορυκτών ανθράκων, οδηγώντας σε υψηλή ενέργεια ισχύος και ελεγχόμενη εκπομπή ρύπων. Ένα σημαντικό στοιχείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την ομαλή λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας είναι η διατήρηση της φλόγας που παράγεται κατά την καύση. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της βιομάζας, η μετάδοση θερμότητας μπορεί να επιτευχθεί με τρεις τρόπους: με αγωγιμότητα, μεταφορά και ακτινοβολία. Τέλος, για την ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας κατά την καύση, προτείνεται η χρήση τοιχωμάτων γύρω από

την πηγή καύσης. Με αυτό τον τρόπο, περιορίζονται οι απώλειες λόγω μεταφοράς θερμότητας, ενώ η παραγόμενη θερμότητα απορροφάται και ακτινοβολείται ξανά.

Πυρόλυση Βιομάζας: Η τελευταία διαδικασία επεξεργασίας της βιομάζας περιλαμβάνει την πυρόλυση, ή αλλιώς την αποτέφρωση, η οποία αποτελεί μια θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες και αδρανή ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το χημικό μείγμα του υλικού υπόκειται σε αλλαγές. Σε αντίθεση με άλλες τεχνικές που αναφέρθηκαν προηγουμένως, στην πυρόλυση δεν προστίθενται άλλα αντιδραστικά όπως οζυγόνο ή νερό. Τα παραγόμενα προϊόντα μπορεί να είναι είτε στερεά, είτε συμπυκνωμένα/μόνιμα αέρια. Η πυρόλυση αποτελεί μια χημική αντίδραση που προηγείται τόσο της καύσης όσο και της αεριοποίησης, λαμβάνοντας χώρα φυσικά τα πρώτα δευτερόλεπτα της διαδικασίας. Τα προϊόντα της πυρόλυσης περιλαμβάνουν βιο-κάρβονα (char), βιοελαίο, και παραγόμενα αέρια όπως μεθάνιο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών στη βιομάζα ξεκινά στους 350°C-550°C και φτάνει στους 700°C-800°C, υπό έλλειψη αέρα ή οζυγόνου.

4.1.3 Ιδιότητες Βιομάζας

Υπάρχουν πέντε βασικοί κανόνες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της βιομάζας: η χημική σύσταση, η θερμογόνος ικανότητα, η πυκνότητα, καθώς και η περιεκτικότητά της σε υγρασία και τέφρα (Demirbaş, 2001).

- Χημική Σύσταση: Η χημική σύσταση του οργανικού περιεχομένου σε διάφορες πηγές βιομάζας εμφανίζει περίπου παρόμοια χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, βάσει της αναλογίας σύστασης κατά βάρος, το ποσοστό άνθρακα κυμαίνεται μεταξύ 44% και 51%, του υδρογόνου ανάμεσα στο 5,5% και 6,7%, του οξυγόνου περιλαμβάνεται στο εύρος 41% έως 50%, του αζώτου κυμαίνεται μεταξύ 0,12% και 0,60%, ενώ το θείο κυμαίνεται στο εύρος 0% έως 0,2%.
- 2. Θερμογόνος Ικανότητα: Η θερμογόνος ικανότητα αντιπροσωπεύει ουσιαστικά την ικανότητα ενός υλικού να παράγει θερμική ενέργεια κατά τη διαδικασία της καύσης. Επιπλέον, αναφέρεται στη θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την καύση ενός κιλού στερεού ή υγρού καυσίμου, ή ενός κυβικού μέτρου αερίου καυσίμου, το

οποίο βρίσκεται υπό κανονικές συνθήκες. Η θερμογόνος ικανότητα χωρίζεται σε κατώτερη και ανώτερη θερμογόνο δύναμη.

- 3. Περιεκτικότητα σε Υγρασία: Ποσοστό υγρασίας αναφέρεται στην ποσότητα νερού που περιέχεται στη βιομάζα. Οι τιμές αυτές ποικίλλουν ανάλογα με την πηγή, κυμαίνονται δηλαδή από 10% σε υπολείμματα καλλιέργειας δημητριακών έως 80% σε δασικά υπολείμματα και ζωικά απόβλητα.
- Περιεκτικότητα σε Τέφρα: Το μη οργανικό κλάσμα της βιομάζας αποτελείται κυρίως από τα ανόργανα συστατικά: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂.
- 5. Πυκνότητα: Η χρήση της βιομάζας συνήθως γίνεται σε τεμαχισμένη μορφή, όπου η "χύδην" (bulk) πυκνότητα παίζει σημαντικό ρόλο. Αυτή η πυκνότητα αναφέρεται στο κλάσμα της πυκνότητας ανά τεμάχιο βιομάζας και εξαρτάται από τον τύπο, το μέγεθος, το σχήμα και την υγρασία των τεμαχίων. Η "χύδην" πυκνότητα σε συνδυασμό με τη θερμογόνο πυκνότητα αποτελούν τη συνολική "ενεργειακή" πυκνότητα της βιομάζας. Συγκριτικά με το πετρέλαιο, η βιομάζα περιέχει περίπου το 10% της ενεργειακής πυκνότητας.

4.1.4 Χρήση Βιομάζας Στη Παρασκευή Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων

Λόγω των χαρακτηριστικών των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους, η βιομάζα αναδεικνύεται ως κρίσιμος παράγοντας στην αντιμετώπιση της διαρκώς επιδεινούμενης παγκόσμιας κρίσης πόρων. Σε αυτό το πλαίσιο, τα τελευταία χρόνια ερευνάται η δυνατότητα παραγωγής ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs), χρησιμοποιώντας βιομάζα ως πρώτη ύλη (Demirbaş, 2001).

Τα πλεονεκτήματα της παραγωγής HPCs από απόβλητα και βιομάζα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής πηγάζουν από το χαμηλό κόστος και την αφθονία της πρώτης ύλης, την ευελιξία και τη βιωσιμότητα της. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής είναι απλούστερη, εξαιτίας της φυσικά οργανωμένης δομής της βιομάζας, ενώ οι ιδιότητες των παραγόμενων υλικών είναι ανταγωνιστικές σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους.

Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) από βιομάζα και απόβλητα είναι ποικίλες, περιλαμβάνοντας αγροτικά απόβλητα, απόβλητα κήπων, λάσπη από λύματα, βιολογικά συστατικά από αστικά στερεά απόβλητα, βιολογικούς

οργανισμούς και ιστούς από φυτά, ζώα, μύκητες, καθώς και ουσίες που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως σακχαρόζη, ζελατίνη, χιτοζάνη, και λιγνίνη). Επίσης, εξετάζονται χημικά προϊόντα και προϊόντα χαμηλής αξίας, όπως η πίσσα και τα πλαστικά, είτε μετά από απόρριψη είτε όχι (Demirbas, 2011).

Ένα άλλο κρίσιμο ζήτημα είναι η επανεκτίμηση των συνηθισμένων και νέων μεθόδων παραγωγής HPCs από απόβλητα και βιομάζα, συμπεριλαμβανομένων των μεθόδων ενεργοποίησης, πυρόλυσης, εναπόθεσης χημικών ατμών (CVD) και άλλων. Παρατηρείται ότι όχι μόνο η πυρόλυση, αλλά και άλλες αναδυόμενες μέθοδοι συνδυάζονται με ειδικές τεχνικές ενεργοποίησης για την ανάπτυξη υψηλής ειδικής επιφάνειας και υψηλού ποσοστού μικροπορώδους. Έτσι, δίνεται έμφαση στους μηχανισμούς των διάφορων παραγόντων ενεργοποίησης και στους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των HPCs μέσω της ενεργοποίησης.

Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες εφαρμόζονται σε υπερπυκνωτές, μπαταρίες λιθίου και θείου, προσροφητές δέσμευσης CO₂, καθώς και σε αντιδράσεις προσρόφησης οξυγόνου, λειτουργώντας ως καταλύτες (Demirbas, 2011).

4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ - ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΟΥΣ

Η παραγωγή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) από απόβλητα και βιομάζα συνήθως υιοθετεί τη διαδικασία της πυρόλυσης, η οποία συμβάλλει σημαντικά στη δημιουργία ανθρακοποιημένου υλικού. Στη συνέχεια, με τη χρήση της διαδικασίας ενεργοποίησης, προκύπτει ένας ιεραρχημένος πορώδης με μεγάλο πορώδες, το οποίο εκδηλώνει ισχυρές προσροφητικές ικανότητες και πολλαπλές ενεργές ομάδες που συμβάλλουν στη χημική προσρόφηση. Τα αρχικά ανθρακικά υλικά πρέπει να έχουν μια προκαθορισμένη δομή, περιλαμβάνοντας πολλαπλούς μεσοπόρους και μακροπόρους (Nguyen et al., 2014).

Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, ο υπολειμματικός άνθρακας και οι ανόργανες ενώσεις διατηρούν το αρχικό πλαίσιό τους, ενώ νερό και πτητικές ουσίες απελευθερώνονται, οδηγώντας στον σχηματισμό πόρων. Τα κανάλια και οι πόροι που προκαλούνται από την πυρόλυση παρουσιάζουν πολύπλοκες δομές με διασυνδέσεις, που μπορούν να ληφθούν μέσω της απλής πυρόλυσης. Οι πόροι από την πυρόλυση είναι κυρίως μακροπόροι και μεσοπόροι, παρέχοντας πολλές θέσεις αντίδρασης για την ενεργοποίηση. Η πυρόλυση χρησιμοποιείται συχνότερα για την παραγωγή ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων από βιομάζα, λόγω της φυσικής τους ιεραρχικής δομής (Nguyen et al., 2014).

Πυρόλυση Βιομάζας

Τα οργανικά συστατικά της βιομάζας, όπως η κυτταρίνη, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη, υπόκεινται σε πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Αυτές οι ουσίες μετατρέπονται σε πτητικές ουσίες και υπολείμματα βιο-ξυλάνθρακα. Οι πτητικές ουσίες χωρίζονται σε υγρό βιο-έλαιο και μη συμπυκνωμένο αέριο, ανάλογα με το σημείο βρασμού τους.

Οι χημικές αντιδράσεις κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες, όπως η φύση της πρώτης ύλης, η θερμοκρασία πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία. Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του βιο-απανθρακώματος είναι η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, λιγνίνη και ανόργανη ύλη. Επιπλέον, η ειδική επιφάνεια του βιο-απανθρακώματος συνδέεται με τη δομή της πρώτης ύλης, πρώτης μαράτης μαράτης ύλης (Nguyen et al., 2014).

Γενικότερα, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής σε αυτή μειώνουν την απόδοση του βιο-άνθρακα και αυξάνουν την περιεκτικότητα σε σταθεροποιημένο άνθρακα και τέφρα, καθώς απελευθερώνονται περισσότερες πτητικές ουσίες. Αυτή η απελευθέρωση μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση των πόρων. Επομένως, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, του ρυθμού θέρμανσης και του χρόνου παραμονής.

4.2.1 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ενεργοποίηση Μικροπορώδους

Ανάλογα με τον παράγοντα ενεργοποίησης, οι μέθοδοι ενεργοποίησης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: φυσικές και χημικές. Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα με υψηλή οξείδωση, υψηλή θερμοκρασία, και την παρουσία αέρα που περιλαμβάνει O₂, CO₂ ή άλλους ατμούς. Από την άλλη πλευρά, η χημική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με τη χρήση

διαβρωτικών χημικών ως παραγόντων ενεργοποίησης, όπως το KOH, το ZnCl₂, και το H₃PO₄ (Antal & Grønli, 2003).

Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση με O_2 ή αέρα αποτελεί την οικονομικότερη μέθοδο ενεργοποίησης λόγω της διαθεσιμότητας του αέρα και της υψηλής ενεργειακής απόδοσης των εξώθερμων αντιδράσεων του άνθρακα με τον O_2 (Εξίσωση 1 και 2). Παρόλα αυτά, τα ισχυρά οξειδωτικά φαινόμενα του O_2 και η εξώθερμη αντίδρασή του μπορεί να οδηγήσουν σε καύση του βιοαπανθρακώματος, εάν η διαδικασία δεν είναι καλά ελεγχόμενη. Συνεπώς, η ενεργοποίηση του O2 πρέπει να πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (<500 °C). Οι χημικές αντιδράσεις για την ενεργοποίηση του H₂O και του CO₂ εκφράζονται ως (Εξίσωση 3, 4, 5). Τα πιο ενεργά άτομα άνθρακα μπορούν επιλεκτικά να αεριοποιηθούν λόγω του ασθενέστερου φαινομένου οξείδωσης του H₂O και του CO₂ (Antal & Grønli, 2003).

$$2C + O_2 = 2CO, \ \Delta H = -221 \ kJ \ mol^{-1} \ (1)$$
$$2CO + O_2 = 2CO_2, \ \Delta H = -556 \ kJ \ mol^{-1} \ (2)$$
$$C + H_2O = CO + H_2, \ \Delta H = 117 \ kJ \ mol^{-1} \ (3)$$
$$C + CO_2 = 2CO, \ \Delta H = 159 \ kJ \ mol^{-1} \ (4)$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2, \ \Delta H = 41 \ kJ \ mol^{-1} \ (5)$$

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 εξισώσεις 6 έως 9. Το KOH τηγανίζεται στους 360°C, και κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις που ακολουθούν λαμβάνουν χώρα σε μια διεπαφή στερεού υγρού. Η οξείδωση του άνθρακα με KOH (Εξίσωση 6) ξεκινά στους 400°C, σχηματίζοντας μεταλλικό K, Υδρογόνο και Καρβονικό Κάλιο, μετά από το οποίο λαμβάνει χώρα περαιτέρω αντίδραση μεταξύ του άνθρακα και του Καρβονικού Καλίου (Εξίσωση 7) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 700°C. Εκτός από το χημικό αποτέλεσμα της δράσης του ΚΟΗ και του Καρβονικού Καλίου, οι εκπομπές του υδρογόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του οξειδίου του άνθρακα διευκολύνουν επίσης το σχηματισμό πόρων στο βιο-ξυλάνθρακα. Επιπλέον, το μεταλλικό Κ μπορεί να εισχωρήσει στην πλέξη του άνθρακα, δημιουργώντας μικροπόρους μέσω ενός φυσικού αποτελέσματος (Antal & Grønli, 2003).

$$6KOH + 2C = 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 (6)$$
$$K_2CO_3 + C = K_2O + 2CO (7)$$
$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2 (8)$$
$$2K + CO_2 = K_2O + CO (9)$$

5. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.1.1 Θερμική Ανάλυση (DTA/TGA)

Η θερμική ανάλυση των στερεών καταγράφει τις αλλαγές στις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, όπως η ενθαλπία και η μάζα, σε σχέση με τη θερμοκρασία. Αυτές οι αλλαγές είναι παρατηρήσιμες μέσω της μελέτης των αντιδράσεων των στερεών, της αποσύνθεσής τους στα συστατικά τους, και της εξέτασης των αλλαγών στις φάσεις τους (Yuan et al., 2019).

Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (DTG/DTA) περιλαμβάνει δύο διακριτικές διαδικασίες που διεξάγονται ταυτόχρονα:

 Κατά τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), καταγράφεται η μεταβολή του βάρους του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, μετράται η αλλαγή του βάρους της μετασχηματιζόμενης ουσίας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η μέθοδος παρέχει πληροφορίες για τη χημική σύσταση και την αναλογία των φάσεων του στερεού δείγματος, επιτρέποντας τη μελέτη της κινητικής των μετασχηματισμών των φάσεων. Κατά τη διαφορική ανάλυση (DTA), μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Βασίζεται στη χρονική εξέλιξη της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ των δύο δειγμάτων και παρέχει πληροφορίες για τη θερμική δυναμική των μεταβολών.

Αρχικά, όταν δεν υπάρχει θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, υποθέτουμε ότι το δείγμα δεν υφίσταται φυσικές ή χημικές μεταβολές. Σε περίπτωση μεταβολής, όπως η τήξη, ανάμεσα στα δύο δείγματα δημιουργείται θερμοκρασιακή διαφορά ΔΤ, με τη θερμοκρασία του δείγματος (Ts) να είναι προσωρινά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία του δείγματος αναφοράς (Tr), η οποία ακολουθεί προγραμματισμένη θέρμανση. Η επιφάνεια υπολογίζεται σε σχέση με τη διαφορά ενθαλπίας ΔΗ της διαδικασίας. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης, το εμβαδόν (α) υπολογίζεται ηλεκτρονικά μέσω ολοκλήρωσης. Στη συνέχεια, συνδέεται με τη διαφορά ενθαλπίας ΔΗ της σχέσης (Yuan et al., 2019):

$$\Delta H = A K/m$$

όπου:

 $m = \eta$ μάζα του δείγματος,

K = η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου.

Η σταθερά αυτή υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ουσίες για τις οποίες η ενθαλπία μετασχηματισμού είναι γνωστή με μεγάλη ακρίβεια. Το δείγμα αναφοράς δεν πρέπει να υφίσταται μετασχηματισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος της εξέτασης. Σε περίπτωση ενδόθερμων μετασχηματισμών του εξεταζόμενου δείγματος, καταγράφονται "ενδόθερμες κοιλάδες", ενώ σε εξώθερμους μετασχηματισμούς καταγράφονται "εξώθερμες κορυφές". Αυτές οι κοιλάδες και κορυφές οφείλονται στις απότομες αλλαγές θερμοκρασίας λόγω της λανθάνουσας θερμότητας του μετασχηματισμού (Yuan et al., 2019).



Σχήμα 16: Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου.

Η μέθοδος της θερμικής ανάλυσης είναι σημαντική διότι (Yuan et al., 2019):

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

5.1.2 Περίθλαση Ακτίνων – Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι μια ισχυρή τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δομής των κρυσταλλικών υλικών. Η ανάλυση περίθλασης ακτινών X (XRD) είναι μια μη καταστροφική τεχνική που παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή, τη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού. Βασίζεται στην δομική παρεμβολή μονοχρωματικών ακτινών X και ενός κρυσταλλικού δείγματος. Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος που παράγεται όταν επιβραδύνονται ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια με επαρκή ενέργεια. Στην XRD, οι παραγόμενες ακτίνες-X συγκλίνουν και κατευθύνονται σε ένα δείγμα υλικού, όπου η αλληλεπίδραση των προσπιπτουσών ακτινών με το δείγμα παράγει μια διαθλώμενη ακτίνα, η οποία στη συνέχεια ανιχνεύεται, επεξεργάζεται και μετράτε. Η ένταση των περιθλώμενων ακτινών που σκεδάζονται σε διαφορετικές γωνίες του υλικού απεικονίζεται σε γραφική παράσταση για να εμφανιστεί ένα μοτίβο περίθλασης.(Pandian Bothi Raja, et al., 2022) Κάθε φάση του υλικού παράγει ένα μοναδικό μοτίβο περίθλασης λόγω της ειδικής χημείας και της ατομικής διάταξης του υλικού. Το μοτίβο περίθλασης είναι ένα απλό άθροισμα των μοτίβων περίθλασης κάθε φάσης. Η ατέλεια του υλικού του δείγματος θα επηρέαζε το μοτίβο του περιθλώμενου σήματος. Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες που συμβάλλουν στην ατέλεια του δείγματος θα ήταν η ετερογένεια της σύνθεσης, οι ατέλειες της κρυσταλλικής δομής, οι μικροστίγματα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.(Pandian Bothi Raja, et al., 2022)

Ένα διάγραμμα XRD καθορίζει πρώτα εάν το δείγμα είναι κρυσταλλικό ή άμορφο. Τα κρυσταλλικά διαγράμματα δείχνουν μεγάλες, αιχμηρές κορυφές. Επιπλέον, η μέθοδος XRD παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή μιας ένωσης και χρησιμοποιείται για ορυκτολογική μελέτη. Παρέχει επίσης πληροφορίες για τις προσμίξεις των κρυστάλλων ακόμα και σε υπερβολική καθαρότητα (κρυσταλλικές ενώσεις). Προσδιορίζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας (ποσοστό κρυσταλλικού υλικού επί του συνολικού υλικού) σε υλικά όπως φάρμακα, τρόφιμα και πολυμερή. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του πολυμορφισμού και τον ποσοτικό προσδιορισμό διαφορετικών φάσεων (Ochsenkuhn, M., 2020).

Ακολουθεί μια σύντομη επισκόπηση της θεωρίας πίσω από την περίθλαση ακτίνων Χ:

Δυαδικότητα κύματος-σωματιδίου:

Οι ακτίνες Χ παρουσιάζουν τόσο κυματοειδή όσο και σωματιδιακά χαρακτηριστικά. Στην περίθλαση ακτινών-Χ, η κυματική φύση των ακτινών-Χ είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση του φαινομένου της περίθλασης.

Νόμος του Bragg:

Η θεμελιώδης αρχή πίσω από την περίθλαση ακτίνων X είναι ο νόμος του Bragg, ο οποίος διατυπώθηκε από τον Sir William Bragg και τον γιο του Lawrence Bragg το 1913. Ο νόμος του Bragg συσχετίζει τις γωνίες πρόσπτωσης και περίθλασης με την απόσταση των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος και το μήκος κύματος των ακτινών X. Η εξίσωση δίνεται από τη σχέση:

```
2dsin(\theta)=n\lambda
```

Όπου:

d: η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος

- θ: η γωνία πρόσπτωσης ή περίθλασης
- n: ένας ακέραιος αριθμός (1, 2, 3,...) που αντιπροσωπεύει τη σειρά της περίθλασης.
- λ: το μήκος κύματος των ακτινών Χ

Ο νόμος του Bragg υποδεικνύει ότι για ένα συγκεκριμένο σύνολο επιπέδων κρυσταλλικού πλέγματος, οι ακτίνες-Χ θα διαθλώνται σε συγκεκριμένες γωνίες, οδηγώντας στο σχηματισμό κορυφών περίθλασης στο προκύπτον μοτίβο.

Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής:

Το διάγραμμα περίθλασης που λαμβάνεται από έναν κρύσταλλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της τρισδιάστατης ατομικής δομής του. Μετρώντας τις γωνίες και τις εντάσεις των περιθλώμενων ακτινών X, οι επιστήμονες μπορούν να εξαγάγουν τις θέσεις των ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως κρυσταλλογραφία.

Περίθλαση ακτινών Χ σε σκόνη (XRPD):

Σε πολλές περιπτώσεις, το κρυσταλλικό υλικό βρίσκεται σε μορφή σκόνης και όχι σε μονοκρύσταλλο. Η περίθλαση ακτινών Χ σε σκόνη περιλαμβάνει τυχαία προσανατολισμένους κρυσταλλίτες και το διάγραμμα περίθλασης είναι ένας συνδυασμός όλων των πιθανών προσανατολισμών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων.

Πηγές ακτινών Χ:

Οι πηγές ακτινών-Χ που χρησιμοποιούνται σε πειράματα XRD μπορεί να είναι εργαστηριακές (σωλήνες ακτινών-Χ) ή πηγές ακτινοβολίας σύγχροτρον. Η επιλογή της πηγής ακτινών Χ εξαρτάται από τις ειδικές απαιτήσεις του πειράματος, όπως η ανάλυση και η ένταση.

Ανιχνευτής και ανάλυση δεδομένων:

Τα σύγχρονα πειράματα XRD χρησιμοποιούν ανιχνευτές για τη σύλληψη των περιθλώμενων ακτινών-Χ. Τα δεδομένα που προκύπτουν αναλύονται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής, συμπεριλαμβανομένης της ταυτοποίησης των κρυσταλλικών φάσεων, των παραμέτρων πλέγματος και των ατομικών θέσεων.

Η περίθλαση ακτινών X έχει εφαρμογές σε διάφορα επιστημονικά πεδία, όπως η χημεία, η φυσική, η επιστήμη των υλικών και η βιολογία, και διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στον χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών σε ατομικό και μοριακό επίπεδο.

5.1.3 Μετρήσεις Ειδικής Επιφάνειας – Ποροσιμετρία N₂ (BET)

Υπάρχουν υλικά, είτε φυσικά είτε συνθετικά, τα οποία διαθέτουν την ικανότητα να προσροφούν μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού στην επιφάνειά τους, κατηγορούμενα ως προσροφητικά υλικά. Η προσρόφηση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες: φυσική και χημική. Όταν η δύναμη προσρόφησης 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 (Sinha et al., 2019).

Το φαινόμενο της προσρόφησης εξαρτάται από την επιφάνεια του προσροφητικού, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια, τόσο περισσότερα μόρια προσροφώνται. Στην πραγματικότητα, εννοούμε τόσο την εξωτερική όσο και την εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Αυτοί οι πόροι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους: μακροπόροι (διάμετρος > 50nm), μεσοπόροι (διάμετρος μεταξύ 2 και 50nm) και μικροπόροι (διάμετρος < 2nm). Η διάμετρός τους καθορίζει τη δυνατότητα προσρόφησης μορίων στους πόρους του υλικού.

Η προσδιορισμός της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων σε ένα υλικό εκτελείται μέσω μιας διαδικασίας που βασίζεται στη φυσική προσρόφηση αδρανούς αερίου από την επιφάνειά του. Τα μόρια του αερίου προσροφώνται στην επιφάνεια στρωματικά, σημαίνοντας ότι όταν καλύπτεται η επιφάνεια από ένα στρώμα μορίων του αερίου, αρχίζει να δημιουργείται ένα δεύτερο στρώμα πάνω σε αυτό και ούτω καθεξής. Η επιφάνεια του υλικού εκτιμάται από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου, διότι αυτό το στρώμα είναι ανάλογο της εσωτερικής επιφάνειάς του, ενώ το μέγεθος των πόρων εκτιμάται από το προσροφώνται (Sinha et al., 2019).

Κατά την προσρόφηση αέριας ουσίας από το προσροφητικό υλικό, υπάρχει δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση (ή τη μερική πίεση των ατμών) της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί, και τον όγκο της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Επομένως, η ισορροπία μπορεί να παρουσιαστεί με διάφορα διαγράμματα ανάλογα με την παράμετρο που θεωρείται σταθερή. Οι ισόθερμες καμπύλες, που δίνουν τον όγκο του προσροφημένου αερίου συναρτήσει της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες και υπάρχουν έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερμων σύμφωνα με την IUPAC.

Στα υλικά με πόρους, η ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης παρουσιάζει έναν βρόχο υστέρησης, και η γεωμετρική μορφή αυτού του βρόχου αντανακλά τη δομή των πόρων. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται φυσικά από το γεγονός ότι το προσροφούμενο εκροφάται σε χαμηλότερες τιμές P/Po σε σύγκριση με αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησή του. Αυτό σημαίνει ότι οι πόροι γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτήν στην οποία αδειάζουν.

Έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της επιφάνειας ή, αλλιώς, της ειδικής επιφάνειας (ανά μονάδα βάρους επιφάνειας) των υλικών και των πόρων τους. Αυτά τα μοντέλα προβλέπουν επίσης τους έξι διαφορετικούς τύπους ισόθερμων (Sinha et al., 2019).

Η μέθοδος των Brunauer, Emmett και Teller (BET) είναι ένα επιτυχημένο μοντέλο που εξηγεί ικανοποιητικά πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων από ένα μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Αυτή η θεωρία αποτελεί επέκταση της θεωρίας του Langmuir, προβλέποντας το σχηματισμό περισσότερων από ένα μονομοριακών στρωμάτων. Δεδομένου ότι δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των μονοστρωμάτων, τα μονοστρώματα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, και για κάθε μονόστρωμα, ισχύει η εξίσωση του Langmuir $\frac{1}{v} = \frac{1/p}{KV_m} + \frac{1}{V_m}$. Επομένως, προκύπτει η εξίσωση του BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

όπου:

Ρ = η μερική πίεση του προσροφούμενου

 $P_o = η$ πίεση κορεσμού

V = ο όγκος του προσροφημένου αερίου

 $V_m \,$ = ο απαιτούμενος όγκος του αερίου για το σχηματισμό μονοστρώματος

c = σταθερά, εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφής και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως.

6. ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα χημικά αντιδραστήρια, οι διαλύτες, τα οξέα καθώς και τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες:

ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	
Ludox SM30	Κολλοειδής Σίλικα SM30
(Colloidal Silica SM30)	30% w/w suspension in H ₂ O
	Sigma-Aldrich (420794)
Ludox HS30	Κολλοειδής Σίλικα ΗS30
(Colloidal Silica HS30)	30% w/w suspension in H ₂ O
	Sigma-Aldrich (420824)
Sucrose	Σουκρόζη
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Sigma-Aldrich (S5016)
NaOH	Υδροξείδιο του Νατρίου
(Sodium Hydroxide)	Merck (106498)
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Εξαϋδρικός Νιτρικός Ψευδαύργυρος
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Τριένυδρος Νιτρικός Χαλκός

Πίνακας 2: Χημικά αντιδραστήρια.

ΔΙΑΛΥΤΕΣ	
CH ₃ CH ₂ OH	Αιθανόλη
Ethanol	Absolute for Analysis
	Merck
	καθαρότητας 99,5% από την Carlo Erba
	(4146052) και 99% από την Appli Chem
	(A4930)
H ₂ O	Απεσταγμένο νερό
	(DW)

Πίνακας 3: Διαλύτες.

ΟΞΕΑ	
HCl	Υδροχλωρικό Οξύ
(Hydrochloric Acid)	37 %
	Merck (100317)

Πίνακας 4: Οξέα.

AEPIA	
N2	Αέριο άζωτο
Nitrogen	καθαρότητας 99,999% από την Linde
Ar	Αργό
Argon	καθαρότητας 99,999% από την Linde

Πίνακας 5: Αέρια.

6.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

6.1.1 Σύνθεση Ιεραρχημένων Πορωδών Ανθράκων (1:1)

Γενική περιγραφή μεθόδου freeze drying (ξήρανση υπό ψήξη)

Η τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων είναι η μέθοδος freeze drying. Οι ιεραρχημένοι πορώδεις άνθρακες που συντίθενται μέσω αυτής της μεθόδου διαθέτουν μεγάλες επιφάνειες, μεγάλους όγκους πόρων (έως 2096 m²/g και 11,4 cm³/g αντίστοιχα) και το σημαντικότερο προσαρμόσιμα μακρο/μεσο/μικροπορώδη.

Το Σχήμα 17 δείχνει μια σχηματική παράσταση της μεθόδου.



Σχήμα 17:Σχηματική αναπαράσταση των βασικών βημάτων της μεθόδου freeze drying για τη σύνθεση ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων (HPCs) . Τα τέσσερα βήματα ακολουθούν τη φορά των δεικτών του ρολογιού αρχίζοντας από κάτω αριστερά. Όπως προκύπτει από την Σχήμα 17, τα κολλοειδή νανοσωματίδια πυριτίου και τα μόρια σουκρόζης αποβάλλονται από τους αναπτυσσόμενους κρυστάλλους πάγου κατά τη διάρκεια εξάχνωσης του νερού σαν αποτέλεσμα της βύθισης του μείγματος σε υγρό άζωτο. Οι κρύσταλλοι πάγου αφαιρούνται κατά την εξάχνωση σε λυοφιλοποιητή, δημιουργώντας μακροπόρους μέσα στη σύνθεση σουκρόζης - πυριτίου. Η σύνθεση στη συνέχεια ανθρακοποιείται, καταλήγοντας σε ένα μακροπορώδη συνδυασμό άνθρακα-πυριτίου. Οι μακροπόροι αποδεικνύεται ότι παραμένουν άθικτοι κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων πυριτίου από το σύνθετο υλικό δημιουργώντας μεσοπόρους.

Διαδικασία σύνθεσης

Το Σχήμα 18 είναι η σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής στρατηγικής που υιοθετήθηκε στην παρούσα έρευνα, με μόνη διαφορά συγκριτικά με την Σχήμα 17 να είναι η πηγή άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου freeze drying.

Για τη σύνθεση διαλύθηκαν σε δυο ποτήρια ζέσεως των 100ml, 6 gr σουκρόζης (πηγή άνθρακα) σε 60 ml απιονισμένο H₂O και τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων ώστε να διαλυθεί η σουκρόζη και το διάλυμα να γίνει διαυγές.

Σε δυο ποτήρια ζέσεως των 250ml διαλύθηκαν (α) 20g κολλοειδούς διαλύματος πυριτίου Ludox HS30 (12nm,30%w/w/, Sigma -Aldrich) σε 10ml αποσταγμένο νερό και (β) 20g κολλοειδούς διαλύματος πυριτίου Ludox SM30 (9nm ,30% w/w/ , Sigma -Aldrich) σε 10 ml απεσταγμένο νερό υπό μαγνητική ανάδευση.

Στη συνέχεια προστίθεται σε κάθε ένα από τα κολλοειδή διαλύματα πυριτίου (σύνθεση HPC με μέγεθος μεσοπόρου 12 nm και 9 nm αντίστοιχα) στάγδην το διάλυμα σουκρόζης.

Τα δύο δείγματα αφήνονται υπό μαγνητική ανάδευση 24h. Οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες ρυθμίστηκαν ανάλογα με το ποσοστό βάρους τους σε νερό, έτσι ώστε η αναλογία πυριτίου προς σουκρόζη να είναι 1:1.

Μετά το πέρας της ανάμειξης, οι σωλήνες που περιείχαν το μείγμα προδρόμου αφού καλύφθηκε η επιφάνειά τους με φιλμ σφράγισης parafilm στο οποίο είχαν ανοιχθεί τρύπες με τη βοήθεια βελόνας, εμβαπτίστηκαν σε υγρό άζωτο (Freeze Drying N₂) στους -52°C για ξήρανση με κατάψυξη προκειμένου να εξαχνωθούν οι κρύσταλλοι πάγου για 48h (επίτευξη λυοφιλοποίησης).

Στη συνέχεια τα μείγματα που λαμβάνονται από το Freeze Dryer τοποθετούνται σε βαρκάκια και πυρώνονται σε σωληνωτό φούρνο στους 800°C για 3h υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε ροή αερίου Αργού (Ar) σε ρυθμό θέρμανσης 5°C /min. Τα δείγματα μετά το στάδιο της ενανθράκωσης εμβαπτίζονται σε 250 ml απιονισμένου νερού υπό μαγνητική ανάδευση ώστε να δημιουργηθούν ομογενή μείγματα.

Προκειμένου να απομακρυνθούν τα νανοσωματίδια πυριτίου δημιουργούμε διάλυμα NaOH 3 M με προσθήκη σε απιονισμένο H₂O απαραίτητης ποσότητας NaOH (η οποία καθορίζεται από την ποσότητα των δειγμάτων μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης) που αφήνεται υπό μαγνητική ανάδευση ώστε το διάλυμα να είναι διαυγές σε θερμοκρασία δωματίου.

Πραγματοποιείται ανάμειξη των αρχικών δειγμάτων με το διάλυμα NaOH σε ποτήρια ζέσεως των 2L τα οποία τοποθετούνται σε λουτρό λαδιού ,υπό μαγνητική ανάδευση στους 80°C για τουλάχιστον 20h. Τα δημιουργούμενα διαλύματα διηθούνται με τη βοήθεια αντλίας κενού και το διάλυμα απορρίπτεται.

Προκειμένου να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες πραγματοποιούνται εκπλύσεις με απιονισμένο νερό έως ότου η τιμή του pH των εκπλύσεων να σταθεροποιηθεί κάτω από επτά, συγκεκριμένα περίπου στο έξι. Το τελικό προϊόν HPCs λαμβάνεται με τοποθέτηση των ηθμών που περιέχουν κάθε δείγμα σε πυριαντήριο στους 80°C για 24h ώστε να απομακρυνθεί το υπόλοιπο νερό και να επιτευχθεί η ξήρανση.

Στην Σχήμα 19 παρουσιάζεται διαγραμματικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας για την σύνθεση των HPCs.

6.1.2 Ενσωμάτωση οξειδίων Ζη και Cu μέσω εμποτισμού τήξης

Η διαδικασία για την προετοιμασία των δειγμάτων είναι η εξής:

Τα συνολικά ξηρά κοκκώδη υλικά HPCs ζυγίζονται με ακρίβεια. Σε αχάτινο γουδί αναμειγνύονται ποσότητες δείγματος με τα οξείδια Zn(NO₃)₂ · 6H₂O και Cu(NO₃)₂·3H₂O σε αναλογία 1:1. Προκύπτουν τέσσερα μίγματα τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα μπουκαλάκια vial των 5ml και σφραγίζονται με το καπάκι. Τοποθετούνται στο πυριαντήριο για 24h στους 42°C.

Στην συνέχεια τα μείγματα αποτίθενται σε πορσελάνινα δοχεία και τοποθετούνται σε φούρνο για 4h όπου γίνεται έψηση στους 400°C με ρυθμό θέρμανσης 1°C/h. Τα δείγματα ,μετά το πέρας της έψησης , αποθηκεύονται σε γυάλινα δοχεία vial , κλείνονται με καπάκι και σφραγίζονται με μεμβράνη parafilm.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΙΕΡΑΡΧΗΜΕΝΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ (1:1)		
DMC1 - 003	LUDOX HS30	
DMC1 - 005	LUDOX SM30	
DMC1 - 021	LUDOX HS30-Zn	
DMC1 - 023	LUDOX HS30-Cu	
DMC1 - 025	LUDOX SM30-Zn	
DMC1 - 027	LUDOX SM30-Cu	

Πίνακας 6:Δείγματα ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων 1:1.

ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ 6.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτινών Χ είναι μια κοινή τεχνική που καθορίζει τη σύνθεση ή την κρυσταλλική δομή ενός δείγματος. Για μεγαλύτερους κρυστάλλους όπως μακρομόρια και ανόργανες ενώσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της δομής των ατόμων μέσα στο δείγμα. Εάν το μέγεθος του κρυστάλλου είναι πολύ μικρό, μπορεί να καθορίσει τη σύνθεση του δείγματος, την κρυσταλλικότητα και την καθαρότητα φάσης. Αυτή η τεχνική στέλνει ακτίνες Χ μέσα από αυτό. Οι δέσμες ακτινών Χ επιλέγονται επειδή το μήκος κύματος τους είναι παρόμοιο με την απόσταση μεταξύ των ατόμων στο δείγμα, επομένως η γωνία περίθλασης θα επηρεαστεί από την απόσταση των ατόμων στο μόριο, σε αντίθεση με τη χρήση πολύ μεγαλύτερων μηκών κύματος, τα οποία θα ήταν αμετάβλητα από την απόσταση μεταξύ των ατόμων. Στη συνέχεια, οι ακτίνες Χ περνούν μέσα από το δείγμα, «αναπηδώντας» από τα άτομα στη δομή και αλλάζοντας την κατεύθυνση της δέσμης σε κάποια διαφορετική γωνία, θ, από την αρχική δέσμη. Αυτή είναι η γωνία περίθλασης. Μερικές από αυτές τις δέσμες διάθλασης αλληλοεξουδετερώνονται, αλλά εάν οι δέσμες έχουν παρόμοια μήκη κύματος, τότε εμφανίζεται εποικοδομητική παρεμβολή. Η εποικοδομητική παρεμβολή είναι όταν οι δέσμες ακτινών Χ που είναι ακέραιοι του ίδιου μήκους κύματος αθροίζονται για να δημιουργήσουν μια νέα δέσμη με υψηλότερο πλάτος. Το μεγαλύτερο πλάτος του κύματος μεταφράζεται σε μεγαλύτερο σήμα για αυτή τη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Η γωνία περίθλασης μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της διαφοράς μεταξύ ατομικών επιπέδων χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg, $sin\theta = n\lambda/2d$ όπου λ είναι το μήκος κύματος που προστίθεται, θήτα είναι η γωνία περίθλασης και d είναι η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων. Η απόσταση μεταξύ των ατομικών πλακών μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σύνθεσης ή της κρυσταλλικής δομής.

Το αποτέλεσμα της περίθλασης ακτινών X απεικονίζει την ένταση του σήματος για διάφορες γωνίες περίθλασης στις αντίστοιχες δύο θέσεις θήτα τους. Οι δύο θέσεις θήτα αντιστοιχούν σε μια ορισμένη απόσταση μεταξύ των κρυστάλλων ή των ατόμων στα δείγματα, που καθορίζεται από τη γωνία περίθλασης από την προσπίπτουσα δέσμη ακτινών X που στέλνεται στο δείγμα. Η ένταση των κορυφών σχετίζεται με την ποσότητα των μορίων σε αυτή τη φάση ή με αυτή την απόσταση. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της κορυφής, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα των κρυστάλλων ή των μορίων με αυτή τη διακριτή απόσταση.

Το πλάτος των κορυφών είναι αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθος του κρυστάλλου. Μια πιο λεπτή κορυφή αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο κρύσταλλο. Μια ευρύτερη κορυφή σημαίνει ότι μπορεί να υπάρχει μικρότερος κρύσταλλος, ελάττωμα στην κρυσταλλική δομή ή ότι το δείγμα μπορεί να είναι άμορφης φύσης, ένα στερεό χωρίς τέλεια κρυσταλλικότητα. Για μικρότερα δείγματα, τα μοτίβα που προσδιορίζονται με ανάλυση XRD μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της σύνθεσης ενός δείγματος. Υπάρχει μια μεγάλη βάση δεδομένων στοιχείων, ενώσεων και ορυκτών που περιέχουν τα μοτίβα περίθλασης για στοιχεία, ενώσεις και ορυκτά. Το σχέδιο για μια άγνωστη ένωση μπορεί να συγκριθεί με τη βιβλιογραφία και τις πειραματικά καθορισμένες τιμές για την επαλήθευση της ταυτότητας ενός στοιχείου, που ταιριάζει τόσο με τη θέση, το πλάτος και τα σχετικά ύψη των μοτίβων περίθλασης.

Η κρυσταλλικότητα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτινών X (XRD) Το περιθλασίμετρο ακτινών X που χρησιμοποιήθηκε είναι Brücker D8 Advance. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γωνία 2θ με εύρος 20° έως 80° και ρυθμό σάρωσης 0.01°/0.5 sec, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu-Ka (λ=1.5418 Å) σε τάση 30kV και ρεύμα 15mA.

Τα πειραματικά δεδομένα αποθηκεύονται σε αρχείο .asc και η επεξεργασία τους μέσω του προγράμματος, μετά την λείανση της απεικόνισης, μας δίνει πληροφορίες για την θέση των peaks, το μέγεθος του κρυστάλλου στα συγκεκριμένα σημεία, το μέσο μέγεθος κρυστάλλου και την κρυσταλλικότητα του δείγματος. Προκύπτουν για κάθε δείγμα :



Σχήμα 20. Διαγράμματα XRD δειγμάτων HS30 (αρχικό, με ψευδάργυρο και με χαλκό)

<u>SM30</u>



Σχήμα 21. Διαγράμματα XRD SM30 (αρχικό, με ψευδάργυρο και με χαλκό)

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για το HS30 δείχνει την άμορφη φύση του άνθρακα μετά την πυρόλυση. Μετά το σχηματισμό νανοσωματιδίων χαλκού στην επιφάνεια και το εσωτερικό του HS30, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές σε τιμές 2Θ 35,5°, 38,7°,

<u>HS30</u>

48,6°, 53,5°, 58,2°, 61,4°, 65,8° και 67,8° οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (002), (111), (202), (022) και (113), αντίστοιχα (JCPDS801268). Η ύπαρξη των κορυφών αυτών επιβεβαιώνει την δημιουργία νανοσωματιδίων οξειδίου του χαλκού (ΙΙ) στην άμορφη μάζα του άνθρακα του ιεραρχημένου πορώδους υλικού. Αντίστοιχα τα περιθλασιγράμματα XRD του HS30_Zn παρουσιάζει κορυφές που εντοπίζονται στις 31,61°, 34,26°, 36,10°, 47,37°, 56,40°, 62,68° και 67,72° και οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (100), (002), (101), (102), (110), (103) και (112), της εξαγωνικής δομής του ZnO (JCPDS: 03-065-3411), αντίστοιχα. Τα ίδια αποτελέσματα λαμβάνουμε και από τα διαγράμματα XRD των πορωδών ανθρακικών υλικών SM30 που φέρουν νανοσωματίδια CuO και ZnO.

Για να υπολογίσουμε το μέγεθος των νανοσωματιδίων πάνω στο πορώδες υπόστρωμα χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο Debye Scherrer στα διαγράμματαXRD, και τα αποτελέσματα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα. [Monshi et al., 2012]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

όπου:

- λ είναι το μήκος κύματος της πηγής ακτίνων Χ,
- β είναι το εύρος γραμμής FWHM (full width at half max) και
- θ είναι η γωνία περίθλασης Bragg

Υλικό	Μέγεθος σωματιδίων (nm)
LUDOX HS30-Zn (DMC1 - 021)	9.3
LUDOX HS30-Cu (DMC1 – 023)	13.0
LUDOX SM30-Zn (DMC1 – 025)	12.4
LUDOX SM30-Cu (DMC1 – 027)	17.8

Πίνακας 7. Μεγέθη σωματιδίων πορωδών υλικών

6.3 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (ΒΕΤ)

Η θεωρία BET (συντομογραφία από την θεωρία Brunner-Emmett-Teller) στοχεύει να εξηγήσει τη φυσική προσρόφηση μορίων από μια στερεή επιφάνεια και χρησιμεύει ως βάση

για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Εφαρμόζεται σε συστήματα πολυστρωματικής προσρόφησης και συνήθως χρησιμοποιεί ως προσροφητικά αέρια ανίχνευσης που δεν αντιδρούν χημικά με την επιφάνεια του υλικού προκειμένου να γίνει ποσοτικοποίηση της ειδικής επιφάνειας.

6.3.1 Αποτελέσματα ανάλυσης ΒΕΤ

Στα πλαίσια της μεθόδου BET σχηματίστηκαν οι ακόλουθες καμπύλες των HS30 (DMC1-003), SM30 (DMC1-005), (DMC1-021) HS30 – Zn, (DMC1-023) HS30 – Cu, (DMC1-025) SM30 – Zn και (DMC1-027) SM30 – Cu με πραγματική μέτρηση της προσρόφησης - εκρόφησης του αερίου H₂S.

Προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των παραχθέντων υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης N_2 και δημιουργήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και οι κατανομές πόρων των διαφόρων προσροφητικών υλικών με σκοπό την βελτιστοποίηση της προσρόφησης.

<u>Δείγμα HS30 (DMC1-003)</u>

Στο Σχήμα 32 φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 (DCM1-003).



DCM1-003

Σχήμα 22: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 (DCM1 -003).

Η ισόθερμη είναι τύπου IV σύμφωνα με την κατά IUPAC κατηγοροποίηση. Αυτός ο τύπος σε μικρο και μεσοπορώδη υλικά και είναι σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση. Αυτό οφείλεται σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφητή - προσροφήματος και υψηλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του προσροφήματος που καταλήγουν στο σχηματισμό πολυστρωμάτων. Η ισόθερμη έχει χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης τύπου H₂ που δηλώνει πορώδη δομήπου αποτελείται από συσσωματωμένα ή συμπαγή σφαιρικά σωματίδια με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα, και ο οποίος εμφανίζεται σε σχετικά υψηλές σχετικές πιέσεις (P/Po=0,6) και που συσχετίζεται με το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης στους πόρους του υλικού.

Ο χαρακτηριστικός ώμος (Shaped Knee) που εμφανίζεται σε P/Po \approx 0,01 υποδηλώνει την δημιουργία μονοστοιβάδας ρόφησης. Η ειδική επιφάνεια του υλικού αποτιμήθηκε στα 1065 m2/g με βάση την μέθοδο BET (S_{BET} =1065m²/g) .Η κατανομή του μεγέθους πόρων έγινε με εφαρμογή του μοντέλου BJH κάνοντας χρήση του τμήματος της ισόθερμης εκρόφησης και η μέση διάμετρος των πόρων εκτιμήθηκε στα 15,5 nm. Ο συνολικός όγκος πόρων (TPV) είναι 2cc/g για P/Po \approx 0,97.

<u>Δείγμα SM30 (DCM1-005)</u>

Στο Σχήμα 33 παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 (DCM1-005).



Σχήμα 23: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 (DCM1 -005).

Η ισόθερμη είναι επίσης τύπου ΙV σύμφωνα με τη κατά IUPAC κατηγοριοποίηση με χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης επίσης Η₂, πιο στενό όμως από αυτόν του δείγματος DCM1-003 ενώ ξεκινά σε μικρότερη σχετική πίεση P/Po=0,5.

Η διαφορά αυτής της ισόθερμης από την HS30 (DCM1-003) προέρχεται από το γεγονός ότι το SM30 (DCM1-005) δείγμα διαθέτει μεσοπόρους σε περιοχή τιμών μικρότερη αυτής του HS30 (DCM1-003).

Η ειδική επιφάνεια του υλικού αποτιμήθηκε στα 639 m²/g περίπου 40% μικρότερη από αυτήν του HS30 (DCM1-003). Όπως αποτυπώνεται από την ισόθερμη οσυνολικός όγκος πόρων (TPV) είναι επίσης μικρότερος και ίσος με 1,6cc/g σε P/Po≈0,95.το μέσο μέγεθος των πόρων υπολογίζεται στα 11nm.

<u>Δείγμα HS30 – Cu (DCM1-023)</u>

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζεται η ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Cu (DCM1-023).



Σχήμα 24: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Cu (DCM1 -023).

Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC η ισόθερμη είναι τύπου IV. Η τριχοειδής συμπύκνωση λαμβάνει χώρα σε σχετική πίεση P/Po ≈0,6. Επίσης ο βρόγχος υστέρησης είναι τύπου H₂ που αφορά πολύπλοκη δομή πόρων όπου σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η δικτύωσή τους (γνωστό και ως αποτέλεσμα δικτύου network effect).Στις χαμηλές πιέσεις
παρατηρείται μι απότομη αύξηση της προσροφημένης ποσότητας λόγω ύπαρξης μικροπόρων (πόρων με μέγεθος μικρότερο των 2nm). Η επιφάνεια BET υπολογίστηκε σε $S_{BET} = 816m^2/g$, ο δε όγκος των πόρων (TPV0) είναι 1,6cc/g. Το μέσο μέγεθος των πόρων υπολογίζεται στα 16,1 nm.

Η προσθήκη Cu στο αρχικό DCM1-003 οδηγεί σε μια μείωση ειδικής επιφάνειας κατά BET της τάξης του 23,4%.

<u>Δείγμα SM30 – Cu (DCM1- 027)</u>

Στο Σχήμα 35 παρουσιάζεται η ισόθερμος προσρόφησης για το δείγμα SM30 – Cu (DCM1 -027).

DCM1-027 Cu



Σχήμα 25: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 – Cu (DCM1 -027).

Σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC η ισόθερμη είναι τύπου IV με βρόγχο τύπου H₃ που εμφανίζεται σε υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής και με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα, που ξεκινά σε μικρή σχετική πίεση P/Po≈0,4. Σε χαμηλές σχετικές πιέσεις παρατηρείται ένα βήμα αύξησης της ροφημένης ποσότητας. Καθώς η προσρόφηση εξελίσσεται παρατηρείται μία έντονη αλλαγή της κλίσης της ισόθερμης η οποία προέρχεται από το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπυκνωσης. Η ειδική επιφάνεια του υλικού αποτιμήθηκε στα S_{BET}=417 m²/g. Παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας κατά BET συγκρινόμενο με το DCM1 023 κατά 49%.

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων έγινε με την εφαρμογή του μοντέλου BJH κάνοντας χρήση του τμήματος της εκρόφησης της ισόθερμης και η μέση διάμετρος των πόρων εκτιμήθηκε στα 9,6 nm. Ο συνολικός όγκος πόρων (TPV) είναι 0,2cc/g.

<u>Δείγμα HS30 – Zn (DCM1- 021)</u>

Στο Σχήμα 36 παρουσιάζεται η ισόθερμος προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Zn (DCM1-021).

DCM1 -021Zn



Σχήμα 26: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα HS30 – Zn (DCM1 -021).

Η ισόθερμη είναι τύπου IV, σύμφωνα με την κατά IUPAC κατηγοροποίηση με χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης τύπου H₂, οποίος εμφανίζεται σε σχετική πίεση P/Po=0,5 λόγω τριχοειδούς συμπύκνωσης στους πόρους του υλικού.

Το δείγμα εμφανίζει απότομη αύξηση του όγκου του προσροφήματος από το υλικό στο εύρος χαμηλής πίεσης (P/Po<0,01) που δηλώνει παρουσία μικροπορώδους (Dmic≤2nm). Η ειδική επιφάνεια του υλικού αποτιμήθηκε στα $857m^2/g$ (S_{BETb}= $857 m^2/g$). Παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας κατά BET συγκρινόμενο με το DMC1-003 Κατά 19%.Το μέσο μέγεθος των πόρων υπολογίζεται στα 16,1 nm και ο συνολικός όγκος των πόρων (TPV) είναι ίσος με 1,6 cc/g ,μικρότερος κατά 20% του συνολικού όγκου πόρων του DCM1-003, σε: P/Po ≈0,98.

<u>Δείγμα SM30 – Zn (DCM1- 025)</u>





Σχήμα 27: Ισόθερμη προσρόφησης για το δείγμα SM30 – Zn (DCM1- 025).

Η ισόθερμη για το δείγμα είναι επίσης τύπου Ιν με χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης τύπου H₂ πιο στενό όμως από αυτόν του δείγματος DMC1 -021 ενώ ξεκινά σε μικρότερη σχετική πίεση P/Po=0,4.

Η διαφορά της DCM1-025 ισόθερμης από την DCM1-021 προέρχεται από το γεγονός ότι το δείγμα DCM1-025 διαθέτει μεσοπόρους σε περιοχή τιμών μικρότερη από αυτήν του DCM1-021. Η ειδική επιφάνεια του υλικού υπολογίστηκε σε S_{BET}=608m²/g περίπου 29% μικρότερη από αυτή του DCM1-021. Όπως αποτυπώνεται στη ισόθερμη ο συνολικός όγκος πόρων (TPV) είναι ίσος με 0,9cc/g, επίσης μικρότερος από αυτόν του δείγματος DCM1-021. Το μέσο μέγεθος των πόρων υπολογίζεται στα 9,9nm.

Συνοψίζοντας προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Υπόστρωμα	$S_{BET} (m_2/g)$	TVP(cc/g)	Vmicro(cc/g)	Vmeso(cc/g)	Pore width (nm)
DCM1-003	1065	2	0,3	1,7	15,6
DCM1-005	639	1,1	0,2	0,9	11
DCM1-021	857	1,6	0,2	1,4	16,1
DCM1-023	816	1,6	0,2	1,4	16,1
DCM1 025	608	0,9	0,1	0,8	9,6
DCM1-027	417	0,2	0,1	0,1	9,9

Πίνακας 8: Παράμετροι μετρήσεων προσρόφησης - εκρόφησης.

6.4 ΘΕΡΜΙΚΉ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA/TGA)

Η θερμική ανάλυση (Thermal analysis) περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων ενός υλικού ή ενός συστήματος. Μπορούμε να κατανοήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός υλικού, αναλύοντας τον τρόπο με τον οποίο αυτό αντιδρά σε μεταβολές της θερμοκρασίας.

Οι κύριες μεταβολές που υφίστανται οι φυσικές πρώτες ύλες με την θέρμανση είναι:

- Απώλειες επιφανειακού και κρυσταλλικού νερού και υδροξυλίων
- Διασπάσεις ανθρακικών, θειικών φάσεων ή άλλων ορυκτών
- Μεταβολές πλεγματικής δομής
- Χημικές αντιδράσεις μεταξύ πρωτογενών φάσεων με την θερμοκρασία(π.χ. σημείο τήξης)

Οι μεταβολές εκφράζονται μέσω θερμικών φασμάτων που λαμβάνονται ως:

- Μεταβολή αρχικού βάρους του υπό μελέτη υλικού (π.χ. λόγω απομάκρυνσης CO₂, υγρασίας κλπ.)
- Μεταβολή της θερμοκρασίας του υπό μελέτη υλικού

Οι θερμικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσης εργασίας είναι:

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

Γίνεται μέτρηση της μάζας ενός δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη για να καθορίσει την καθαρότητα, το νερό, τον άνθρακα και την οργανική περιεκτικότητα του υλικού και για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών καθορίζουν την σύνθεσή τους και προβλέπουν την σταθερότητά τους σε θερμοκρασίες έως 1000°C. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει υλικά που παρουσιάζουν απώλεια βάρους λόγω διάσπασης, οξείδωσης, αφυδάτωσης.

Ένα διάγραμμα TGA αποτυπώνει την μεταβολή βάρους ενός υλικού σε σχέση με την θερμοκρασία. Οι κορυφές ή οι κοιλάδες του διαγράμματος παριστάνουν γεγονότα όπως αποσύνθεση υλικού, μετάβαση φάσεων, εξάτμιση ή αντιδράσεις. Τα σημεία καμπής δηλώνουν μεταβάσεις υλικού.

Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν σε αυτές τις μεταβάσεις μπορούν να προσδιοριστούν ακριβώς από την 1^η παράγωγο της TGA.

Διαφορική Θερμική ανάλυση (DTA)

Μετράτε η διαφορά θερμοκρασίας ΔΤ, μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και ενός αδρανούς θερμικά υλικού αναφοράς σαν συνάρτηση της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ δυο δειγμάτων, αναφοράς και εξεταζόμενου, με την βοήθεια ενός διαφορικού στοιχείου τύπου Pt/Pt-Rh όταν και τα δυο υπόκεινται σε θέρμανση με σταθερό ρυθμό.

Οι κορυφές και οι κοιλάδες της καμπύλης DTA αναπαριστούν εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις αντίστοιχα.

Από τις δυο μετρήσεις (TGA/DTA) προκύπτουν συμπεράσματα για τη την θερμοκρασία και τον χρόνο (σε ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση) πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης (ποιοτική μελέτη) και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν (ποσοτικός προσδιορισμός).

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 60 χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 10°C/min σε ατμόσφαιρα αέρα.

<u>Δείγμα HS30 (DMC1-003)</u>

Η θερμική συμπεριφορά του δείγματος HS30 (DMC1-003) μελετήθηκε μέσω (TGA/DTA) όπως φαίνεται στα ακόλουθα γραφήματα των Σχήμα 38 και Σχήμα 39.



Σχήμα 28: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 (DMC1-003).



Σχήμα 29: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 (DMC1-003).

Μέχρι την θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται μια απώλεια μάζας ίση με 5% η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού (υγρασίας).

Η καμπύλη DTA σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών παρουσιάζει 'κοιλάδα' που δηλώνει ότι η απώλεια μάζας οφείλεται σε ενδόθερμη μεταβολή (εξάτμιση του H₂O). Από τους 100°C έως τους 350°C παρατηρείται μια απώλεια βάρους 4,12% που αποδίδεται στην αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Η καμπύλη DTA διατηρεί σε αυτές τις θερμοκρασιακές περιοχές την μορφή της που υποδηλώνει την ενδόθερμη μεταβολή που συνέβη. Στους 381°C εμφανίζεται στο διάγραμμα DTA έντονη κορυφή που δηλώνει εξώθερμη αντίδραση. Παρατηρείται απώλεια μάζας 82,3% που οφείλεται στην καύση και αποδόμηση του οργανικού μέρους του δείγματος δηλαδή του άνθρακα.

<u>Δείγμα HS30 – Zn (DMC1-021)</u>

Στα ακόλουθα γραφήματα των Σχήμα 40 και Σχήμα 41 παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος HS30 – Zn (DMC1-021) μέσω της μεθόδου TGA/DTA.



Σχήμα 30: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Zn (DMC1-021).



Σχήμα 31: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Zn (DMC1-021).

Μέχρι την θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται μια απώλεια μάζας ~5% η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού (υγρασίας). Η απώλεια αυτή συνοδεύεται από μία ενδόθερμη μεταβολή, όπως παρουσιάζεται και στην εμφανιζόμενη 'κοιλάδα' της καμπύλης DTA για αυτήν τη θερμοκρασιακή περιοχή.

Η συνολική απώλεια μάζας 14% που συμβαίνει στο εύρος 40°C-250°C συμπεριλαμβάνει και την απώλεια 6 μορίων νερού κρυστάλλωσης από το πρόδρομο Zn(NO₃)₂. 6H₂O καθιστώντας το τελείως άνυδρο. Επίσης σε αυτή την απώλεια μάζας συμπεριλαμβάνεται και η αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Οι μετατροπές είναι ενδόθερμες.

Σε θερμοκρασία 437°C εμφανίζεται έντονη κορυφή στο διάγραμμα DTA που δηλώνει εξώθερμη αντίδραση. Παρατηρείται απώλεια μάζας 77% η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του άνθρακα και την πιθανή διάσπαση του άλατος του Zn και οξείδωσής του σε ZnO. Η χημική αντίδραση στο δεδομένο σύστημα ξεκινά στους 437°C και στη συνέχεια αρχίζει να κινείται με τον μέγιστο ρυθμό της, με αποτέλεσμα μια γρήγορη διαδικασία εξώθερμης καύσης στους 500°C. Μετά τους 500°C δεν παρατηρείται καμία απώλεια μάζας.

<u>Δείγμα HS30 – Cu (DMC1-023)</u>

Στα ακόλουθα γραφήματα των Σχήμα 42 και Σχήμα 43 παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος HS30 – Cu (DMC1-023) μέσω TGA/DTA.



Σχήμα 32: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Cu (DMC1-023).



Σχήμα33: Θερμική ανάλυση δείγματος HS30 – Cu (DMC1-023).

Μέχρι την θερμοκρασία 100°C παρατηρείται απώλεια μάζας ~5% η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού.

Η συνολική απώλεια μάζας 10,6% που συμβαίνει στο εύρος 40°C-250°C περιλαμβάνει και την απώλεια 3 μορίων H₂O κρυστάλλωσης του προδρόμου Cu(NO₃)₂.3H₂O καθιστώντας το τελείως άνυδρο. Σε αυτήν την απώλεια μάζας συμπεριλαμβάνεται και η αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου. Οι μετατροπές είναι ενδόθερμες.

Σε θερμοκρασία 388°C εμφανίζεται έντονη κορυφή στο διάγραμμα DTA που δηλώνει εξώθερμη αντίδραση. Παρατηρείται απώλεια μάζας 58% που οφείλεται στην αποδόμηση του άνθρακα και στην διάσπαση του άλατος του Cu και την οξείδωσή του σε CuO.

Μετά τους 400°C δεν παρατηρείται περαιτέρω απώλεια μάζας.

<u>Δείγμα SM30 – Zn (DMC1-025)</u>

Στα ακόλουθα γραφήματα των Σχήμα 44 και Σχήμα 45 παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος SM30 – Zn (DMC1-025) μέσω TGA/DTA.



Σχήμα 34: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Zn (DMC1-025).



Σχήμα 35: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Zn (DMC1-025).

Έως την θερμοκρασία των 100°C παρατηρείται απώλεια μάζας 12,5% που οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού.

Η έναρξη της διαδικασίας απώλειας ξεκινά στους 41°C και συνεχίζει έως τους 354°C με συνολική απώλεια 18,7% που περιλαμβάνει και την απώλεια των 6 μορίων H2O κρυστάλλωσης του προδρόμου Zn(NO₃)₂. 6H₂O καθιστώντας το τελείως άνυδρο. Επιπλέον αποσυντίθενται οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου.

Η θερμοκρασία έναρξης ισχυρής εξώθερμης αντίδρασης είναι 354°C, μικρότερη κατά 80°C αυτής του δείγματος DMC1-021, που αφορά την αποδόμηση του άνθρακα και την διάσπαση του άλατος του Zn και την οξείδωσή του σε ZnO.

Μετά τους 354°Cδεν παρατηρείται περαιτέρω απώλεια μάζας.

Η συνολική απώλεια μάζας του δείγματος DMC1-025 είναι 68,3% έναντι 91% του αντίστοιχου δείγματος DMC1-021.

<u>Δείγμα SM30 – Cu (DMC1-027)</u>

Στις Σχήματα 46 και 47 παρουσιάζεται η θερμική συμπεριφορά του δείγματος SM30 – Cu (DMC1-027).



Σχήμα 36: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Cu (DMC1-027).



Σχήμα 37: Θερμική ανάλυση δείγματος SM30 – Cu (DMC1-027).

Μέχρι τη θερμοκρασία 92°C παρουσιάζεται απώλεια μάζας 19% που οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού (υγρασίας).

Η απώλεια μάζας συνεχίζει μέχρι τους 300°C και περιλαμβάνει την απομάκρυνση των 3 μορίων H₂O κρυστάλλωσης του προδρόμου Cu(NO₃)₂.3H₂O. Σε αυτήν την θερμοκρασιακή περιοχή συμπεριλαμβάνεται και η απώλεια βάρους λόγω αποσύνθεσης των λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου.

Σε θερμοκρασία 400°C εμφανίζεται κορυφή στο διάγραμμα DTA που δηλώνει εξώθερμη αντίδραση. Παρατηρείται απώλεια μάζας 38,5% που οφείλεται στην αποδόμηση του άνθρακα.

Σε θερμοκρασία 523°C η απώλεια μάζας έχει διαμορφωθεί σε 33,5%.

Η αύξηση της μάζας κατά 5% πιθανόν να οφείλεται στην αντίδραση του CuO με τα παραγόμενα αέρια καύσης CO και CO₂ προς δημιουργία CuC₂O₄ (CuO+CO+CO₂ \rightarrow CuC₂O₄ ή σε σφάλμα του οργάνου μέτρησης (πιθανότερο).

Μετά τους 523°C δεν παρατηρείται καμία περαιτέρω απώλεια μάζας.

Η συνολική απώλεια μάζας του δείγματος DMC1-027 είναι 54,5% έναντι 68,6% του αντιστοίχου δείγματος DMC1-023.

Το εύρος της θερμοκρασία όπου έγιναν μετρήσεις για την δημιουργία διαγραμμάτων TGA/TDA ήταν έως 900°C. Η διάσπαση των CuO και ZnO γίνεται σε θερμοκρασία >1000°C.

6.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ (H₂S)

Όλα τα παρασκευασθέντα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν στις παραπάνω παραγράφους μετρήθηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης αερίου υδροθείου μέγιστης συγκέντρωσης 6000 ppm. Τα δείγματα χωρίς πρόσμιξη μεταλλικού οξειδίου που παρασκευάστηκαν είτε με την σίλικα SM30 είτε με την HS30 καθώς και τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την σίλικα HS30 δεν παρουσίασαν καμία ικανότητα προσρόφησης. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την σίλικα SM30 και στα οποία προστέθηκε πρόσμιξη μεταλλικού οξειδίου CuO και ZnO παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την προσρόφηση αερίου υδροθείου για τα οποία σχηματίστηκαν οι καμπύλες διέλευσης και τα διαγράμματα ολοκλήρωσης, όπως αυτά απεικονίζονται στις ακόλουθες Σχήματα.

Στις καμπύλες διέλευσης αποτυπώνεται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζει η ικανότητα προσρόφησης αλλάζει με την πάροδο του χρόνου καθώς το αέριο H₂S διέρχεται από την σταθερή κλίνη η οποία κάθε φορά είναι γεμάτη με ένα από τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν και παραπάνω.

Το σημείο έναρξης κορεσμού είναι αυτό στο οποίο η συγκέντρωση του H₂S στην έξοδο αυξάνεται σημαντικά και απότομα, σχηματίζοντας σχεδόν κατακόρυφη γραμμή, γεγονός που δείχνει ότι το προσροφητικό υλικό έχει κορεστεί.

Από την καμπύλη διέλευσης φαίνεται η συμπεριφορά της προσροφητικής κλίνης και μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος αλλά και η δυναμικότητα κορεσμού του συγκεκριμένου προσροφητικού υλικού υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες προσρόφησης.

<u>Δείγμα SM30 – Cu (DCMI-027)</u>

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 48 και 49 το δείγμα SM30 – Cu (DMC1-027) έχει ικανότητα προσρόφησης για σχεδόν 6 λεπτά, πριν φτάσει σε μία συγκέντρωση υδροθείου πάνω από το όριο των 50 ppm και να σταματήσει η μέτρηση.

Οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και η συγκέντρωση τροφοδοσίας (6000ppm H₂S) και ο ρυθμός ροής (45,84mLgas/min) διατηρήθηκαν σταθερά καθόλη την διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης. Στην στήλη τοποθετήθηκαν 0,0486 g προσροφητικού υλικού πρωτού τροφοδοτηθεί το αέριο στο

σύστημα προσρόφησης. Η συγκέντρωση εξόδου που απελευθερώθηκε καταγράφηκε με αναλυτή H2S.

Έγινε υπολογισμός της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας μεσω του διαγράμματος ολοκλήρωσης που αναπαριστά την εξίσωση:

$$Q = (q \ TB \ C \ Mr_{H2S}) / Vm \ m_{ads})$$

Όπου:

- Q (mgH₂S/g) αναφέρεται στην ικανότητα προσρόφησης
- q (L/min) είναι ο ρυθμός ροής τροφοδότησης
- C (kg/L) είναι η συγκέντρωση διέλευσης
- Mr_{H2S} (kg/Kmol) είναι το μοριακό βάρος του H_2S
- Vm (L) είναι ο γραμμομοριακός όγκος σε STP και
- mads (kg) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε

Υπολογίστηκε ότι:

 $Q=52,974069 \text{ mgH}_2\text{S}$ /gads.



Σχήμα 38. Καμπύλη διέλευσης SM30 – Cu (DMC1 – 027)



Σχήμα 39. Διάγραμμα ολοκλήρωσης SM30 – Cu (DMC1 – 027)

<u>Δείγμα SM30 – Zn (DCM1-025)</u>

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 50 και 51 το δείγμα SM30 - Zn (DMC1 – 025) έχει ικανότητα προσρόφησης για σχεδόν 4 λεπτά, πριν φτάσει σε μία συγκέντρωση υδροθείου πάνω από το όριο των 50 ppm και να σταματήσει η μέτρηση.

Οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος και η συγκέντρωση τροφοδοσίας (6000ppmH₂S) και ο ρυθμός ροής (35,7mLgas/min) διατηρήθηκαν σταθερά καθόλη τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης.

Στην στήλη τοποθετήθηκαν 0,048g προσροφητικού υλικού πριν τροφοδοτηθεί το αέριο H₂S στο σύστημα προσρόφησης. Η συγκέντρωση εξόδου του H₂S διατηρήθηκε στα 5ppm.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα της στήλης υπολογίστηκε σε:



Q=29,227875 mgH_2S /gads

Σχήμα 40. Καμπύλη διέλευσης SM30 - Zn (DMC1 – 025)



Σχήμα 41. Διάγραμμα ολοκλήρωσης SM30 - Zn (DMC1 – 025)

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι προκλήσεις που σχετίζονται με την ενέργεια, το περιβάλλον και τη βιωσιμότητα αντιμετωπίζονται ως κρίσιμες στη σύγχρονη κοινωνία. Η ανάπτυξη νέων υλικών αποτελεί προτεραιότητα για την επιστημονική κοινότητα. Οι HPC αναδεικνύονται ως υποψήφιοι υλικοί φορείς για πολλές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης υδροθείου.

Η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών των HPC και η κατανόηση της επίδρασης του πορώδους και της προσμίξεως οξειδίων μετάλλων απαιτούν πειραματική έρευνα και ανάλυση.

Ο άνθρακας είναι σημαντικό υλικό λόγω των ιδιοτήτων του στη δημιουργία δεσμών και την δυνατότητα σχηματισμού πολλαπλών ομοιοπολικών δεσμών. Οι πορώδεις άνθρακες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες, και προσελκύουν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να αλληλοεπιδρούν με άλλες ουσίες. Η πρόσμιξη οξειδίων μετάλλων είναι σημαντική, βελτιώνοντας την ικανότητα προσρόφησης των HPC, με σημαντική εφαρμογή στην προσρόφηση του τοξικού H₂S. Η ανάπτυξη των ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων προσφέρει λύσεις σε προκλήσεις της εποχής μας, ενθαρρύνοντας τη χρήση τους σε τομείς όπως η ενεργειακή αποθήκευση.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ανέλυσε την ανάπτυξη ιεραρχημένων πορωδών ανθράκων για τη προσρόφηση υδρόθειου, αποτελώντας ένα σημαντικό βήμα προς την αντιμετώπιση προκλήσεων που σχετίζονται με την ενέργεια, το περιβάλλον και τη βιωσιμότητα. Καταγράφηκε η διαδικασία σύνθεσης, με έμφαση στη χρήση διαφορετικών εκμαγείων κολλοειδούς σίλικας και την πρόσμιξη οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης. Η εργασία περιελάβανε εκτενή ανάλυση των χαρακτηριστικών των υλικών με χρήση τεχνικών όπως η περίθλαση ακτινών X, η θερμική ανάλυση και οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας. Μέσα από αυτήν την προσπάθεια, η εργασία επιδίωκε να προσφέρει λύσεις για τις προκλήσεις της εποχής, προωθώντας την εφαρμογή βελτιωμένων υλικών σε τομείς όπως η ενεργειακή

Έξι προσροφητικά υλικά από ιεραρχημένο πορώδη άνθρακα με διαφορετικά χαρακτηριστικά συντέθηκαν και αξιολογήθηκε η δυναμική τους ως προσροφητές H₂S. Τα προσροφητικά υλικά με το υψηλότερο πορώδες έδειξαν χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Το πλούσιο σε Cu δείγμα (DMC1-027/SM30-Cu) με την μικρότερη επιφάνεια αποδείχτηκε ότι έχει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

Το πλούσιο σε Zn δείγμα (DMC1-025/SM30-Zn), με την μικρότερη επιφάνεια, έδειξε επίσης μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα υλικά που είχαν πορώδη άνθρακα χωρίς να έχουν εμπλουτιστεί με οξείδιο μετάλλου, μικρότερη όμως αυτής των πλουσίων σε Cu δειγμάτων.

Τα πλούσια σε Cu, Zn υλικά εμφανίζουν αντοχή και σταθερότητα σε θερμοκρασιακές μεταβολές.

Το προσροφητικό DMC1-027/SM30-Cu που περιέχει Cu προσδιορίστηκε ότι έχει μεγαλύτερη απόδοση από το πλούσιο σε Zn προσροφητικό, DMC1-025/SM30-Zn ,το οποίο όμως εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα από τα μη εμπλουτισμένα υλικά.

Μελλοντικά, είναι σκόπιμο να ελεγχθεί και η καταλυτική ενεργότητα των εμπλουτισμένων με μέταλλα προσροφητικών και να συσχετιστεί με την προσροφητική τους ικανότητα.

Η κατασκευή εμπλουτισμένων και με διαφορετικά μέταλλα άλλων πορωδών υλικών, με ελεγχόμενο πορώδες, με βελτιωμένο τρόπο σύνθεσης και ελέγξιμη επιφάνεια, θα έδινε την δυνατότητα να δημιουργηθούν επιλογές σε καταλυτικές εφαρμογές όπου η ιεράρχηση του πορώδους παίζει σημαντικό ρόλο.

Η περαιτέρω βελτίωση των σχεδιασμένων υλικών θα μπορούσε να οδηγήσει σε προσροφητικά υψηλής απόδοσης που θα βρίσκουν εφαρμογή σε σημαντικούς τομείς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & engineering chemistry research*, *42*(8), 1619-1640.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A. C., ...
 & Pellegrini, V. (2015). Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, *347*(6217), 1246501.
- [3]. Burn, S., Hoang, M., Zarzo, D., Olewniak, F., Campos, E., Bolto, B., & Barron,
 O. (2015). Desalination techniques—A review of the opportunities for desalination in agriculture. *Desalination*, *364*, 2-16.
- [4]. Charisiou, N. D., Tzounis, L., Sebastian, V., Hinder, S. J., Baker, M. A., Polychronopoulou, K., & Goula, M. A. (2019). Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al2O3 and Ni/La2O3-Al2O3 catalysts during the biogas reforming reaction. *Applied Surface Science*, 474, 42-56.
- [5]. Chen, Q., Fan, F., Long, D., Liu, X., Liang, X., Qiao, W., & Ling, L. (2010).
 Poly (ethyleneimine)-loaded silica monolith with a hierarchical pore structure for H2S adsorptive removal. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(22), 11408-11414.
- [6]. Cuong, D. V., Matsagar, B. M., Lee, M., Hossain, M. S. A., Yamauchi, Y., Vithanage, M., ... & Hou, C. H. (2021). A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage. *Renewable* and Sustainable Energy Reviews, 145, 111029.
- [7]. Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*, 42(11), 1357-1378.
- [8]. Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17-28.
- [9]. Dutta, S., Bhaumik, A., & Wu, K. C. W. (2014). Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications. *Energy & Environmental Science*, 7(11), 3574-3592.
- [10]. 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.

- [11]. Fang, B., Kim, J. H., Kim, M. S., & Yu, J. S. (2013). Hierarchical nanostructured carbons with meso-macroporosity: design, characterization, and applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(7), 1397-1406.
- [12]. Garces, H. F., Galindo, H. M., Garces, L. J., Hunt, J., Morey, A., & Suib, S. L.
 (2010). Low temperature H2S dry-desulfurization with zinc oxide. *Microporous and mesoporous materials*, *127*(3), 190-197.
- [13]. Kamat, P. V. (2012). Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. Accounts of chemical research, 45(11), 1906-1915.
- [14]. Khabazipour, M., & Anbia, M. (2019). Removal of hydrogen sulfide from gas streams using porous materials: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(49), 22133-22164.
- [15]. 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.
- [16]. Kumar, P. S., Korving, L., Keesman, K. J., van Loosdrecht, M. C., & Witkamp,
 G. J. (2019). Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 358, 160-169.
- [17]. Kumar, P. S., Prot, T., Korving, L., Keesman, K. J., Dugulan, I., van Loosdrecht, M. C., & Witkamp, G. J. (2017). Effect of pore size distribution on iron oxide coated granular activated carbons for phosphate adsorption–Importance of mesopores. *Chemical Engineering Journal*, 326, 231-239.
- [18]. Li, Y., Fu, Z. Y., & Su, B. L. (2012). Hierarchically structured porous materials for energy conversion and storage. *Advanced Functional Materials*, 22(22), 4634-4667.
- [19]. Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa,
 M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.

- [20]. Liu, F., Wang, Z., Zhang, H., Jin, L., Chu, X., Gu, B., ... & Yang, W. (2019). Nitrogen, oxygen and sulfur co-doped hierarchical porous carbons toward highperformance supercapacitors by direct pyrolysis of kraft lignin. *Carbon*, 149, 105-116.
- [21]. Montes, D., Tocuyo, E., González, E., Rodríguez, D., Solano, R., Atencio, R.,
 ... & Moronta, A. (2013). Reactive H2S chemisorption on mesoporous silica molecular sieve-supported CuO or ZnO. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 111-120.
- [22]. Nandagudi, A., Nagarajarao, S. H., Santosh, M. S., Basavaraja, B. M., Malode, S. J., Mascarenhas, R. J., & Shetti, N. P. (2022). Hydrothermal synthesis of transition metal oxides, transition metal oxide/carbonaceous material nanocomposites for supercapacitor applications. *Materials Today Sustainability*, 19, 100214.
- [23]. Nguyen, T. D., Shopsowitz, K. E., & MacLachlan, M. J. (2014). Mesoporous nitrogen-doped carbon from nanocrystalline chitin assemblies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5915-5921.
- [24]. Ochsenkuhn, M., 2020. XRD, Class materials for the MSc Materials Science and Engineering, School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece.
- [25]. Pandian Bothi Raja, Kabilashen Readdyi Munusamy, Veeradasan Perumal, Mohamad Nasir Mohamad Ibrahim, 2022, Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation
- [26]. Singh, D., Chavan, D., Pandey, A. K., Periyaswami, L., & Kumar, S. (2021). Determination of landfill gas generation potential from lignocellulose biomass contents of municipal solid waste. *Science of the Total Environment*, 785, 147243.
- [27]. Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y. G., & Lin, L. C. (2019). Surface area determination of porous materials using the Brunauer–Emmett– Teller (BET) method: limitations and improvements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), 20195-20209.
- [28]. Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., & Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of power sources*, 159(2), 781-801.

- [29]. Sun, M. H., Huang, S. Z., Chen, L. H., Li, Y., Yang, X. Y., Yuan, Z. Y., & Su, B. L. (2016). Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chemical society reviews*, 45(12), 3479-3563.
- [30]. Sun, M., Wang, X., Pan, X., Liu, L., Li, Y., Zhao, Z., & Qiu, J. (2019). Nitrogenrich hierarchical porous carbon nanofibers for selective oxidation of hydrogen sulfide. *Fuel Processing Technology*, 191, 121-128.
- [31]. Sun, Y., Delucchi, M., & Ogden, J. (2011). The impact of widespread deployment of fuel cell vehicles on platinum demand and price. *International journal of hydrogen energy*, 36(17), 11116-11127.
- [32]. Wu, Z. Y., Jiang, Q., Wang, Y. M., Wang, H. J., Sun, L. B., Shi, L. Y., ... & Zhu,
 J. H. (2006). Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15. Chemistry of materials, 18(19), 4600-4608.
- [33]. Xin, W., & Song, Y. (2015). Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications. *Rsc Advances*, *5*(101), 83239-83285.
- [34]. Yuan, Y., Xu, X., Xia, J., Zhang, F., Wang, Z., & Liu, Q. (2019). A hybrid material composed of reduced graphene oxide and porous carbon prepared by carbonization of a zeolitic imidazolate framework (type ZIF-8) for voltammetric determination of chloramphenicol. *Microchimica Acta*, 186, 1-8.