



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

***ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ***  
***ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ***  
***ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΚΕΛΙΩΝ***  
***ΚΑΥΣΙΜΟΥ***

**ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ Μ. ΕΝΩΤΙΑΔΗΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2011**





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων  
νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως  
ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου**

Συγγραφέας: **Απόστολος Μ. Ενωτιάδης**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

**Δρ. Γουρνής Δημήτριος**  
**Επιβλέπων**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών  
Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων  
**Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής.**

**Δρ. Καρακασίδης Μιχαήλ**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών  
Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων  
**Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής**

**Δρ. Μπέλτσιος Κωνσταντίνος**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών  
Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων  
**Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής**

**Δρ. Μπάκας Θωμάς**

Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου  
Ιωαννίνων

**Δρ. Φρουδάκης Γεώργιος**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του  
Πανεπιστημίου Κρήτης

**Δρ. Δεληγιαννάκης Ιωάννης**

Καθηγητής του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος  
και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Δρ. Αυγερόπουλος Απόστολος**

Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών  
Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ιωάννινα, Οκτώβριος 2011



## ΠΡΑΚΤΙΚΟ

της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την αναγόρευση σε διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων του κ. **Απόστολου Ενωτιάδη**.

Η Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνοψης (Γ.Σ.Ε.Σ) του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στη συνεδρίαση της αριθμ. **209/06-10-2011** ύστερα από την κρίση της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής ότι η ερευνητική εργασία του υποψηφίου διδάκτορα κ. **Απόστολου Ενωτιάδη** έχει ολοκληρωθεί και έχει κατατεθεί στο Τμήμα, όρισε σύμφωνα με το άρθρο 12 παρ.5 εδ. Β του Ν.2083/92, και το άρθ. 9 παρ.4 εδ. α του Ν. 3685/2008 Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή που αποτελείται από τους κ.κ. **Δημήτριο Γουρνή** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Μιχαήλ Καρακασίδη** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Κων/νο Μπέλτσιο** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Θωμά Μπάκα** Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Ιωάννη Δεληγιαννάκη** Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Γεώργιο Φρουδάκη** Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, **Απόστολο Αυγερόπουλο** Αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για να αναπτύξει ενώπιον της ο υποψήφιος διδάκτορας κ. **Απόστολος Ενωτιάδης** τη διατριβή του με θέμα: «**Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου**».

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή, συνήλθε **σήμερα 17 Οκτωβρίου 2011 ημέρα Δευτέρα και ώρα 07:00 μ.μ. στο χώρο του ΔΙΚΕΠΠΕΕ «Σταύρος Νιάρχος» του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων** για να εξετάσει την διδακτορική διατριβή του υποψηφίου διδάκτορα κ. **Απόστολου Ενωτιάδη**. Με έγγραφό του (στον Πρόεδρο της Εξεταστικής Επιτροπής κ. Δ. Γουρνή, το οποίο και επισυνάπτεται) ο Αναπλ. Καθ. κ. Γ. Φρουδάκης γνωστοποίησε ότι θα απουσίαζε από την σημερινή κρίση λόγω ανειλημμένων επαγγελματικών υποχρεώσεων. Εκφράζει όμως την άποψη ότι «πρόκειται για μία εξαιρετική διδακτορική διατριβή, επιστημονικά εμπειριστατωμένη και άρτια, η οποία εμβαθύνει σε ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών, την ανάπτυξη και μελέτη νανοσύνθετων υλικών για ενεργειακές εφαρμογές» και εισηγείται «θετικά και ανεπιφύλακτα την απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος από τον κ. Απόστολο Ενωτιάδη».

Χρέη προέδρου της Εξεταστικής Επιτροπής ανέθεσαν τα μέλη της στον κ.

**Δημήτριο Γουρνή**, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο σημείο αυτό, τίθεται υπόψη της 7μελούς Εξεταστικής Επιτροπής το αρθ. 36 του Ν.1268/82, τα άρθ. 12 και 13 του Ν. 2083/92 και το άρθ. 9 παρ.4 εδ. α του Ν. 3685/2008 και τα αρθ. 40 και 41 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2<sup>ο</sup>). Τα μέλη της Επιτροπής έλαβαν εγκαίρως (01 Σεπτεμβρίου 2011) και μελέτησαν τη διατριβή του υποψηφίου.

Ο υποψήφιος κ. **Απόστολος Ενωτιάδης** ανέπτυξε ενώπιον της Επιτροπής τη διατριβή του με θέμα: «**Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου**» τονίζοντας τα σημεία, στα οποία κατά τη γνώμη του η διατριβή είναι πρωτότυπη και αποτελεί συμβολή στην επιστήμη.

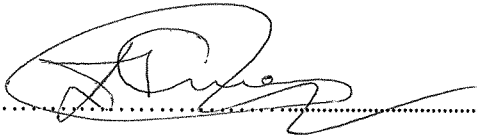
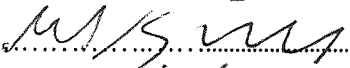
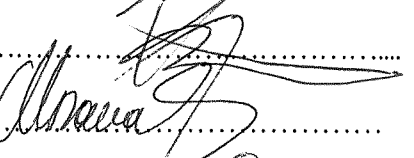



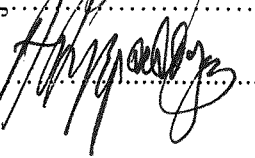
Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής απηύθυναν ερωτήσεις στον υποψήφιο, μετά την προφορική ανάπτυξη απ' αυτόν του θέματος. Η ανάπτυξη και οι ερωτήσεις έγιναν σε δημόσια συνεδρίαση.

Στη συνέχεια το ακροατήριο και ο υποψήφιος αποχώρησαν και τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής συσκέφθηκαν και ψήφισαν, υπέρ της παραδοχής της διατριβής, **με ψήφους έξι ( 6 ) και κατά μηδέν ( 0 )**.

Πρότειναν, δε, με ψήφους έξι ( 6 ) έναντι μηδενός ( 0 ) το βαθμό **Άριστα** εφαρμόζοντας την παρ. 6 του αρθ. 40 του Εσωτερικού Κανονισμού Λειτουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 310/10.03.05 τ. 2<sup>ο</sup>).

Ιωάννινα, 17 Οκτωβρίου 2011

### Η Εξεταστική Επιτροπή

1. **Δημήτριος Γουρνής**, Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων.....
2. **Μιχαήλ Καρακασίδης**, Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων.....
3. **Κων/νος Μπέλτσιος**, Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων.....
4. **Θωμάς Μπάκας**, Καθ. του Τμ. Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων.....
5. **Ιωάννης Δεληγιαννάκης**, Καθ. του Τμ. Διαχ/σης Περιβ. & Φυσ. Πόρων του Παν/μίου Ιωαννίνων.....
6. **Γεώργιος Φρουδάκης**, Αναπλ. Καθ. του Τμ. Χημείας του Παν/μίου Κρήτης.....
7. **Απόστολος Αυγερόπουλος**, Αναπλ. Καθ. του ΤΜΕΥ του Παν/μίου Ιωαννίνων .....



Ηράκλειο, 11.10.2011

**ΘΕΜΑ: Αξιολόγηση Διδακτορικής διατριβής κ. Απόστολου Ενωτιάδη.**

Η Διδακτορική διατριβή του κ. Ενωτιάδη με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου» είναι μια πρωτότυπη εργασία, η οποία διαπραγματεύεται την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών για την χρήση τους ως ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου.

Στην παρούσα εργασία μια πληθώρα υλικών αξιολογήθηκαν ως δισδιάστατα νανοενισχυτικά για τη δημιουργία νέων καινοτόμων νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion. Πιο συγκεκριμένα ανόργανα φυλλόμορφα νανοϋλικά όπως

- (α) φυλλόμορφοι άργιλοι (συνθετικοί και φυσικοί) με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Laponite και δύο μοντοριλλονίτες, Kunipia και SWy - 2),
- (β) οξείδιο του γραφενίου (GO), που παρασκευάζεται μετά από ισχυρή οξείδωση του αρχικού γραφίτη, και
- (γ) διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDHs) με διαφορετική σύσταση (είδη μετάλλων, αναλογία μετάλλων στα φύλλα και ανόργανα αντισταθμιστικά ανιόντα στον ενδοστρωματικό τους χώρο)

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφάνειας των αργίλων και του οξειδίου του γραφενίου με την εισαγωγή διαφόρων ενεργών ομάδων η οποία έχει σκοπό να αυξήσει τον αριθμό των όξινων (υδρόφιλων) θέσεων στην επιφάνεια τους και να βελτιωθεί τόσο η χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion όσο και τον συντελεστή αυτοδιάχυσης των παραγόμενων νανοσύνθετων μεμβρανών. Υβριδικές νανοσύνθετες μεμβράνες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των διαλυμάτων σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (1,3,6 και 9% κ.β.) ενώ μελετήθηκε η επίδραση που έχει ο διαλύτης για την παρασκευή ομοιογενών νανοσύνθετων μεμβρανών.

Για την εις βάθος μελέτη και κατανόηση των ιδιοτήτων τόσο των αρχικών νανοενισχυτικών, όσο και των τελικών νανοσύνθετων μεμβρανών χρειάστηκε πληθώρα πειραματικών τεχνικών (XRD, FTIR, Raman, DTA/TGA, SEM, DMA) όπου ο υποψήφιος επέδειξε μεγάλο ζήλο με αποτέλεσμα να αποκομίσει βαθιά γνώση των τεχνικών αυτών. Παράλληλα η αγωγιμότητα των πρωτονίων των τελικών μεμβρανών, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των κελιών καυσίμου, παρακολουθήθηκε με τη φασματοσκοπία του παλμικού NMR.

Τα αποτελέσματα της διατριβής κρίνονται πολύ σημαντικά όπως φαίνεται και από τις 9 εργασίες που έχει συγγράψει ο κ. Ενωτιάδης, 7 από τις οποίες έχουν ήδη δημοσιευτεί στα πιο έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά του τομέα. Από τα αποτελέσματα της διατριβής αποδεικνύεται η δημιουργία αποφυλλοποιημένων μεμβρανών, όπου τα φύλλα των δισδιάστατων ενισχυτικών διασπάρθηκαν ομοιογενώς στη μάζα του πολυμερούς βελτιώνοντας τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης. Όσον αφορά την κινητικότητα των μορίων του νερού στις ναοσύνθετες μεμβράνες, ο συντελεστής διαχύσεως, σύμφωνα με τις μετρήσεις NMR, παραμένει σταθερός για τουλάχιστον 4 ώρες σε πολύ υψηλά επίπεδα και σε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης, αποδεικνύοντας την εξαιρετική ικανότητα των ναοσύνθετων μεμβρανών για τη συγκράτηση μορίων νερού.

Τα χαρακτηριστικά αυτά, είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για τη χρήση των μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες σε κελιά καυσίμου και καθιστούν την διατριβή του κ. Ενωτιάδη πολύ σημαντική για περαιτέρω στοχευμένες εφαρμογές στο χώρο της αυτοκινητοβιομηχανίας. Ενδεικτικό της εξαιρετικής δουλειάς που έκανε και της απήχηση που είχε η δουλειά του είναι το βραβείο που πήρε από την Ελληνική Κεραμική Εταιρεία στο σχετικό διαγωνισμό νέου ερευνητή για θέματα που άπτονται της παρούσας διατριβής.

**Συμπερασματικά, πρόκειται για μία εξαιρετική διδακτορική διατριβή, επιστημονικά εμπειριστατωμένη και άρτια, η οποία εμβαθύνει σε ένα από τα πιο ενδιαφέροντα θέματα της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών, την ανάπτυξη και μελέτη ναοσύνθετων υλικών για ενεργειακές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό εισηγούμαι θετικά, ανεπιφύλακτα και με μεγάλη χαρά την απόκτηση του Διδακτορικού Διπλώματος από τον κ. Απόστολο Ενωτιάδη.**

Με εκτίμηση,



Γιώργος Ε. Φρουδάκης  
Αναπληρωτής Καθηγητής



*Στην οικογένεια μου  
και στην Ελένη*



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Φτάνοντας πλέον στο τέλος της πιο σημαντικής διαδρομής της καριέρας μου θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους ανθρώπους που βοήθησαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Πρώτα από όλα αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω μέσα από την καρδιά μου ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. **Γουρνή Δημήτριο**, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Υπήρξε υποστηρικτής σε κάθε ερευνητικό μου βήμα, κοντά μου σε κάθε προσπάθεια, σε κάθε απογοήτευση και σε κάθε επιτυχία. Ένας σπουδαίος επιστήμονας με ισχυρό υπόβαθρο γνώσεων. Αποτέλεσε τον μεγάλο μου Δάσκαλο στον τομέα της χημείας των υλικών και διαμόρφωσε σε μεγάλο βαθμό τον τρόπο σκέψης μου. Ευχαριστώ για τις καίριες παρατηρήσεις του στις συχνές συναντήσεις (meetings) που είχαμε που με προφύλαξαν από την ενδεχόμενη εκτροπή του νέου και άπειρου ερευνητή από τους στόχους του. Τέλος, τον ευχαριστώ για την ενθάρρυνση και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε όλα αυτά τα χρόνια.

Ιδιαιτέρως θέλω να ευχαριστήσω και τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής, Αναπληρωτές Καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τον κ. Καρακασίδη Μιχαήλ, για την άψογη συνεργασία, τις θεωρητικές και εμπειρικές του γνώσεις, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια και τον κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο, για την κάθε είδους βοήθειά του για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον κ. Θωμά Μπάκα, Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλος της επταμελούς επιτροπής, για την άριστη φιλοξενία στο εργαστήριο του, την επιστημονική συνεργασία που μου πρόσφερε και την αμέριστη εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου όλα αυτά τα χρόνια.

Τον κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη, Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την εξαιρετική συνεργασία μας, την καθοδήγησή του και για την αξιολόγηση της διατριβής μου.

Τον κ. Φρουδάκη Γεώργιο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για το ενδιαφέρον αλλά και τις χρήσιμες υποδείξεις του.

Τον κ. Απόστολο Αυγερόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την προθυμία του να μου μεταδώσει απλόχερα τις γνώσεις και την εμπειρία του όποτε το ζήτησα, καθώς επίσης και τους

μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου του για την πάσης φύσεως βοήθειά τους όποτε τη χρειάστηκα.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Isabella Nicotera του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Calabria (Ιταλία) για τις γνώσεις που μου παρείχε, για τις μετρήσεις του παλμικού NMR και τη δυνατότητα που μου προσέφερε να εργαστώ στο εργαστήριό της για έξι (6) μήνες σε ένα ευχάριστο κλίμα, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μυρσίνη Αντωνίου, τον Δρ. Γεώργιο Καλαντζόπουλο και ιδιαιτέρως την υποψήφια διδάκτορα Χριστίνα Αγγέλη για τη πολύτιμη βοήθεια τους.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Α' του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. "Δημόκριτος", κ. Παπαβασιλείου Γεώργιο, για τα χρήσιμα σχόλια και τις εύστοχες παρατηρήσεις του.

Θέλω ακόμη, να ευχαριστήσω την κα. Νεκταρία – Μαριάνθη Μπάρκουλα, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για το χρόνο που αφιέρωσε και τη βοήθεια της στα θέματα των μηχανικών ιδιοτήτων.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το οριζόντιο δίκτυο διατμηματικών εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την προσφορά του οργάνου περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), καθώς επίσης και τον κ. Νικόλαο Κουρκουμέλη, Λέκτορα του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τις βασικές γνώσεις που μου μετέδωσε και τη πολύτιμη βοήθειά του στον χειρισμό του οργάνου.

Επιπλέον θα ήταν παράληψή μου να μην ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο και τον κ. Αλέξιο Δούβαλη, Επίκουρους Καθηγητές του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την συνεργασία και την πάσης φύσεως βοήθειά τους.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω θερμά και άλλα δύο άτομα που ήταν καθημερινά μαζί μου στο εργαστήριο. Αναφέρομαι στους κ. Συμεών Αγαθόπουλο και κ. Δημήτριο Παπαγιάννη Επίκουρους Καθηγητές του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ την κα. Σουζάννα Παππά, υπεύθυνη για την εργαστηριακή υποστήριξη του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων υλικών, για τη βοήθειά της σε εργαστηριακά ζητήματα. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συναδέλφους και συγχρόνως πολύ καλούς μου φίλους με τους οποίους μοιραστήκαμε την καθημερινότητά μας στο εργαστήριο: Κώστα, Μαρία, Φούλη, Ελένη, Εντέλα, Αφροδίτη, Νάνσυ, Βάσω, Δημήτρη, Κώστα, Θοδωρή, Γιώργο, Θέμη, Γιούλη, Γεωργία, Μαρία, Αντώνη, Ανδρέα, Λευτέρη, Τάσο, για την κατανόησή τους και τη συνεργασία μας, αλλά πάνω απ' όλα για το ευχάριστο κλίμα, τις όμορφες και αστείες στιγμές που περάσαμε μαζί. Αναμνήσεις που θα κουβαλάω πάντα μαζί μου!

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους προπτυχιακούς φοιτητές που πέρασαν από το εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων υλικών και ιδιαιτέρως τον Γιάννη Καντανολέων για τη συνεργασία τους.

Για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής έλαβα υποτροφία για τέσσερα έτη (2007-2011) από την Ακαδημία Αθηνών, την οποία και ευχαριστώ για τη χρηματοδότησή της.

Σε μια πράξη αναγνώρισης της συνεισφοράς της στην περάτωση της διδακτορικής μου διατριβής, εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στη συνάδελφο Δρ. Μαρία Μπαϊκούση για την πολύτιμη βοήθεια της όλα αυτά τα χρόνια. «Δρα» σε ευχαριστώ για όλα, τις συμβουλές σου αλλά και τις νόστιμες μακαρονάδες σου.....

Οφείλω ευχαριστίες στους δικούς μου ανθρώπους εδώ στα Ιωάννινα : τον Σεβαστό πατέρα Γεώργιο, το δάσκαλο της Βυζαντινής μουσικής κ. Παπάζογλου Μιχαήλ και ιδιαιτέρως τον Μάλιακα Βασίλειο.

Επιπλέον, ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να δώσω και στους φίλους με τους οποίους περάσαμε ωραίες στιγμές: Μάριο, Γεωργία, Νίκο, Βαγγέλη, Αμαλία, Φώτη, Βάσω και όσους ξέχασα.

Ακόμη, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω την Κυριαζοπούλου Ελένη – Ειρήνη για την πάσης φύσεως συμπαράσταση και υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλες τις φάσεις της μέχρι σήμερα πορείας μου αλλά και την επιμονή της να ξεπεράσω όλα τα προβλήματα μου που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια της ζωής μου και τέλος για όλες τις θυσίες που έχει κάνει ώστε να μου δώσει τη δυνατότητα να φτάσω σε πέρας την εργασία μου.

Ευχαριστώ τον αγαπημένο μου παππού, Ενωτιάδη Απόστολο, ο οποίος πάντα πίστευε σε εμένα και τις δυνατότητές μου, που δεν πρόλαβε να με δει να φτάνω στο τέλος. Είμαι σίγουρος όμως ότι από κάπου θα με βλέπει, διαπιστώνοντας ότι ο μόχθος μου έφτασε επιτέλους σε κάποιο αποτέλεσμα.

Κλείνοντας θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Παππού Κωνσταντίνο και στις Γιαγιάδες Τριάδα και Σπυριδούλα για την ηθική τους υποστήριξη και τη μεγάλη τους υπομονή για τα τόσα χρόνια που έμεινα μακριά τους.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω **στην οικογένειά μου**. Κυρίως, στις αδελφές μου Πέπη και Τριάδα που με στηρίζανε και με αντέζανε... ακόμα κι όταν δεν με αντέχανε και στους γονείς μου, Μιχάλη και Δήμητρα για τη συνεχή συμπαράστασή τους, υλική και ηθική, αλλά πάνω απ' όλα γιατί μου διδάξανε την δύσκολη επιστήμη της αξιοπρέπειας στη ζωή!

Σας ευχαριστώ πολύ όλους!



Ιωάννινα 2011  
ΕΝΩΤΙΑΔΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	1
<b>B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	5
<b>B1. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ - ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ</b>	5
<b>B2. ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (Fuel cells)</b>	9
B2.1 Ιστορικά.....	9
B2.2 Βασικές αρχές κελιών καυσίμου.....	11
B2.3 Τύποι κελιών καυσίμου.....	13
<b>B3. ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ</b>	
<b>ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ</b>	21
B3.1 Εφαρμογές κελιών καυσίμου PEMFC.....	21
B3.2 Πολυμερική μεμβράνη-ηλεκτρολύτης.....	23
B3.3 Χρήση υψηλών θερμοκρασιών – ηλεκτρολύτης.....	30
<b>B4. ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ</b>	34
B4.1 Φυλλόμορφοι άργιλοι.....	34
B4.2 Διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDH).....	39
B4.3 Γραφένιο - οξείδιο του γραφενίου.....	44
<b>B5. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ</b>	
<b>ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>	50
<b>B6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</b>	61
B6.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ.....	61
B6.2 Φασματοσκοπία μέσου υπεράθρου.....	63
B6.3 Φασματοσκοπία Raman.....	65
B6.4 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (TGA/DTA).....	68
B6.5 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) .....	71
B6.6 Μέθοδος της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA).....	77
B6.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	80
<b>Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>Γ1. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΔΙΑΛΥΤΕΣ</b>	81
<b>Γ2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΝΑΝΟ-ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΩΝ</b>	83
Γ2.1 Είδη φυλλόμορφων αργίλων.....	83

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Γ2.2 Καθαρισμός αργίλων.....	83
Γ2.3 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένων αργίλων.....	85
Γ2.4 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου.....	86
Γ2.5 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου.....	87
Γ2.6 Σύνθεση διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής.....	88
<b>Γ3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ</b>	
Γ3.1 Σύνθεση μεμβρανών.....	91
Γ3.2 Καθαρισμός μεμβρανών.....	95
<b>Γ4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ &amp; ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</b>	97
Γ4.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ.....	97
Γ4.2 Φάσματα Raman.....	97
Γ4.3 Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης .....	97
Γ4.4 Φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου (FTIR).....	98
Γ4.5 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).....	98
Γ4.6 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός.....	98
Γ4.7 Υπολογισμός μέγιστης ποσότητας προσροφημένου..... νερού (water uptake) στις μεμβράνες.....	99
Γ4.8 Δυναμική μηχανική ανάλυση.....	99
<b>Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	101
<b>Δ1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ</b>	101
Δ1.1 Νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικά είδη αργίλων..	107
Δ1.2 Ο ρόλος του διαλύτη στη παρασκευή των νανοσύνθε- των μεμβρανών Nafion.....	126
Δ1.3 Επίδραση του ποσοστού φόρτωσης των φυλλόμορφων αργίλων στις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion .....	131



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

<b>Δ2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ</b>	137
Δ2.1 Δομικός χαρακτηρισμός των οργανικά τροποποιημένων αργίλων.....	137
Δ2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των οργανικά τροποποιημένων αργίλων.....	149
<b>Δ3. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ</b>	164
Δ3.1 Δομικός χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του	164
Δ3.2 Δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων μεμβρανών.....	169
<b>Δ4. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΔΙΠΛΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ (LDH)</b>	187
Δ4.1 Διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH) με $Mg^{2+}$ .....	187
Δ4.2 Διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH) με $Zn^{2+}$ .....	199
<b>Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</b>	207
<b>ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	217
<b>Ζ. ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	227
<b>Η. ABSTRACT</b>	229
<b>Θ. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ</b>	231
<b>Ι. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α, ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b>	237
<b>ΙΑ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β, ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b>	249



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για ενέργεια της σύγχρονης κοινωνίας έχει οδηγήσει αφενός μεν στη μη αναστρέψιμη πολλές φορές μόλυνση του περιβάλλοντος αφετέρου δε στη συνεχή εξάντληση συμβατικών μορφών ενέργειας όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Στη σημερινή εποχή ο άνθρωπος αναζητά νέες πηγές ενέργειας οι οποίες σε αντίθεση με τις συμβατικές είναι ανανεώσιμες και ανεξάντλητες. *Θα μπορούσε να υπάρξει μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας με συνεχή παρουσία;* Μία τέτοια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας αποτελεί το υδρογόνο σαφέστατα αποδοτικότερο και καθαρότερο αφού έχει μηδενικές εκπομπές ρύπων συγκρινόμενο με άλλες μορφές ενέργειας και υπάρχει σε αφθονία. Επιπλέον, η υψηλή ενέργεια και η χαμηλή πυκνότητα του το κάνει μια από τις πιο ελπιδοφόρες εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση παραδοσιακών μορφών ενέργειας. Σε αντίθεση με τον 20<sup>ο</sup> που έφερε στο προσκήνιο τα ορυκτά καύσιμα ο 21<sup>ος</sup> αιώνας είναι αναμφισβήτητα ο αιώνας του υδρογόνου. Το στοιχείο αυτό είναι σίγουρο ότι θα παραγκωνίσει εντελώς τον λεγόμενο “μαύρο χρυσό” δηλαδή το πετρέλαιο που σημάδεψε τον περασμένο αιώνα.

Συνεχίζοντας πρέπει να αναφερθούμε στα τρία βασικά βήματα τα οποία μας οδηγούν στην ευρεία χρήση του υδρογόνου ως καύσιμης ύλης. Το πρώτο βήμα είναι η παραγωγή του, το δεύτερο η ασφαλής αποθήκευσή του και το τρίτο η χρήση του για την παραγωγή ενέργειας. Χρειάστηκε όμως να περάσουν πολλές δεκαετίες για να γίνει το υδρογόνο αξιοποιήσιμο, και αυτό έγινε κυρίως χάρη στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των κελιών καυσίμου.

Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου είναι πολύ απλή και παρόμοια μιας κοινής μπαταρίας με τη διαφορά ότι το κελί καυσίμου λειτουργεί σαν χημικός αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας μετατρέποντας την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική σε ένα μόνο στάδιο. Μία από τις κατηγορίες κελιών καυσίμου είναι τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που είναι συμπαγείς κατασκευές με χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, διακρίνονται από υψηλές αποδόσεις και αποτελούν την πρώτη αλλά και την πιο δημοφιλή επιλογή για τις εταιρίες που κατασκευάζουν υβριδικά αυτοκίνητα και κινητές κατασκευές όλων των ειδών και μεγεθών.

Όμως, η ανάγκη βελτίωσης ενός αριθμού ιδιοτήτων, όπως η αργά αναπτυσσόμενη κινητική στην κάθοδο, η απλοποίηση της διαχείρισης του νερού και η αντοχή σε μονοξείδιο του

άνθρακα, οδηγεί την επιστημονική κοινότητα να ασχοληθεί πιο διεξοδικά στην ανάπτυξη κελιών καυσίμου με θερμοκρασίες λειτουργίας άνω των 100 °C για την επίλυση αυτών των προβλημάτων. Μια γνωστή στρατηγική που έχει υιοθετηθεί για να βελτιώσει την ικανότητα συγκράτησης των μορίων του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η ενσωμάτωση υδρόφιλων ενισχυτικών στη πολυμερική μάζα δημιουργώντας νανοσύνθετες μεμβράνες.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, στόχος της παρούσας διατριβής είναι η ανάπτυξη νέων νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion για την χρήσης τους ως ηλεκτρολύτες σε κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Η μελέτη εστιάζεται στην ενσωμάτωση δισδιάστατων νανο-ενισχυτικών, όπως: α) οι φυλλόμορφοι άργιλοι, β) το οξείδιο του γραφενίου και γ) τα διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια μετάλλων για τη δημιουργία καινοτόμων μεμβρανών με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων και συγκράτηση μορίων νερού ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό μελετούνται διάφοροι παράμετροι όπως η χρήση διαφορετικών διαλυτών για τη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών, η ενσωμάτωση διαφόρων ειδών νανοενισχυτικών, από κάθε κατηγορία, με διαφορετικά δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, αλλά και το βέλτιστο ποσοστό ενίσχυσης για κάθε ένα από αυτά. Επιπλέον, για να αυξηθεί ο αριθμός των όξινων (υδρόφιλων) θέσεων στην επιφάνεια των αργίλων και του οξειδίου του γραφενίου και να βελτιωθεί η χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφανείας των νανοενισχυτικών, με την εισαγωγή ενεργών ομάδων, και ακολούθησε ενσωμάτωση στις πολυμερικές μεμβράνες. Τα αρχικά νανοενισχυτικά, όσο και οι τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες, χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών (XRD, FTIR, Raman, DTA/TGA, SEM, DMA κ.ά.), ενώ η αγωγιμότητα των πρωτονίων των τελικών μεμβρανών, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των κελιών καυσίμου, παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία NMR.

Η παρούσα διατριβή διαρθρώνεται σε τέσσερις βασικές ενότητες, οι οποίες περιλαμβάνουν το θεωρητικό μέρος, το πειραματικό που περιλαμβάνει τα υλικά και τις μεθόδους παρασκευής των μεμβρανών, μία εκτενής συζήτηση των αποτελεσμάτων και τέλος τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας διατριβής.

Στη πρώτη ενότητα (Θεωρητικό Μέρος) επιχειρείται η θεωρητική προσέγγιση του θέματος μέσα από βιβλιογραφική ανασκόπηση. Αρχικά, αναπτύσσεται το ενεργειακό πρόβλημα που στις μέρες μας γίνεται όλο και πιο έντονο αλλά και η εύρεση νέων πηγών ενέργειας μεγάλης διάρκειας για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων (Κεφάλαιο Β1). Παράλληλα, πραγματοποιείται σύγκριση διαφόρων συστημάτων ενέργειας (μηχανή εσωτερικής καύσης, φωτοβολταϊκά συστήματα, κελιά καυσίμου) και αναφέρονται όλα τα πλεονεκτήματα και

μειονεκτήματα για τη κάθε κατηγορία. Στη συνέχεια στο Κεφάλαιο Β2, αναπτύσσονται οι βασικές αρχές των κελιών καυσίμου και αναλύονται όλες οι κατηγορίες τους, καθώς και οι δυναμικές εφαρμογές τους. Συγκεκριμένα, γίνεται πιο διεξοδική ανάλυση των κελιών καυσίμων χαμηλών θερμοκρασιών ή ανταλλαγής πρωτονίων (Κεφάλαιο Β3) και αναλύονται όλα τα συστατικά που το αποτελούν. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα που δημιουργούνται κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας (100-130 °C) στα κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, όπως η βελτίωση των κινητικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια, η απλοποίηση της διαχείρισης του νερού και η αντοχή σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στο Κεφάλαιο Β4 επιχειρείται μια θεωρητική εισαγωγή στα νανοδομημένα φυλλόμορφα ενισχυτικά και συζητείται η καταλληλότητά τους για την αύξηση στην συγκράτηση των μορίων του νερού στις νανოსύνθετες μεμβράνες. Τέλος, στο Κεφάλαιο Β5 πραγματοποιείται μια λεπτομερής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας όσον αφορά την ανάπτυξη νανოსύνθετων μεμβρανών χρησιμοποιώντας δισδιάστατα νανοενισχυτικά, καθώς αυτή η ανασκόπηση θα διευκολύνει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας διατριβής. Το θεωρητικό μέρος κλείνει με την εισαγωγή στις βασικές αρχές των τεχνικών χαρακτηρισμού (Κεφάλαιο Β6) που χρησιμοποιούνται στη παρούσα διατριβή.

Στο πειραματικό μέρος αναφέρονται τα υλικά (Κεφάλαιο Γ1) και οι μέθοδοι παρασκευής τόσο των νανοενισχυτικών (Κεφάλαιο Γ2) όσο και των νανοςύνθετων μεμβρανών (Κεφάλαιο Γ3). Τα αρχικά νανοενισχυτικά, όσο και οι τελικές νανοςύνθετες μεμβράνες, χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών (XRD, FTIR, Raman, DTA/TGA, SEM, DMA κ.ά.), ενώ η αγωγιμότητα των πρωτονίων των τελικών μεμβρανών παρακολουθήθηκε με φασματοσκοπία NMR. Οι πειραματικές διατάξεις των οργάνων χαρακτηρισμού, καθώς και η προετοιμασία των δειγμάτων, περιγράφονται στο τελευταίο μέρος (Κεφάλαιο Γ4) της ενότητας.

Στην επομένη ενότητα (Αποτελέσματα – Συζήτηση), παρατίθενται τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού των αρχικών υλικών, καθώς και των τελικών νανοςύνθετων μεμβρανών και γίνεται σύγκριση μεταξύ τους. Πρωτίστως, στο Κεφάλαιο Δ1 μελετήθηκαν οι νανοςύνθετες μεμβράνες με τους φυλλόμορφους αργίλους. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι, όπως η χρήση διαφορετικών διαλυτών για τη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών, η ενσωμάτωση διαφόρων ειδών αργίλων, με διαφορετικά δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, αλλά και το βέλτιστο ποσοστό ενίσχυσης του αργίλου.

Στο επόμενο Κεφάλαιο Δ2 μελετήθηκαν νανοςύνθετες μεμβράνες Nafion με οργανοτροποποιημένους φυλλόμορφους αργίλους. Η τροποποίηση της επιφανείας των αργίλων με την

εισαγωγή ενεργών ομάδων έχει σκοπό να αυξήσει τον αριθμό των υδρόφιλων θέσεων στην επιφάνεια των αργίλων και να βελτιωθεί τόσο η χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion όσο και ο συντελεστής αυτοδιάχυσης των νανοσύνθετων μεμβρανών.

Μετά την μελέτη των φυλλόμορφων αργίλων, αναπτύχθηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με το οξείδιο του γραφενίου και των οργανοτροποποιημένων αμινοπαραγώγων του (Κεφάλαιο Δ3). Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάζεται μετά από ισχυρή οξείδωση του αρχικού γραφίτη, δημιουργώντας υδρόφιλες ομάδες στην επιφάνεια του υλικού. Η κατεργασία του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές ενώσεις, όπως τα αμινοπαραγωγα που μελετηθήκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να αυξήσει τον αριθμό των ενεργών θέσεων δέσμευσης των μορίων του νερού και να λειτουργήσει ως το ιδανικότερο ενισχυτικό κατά την ενσωμάτωση του στο πολυμερές βελτιώνοντας την απόδοση της μεμβράνης Nafion στα κελιά καυσίμου αλλά και τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητές της.

Τέλος, η έρευνα κατευθύνθηκε στις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (Κεφάλαιο Δ4). Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDH) με (i) διαφορετικά είδη μετάλλων ( $Mg^{2+}$  και  $Al^{3+}$  ή  $Zn^{2+}$  και  $Al^{3+}$ ), (ii) διαφορετική αναλογία μετάλλων στα φύλλα και (iii) διαφορετικά ανόργανα αντισταθμιστικά ανιόντα  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$  στον ενδοστρωματικό τους χώρο.

Στην τέταρτη και τελευταία ενότητα (Συμπεράσματα – Προοπτικές) αναπτύσσονται συνοπτικά τα κύρια συμπεράσματα των αποτελεσμάτων της διατριβής άλλα και η σύγκριση τους με αντίστοιχα νανοσύνθετα της βιβλιογραφίας ενώ αναφέρεται και η πρωτοτυπία της εργασίας αυτής.

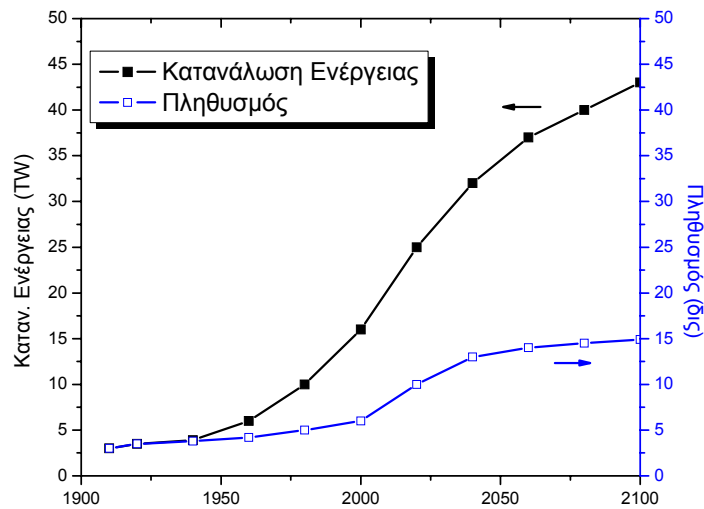
## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### B1. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ - ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η σημαντικότερη πρόκληση που αναμένεται να αντιμετωπίσει ο άνθρωπος τον 21<sup>ο</sup> αιώνα είναι αναμφισβήτητα το ενεργειακό πρόβλημα. Με τη γρήγορη μείωση των ορυκτών καυσίμων και την ολοένα και περισσότερο αυξανόμενη περιβαλλοντική ρύπανση η οποία οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες (π.χ. βιομηχανίες, αστικά λύματα και γεωργικές δραστηριότητες), υπάρχει τεράστια ζήτηση τόσο για αποδοτικότερη χρήση της ενέργειας όσο για την ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών που μπορούν να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά καύσιμα ώστε να επιτρέψουν τη βιώσιμη ανάπτυξη της οικονομίας και της κοινωνίας μας.

Η χρήση πηγών ενέργειας σίγουρα απασχόλησε τον άνθρωπο από την αρχή της ύπαρξής του. Με τη γρήγορη ανάπτυξη των σύγχρονων βιομηχανιών και τη διαρκή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, το ποσοστό κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας αυξάνεται εντυπωσιακά με βάση τις ανάγκες του ανθρώπου όπως φαίνεται στο *Σχήμα Β.1*, ενώ οι προβλέψεις για τα επόμενα χρόνια δείχνουν εκθετική αύξηση της ανάγκης για ενέργεια.

Από την άλλη μεριά, η τεράστια κατανάλωση ορυκτών καυσίμων έχει προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η όξινη βροχή και η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επομένως, ο άνθρωπος επιδιώκει τη χρήση ανανεώσιμων πηγών “καθαρής” ενέργειας όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Οι δύο αυτές μορφές ενέργειας στηρίζονται σημαντικά σε φυσικούς παράγοντες (χρόνος ημέρας-νύχτας, αέρας, κ.λ.π.) μιας και οι παράγοντες αυτοί δεν είναι μόνιμοι, σταθεροί και συνεχείς. Επομένως, απαιτούνται ενεργειακά συστήματα υψηλής απόδοσης για να παράγουν την ενέργεια και να σταθεροποιήσουν τη παροχή της προς τις πολυάριθμες εφαρμογές.<sup>1</sup>



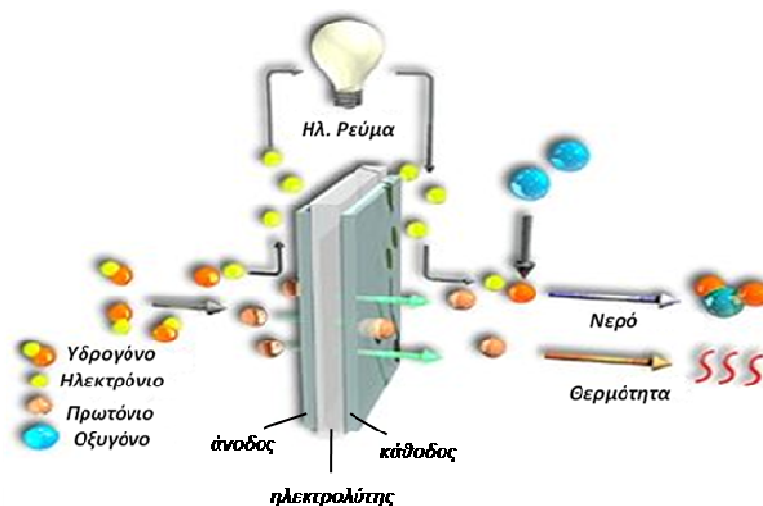
**Σχήμα Β.1:** Χρονολογική εξέλιξη κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τον πληθυσμό της γής<sup>2</sup>

Ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα “καθαρής” ενέργειας είναι το υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι το απλούστερο στοιχείο και αποτελεί περισσότερο από το 90 % των ατόμων του σύμπαντος. Είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο (πυκνότητα 0.0899 g/l, 14.4 φορές μικρότερη από τον αέρα) και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του - το νερό. Έχει την υψηλότερη αναλογία ενέργειας προς βάρος από όλα τα καύσιμα (1 kg υδρογόνου δίνει 119.972 kJ, και περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1 kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης ενώ κατά την καύση του παράγεται μόνο νερό με μηδενική εκπομπή ρύπων). Η υψηλή ενέργεια και η χαμηλή πυκνότητα του το κάνει μια από τις πιο ελπιδοφόρες εναλλακτικές λύσεις για την αντικατάσταση παραδοσιακών μορφών ενέργειας όπως το πετρέλαιο. Πρέπει όλοι να κατανοήσουμε ότι ο 21<sup>ος</sup> αιώνας, εν αντιθέσει με τον 20<sup>ο</sup> που εισήχθησαν τα ορυκτά καύσιμα, είναι **ο αιώνας του υδρογόνου**, δηλαδή ο αιώνας της εγκατάλειψης των ορυκτών καυσίμων και των προβλημάτων που συσσωρευτήκαν στο περιβάλλον μας. Όμως υπάρχουν τρία σημαντικά βήματα για την ευρεία χρήση του υδρογόνου ως καύσιμη ύλη: η παραγωγή του, η ασφαλής αποθήκευση του και τέλος η χρήση του για την παραγωγή ενέργειας.<sup>3,4</sup>

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη και εφαρμογή κελιών καυσίμου (fuel cells), τόσο από τον ακαδημαϊκό χώρο όσο και από το χώρο της βιομηχανίας,



εξαιτίας του ότι η χρήση τους είναι ασφαλής και αρκετά αποδοτική ως μέσο παραγωγής ενέργειας. Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου είναι πολύ απλή και παρόμοια μιας κοινής μπαταρίας με τη διαφορά ότι το κελί καυσίμου λειτουργεί σαν χημικός αντιδραστήρας συνεχούς λειτουργίας όσο τροφοδοτείται με υδρογόνο και οξυγόνο χωρίς καμία επαναφόρτιση. Στο Σχήμα Β.2 απεικονίζεται ένα τυπικό κελί καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, ενώ ανάμεσα τους βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Το αέριο υδρογόνο αντιδρά με τον καταλύτη (άνοδος) και διαχωρίζεται σε ηλεκτρόνια ( $e^-$ ) και θετικά φορτισμένα ιόντα ( $H^+$ ). Τα ηλεκτρόνια ρέοντας από το κελί δημιουργούν ένα ρεύμα (παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας). Έτσι ένα κελί καυσίμου μετατρέπει την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική σε ένα μόνο στάδιο. Τα ιόντα του υδρογόνου κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο όπου ενώνονται με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια, παράγοντας απλό νερό.



**Σχήμα Β.2:** Λειτουργία Κελιού Καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών

Αντίθετα, με τις συμβατικές μηχανές καύσης οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική με ενδιάμεση μετατροπή της μηχανικής ενέργειας, με αποτέλεσμα την περαιτέρω απώλεια ενέργειας, στα κελιά καυσίμου η όλη διεργασία πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο. Τα κελιά καυσίμου διατηρούν το σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα των μηχανών δηλαδή μπορούν να λειτουργήσουν ασταμάτητα εφόσον υπάρχει παροχή καυσίμων. Αντίθετα, ένα σημαντικό πρόβλημα που έχει διαφανεί στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των

κελιών καυσίμου είναι η εξασφάλιση του ίδιου του καυσίμου, αφού το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση.<sup>5,6</sup>

Στον Πίνακα Β.1 παρουσιάζεται μια σύγκριση των διαφορετικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας, των συμβατικών μηχανών καύσης αλλά και άλλων συστημάτων που χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και οι ανεμογεννήτριες. Οι δύο τελευταίες τεχνολογίες χαρακτηρίζονται από μηδενική εκπομπή καυσαερίων, αλλά και από χαμηλές αποδόσεις. Το μεγαλύτερο πρόβλημα και στις δύο τεχνολογίες αυτές, σχετίζεται με τη διαθεσιμότητά τους, αφού η ηλιακή και η αιολική ενέργεια δεν είναι πάντα διαθέσιμες. Επίσης, παρατηρείται ότι η αποδοτικότητα των κελιών καυσίμου είναι η υψηλότερη όπως συγκρίνεται με τα άλλα συστήματα παραγωγής ενέργειας και φτάνει στο 60 % και αν συμπεριλάβουμε και τη θερμότητα που εξάγεται μπορεί να φτάσει ακόμα και το 90 %. Συγκρίνοντας τώρα, τα συστήματα με μηδενικές εκπομπές καυσαερίων τα κελιά καυσίμου παράγουν την μεγαλύτερη ισχύ ενώ το μοναδικό μειονέκτημα τους είναι το κόστος όπου μαζί με τα φωτοβολταϊκά συστήματα είναι αρκετά υψηλό. Συμπερασματικά τα κελιά καυσίμου φαίνεται ότι αποτελούν την αποδοτικότερη λύση για “πράσινη” παραγωγή ενέργειας.<sup>7,8</sup>

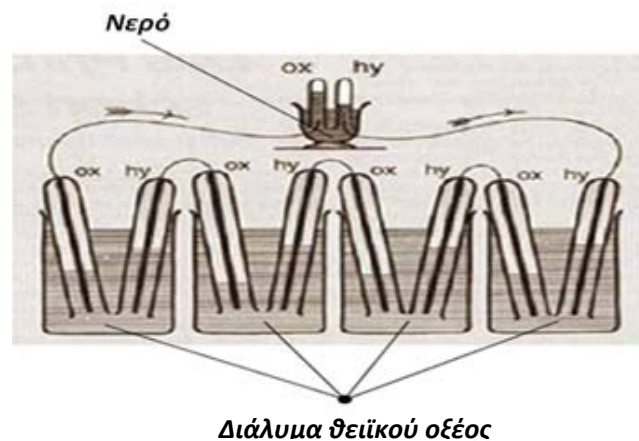
**Πίνακας Β.1:** Συγκριτικός πίνακας των συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

	Μηχανή καύσης (Diesel)	Φώτο-βολταϊκά συστήματα	Άνεμο-γεννήτριες	Κελιά καυσίμου
Ισχύς	500kW έως 5MW	1 kW έως 1MW	10 kW έως 1MW	200 kW έως 2MW
Απόδοση	35 %	6-19 %	25 %	40-60 %
Κόστος(\$/kW)	200-350	6600	1000	1500-3000

## B2. ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (Fuel cells)

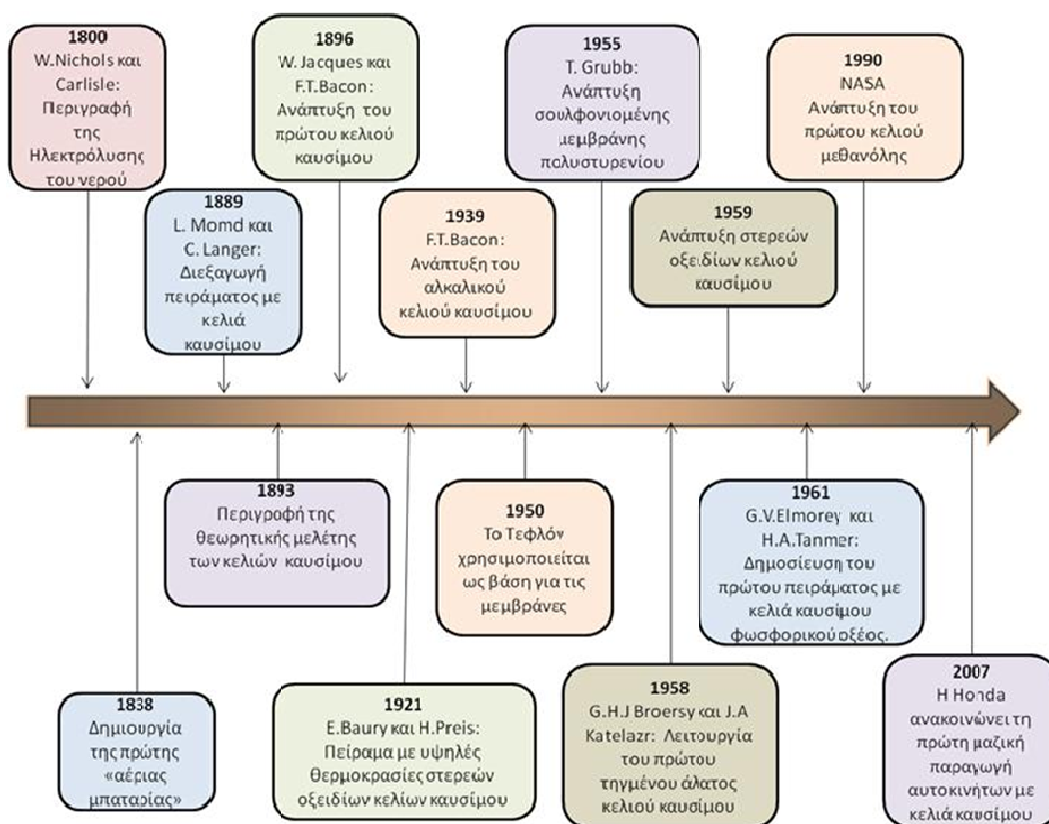
### B2.1 Ιστορικά

Μεγάλη συζήτηση έχει προκύψει σχετικά με το ποιος ανακάλυψε την αρχή λειτουργίας των κελιών καυσίμου. Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών,<sup>9</sup> πρωτοπόρος ήταν ο γερμανός χημικός Christian Friedrich Schonbein, ο οποίος το 1838 διεύθυνε την πρώτη επιστημονική έρευνα στα κελιά καυσίμου, η οποία δημοσιεύθηκε ένα χρόνο αργότερα (1839) στο διεθνές περιοδικό "Philosophical Magazine"<sup>10</sup>. Για άλλους βέβαια, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία,<sup>11</sup> ο πρώτος που ανακάλυψε τυχαία το κελί καυσίμου ήταν ο William Robert Grove, ο οποίος πραγματοποίησε ένα απλό πείραμα το οποίο απεικονίζεται στο *Σχήμα Β.3*, και το οποίο βασίζεται στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης (όπου το νερό ηλεκτρολύεται σε υδρογόνο και οξυγόνο κατά τη διέλευσή ηλεκτρικού ρεύματος).



*Σχήμα Β.3: Σχηματική αναπαράσταση του πειράματος Grove<sup>11</sup>*

Ο “ανταγωνισμός” στην επιστημονική κοινότητα μεταξύ του Grove και Schonbein για το ποιος υπήρξε ο “εφευρέτης” των κελιών καυσίμου διήρκεσε πολλά έτη. Οι Andujar και Segura<sup>9</sup> πρόσφατα πραγματοποίησαν μια αναλυτική ανασκόπηση σχετικά με την ιστορία των κελιών καυσίμου στην οποία περιγράφουν τους κυριότερους σταθμούς όπως φαίνεται στο *Σχήμα Β.4*.



**Σχήμα Β.4:** Ιστορική ανασκόπηση των κελιών καυσίμου<sup>9</sup>

Η ιστορία ξεκινά γύρω στα 1800 όπου γίνεται για πρώτη φορά αναφορά της ηλεκτροδιάσπασης του νερού, ενώ το 1893 πραγματοποιήθηκε η πρώτη θεωρητική μελέτη της λειτουργίας των κελιών καυσίμου. Το 1939 ο Francis Bacon στο Πανεπιστήμιο του Cambridge κατασκεύασε το πρώτο αλκαλικό κελί καυσίμου με ισχύ 5 kW. Μετά από την επιτυχή ανάπτυξη των αλκαλικών κελιών καυσίμου, πολλά ήταν τα “βήματα” που ακολούθησαν σε όλους τους τύπους κελιών καυσίμου για να φτάσουμε στη τελευταία δεκαετία του 20<sup>ου</sup> αιώνα όπου οι ανάγκες της NASA για ηλεκτρική ενέργεια στις διαστημικές εφαρμογές οδήγησαν στην ανακάλυψη κελιών καυσίμου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο την μεθανόλη. Από τα μέσα της δεκαετίας του '60, η έρευνα στράφηκε στην περαιτέρω ανάπτυξη διαφόρων κελιών καυσίμου τόσο για “στατικές” όσο και για κινητές εφαρμογές (μεταφορές). Οι κυβερνήσεις των ΗΠΑ, του Καναδά και της Ιαπωνίας έχουν αυξήσει σημαντικά τη χρηματοδότησή τους για έρευνα στον τομέα των κελιών καυσίμου<sup>6</sup>. Τέλος, σταθμός στην ιστορία των κελιών καυσί-

μου αποτελεί η ανακοίνωση της εταιρίας αυτοκινήτων HONDA για μαζική παραγωγή αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν κελιά καυσίμου.<sup>12</sup>

Έως σήμερα ο όρος “fuel cell” έχει αποδοθεί με διάφορους τρόπους στην ελληνική βιβλιογραφία όπως στοιχείο καυσίμου ή υδρογόνου, κελί καυσίμου ή υδρογόνου ή κυψελίδα καυσίμου ή υδρογόνου. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί κατά βάση ο όρος *κελί καυσίμου*.

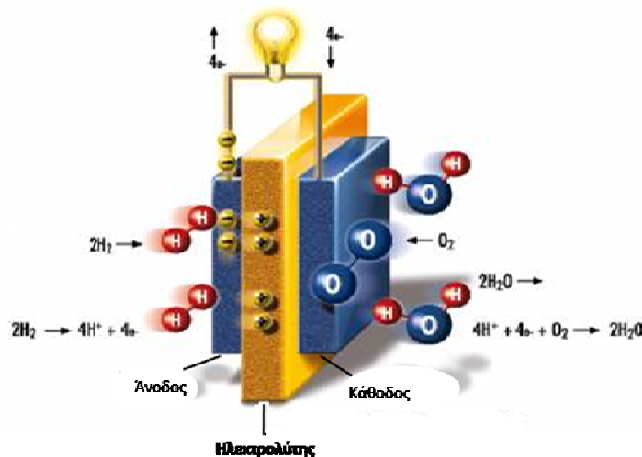
### **B2.2 Βασικές Αρχές Κελιών Καυσίμου**

Όπως μια μηχανή καύσης, ένα κελί καυσίμου χρησιμοποιεί ένα είδος χημικού καυσίμου ως πηγή ενέργειας και όπως μία μπαταρία, η χημική ενέργεια μετατρέπεται κατευθείαν σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς το στάδιο της καύσης.

Τα συστατικά ενός κελιού καυσίμου είναι:

1. Ιοντικός αγωγίμος ηλεκτρολύτης
2. Κάθοδος
3. Άνοδος

Η δομή ενός απλού κελιού καυσίμου παρουσιάζεται στο *Σχήμα Β.5* καθώς και οι αντίστοιχες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την λειτουργία του με συνολική αντίδραση:  $\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ .



**Σχήμα Β.5:** Δομή ενός τυπικού κελιού καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών

Ο ηλεκτρολύτης δρα ως ένα φράγμα στη διάχυση του αερίου αλλά επιτρέπει την μεταφορά ιόντων τα οποία μπορεί να είναι: πρωτόνια, οξόνια, υδροξύλια, ιόντα οξειδίων, ανθρακικά ιόντα κτλ.

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών στα κελιά καυσίμου είναι να διαθέτουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (μεγάλη απόδοση), αδιαπερατότητα σε αέρια, αμελητέα ηλεκτρονική αγωγιμότητα, χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών και καλή μηχανική ακεραιότητα.

Για λόγους δραστηριότητας των ηλεκτροδίων (δηλαδή μεγαλύτερης απόδοσης και μεγαλύτερης κινητικότητας του καυσίμου) απαιτείται μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας, ενώ για μεταφερόμενες (περιοδικές) χρήσεις, προτιμούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Τα συστήματα στερεών ηλεκτρολυτών καθιστούν περιττή τη χρήση διαβρωτικών υγρών και για αυτό το λόγο τα κελιά καυσίμων μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και στερεών οξειδίων προτιμούνται σε πολλές εφαρμογές έναντι των κελιών καυσίμων αλκαλίων, φωσφορικού οξέος και ανθρακικού.

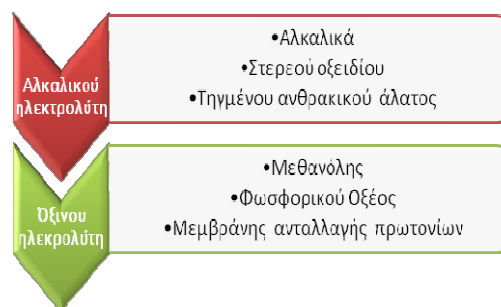
Στα ηλεκτρόδια πρέπει να διευκολύνεται η μεταφορά αερίων, ιόντων και ηλεκτρονίων και στα σημεία που αυτά τα τρία συναντώνται (όρια τριπλών σημείων), οι ηλεκτροκαταλύτες πρέπει να ανάγουν το  $O_2$  και να οξειδώνουν το καύσιμο στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, ηλεκτρονιακά και ιοντικά αγωγιμα υλικά και να έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες. Δύσκολο τις περισσότερες φορές να συνδυαστούν και τα τρία χαρακτηριστικά, και κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, γι αυτό συνήθως χρησιμοποιείται ένα σύνθετο ηλεκτρόδιο στο οποίο το ένα συστατικό είναι ένας ηλεκτροκαταλύτης. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτουν είναι :

- Υψηλή δραστηριότητα στην συγκεκριμένη αντίδραση
- Χημική και θερμομηχανική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη
- Χημική σταθερότητα σε αναγωγικές (άνοδος) και οξειδωτικές (κάθοδος) ατμόσφαιρες
- Αντίσταση στη δηλητηρίαση από ακαθαρσίες στο καύσιμο και στην ροή του οξειδωτικού
- Αρχιτεκτονική σταθερότητα σε μεγάλα διαστήματα λειτουργίας

Όμως, ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος και η πολυπλοκότητα των κελιών καυσίμου. Για παράδειγμα η μεγάλη ευαισθησία των καυστικών αλκαλίων στο διοξείδιο του άνθρακα,  $CO_2$ , απαιτεί και το καύσιμο και το οξειδωτικό να είναι απαλλαγμένο από ίχνη,  $CO_2$ , πριν την εισαγωγή τους στο κελί καυσίμου.

### B2.3 Τύποι Κελιών Καυσίμου

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλές προσπάθειες ταξινόμησης των κελιών καυσίμου ανάλογα με την επιλογή του ηλεκτρολύτη και των καυσίμων. Έως σήμερα έξι διαφορετικοί τύποι κελιών καυσίμου είναι διαθέσιμοι στη βιβλιογραφία οι οποίοι αναλύονται παρακάτω<sup>8,12,13</sup>. Συνήθως οι τύποι κελιών καυσίμου ταξινομούνται σύμφωνα με το ιόν που μετακινείται μέσω του ηλεκτρολύτη ή σύμφωνα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη. Με βάση το παραπάνω κριτήριο τα κελιά καυσίμου χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες : στα κελιά καυσίμου που αποτελούνται από όξινο ηλεκτρολύτη και το μετακινούμενο ιόν είναι το κατιόν του υδρογόνου ( $H^+$ ) και στα κελιά καυσίμου που αποτελούνται από αλκαλικό ηλεκτρολύτη όπου τα ιόντα που μετακινούνται είναι τα ανιόντα  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  και  $CO_3^-$  (Σχήμα Β.6). Ένα ακόμα χαρακτηριστικό γνώρισμά για την παραπάνω κατηγοριοποίηση αποτελεί και το γεγονός ότι στη περίπτωση των αλκαλικών ηλεκτρολυτών τα ανιόντα που χρησιμοποιούνται κατευθύνονται από την κάθοδο προς την άνοδο για την διεκπεραίωση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων ενώ στην περίπτωση των όξινων ηλεκτρολυτών τα κατιόντα μετακινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Στον Πίνακα Β2 παρουσιάζονται οι κυριότεροι τύποι κελιών καυσίμου στους οποίους φαίνεται η θερμοκρασία λειτουργίας τους, το καύσιμο, ο ηλεκτρολύτης και το μετακινούμενο ιόν.



Σχήμα Β.6: Κατηγορίες κελιών καυσίμου

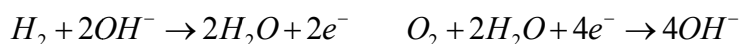
Πίνακας Β.2: Τύποι κελιών καυσίμου

ΤΥΠΟΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΚΑΥΣΙΜΟ	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	ΜΕΤΑΚΙΝΟΥΜΕΝΟ ΙΟΝ
Πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες (PEM)	70-110	H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH	Θειο-πολυμερή (Nafion)	(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H <sup>+</sup>
Κελί καυσίμου (AFC)	100-250	H <sub>2</sub>	Υδατ. ΚΟΗ	OH <sup>-</sup>
Κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	150-250	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>
Κελί καυσίμου λιωμένου ανθρακικού (MCFC)	500-700	H/C CO	(Na,K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Κελί καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)	700-1000	H/C CO	(Zr,Y)O <sub>2-δ</sub>	O <sup>2-</sup>

### ι. Αλκαλικά

Η πρώτη υποκατηγορία είναι αυτή των αλκαλικών ηλεκτρολυτών τα οποία αποτελούν και τα ομώνυμα κελιά όπου πρώτος ο βρετανός ερευνητής F. T. Bacon πραγματοποίησε πειράματα, για αυτό ονομάζονται και κελιά Bacon.

Τα αλκαλικά κελιά χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη το καυστικό κάλιο σε υγρή κατάσταση δημιουργώντας προβλήματα χειρισμού τους. Στη περίπτωση των αλκαλικών κελιών το μετακινούμενο ιόν είναι το ανιόν του υδροξυλίου και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι αρκετά πολύπλοκες και φαίνονται στο Σχήμα Β.7. Το υδρογόνο που διοχετεύεται στην άνοδο αντιδρά με τα ελεύθερα ανιόντα υδροξυλίων παράγοντας νερό και ηλεκτρόνια τα οποία ταξιδεύουν από το εξωτερικό κύκλωμα προς την κάθοδο παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Στην κάθοδο όπου διοχετεύεται οξυγόνο, αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και παράγουν ανιόντα υδροξυλίων τα οποία διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη από την κάθοδο προς την άνοδο (Σχήμα Β.8).



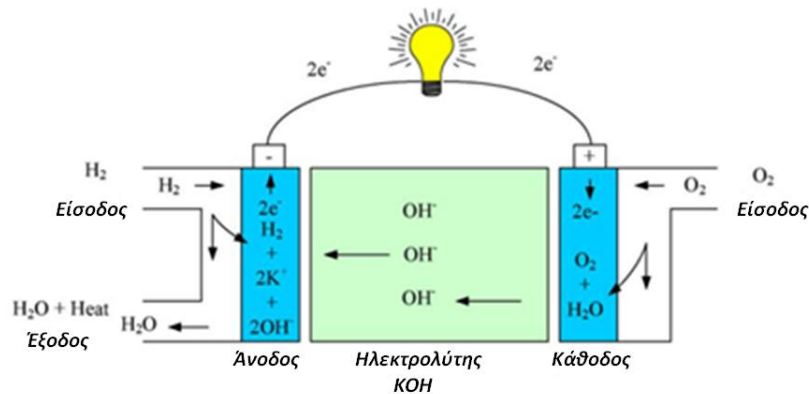
(α)

(β)

Σχήμα Β.7: Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αλκαλικών κελιών καυσίμου στην α) άνοδο και β) κάθοδο



Η απόδοση των αλκαλικών κελιών καυσίμου είναι υψηλή και φτάνει έως και 60-70 % ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται στους 100 °C με αποτέλεσμα το σύστημα να μην χρειάζεται προθέρμανση για τη λειτουργία του. Τα κύρια προβλήματα προέρχονται από τον καταλύτη ο οποίος εύκολα χάνει τις ιδιότητές του ακόμα και αν το καύσιμο περιέχει μικρή ποσότητα CO. Συνήθως τα αλκαλικά κελιά χρησιμοποιούνται σε “κινητές” εφαρμογές όπως λεωφορεία, πλοία αλλά και διαστημικά οχήματα μικρών δρομολογίων.

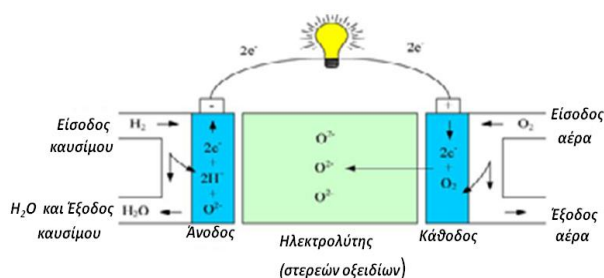


Σχήμα Β.8: Αλκαλικό κελί καυσίμου<sup>9</sup>

## ii. Στερεού οξειδίου<sup>14</sup>

Τα κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων (Σχήμα Β.9) λειτουργούν σε θερμοκρασίες περίπου 1000°C και πίεση 1 ατμόσφαιρα, για αυτό και στη βιβλιογραφία ονομάζονται και κελιά καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα στερεό οξείδιο, υττρία ή ζirkονία, ενώ το μετακινούμενο ανιόν είναι το οξυγόνο που μεταφέρεται από την άνοδο προς την κάθοδο. Στην κάθοδο το καύσιμο που διοχετεύεται είναι το υδρογόνο όπου με τα ανιόντα του οξυγόνου παράγουν νερό και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια στην κάθοδο. Στην κάθοδο διοχετεύεται οξυγόνο που με τα ηλεκτρόνια παράγουν ανιόντα οξυγόνου και μεταφέρονται στην άνοδο μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως πλεονέκτημα την επίτευξη ικανοποιητικών ρυθμών αντίδρασης ακόμη και με χρήση σχετικά φθηνών καταλυτών. Παράγεται αρκετή ποσότητα θερμότητας, ενώ απουσιάζουν τα προβλήματα χειρισμού του ηλεκτρολύτη. Το σημαντικό μειονέκτημα εντοπίζεται στην χρήση των υψηλών θερμοκρασιών που δυσκολεύει τη χρήση του συστήματος (εξοπλισμό για τη σωστή λειτουργία, πολύπλοκο σύστημα ψύξης, προθερμαντήρες καυσίμου και αέρα), καθιστώντας την εκκίνηση της λειτουργίας του συστήματος δύσκολη. Επίσης, τα κελιά καυ-

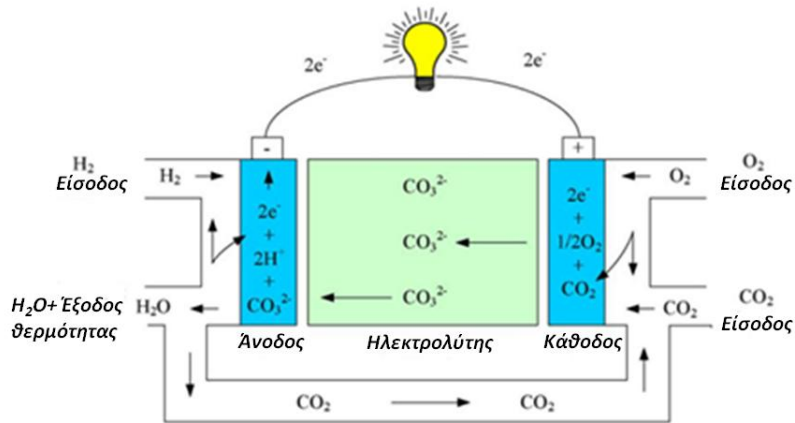
σίμου στερεού οξειδίου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθημερινές εφαρμογές όπως στα αυτοκίνητα, τους υπολογιστές και άλλες καθημερινές χρήσεις παρά μόνο σε σταθερά βοηθητικά συστήματα παραγωγής ενέργειας.



**Σχήμα Β.9:** Κελί καυσίμου στερεού οξειδίου<sup>9</sup>

### iii. Τηγμένου ανθρακικού άλατος (Molten Carbonate Fuel Cells)<sup>15</sup>

Ο τελευταίος τύπος των αλκαλικών ηλεκτρολυτών είναι τα κελιά καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος (Σχήμα Β.10) που χρησιμοποιούν ως καταλύτη ένα μείγμα ανθρακικού λιθίου και καλίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 600-700 °C ενώ η πίεση κυμαίνεται από 1 έως 10 ατμόσφαιρες. Το ιόν που μετακινείται μέσω του ηλεκτρολύτη είναι το ανθρακικό ιόν  $\text{CO}_3^{2-}$ . Το καύσιμο που απαιτείται είναι το υδρογόνο. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από πορώδη υλικά με καλή αγωγιμότητα και βρίσκονται σε άμεση επαφή με το κελί. Το κάθε κελί μπορεί να παράγει μεταξύ 0.7 και 1 V και η απόδοση αυτών των κελιών φτάνει ακόμα και το 50-60 %. Οι ιδιότητες αυτών των κελιών καυσίμου είναι ικανοποιητικές για την ανάπτυξη στάσιμων κυρίως εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας. Όμως υπάρχει και ένα πλήθος μειονεκτημάτων που εμποδίζει τη χρήση τους, όπως η χρονοβόρα προετοιμασία της λειτουργίας του κελιού, ενώ σημαντικό πρόβλημα εμφανίζει και ο ηλεκτρολύτης που βρίσκεται σε υγρή φάση και υπάρχει το πρόβλημα του χειρισμού του μιας και υπάρχει πάντα ο φόβος της διαρροής. Τέλος, τα υλικά θα πρέπει να είναι ανθεκτικά σε διάβρωση λόγω των όξινων συνθηκών και υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται κατά την λειτουργία του κελιού.



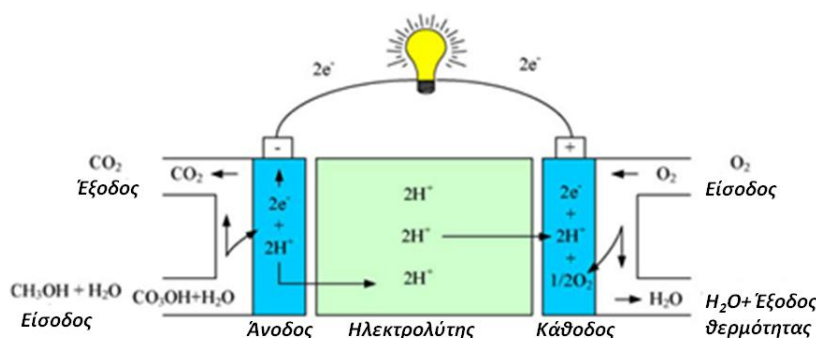
Σχήμα Β.10: Κελί καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος<sup>9</sup>

#### iv. Μεθανόλης<sup>16,17</sup>

Αυτός ο τύπος κελιών καυσίμου ανακαλύφθηκε το 1990 από μία συνεργασία της NASA με το πανεπιστήμιο της California και αποτελεί την πιο πρόσφατη κατηγορία από όλα τα είδη κελιών καυσίμου. Η ακριβής μετάφραση της ονομασίας του είναι κελί καυσίμου απευθείας μεθανόλης αφού η μεθανόλη αποτελεί το καύσιμο του κελιού και χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή. Μολονότι είναι μικρής απόδοσης (40 %), παρουσιάζουν ραγδαία εξέλιξη εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους (~130 °C). Επίσης, η χρήση υγρής μεθανόλης ως καύσιμο μειώνει δραστικά τον όγκο του καυσίμου οπότε και του συστήματος ενώ ο ανεφοδιασμός του καυσίμου πραγματοποιείται με μεγάλη ευκολία.

Ως ηλεκτρολύτης στα κελιά καυσίμου μεθανόλης (Σχήμα Β.11) χρησιμοποιείται μια πολυμερική μεμβράνη με αποτέλεσμα να απουσιάζουν τα προβλήματα χειρισμού των υγρών ηλεκτρολυτών. Το ιόν που μετακινείται είναι το πρωτόνιο (H<sup>+</sup>), ενώ το καύσιμο όπως προαναφέραμε είναι η μεθανόλη όπου στην άνοδο έχουμε την οξείδωση της αποδεσμεύοντας τα ηλεκτρόνια που κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος ενώ τα πρωτόνια θα κινηθούν μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη παράγοντας στην άνοδο διοξείδιο του άνθρακα. Στην κάθοδο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αναγωγής όπου τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια αντιδρούν με το διοχετευμένο μοριακό οξυγόνο παράγοντας απλό νερό. Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας έχει εστιάσει στην αντικατάσταση των μπαταριών λιθίου από τα κελιά καυσίμου μεθανόλης σε μεγάλο εύρος φορητών εφαρμογών όπως σε κινητά τηλέφωνα αλλά και φορητούς υπολογιστές. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά μειονεκτήματα που λειτουργούν ως τροχοπέδη για την πλήρη ανάπτυξη των κελιών καυσίμου μεθανόλης. Αρχικά, τα κελιά καυσίμου

διακρίνονται από χαμηλή απόδοση εξαιτίας των αργών αντιδράσεων οξείδωσης της μεθανόλης, για αυτό το λόγο γίνεται χρήση μεγάλης ποσότητας καταλυτών για την αποδέσμευση των ηλεκτρονίων στην άνοδο. Τέλος, το μεγαλύτερο μειονέκτημα αποτελεί η διαπερατότητα των μορίων της μεθανόλης από τον στερεό ηλεκτρολύτη μειώνοντας και άλλο την απόδοση του κελιού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “crossover”.

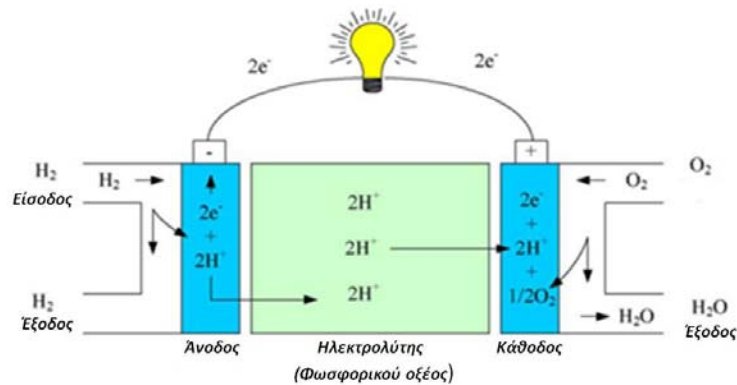


**Σχήμα Β.11:** Κελί καυσίμου μεθανόλης<sup>9</sup>

## ν. Φωσφορικού Οξέος

Τα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος ήταν τα πρώτα που παράχθηκαν στο εμπόριο αλλά έχουν τις χαμηλότερες αποδόσεις από άλλα κελιά καυσίμου εξαιτίας της χαμηλής αγωγιμότητας του οξέος. Ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέος ή θειϊκού οξέος. Η απόδοση φτάνει στο 40 % και το κάθε κελί μπορεί να αποδώσει έως 1.1V. Όπως φαίνεται και στο *Σχήμα Β.12* το ιόν που μετακινείται μέσω του ηλεκτρολύτη είναι το πρωτόνιο από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ το καύσιμο που διοχετεύεται είναι το υδρογόνο. Η θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού κυμαίνεται στους 175-200 °C σε πίεση 1 ατμόσφαιρας. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται κυρίως είναι η πλατίνα ή λευκόχρυσος με αποτέλεσμα να αυξάνει το κόστος του κελιού. Πρόσφατα έχει μελετηθεί ένα σύστημα κελιών φωσφορικού οξέος με παραγωγή ενέργειας 1.3 MW, στο Μιλάνο της Ιταλίας. Όμως, στα συστήματα κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέος υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μειονεκτημάτων, όπως η χρήση του υγρού και αρκετά οξειδωτικού ηλεκτρολύτη, ο οποίος δημιουργεί προβλήματα χειρισμού με συνέπεια να απαιτείται η χρήση αντιδιαβρωτικών υλικών. Επίσης, η εισαγωγή μορίων νερού στον ηλεκτρολύτη μειώνει την απόδοση του ηλεκτρολύτη εξαιτίας της αραιώ-

σης του και τέλος, οι μεγάλες διαστάσεις και το βάρος του συστήματος δυσκολεύει ακόμα περισσότερο τη χρήση του σε φορητά συστήματα παραγωγής ενέργειας.



**Σχήμα Β.12:** Κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος<sup>9</sup>

vi. **Μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων**<sup>18,19</sup>

Αποτελεί την τελευταία κατηγορία κελιών καυσίμου και ονομάζονται κελιά καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ή πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης και είναι γνωστά ως PEM από τα αρχικά γράμματα Polymer Exchange Membrane (PEM) (Σχήμα Β.13). Τα κελιά καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων έχουν πάρει την ονομασία τους εξαιτίας του ηλεκτρολύτη που αποτελείται από μια πολυμερική μεμβράνη εξαιρετικά αγώγιμη για τα πρωτόνια τα οποία άγονται από την άνοδο προς την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαπεράσουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας τάση και άρα ηλεκτρικό ρεύμα.

Η ηλεκτρόλυση στα κελιά καυσίμου τύπου PEM καθίσταται δυνατή μέσω αυτής της μεμβράνης και των καταλυτών που βρίσκονται παγιδευμένα σε πορώδη υλικά στην άνοδο και κάθοδο του κελιού. Ο καταλύτης είναι κυρίως η πλατίνα η οποία σε συνδυασμό με την ακριβή μεμβράνη ανεβάζει το κόστος του κελιού και αποτελεί ένα από τα κύρια μειονεκτήματά τους.

Το καύσιμο που διοχετεύεται στην άνοδο είναι το μοριακό υδρογόνο το οποίο αποδεσμεύει τα πρωτόνια και ηλεκτρόνια με τη βοήθεια των καταλυτών. Τα πρωτόνια φτάνουν στην άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη ενώ τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος φτάνουν στην κάθοδο παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Στην κάθοδο διοχετεύεται μοριακό οξυγόνο το οποίο περιμένει τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια υδρογόνου για τη παραγωγή νε-

ρού. (Το οξυγόνο που παρέχεται στην κάθοδο δεν χρειάζεται να είναι υψηλής καθαρότητας αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο ατμοσφαιρικός αέρας σαν πηγή οξυγόνου).

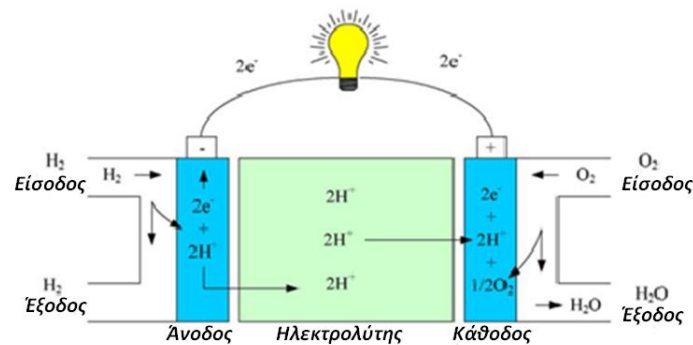
Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτών των κελιών είναι ότι έχουν πολύ υψηλή πυκνότητα ρεύματος, λειτουργούν σε χαμηλό σχετικά εύρος θερμοκρασίας (50 - 100 °C) και πίεσης (1-2 bar), με αποτέλεσμα η εκκίνηση λειτουργίας να πραγματοποιείται πολύ γρήγορα από όλα τα άλλα κελιά και αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις κινητές και φορητές εφαρμογές.

Τα κελιά καυσίμου τύπου PEM αποτελούν την πρώτη αλλά και τη πιο δημοφιλή επιλογή για τις εταιρίες που κατασκευάζουν υβριδικά αυτοκίνητα αλλά και για τις εταιρίες που παράγουν κινητές κατασκευές όλων των ειδών και μεγεθών, ακόμα και κινητά τηλέφωνα. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του ότι τα κελιά καυσίμου είναι συμπαγείς κατασκευές με χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας. Η εταιρεία Ballard Power Systems από τον Καναδά παρασκεύασε ένα σύστημα παραγωγής 250 kW ενέργειας από PEM κελιά.

Τέλος, ο ηλεκτρολύτης δηλαδή η πολυμερική μεμβράνη η οποία ενώ δεν δημιουργεί προβλήματα χειρισμού εξαιτίας της στερεάς κατάστασης της, θα πρέπει να είναι ανθεκτική στο ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον της ανόδου επειδή η τυχόν διάβρωση στους καταλύτες μπορεί να παράγει μερικά μόνο ppm μονοξειδίου του άνθρακα CO και να δηλητηριάσει τον καταλύτη.

Όμως η λειτουργία και η απόδοση των κελιών καυσίμου τύπου PEM επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα των κελιών. Υπερβολική ποσότητα νερού στην μεμβράνη μπορεί να προκαλέσει υπερκορεσμό της ενώ μικρή ποσότητα νερού πιθανόν να προκαλέσει ξήρανσή της. Και στις δύο περιπτώσεις το κελί καυσίμου κινδυνεύει να διακόψει την λειτουργία του. Η ρύθμιση της περιεκτικότητας της μεμβράνης των κελιών καυσίμου τύπου PEM σε νερό είναι ένα αρκετό δύσκολο έργο.

Στο επόμενο κεφάλαιο (B3) περιγράφονται αναλυτικά τα κελιά αυτά, ενώ γίνεται εκτενής ανάλυση της δομής της μεμβράνης, που είναι παρόμοιά αυτής του τεφλόν, η οποία είναι αρκετά σταθερή και εμποδίζει τη διαπερατότητα των αερίων καυσίμων.



Σχήμα Β.13: Κελί καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων<sup>9</sup>

### Β3. ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ

#### Β3.1 Εφαρμογές Κελιών Καυσίμου PEMFC

Τα κελιά καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων ήταν τα πρώτα κελιά που βρήκαν εφαρμογή από τη NASA σε διαστημικές εφαρμογές το 1960<sup>20</sup>. Τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) έχουν φθάσει εν μέρει στο στάδιο εμπορευματοποίησης και μπορούν πλέον να ενσωματωθούν με τις παραδοσιακές εγκαταστάσεις ηλεκτρικής ενέργειας. Εν τούτοις, υπάρχουν ακόμα κύρια προβλήματα που πρέπει να υπερνικηθούν για την επιτυχή χρήση τους.<sup>19</sup>

Γενικά, υπάρχουν τρεις κύριες εφαρμογές για το σύστημα των PEMFC

- i. Στατικές εφαρμογές
- ii. φορητές εφαρμογές (laptops, κινητά τηλέφωνα, κλπ)
- iii. Εφαρμογές στις μεταφορές (αυτοκίνητα, τρένα, ποδήλατα, κλπ)

Αρχικά στο πεδίο των στατικών εφαρμογών η χρήση των κελιών καυσίμου PEMFC, παρόλο που διακρίνονται από υψηλές αποδόσεις είναι περιορισμένη και λιγότερη ελκυστική σε σύγκριση με άλλα κελιά καυσίμου (κελιά υψηλών θερμοκρασιών και τηγμένου άλατος) εξαιτίας της χρήσης καυσίμου που είναι δύσκολα διαθέσιμο (υψηλής καθαρότητας υδρογόνου εν αντιθέσει με το μεθάνιο) σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος τους.

Τα PEMFC, έχουν ήδη μελετηθεί σε στατικές εφαρμογές. Οι Wang και οι συνεργάτες του<sup>21</sup>, το 2005 ανέπτυξαν ένα σύστημα με ισχύ 5kW, αποτελούμενο από 56 κελιά καυσίμου (stack) επιφάνειας 250 cm<sup>2</sup> το κάθε κελί. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η πλατίνα, ενώ ως ηλεκτρολύτης το πολυμερές Nafion. Ο χρόνος εκκίνησης ήταν μικρότερος του ενός λεπτού, αλλά το σοβαρότερο πρόβλημα ήταν η μόλυνση του καταλύτη με CO. Επίσης ο Lin<sup>22</sup> ανέπτυξε σύστημα κελιών καυσίμου με ισχύ 2 kW σε σταθμό κινητής τηλεφωνίας.

Είναι γνωστό ότι τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης πρωτονίων πρόκειται να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά ή ακόμα και να αναπληρώσουν τις κοινές μπαταρίες για να αποτελέσουν το μέλλον για τις φορητές συσκευές.<sup>23</sup> Όμως υπάρχουν αρκετές αρνητικές σκέψεις στην αγορά για τον ανταγωνισμό μεταξύ των κοινών μπαταριών λιθίου που θα αντικατασταθούν από κελιά καυσίμου εξαιτίας δύο κύριων λόγων. Ο πρώτος έχει να κάνει με την ασφάλεια χρήσης του καυσίμου που βρίσκεται σε αέρια μορφή, το οποίο ακόμη και σε συμπίεσμένη μορφή για την εξοικονόμηση χώρου, που είναι βασικό γνώρισμα για τις φορητές εφαρμογές, δεν αποτελεί σωστή επιλογή. Η χρήση υγρού υδρογόνου ή στερεού καυσίμου φαίνεται να είναι η λύση αλλά τα υγρά ή στερεά καύσιμα απαιτούν συνήθως μια διαδικασία τροποποίησης και καθιστά τα συστήματα πιο περίπλοκα. Το κελί καυσίμου απευθείας μεθανόλης (DMFC), που χρησιμοποιεί τη μεθανόλη ως καύσιμο, θεωρείται το πιο ελπιδοφόρο υποψήφιο κελί για τις φορητές εφαρμογές. Η χαμηλή απόδοση και η οξειδωση της μεθανόλης είναι ένα από τα εμπόδια για τις πρακτικές χρήσεις της.

Παρ' όλα αυτά, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για τη χρήση των κελιών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης σε φορητές εφαρμογές. Το 2002 ο Tuber και η ομάδα του<sup>24</sup> αξιολόγησε ένα ηλεκτρικό σύστημα με κελιά καυσίμου για έναν φορητό υπολογιστή. Το σύστημα αποτελούνταν από τέσσερα κελιά καυσίμου PEMFCs, έναν μετατροπέα, μια αεραντλία και έναν αισθητήρα πίεσης για τη ρύθμιση της ροής του υδρογόνου.

Η χρήση των κελιών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων αυξάνεται εντυπωσιακά τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη μεταφορικών εφαρμογών. Ο σημαντικότερος παράγοντας για την επιτυχία ενός αυτοκίνητου με κελιά καυσίμου είναι η επιτυχία της οικονομίας υδρογόνου και η σχετικά απλή τεχνολογία του. Ο McNicol και η ομάδα του<sup>25</sup> ανέφερε ότι ένα σύστημα κελιών καυσίμου σε οχήματα θα μπορούσε να ανταγωνιστεί επιτυχώς τα συμβατικά οχήματα επειδή η απόδοση, χρησιμοποιώντας ως κύριο καύσιμο το υδρογόνο, θα μπορούσε να υπερβεί ένα κοινό αυτοκίνητο σε όλες σχεδόν τις κατηγορίες εκτός από το αρχικό κόστος. Οι ΗΠΑ και η Ιαπωνία έχουν επικεντρωθεί στην εφαρμογή των αυτοκινήτων



κελιών καυσίμου, και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει κατευθύνει την προσοχή της στα λεωφορεία και τα τρένα με χρήση κελιών καυσίμου.

Είναι αρκετά μεγάλη η βιβλιογραφία των κελιών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης σε μεταφορικά μέσα. Το 2003, ο Folkesson και η ομάδα του<sup>26</sup> αξιολόγησε υβριδικά αστικά λεωφορεία. Το σύστημα κελιών καυσίμου είχε μια σχεδιασμένη μέγιστη παραγωγή ισχύος 50 kW. Το καύσιμο ήταν συμπιεσμένο υδρογόνο και το οξυγόνο που χρησιμοποιήθηκε στο κελί καυσίμου ήταν συμπιεσμένος αέρας. Ένας ενσωματωμένος μετατροπέας ρύθμισε την τάση παραγωγής των κελιών καυσίμου με την τάση ενός κοινού λεωφορείου. Οι διαστάσεις του λεωφορείου ήταν 9.2 μ μήκος, 2.5 μ πλάτος και 3.2 μ ύψος και είχε την ικανότητα για 15 καθισμένους και 37 όρθιους επιβάτες.

Τέλος το 2004, ο Hwang και η ομάδα του<sup>27</sup> δημοσίευσε τα αποτελέσματα της δοκιμής ενός πρωτότυπου ηλεκτρικού ποδηλάτου που τροφοδοτήθηκε από ένα σύστημα κελιών καυσίμου PEMFC. Γενικά, το σύστημα επέδειξε αξιόπιστη λειτουργία χωρίς διακοπές κατά τη διάρκεια της δοκιμής του. Το ποδήλατο διένυσε μια απόσταση 2.5 χλμ απόσταση με μέγιστη ταχύτητα 16.8 km/h. Σύμφωνα με τους συντάκτες, η απόδοση του συστήματος κελιού καυσίμου έφθασε μέχρι 35 %. Η ίδια ομάδα έχει δημοσιεύσει και την περιγραφή ενός ανοιχτού τύπου οχήματος<sup>28</sup> ισχύος 5kW, όπως φαίνεται στο *Σχήμα Β.14*.

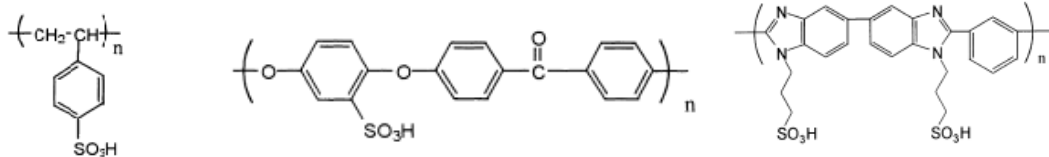


**Σχήμα Β.14:** Αυτοκίνητο ανοιχτού τύπου με χρήση κελιών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων<sup>28</sup>

### **Β3.2 Πολυμερική Μεμβράνη-Ηλεκτρολύτης**

Ένα από τα πιο σημαντικά και λειτουργικά μέρη ενός κελιού καυσίμου θεωρείται ο ηλεκτρολύτης, όπου, για τη περίπτωση των κελιών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιείται μία πολυμερική μεμβράνη. Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες μεμβρανών. Στην

πρώτη κατηγορία ανήκουν οι υπερ-φθοριωμένες και σουλφονικές μεμβράνες, όπου ο κύριος αντιπρόσωπός τους είναι το πολυμερές Nafion. Σε αυτή τη κατηγορία ο βασικός κορμός “σπονδυλική στήλη” του πολυμερούς αποτελείται από φθοριωμένους άνθρακες, όπως η δομή του Τεφλόν που προσδίνουν θερμική σταθερότητα στην τελική μεμβράνη. Ένα μειονέκτημα αυτών των φθοριωμένων μεμβρανών είναι το αυξημένο κόστος παρασκευής τους. Τη δεύτερη κατηγορία μεμβρανών αποτελούν οι σουλφονιωμένες και μη-φθοριωμένες μεμβράνες που χωρίζονται κυρίως σε δύο δευτερεύουσες κατηγορίες, αυτές των αρωματικών πολυμερών, όπως του πολυστυρενίου και της πολύ-αιθεροκετόνης (PEEK) (Σχήμα Β.15) και τα αρωματικά πολυμερή που περιέχουν πλευρικές ομάδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες, γνωστά ως αλκυλο-αρωματικές σουλφονιωμένες μεμβράνες, όπως είναι το πολυμερές PBI (Σχήμα Β.15). Η δημιουργία των ελεύθερων σουλφονικών ομάδων δημιουργούνται από την ανάμιξη του πολυμερούς με ισχυρά οξέα (όπως θειϊκό οξύ), υποβαθμίζοντας τις ιδιότητες του πολυμερούς διατηρώντας τη θερμική τους σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (200-400 °C).

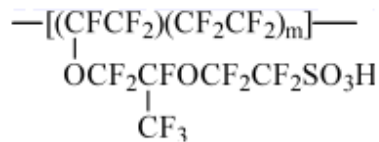


**Σχήμα Β.15:** Χημικές δομές μερικών αρωματικών σουλφονιωμένων και μη φθοριωμένων πολυμερών

Η τελευταία κατηγορία ηλεκτρολυτών είναι τα Όξινο-βασικά παράγωγα πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν κυρίως πολυμερή, όπως το πολυαιθυλενοξείδιο, η πολυβινυλική αλκοόλη και άλλα, τα οποία κατεργάζονται με ισχυρά οξέα για τη δημιουργία όξινων θέσεων. Η παρασκευή αυτών των παραγώγων είναι αρκετά φθηνή σε σχέση με τις άλλες κατηγορίες, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από τα κελιά καυσίμου και σε αισθητήρες υδρογόνου.<sup>29</sup> Το μεγάλο πλεονέκτημα έναντι των υπερφθοροσουλφονιωμένων μεμβρανών είναι ότι ακόμα και σε επίπεδο χαμηλής ποσότητας νερού στις μεμβράνες παρατηρείται υψηλή αγωγιμότητα, καθώς και υψηλή θερμική σταθερότητα.

Έως τώρα οι υπερφθοριωμένες μεμβράνες έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη χρήση τους σε κελιά καυσίμου παρά το υψηλό κόστος τους, όπως τα προϊόντα Nafion που πρωτοαναπτύχθηκαν από την εταιρεία Dupont. Αυτά τα υλικά παράγονται από

τον συμπολυμερισμό φθοριωμένου βινυλίου με αιθέρα και τετραυδροφουρανίου (THF), με αποτέλεσμα τη χημική δομή που δίνεται στο Σχήμα Β.16.



Σχήμα Β.16: Δομή Nafion<sup>30</sup>

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα για τα προϊόντα του Nafion αποτελεί το “ισοδύναμο βάρος” (EW, Equivalent Weight) που αποτελεί τον αριθμό γραμμαρίων ξηρού πολυμερούς ανά γραμμομόριο των ομάδων σουλφονικού οξέος όταν το υλικό βρίσκεται σε όξινη μορφή. Η εξακρίβωση της δομής του Nafion έχει μελετηθεί μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου και ατομικής ανάλυσης του θείου, οδηγώντας την ακόλουθη σχέση μεταξύ του ισοδύναμου βάρους και του αριθμού των δομικών μονάδων (m):  $EW = 100m + 446$ . Δηλαδή για ισοδύναμο βάρος 1100 οι πλευρικές ομάδες εκτιμάται ότι έχουν μεταξύ τους απόσταση 14  $-\text{CF}_2-$  ομάδες-άτομα, η μία από την άλλη. Κάθε μεμβράνη Nafion πρέπει να ακολουθείται από έναν αριθμό, ο οποίος θα δείχνει το ισοδύναμο βάρος και το πάχος της μεμβράνης (για παράδειγμα, το νούμερο 117 σημαίνει ισοδύναμο βάρος  $EW=1100$  και πάχος 0,007 ή 0,17mm). Τέλος, το ισοδύναμο βάρος συσχετίζεται ακόμα και με την ιονοανταλλακτική ικανότητα της πολυμερικής μεμβράνης (IEC, Ion Exchange Capacity) από την εξίσωση  $IEC = 1000/EW$ . Ο Curtin και η ομάδα του<sup>31</sup> προσπάθησαν να προσδιορίσουν μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών την κατανομή βάρους σε υδατικά διαλύματα του Nafion σε υψηλές θερμοκρασίες (230, 250, και 270 °C). Παρατηρήθηκε ότι η γυροειδής ακτίνα είχε μια γραμμική εξάρτηση με το μοριακό βάρος, με αποτέλεσμα να προτείνει ότι η δομή του βρίσκεται υπό μορφή ράβδων ή τουλάχιστον κάποιας επιμηκυμένης δομής.<sup>31</sup>

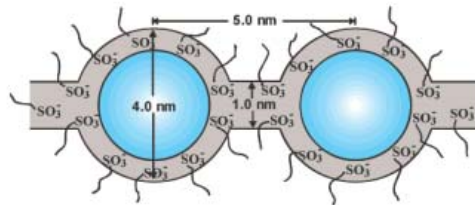
Η χρήση αυτών των μεμβρανών για τη χρήση τους σε κελιά καυσίμου θα πρέπει να πληρούν ένα σημαντικό αριθμό από ιδιότητες, όπως υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων, χημική συγγένεια με το νερό, σταθερή ενυδάτωση σε υψηλές θερμοκρασίες, μηχανική και θερμική σταθερότητα, ενώ το πολυμερές να έχει χαμηλό κόστος για την ευρεία χρήση του στις πολυάριθμες εφαρμογές. Εκτός όμως ότι το Nafion μπορεί να βρει εφαρμογή σε μεμβράνες για κελιά καυσίμου, υπάρχει και ένα πλήθος άλλων εφαρμογών όπως ηλεκτροχημικά συστήματα ενεργειακής αποθήκευσης, αλκαλικά κελιά, ηλεκτροδιασπάστες του νερού, κελιά διάλυ-

σης Donnan και αισθητήρες, συμπεριλαμβανομένων των ιονικών εκλεκτικών ηλεκτροδίων. Ως αποτέλεσμα, το Nafion αποτελεί ένα σημαντικό υλικό για πολλές εφαρμογές με σημαντικές ιδιότητες και η διερεύνηση της δομής του αποτελεί επιτακτική ανάγκη για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών του και τη δημιουργία νέων δρόμων στην έρευνα.

Το Nafion έχει μια τυχαία χημική δομή σχηματίζοντας ιοντικές, άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τυχαίο τρόπο και βρίσκεται στο επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων. Υπολογίστηκε (από τη βιβλιοθήκη της Dupont), ότι υπήρξαν περίπου 33000 ερευνητικές εργασίες και διπλώματα ευρεσιτεχνίας, τα οποία σχετίζονται με τη μελέτη της δομής του Nafion. Το κοινό σημείο όλων περίπου των μοντέλων είναι ότι τα ιοντικά σωματίδια, τα οποία συσσωματώνονται στη πολυμερική μήτρα του πολυμερούς σχηματίζοντας δικτύωμα από σωματίδια διαφόρων μεγεθών, που επιτρέπουν τη διόγκωση του πολυμερούς από πολικούς διαλύτες και την αποδοτική μεταφορά ιόντων μέσω περιοχών που βρίσκονται στη κλίμακα των νανομέτρων. Μερικά από τα μοντέλα που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία είναι τα ακόλουθα: το μοντέλο “clusters-network”<sup>32,33</sup> από την ομάδα του Gierke, που αναλύει ακόμα και σήμερα σε ικανοποιητικό βαθμό τη δομή του Nafion, το μοντέλο “three phase”<sup>34</sup> αποτελούμενο από τρεις φάσεις που προτάθηκε από τους Yeager και Steck, το μοντέλο “core-shell”<sup>35,36</sup> που προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Fujimura, καθώς και το μοντέλο “local-order”<sup>37,38</sup> από την ομάδα του Dreyfus. Η ομάδα του Litt έχει προτείνει ένα μοντέλο το “lamellar”<sup>39</sup> με φυλλόμορφη δομή, όπου εξηγεί με σωστό τρόπο την αντιστρεψιμότητα της διόγκωσης του νερού. Το μοντέλο αυτό αποτελείται από ιοντικές περιοχές, οι οποίες προσδιορίζονται σαν υδρόφιλα φυλλόμορφα μικκύλια που διαχωρίζονται από λεπτά στρώματα κρυσταλλιτών του Nafion, το οποίο έχει πολλές ομοιότητες με το μοντέλο που έχει προταθεί από την ομάδα του Haubold με δομή σάντουιτς (“sandwich model”).<sup>40</sup> Τέλος, μια άλλη περίπτωση είναι και το μοντέλο “rodlike”<sup>41</sup>, το οποίο προτάθηκε από την ομάδα του Rubatat.

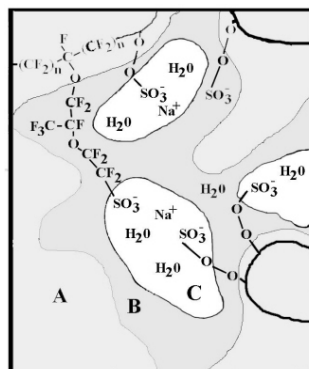
Ο Gierke και η ομάδα του πρότειναν το μοντέλο “clusters-network” που ερμηνεύει τις κύριες ιδιότητες της δομής του Nafion, όπως τη μεταφορά των ιόντων, καθώς και των μορίων του νερού. Η θεωρία της δομής προέρχεται κυρίως από την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ από μικρές γωνίες και από μια σειρά υποθέσεων σύμφωνα με τις οποίες, το Nafion αποτελείται από σωματίδια (clusters) με μέση διάμετρο 40 Å, στα οποία η εξωτερική διάμετρος τους, που έρχεται σε επαφή και με το κύριο μέρος του πολυμερούς, αποτελείται από τις σουλφονικές ομάδες, ενώ τα μικκύλια αυτά ενώνονται μεταξύ τους με κανάλια ή ραβδοειδής κοιλότητες πάχους 10 Å και οργανώνονται σε πλέγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα Β.17. Η

ύπαρξη των καναλιών με σουλφονομάδες ενισχύει την σημαντική ιδιότητα του Nafion, να επιτρέπει δηλαδή την κίνηση των πρωτονίων και να αποτρέπει τη μεταφορά ιόντων με αρνητικό φορτίο (όπως τα υδροξύλια  $\text{OH}^-$ ).

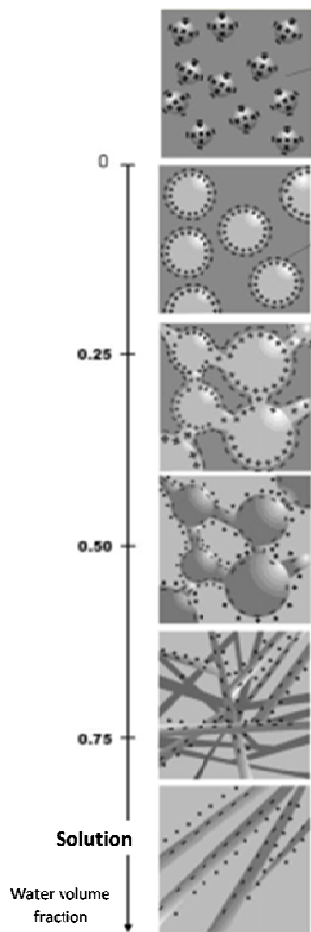


**Σχήμα Β.17:** Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου “clusters-network” από την ομάδα του Gierke<sup>32</sup>

Όμως, στο μοντέλο αυτό παρατηρούνται και αδυναμίες που δεν μπορούν να εξηγηθούν, όπως η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς (η οποία μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ σε μεγάλες γωνίες). Επίσης, σχετικά με τη μικροδομή του πολυμερούς ασχολήθηκαν οι Yeager και Steck, οι οποίοι πρότειναν ένα μοντέλο τριών-φάσεων (three-phase) (Σχήμα Β.18) που ήταν διαφορετικό από αυτό του Gierke. Μελετώντας τη διάχυση διάφορων ιόντων,<sup>34</sup> όπως συγκρίνεται με το μοντέλο του Gierke, τα σωματίδια (clusters) δεν έχουν έναν ακριβή γεωμετρικό καθορισμό (π.χ. σφαιρικά μικκύλια που συνδέονται με κυλινδρικούς πόρους) και η γεωμετρική διανομή τους έχει χαμηλότερο βαθμό περιοδικότητας. Επιπλέον, η μετάβαση στις υδρόφιλες και υδρόφοβες περιοχές, πραγματοποιείται μέσω ενδιάμεσων φάσεων. Η ομάδα του Xue<sup>42</sup> παρατήρησε σε μικροσκόπιο διαπερατότητας τις τρεις φάσεις του μοντέλου αυτού.



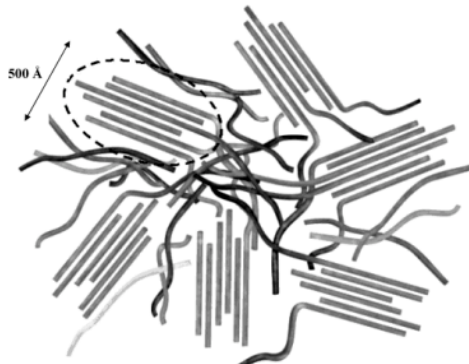
**Σχήμα Β.18:** Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου των Yeager και Steck (“three phase” model)



**Σχήμα B.19:** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του Nafion<sup>30</sup>

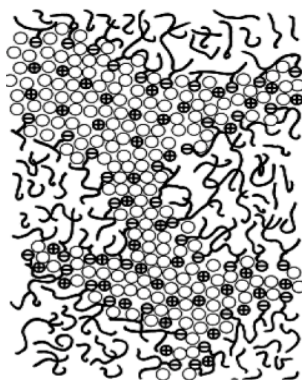
Οι τεχνικές όμως που έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα για τη μελέτη της δομής του Nafion είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, η περίθλαση ακτίνων-Χ σε μικρές και μεγάλες γωνίες και η σκέδαση νετρονίων. Στην περίπτωση της περίθλασης ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες έχουν εμφανιστεί πολλές αλληλοεπικαλύψεις των κορυφών. Για παράδειγμα μια μικρή κορυφή σε μικρές γωνίες οφείλεται είτε στη μεγάλη απόσταση των κρυσταλλιτών, είτε των υδρόφιλων περιοχών (clusters). Καθώς αυξάνεται το ισοδύναμο βάρος αλλά και η περιεκτικότητα σε νερό παρατηρείται αύξηση στην ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών και μετατόπισή τους προς μικρότερες γωνίες. Η ομάδα του Gebel<sup>43</sup> έχει πραγματοποιήσει εκτενείς μελέτες προτείνοντας σχηματικές αναπαραστάσεις της δομής, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του νερού (Σχήμα B.19). Αρχικά, στη μη ενυδατωμένη μεμβράνη παρατηρούνται απομονωμένα σωματίδια ιόντων με διάμετρο 1.5 nm. Καθώς αυξάνεται η ποσότητα του νερού τα σφαιρικά σωματίδια διογκώνονται και ενώνονται με κυλινδρικούς πόρους. Η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του νερού οδηγεί σε δημιουργία κυλινδρικών δικτύων με ιόντα στις επιφάνειες τους, ενώ εσωτερικά περιέχονται τα μόρια του νερού. Τέλος, στην περίπτωση που πραγματοποιείται η διασπορά του πολυμερούς σε νερό, διαχωρίζονται τα ραβδοειδή μικκύλια, δημιουργώντας ένα κολοειδές διάλυμα (Σχήμα B.19).

Το 2002 πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια από την ομάδα του Rubatat<sup>41</sup> να γίνει μια σχηματική αναπαράσταση της δομής του Nafion με ραβδοειδή μικκύλια, όπου σε τοπικό επίπεδο παρατηρείται περιοδικότητα, η οποία εξηγεί τη παρουσία κορυφών σε μικρές γωνίες και βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με το μοντέλο της φυλλόμορφης δομής (Σχήμα B.20).



**Σχήμα Β.20:** Σχηματική αναπαράσταση της φυλλόμορφης δομής<sup>30</sup>

Τέλος, ένα ακόμη μοντέλο είναι αυτό της ομάδας του Kreuer<sup>44</sup>, όπου περιγράφει τη δομή του Nafion με σωματίδια (clusters) πολυμερούς, τα οποία συνδέονται με κανάλια που περιέχουν το νερό και τα ιόντα (Σχήμα Β.21).



**Σχήμα Β.21:** Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Kreuer

### **Β3.3 Χρήση Υψηλών Θερμοκρασιών – Ηλεκτρολύτης**

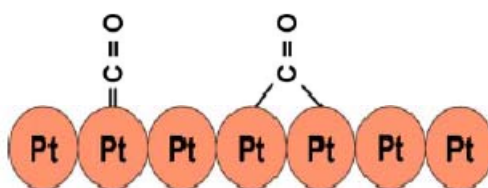
Τα κελιά καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω διακρίνονται από υψηλή πυκνότητα ρεύματος, γρήγορη εκκίνηση, υψηλές αποδόσεις, δημιουργώντας ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο εφαρμογών για αυτού του είδους τα κελιά. Όμως, η ανάγκη βελτίωσης ενός αριθμού ιδιοτήτων, όπως η ανεπαρκής διαχείριση θερμότητας και νερού στην μεμβράνη, η μη ανθεκτικότητα σε ακαθαρσίες, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, η αργά αναπτυσσόμενη κινητική στην κάθοδο και το υψηλό κόστος τους, οδηγεί την επιστη-

μονική κοινότητα να ασχοληθεί πιο διεξοδικά για την ανάπτυξη κελιών καυσίμου με θερμοκρασίες λειτουργίας άνω των 100 °C για την επίλυση αυτών των προβλημάτων.<sup>45</sup> Με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας καταρχήν παρατηρούνται :

- I. Βελτίωση των κινητικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια
- II. Απλοποίηση της διαχείρισης του νερού
- III. Απλοποίηση του συστήματος ψύξης
- IV. Η ποσότητα της θερμότητας που παράγεται μπορεί να αποθηκευτεί και
- V. Η αντοχή σε μονοξείδιο του άνθρακα αυξάνεται σημαντικά.

Η κινητική των αντιδράσεων της ανόδου, καθώς και της καθόδου των κελιών καυσίμου αυξάνεται με τη θερμοκρασία, όπως αποδείχθηκε και πειραματικά από τον Parthasarathy.<sup>46</sup> Μέσω της εξίσωσης Tafel αναλύθηκε η κινητική των αντιδράσεων, καθώς και η απόδοση των κελιών καυσίμου με σταθερό ποσοστό υγρασίας των μεμβρανών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού.

Ακόμη, σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι περισσότερο επιτακτική η ανάγκη για υψηλή καθαρότητα του καυσίμου (και πολύ περισσότερο του υδρογόνου), για να μην δηλητηριαστεί ο καταλύτης από μονοξείδιο του άνθρακα. Το μονοξείδιο του άνθρακα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να απορροφηθεί με ισχυρούς δεσμούς στην επιφάνεια της πλατίνας (του καταλύτη) και να μειώσει δραματικά την ενεργότητα του καταλύτη, όπως φαίνεται και στο *Σχήμα Β.22*. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 130 °C ο καταλύτης που βασίζεται στην πλατίνα μπορεί να μολυνθεί με αρκετά μικρή ποσότητα μονοξειδίου του άνθρακα, πάνω από 1000 ppm CO με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση του καταλύτη.

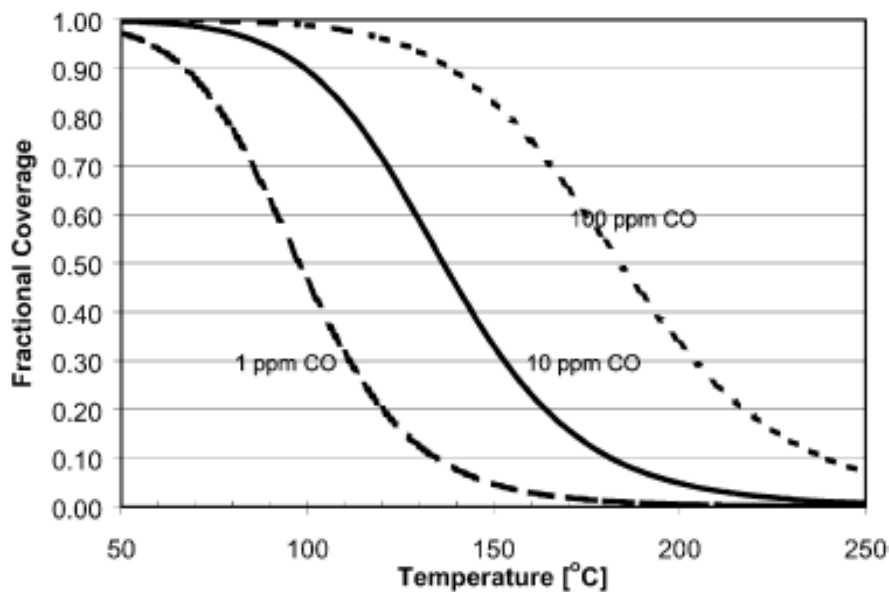


**Σχήμα Β.22:** Προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια της πλατίνας (καταλύτη)<sup>47,48</sup>

Η ομάδα του Yang<sup>47</sup> πραγματοποίησε μια πειραματική θερμοδυναμική ανάλυση που παρουσιάζει για διαφορετικές ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα 1 έως 100 ppm CO, την επικάλυψη της επιφάνειας της πλατίνας, άρα και της μείωσης δραστηριότητας του καταλύτη



σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, με σταθερή πίεση υδρογόνου ίση με 0.5 bar (Σχήμα Β.23). Είναι φανερό ότι η χρήση υψηλών θερμοκρασιών μειώνει την κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από το μονοξείδιο του άνθρακα, ελευθερώνοντας περισσότερο χώρο επιφάνειας, ώστε να έρθουν σε επαφή περισσότερα μόρια υδρογόνου με τον καταλύτη, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη απόδοση στο κελί καυσίμου.<sup>48</sup>



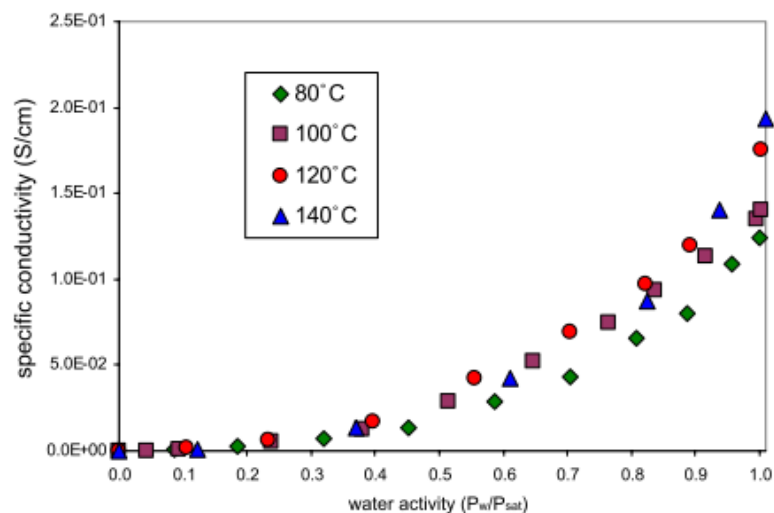
**Σχήμα Β.23:** Επικάλυψη της επιφάνειας της πλατίνας από το μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας<sup>47,48</sup>

Η διαχείριση της υγρασίας στην πολυμερική μεμβράνη είναι πρωτίστης σημασίας για το σύστημα των κελιών καυσίμου για το λόγο ότι ο παράγοντας αυτός επηρεάζει σημαντικά τη δυναμική του συστήματος και την αποδοτικότητά του. Η υπερβολική ποσότητα νερού στην μεμβράνη μπορεί να προκαλέσει υπερκορεσμό (“flooding”), ενώ αντίθετα η μικρή ποσότητα νερού στη μεμβράνη, μειώνει κατά πολύ την αγωγιμότητα των πρωτονίων και άρα την απόδοσή τους. Όταν η χρήση του κελιού πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C, τα προβλήματα του υπερκορεσμού της μεμβράνης και της διάχυσης των αερίων υπερνικούνται. Παρ’ όλα αυτά, υπάρχει η πιθανή περίπτωση της ξήρανσης της μεμβράνης, μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητά της. Οι συντελεστές διαχύσεως του οξυγόνου και του υδρογόνου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για μια πολυμερική μεμβράνη Nafion παρουσιάζονται στις εξισώσεις του Σχήματος Β.24. Από αυτές φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνονται και οι δύο συντελεστές.<sup>49-52</sup>

$$D_{O_2} = 3.1 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \qquad D_{H_2} = 4.1 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{2602}{T}\right)$$

**Σχήμα B.24:** Συντελεστές διαχύσεως του οξυγόνου (αριστερά) και υδρογόνου (δεξιά)

Συνοπτικά, η αγωγιμότητα του Nafion εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ποσότητα νερού που έχει η μεμβράνη. Η ομάδα του Yang<sup>53</sup> μελέτησε την αγωγιμότητα μεμβρανών Nafion 115 σαν συνάρτηση της ποσότητας του νερού (ενεργότητα του νερού) σε διαφορετικές θερμοκρασίες από 80 έως 140 °C (Σχήμα B.25). Παρατηρήθηκε ότι για υψηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά. Επίσης, η ομάδα του Yang<sup>47</sup> παρατήρησε ότι η αύξηση της ποσότητας του νερού στη μεμβράνη είχε μεγαλύτερη βελτίωση στην αγωγιμότητα της μεμβράνης από ότι η αύξηση στη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, σε μια πολυμερική μεμβράνη Nafion πλήρως ενυδατωμένη (100 %) αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία από 30 σε 85 °C αυξάνεται η αγωγιμότητα της μεμβράνης από 0.1 σε 0.2 S/cm<sup>54</sup>, ενώ αν κρατήσουμε σταθερή την θερμοκρασία στους 30 °C και μειώσουμε την ενυδάτωση της μεμβράνης από 100 % σε 34 % παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας από 0.066 σε 0.00014 S/cm.<sup>55</sup> Άρα, η ιδανική περίπτωση για αύξηση της αγωγιμότητας είναι να προσπαθήσουμε να αυξήσουμε τη θερμοκρασία λειτουργίας της μεμβράνης τόσο ώστε να συγκρατεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα νερού και να βρίσκεται σε υψηλή κατάσταση ενυδάτωσης.



**Σχήμα B.25:** Διάγραμμα αγωγιμότητας πρωτονίων σαν συνάρτηση της ενεργότητας του νερού (κλάσμα ένυδρης μεμβράνης)<sup>53</sup>

Συμπερασματικά, ο σχεδιασμός πολυμερικών μεμβρανών με υψηλή αγωγιμότητα, θερμική σταθερότητα και καλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Η βελτίωση των χαρακτηριστικών χρήσης των ηλεκτρολυτών, έτσι ώστε να εμφανίζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα πρωτονίων και υψηλότερη θερμική σταθερότητα, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών. Έχουν αναπτυχθεί σύνθετες μεμβράνες<sup>45</sup> χρησιμοποιώντας υδροσκοπικά οξείδια και ανόργανα υλικά με υψηλή αγωγιμότητα ως ενισχυτικά που βοηθούν στην αύξηση της αγωγιμότητας των μεμβρανών και κατά συνέπεια βελτιώνουν την απόδοση των ηλεκτροχημικών μηχανών (κελιά καυσίμου). Τα ενισχυτικά που έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διακρίνονται σε (i) μονοδιάστατα, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι ίνες, (ii) σε δύο-διαστάσεων που αποτελούν κυρίως φυλλόμορφα υλικά, όπως είναι τα αργιλοπυριτικά ορυκτά (clays), τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής ή ανιοντικοί άργιλοι και πιο πρόσφατα το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου και τέλος (iii) τριών διαστάσεων, όπως τα σφαιρικά σωματίδια διαφόρων οξειδίων, όπως του πυριτίου, της ζirkονίας και άλλα. Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί σημαντικά είναι αρχικά η κατιονταλλακτική ικανότητα της μεμβράνης και στη συνέχεια η ιοντική αγωγιμότητα, η πυκνότητα ρεύματος των κελιών, η μείωση της διαπερατότητας του καυσίμου στη μεμβράνη, η αύξηση της αντοχής της θερμοκρασίας και άλλα.<sup>45,56</sup>

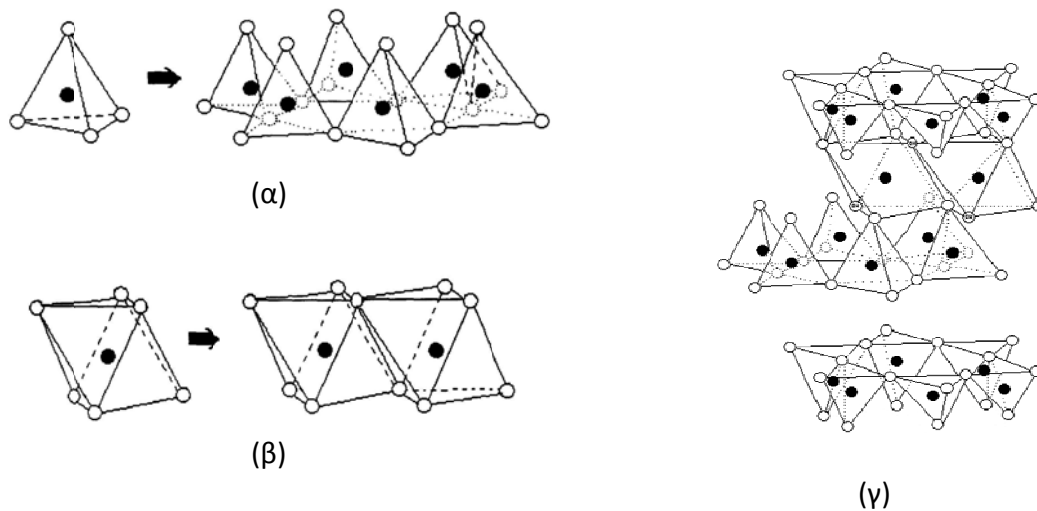
## Β4. ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ

Όπως προαναφέραμε και πιο πάνω τα ενισχυτικά που έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διακρίνονται σε μονοδιάστατα, δύο διαστάσεων και τριών διαστάσεων. Στη παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζονται δύο διαστάσεων ενισχυτικά και πιο συγκεκριμένα φυλλόμορφα υλικά, όπως οι άργιλοι, το γραφένιο και τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDH).

### Β4.1 Φυλλόμορφοι Άργιλοι<sup>57</sup>

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ή άργιλοι ή πηλοί είναι μικροκρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με ορισμένη κρυσταλλική δομή και διακρίνονται από ένα συνδυασμό ιδιοτήτων: της κατιοανταλλαγής, της ένθεσης και διόγκωσης, που τους καθιστά μοναδικούς.<sup>57</sup> Η δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου  $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$  και από ένα οκταεδρικό φύλλο μετάλλου  $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ , όπου  $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ , το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ των τετραεδρικών φύλλων. Η κύρια δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ). Το άτομο του Si (με ατομική ακτίνα  $r = 0,24 \text{ \AA}$ ) βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου στις τέσσερις κορυφές του οποίου, βρίσκεται τοποθετημένο ένα άτομο οξυγόνου (με ατομική ακτίνα  $r = 1,4 \text{ \AA}$ ) (Σχήμα Β.26α). Συγκεκριμένα, κάθε τετράεδρο «μοιράζεται» τα τρία από τα τέσσερα οξυγόνα του με τα γειτονικά τετράεδρα, σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο φύλλο (Σχήμα Β.26α). Το τέταρτο οξυγόνο ή OH είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί είτε να συνδέεται, είτε όχι με το οκταεδρικό φύλλο. Η επόμενη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το οκταεδρικό φύλλο. Το οκταεδρικό αυτό φύλλο συνίσταται κυρίως από οκτάεδρα  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+,3+}$ , όπως προαναφέρθηκε. Τα μεταλλικά αυτά στοιχεία βρίσκονται τοποθετημένα στο κέντρο του οκταέδρου και συνδέονται με τα έξι άτομα O ή OH που βρίσκονται στα άκρα (Σχήμα Β.26β). Κάθε οκτάεδρο έχει από κοινού με τα γειτονικά οκτάεδρα τα τέσσερα οξυγόνα, σχηματίζοντας έτσι το οκταεδρικό φύλλο (Σχήμα Β.26β). Τα υπόλοιπα δύο οξυγόνα τοποθετούνται πάνω και κάτω από το φύλλο αντίστοιχα, προσδίδοντας στο κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με 2. Στην περι-

πτωση που τα οκτάεδρα σχηματίζονται από δισθενή ιόντα μετάλλων, τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση αυτή, το φύλλο ονομάζεται τρι-οκταεδρικό επειδή για να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο θα πρέπει και οι τρεις κατιονικές θέσεις να καλυφθούν με μισή μοναδιαία κυψελίδα. Εάν τα οκτάεδρα σχηματίζονται από τρισθενή κατιόντα μετάλλων (π.χ.  $Al^{3+}$ ), τότε μόνο τα 2/3 των κατιονικών θέσεων είναι κατειλημμένες και το φύλλο ονομάζεται δι-οκταεδρικό.



**Σχήμα Β.26:** (α) Τετραεδρικό φύλλο πυριτίου (β) Οκταεδρικό φύλλο και (γ) Δομή αργίλου 2:1

Ο σχηματισμός και η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των τετραεδρικών πυριτικών φύλλων με τα αντίστοιχα οκταεδρικά (Σχήμα Β.26γ). Η συμπύκνωση πραγματοποιείται με αμοιβαία συνεισφορά των ασύνδετων οξυγόνων του τετραεδρικού και οκταεδρικού φύλλου. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται οι λεγόμενοι 1:1 άργιλοι ή αλλιώς ΤΟ (Τ = τετράεδρο, Ο = οκτάεδρο). Είναι επίσης δυνατό να συνδεθεί ένα δεύτερο επιπλέον τετραεδρικό φύλλο κάτω από το υπάρχον οκταεδρικό, σχηματίζοντας τους λεγόμενους 2:1 αργίλους ή αλλιώς ΤΟΤ. Άλλοι τύποι αργίλων που συναντώνται είναι οι 2:2 ή 2:1:1 άργιλοι.

Στους αργίλους πολλές φορές τα οκταεδρικά ή τετραεδρικά κατιόντα αντικαθίστανται από άλλα κατιόντα, τα οποία όμως θα πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος, ώστε να μπορούν να προσαρμοστούν στη δομή του φυλλόμορφου αργίλου. Έτσι, συχνά παρατηρείται μερική αντικατάσταση των  $Si^{4+}$  από  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  στο τετραεδρικό φύλλο και των  $Al^{3+}$  από

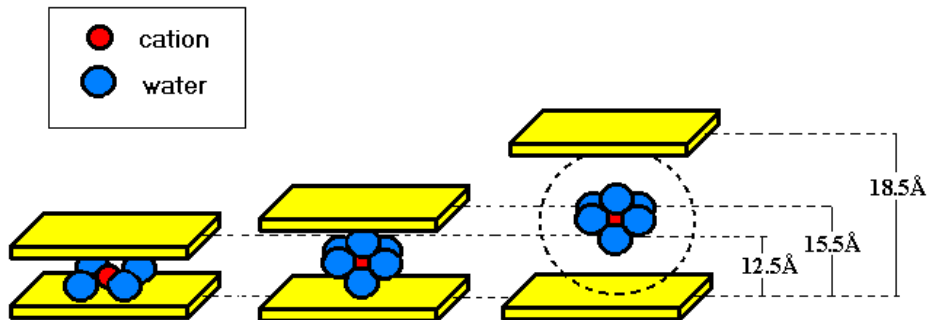
$Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ή  $Fe^{3+}$ ,  $Li^+$  στο οκταεδρικό φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ισόμορφη αντικατάσταση* και είναι υπεύθυνο για μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των αργίλων. Η αντικατάσταση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα ο αρχικός ουδέτερος άργιλος να αποκτά αρνητικό φορτίο, το οποίο και εξουδετερώνεται με προσρόφηση στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου διαφόρων τύπων κατιόντα, όπως  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Τα κατιόντα αυτά ονομάζονται αντισταθμιστικά και βρίσκονται υπό ενυδατωμένη μορφή ή είναι σύμπλοκα κατιόντα.

Η ποσότητα του αρνητικού φορτίου, που αποκτά ο άργιλος σαν συνέπεια της ισόμορφης αντικατάστασης, είναι χαρακτηριστική για κάθε άργιλο, και ονομάζεται κατιοανταλλακτική ικανότητα (Cation Exchange Capacity ή CEC) και εκφράζεται σε meq των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά ποσότητα μάζας του αργίλου. Η κατιοανταλλακτική ικανότητα οφείλεται, εκτός από την ισόμορφη αντικατάσταση στα αργιλοπυριτικά φύλλα και στο σπάσιμο των δεσμών στις άκρες των φύλλων, καθώς επίσης και στην πρωτονίωση και αποπρωτονίωση των υδροξυλομάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι ένα τμήμα της CEC είναι ανεξάρτητο του pH και οφείλεται στη ισόμορφη αντικατάσταση και ένα άλλο τμήμα (περίπου το 10 % της συνολικής τιμής της) εξαρτάται από το pH και οφείλεται, όπως αναφέρθηκε στους σπασμένους δεσμούς και στην αποπρωτονίωση. Γενικά η CEC εξαρτάται από i) το μέγεθος ii) το σχήμα του κρυστάλλου iii) το pH iv) τη θερμοκρασία v) τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων και vi) τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της.

Τα αργιλοπυριτικά φύλλα συγκρατούνται σε παράλληλη διάταξη το ένα με το άλλο, λόγω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως που αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και των αντισταθμιστικών κατιόντων. Όταν ο άργιλος προστεθεί σε έναν πολικό διαλύτη, τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με συνέπεια την διόγκωση του αργίλου (Σχήμα Β.27). Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι αντιστρεπτό και ο άργιλος επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση με απομάκρυνση του νερού.

Για την πραγματοποίηση της διόγκωσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση που η ενδοστρωματική απόσταση ξεπεράσει κάποια οριακή τιμή χαρακτηριστική για κάθε τύπο αργίλου οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των φυλλιδίων παύουν να υφίστανται ή καθίστανται πολύ ασθενείς, οπότε και παρατηρείται αποφυλλοποίηση (delamination) του φυλλόμορφου αργίλου. Η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος, καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου του αργίλου. Το μέγεθος της

ενδοστρωματικής διόγκωσης εξαρτάται από τη φύση του παράγοντα διόγκωσης, το ιοανταλλακτικό κατιόν, το φορτίο του φύλλου, καθώς και τη θέση του φορτίου.

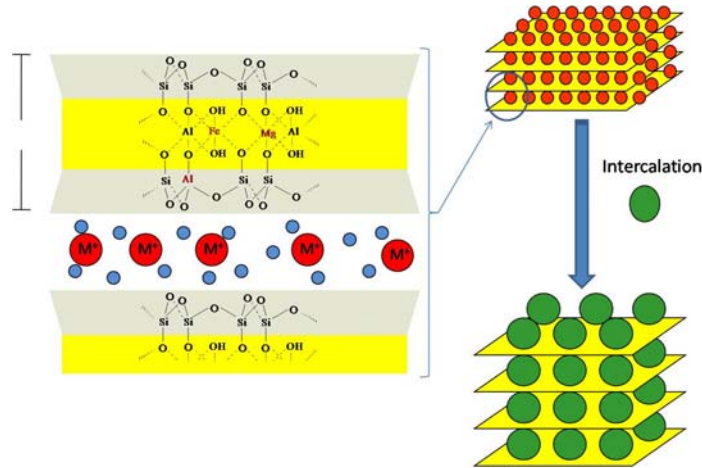


**Σχήμα Β.27:** Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου. Σχηματισμός μιας, δύο ή περισσότερων σφαιρών γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν

Αποτέλεσμα της διόγκωσης και αποφυλλοποίησης του αργίλου είναι η έκθεση των ενδοστρωματικών κατιόντων στο μέσο διασποράς και η διευκόλυνση των αντιδράσεων ιοανταλλαγής. Οι περισσότερες χρήσεις των αργίλων στηρίζονται στην ενυδάτωση και τη διόγκωσή τους. Η αντιστρεψιμότητα όμως του φαινομένου της διόγκωσης περιορίζει τις εφαρμογές τους. Έτσι, η θέρμανση των αργίλων σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί απομάκρυνση του ενδοστρωματικού νερού και οδηγεί σε κατακρήμνιση των φύλλων και περιορισμό του διαθέσιμου ενδοστρωματικού χώρου. Για την αποφυγή του φαινομένου της κατάρρευσης αναπτύχθηκαν ογκώδη κατιόντα, τα οποία δρουν ως υποστυλωτές (pillars) και ο ρόλος τους είναι να κρατούν τα αργιλοπυριτικά φύλλα σε απόσταση.

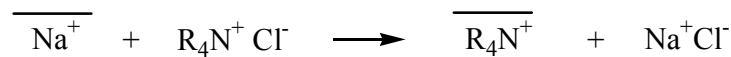
Κατά τη διαδικασία παρασκευής υποστυλωμένων αργίλων λαμβάνει χώρα η κατιοανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων και ένθεση<sup>58,59</sup> (intercalation) του υποστυλωτή, ο οποίος συνήθως είναι ένα ολιγοπυρηνικό μεταλλικό κατιόν. Στη συνέχεια, ακολουθεί θέρμανση του υλικού σε μεγάλη θερμοκρασία με απώτερο σκοπό τη δημιουργία οξειδίων των μετάλλων και τη σύνδεσή τους με τα αργιλοπυριτικά φύλλα. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα Β.28) παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης των υποστυλωμένων αργίλων. Οι υποστυλωμένοι άργιλοι που δημιουργούνται με αυτό τον τρόπο διατηρούν μόνιμα διαθέσιμο τον ενδοστρωματικό τους χώρο. Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζεται από το μέγεθος των υποστυ-

λωτών και την απόσταση μεταξύ τους στον ενδοστρωματικό χώρο και μπορεί να ελεγχθεί και να καθοριστεί στην κλίμακα των nm.



Σχήμα Β.28: Απεικόνιση της διεργασίας υποστύλωσης

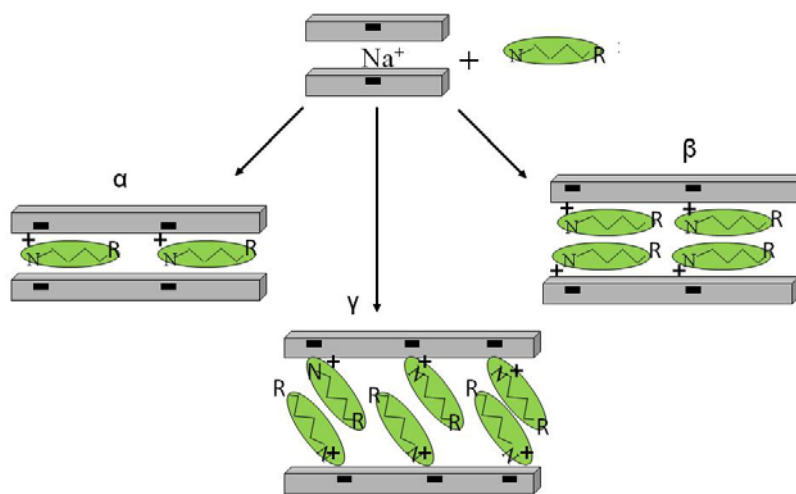
Ως υποστυλωτές χρησιμοποιούνται οργανικά μόρια (κυρίως αλκυλαμμώνια),<sup>60,61</sup> πολυμερή,<sup>62</sup> οργανομεταλλικοί κίονες,<sup>63</sup> χημικά σύμπλοκα,<sup>64</sup> οξείδια μετάλλων,<sup>65</sup> μεταλλικά συσσωματώματα<sup>66</sup>, πολυοξοκατιόντα<sup>67</sup>, καθώς και μικτά είδη υποστύλωσης. Η κυριότερη κατηγορία είναι τα οργανικά μόρια. Τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται κυρίως για υποστύλωση είναι ιόντα αλκυλαμμωνίου με διάφορα μήκη αλυσίδας. Η προσρόφηση τετραλκυλαμμωνίων με ευθείες ανθρακικές αλυσίδες έχει σαν αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφάνειας των φύλλων των αργίλων από υδρόφιλη σε οργανόφιλη. Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιείται με ανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων (π.χ. Na<sup>+</sup>) με τα θετικά φορτισμένα μόρια των τετραλκυλαμμωνίων σε υδατικό αιώρημα:



Η θετικά φορτισμένη αμινομάδα προσκολλάται στις αρνητικές θέσεις των τετραεδρικών φύλλων του αργίλου απωθώντας τα μόρια του ενδοστρωματικού νερού. Η διευθέτηση των οργανικών κατιόντων των τετραλκυλαμμωνίων στον ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται από το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων και την πυκνότητα φορτίου των φύλλων του αργίλου. Διακρίνονται λοιπόν τρεις περιπτώσεις διευθέτησης των ανθρακικών αλυσίδων στον ενδοστρωματικό χώρο. Στην περίπτωση που το τετραλκυλαμμωνιακό κατιόν έχει μέγεθος μικρότερο από την απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών αρνητικών φορτίων στο τετραεδρικό φύλλο, τότε δημιουργείται ένα στρώμα (Σχήμα Β.29α). Στην περίπτωση που το μέγεθος των ανθρακικών αλυσίδων ή της μίας αλυσίδας αυξάνει και γίνεται μεγαλύτερο της απόστασης δύο



αρνητικών φορτίων, δεν αρκεί μία μόνο θέση προσρόφησης για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο μοριακών στρωμάτων στον ενδοστρωματικό χώρο (Σχήμα Β.29β). Τέλος, όταν ο φυλλόμορφος άργιλος έχει μεγάλη πυκνότητα φορτίου ή οι ανθρακικές αλυσίδες των τετρακκυλαμμωνίων είναι πολύ μεγάλες ( $>C_{10}$ ), οι αλυσίδες διευθετούνται υπό γωνία ή είναι κάθετες στα φύλλα του αργίλου (Σχήμα Β.29γ). Η τροποποίηση της επιφάνειας του αργίλου σε οργανόφιλη επιτρέπει τη διασπορά των φυλλιδίων του αργίλου σε οργανικούς διαλύτες και μεταβάλλει επίσης τις προσροφητικές ιδιότητές του.

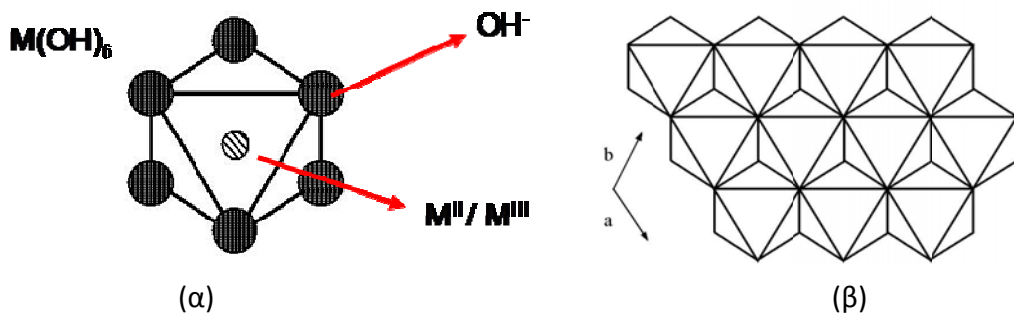


**Σχήμα Β.29:** Τρεις περιπτώσεις διευθέτησης κατιόντων τετρακκυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου: (α) σχηματισμός μονοστρώματος, (β) σχηματισμός διπλού στρώματος και (γ) η ανθρακική αλυσίδα σχηματίζει γωνία με τα αργιλοπυριτικά επίπεδα

#### Β4.2 Διπλά Υδροξείδια Φυλλόμορφης Δομής (LDH)

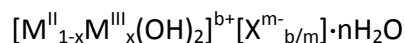
Τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής, ή αλλιώς ανιοντικοί άργιλοι είναι οι πιο κοινές ονομασίες για την περιγραφή μιας οικογένειας συνθετικών ή φυσικών φυλλόμορφων υλικών, που σχηματίζονται από δύο είδη μεταλλικών κατιόντων, που περιβάλλονται από μονάδες υδροξυλίων (Σχήμα Β.30α). Οι οποίες μοιράζονται τις ακμές οκταέδρων προκειμένου να σχηματιστούν φύλλα  $M(OH)_2$  τύπου μπρουσίτη (Σχήμα Β.30β), ενώ αρνητικά φορτισμένα ιόντα παρεμβάλλονται στον ενδοστρωματικό τους χώρο για την ισοστάθμιση του θετικού φορτίου του υλικού. Το πρώτο φυσικό υλικό αυτής της οικογένειας ανακαλύφθηκε

στη Σουηδία το 1842 (ο Υδροταλκίτης με γενικό τύπο  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), όμως οι πρώτες μελέτες για τη σύνθεση, τη σταθερότητα, τη διαλυτότητα και τη δομή των υλικών αυτών ξεκίνησαν το 1930 κυρίως από τον Feitknecht<sup>68</sup>. Σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους, οι ανιοντικοί άργιλοι, είναι λιγότερο γνωστοί, δεν συναντώνται συχνά στη φύση. Ωστόσο παρασκευάζονται εύκολα και φθηνά. Χάρη στις εξαιρετικές ιδιότητες (δισδιάστατη δομή, ικανότητα ιοντοανταλλαγής, σταθερότητα δομής κ.λ.π.) που τους προσδίδει η δομή τους, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες, υποστηρικτές καταλυτών, προσροφητές ανιόντων κ.τ.λ.. Η δομή των LDHs είναι παρόμοια με τη δομή του μπρουσίτη  $Mg(OH)_2$  ο οποίος αποτελείται από φύλλα υδροξειδίων του μαγνησίου  $Mg(OH)_2$  τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου<sup>69</sup>. Η μερική αντικατάσταση ιόντων  $Mg^{2+}$  από ιόντα  $Al^{3+}$  δίνει φύλλα, τύπου πλέον, βρουσίτη, θετικά φορτισμένα, που στην περίπτωση του Υδροταλκίτη αντισταθμίζονται από ανθρακικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ ) που εγκαθίσταται στον ενδοστρωματικό χώρο μεταξύ δύο φύλλων (Σχήμα Β.31). Στη δομή αυτή περιέχονται επιπλέον μόρια νερού, που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια των φύλλων και με τα ενδοστρωματικά ανιόντα.<sup>70</sup>



**Σχήμα Β.30:** (α) Οι οκταεδρικές μονάδες  $M(OH)_6$  των φύλλων των LDH's και (β) η δομή ενός φύλλου τύπου βρουσίτη που σχηματίζουν οι οκταεδρικές αυτές δομές.

Οι οκταεδρικές δομές των φύλλων τους μπορεί να αποτελούνται από διάφορα δι-σθενή και τρισθενή μεταλλικά κατιόντα τα οποία μπορεί να είναι  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  και  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{3+}$  αντίστοιχα. Γι' αυτά τα κατιόντα η μοναδική απαίτηση είναι η ιοντική τους ακτίνα να μην είναι διαφορετική από αυτή του  $Mg^{2+}$  και του  $Al^{3+}$ . Ο γενικός χημικός τύπος ενός LDH δίνεται ως:



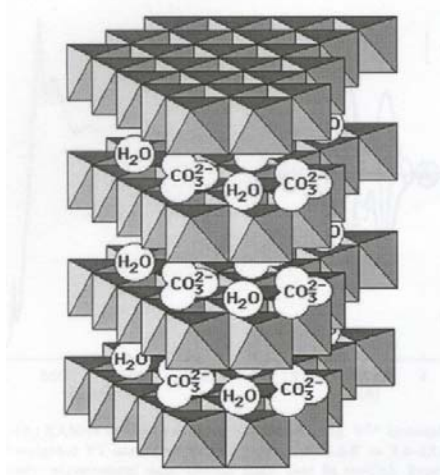
Όπου:  $M^{II}$  = δισθενές μέταλλο  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  κ.τ.λ.

$M^{III}$  = τρισθενές μέταλλο  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  κ.τ.λ.

$X^{m-}$  = ανιόν που βρίσκεται στον ενδοστρωματικό χώρο

$x$  = η απόλυτη τιμή του φορτίου που δημιουργείται στα φύλλα

Η πυκνότητα φορτίου των φύλλων των LDH, είναι ανάλογη του λόγου  $x=M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ . Σχετικά με τα ανιόντα που μπορούν να φιλοξενηθούν στον ενδοστρωματικό χώρο των LDHs και που αντισταθμίζουν τα θετικά φορτία των φύλλων, υπάρχει μεγαλύτερη ευελιξία. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλοί τύποι αντισταθμιστικών ανιόντων στα LDH όπως ανόργανα ανιόντα ( $Br^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $P_2O_7^{2-}$ , ανιόντα  $C_{60}$ , πυριτικά ανιόντα, κ.α.), οργανικά ανιόντα (καρβοξυλικά, δικαρβοξυλικά, αλκυλοσουλφικά, αλκανοσουλφονικά, οργανικές βαφές, κ.α.), πολυμερικά ανιόντα (πολυβινυλοσουλφονικά, πολυστυρενο-σουλφονικά, πολυακρυλικά, πολυανιλίνη, πολυαιθυλενογλυκόλη), σύμπλοκες ενώσεις ( $CoCl_4^{2-}$ ,  $NiCl_4^{2-}$ ,  $IrCl_6^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Mo(CN)_8^{4-}$ ,  $Mo(CN)_8^{3-}$ ,  $Ru(CN)_6^{4-}$ ,  $Ru(CN)_6^{3-}$ ,  $Co(CN)_6^{3-}$ ), ισο- και ετεροπολυοξομεταλλικά (POMs) ( $Mo_7O_{24}^{6-}$ ,  $W_7O_{24}^{6-}$ ,  $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , κ.α.), βιοχημικά ανιόντα (διάφορα αμινοξέα, DNA, CMP, AMP, GMP, ATP, ADP, κ.α.)<sup>70</sup>. Σε αντίθεση με τα μέταλλα των φύλλων, δεν υπάρχει σχεδόν κανένας περιορισμός για τη φύση των ανιόντων στα LDH.



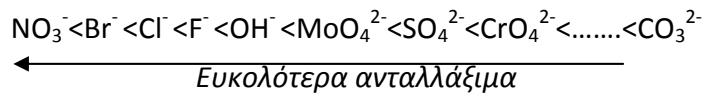
Σχήμα Β.31: Σχηματική απεικόνιση της δομής του Υδροταλκίτη<sup>71</sup>

Τα LDH, όπως προαναφέρθηκε, απαντώνται στη φύση ως φυσικά ορυκτά ή μπορούν εύκολα να συντεθούν στο εργαστήριο. Σε αντίθεση με τους κοινούς αργίλους, τα φυσικά LDH δεν απαντώνται σε μεγάλα ή εμπορικά εκμεταλλεύσιμα αποθέματα και γι' αυτό δημιουργείται η ανάγκη για τη σύνθεσή τους στο εργαστήριο. Οι μέθοδοι σύνθεσης των LDHs χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: α) την *in-situ* σύνθεση τους και β) την τροποποίηση των ήδη συντεθειμένων με κάποια *in-situ* μέθοδο ή φυσικών LDH.

Η πιο συνηθισμένη *in-situ* μέθοδος σύνθεσης αυτών των υλικών είναι η *μέθοδος της συγκαταβύθισης* που συμβαίνει όταν ένα υδατικό διάλυμα δισθενών και τρισθενών μεταλλικών αλάτων αναμιγνύεται με ένα υδατικό διάλυμα ανιόντων παρουσία μιας βάσης (NaOH ή NH<sub>4</sub>OH). Για την μέθοδο αυτή υπάρχουν δύο διαφορετικές πορείες: α) προσθήκη της βάσης στο υδατικό διάλυμα που περιέχει τα ανιόντα και τα δισθενή και τρισθενή άλατα των μετάλλων, β) ταυτόχρονη προσθήκη της βάσης και του διαλύματος των μεταλλικών αλάτων, στο υδατικό διάλυμα των ανιόντων. Υπάρχει μια σειρά από παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν το σχηματισμό του LDH με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και οι οποίοι πρέπει να ρυθμίζονται κατά τη διαδικασία των αντιδράσεων όπως είναι: η θερμοκρασία, η τιμή του pH, η συγκέντρωση του διαλύματος των μεταλλικών αλάτων και του αλκαλικού διαλύματος, ο ρυθμός ανάμειξης των αντιδρώντων και η διαδικασία της γήρανσης του ιζήματος. Άλλοι τρόποι για την *in-situ* σύνθεση των LDH μπορεί να περιλαμβάνουν: α) αρχικά τη καταβύθιση του υδροξειδίου του τρισθενούς μετάλλου από ένα αλκαλικό διάλυμα και έπειτα την προσθήκη του σε διάλυμα άλατος του δισθενούς μετάλλου σε σταθερό pH, προκαλώντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση του τρισθενούς μετάλλου και τον σχηματισμό του LDH, β) την υδρόλυση και τον πολυμερισμό ενός διαλύματος αλκοξειδίων των μετάλλων (*sol-gel* μέθοδος) και γ) την οξείδωση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα κ.α.<sup>68,70</sup>

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος τροποποίησης των ήδη συντεθειμένων LDHs είναι η μέθοδος της ανιονανταλλαγής. Οι Bish και Brindley<sup>72</sup> το 1977, παρατήρησαν ότι η επεξεργασία του τακοβίτη με διαλύματα υδροχλωρίου, όχι μόνο δεν καταστρέφει την δομή του LDH, αλλά οδηγεί στον σχηματισμό ενός νέου LDH με διαφορετική ενδοστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του, που οφείλεται στην αντικατάσταση των ανθρακικών ανιόντων (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) με ιόντα χλωρίου (Cl<sup>-</sup>). Με βάση την ίδια πορεία ο Bish τρία χρόνια αργότερα, συνέθεσε νέα LDH του τύπου NiAlA (όπου A=Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) μετά από επεξεργασία του φυσικού LDH NiAlCO<sub>3</sub> με 0.01M διάλυμα του αντίστοιχου οξέος AH.<sup>73</sup> Γενικά όταν χρησιμοποιείται σαν πρόδρομο υλικό LDH που περιέχει ανθρακικά ή καρβοξυλικά ανιόντα, οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής πρέπει να λαμβάνουν χώρα σε χαμηλό pH (4,5<pH<6) προκειμένου αφενός μεν να

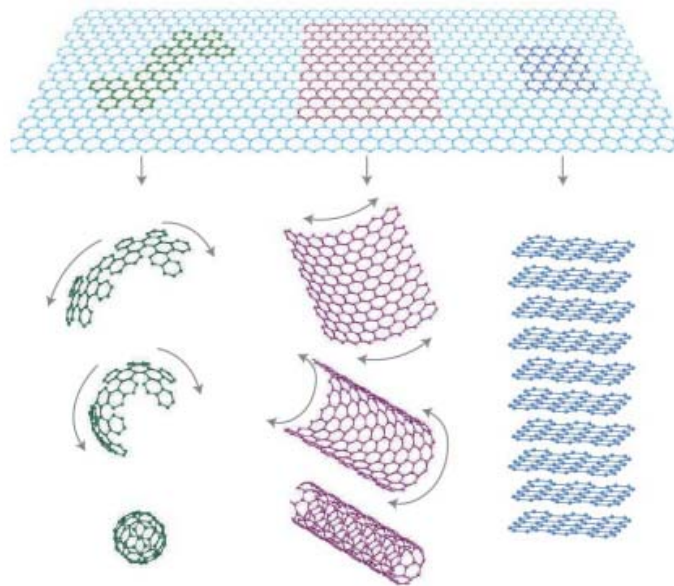
οξυνθούν αυτά τα ανιόντα και να είναι πιο εύκολη η απομάκρυνσή τους από τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH και αφετέρου να γίνει η ένθεση των νέων ανιόντων. Το pH στις αντιδράσεις ιονανταλλαγής διαδραματίζει σημαντικό ρόλο και θα πρέπει να είναι ταυτόχρονα συμβατό με τη σταθερότητα των φύλλων του LDH και με το ανιόν που πρόκειται να εντεθεί. Τα πιο εύκολα ανταλλάξιμα ανιόντα από τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH είναι τα νιτρικά ανιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) για τα οποία δεν απαιτείται χαμηλό pH κατά την αντίδραση ιονανταλλαγής, προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα ένθεσης μεγάλης ποικιλίας ανιόντων στα LDHs<sup>68,69</sup>. Με βάση το φορτίο, την πυκνότητα του φορτίου και την ικανότητα για δεσμούς υδρογόνου των ανιόντων, προκύπτει η ακόλουθη σειρά με βάση την οποία κάποια ανιόντα είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από κάποια άλλα.



Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται σαν πρόδρομο υλικό κάποιο LDH που περιέχει ανιόντα διαφορετικά από τα ανθρακικά, θα πρέπει οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής να λαμβάνουν χώρα σε αδρανείς και απαλλαγμένες από ανθρακικά ανιόντα συνθήκες, ώστε να αποφεύγεται η ένθεση των τελευταίων (που είναι αρκετά εύκολη) και να δίνεται χώρος για την ένθεση των επιθυμητών νέων ανιόντων.<sup>68,69</sup> Σε μια τυπική αντίδραση ιονανταλλαγής, συνήθως ένα υδατικό αιώρημα του κατάλληλου πρόδρομου LDH αντιδρά με περίσσεια (10-20 φορές) υδατικού διαλύματος άλατος του ανιόντος που πρόκειται να εντεθεί.<sup>68</sup> Μια άλλη μέθοδος ανιονανταλλαγής βασίζεται στην ιδιότητα των LDH που καλείται *φαινόμενο μνήμης* (memory effect). Στη μέθοδο αυτή αρχικά αφαιρείται με θέρμανση το ενδοστρωματικό ανιόν του πρόδρομου LDH και τα άμορφα οξείδια των μετάλλων που προκύπτουν ανακτούν πάλι τη δομή του LDH όταν βρεθούν σε υδατικό διάλυμα που περιέχει το ανιόν που πρόκειται να εντεθεί.<sup>70</sup>

### Β4.3 Γραφένιο - Οξειδίο του Γραφενίου (GO)

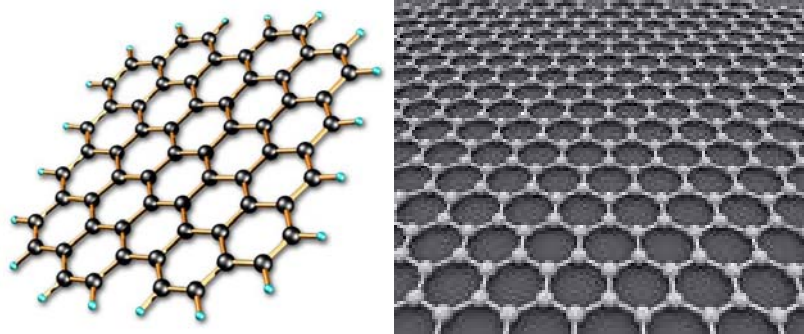
Στη κατηγορία των δισδιάστατων (2D) ενισχυτικών ανήκει και το γραφένιο που μελετήθηκε εκτενώς από τον Novoselov και Geim το 2004 (Νόμπελ Φυσικής 2010)<sup>74</sup> και αποτελεί ένα νέο νανοδομικό υλικό του άνθρακα με πολυάριθμες εφαρμογές, το οποίο αντιμετωπίζεται από σύσσωμη την ερευνητική κοινότητα ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανο-υλικά στις μέρες μας. Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα στοιχεία στη φύση και από τα βασικότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα χάρη στις αναρίθμητες ενώσεις που μπορεί να σχηματίσει. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι: ο γραφίτης, το διαμάντι, ενώ πρόσφατα ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα και το φουλερένιο οι οποίες μπορούν να σχηματιστούν από ένα κομμάτι γραφενίου όπως αναπαρίσταται στο παρακάτω *Σχήμα Β.32*. Το διαμάντι που αποτελεί ακόμα και σήμερα έναν πολύτιμο λίθο, είναι μια μετασταθής πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα η οποία σχηματίζεται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία και πίεση). Τα φουλερένια είναι ανθρακικές δομές με σφαιρικό σχήμα, η δομή τους αυτή οφείλεται σε μια σειρά από τοπικές ατέλειες σε συνδυασμό με τον  $sp^2$  υδριβισμό. Η πιο γνωστή δομή φουλερενίου είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα και περιέχει είκοσι εξάγωνα και 12 πεντάγωνα και το μόριο υποδηλώνεται με το συμβολισμό  $C_{60}$ . Επίσης κοινά είναι και αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Τα φουλερένια έχουν βραβευτεί με το Νόμπελ της Χημείας το 1996. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία. Η δομή τους μπορεί να παρομοιαστεί με φύλλα γραφίτη τα οποία βρίσκονται τυλιγμένα σε ένα σωλήνα σχηματίζοντας ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα που έχει αναδιπλωθεί, έτσι ώστε να περιγράψει έναν κοίλο σωλήνα με τις ανοικτές του άκρες να ταιριάζουν τέλεια. Είναι κούφιοι στο εσωτερικό τους και κλειστοί σε κάθε άκρο από δύο ημισφαίρια του μορίου του φουλερενίου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes, SWNT), διπλού τοιχώματος (Double Wall Nanotubes, DWNT) και πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes, MWNT).



**Σχήμα Β.32:** Σχηματική απεικόνιση των διάφορων υπερδομών άνθρακα που σχηματίζονται από ένα μικρό κομμάτι γραφενίου.<sup>75</sup>

Τέλος, ο γραφίτης, όπου η ονομασία του δόθηκε από τον Abraham Gottlob Werner το 1789 και προήλθε από το αρχαίο ελληνικό 'γράφειν' που σημαίνει να γράφεις λόγω της χρήσης του στο μολύβι. Η δομή του γραφίτη αποτελείται από στρώσεις εξαγωγικών διαταγμένων ατόμων άνθρακα και αποτελεί την πιο συνηθισμένη μορφή του άνθρακα αλλά και την πιο σταθερή δομή υπό κανονικές συνθήκες. Σε κάθε στρώση, κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία ομοεπίπεδα γειτονικά άτομα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς υιοθετώντας υβριδισμό  $sp^2$  ενώ το τέταρτο δεσμικό ηλεκτρόνιο συμμετέχει σε ένα ασθενή δεσμό τύπου Van der Waals, μεταξύ των στρώσεων.

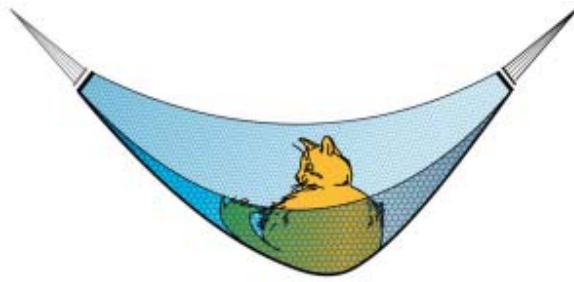
Ο όρος γραφένιο επινοήθηκε το 1962 από τον Hans-Peter Boehm, σαν ένας συνδυασμός της ονομασίας του γραφίτη (graphite) με μία κατάληξη -ene, περιγράφοντας έτσι μονοστρωματικά φύλλα άνθρακα (Σχήμα Β33).<sup>75</sup>



**Σχήμα Β.33:** Σχηματική απεικόνιση από ένα μικρό κομμάτι γραφενίου.<sup>75</sup>

Παρόλο που η δομή του είχε μελετηθεί θεωρητικά από το 1947 από τον Wallace<sup>76</sup>, μόλις το 2010 απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ Φυσικής στους Novoselov και Geim επειδή απομόνωσαν για πρώτη φορά το γραφένιο από τη δομή του γραφίτη με απλό μηχανικό τρόπο.<sup>74</sup> Η δυσκολία δεν ήταν τόσο στο να συντεθεί το γραφένιο αλλά στο να απομονωθούν αρκετά μεγάλα φύλλα γραφενίου, θερμοδυναμικά σταθερά ώστε να είναι δυνατή η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων του. Το γραφένιο σε συνδυασμό με την υπέρλεπτη δομή του (πάχος ενός ατόμου), έχει εξαιρετικές ιδιότητες όπως διαφάνεια, εκατό φορές μεγαλύτερη σκληρότητα από το ατσάλι και ταυτόχρονα μεγάλη ελαστικότητα, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (δέκα φορές μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από τον χαλκό) ενώ διακρίνεται από ιδιαίτερες ηλεκτρικές ιδιότητες (φαινόμενο Hall)<sup>77,78</sup>. Τελευταία, έχουν κατασκευαστεί νέα σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο με ιδιαίτερα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες δημιουργώντας χαμηλού βάρους σύνθετα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη επιτυχία σε εφαρμογές όπως δορυφόρους και αεροπορικά συστήματα.<sup>79,80</sup> Σε σύγκριση με ένα υποθετικό φιλμ από ατσάλι ίδιων διαστάσεων η αντοχή θραύσης του οποίου κυμαίνεται περίπου στα 0.08-0,4 N/m το γραφένιο εμφανίζει αντοχή 2-3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη (42N/m) καθιστώντας θεωρητικά το πιο δυνατό υλικό. Σε συνδυασμό με τη χαμηλή πυκνότητα του που είναι 0.77mg/m<sup>2</sup>, αν θεωρήσουμε μια αιώρα από ένα φύλλο γραφενίου που ζυγίζει μόνο 1 (mg) χιλιοστό του γραμμαρίου αυτή μπορεί να αντέξει μέχρι και 4 (Kg) κιλά (όσο το βάρος μιας γάτας) χωρίς να σπάσει! (Σχήμα Β.34).

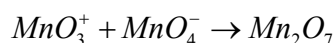
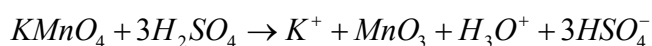




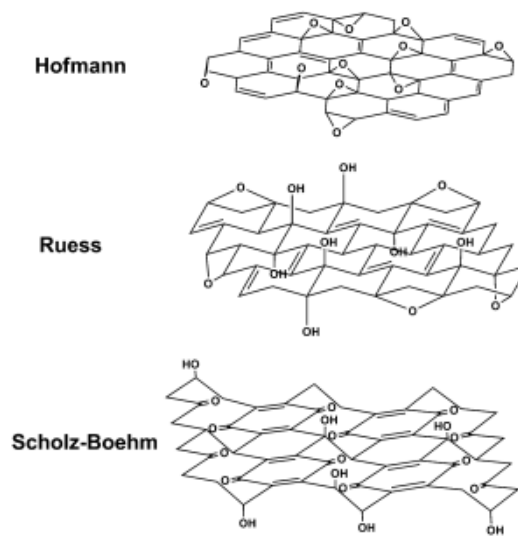
**Σχήμα Β.34:** Σχηματική απεικόνιση των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου (μια αιώρα από ένα φύλλο γραφενίου συγκρατεί το βάρος μιας γάτας τεσσάρων κιλών<sup>74</sup>)

Όμως, ένα μεγάλο και βασικό μειονέκτημα του γραφενίου είναι η χημική αδράνεια του σε διάφορους διαλύτες γεγονός που περιορίζει την χρήση του για τη δημιουργία νέων υβριδικών υλικών. Για το λόγο αυτό πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί στην παρασκευή του **οξειδίου του γραφενίου (ή οξείδιο του γραφίτη ή γραφιτικό οξύ)**, που χρονολογείται πολλές δεκαετίες πριν.<sup>81,82</sup> Πρώτος, ο βρετανός χημικός Brodie,<sup>83</sup> το 1859, μελέτησε την συμπεριφορά του γραφίτη, της επίδρασης ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου (υπερχλωρικό κάλιο), και παρουσία ενός επίσης ισχυρού οξέος, του νιτρικού οξέος. Σύμφωνα, λοιπόν, με τον Brodie τα συστατικά του τελικού υλικού ήταν ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο με αναλογίες 61.04:1.85:37.11, αντίστοιχα, έχοντας πετύχει με αυτόν τον τρόπο αύξηση της μάζας του αρχικού γραφίτη. Οι επαναλαμβανόμενες διαδικασίες οξείδωσης είχαν ως επακόλουθο μία περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου, φτάνοντας σε κάποιο όριο μετά από τέσσερις αντιδράσεις οξείδωσης. Τελικά, ο Brodie, κατέληξε σε ένα τελικό υλικό, το οποίο να μπορεί να διασπείρεται σε νερό ουδέτερο ή βασικό pH, αλλά όχι με όξινο, ορίζοντας το ως 'γραφιτικό οξύ'. Μετά το πέρας 40 ετών, ο Staudenmaier<sup>84</sup> βελτίωσε τη χημική οξείδωση του γραφίτη αυξάνοντας την παρουσία οξυγόνου στο τελικό υλικό με την ίδια χημική αντίδραση οξείδωσης του Brodie. Τέλος, οι Hummers και Offeman<sup>85</sup> ανέπτυξαν μία διαφορετική μέθοδο οξείδωσης του γραφίτη χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο το υπερμαγγανικό κάλιο και ως οξύ το πυκνόθειϊκό οξύ, επιτυγχάνοντας έτσι τα ίδια επίπεδα οξείδωσης του γραφίτη. Συμπερασματικά, έχουν ερευνηθεί και άλλες παρόμοιες μέθοδοι οξείδωσης του γραφίτη αλλά αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η οξείδωση του γραφίτη εξαρτάται από τα οξειδωτικά, που λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις, από το είδος γραφίτη και από τις συνθήκες αντίδρασης. Για να γίνουν κατανοητές οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος στην οξείδωση του γραφίτη, είναι πιο εύκολο να μελετήσουμε τις αντιδράσεις των οξειδωτικών μέ-

σων που χρησιμοποιούνται κατά την αντίδραση οξειδωσης του γραφίτη. Οι Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούν το νιτρικό οξύ που χρησιμοποιείται ευρέως ως οξειδωτικό στην τροποποίηση επιφανειών με αρωματικούς δακτυλίους όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα με τη δημιουργία ομάδων όπως καρβοξυλο-ομάδες με ταυτόχρονη απελευθέρωση αερίων  $\text{NO}_2$  /  $\text{N}_2\text{O}_4$ .<sup>86,87</sup> Αντίθετα, στην μέθοδο του Hummers το υπερμαγγανικό κάλιο και το θειϊκό οξύ αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το επτοξειδίο του μαγγανίου όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις που θεωρείται ισχυρό οξειδωτικό μέσο όταν έρχεται σε επαφή με οργανικές ενώσεις.



Γενικά, ο γραφίτης εμφανίζεται με διαφορετικές μορφολογίες και η πιο συνηθισμένη για τη καλύτερη οξείδωση του είναι αυτή των “νιφάδων γραφίτη” (flake graphite) η οποία περιέχει ένα μεγάλο αριθμό εντοπισμένων ατελειών που εξυπηρετούν κατά τη διαδικασία οξείδωσης. Η δομή του οξειδίου του γραφίτη είναι αρκετά περίπλοκη και για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα. Σύμφωνα με το μοντέλο του Hofmann και Holst<sup>88</sup> έχουν αναπτυχθεί κατά μήκος του κάθε φύλλου ένας μεγάλος αριθμός επόξυ ομάδων ( $\text{C}_2\text{O}$ ) όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα Β.35. Μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου της δομής του οξειδίου του γραφίτη είναι αυτό του Ruess το 1946 που πρότεινε την ύπαρξη υδροξυλο-ομάδων κατά το μήκος των φύλλων του γραφίτη.<sup>89</sup> Με αυτό το μοντέλο επιβεβαιώνεται επιτυχώς το ποσοστό του υδρογόνου σύμφωνα με την στοιχειομετρική ανάλυση, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, καθώς επίσης συμπεριλαμβάνει και τη παρουσία υβριδισμένων ατόμων άνθρακα  $\text{sp}^3$  σε σχέση με προηγούμενο μοντέλο που αποτελείται μόνο από  $\text{sp}^2$  υβριδισμένα άτομα άνθρακα (Σχήμα Β.35).



**Σχήμα Β.35:** Δομικά μοντέλα του οξειδίου του γραφίτη

Τέλος, στο μοντέλο του Foster, που είναι και το επικρατέστερο, οι εποξυ- ομάδες και υδροξυλομάδες βρίσκονται κατά μήκος του κάθε φύλλου και οι καρβοξυλικές ομάδες δημιουργούνται μόνο στα άκρα των φύλλων του υλικού.<sup>90,91</sup> Συμπερασματικά, το οξύδιο του γραφίτη είναι ένα παράγωγο του γραφίτη, που περιέχει ομάδες οξυγόνου (υδροξυ-, εποξυ-, καρβοξυλομάδες), οι οποίες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες πάνω στην επιφάνεια του, ενώ το υλικό αυτό συγκρατεί την φυλλόμορφη δομή του με μεγαλύτερο ενδοστρωματικό χώρο από τον αρχικό γραφίτη, εξαιτίας της παρουσίας των μορίων του νερού ανάμεσα στα φύλλα του.

Η δομή του οξειδίου του γραφίτη είναι αρκετά παρόμοια με αυτή των αργίλων, οι οποίες μοιράζονται μια σειρά από ιδιότητες, όπως αυτές της διόγκωσης (ενυδάτωσης) και της ένθεσης. Ως αποτέλεσμα, το οξύδιο του γραφίτη, είναι ένα υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει στον ενδοστρωματικό του χώρο διάφορα μόρια, όπως μεγάλου μήκους ανθρακικές αλυσίδες, μέταλλα μετάπτωσης, διάφορα υδρόφιλα μόρια και πολυμερή, παρασκευάζοντας έτσι υβριδικά υλικά, τα οποία είναι πολλά υποσχόμενα για διάφορες εφαρμογές και με 'έξυπνες' ιδιότητες.<sup>92</sup>

Η διασπορά του οξειδίου του γραφένιου σε διάλυμα, είναι σημαντική για τον σχηματισμό των παραγώγων και εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, αλλά και από την επιφανειακή τροποποίηση του, που συμβαίνει κατά την διάρκεια της οξείδωσης. Μέχρι σήμερα έχει βρε-

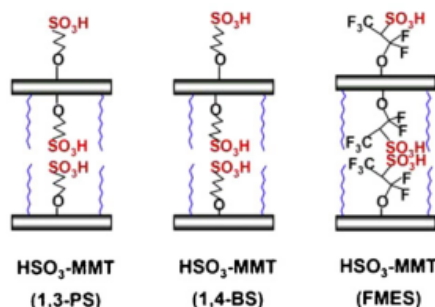
θεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της επιφάνειας, τόσο καλύτερη θα είναι και η διασπορά σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό.<sup>92</sup>

Η παρουσία των πολικών ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου το καθιστά ένα εξαιρετικό υλικό που μπορεί να φιλοξενήσει ένα πλήθος από μόρια (οργανικά και ανόργανα) στο ενδοστρωματικό χώρο του όπως αλυσίδες υδρογονανθράκων<sup>93</sup>, ιόντα μετάλλων μετάπτωσης<sup>92</sup>, πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια.<sup>94</sup>

## **B5. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές προσπάθειες για την εισαγωγή ενισχυτικών στην νάνο και στην μικρό-κλίμακα με σκοπό την ανάπτυξη σύνθετων μεμβρανών με ιοντικά πολυμερή για την ενίσχυση αξιολογών ιδιοτήτων τους όπως η αγωγιμότητα πρωτονίων, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Η χρήση των ενισχυτικών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι ως επί το πλείστον μίας διάστασης (1D), δύο (2D) και τριών διαστάσεων (3D) ή και συνδυασμό αυτών<sup>95</sup>. Στο προηγούμενο κεφάλαιο B4 αναπτύχθηκαν πλήρως οι βασικές δομές από τους κύριους αντιπροσώπους των ενισχυτικών δύο διαστάσεων που είναι οι φυλλόμορφοι άργιλοι, τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (ή αλλιώς συνθετικοί αντίστροφοι άργιλοι) και τέλος το γραφένιο και το παράγωγό του, οξείδιο του γραφενίου. Στη βιβλιογραφία έχει δημοσιευτεί ένας μεγάλος αριθμός εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με βάση αργιλοπυριτικά ορυκτά, αρκετές από τις οποίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα Β.3. Η ομάδα του Giannelis<sup>96,97</sup> έχει μελετήσει διεξοδικά τη ανάπτυξη σύνθετων μεμβρανών κάνοντας χρήση μη-τροποποιημένων νατριούχων φυλλόμορφων αργίλων. Αρχικά μελετήθηκε η δημιουργία υβριδικών μεμβρανών τα οποία εμφανίζουν μια μοναδική μικροδομή που βασίζεται στο διαχωρισμό φάσεων μέσω της δημιουργίας συσσωματωμάτων (ένα γνωστό φαινόμενο στα κολλοειδή). Μ' αυτό τον τρόπο παρασκευαστήκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με διάφορα ποσοστά του ενισχυτικού που έφταναν μέχρι και το 80 % κατά βάρος δημιουργώντας διαχωρισμό φάσεων που είναι βασικό συστατικό των ετερογενών δομών. Η προσθήκη του φυλλόμορφου ενισχυτικού αύ-

ξησε σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Όμως, σημειώθηκε μείωση στη ποσότητα του νερού που συγκρατείται στη μεμβράνη για αυτό το λόγο και η αγωγιμότητα της αρχικής μεμβράνης δεν βελτιώθηκε καθόλου. Παρόλα αυτά η διαπερατότητα σε μεθανόλη περιορίζεται κατά 70 % καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ενισχυτικού (23 % wt). Η αγωγιμότητα και η διαπερατότητα είναι σημαντικές ιδιότητες για τη λειτουργία αυτών των μεμβρανών σε κελιά καυσίμου, για αυτό το λόγο έχει δημιουργηθεί μια καινούργια έννοια, η *επιλεκτικότητα*, που ορίζεται ως ο λόγος της ιοντικής αγωγιμότητας προς την διαπερατότητα. Σε όλες τις υβριδικές μεμβράνες παρατηρείται αύξηση της επιλεκτικότητας εξαιτίας της μεγάλης μείωσης της διαπερατότητας της μεθανόλης που υπερκαλύπτει την μείωση της αγωγιμότητας. Το 2003, η ομάδα του Jung<sup>98</sup> παρασκεύασε νανοσύνθετες μεμβράνες χρησιμοποιώντας αργίλους τροποποιημένους με δοδεκυλαμίνη. Η προσθήκη του τροποποιημένου αργίλου μείωσε την αγωγιμότητα των πρωτονίων από την αρχική μεμβράνη. Αντίθετα, μειώθηκε αισθητά η διαπερατότητα της μεθανόλης με αποτέλεσμα η απόδοση των μεμβρανών σε κελιά καυσίμου να βρίσκεται σε μεγαλύτερα επίπεδα και η θερμική αντοχή να κυμαίνεται στους 125°C. Περίπου ίδια δουλειά έχει πραγματοποιηθεί από τον Tang<sup>99</sup> και την ομάδα του, παρασκευάζοντας νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion χρησιμοποιώντας ως ενισχυτικό τον οργανόφιλο άργιλο με δοδεκυλαμίνη (5 % κ.β.) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου αυξάνοντας έως και 150 % την αγωγιμότητα των πρωτονίων και 116 % τη κατακράτηση των μορίων του νερού. Σαν αποτέλεσμα οι νανοσύνθετες μεμβράνες έδειξαν μεγαλύτερη απόδοση από τις αρχικές μεμβράνες Nafion, ενώ αντίθετα οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων μεμβρανών υποβαθμίστηκαν κατά μεγάλο βαθμό. Η ερευνητική ομάδα του Rhee,<sup>100</sup> η οποία μελέτησε την παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με οργανικά τροποποιημένους αργίλους, παρατήρησε μεν την μείωση της αγωγιμότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών, αλλά απέδειξε ότι βελτιώθηκε σημαντικά η διαπερατότητα της μεθανόλης- που μειώθηκε σε ποσοστό 90 % με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απόδοση του κελιού καυσίμου ενώ οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων μεμβρανών βελτιώνονται σημαντικά σε σχέση με την αρχική μεμβράνη. Σύμφωνα με δημοσίευση της ομάδας του Rozio,<sup>101</sup> οι νανοσύνθετες μεμβράνες με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη επέφεραν αύξηση στην κατακράτηση της ποσότητας νερού κατά 125 % και μείωση 9 % στη διαπερατότητα της μεθανόλης από την αρχική μεμβράνη Nafion.



**Σχήμα Β.36:** Σχηματική αναπαράσταση των οργανικά τροποποιημένων αργίλων με τη δημιουργία ελεύθερων ομάδων.<sup>102</sup>

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί επίσης ερευνητικές εργασίες με φυλλόμορφους αργίλους τροποποιώντας τους με οργανικές ενώσεις που περιέχουν άτομα θείου. Το 2007 η ομάδα του Choi<sup>103</sup> τροποποίησε τον μοντμοριλλονίτη με την ένωση 1,3-προπανοσουλτόνη και διαπίστωσε μείωση κατά 20 % στην αγωγιμότητα των πρωτονίων ενώ μειώνεται επίσης κατά 35 % η διαπερατότητα της μεθανόλης με αποτέλεσμα συνολικά να αυξάνεται η απόδοση των κελιών καυσίμου ενώ οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού νανοσύνθετου αναβαθμίζονται σημαντικά. Η ομάδα του Lee,<sup>102</sup> το 2006 παρασκεύασε οργανο-τροποποιημένους αργίλους με διάφορες οργανικές ενώσεις (1,4-βουτανοσουλτόνη (1,4-BS), 1,3-προπανόσουλτόνη (1,3-PS), 1,2,2-τρι-φθορουδροξυ-L-τριφθορομεθυλεθάνιοσουλτόνη (FMES)) με σκοπό τη δημιουργία υπερδομών οι οποίες περιέχουν ελεύθερες ομάδες -SO<sub>3</sub>H όπως φαίνεται στο Σχήμα Β.36.<sup>102</sup> Παρατηρήθηκε αύξηση έως 40 % στη απόδοση των κελιών καυσίμου με 140 mA cm<sup>-2</sup> με παροχή 3 M μεθανόλης. Τέλος, η ομάδα του Bebin<sup>104</sup> παρατήρησε βελτιωμένες ιδιότητες όπως η κατακράτηση νερού, η αγωγιμότητα και κατά συνέπεια η απόδοση των κελιών καυσίμου χρησιμοποιώντας ίδια χημική τροποποίηση σε άλλη κατηγορία συνθετικών φυλλόμορφων αργίλων. Μια ακόμη καινοτόμα εργασία πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Gao<sup>104</sup> με βελτιωμένη απόδοση στα τεστ κελιών καυσίμου παρασκευάζοντας νανοσωματίδια πλατίνας ακινητοποιημένα στην επιφάνεια των φύλλων του αργίλου μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών δημιουργώντας ένα αποφυλλοποιημένο ενισχυτικό. Το 2003 οι Tricoli και Nanneti<sup>105</sup> παρασκεύασαν νανοσύνθετες μεμβράνες και ως ενισχυτικό χρησιμοποίησαν ζεόλιθο, ένα άλλο είδος αργιλοπυριτικού ορυκτού εκτός από τον άργιλο, βελτιώνοντας σημαντικά την αγωγιμότητα, την διαπερατότητα και κατ' επέκταση την επιλεκτικότητα των νανοσύνθετων μεμβρανών. Ως συμπέρασμα, οι άργιλοι ως νάνο-ενισχυτικά, εξαιτίας της φυλλόμορφης δομής τους, λειτουργούν θετικά στη μείωση της διαπερατότητας και άρα βελτιώνουν την απόδοση των μεμβρανών στα κελιά καυσίμου. Γενικά, η αγωγιμότητα των πρωτονίων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του αργίλου και τις συνθήκες παρασκευής των νανοσύνθετων μεμβρανών.

**Πίνακας Β.3:** Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

Είδος ενισχυτικού	Αγωγιμότητα	Ποσοστό προσροφημένου νερού (%)	Απόδοση καυλών καύσιμου	Διαπερατότητα	Μηχανικές Ιδιότητες	Αναφορά/ έτος
MMT	↓	↓25 %		↓70 %	↑20 %	96/2009
MMT-org	↓32 %		453mA cm <sup>-2</sup> 2M MeOH/O <sub>2</sub> , 110°C	↓200 %		98/2003
MMT-org	↑130 %	↑116 %	↑9mA cm <sup>-2</sup> , 80°C		↓170 %	99/2008
MMT-org	↓90 %		80mW cm <sup>-2</sup> 3M MeOH/O <sub>2</sub> 70°C	↓90 %	↑35 %	100/2004
MMT-org		↑127 %		↓9 %		101/2005
MMT-org	~			↓51 %		106/2005
S-MMT	↓20 %		↑30mW cm <sup>-2</sup> (30°C,1M MeOH)	35 %↓ (MeOH)	↑↑↑	103/2007
S-MMT	↓16 %	-	↑40 %, 140mA cm <sup>-2</sup> 3M MeOH	↓40 %		102/2006
S-MMT	↑23 %	-	95mA cm <sup>-2</sup> , 0.2V (40°C,2M MeOH)	↓56 % (MeOH)		107/2007
S- Laponite-	↑38 %	↑80 %	↑20 %, 360mW cm <sup>-2</sup> (80°C,H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ,4			104/2006

			bar)			
S-MMT	↓		67mW cm <sup>-2</sup> (40°C,2M MeOH/air)	↓ 90 % (MeOH)		108/2005
F-MMT	~		↑	↓		109/2006
MMT-Pt			170 % 269mW cm <sup>-2</sup> (0.5V)		↑8 %	87/2008

Όπου, MMT: μοντμοριλλονίτης, MMT-org: οργανοτροποιημένος μοντμοριλλονίτης, S-MMT: σουλφονιομένος μοντμοριλλονίτης, S-Laponite: σουλφονιομένος λαπονίτης, F-MMT: φθοριομένος μοντμοριλλονίτης, MMT-Pt: μοντμοριλλονίτης με νανοσωματίδια πλατίνας.

Το γραφένιο και το οξειδίο του αποτελεί μια πολύ σημαντική κατηγορία νανοδομικών υλικών δύο-διαστάσεων (2-D). Το νέο αυτό υλικό έχει μελετηθεί εκτενώς σε για ένα πλήθος εφαρμογών όπως υπερπαραμαγνητικές εφαρμογές με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σιδήρου,<sup>110</sup> αισθητήρες υδρογόνου,<sup>111</sup> σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπου το αναχθέν οξείδιο του γραφενίου λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων αυξάνοντας την φωτοαγωγιμότητα,<sup>112</sup> στην φωτο-κατάλυση όπου νανοσωματίδια νικελίου προσδέθηκαν στο οξείδιο του γραφενίου υποστυλωμένο με νανοσωληνές άνθρακα<sup>113</sup> και άλλες εφαρμογές.<sup>114-116</sup> Τα τελευταία χρόνια, το γραφένιο και το οξειδίο του έχει προσελκύσει κατά πολύ το ενδιαφέρον των ερευνητικών ομάδων για τη χρήση του ως ενισχυτικό σε πολυμερικά υλικά, εξαιτίας δύο σημαντικών ιδιοτήτων: της τεράστιας μηχανικής αντοχής αλλά και της εξαιρετικής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας. Οι ομάδες των Giannelis<sup>117</sup> και Burghard<sup>118</sup> έχουν μελετήσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα νανοςύνθετων μεμβρανών Nafion με οξείδιο του γραφενίου και την μεταβολή της αγωγιμότητας κατά τη διαδικασία της αναγωγής του προς γραφένιο. Το οξείδιο του γραφενίου λειτουργεί ως μονωτής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τιμή περίπου  $1 \cdot 10^{-9} \text{S/cm}$  -  $5 \cdot 10^{-3} \text{S/cm}$  ανάλογα με το ποσοστό οξειδωσης ενώ καθώς ανάγεται προς γραφένιο και απομακρύνονται οι υδρόφιλες ομάδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται από 3 έως 9 τάξεις μεγέθους και φτάνει στα  $1.2 \text{S/cm}$ . Ο Satti και η ομάδα του<sup>119</sup> βελτίωσε τις μηχανικές ιδιότητες της (υδροχλωρικής αλλυλαμίνης) που χρησιμοποιείται σε βιοιατρικές εφαρμογές φτάνοντας έως και 146 MPa την αντοχή στον εφελκυσμό. Επίσης νανο-



σύνθετα από πολυμερή όπως πολύ (βινυλική αλκοόλη),<sup>120,121</sup> πολύ (αιθυλενοξειδίο),<sup>122</sup> πολύ (στυρένιο),<sup>80</sup> πολύ (ουρεθάνη),<sup>123,124</sup> πολύ (μεθακρυλικό μεθυλεεστέρη)<sup>125</sup> έχουν ήδη μελετηθεί με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής (διαλυμάτων, *in-situ* πολυμερισμό) και έχουν βελτιώσει σε σημαντικό βαθμό το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό.<sup>126</sup> Εξαιτίας όμως της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρέχει το γραφένιο, η χρήση του προορίζεται κυρίως στην ενσωμάτωση του ενισχυτικού σε αγώγιμα πολυμερή για εφαρμογές όπως πυκνωτές, βιο-αισθητήρες, αισθητήρες μετάλλων και άλλα. Η ομάδα του Lee<sup>50</sup> ενίσχυσε σημαντικά την αγωγιμότητα του πολυμερούς poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-*b*-poly(styrene sulfonate) εμβολιάζοντας το (doped) με φύλλα γραφενίου. Επίσης, οι ομάδες του Zhao και Zhang<sup>127</sup> μελέτησαν νανοσύνθετα υβριδικά υλικά από πολύ (πυρόλη) χρησιμοποιώντας ως ενισχυτικά το οξειδίο του γραφενίου και, μετά από αναγωγή αυτού, το γραφένιο, με αξιοσημείωτες υψηλές χωρητικότητες φορτίου σε σύγκριση με άλλους κοινούς πυκνωτές. Το Nafion που αποτελεί ένα από τα πιο αγώγιμα πολυμερή έχει προτιμηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες για την ενσωμάτωση του γραφενίου. Ο Xu το 2009 δημοσίευσε μια εργασία,<sup>128</sup> παρασκευάζοντας νανοσύνθετα πολυμερή Nafion με φύλλα γραφενίου προσδένοντας σύμπλοκα ρουθινίου (Ru) με σκοπό την εφαρμογή τους σε αισθητήρες φωταύγειας μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (electrochemiluminescence). Οι αισθητήρες έδειξαν πολύ καλή επιλεκτικότητα και ευαισθησία για την ανίχνευση οξαλικών ανιόντων, όπως για παράδειγμα στα ούρα για τη αποφυγή πολλών ασθενειών, όπως είναι η πέτρα στα νεφρά. Επίσης, νανοσύνθετα πολυμερή Nafion με φύλλα γραφενίου έχουν μελετηθεί και ως ηλεκτροχημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων όπως το κάδμιο<sup>129</sup> και ο μόλυβδος με βελτιωμένη ευαισθησία ανίχνευσης. Ακόμη, τα νανοσύνθετα υβριδικά υλικά Nafion με φύλλα γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μελετηθεί από την ομάδα του Ramarabhu<sup>111</sup> ως αισθητήρες υδρογόνου χρησιμοποιώντας ως ευγενές μέταλλο την πλατίνα. Οι αισθητήρες διακρίνονται από ενισχυμένη επιλεκτικότητα (17 %) με συγκέντρωση υδρογόνου 4 % κ.β. στον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, μια ακόμα εφαρμογή των νανοσύνθετων υβριδικών υλικών Nafion με φύλλα γραφενίου είναι ως βιολογικοί αισθητήρες ή βιοαισθητήρες. Ο Park<sup>130</sup> και η ερευνητική ομάδα του μελέτησαν το νανοσύνθετο υλικό αυτό ως αισθητήρα οργανοφωσφορικών με πολύ καλή επιλεκτικότητα ενώ ο Chen μελέτησε την ακινητοποίηση του ενζύμου οξειδάση της γλυκόζης στο υβριδικό νανοσύνθετο Nafion με φύλλα γραφενίου διακρίνοντας υψηλότερη βιο-ενεργότητα σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι μελέτες που έχουν μέχρι τώρα διεξαχθεί για νανοσύνθετα υλικά με φύλλα γραφενίου και οξειδίου του γραφίτη για την εφαρμογή τους σε κελιά καυσίμου είναι αρκετά λίγες. Ο Tsukruk<sup>131</sup> παρασκεύασε νανοσύνθετα πολυστρωματικά υλικά με διάφορα πολυμερή (poly(4-vinylphenol), poly(allylamine hydrochloride), poly(sodium 4-styrene sulfonate)), με φύλλα γραφενίου με τη μέθοδο Langmuir-Blodgett με βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Επίσης το 2010 η ομάδα του Ma<sup>107</sup> σύνθεσε νανοσύνθετα υλικά με Nafion και ως ενισχυτικά χρησιμοποίησε τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα φύλλα γραφενίου. Παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ήταν βελτιωμένα κατά πολύ στη περίπτωση του γραφενίου από ότι στη περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και πραγματικά τεστ στα κελιά καυσίμου που κατασκευάστηκαν (σε χαμηλές θερμοκρασίες) με τη μεγαλύτερη απόδοση να την εμφανίζει το νανοσύνθετο υλικό με το γραφένιο. Η ομάδα του Kamat<sup>132</sup> ανέπτυξε νέα ηλεκτρο-καταλυτικά υβριδικά υλικά διασπείροντας νανοσωματίδια πλατίνας σε φύλλα γραφενίου σε πολυμερική μήτρα Nafion για τη χρήση τους σε κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Τέλος, τον Μάιο του 2011 δημοσιεύτηκε μια εργασία από τους Hammonf και Park<sup>133</sup> όπου ενσωμάτωσαν σουλφονιομένο οξύδιο του γραφενίου στο πολυμερές Nafion με σκοπό την δημιουργία νανοσύνθετων μεμβρανών με βελτιωμένες ιδιότητες. Αυτό που παρατήρησαν ήταν μείωση έως 35 % στη διαπερατότητα μεθανόλης ενώ η απόδοση στα κελιά καυσίμου κυμάνθηκε περίπου στο 30 % χρησιμοποιώντας 1M μεθανόλη. Στον Πίνακα B.4 συνοψίζονται οι εργασίες που ασχολήθηκαν με νανοσύνθετες μεμβράνες με γραφένιο και οξύδιο του γραφενίου.

**Πίνακας Β.4:** Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου.

Πολυμερές	Ενισχυτικό	Ιδιότητα	Εφαρμογή	Αναφορά/Έτος
Nafion	RGO και GO	HA, MI	Καταλύτες PEM	117/2010, 118/2007
Αλλυλαμίνης	GO και RGO	MI	Βιο-αισθητήρες	119/2010
Nafion	RGO	HA	-	50/2010
Πολυ(πυρόλη)	RGO και GO		Πυκνωτές	,127/2010
Nafion	RGO	HA	Καταλύτες PEM	132/2009
Nafion	RGO και CNTs	MI, HA	Καταλύτες PEM	107/2010
(Poly(4-vinylphenol), poly(allylamine), poly(sodium 4-styrene sulfonate))	RGO (LB)	MI, HA	-	131/2010
Nafion	RGO	ΕΠ, HA	Αισθητήρα φω- τάυγειας	128/2009
Nafion	RGO	MI, HA	Βιο-αισθητήρες	130/2010
Nafion	RGO	MI, HA	Βιο-αισθητήρες	/2009
Nafion	RGO και CNTs	HA, ΕΠ	Αισθητήρες -H <sub>2</sub>	111/2010
Nafion	RGO	ΕΠ	Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	129,/2009
Nafion	GO-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ΕΠ	PEM	133/2011

Όπου, HA: ηλεκτρική αγωγιμότητα, MI: Μηχανικές ιδιότητες, ΕΠ: Επιλεκτικότητα, GO: οξείδιο του γραφενίου, RGO: ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (χημικά παρασκευασμένο γραφένιο), CNTs: νανοσωλήνες άνθρακα, GO-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: σουλφονιομένο οξείδιο του γραφενίου

Τέλος, στη κατηγορία των φυλλόμορφων ενισχυτικών ανήκουν τα διπλά φυλλόμορφα υδροξειδία (LDH) ή αλλιώς αντίστροφοι άργιλοι. Η διαφορά από τους κοινούς αργίλους έγκειται στο γεγονός ότι το φορτίο των φύλλων είναι θετικό και τα αντισταθμιστικά ιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο έχουν αρνητικό φορτίο. Τα συνθετικά αυτά φυλλόμορφα νανοενισχυτικά έχουν χρησιμοποιηθεί από την επιστημονική κοινότητα για την παρασκευή νανোসύνθετων υλικών, ενισχύοντας κυρίως τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των αρχικών πολυμερικών υλικών (όπως πολυ (προπυλένιο),<sup>134</sup> πολυ (αιθυλένιο),<sup>134</sup> πολυ (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας),<sup>134</sup> πολυ (βινυλική αλκοόλη)<sup>135</sup>). Εκτός όμως από τη χρήση τους ως νανοενισχυτικά, τα LDH μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε άλλες εφαρμογές όπως στη φωτοοξείδωση του πολυ(προπυλένιου),<sup>136</sup> ως αισθητήρες νιτρικών ανιόντων σε αγώγιμη πολυμερική μήτρα Nafion,<sup>137</sup> και ως καταλύτες παρεμβάλλοντας στα φύλλα του μέταλλα όπως το νικέλιο για τη χρήση τους ως καταλύτες στα κελιά καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών.<sup>138</sup> Επίσης έχουν πραγματοποιηθεί εργασίες πάνω στην ενσωμάτωση των LDH σε πολυηλεκτρολύτες με σκοπό τη μελέτη μεταφοράς πρωτονίων και μεθανόλης. Η ομάδα του Nam<sup>50</sup> έχει μελετήσει διεξοδικά την ενσωμάτωση LDH στο πολυμερές Nafion, συνθέτοντας LDHMg-Al σε διαφορετικές αναλογίες (2:1, 4:1, και 6:1) με ανθρακικά ανιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι καθώς αυξάνεται η αναλογία Μαγνησίου προς Αλουμινίου, καθώς επίσης και όταν το ποσοστό του ενισχυτικού στο νανোসύνθετο αυξάνεται, η αγωγιμότητα των πρωτονίων μειώνεται. Αντίθετα, οι συντελεστές διάχυσης της μεθανόλης ακολουθούν την ίδια τάση με τους συντελεστές διαχύσεως πρωτονίων καθώς αυξάνεται η αναλογία Μαγνησίου προς Αλουμινίου ενώ όταν αυξάνεται το ποσοστό του ενισχυτικού μειώνεται ο συντελεστής διάχυσης της μεθανόλης. Τα νανোসύνθετα υλικά εξετάστηκαν ως προς την απόδοση των κελιών καυσίμου μεθανόλης με συγκέντρωση καυσίμου 5 M και το δείγμα με 2:1=Mg:Al και 3 % κατά βάρος παρουσίασε βελτίωση κατά 24 % σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Επίσης, η ίδια ομάδα το 2006 μελέτησε την απόδοση των κελιών καυσίμου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καυσίμου (μεθανόλης) 3, 5 και 7 M<sup>50</sup> και παρατήρησε ότι καθώς μειώνονται οι συντελεστές διάχυσης της μεθανόλης και όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καυσίμου αυξάνεται και η απόδοση των κελιών καυσίμου. Ακόμη, έχουν γίνει προσπάθειες ενσωμάτωσης των LDH σε άλλα αγώγιμα πολυμερή όπως από την ομάδα του Bao με τα πολυμερή πολυ (1,1 διφθοροαιθάνιο)<sup>21</sup> και πολυστυρένιο.<sup>87</sup> Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική βελτίωση στην αγωγιμότητα πρωτονίων με την χρήση οργανο-τροποποιημένων (με θειϊκό-δωδέκυλικό-νάτριο) ή μη LDH. Η ομάδα του Borgohain<sup>139</sup>

πραγματοποίησε μια ακόμα μελέτη για την βελτίωση αγωγιμότητας, παρασκευάζοντας νανοσύνθετα LDH με σύμπλοκα πολυαιθυλενογλυκόλης με υπερχλωρικόλιθιο για την εφαρμογή τους σε μπαταρίες λιθίου. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του νανο-ενισχυτικού αυξάνεται η αγωγιμότητα πρωτονίων με μέγιστη τιμή 11.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  για το νανοσύνθετο υλικό με 11.9 % LDH κατά βάρος. Τέλος, η ομάδα του Tsotsi μελέτησε ένα πολυαρωματικό και μη φθοριωμένο αγώγιμο πολυμερές το λεγόμενο SPEEK με ονομασία πολυ (αιθερό-κετόνη) με LDH, μειώνοντας κατά πολύ το κόστος της μεμβράνης και μελέτησε την αγωγιμότητα του καθαρού πολυμερούς με την εισαγωγή σουλφονιομένου LDH με διαφορετικά ποσοστά σουλφονίωσης. Η τιμή της αγωγιμότητας τριπλασιάστηκε για βαθμό σουλφονίωσης 45 % ενώ η διαπερατότητα της μεθανόλης κυμαίνεται στα  $4.4 \times 10^{-7}$  -  $6.24 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , μια τάξη μεγέθους μικρότερη από το καθαρό πολυμερές ( $\sim 2.4 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ). Στον Πίνακα B.5 συνοψίζονται οι εργασίες που ασχολήθηκαν με νανοσύνθετες μεμβράνες με LDH.

**Πίνακας B.5:** Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (ανιοντικούς αργίλους).

Πολυμερές	Ενισχυτικό	Ιδιότητα	Εφαρμογή	Αναφορά/Έτος
Nafion	Mg-Al (2:1,4:1, 6:1)	ΑΠ, ΔΜ, ΑΚ	Κελιά καυσίμου	50/2005
Nafion	Mg-Al (2:1,4:1, 6:1)	ΑΠ	Κελιά καυσίμου	50/2006
PVDF	Mg-Al-DS (2:1)	ΑΠ	Μπαταρίες Λιθίου	21/2008
SPEEK	Mg-Al (CO <sub>3</sub> )	ΑΠ, ΔΜ, ΣΝ	Κελιά καυσίμου	140/2009
PRG -LiClO <sub>4</sub>	Mg-Al (2:1)	ΑΠ	Μπαταρίες Λιθίου	139/2010
VBS	Mg-Al	ΑΠ, ΔΜ	Κελιά καυσίμου	87/2008

Όπου, ΑΠ: αγωγιμότητα πρωτονίων, ΔΜ: Διαπερατότητα μεθανόλης, ΣΝ: Συγκράτηση νερού

## Β6. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

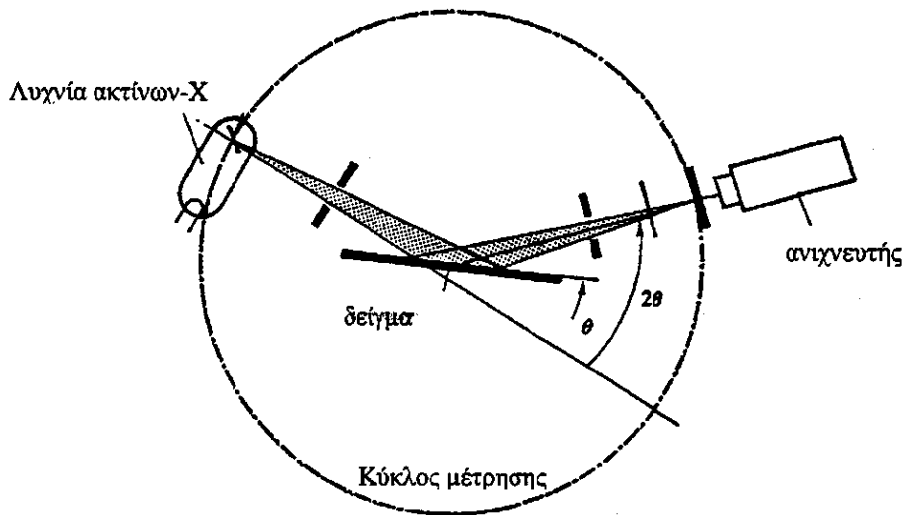
### Β6.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αποτελούν τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελεί ενεργειακή μορφή η οποία διαδίδεται στο χώρο και μπορεί να αλληλεπιδράσει με άτομα και μόρια και να μεταβάλλει την ενεργειακή τους κατάσταση. Η ακτινοβολία αποτελείται από δύο ορθογώνια κύματα, τα οποία έχουν την ίδια συχνότητα και το ίδιο μήκος κύματος. Το ένα κύμα είναι ένα παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, και το άλλο ένα παλλόμενο μαγνητικό πεδίο, δημιουργώντας έτσι την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στο κενό η ταχύτητα διάδοσης του κύματος είναι ίση με την ταχύτητα του φωτός. Το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η συχνότητά του  $\nu$ , συνδέονται με τη σχέση:  $c = \lambda \nu$ . Τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ εκτείνονται στην περιοχή μεταξύ  $0.1 \text{ \AA}$  και  $10 \text{ nm}$ . Η κυματική θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επιτρέπει την ερμηνεία φαινομένων όπως η περίθλαση, η σκέδαση, η ανάκλαση και η διάθλαση.

Η λυχνία ακτίνων-Χ είναι μια διάταξη η οποία παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων-Χ. Ένα νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται εφαρμόζοντας τάση, της τάξης των μερικών Volt, στα άκρα του. Το θερμαινόμενο νήμα προκαλεί θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων, η οποία κατευθύνεται από το νήμα στην άνοδο-στόχο, οφείλει να είναι ιδιαίτερα σταθερή και καλά ελεγχόμενη. Το ηλεκτρικό αυτό ρεύμα (ροή ηλεκτρονίων) είναι της τάξης των mA. Μια διαφορά τάσης αρκετών kV εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος (κάθοδος) και του στόχου (άνοδος) η οποία χρησιμεύει ως δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια χτυπούν τον στόχο με μέγιστη κινητική ενέργεια, ίση με τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Όταν τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προσπίπτουν στην επιφάνεια της ανόδου παράγονται ακτίνες-Χ. Το μέγιστο της ισχύος (~99 %) καταναλώνεται ως θερμότητα καθιστώντας αναγκαία τη ψύξη της λυχνίας ακτίνων-Χ.

Το φάσμα εκπομπής φωτονίων ακτίνων-Χ μετράται με τη χρήση κρυσταλλικού περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ, τα σημαντικότερα μέρη του οποίου είναι η πηγή των ακτίνων-Χ, ο κρύ-

σταλλος-στόχος, ο ανιχνευτής των φωτονίων ακτίνων-Χ και ο γωνιομετρικός κύκλος (Σχήμα Β.37).

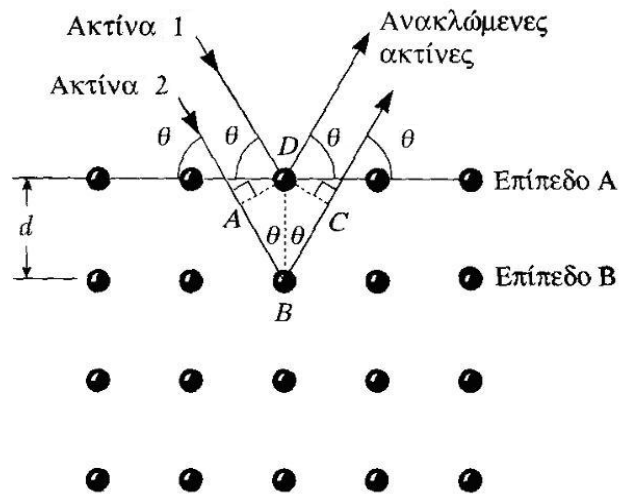


**Σχήμα Β.37:** Διάταξη μέτρησης περίθλασης ακτίνων-Χ (περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ).

Φωτόνια ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από την λυχνία προσπίπτουν στον κρύσταλλο-στόχο. Τα κρυσταλλικά στερεά αποτελούνται από κανονικά διατεταγμένα άτομα ή μόρια. Καθώς το μήκος κύματος των φωτονίων με ενέργεια της τάξης των 10 keV, είναι λίγο μικρότερο από τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή των μορίων στα στερεά, ο κρύσταλλος δρα ως ένα είδος φράγματος περίθλασης. Επειδή ο κρύσταλλος έχει τρεις διαστάσεις τα φαινόμενα περίθλασης είναι πιο έντονα από ότι στην περίπτωση δισδιάστατου φράγματος. Για ορισμένες σχετικές θέσεις κρυστάλλου, ανιχνευτή και δέσμης ακτίνων-Χ, όλα τα άτομα συμβάλουν εποικοδομητικά στην περίθλαση. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται περίθλαση Bragg. Η εξίσωση είναι γνωστή σαν εξίσωση Bragg

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \text{ (όπου } n = 1,2,3,4\dots)$$

Στην παραπάνω εξίσωση συνδέονται τα  $n$ ,  $\lambda$ ,  $d$  και  $\theta$  που αντιστοιχούν στην τάξη των μεγίστων περίθλασης, στο μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, στην απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων και στην γωνία πρόσπτωσης-ανάκλασής τους, αντίστοιχα. Το φαινόμενο της περίθλασης παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα Β.38.



Σχήμα Β.38: Περίθλαση ακτίνων-Χ σε δύο διαδοχικά επίπεδα

Η περίθλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι ένα σπουδαίο αναλυτικό «εργαλείο» για:

- Την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων (λαμβάνονται πολύ περισσότερες πληροφορίες από ότι με την χημική ανάλυση).
- Τον προσδιορισμό του μεγέθους και του σχήματος των κρυσταλλιτών (σωματιδίων).
- Τον προσδιορισμό της υφής των στερεών.
- Τον προσανατολισμό μονοκρυστάλλων.

Παρέχει επίσης σημαντικές πληροφορίες για την εύρεση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων και δομής.

## Β6.2 Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) είναι μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές με πολλές εφαρμογές στη Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών, την πιστοποίηση της καθαρότητας των χημικών ουσιών, καθώς επίσης για την παροχή πληροφοριών όσον αφορά στη μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης ή ενός υλικού.

Γενικά, όταν υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφημένη υπέρυθη ακτινοβολία συνή-



θως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες στάθμες δόνησης, που είναι κβαντισμένες. Αυτό παρατηρείται όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών.

Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ένα μόριο είναι δυνατόν να δονείται με περισσότερους από ένα τρόπους, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα πολύπλοκη την συνολική κίνηση των ατόμων. Έτσι, παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε εκτάσεις και κάμψεις των δεσμών των μορίων. Ζώνες απορρόφησης προκύπτουν και από άλλους τρόπους δόνησης, όπως είναι οι δονήσεις έκτασης ή τάσης (stretch), που είναι μεταβολές στο μήκος των δεσμών, παραμόρφωσης (deformation), κάμψης (bending), δηλαδή μεταβολές στη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί, αιώρησης (rocking) και συστροφής (twisting). Ένα μη γραμμικό μόριο, το οποίο αποτελείται από  $N$  άτομα, δονείται με  $3N - 6$  διαφορετικές βασικές δονήσεις ( $3N - 5$  αν το μόριο είναι γραμμικό).

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και τη συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acl} \quad (\text{B6.2.1})$$

όπου  $I_0$ : η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα,  $c$ : η συγκέντρωση,  $l$ : το πάχος του δείγματος και  $a$ : ο συντελεστής απορρόφησης. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (B6.2.1) μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\log I_0 / I = \varepsilon cl \quad (\text{B6.2.2})$$

όπου  $\varepsilon$ : ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας, σε κυματάριθμους, η εξίσωση (B6.2.2) μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα ( $T$ ) ή η απορρόφηση ( $A$ ):

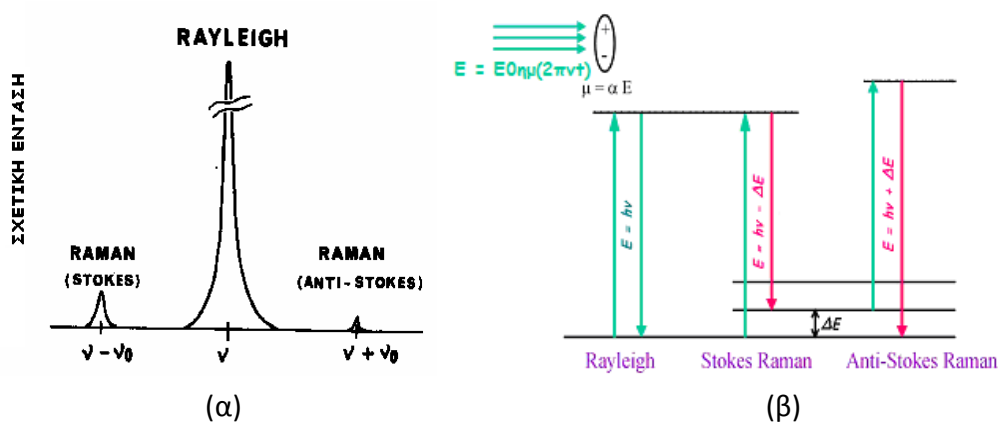
$$A = \log(I_0/I) = \log(I_0/T) = \varepsilon c l \quad (\text{B6.2.3})$$

Για την περιγραφή των βασικών δονήσεων ενός μορίου και τον υπολογισμό των συχνοτήτων που αναμένονται, πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία του μορίου, καθώς επίσης οι ατομικές μάζες και οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει με τη λεγόμενη φυσική ανάλυση των συντεταγμένων (normal-coordinated analysis). Στην πράξη η μοριακή δομή είναι άγνωστη και το φάσμα υπερύθρου χρησιμοποιείται για να την εκτιμήσει.

### Β6.3 Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman είναι μία σημαντική φασματοσκοπική τεχνική, που προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. Στηρίζεται όπως όλες οι φασματοσκοπίες, στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και πιο συγκεκριμένα στο φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας από την ύλη.

Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται μια ισχυρή πηγή λέιζερ ορατής ή εγγύς υπερώθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή όταν περάσει μέσα από το δείγμα υπόκειται εκτός των άλλων (απορρόφηση, ανάκλαση κτλ.) και σε δύο είδη σκέδασης, τη σκέδαση Rayleigh και τη σκέδαση Raman. Η ενέργεια που σκεδάζεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98 %) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας (σκέδαση Raman). Η σκέδαση Raman (παρατηρήθηκε από τον Ινδό φυσικό C. V. Raman το 1928) διακρίνεται στη σκέδαση Stokes και τη σκέδαση anti-Stokes. Το μήκος κύματος της σκέδασης Rayleigh είναι ακριβώς αυτό της πηγής κι επομένως είναι σημαντικά πιο ισχυρή από τα άλλα δύο είδη (Σχήμα Β.39).



**Σχήμα Β.39.** (α) Η σκέδαση Rayleigh είναι ισχυρότερη από τις σκεδάσεις Raman, (β) προέλευση της σκέδασης Rayleigh και Raman.

Από κβαντομηχανική άποψη, όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας  $\nu$  και ενέργειας  $h\nu$  ( $h$  είναι σταθερά Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης αυτά διεγείρονται σε ενεργειακές καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας από την αρχική τους κατά  $h\nu$ . Κατά την αποδιέγερση τους, αν συμβεί να επανέλθουν στην αρχική τους ενεργειακή κατάσταση εκπέμπο-

ντας ενέργεια  $h\nu$  (ίδια με την ενέργεια της πηγής), οι συγκρούσεις μεταξύ φωτονίου και μορίων χαρακτηρίζονται ως ελαστικές (χωρίς απώλεια ενέργειας) και πρόκειται για τη σκέδαση Rayleigh. Σε αντίθετη περίπτωση που οι συγκρούσεις χαρακτηρίζονται ανελαστικές πρόκειται για τη σκέδαση Raman. Αν τα μόρια αρχικά βρίσκονταν στη θεμελιώδη κατάσταση και επιστρέψουν στην πρώτη διεγερμένη εκπέμποντας ενέργεια  $h\nu - \Delta E$ , είναι σκέδαση Stokes, ενώ αν βρίσκονταν σε κάποια διεγερμένη κατάσταση και επιστρέψουν σε μια χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση από την αρχική τους εκπέμποντας ενέργεια  $h\nu + \Delta E$ , είναι σκέδαση anti-Stokes (Σχήμα Β.39β). Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ , μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης (polarizability) του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του **επαγόμενου δίπολου,  $\mu$** , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:

$$\mu = \alpha E$$

όπου  $\alpha$  είναι η **σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης** (polarizability) του μορίου (ή **πολωσιμότητα**). Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας  $\nu$ , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E = E_0 \sin(2\pi\nu t)$$

κα το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας  $\nu$ :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu t)$$

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητας δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση σκέδασης Rayleigh. Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονη-

τική ή περιστροφική του δόνηση. Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Η διαφορά από τα φάσματα υπερύθρου είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας.

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το  $O_2$ , το  $H_2$  κλπ, που δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, εξετάζονται με φασματοσκοπία Raman γιατί παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον **κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού** που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR. Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

Στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται πηγές ακτίνων λέιζερ που δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό τμήμα και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων. Στερεές ουσίες υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια είναι κατάλληλες για μελέτη με ακτίνες λέιζερ. Οι ακτίνες λέιζερ, λειτουργούν σε χαμηλές συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος, έτσι με τον τρόπο αυτό η σκέδαση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί να γίνει μελέτη του φάσματος Raman μέχρι και την περιοχή των  $20\text{ cm}^{-1}$  (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR).

Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματομέτρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρί-

σμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης. Η ακτινοβολία, ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη υπολογιστή όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν.

#### **B6.4 Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης (TGA/DTA)**

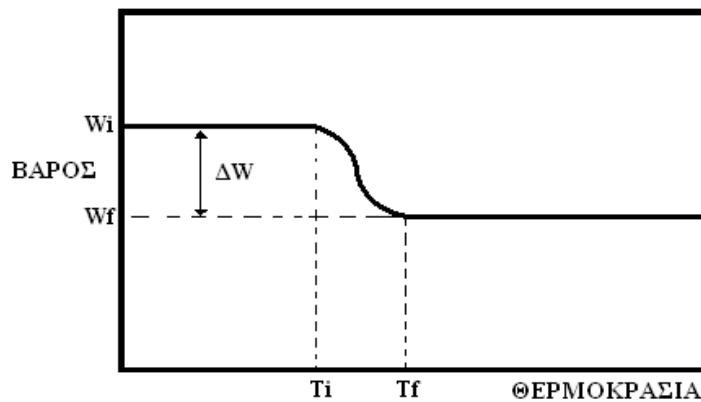
Όταν μία ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασης της όπως π.χ. αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κλπ), διάσπαση κ.ά. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντοτε από μεταβολές στη θερμοκρασία ή/και στη μάζα του δείγματος και μελετώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Ο όρος “θερμική ανάλυση” είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μια ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός υλικού ή των προϊόντων της διάσπασής του όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης αντίστοιχα. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση ενός δείγματος χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, σε φυσικά και σε χημικά.<sup>141</sup>

Δύο από τις τρεις<sup>1</sup> κύριες τεχνικές της Θερμικής ανάλυσης είναι:

Η **θερμοβαρυτομετρική ανάλυση** (Thermo Gravimetric Analysis ή απλά εν συντομία TGA) κατά την οποία καταγράφεται αυτόματα η μεταβολή του βάρους του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα η μέθοδος της θερμοβαρυτικής ανάλυσης στηρίζεται στη μέτρηση των αλλαγών του βάρους της μετασχηματιζόμενης ουσίας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (Σχήμα Β.40). Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων σε κάποιο στερεό δείγμα και να μελετηθεί η κινητική μετασχηματισμού των φάσεων.<sup>142</sup>

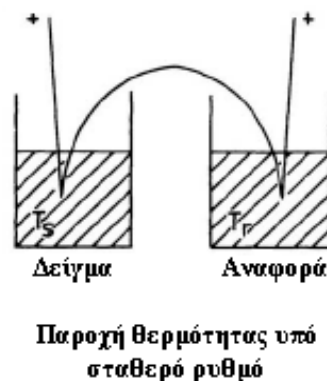
---

<sup>1</sup> Η άλλη είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry ή DSC).



**Σχήμα Β.40:** Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου

Η **Διαφορική Θερμική Ανάλυση** (*Differential Thermal Analysis* ή εν συντομία *DTA*) κατά την οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  μεταξύ του δείγματος και ενός θερμικά αδρανούς υλικού αναφοράς, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μετράται δηλαδή η διαφορά “θερμικού περιεχομένου”.



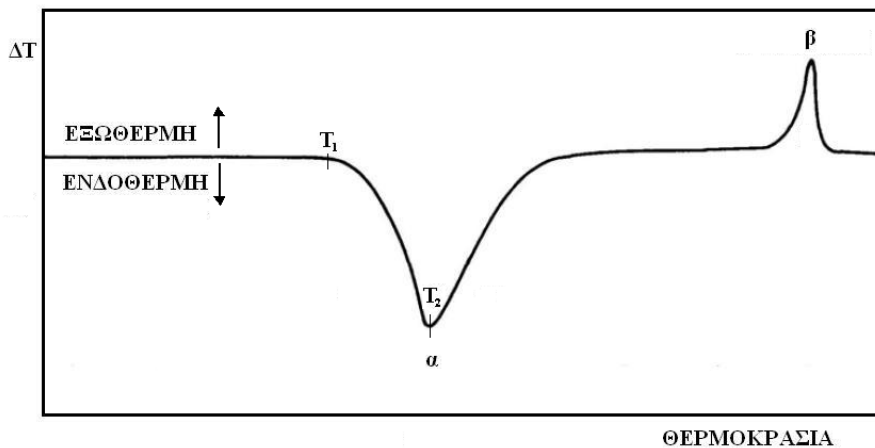
**Σχήμα Β.41:** Τυπική διάταξη μέτρησης δείγματος και ουσίας αναφοράς

Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση, βασίζεται στην χρονική εξέλιξη της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του υπό εξέταση δείγματος, με τη βοήθεια ενός διαφορικού θερμοστοιχείου τύπου Pt/Pt-Rh, όταν και τα δύο θερμαίνονται υπό σταθερό ρυθμό (Σχήμα Β.41).<sup>141</sup>

Αρχικά, υπάρχει μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, εφόσον το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Εάν ωστόσο λαμβάνει χώρα μια οποιαδήποτε διεργασία π.χ. τήξη (ενδόθερμη μεταβολή), τότε ανάμεσα

στο δείγμα και το υλικό αναφοράς αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά  $\Delta T$ , με την θερμοκρασία  $T_s$  του δείγματος να είναι προσωρινά κατώτερη από την θερμοκρασία  $T_R$  της ουσίας αναφοράς, η οποία ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T = T_s - T_r$  καταγραφεί συναρτήσει του  $T_r$ , λαμβάνεται καμπύλη όμοια με αυτή του Σχήματος Δ.42, όπου  $T_1$  είναι η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου. Η επιφάνεια είναι ανάλογη της διαφοράς ενθαλπίας  $\Delta H$  της διεργασίας. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης, το εμβαδόν  $A$  υπολογίζεται κατ' ευθείαν με ηλεκτρονική ολοκλήρωση. Στην συνέχεια το εμβαδόν συνδέεται με τη  $\Delta H$  μέσω της σχέσης:  $\Delta H = A K/m$ , όπου  $m$ : η μάζα του δείγματος και  $K$ : η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου. Η σταθερά αυτή υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ουσίες για τις οποίες η  $\Delta H$  μετασχηματισμού (συνήθως η  $\Delta H$  τήξης) είναι γνωστή με πολύ μεγάλη ακρίβεια (όπως για παράδειγμα το ίνδιο και ο μόλυβδος)

Το δείγμα αναφοράς θα πρέπει να μην υφίσταται μετασχηματισμούς στο θερμοκρασιακό εύρος εξέτασης. Όταν το υπό εξέταση δείγμα, υφίσταται ενδόθερμους μετασχηματισμούς (π.χ. τήξη), τότε καταγράφονται "ενδόθερμες κοιλάδες" (Σχήμα Β.42α), ενώ όταν υφίσταται εξώθερμους μετασχηματισμούς (π.χ. πήξη, ευτηκτοειδής μετασχηματισμός), τότε καταγράφονται "εξώθερμες κορυφές" (Σχήμα Β.42β) που οφείλονται στις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας λόγω της λανθάνουσας θερμότητας του μετασχηματισμού.



Σχήμα Β.42. Τυπικό Θερμογράφημα DTA για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή<sup>141</sup>

Ένα θερμογράφημα DTA παριστάνει τις μεταβολές της θερμοκρασιακής αυτής διαφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος. Από ένα διάγραμμα DTA μπορεί:

- Να υπολογισθεί η θερμότητα μιας αντίδρασης,

- Να προσδιορισθεί ποιοτικά και ποσοτικά η χημική σύσταση ενός υλικού
- Να προσδιοριστεί η αναλογία των φάσεων σε αυτό.

Οι παράμετροι αυτές μπορούν να εκτιμηθούν ευκολότερα χρησιμοποιώντας και μια συμπληρωματική μέθοδο χαρακτηρισμού (π.χ. περίθλαση ακτίνων-Χ).

### **Β6.5 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)<sup>143-145</sup>**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance) αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες τεχνικές χαρακτηρισμού για τη μελέτη νέων υλικών τεχνολογικής σημασίας όπως υάλων, κεραμικών, πολυμερών, για τη διερεύνηση της σύστασης και δομής τους. Επίσης η τεχνική NMR τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε εφαρμογές στη ιατρική (MRI) στη διάγνωση ασθενειών.

Υπάρχουν δυο είδη NMR, του συνεχούς κύματος NMR και το παλμικό NMR που χρησιμοποιείται ευρέως στις μέρες μας. Η βασική διαφορά του παλμικού NMR από το συνεχούς ραδιοσυχνοτήτων είναι ότι, αντί της αργής σάρωσης του φάσματος, εφαρμόζεται μικρής διάρκειας «βομβάρδισμα» του δείγματος με ισχυρής ενέργειας ραδιοσυχνότητα (RF), ενώ την ίδια στιγμή γίνεται η καταγραφή και αποθήκευση των σημάτων με εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα. Για να κατανοήσουμε όμως τη λειτουργία του παλμικού NMR ας ανατρέξουμε στη αρχή λειτουργίας του NMR και στη μετάπτωση του πυρηνικού spin στο μαγνητικό πεδίο.

Η αρχή στην οποία βασίζεται η φασματοσκοπία NMR είναι ότι η απορρόφηση συγκεκριμένης ενέργειας που προκαλεί μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών και η επαναφορά σε κατάσταση ισορροπίας εκπέμπει ενέργεια (σήμα NMR). Βασική προϋπόθεση για να μπορεί να μελετηθεί ένας πυρήνας με τη τεχνική NMR είναι η εμφάνιση μαγνητικής ροπής «μ». Η μαγνητική ροπή συνδέεται άμεσα με τη στροφορμή «P» του πυρήνα από τον ακόλουθο τύπο.

$$\mu = \gamma P, \text{ όπου } \gamma \text{ είναι ο γυρομαγνητικός λόγος}$$

Η στροφορμή είναι κβαντισμένη και εξαρτάται από το πυρηνικό spin «I». Στον μαγνητικό συντονισμό τα σωματίδια που μας ενδιαφέρουν είναι αυτά που δεν μπορούν να “ζευγαρώσουν” και να μηδενίσουν τα spin τους, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του υδρογόνου. Ο πυρήνας του υδρογόνου είναι ένας από τους κυριότερους πυρήνες εξέτασης φαινομένων



μαγνητικού συντονισμού. Στον Πίνακα Β.6 εμφανίζονται μερικοί χαρακτηριστικοί πυρήνες που εμφανίζουν το φαινόμενο του μαγνητικού συντονισμού.

**Πίνακας Β.6:** Ισότοπα στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός <sup>143</sup>

Πυρήνες	Spin πλέγματος	Γυρομαγνητικός λόγος
		$ \gamma $ (MHz/T)
<sup>1</sup> H	1/2	42.58
<sup>31</sup> P	1/2	17.25
<sup>23</sup> Na	3/2	11.27
<sup>13</sup> C	1/2	10.71
<sup>19</sup> F	1/2	40.08

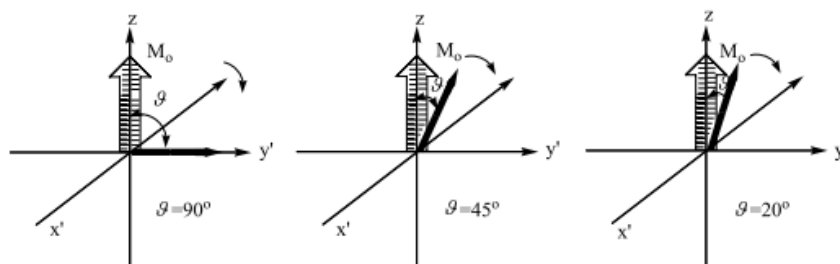
Αν θεωρήσουμε ότι ένα περιστρεφόμενο πρωτόνιο μπορεί να παρασταθεί ως ένα διάνυσμα μαγνητικής ροπής, στο οποίο επιβάλλουμε ένα σταθερό και ομοιόμορφο μαγνητικό πεδίο τότε το διάνυσμα αυτό θα πραγματοποιήσει μεταπτωτική κίνηση με συχνότητα  $f_0$  και γωνιακή ταχύτητα  $\omega_0$ . Η παρακάτω εξίσωση ονομάζεται εξίσωση Larmor και η συχνότητα  $f_0$  ονομάζεται συχνότητα Larmor. <sup>143</sup>

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 \Leftrightarrow \omega_0 = \gamma B_0$$

**α) Παλμοί 90° και 180°**

Στη περίπτωση ενός πειράματος παλμικού NMR, έχουμε την επιβολή ενός σταθερού μαγνητικού πεδίου  $B_0$  στον άξονα z με αποτέλεσμα όλοι οι πυρήνες να κατευθύνονται προς την ίδια φορά και η συνολική μαγνήτιση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Συνεπώς, οι πυρήνες για να πραγματοποιήσουν μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών χρειάζεται η επιβολή ενός νέου μαγνητικού πεδίου, το οποίο θα εκτρέψει τα πρωτόνια από την κατάσταση αυτή, μεγιστοποιώντας τις x- και y- συνιστώσες της μαγνήτισης και αναγκάζοντας τα πρωτόνια σε μεταπτωτική κίνηση. Η λύση έρχεται από τα πηνία εκπομπής, τα οποία τροφοδοτούν τον εξεταζόμενο με σήματα χαμηλής ισχύος στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (RF). Το ταλαντευόμενο ρεύμα που διαρρέει τα πηνία προκαλεί τη δημιουργία ενός λιγότερο ισχυρού μαγνητικού πεδίου υπό την μορφή παλμών, το οποίο καλούμε  $B_1$  και είναι ικανό να

διεγείρει τους πυρήνες που βρίσκονται στην κατάσταση ηρεμίας. Αμέσως μετά την επιβολή του B1 η μαγνήτιση παρεκτρέπεται από τον z άξονα κατά γωνία  $\theta$ . Με κατάλληλη επιλογή της έντασης B1 και του χρόνου επιβολής του πεδίου, μπορεί η γωνία εκτροπής της μαγνήτισης από τον z άξονα να διαφέρει όπως φαίνεται στο Σχήμα B.43.

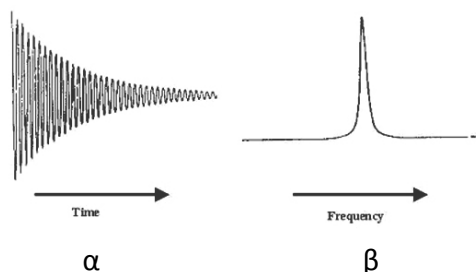


Σχήμα B.43: Απόκλιση της μαγνήτισης για  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  και  $20^\circ$

Οι πιο γνωστοί RF παλμοί είναι όταν η γωνία είναι  $90^\circ$  και ονομάζεται παλμός  $90^\circ$  ή  $\pi/2$ , όπου  $M_z=0$  και ο παλμός  $180^\circ$  ή  $\pi$  όταν η  $\theta=180^\circ$  και  $M_z=-M_0$ . Η χρονική διάρκεια των RF παλμών κυμαίνεται από 1-5 ms, ενώ η ισχύς τους εξαρτάται από τη μορφή παλμού που απαιτεί κάθε ακολουθία.

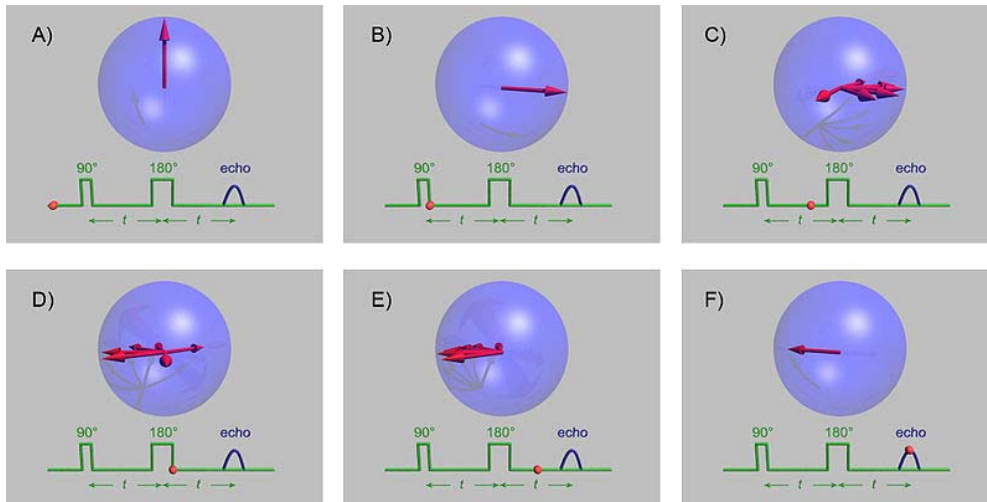
#### β) Σήμα «FID» και ηχώ των σπίν (spinecho)

Μετά την εφαρμογή ενός παλμού (π.χ.  $90^\circ$ ), η εγκάρσια μαγνήτιση περιστρέφεται στο επίπεδο xy γύρω από το πεδίο  $B_0$  με συχνότητα Larmor. Τότε το πηνίο που βρίσκεται στο επίπεδο αυτό ανιχνεύει μια τάση που αποτελεί το σήμα NMR. Το μέτρο της εγκάρσιας συνιστώσας της μαγνήτισης φθίνει εκθετικά με το χρόνο εξαιτίας των μηχανισμών αυτοδιέγερσης και για αυτό λέγεται FID (Free Induction Decay) (Σχήμα B.44α). Ενώ μετά από το μετασχηματισμό Fourier το σήμα σε σχέση με το χρόνο μετατρέπεται στο σήμα NMR σε συνάρτηση με τη συχνότητα (Σχήμα B.44β).



Σχήμα B.44: α) FID και β) σήμα NMR.

Με τη βοήθεια των παραπάνω παλμών, υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί παλμών για τον υπολογισμό παραμέτρων για τη διεξοδική μελέτη του προς εξέταση δείγματος όπως οι χρόνοι χαλάρωσης σπιν-σπιν και σπιν-πλέγμα αλλά και η απεικόνιση της μαγνητικής τομογραφίας. Η πιο συνηθισμένη ακολουθία παλμών που χρησιμοποιείται είναι αυτή του Spin - echo. Για τη παραλαβή του σήματος αρχικά, εφαρμόζεται ένας παλμός των  $90^\circ$  στο σύστημα (Σχήμα B.45B) και στη συνέχεια ακολουθεί ένας παλμός των  $180^\circ$  μετά από χρόνο  $t$ . Μετά το τέλος του παλμού των  $90^\circ$  οι μαγνητικές ροπές περιστρέφονται στο  $xy$  επίπεδο. Οι συχνότητες περιστροφής των ροπών εμφανίζουν διακύμανση μεταξύ τους εξαιτίας των πυρηνικών αλληλεπιδράσεων και καταστρέφεται η συμφωνία φάσης μεταξύ των μαγνητικών ροπών (Σχήμα B.45C). Μετά από χρόνο  $t/2$  οι μαγνητικές ροπές κινούνται σε ένα κυκλικό τομέα με διαφορετικές ταχύτητες ανοίγοντας σαν βεντάλια. Μετά από τη εφαρμογή του  $180^\circ$  παλμού στρέφει τις ροπές κατά  $180^\circ$  γύρω από τον  $x$  άξονα χωρίς να μεταβάλλει τη φορά τους (Σχήμα B.45D). Έτσι, μετά τον  $2t$  παλμό οι ροπές συγκλίνουν προς το ίδιο σημείο (Σχήμα B.45E) και το σήμα καλείται ηχώ των σπιν (spin echo). (Σχήμα B.45)

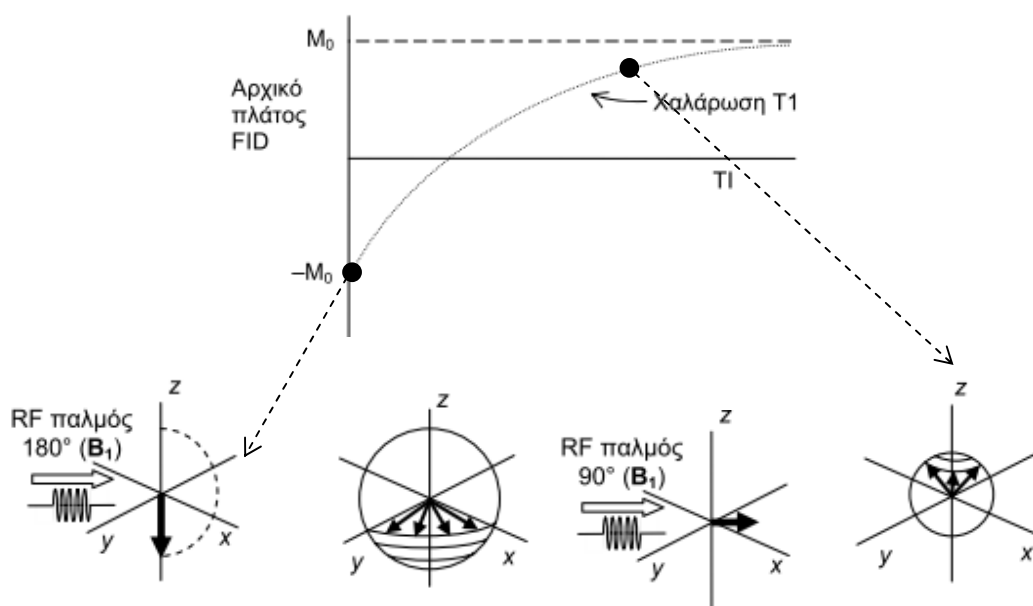


Σχήμα B.45: Παλμός Spin-Echo

γ) Διαμήκης χαλάρωση  $T_1$

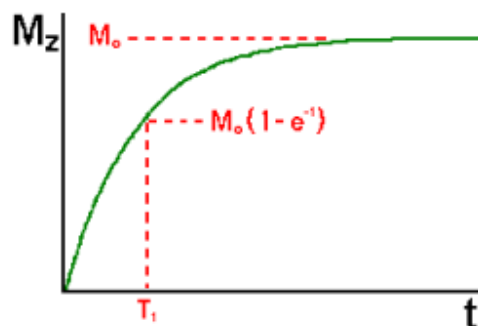
Υπάρχουν δύο συνήθεις τεχνικές μέτρησης του εγκάρσιου χρόνου αποδιέγερσης  $T_1$ , η μέθοδος αντιστροφής-επαναφοράς και η αλληλουχία κορεσμού επαναφοράς. Αναλυτικά:

**Μέθοδος αντιστροφής-επαναφοράς.** Είναι μια κλασσική μέθοδος μέτρησης που βασίζεται στο γεγονός της διαταραχής του συστήματος των spin από την κατάσταση ισορροπίας και στην συνέχεια επιτρέπεται η εξέλιξη του φαινομένου της αποδιέγερσης για την ανίχνευσή του. Η παλμική αλληλουχία αποτελείται από ένα παλμό  $180^\circ$  και μετά από χρόνο  $t$  εφαρμόζεται ένας παλμός  $90^\circ$ . Αν η κατάσταση ισορροπίας είναι η  $M_0$  στην  $z$  κατεύθυνση τότε αμέσως μετά τον παλμό  $\pi$  θα είναι  $-M_0$ . Η επιστροφή στην κατάσταση ισορροπίας της  $z$ -μαγνήτισης δίνεται από τη σχέση  $M_z = M_0[1 - 2\exp(-t/T_1)]$ . Ο χρόνος χαλάρωσης  $T_1$  είναι ο χρόνος που απαιτείται για την διαμήκη μαγνήτιση  $M_z$  να επανέλθει στην κατάσταση ηρεμίας έπειτα από την απότομη διέγερση που προκαλεί ο RF παλμός. Το μέγεθος του σήματος που ανιχνεύεται στο επίπεδο  $xy$  μετά την εφαρμογή του παλμού  $\pi/2$  θα ακολουθεί παρόμοια εκθετική πορεία όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος Β.46. Ο χρόνος  $T_1$  περιγράφεται από την οριακή συνθήκη την μαγνήτιση  $M_z$  την χρονική στιγμή  $t=0$ . Η λύση της εξίσωσης υποδεικνύει ότι η  $M_z$  τείνει ασυμπτωτικά προς την τιμή  $M_0$  (Σχήμα Β.46). Πρακτικά, όταν  $M_z^{(t=0)} = -M_0$ , ο χρόνος  $T_1$  συμπληρώνεται τη στιγμή που η  $M_z$  ισούται με το  $(1 - 2e^{-1}) = 26\%$  της μέγιστης τιμής  $M_0$  (Σχήμα Β.46).



**Σχήμα Β.46:** Γραφική αναπαράσταση της διαμήκουσ μαγνήτισης  $M_z$  με την μέθοδο αντιστροφής-επαναφοράς<sup>143</sup>

**Αλληλουχία κορεσμού επαναφοράς.** Όταν η αυτοδιέγερση spin-spin είναι πολύ πιο γρήγορη από ότι spin-πλέγμα στην κατεύθυνση z, τότε η μέτρηση της  $T_1$  μπορεί να γίνει σύμφωνα με το Σχήμα B.47. Αρχικά εφαρμόζεται ένας παλμός  $90^\circ$  και η μαγνήτιση μεταφέρεται στο xy. Η μείωση της στο μηδέν λαμβάνει χώρα πριν συμβεί σε σημαντικό βαθμό η αποδιέγερση spin-πλέγμα η οποία και καταγράφεται. Η μέτρηση  $T_1$  βασίζεται στο φαινόμενο του κορεσμού. Συνήθως το σύστημα των spin υπόκειται σε μια σειρά παλμών με μικρούς χρόνους καθυστέρησης μεταξύ τους, έτσι ώστε να μην υπάρχει αρκετός χρόνος για το σύστημα να επανέλθει στη κατάσταση ισορροπίας. Αυτό καθιστά το σύστημα των spin κορεσμένο που επιτρέπει τη μελέτη του  $T_1$  μέσω ενός χρόνου καθυστέρησης  $t$  και ανίχνευσης του σήματος με την εφαρμογή ενός παλμού  $90^\circ$ . Η εξίσωση της μαγνήτισης είναι ανάλογη της εξίσωσης που περιγράφεται στην διεργασία της αντίστροφης επαναφοράς και ακολουθεί το διάγραμμα του Σχήματος B.47 και ο χρόνος  $T_1$  υπολογίζεται τη στιγμή που η μαγνήτιση είναι στο 63 % της μέγιστης τιμής  $M_0$ . Η μέθοδος αυτή είναι πιο γρήγορη διότι δεν απαιτείται μεγάλος χρόνος καθυστέρησης μεταξύ των πειραμάτων. Το μοναδικό μειονέκτημα είναι ότι δεν είναι ακριβής εξαιτίας της μη πλήρους επαναφοράς του συστήματος στην κατάσταση ισορροπίας.



**Σχήμα B.47:** Γραφική αναπαράσταση της διαμήκουσ μαγνήτισης  $M_z$  με τη αλληλουχία κορεσμού επαναφοράς<sup>144</sup>

### Β6.6 Η μέθοδος της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA)<sup>146</sup>

Η τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης DMA (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) στην περίπτωση των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς τους. Κατά την δοκιμή αυτή, επιβάλλουμε στο δοκίμιο μια περιοδικά μεταβαλλόμενη (ημιτονοειδώς) τάση ή παραμόρφωση και μελετούμε την απόκριση του υλικού. Για γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά, τόσο η επιβαλλόμενη τάση (ή παραμόρφωση) όσο και η αποκρινόμενη παραμόρφωση (ή τάση) θα μεταβάλλονται ημιτονοειδώς αλλά θα υπάρχει μια διαφορά φάσης. Έτσι, αν επιβάλλουμε μία παραμόρφωση

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

η τάση - απόκριση του υλικού θα είναι

$$\sigma = [\sigma_0 \cos(\delta)] \sin(\omega t) + [\sigma_0 \sin(\delta)] \cos(\omega t)$$

όπου  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα και  $\delta$  η διαφορά φάσης. Η τάση επίσης μπορεί να γραφτεί και ορίζοντας δυο νέα μεγέθη:

$$\sigma = \gamma_0 E' \sin \omega t + \gamma_0 E'' \cos \omega t$$

$$\text{με } E' = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos \delta \text{ και } E'' = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin \delta$$

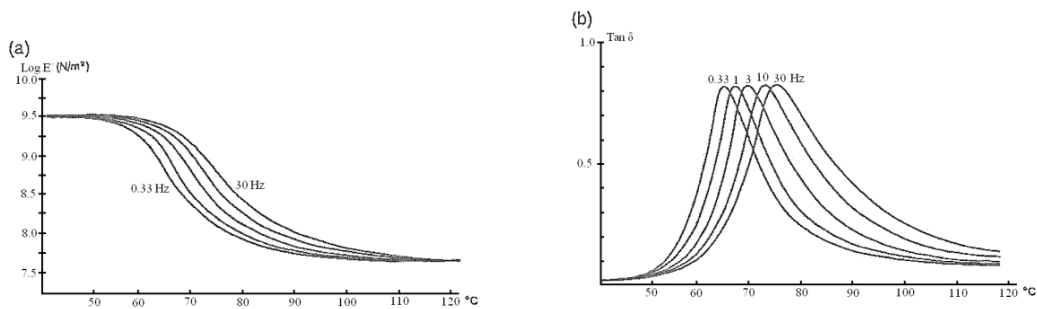
Σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό από το οποίο περιμένουμε τόσο ελαστική όσο και ιξώδη συμπεριφορά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το μέτρο  $E'$  αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού ενώ το  $E''$  αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του. Στη περίπτωση των πολυμερών, το  $E''$  είναι, σχεδόν πάντα πολύ μικρό σε σχέση με το  $E'$ . Τα ελαστικά μέτρα  $E$  που παίρνουμε από τα πειράματα ερπυσμού και χαλάρωσης τάσης είναι προσεγγιστικά ίσα με το  $E'$ . Έτσι, ενώ το  $E'$  θα μπορούσαμε να πούμε ότι μπορούμε να το προσδιορίσουμε και με άλλες μηχανικές δοκιμές, το  $E''$  και τη γωνία  $\delta$  τα προσδιορίζουμε αποκλειστικά με τις δυναμικές μηχανικές δοκιμές. Οι δυο αυτές ιδιότητες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στη δομή του πολυμερούς οπότε οι δυναμικές μηχανικές δοκιμές προσφέρονται ιδιαίτερα για τη μελέτη της μοριακής δομής και της μορφολογίας του πολυμερούς.

Το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας  $E^*$  :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \exp(i\delta) = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cdot [\cos(\delta) + i \sin(\delta)] = E' + iE''$$

Το  $E'$  είναι το πραγματικό μέρος του  $E^*$ , βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης (storage modulus). Καθορίζει την ενέργεια που αποθηκεύεται ελαστικά στο δοκίμιο λόγω της παραμόρφωσης. Το  $E''$  είναι το φανταστικό μέρος του  $E^*$ , βρίσκεται σε διαφορά φάσης  $90^\circ$  με την παραμόρφωση και ονομάζεται μέτρο απωλειών

(loss modulus). Καθορίζει την απώλεια της μηχανικής ενέργειας σε θερμική. Ορίζεται ακόμη και η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$  ως εξής:  $\tan\delta = E''/E'$ . Η εφαπτομένη αυτή είναι γνωστή ως εφαπτομένη απωλειών (loss tangent) ή σταθερά απόσβεσης (damping constant). Καθορίζει την ικανότητα του υλικού να απορροφά ενέργεια ή αλλιώς να μειώνει τις ανεπιθύμητες δονήσεις. Τα μεγέθη  $E'$ ,  $E''$  και  $\tan\delta$  προσδιορίζονται με τη μέθοδο της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis, DMA). Κάθε συσκευή DMA ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται καλύπτει μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων από  $10^{-5}$  μέχρι  $10^8$  Hz. Με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης μπορούν να προσδιοριστούν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και οι δευτερεύουσες μεταπτώσεις των πολυμερών. Τα πολυμερή κάτω από το σημείο τήξης εμφανίζουν δύο δυνατές καταστάσεις. Στη χαμηλότερη θερμοκρασία (υαλώδης κατάσταση) οι μακρομοριακές αλυσίδες παραμένουν ακίνητες. Μετά από μια θερμοκρασία τα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται (ιξωδοελαστική συμπεριφορά). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές περνάει από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση. Ως δευτερεύουσες μεταπτώσεις αναφέρονται οι κινήσεις πλευρικών ομάδων ή μικρών τμημάτων των κύριων αλυσίδων. Στο Σχήμα B.48 δίνεται ένα παράδειγμα, στο οποίο φαίνεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης  $E'$  και της εφαπτομένης απωλειών  $\tan\delta$  μιας εποξειδικής ρητίνης συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συχνότητες διέγερσης. Εκεί που το  $E'$  εμφανίζει καμπή η καμπύλη του  $\tan\delta$  έχει μέγιστο.<sup>146</sup>



**Σχήμα B.48:** Μεταβολή (α) του μέτρου αποθήκευσης και (β) της εφαπτομένης απωλειών συναρτήσει της θερμοκρασίας μιας εποξειδικής ρητίνης για διάφορες συχνότητες

Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική των πολυμερών που εμφανίζουν φαινόμενα χαλάρωσης. Στο Σχήμα B.46(α) βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται η συχνότητα, το σημείο καμψής του  $E'$  μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Ομοίως συμπεριφέρεται και το  $\tan\delta$ , όπου το  $T_g$  αυξάνει κατά  $6-7^\circ\text{C}$  για μια αύξηση της συχνότητας κατά 10 φορές.

Τα μέγιστα στην καμπύλη απόσβεσης κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον. Θα μπορούσε εν μέρει να εξηγηθεί σε μοριακή βάση ως εξής: η απόσβεση είναι χαμηλή κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, επειδή τα διάφορα τμήματα της αλυσίδας είναι “παγωμένα”. Έτσι, κάτω από τη  $T_g$  οι παραμορφώσεις είναι πρωταρχικά ελαστικές και οι μακροαλυσίδες δύσκολα μπορούν να μετακινηθούν παράλληλα ή μία προς τις άλλες γειτονικές (όπως ολισθαίνουν κατά τη ιξώδη ροή). Πάνω από την  $T_g$  διάφορα τμήματα της μακρο-αλυσίδας είναι ελεύθερα να κινηθούν, ενώ τα υπόλοιπα δεν είναι τόσο ελεύθερα αλλά, μάλλον, “παγωμένα”. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι υπάρχει μια δυναμική κατάσταση, όπου τα διάφορα τμήματα εναλλακτικά γίνονται ελεύθερα και παγωμένα. Τα παγωμένα τμήματα αποθηκεύουν μηχανική ενέργεια κατά την παραμόρφωση τους αλλά, όταν καθίστανται ελεύθερα να κινηθούν, την αποβάλλουν ως ιξώδη θερμική ενέργεια.<sup>146</sup>

### **Β6.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)**

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy) λαμβάνονται πληροφορίες για τη μορφολογία και τοπογραφία της επιφάνειας των στερεών. Πρόκειται για τεχνική μικροσκοπίας με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα σε σύγκριση με την οπτική μικροσκοπία γιατί χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η μεγέθυνση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στο *Σχήμα Β.49*. Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κατά την εξέταση του δείγματος γίνεται κυλινδρική σάρωση της επιφάνειας του από μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται από το δείγμα δίνουν τις πληροφορίες για τη μορφολογία του. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή, επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται από την επιφάνεια οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Έτσι λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας και αποθηκεύεται στον υπολογιστή όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Η όλη διάταξη του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περικλείεται από έναν θάλαμο κενού. Αρχι-



κά, παράγεται δέσμη ηλεκτρονίων με έναν εκτοξευτή ηλεκτρονίων και η δέσμη αυτή, στη συνέχεια επιταχύνεται μέσω μιας ανόδου κι έπειτα συγκεντρώνεται.



Σχήμα Β.49. Σχηματικό διάγραμμα του SEM

Αξίζει να αναφερθεί ότι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έχει διακριτική ικανότητα της τάξης των 10 nm, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των πιο εξελιγμένων οπτικών μικροσκοπίων.



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Γ1. ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων καθώς επίσης και ο βαθμός καθαρότητας τους και η εταιρία προέλευσής τους, παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα Γ.1.

Πίνακας Γ1: Αντιδραστήρια και διαλύτες.

<b>ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>	<b>Καθαρότητα</b>	<b>Εταιρεία</b>	<b>Κωδικός</b>
Οξικό νάτριο, CH <sub>3</sub> COONa	99+ %	Sigma Aldrich	24,124-5
Χλωριούχο νάτριο, NaCl	99.5+ %	Merck	1.06404.1000
Νιτρικός Άργυρος, AgNO <sub>3</sub>	99+ %	Sigma Aldrich	20.913-9
3-άμινο-1 προπανοσουλφονικό οξύ, H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	97 %	Sigma Aldrich	A76109
2-[(2-υδροξύ-1,1 δι(υδροξυμεθύλ) αιθυλ)άμινο]αιθανοσουλφονικό οξύ, C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> S	99 %	Sigma Aldrich	T1375
2-αμινο-3-υδροξυ-προπανικό οξύ, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	98≥ %	Sigma Aldrich	S4250
5-αμινοβαλεριανικό οξύ, NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	97 %	Sigma Aldrich	123188
Γραφίτης	99,8≥ %	Fluca	50870
Υπερχλωρικό κάλιο, KClO <sub>3</sub>	99+ %	Aesair	A17075
Νιτρικό Μαγνήσιο, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	Fluca	63084
Νιτρικός ψευδάργυρος, Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-	Sigma Aldrich	96482
Νιτρικό Αργίλιο, Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	-	Fluca	63274
Ανθρακικό Νάτριο, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Sigma Aldrich	S7795

Υπερχλωρικό Αργίλιο, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98 %	Sigma Aldrich	208485
Υπερχλωρικό Μαγνήσιο, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	-	Sigma Aldrich	22.228-3
Νιτρικό Νάτριο, $\text{NaNO}_3$	99 $\geq$ %	Sigma Aldrich	S5506
Nafion, 1100EW	20 κ.β. %	Sigma Aldrich	663492
Nafion, 1000EW	10 κ.β. %	DuPont	D1020
Αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικό οξύ, EDTA $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	99 $\geq$ %	Sigma Aldrich	EDS
Βρωμιούχο Κάλιο, $\text{KBr}$	99+ %	Sigma-Aldrich	22.186-4
Καυστικό Νάτριο, $\text{NaOH}$	99+ %	Merck	1.06498. 1000
<b><u>ΔΙΑΛΥΤΕΣ-ΥΓΡΑ</u></b>			
Απεσταγμένο νερό, $\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
Οξικό οξύ, $\text{CH}_3\text{COOH}$	99.7 %	Sigma-Aldrich	242853
Υδροχλωρικό οξύ, $\text{HCl}$ ,	37 %	Merck	1.00317. 2501
Νιτρικό οξύ, $\text{HNO}_3$ ,	65 %	Riedel de Haen	30709
Θειϊκό οξύ, $\text{H}_2\text{SO}_4$	95-97 %	Merck	1.00731
N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	99+ %	Merck	8.22275. 2500
Ισοπροπανόλη, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	99.8 %	Merck	1.09634. 2511
Υπεροξειδίο του Υδρογόνου, $\text{H}_2\text{O}_2$	30 %	Riedel de Haen	31642

## Γ2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΩΝ ΝΑΝΟ-ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΩΝ

### Γ2.1 Είδη φυλλόμορφων αργίλων

Στη παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι αργίλων από την οικογένεια των σμεκτιτών με διαφορετικές φυσικές και δομικές παραμέτρους (χημικός τύπος, μέγεθος φυλλιδίων (σωματιδίων) και κατιοανταλλακτική ικανότητα). Δύο μοντομοριλλονίτες, με μέγεθος φυλλιδίων 200 nm και κατιονταλλακτική ικανότητα ίση με 80 και 120 meq/100g αντίστοιχα. Οι άργιλοι αυτοί ελήφθησαν από την Clay Minerals Society από τις πηγές SWy-2 της Crook Country Wyoming (USA) και από την Kunimine Industries Co (Japan), αντίστοιχα. Ο τρίτος είναι ένας λαπονίτης (συνθετικός τριοκταεδρικός εκτορίτης) από την Laporte Industries Ltd με τη χαμηλότερη κατιοανταλλακτική ικανότητα (48 meq/100g αργίλου) και με το χαμηλότερο μέγεθος φυλλιδίων (20 nm). Στον παρακάτω Πίνακα Γ.2 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των παραπάνω αργίλων. Οι κωδικοί που θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια είναι: **Lap**, **SWy** και **Kun** για τους τρεις τύπους αργίλων.

Πίνακας Γ.2: Βασικά χαρακτηριστικά των φυλλόμορφων αργίλων.

Όνομα Αργίλου	Τύπος Αργίλου	Κατιοναταλλακτική ικανότητα Αργίλου (meq/g)	Μέγεθος Φυλλιδίων (nm)	Χημικός Τύπος
Laponite	2:1	48.1	20	$\text{Na}_{0.56} [\text{Mg}_{5.4} \text{Li}_{0.4}] \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$
SWy-2	2:1	76.4	200	$\text{Na}_{0.62} [\text{Al}_{3.01} \text{Fe(III)}_{0.41} \text{Mg}_{0.54} \text{Mn}_{0.01} \text{Ti}_{0.02}] (\text{Si}_{7.98} \text{Al}_{0.02}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$
Kunipia	2:1	119	200	$\text{Na}_{0.87} [\text{Al}_{3.12} \text{Fe(III)}_{0.20} \text{Mg}_{0.61} \text{Ti}_{0.01}] (\text{Si}_{7.90} \text{Al}_{0.10}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$

### Γ2.2 Καθαρισμός αργίλων

Οι άργιλοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι φυσικά ορυκτά (εκτός από τον λαπονίτη) και διατίθενται ακατέργαστοι. Για το λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω καθαρισμός που είναι γνωστός στη επιστήμη των αργίλων,<sup>147</sup> ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

**α. Διασπορά**

10 g αργίλου διασπείρονται σε 250 ml απεσταγμένου - απιονισμένου νερού. Το αιώρημα αναδεύεται για μια ημέρα. Εάν το μίγμα σχηματίσει ένα gel, διπλασιάζουμε τον όγκο του νερού μέχρι το gel να διαλυθεί. Αντίστοιχα αυξάνουμε τις ποσότητες όλων των παρακάτω αντιδραστηρίων.

**β. Διαχωρισμός των μεγαλύτερων από 2 μm κλασμάτων**

Το αιώρημα τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο του ενός λίτρου (1 L) και αφήνεται σε ηρεμία για 5-6 ώρες. Όλο το υπερκείμενο υγρό, εκτός από τα τελευταία 5 ml, απομακρύνεται με απόχυση. Το αιώρημα τώρα περιέχει σωματίδια με ενεργή διάμετρο μικρότερη των 2 μm.

**γ . Απομάκρυνση ανθρακικών**

Το αιώρημα του αργίλου φυγοκεντρείται και το ίζημα κατεργάζεται με 150 ml ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  1 M) και οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 M), ρυθμισμένου σε  $\text{pH} \sim 5$ . Το μίγμα θερμαίνεται σε υδρόλουτρό στους 70-80 °C, ενώ αναδεύεται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Το δείγμα, στη συνέχεια, ψύχεται, φυγοκεντρείται επανέδιασπείρεται σε 100 ml νερού και επαναφυγοκεντρείται.

Εάν κατά την αρχική φυγοκέντριση το ίζημα του αργίλου δεν διαχωρίζεται καλά, πραγματοποιείται πριν την προσθήκη του ρυθμιστικού μια φορά κορεσμός των κατιοανταλλακτικών θέσεων του αργίλου.

**δ. Κορεσμός των κατιοανταλλακτικών θέσεων του αργίλου με αντισταθμιστικά κατιόντα ( $\text{Na}^+$ )**

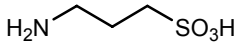
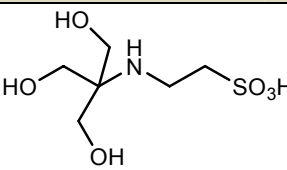
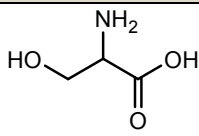
Το ίζημα διασπείρεται σε 100 ml χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$  1 N) και αναδεύεται για 30 λεπτά. Το αιώρημα φυγοκεντρείται και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται 2-3 φορές, για να επιτευχθεί κορεσμός. Το ίζημα στη συνέχεια διασπείρεται σε 100 ml νερού και τοποθετείται σε ημί-περατές μεμβράνες (σακουλάκια), τα οποία επιτρέπουν την έξοδο των ιόντων χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) και την είσοδο μορίων νερού. Τα σακουλάκια αυτά εμβαπτίζονται σε μεγάλα ποτήρια ζέσεως, τα οποία περιέχουν απεσταγμένο- απιονισμένο νερό. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (2 φορές την ημέρα) ανανεώνουμε το νερό, ώστε να απομακρυνθούν όλα τα χλωρό-ιόντα που φεύγουν από τον άργιλο. Η ανίχνευση των ιόντων χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) γίνεται προσθέτοντας 2-3 σταγόνες νιτρικού αργύρου ( $\text{AgNO}_3$  0.1N) σε περίπου 5 ml του υπερκείμενου νερού. Η ύπαρξη θολώματος υποδηλώνει την ύπαρξη ιόντων χλωρίου,  $\text{Cl}^-$  (λευκό ίζημα  $\text{AgCl}$ ).

Τέλος το αιώρημα του αργίλου εναποτίθεται σε γυάλινες πλάκες, αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια συλλέγεται και λειοτριβείται το στερεό υπόλειμμα σε γουδί από αχάτη.

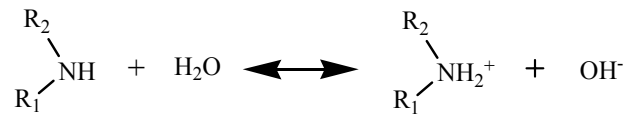
### Γ2.3 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένων αργίλων<sup>148</sup>

Για την οργανική τροποποίηση της επιφάνειας των αργίλων και την παρασκευή οργανικά τροποποιημένων αργίλων χρησιμοποιήθηκαν τα τρία αμινο-παράγωγα που φαίνονται στον Πίνακα Γ.3. Πρόκειται για παράγωγα πρωτοταγών (SULF και SER) και δευτεροταγών αμινών (TES).

**Πίνακας Γ.3:** Οργανικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των φυλλόμορφων αργίλων.

SULF	TES	SER
		
3-άμινο-1 προπανοσουλφονικό οξύ	2-[(2-υδροξύ-1,1 δι(υδροξυμεθύλ) αιθυλ)άμινο]αιθανοσουλφονικό οξύ	2-άμινο-3-υδροξυπροπανικό οξύ (ή Σερίνη)

Αρχικά διασπάρθηκαν 100 mg από το αργιλοπυριτικό ορυκτό (SWy και Lap) σε 10 ml απεσταγμένο νερό, σχηματίζοντας υδατικό αιώρημα (1 % κ.β.) και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για μια ολόκληρη ημέρα ώστε να επιτευχθεί καλή ομογενοποίηση. Ταυτόχρονα, παρασκευάστηκε το διάλυμα της οργανικής ουσίας, όπου, σε 50 ml νερό προστίθενται συγκεκριμένη ποσότητα της κάθε τασιενεργής ένωσης που αντιστοιχεί σε τρεις φορές την κατιονταλλακτική ικανότητα του εκάστοτε αργίλου και αναδεύεται για περίπου τρεις ώρες. Επίσης, στα διαλύματα των οργανικών ενώσεων προστέθηκαν 2-3 σταγόνες αραιού υδροχλωρικού οξέος για τη πρωτόνωση των αμινομάδων των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση<sup>148</sup>.

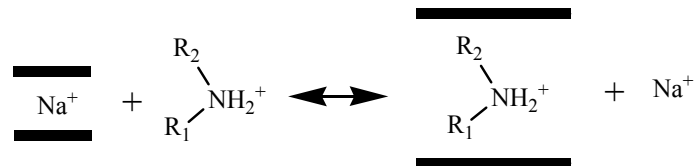


Όπου, (i) για SULF  $\text{R}_1$ :  $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$  και  $\text{R}_2$ :  $-\text{H}$ ,

(ii) για TES  $\text{R}_1$ :  $-(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$  και  $\text{R}_2$ :  $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$

και (iii) για SER  $\text{R}_1$ :  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$  και  $\text{R}_2$ :  $-\text{H}$

Στη συνέχεια, το διάλυμα της οργανικής ένωσης προστίθεται στο αιώρημα του αργίλου και το μίγμα που προκύπτει αναδεύεται για 24 ώρες ώστε να επιτευχθεί η αντίδραση της αντικατάστασης των κατιόντων  $\text{Na}^+$  από τα αμινοπαράγωγα όπως φαίνεται και παρακάτω.



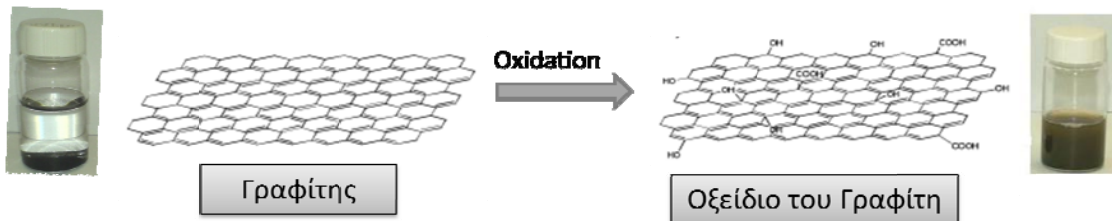
Όπου, η μπάρα συμβολίζει τα φύλλα του αργίλου (πάχους 9.6 Å)

Ακολούθησε ανάδευση για περίπου 3 ώρες, φυγοκέντρηση (3500 rpm) και έκπλυση του ιζήματος με νερό. Το ίζημα εναποτίθεται σε γυάλινη πλάκα όπου αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί **Y/X**, όπου  $X = \text{SER, SULF, ή TES}$  και  $Y = \text{Lap ή SWy}$

## Γ2.4 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου

Η σύνθεση του οξειδίου του γραφίτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την χημική μέθοδο του Stadenmauier.<sup>149,150</sup> Σε μια σφαιρική φιάλη των 1000 ml αναδεύτηκαν 10 g γραφίτη, 200 ml πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$  65 %) και 400 ml θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97 %) για τη δημιουργία ομογενούς μείγματος. Στη συνέχεια, προστέθηκε σιγά-σιγά το ισχυρά οξειδωτικό μέσο, 200 g υπερχλωρικού καλίου ( $\text{KClO}_4$ ), ενώ όλο το σύστημα βρίσκεται υπό ανάδευση σε πάγο-λουτρό για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 0 °C. Στο τέλος της διαδικασίας, το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 ώρες και παρατηρείται μια αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος από μαύρο σε σκούρο μπλε. Στην συνέχεια ακολουθεί φυγοκέντρηση και επαναδιασπορά σε νερό μέχρι η τιμή του pH να φτάσει στο ~6-7 ενώ το χρώμα του μείγματος καταλήγει σε καφέ-λαδί. Τέλος, απλώνεται το ίζημα σε γυαλί και συλλέγεται το οξειδίου του γραφίτη (**GO**) (Σχήμα Γ.1).





**Σχήμα Γ.1:** Σχηματική απεικόνιση της χημικής οξείδωσης του γραφίτη.

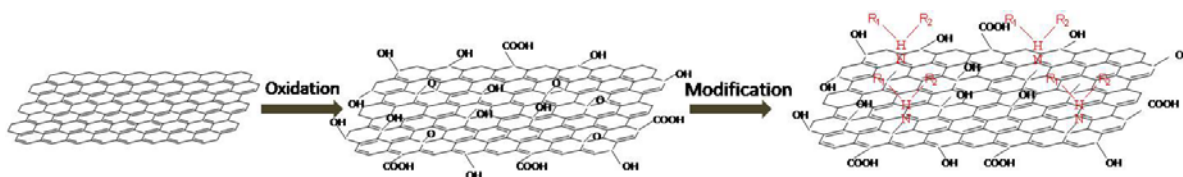
### Γ2.5 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου

Για την τροποποίηση της επιφάνειας του οξειδίου του γραφίτη και τη δημιουργία παραγών του οξειδίου του γραφίτη χρησιμοποιήθηκαν τα τέσσερα αμινο-παράγωγα που φαίνονται στον Πίνακα Γ.4. Πρόκειται για παράγωγα πρωτοταγών (SULF, SER και VAL) και δευτεροταγών αμινών (TES). Για τη χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφίτη ακολουθήθηκε πορεία ανάλογη με αυτή που υιοθετήθηκε στην περίπτωση των οργανόφιλων αργίλων. Αρχικά διασπάρθηκαν 500 mg οξειδίου του γραφίτη σε 50 ml απεσταγμένο νερό, σχηματίζοντας υδατικό αιώρημα (1 % κ.β.), και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για μια ολόκληρη ημέρα ώστε να επιτευχθεί καλή ομογενοποίηση. Στο ομογενές αιώρημα, προστέθηκε υδατικό διάλυμα του αντίστοιχου αμινοπαραγώγου, ίσο με 3 φορές τη μάζα του οξειδίου του γραφενίου (Μάζα [αμινοπαραγώγου] / Μάζα [Οξειδίου του γραφίτη]=3). Ακολούθησε ανάδευση για περίπου 3 ώρες, φυγοκέντρηση (3500 rpm) και έκπλυση του ιζήματος με νερό. Το ίζημα εναποτίθεται σε γυάλινη πλάκα όπου αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί **GO/X**, όπου X= SER, SULF, VAL και TES.

**Πίνακας Γ.4:** Αμινοπαράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του οξειδίου του γραφίτη.

SULF	TES	SER	VAL
3-άμινο-1 προπα- νοσουλφονικό οξύ	2-[(2-υδροξύ-1,1- δι(υδροξυμεθύλ) αι- θυλ)άμινο]αιθανοσουλφονι κό οξύ	2-άμινο-3- υδροξυ- προπανικό οξύ (ή Σερίνη)	5-αμινοβαλε- ριανικό οξύ

Παρακάτω φαίνονται σχηματικά τα πειραματικά στάδια που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη και τη χημική του τροποποίηση. (Σχήμα Γ.2)



Όπου (i) για SULF  $R_1: -(CH_2)_3SO_3H$  και  $R_2: -H$ , (ii) για TES  $R_1: -(CH_2)_2SO_3H$  και  $R_2: -C(CH_2OH)_3$

(iii) για SER  $R_1: -C \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}$  και  $R_2: -H$ , (iv) για Val  $R_1: -(CH_2)_4COOH$  και  $R_2: -H$

**Σχήμα Γ.2:** Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του οξειδίου του γραφίτη.

## Γ2.6 Σύνθεση διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής

Η σύνθεση διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDH) με διάφορα ανόργανα ανιόντα (ανθρακικά, νιτρικά, υπερχλωρικά) στον ενδοστρωματικό τους χώρο, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης σε υδατικά διαλύματα  $Mg^{2+}$  ή  $Zn^{2+}$  και  $Al^{3+}$ , παρουσία υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου και του κατάλληλου ανιόντος. Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι πορείες για το καθένα ξεχωριστά. Για τα δείγματα που παρασκευά-

στηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί  $X\text{-LDH}\otimes Y$ , όπου  $X=\text{Mg}$  ή  $\text{Zn}$  και  $Y= \text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  ή  $\text{ClO}_4$ .

**α. Σύνθεση  $\text{Mg-LDH}\otimes\text{CO}_3$  (2/1 και 3/1)**

Υδατικό διάλυμα  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.05 mol) και  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.025 mol) σε 45ml νερό, προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου ( $\text{NaOH}$  (0.175 mol)) και ανθρακικού νατρίου  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.045mol) στους  $60^\circ\text{C}$ . Το μείγμα αναδεύτηκε στους  $60^\circ\text{C}$  για 24 ώρες, και το λευκό προϊόν που καταβυθίστηκε διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό. Μετά από ξήρανση στους  $120^\circ\text{C}$  για 24 ώρες προέκυψε το υλικό  $\text{Mg-LDH}\otimes\text{CO}_3$  με αναλογία mol  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2/1$ . Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τη σύνθεση του LDH με αναλογία μετάλλων  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=3/1$  με τη διαφορά ότι αυξήθηκε η ποσότητα του αντιδραστηρίου  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 0.075 mol.

**β. Σύνθεση  $\text{Mg-LDH}\otimes\text{NO}_3$  (2/1 και 3/1)**

Η σύνθεση των LDH με νιτρικά ανιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ), πραγματοποιήθηκε σε ροή αερίου αζώτου και το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απαλλαγμένο από ανθρακικά ανιόντα. Ο καθαρισμός του νερού από ανθρακικά ανιόντα έγινε με βρασμό στους  $100^\circ\text{C}$  υπό αναρροή για 3 ώρες και με ταυτόχρονη ροή αερίου αζώτου. Σε υδατικό διάλυμα των 100 ml που περιείχε  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.05 mol) και  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.025 mol) με αναλογία mol  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2/1$  ή  $3/1$  προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  (2.5 M) και νιτρικού νατρίου  $\text{NaNO}_3$  (0.045 mol, ώστε να βρίσκονται σε περίσσεια τα νιτρικά ανιόντα) μέχρι η τιμή του pH να ρυθμιστεί στο 10. Το μείγμα αναδεύτηκε στους  $100^\circ\text{C}$  υπό αναρροή και ροή αζώτου για 5 ώρες, διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό. Μετά από ξήρανση στους  $80^\circ\text{C}$  για 24 ώρες προέκυψε το υλικό  $\text{Mg-LDH}\otimes\text{NO}_3$ . Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τη σύνθεση του LDH με αναλογία μετάλλων  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=3/1$  με τη διαφορά ότι αυξήθηκε η ποσότητα του αντιδραστηρίου  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  σε 0.075 mol.

**γ. Σύνθεση  $\text{Mg-LDH}\otimes\text{ClO}_4$  (2/1 και 3/1)**

Σε υδατικό διάλυμα των 100 ml που περιείχε  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.05 mol) και  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.025 mol) με αναλογία mol  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2/1$  ή  $3/1$  προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα

NaOH (2,5 M) μέχρι η τιμή του pH να ρυθμιστεί στο 10. Το μείγμα αναδεύτηκε για 5 ώρες, διαχωρίστηκε με φυγοκέντριση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό. Μετά από ξήρανση στους 80°C για 24 ώρες προέκυψε το υλικό Mg-LDH⊗ClO<sub>4</sub>. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για τη σύνθεση του LDH με αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}=3/1$  με τη διαφορά ότι αυξήθηκε η ποσότητα του αντιδραστηρίου Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> σε 0.075 mol.

#### **δ. Σύνθεση Zn-LDH⊗CO<sub>3</sub> (2/1)**

Υδατικό διάλυμα Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.05 mol) και Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.025 mol) σε 45 ml νερό, προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH (0.175 mol)) και ανθρακικού νατρίου Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.045 mol) στους 60°C. Το μείγμα αναδεύτηκε στους 60°C για 24 ώρες, και το λευκό προϊόν που καταβυθίστηκε διαχωρίστηκε με φυγοκέντριση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό. Μετά από ξήρανση στους 120°C για 24 ώρες προέκυψε το υλικό Mg-LDH⊗CO<sub>3</sub> με αναλογία mol  $Zn^{2+}/Al^{3+}=2/1$ .

#### **ε. Σύνθεση Zn-LDH⊗NO<sub>3</sub> (2/1)**

Η σύνθεση των LDH με νιτρικά ανιόντα (NO<sub>3</sub>), πραγματοποιήθηκε σε ροή αερίου αζώτου και το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απαλλαγμένο από ανθρακικά ανιόντα. Ο καθαρισμός του νερού έγινε με βρασμό στους 100°C υπό αναρροή για 3 ώρες και με ταυτόχρονη ροή αερίου αζώτου. Σε υδατικό διάλυμα των 100 ml που περιείχε Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.05 mol) και Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.025 mol) με αναλογία mol  $Zn^{2+}/Al^{3+}=2/1$  προστέθηκε στάγδην υδατικό διάλυμα NaOH (2.5 M) και νιτρικού νατρίου NaNO<sub>3</sub> (0.045 mol, ώστε να βρίσκονται σε περίσσεια τα νιτρικά ανιόντα) μέχρι η τιμή του pH να ρυθμιστεί στο 10. Το μείγμα αναδεύτηκε στους 100°C υπό αναρροή και ροή αζώτου για 5 ώρες, διαχωρίστηκε με φυγοκέντριση και εκπλύθηκε αρκετές φορές με νερό. Μετά από ξήρανση στους 80°C για 24 ώρες προέκυψε το υλικό Zn-LDH⊗NO<sub>3</sub>.

## Γ3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

### Γ3.1 Σύνθεση μεμβρανών

Η σύνθεση των νανοσύνθετων μεμβρανών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των διαλυμάτων αλλά για το κάθε ενισχυτικό ακολουθήθηκε διαφορετική μέθοδος παρασκευής.

#### *α. Νανοσύνθετες μεμβράνες με φυλλόμορφους αργίλους (οργανικά τροποποιημένους ή μη)*

Αρχικά, στη περίπτωση των αργιλοπυριτικών ορυκτών χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες.

Πρώτα από όλα μελετήθηκε το νερό ως διαλύτης εξαιτίας της καλής διασποράς του αργίλου σε αυτό. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια: 1g από το διάλυμα τοποθετείται του Nafion σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια, προσθέτουμε το ομογενές αιώρημα του ενισχυτικού που έχει διασπαρθεί στον νερό για μία ημέρα. Πραγματοποιείται ανάδευση για 2 ώρες στους 60°C και τοποθετείται στους υπέρηχους για ακόμα μία ώρα για την εξασφάλιση της πλήρους ανάμιξης του ενισχυτικού με το πολυμερές. Τέλος, αποχύνεται το διάλυμα σε τρυβλίο (petridish) και αφήνεται για 12 ώρες στους 80°C. Με τη μέθοδο αυτή δεν επιτεύχθηκε η παρασκευή ομογενούς νανοσύνθετης μεμβράνης όπως φαίνεται και στο *Σχήμα Γ.3* μια και η πολυμερική μεμβράνη διαιρείται σε πολλά κομμάτια .



*Σχήμα Γ.3: Μη επιτυχής μεμβράνη με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη.*

Η δεύτερη μέθοδος είναι παρόμοια με την αρχική μολονότι δεν διασπείρουμε το ενισχυτικό σε ξεχωριστό διαλύτη αλλά προστίθεται σε στερεά σκόνη στο διάλυμα του πολυμερούς που περιέχεται σε ένα μίγμα διαλυτών όπως ισοπροπανόλη, νερό και αιθανόλη. Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων τουλάχιστον για μια ημέρα και αναδεύεται για άλλες τρεις ώρες έως ότου επιτευχθεί ομογενής διασπορά του ενισχυτικού στο πολυμερές. Ακολουθεί απόχυση του διαλύματος σε τρυβλίο (petridish) όπου αφήνεται στους 80°C για 12 ώρες. Δυστυχώς, και σε αυτή τη περίπτωση δεν λήφθηκε επιτυχής μεμβράνη μιας και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για τη σωστή εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι απαραίτητη η χρήση πίεσης για τη δημιουργία ομογενούς μεμβράνης.<sup>151,152</sup>

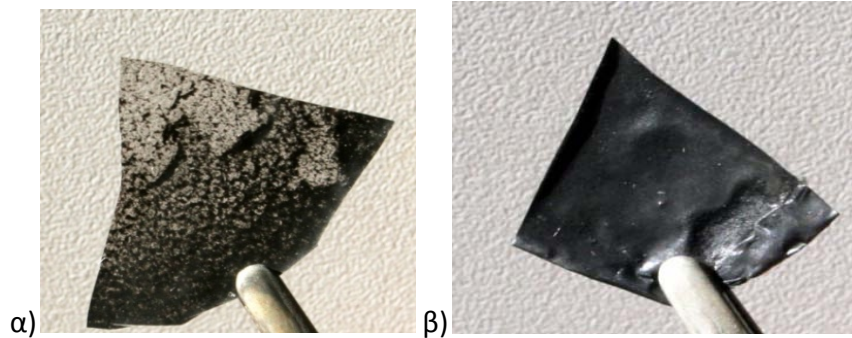
Τέλος, εφαρμόστηκε και η μέθοδος διαλυμάτων χρησιμοποιώντας πιο οργανόφιλους διαλύτες από το νερό όπως το διμεθυλοφορμαμίδιο και την ισοπροπανόλη. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν ομογενοποιημένες μεμβράνες όπως αναφέρονται και στη βιβλιογραφία<sup>152</sup>. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια: 1g από το διάλυμα του Nafion τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και θερμαίνεται στους 60-80 °C μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των διαλυτών (νερό, αιθανόλη και ισοπροπανόλη) που περιέχονται στο διάλυμα. Στη συνέχεια, επαναδιασπείρουμε σε 20 ml (1 % κ.β.) από τον επιθυμητό διαλύτη (DMF, IPA) και αναδεύουμε μέχρι τη δημιουργία ομογενούς διαλύματος. Στη συνέχεια, προσθέτουμε το ομογενές αιώρημα του ενισχυτικού που έχει διασπαρθεί στον ίδιο διαλύτη για μια ημέρα. Πραγματοποιείται ανάδευση για 2 ώρες στους 60°C ή 80°C και το αιώρημα τοποθετείται στους υπέρηχους για ακόμα 1 ώρα για την εξασφάλιση της πλήρους ανάμιξης του ενισχυτικού με το πολυμερές. Τέλος, αποχύνεται το διάλυμα σε τρυβλίο (petridish) και αφήνεται στους 80°C για 12 ώρες από όπου παραλαμβάνεται η μεμβράνη με πάχος ~0.1 μm. Στο Σχήμα Γ.4 φαίνονται οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο διαλυμάτων με τον διαλύτη DMF για διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης (1,3,6,9 % κ.β.). Η μεμβράνη συλλέγεται βυθίζοντας την σε μικρή ποσότητα νερού για μερικά λεπτά ώσπου να επέλθει η πλήρης διάγκωση της. Για τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί Nafion\_Y/X, όπου X= SER, SULF, ή TES, Y= Lap ή SWy.



**Σχήμα Γ.4:** Επιτυχής παρασκευή μεμβράνης με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF. Από αριστερά προς τα δεξιά: αρχική μεμβράνη Nafion, νανοσύνθετες μεμβράνες με 3 % κ.β. και 9 % κ.β. άργιλο (SWy).

#### **β. Νανοσύνθετες μεμβράνες με οξείδιο του γραφίτη (οργανικά τροποποιημένο ή μη)**

Στη περίπτωση του οξειδίου του γραφίτη μελετήθηκε αρχικά η παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με τον διαλύτη DMF όπως αναφέρεται και παραπάνω. Οι μεμβράνες που δημιουργήθηκαν όμως δεν εμφανίζουν καλή διασπορά του ενισχυτικού όπως φαίνεται και στη φωτογραφία του Σχήματος Γ.5α. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος παρασκευής χωρίς την χρήση κάποιου διαλύτη παρά μόνο η απευθείας προσθήκη του ενισχυτικού στο διάλυμα του πολυμερούς δημιουργήθηκαν ομογενείς μεμβράνες (Σχήματος Γ.5β). Κατά την παρασκευή αυτή, προστίθεται σε σκόνη στο διάλυμα του πολυμερούς το νανοενισχυτικό (οξείδιο του γραφίτη ή οργανικά τροποποιημένο παραγωγό του). Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων τουλάχιστον για μια ημέρα και αναδεύεται για 3 ώρες έως ότου επιτευχθεί ομογενής διασπορά του ενισχυτικού στο πολυμερές. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού αποχύνεται το διάλυμα σε τρυβλίο (petridish) και αφήνεται στους 80°C για 12 ώρες. Η μεμβράνη συλλέγεται βυθίζοντας την σε μικρή ποσότητα νερού για μερικά λεπτά ώσπου να επέλθει η πλήρης διόγκωση της. Στο Σχήμα Γ.5 συγκρίνονται οι νανοσύνθετες μεμβράνες με οξείδιο του γραφενίου με τις δύο μεθόδους. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με οξείδιο του γραφενίου και οργανικά τροποποιημένα του σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (6 % και 9 % κ.β.). Για τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί Nafion\_**GO/X** όπου X=SER, SULF, VAL ή TES.



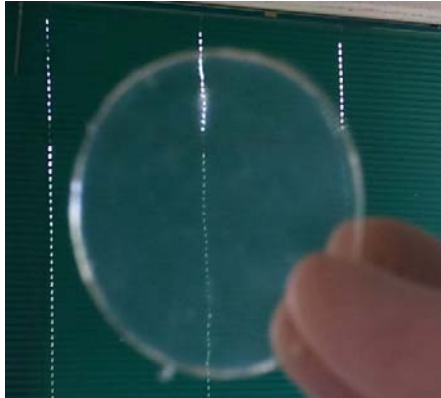
**Σχήμα Γ.5:** Νανοσύνθετες μεμβράνες με το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους παρασκευής. (α: με DMF και β: απευθείας προσθήκη στο διάλυμα του Nafion)

#### **γ. Νανοσύνθετες μεμβράνες με LDH**

Στη περίπτωση των ανιοντικών αργίλων (LDH) η μέθοδος παρασκευής των νανοσύνθετων μεμβρανών η οποία οδήγησε στην δημιουργία ομογενών μεμβρανών είναι παρόμοια με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον άργιλο και βασίζεται στη χρήση του διαλύτη DMF. Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1g από το διάλυμα του Nafion τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και θερμαίνεται στους 60-80 °C μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα των διαλυτών (νερό, αιθανόλη και ισοπροπανόλη) που περιέχονται στο διάλυμα. Στη συνέχεια, επαναδιασπείρουμε σε 20 ml (1 % κ.β.) DMF την μεμβράνη Nafion και αναδεύουμε μέχρι τη δημιουργία ομογενούς διαλύματος. Στη συνέχεια, προσθέτουμε το ομογενές αιώρημα του ενισχυτικού που έχει διασπαρθεί στον ίδιο διαλύτη για μια ημέρα (3 % κ.β.). Πραγματοποιείται ανάδευση για 2 ώρες στους 80°C και το αιώρημα τοποθετείται στους υπέρηχους για ακόμα 1 ώρα για την εξασφάλιση της πλήρους ανάμιξης του ενισχυτικού με το πολυμερές. Τέλος, αποχύνεται το διάλυμα σε τρυβλίο (petridish) και αφήνεται στους 80°C για 12 ώρες από όπου παραλαμβάνεται η μεμβράνη με πάχος ~0.1 μm. Στο Σχήμα Γ.6 φαίνεται μια νανοσύνθετη διαφανή μεμβράνη με το ενισχυτικό LDH. Η μεμβράνη συλλέγεται βυθίζοντας την σε μικρή ποσότητα νερού για μερικά λεπτά ώσπου να επέλθει η πλήρης διόγκωσή της. Για τις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν θα χρησιμοποιούνται στη συνέχεια οι κωδικοί Nafion\_ X-LDH⊗Y, όπου X=Mg ή Zn και Y=CO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> ή ClO<sub>3</sub>.





Σχήμα Γ.6: Νανοσύνθετη μεμβράνη με τον ανιοντικό άργιλο χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF.

### Γ3.2 Καθαρισμός μεμβρανών

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός της μεμβράνης ακολουθώντας ένα σύνολο βημάτων<sup>148,153</sup>. Αρχικά η μεμβράνη τοποθετήθηκε ανάμεσα από δύο μικρές πλάκες από τεφλόν στους 150 °C για 15 λεπτά για την “απελευθέρωση” των τάσεων των αλυσίδων του Nafion. Στη συνέχεια η μεμβράνη τοποθετείται κατά σειρά:

- α) για 1 ώρα σε διάλυμα νιτρικού οξέος  $\text{HNO}_3$  (1 M) στους 100 °C για την οξείδωση οργανικών ακαθαρσιών,
- β) σε διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 % v/v) στους 100 °C για 1 ώρα για την απομάκρυνση όλων των οργανικών ακαθαρσιών,
- γ) σε απεσταγμένο-απιονισμένο νερό  $\text{H}_2\text{O}$  για 40 λεπτά στους 100 °C,
- δ) σε διάλυμα θειικού οξέος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5 M) για 1 ώρα στους 100 °C για την απομάκρυνση μεταλλικών ακαθαρσιών, και ξανά
- ε) σε αποσταγμένο-απιονισμένο νερό  $\text{H}_2\text{O}$  για 40 λεπτά στους 100 °C. Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται για δύο ακόμα φορές για τη απομάκρυνση της περίσσειας οξέων από τα προηγούμενα στάδια.

Σύμφωνα με τον McMillat<sup>154</sup> μια περαιτέρω επεξεργασία καθαρισμού που απαιτείται για την μεμβράνη είναι η απομάκρυνση παραμαγνητικών μετάλλων όπως ο χαλκός που θα δημιουργήσει προβλήματα κατά την μέτρηση των μεμβρανών στο NMR. Έτσι, σύμφωνα με αυ-

τή τη μέθοδο η μεμβράνη βυθίζεται σε διάλυμα EDTA (0.001 M) για 1 ημέρα. Στη συνέχεια βυθίζεται σε διάλυμα 2 M HCl στους 80°C για 2 ώρες και επαναλαμβάνεται η βύθιση της μεμβράνης στο διάλυμα EDTA. Τέλος, η μεμβράνη ξεπλένεται πολλές φορές με αποσταγμένο – απιονισμένο νερό και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία μικρής ποσότητας νερού.

## Γ4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ & ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων Χ σκόνης, φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου, φασματοσκοπία μικρο-Raman, θερμικές μετρήσεις (DTA/TGA), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) και δυναμική μηχανικής ανάλυσης.

### Γ4.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ

Η μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο D8 Advance Brüker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία  $\text{CuK}_\alpha$  (40 kV, 40 mA) και σύστημα μονοχρωματισμού περιθλώμενης δέσμης. Τα διαγράμματα των ακτίνων-Χ μετρήθηκαν στην περιοχή  $2\theta$  από  $2^\circ$  έως  $60^\circ$ , με βήμα περιστροφής  $0,02^\circ$  και χρόνο μέτρησης 2 sec ανά βήμα. Όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν με το παραπάνω περιθλασίμετρο ήταν σε μορφή σκόνης ή μεμβράνης.

### Γ4.2 Φάσματα Raman

Για τα φάσματα Raman των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman (μ-Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. Το συγκεκριμένο φασματόμετρο είναι εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1  $\mu\text{m}$ . Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

### Γ4.3 Διαγράμματα Θερμικής Ανάλυσης

Για τις θερμικές μετρήσεις DTA/TG χρησιμοποιήθηκε η συσκευή DTA/TG Perkin-Elmer Pyris-Diamond του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν ~5mg από το δείγμα, που τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρι πλατίνας στο ένα σκέλος του θερμοζυγού ενώ στο άλλο σκέλος χρησιμοποιήθηκε ως

δείγμα αναφοράς καθαρή σκόνη  $\alpha$ -αλούμινας. Η ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας ήταν  $5^\circ \text{C}/\text{min}$  και οι μετρήσεις έγιναν στον αέρα.

#### **Γ4.4 Φασματοσκοπία Μέσου Υπερύθρου (FTIR).**

Τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καταγράφηκαν στην περιοχή  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  με Fourier-transform (FT) φασματόμετρο Perkin-Elmer GX του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα είναι ο μέσος όρος 64 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  με διακριτική ικανότητα  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Τα δείγματά ήταν είτε σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr είτε με τη μορφή μεμβρανών, οι οποίες μετρήθηκαν ως είχαν. Τα δισκία παρασκευάστηκαν ως εξής: Αναμίχθηκε σκόνη δείγματος (περίπου 5 %) και σκόνη KBr (95 %) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει να είναι παρά πολύ καλή ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόνων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπιέστηκε μόνο-αξονικά με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1-1,5 mm. Αντίθετα, οι μεμβράνες χρειάστηκαν να επαναδιασπαρθούν στον διαλύτη σε μικρότερες συγκεντρώσεις για τη δημιουργία πιο λεπτών μεμβρανών μετά την ξήρανση τους.

#### **Γ4.5 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).**

Οι εικόνες ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOLJSM - 5600 V του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου της Calabria στην Ιταλία. Τα προς μελέτη δείγματα επικαλύφθηκαν με λεπτό υμένιο από αγωγίμο μέταλλο (Au), ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα φόρτισης στις εικόνες.

#### **Γ4.6 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός**

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), καταγράφηκαν με το φασματοφωτόμετρο της Bruker AVANCE 300 NMR που δουλεύει σε συχνότητες 300 MHz μέχρι 1 Hz του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Calabria στην Ιταλία. Τα φάσματα καταγρά-

φτηκαν μέσω της μετατροπής του παλμού 90°-FID (Free Induction Decay) ή αποκατάσταση κορεσμού. Ενώ οι συντελεστές διάχυσης του νερού παρουσιάζονται με τη χρήση του Diff30 NMR probe εφαρμόζοντας την μέθοδο spin-echo (PFGSE)<sup>155</sup> με χρόνο TE (Echo Time) 1 ms, ενώ ο χρόνος επανάληψης TR (Repetition Time), ο οποίος υποδηλώνει τη χρονική διάρκεια από το πέρας του παλμού 90° μέχρι το πέρας του επόμενου παλμού 90° κυμαίνεται περίπου Δ ~10 ms με το πλάτος της βαθμίδας του μαγνήτη να κυμαίνεται από 10 έως 700 G/cm. Τα σφάλματα στις παραπάνω μετρήσεις κυμαίνονται στο 3 % στις μετρήσεις της διάχυσης. Τέλος, ο διαμήκης χρόνος χαλάρωσης (T<sub>1</sub>) των μορίων του νερού μετρήθηκε με το ίδιο φασματοφωτόμετρο μέσω του μηχανισμού της αντιστροφής-επαναφοράς (π-τ-π/2). Η διάχυση και οι χρόνοι T<sub>1</sub> μετρήθηκαν καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 20 στους 140°C, με βήμα 10°C, αφήνοντας το δείγμα σε ηρεμία για περίπου 20 λεπτά. Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωλήνες από πυρέξ διαμέτρου 5 mm και κλείστηκαν ερμητικά. Για να ελαχιστοποιήσουμε την εξάτμιση του διαλύτη από την μεμβράνη καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, προσθέσαμε ένα μικρό κομμάτι τεφλόν σαν καπάκι λίγο παραπάνω από την μεμβράνη.

#### **Γ4.7 Υπολογισμός μέγιστης ποσότητας προσροφημένου νερού (water uptake) στις μεμβράνες**

Πριν από κάθε μέτρηση NMR, υπολογίστηκε για κάθε μεμβράνη η μέγιστη κατακράτηση ποσότητας νερού. Αρχικά οι μεμβράνες ξηράθηκαν σε φούρνο στους 40 °C για μία μέρα, μετρήθηκε το “ξηρό” βάρος ( $m_{dry}$ ) και μετά αποθηκεύεται η μεμβράνη σε “σακουλάκια” τα οποία κλείνουν αεροστεγώς παρουσία ποσότητας νερού σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια απομακρύνθηκε γρήγορα όλη η ποσότητα νερού που βρίσκεται στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης με τη βοήθεια ενός διηθητικού χαρτιού και μετρήθηκε το βάρος της μεμβράνης που βρίσκεται στην ένυδρη μορφή της ( $m_{wet}$ ). Η ποσότητα που μπορεί και συγκρατεί η μεμβράνη υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο

$$\text{water uptake \%} = [(m_{wet} - m_{dry}) / m_{dry}] \times 100$$

#### **Γ4.8 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση**

Για τη μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TTDMA (Triton Technology, UK). Τα υπό εξέταση δείγματα μετρήθηκαν στη περιοχή 25 °C έως 200 °C με ρυθμό 5° C/min. Η μέτρηση περιλαμβάνει το εύρος των σημάτων και επίσης τη διαφορά φάσης μεταξύ τους. Μια περιοδική ημιτονοειδής μετατόπιση εφαρμόζε-

ται στο δείγμα και μετράται η δύναμη που προκύπτει.<sup>156</sup> Στο όργανο DMA, η δύναμη και η μετατόπιση αναλύονται σε εντός και εκτός –φάσης συνιστώσες, καθορίζοντας κατά συνέπεια τους αντίστοιχους συντελεστές. Το ποσοστό της παραμόρφωσης που είναι σε φάση αντιπροσωπεύει την ενέργεια που αποθηκεύεται ελαστικά και ανακτάται (πραγματικός συντελεστής), ενώ το ποσοστό της παραμόρφωσης σε φάση 90° οφείλεται στην ιξώδη ροή (φανταστικός συντελεστής). Ο παράγοντας απόσβεσης,  $\tan\delta$ , ορίζεται ως ο λόγος της απώλειας προς το μέτρο αποθήκευσης και κατά συνέπεια ο λόγος της ενέργειας που χάνεται προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Κατά αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να ληφθεί ο συντελεστής αποθήκευσης  $E'$ , ο συντελεστής dissipative modulus  $E''$  και τέλος η εφαπτομένη απώλειας (loss tangent) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν με την εφαρμογή συχνότητας 1 Hz και μιας μικρής ημιτονοειδούς μηχανικής επιμήκυνσης, σε εφελκυσμό.

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

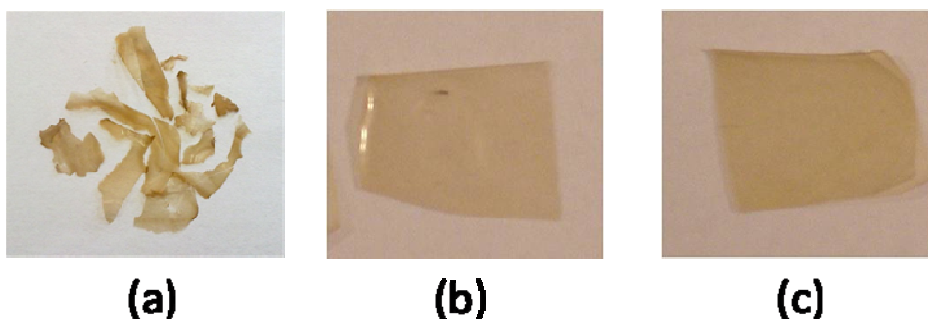
Στη παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με το πολυμερές Nafion, χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές κατηγορίες δισδιάστατων νανο-ενισχυτικών: α) τους φυλλόμορφους αργίλους β) το οξείδιο του γραφίτη και γ) τα διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια μετάλλων. Κύριος στόχος ήταν η δημιουργία καινοτόμων μεμβρανών με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων και συγκράτηση μορίων νερού ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι όπως η χρήση διαφορετικών διαλυτών για τη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών, η ενσωμάτωση διαφόρων ειδών νανοενισχυτικών, από κάθε κατηγορία, με διαφορετικά δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, αλλά και το βέλτιστο ποσοστό ενίσχυσης για κάθε ένα από αυτά. Επιπλέον, για να αυξηθεί ο αριθμός των όξινων (υδροφίλων) θέσεων στην επιφάνεια των αργίλων και του οξειδίου του γραφενίου και να βελτιωθεί η χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφανείας των νανοενισχυτικών, με την εισαγωγή ενεργών ομάδων, και ακολούθησε ενσωμάτωση στις πολυμερικές μεμβράνες. Τα αρχικά νανοενισχυτικά, όσο και οι τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες, χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών (XRD, FTIR, Raman, DTA/TGA, SEM, DMA κ.ά.) ενώ η αγωγιμότητα των πρωτονίων των τελικών μεμβρανών, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των κελιών καυσίμου, παρακολουθήθηκε με φασματοσκοπία NMR.

### **Δ1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ**

Η πρώτη κατηγορία των φυλλόμορφων ενισχυτικών που μελετήθηκαν είναι οι άργιλοι. Επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά είδη αργίλων, από τη κατηγορία των σμεκτιτών: ένας συνθετικός (Laponite) και δύο φυσικοί άργιλοι (Kunipia και SWy), με διαφορετικές δομικές και φυσικοχημικές παραμέτρους (όπως η κατιοανταλλακτική ικανότητα και το μέγεθος σωματιδίων (φυλλιδίων), που φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα Γ.2 (πειραματικό μέρος)). Κατά το στάδιο παρασκευής των νανοσύνθετων μεμβρανών, που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο

των διαλυμάτων, μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι για τη δημιουργία μεμβρανών με βελτιωμένες ιδιότητες. Μια παράμετρος που ερευνήθηκε είναι η χρήση διαφορετικών διαλυτών, οι οποίοι παίζουν σπουδαίο ρόλο για τη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η παρασκευή των μεμβρανών με διαφορετικούς τύπους αργίλων, αλλά και με διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης, για την ανάπτυξη νανοσύνθετου ηλεκτρολύτη με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων και συγκράτηση μορίων νερού ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (90-130 °C).

Το διάλυμα του Nafion, το οποίο προμηθεύτηκε από την DuPont (ή την Aldrich), περιέχει 20 % κ.β. Nafion διαλυμένο σε μίγμα διαλυτών κυρίως νερού, αιθανόλης και ισοπροπανόλης. Η επιλογή του διαλύτη αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion. Πρώτη μας επιλογή αποτέλεσε το νερό, το οποίο λόγω του πολύ ισχυρού πολικού χαρακτήρα που παρουσιάζει, μπορεί να διασπείρει πολύ καλά τον άργιλο. Δυστυχώς όμως δεν μπορούν να παρασκευαστούν ομογενείς μεμβράνες, επειδή κατά την απομάκρυνση όλων των διαλυτών (H<sub>2</sub>O, EtOH, IPA), η μεμβράνη διασπάται εύκολα σε μικρά κομμάτια (Σχήμα Δ.1). Στη βιβλιογραφία<sup>157,158</sup>, έχουν αναφερθεί παρασκευές μεμβρανών με νερό, ως διαλύτη, χρησιμοποιώντας όμως μόνο υδροθερμικές συνθήκες (πίεσης 180psi).



**Σχήμα Δ.1:** Αντιπροσωπευτικές εικόνες μεμβρανών (Nafion\_SWy 3 % κ.β.), που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. (α) νερό (β) IPA και (γ) DMF

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η χρήση ενός διαλύτη πιο οργανόφιλου από το νερό, που στην περίπτωση μας ήταν η ισοπροπανόλη. Γενικά το πολυμερές εμφανίζει δύο τιμές παραμέτρους διαλυτότητας εξαιτίας της συνύπαρξης των υδρόφιλων περιοχών ( $\delta=34.2$ ) και του κύριου μέρους του πολυμερούς που είναι υδρόφοβο ( $\delta=20.6$ ). Στον Πίνακα Δ.1 παρατίθενται οι παράμετροι διαλυτότητας Hildebrand του πολυμερούς Nafion, καθώς και οι σταθερές διηλεκτρικής σταθεράς και τα σημεία βρασμού διαφόρων διαλυτών από τη βιβλιογραφία.



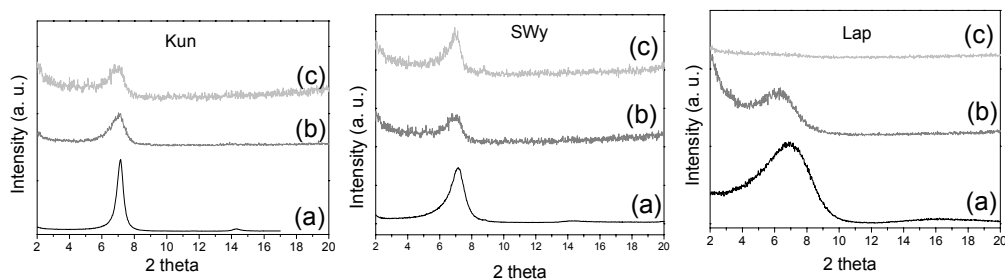
Παρατηρείται ότι η ισοπροπανόλη φέρει τη καλύτερη διαλυτότητα με το υδρόφοβο μέρος του πολυμερούς Nafion, ενώ η μεθανόλη με το υδρόφιλο μέρος του. Όμως, η μεμβράνη Nafion αποτελείται κυρίως από το υδρόφοβο μέρος και για αυτό το λόγο επιλέχθηκε τελικώς η ισοπροπανόλη που πλησιάζει αρκετά τη παράμετρο διαλυτότητας του υδρόφοβου τμήματος του Nafion.

**Πίνακας Δ.1:** Συνοπτικός πίνακας των παραμέτρων διαλυτότητας<sup>159,160</sup>, της διηλεκτρικής σταθεράς και της θερμοκρασίας βρασμού διάφορων διαλυτών και του πολυμερούς Nafion

	$\delta$ ( $J^{1/2} cm^{-3/2}$ )	$\epsilon$	Σημείο βρασμού (°C)
<b>Nafion</b>	20.6 (CF <sub>2</sub> ), 34.2 (H <sub>2</sub> O)		(Tg≈120-140)
<b>Νερό</b>	47.9	78.4	100
<b>Μεθανόλη</b>	29.7	32.7	65
<b>Αιθανόλη</b>	26.0	24.5	78
<b>Ισοπροπανόλη</b>	23.5	19.9	83
<b>DMF</b>	12.1	36.7	153

Τέλος, μια αρκετά σημαντική παράμετρος, εκτός της ομοιογένειας των νανοσύνθετων μεμβρανών είναι η θερμοκρασία χύτευσης ή στερεοποίησης της μεμβράνης, η οποία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό, τις τελικές μηχανικές ιδιότητες αυτών. Σύμφωνα με την ομάδα του Gianneli<sup>158</sup>, όταν η θερμοκρασία της επεξεργασίας του διαλύματος του Nafion είναι η θερμοκρασία δωματίου, τότε οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού είναι φτωχές. Στην τελευταία στήλη του Πίνακα Δ.1, παρατίθενται οι θερμοκρασίες βρασμού (Σημείο Ζέσεως) του νερού και μερικών αλιφατικών αλκοολών, που έχουν σχετικά χαμηλό σημείο βρασμού. Το σημείο βρασμού είναι αρκετά σημαντικό μιας και αποτελεί τη μέγιστη θερμοκρασία επεξεργασίας και στερεοποίησης της μεμβράνης. Για να παραχθούν, λοιπόν, μεμβράνες ελαστικές, αδιάλυτες σε διάφορους διαλύτες, αλλά και με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, πρέπει να επιλέξουμε ένα διαλύτη με υψηλότερο σημείο βρασμού, από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς. Επιπλέον ο διαλύτης θα πρέπει να είναι λιγότερο πολικός από το νερό, αλλά και να είναι αναμίξιμος με αυτό. Διαλύτες, οι οποίοι, να πληρούν όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), N-μεθυλοφορμαμίδιο (NMF), διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO).

Στη παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν δύο διαφορετικοί διαλύτες για παρασκευή νανο-σύνθετων μεμβρανών, μια αλκοόλη, η ισοπροπανόλη (ή αλλιώς *Isopropanol*, IPA) και το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (ή αλλιώς *N,N Dimethylformamide*, DMF). Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά των αργιλοπυριτικών νανοενισχυτικών, με τον εκάστοτε διαλύτη, πριν αυτά ενσωματωθούν στη μάζα του πολυμερούς. Στο *Σχήμα Δ.2* παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των αργίλων, μετά τη διασπορά τους, στους παραπάνω διαλύτες. Στη περίπτωση του μοντμοριλλονίτη *Kunipia*, η κύρια κορυφή ανάκλασης δεν μετατοπίζεται σημαντικά για τον κάθε διαλύτη και με χρήση του Νόμου του Bragg ( $n\lambda = 2d_{001}\sin\theta$ ), προκύπτει ότι, η απόσταση  $d_{001}$  ισούται  $\sim 12.40$  Å. Όσον αφορά τον SWγ, οι κορυφές ανάκλασης παρουσιάζουν διαφορές μετά την κατεργασία τους με τους διάφορους διαλύτες. Η κύρια κορυφή στη περίπτωση του νερού υπολογίζεται στα 12.35 Å, ενώ για τη περίπτωση των άλλων διαλυτών παρατηρείται μια μικρή αύξηση κατά  $\sim 0.3$  Å. Αντίθετα, η παρουσία του DMF στο συνθετικό άργιλο *Laponite* μετατοπίζει την κύρια ανάκλαση σε απόσταση ακόμα μεγαλύτερη κατά 1.2 Å σε σχέση με το νερό, όπως φαίνεται και στον *Πίνακα Δ.2*. Αντίθετα, κατεργασία του *Laponite* με ισοπροπανόλη οδηγεί σε πλήρη αποφυλλοποίηση του αργίλου γεγονός που προκύπτει από την απουσία της χαρακτηριστικής 001 ανάκλασης.



**Σχήμα Δ.2:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ των αργίλων: *Kunipia* (αριστερά), *SWγ* (κέντρο) και *Laponite* (δεξιά) μετά από κατεργασία με το (a) νερό, (b) DMF και (c) ισοπροπανόλη

Άλλη μια σημαντική πληροφορία μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση Debye - Scherrer,<sup>161</sup>

$$t = K\lambda/\alpha \cos \theta, (1)$$

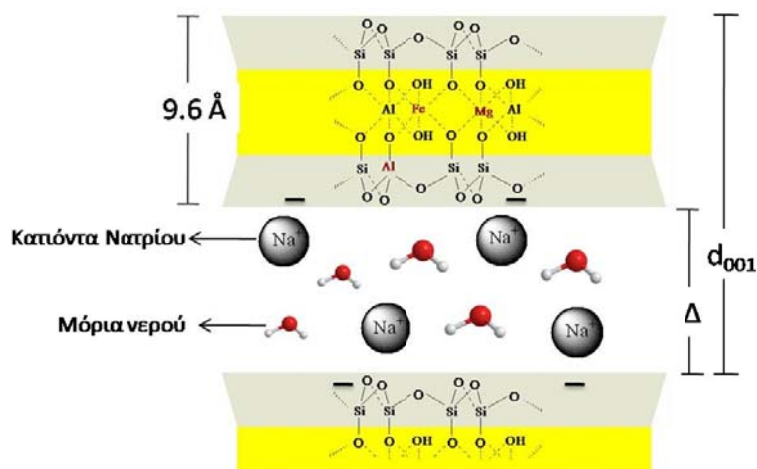
όπου «t» το πάχος του κρυσταλλίτη, «K» η σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυσταλλίτη (0.91), «λ» το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ( $K\alpha$  (Cu)=1.5418 nm), «α» το μέγιστο πλάτος στο μέσο της κύριας ανάκλασης (FWHM) και τέλος, «θ» η γωνία Bragg εκφρασμένη σε ακτίνια. Από το πάχος του κρυσταλλίτη μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των φύλλων του αργίλου που σκεδάζουν με συμφωνία (που βρίσκονται δηλαδή παράλληλα το ένα

με το άλλο). Ο αριθμός αυτός αποτελεί μέτρο της τάξης (lamination) και υπολογίζεται αν διαιρέσουμε το πάχος του κρυσταλλίτη,  $t$ , με την εκάστοτε απόσταση,  $d_{001}$ . Εδώ, πρέπει να σημειωθεί, και οι τρεις άργιλοι που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των 2:1 αργίλων, όπου το πάχος του φύλλου σε όλες τις περιπτώσεις είναι ίδιο και ίσο με  $9.6 \text{ \AA}$ .<sup>162</sup>

**Πίνακας Δ.2:** Ενδοστρωματική απόσταση, μέγεθος κρυσταλλίτη και αριθμός φύλλων των πακέτων για τους αργίλους, μετά την επεξεργασία τους με διάφορους διαλύτες

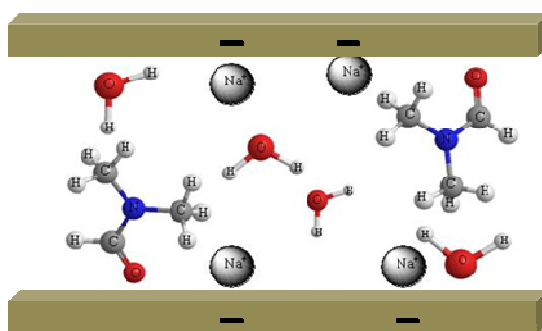
	<i>Kunipia</i>				<i>SWy</i>				<i>Laponite</i>			
	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001} (\text{\AA})$	$t(\text{\AA})$	N	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001} (\text{\AA})$	$t(\text{\AA})$	N	$2\theta(^{\circ})$	$d_{001} (\text{\AA})$	$t(\text{\AA})$	N
Νερό	7.13	12.38	171	14	7.15	12.35	70	6	7.01	12.6	25	2
DMF	7.1	12.43	76	6	6.95	12.69	72	6	6.2	14.4	35	2
ISA	7.01	12.59	102	8	6.95	12.69	75	6	-	-	-	-

Τα συμπεράσματα που συνάγονται από τον συγκεντρωτικό Πίνακα Δ.2 είναι ότι στη περίπτωση του Kunipia, που διακρίνεται από τη μεγαλύτερη κατιοανταλλακτική ικανότητα ( $119 \text{ meq/g}$ ) και μεγάλο μέγεθος φυλλιδίων ( $200 \text{ nm}$ ), δεν επηρεάζεται η απόσταση του ενδοστρωματικού χώρου για τον κάθε διαλύτη που χρησιμοποιείται, παρά μόνο ελαττώνεται ο αριθμός των πακεταρισμένων φύλλων του κάθε κρυσταλλίτη. Στη περίπτωση του SWy, τα φυλλίδια έχουν το ίδιο μέγεθος με τα αντίστοιχα του αργίλου Kunipia ( $200 \text{ nm}$ ) αλλά μικρότερη κατιοανταλλακτική ικανότητα ( $76.4 \text{ meq/g}$ ). Παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση στον ενδοστρωματικό χώρο, μετά την κατεργασία με IPA και DMF, ενώ ο αριθμός των φύλλων παραμένει σταθερός. Τέλος, για τον συνθετικό άργιλο Laponite και την ισοπροπανόλη ως διαλύτη, παρατηρείται πλήρης αποφυλλοποίηση του αργίλου, ενδεχομένως λόγω του μικρότερου μεγέθους φυλλιδίων ( $20 \text{ nm}$ ), σε σχέση με τους άλλους δύο μοντοριλλονίτες. Στην περίπτωση του DMF, παρατηρείται η μεγαλύτερη αύξηση στον ενδοστρωματικό χώρο του Laponite από  $12.6$  σε  $14.4 \text{ \AA}$  λόγω της φύσης και της μικρής κατιοανταλλακτικής ικανότητας του αργίλου αυτού. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων αργίλου (απόσταση ενδοστρωματικού χώρου) υπολογίζεται μέσω της διαφοράς της  $d_{001}$  απόστασης με το πάχος του φύλλου, όπως φαίνεται και αναλυτικά στο Σχήμα Δ.3.



**Σχήμα Δ.3:** Σχηματική απεικόνιση της δομής των φύλλων ενός νατριούχου αργίλου 2:1 και του ενδοστρωματικού χώρου μεταξύ των φύλλων του

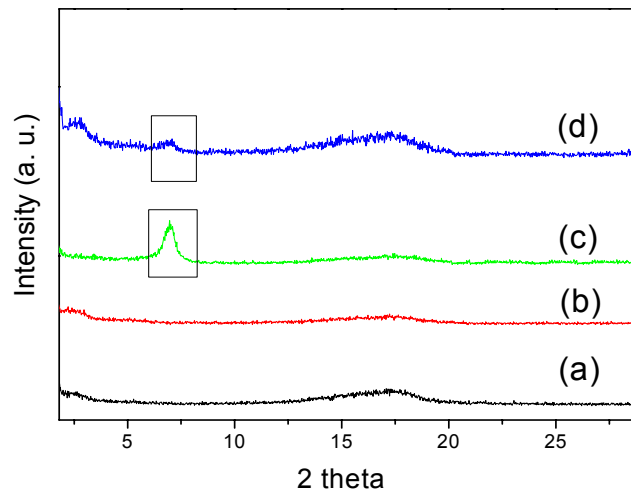
Για τη περίπτωση του Laponite και του διαλύτη DMF, η απόσταση μεταξύ των φύλλων του αργίλου υπολογίζεται ίση με  $\Delta = 14.4 - 9.6 = 4.8$  Å, επιβεβαιώνοντας την ένθεση ενός μεγάλου αριθμού μορίων DMF στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, όπως αναπαρίσταιται και στο παρακάτω Σχήμα Δ.4. Αυτό επιβεβαιώνει την ισχυρή αλληλεπίδραση του DMF με τις πυριτικές επιφάνειες του Laponite.<sup>163</sup>



**Σχήμα Δ.4:** Σχηματική απεικόνιση του ενδοστρωματικού χώρου του αργίλου Laponite μετά τη διασπορά του σε DMF

### Δ1.1 Νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικά είδη αργίλων

Αρχικά, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικούς τύπους αργίλων κάνοντας χρήση του διαλύτη DMF, με τον οποίο παρατηρήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους διαλύτες, όπως θα δείξουμε και στη συνέχεια. Στο Σχήμα Δ.5 παρατίθενται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (Lar, Kun, SWy), χρησιμοποιώντας τον διαλύτη DMF κατά την παρασκευή τους, σε ποσοστό φόρτωσης 3 % κατά βάρος.

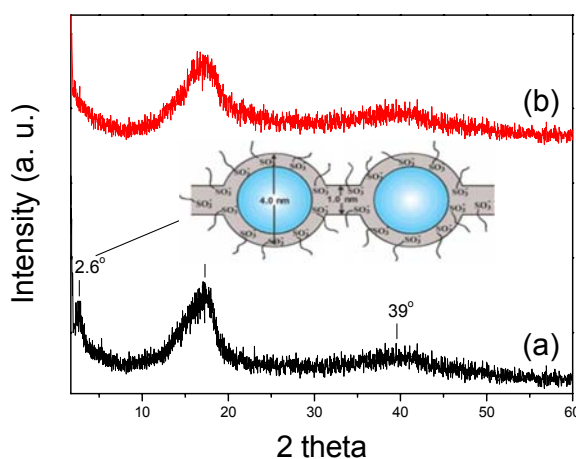


**Σχήμα Δ.5:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ της αρχικής μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο (3 % κ.β.): (b) Laronite, (c) Kunipia και (d) SWy χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF κατά την παρασκευή τους

Αρχικά, στο Σχήμα Δ.5α παρουσιάζεται το ακτινογράφημα της μεμβράνης Nafion που εμφανίζει μια ευρεία κορυφή στις χαμηλές γωνίες 2-3° μοίρες, χαρακτηριστική της μικροδομής της μεμβράνης, η οποία εξηγεί την ύπαρξη συσσωματωμάτων ή συμπλεγμάτων (clusters) με μέγεθος 3-4 nm.<sup>158,164</sup> Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος, τα μοντέλα προσομοίωσης της μικροδομής του πολυμερούς είναι κυρίως του Gierke και Steck, όπου το πολυμερές περιλαμβάνει μικρές υδρόφιλες περιοχές (συμπλέγματα), κυρίως σε σχήμα σφαιρικό σε διαστάσεις 3-4 nm. Η εμφάνιση της κορυφής αυτής δεν εξαρτάται μόνο από τη μικροδομή του πολυμερούς αλλά και από τη κατάσταση της μεμβράνης (ξηρή ή ένυδρη). Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>164</sup> ότι όταν αυξάνεται το ποσοστό του νερού στη

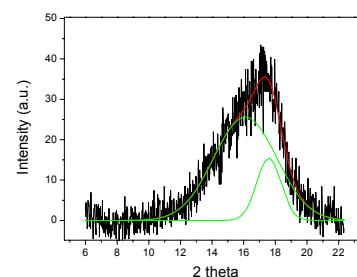
μεμβράνη, διογκώνονται οι υδρόφιλες περιοχές, μεταφέροντας την κορυφή σε μικρότερες γωνίες και ίσως σε περιοχή μη ορατή από το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ υψηλών γωνιών (WAXRD).

Στο Σχήμα Δ.6 παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων Χ της μεμβράνης Nafion, στην οποία, έχει αφαιρεθεί η ποσότητα του νερού, θερμαίνοντάς την στους 80 °C για μια ημέρα αλλά και της πλήρους ένυδρης μορφής, μετά από τοποθέτηση σε δοχείο με νερό ενώ και την προσεκτική απομάκρυνση του επιφανειακού νερού με διηθητικό χαρτί. Παρατηρείται, ότι στο ακτινογράφημα της ξηρής μεμβράνης εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στις 2.6° μοίρες, η οποία, αντιστοιχεί σύμφωνα με το νόμο του Bragg σε 39-40 Å και η οποία αντιστοιχεί στις διαστάσεις των υδρόφιλων συμπλεγμάτων “clusters”, όπως φαίνεται και στο ένθετο σχήμα.



**Σχήμα Δ.6:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ της μεμβράνης Nafion σε (a) άνυδρη και (b) ένυδρη μορφή

Επιπρόσθετα, στο διάγραμμα των ακτίνων Χ της μεμβράνης Nafion Σχήμα Δ.6α εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή στη περιοχή 12-20° μοιρών, η οποία οφείλεται στις διευθετήσεις των αλυσίδων του πολυμερούς. Η ευρεία αυτή κορυφή αναλύεται σε δύο συνιστώσες, στις 16° και 17.5° όπως φαίνεται στο Σχήμα Δ.7. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>164,165</sup>, οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην άμορφη (16°) και κρυσταλλική περιοχή (17.5°) των αλυσίδων του πολυμερούς αντίστοιχα<sup>166</sup>. Από την προσομοίωση υπάρχει η δυνατότητα να υπολογιστεί το ακριβές ποσοστό της



**Σχήμα Δ.7:** Ανάλυση της κορυφής της μεμβράνης Nafion

κρυσταλλικής περιοχής του πολυμερούς, υπολογίζοντας την περιοχή της αντίστοιχής κορυφής. Για την μεμβράνη Nafion, στην άνυδρη μορφή της, το κρυσταλλικό μέρος υπολογίζεται περίπου στο 29 %, ενώ στην ένυδρη μορφή της, ο βαθμός κρυσταλλικότητας δεν μεταβάλλεται σε μεγάλο βαθμό και φτάνει στο 24 %.<sup>166</sup>

Μετά την ενσωμάτωση των νανοενισχυτικών στη μάζα του πολυμερούς, μελετήθηκε η μικροδομή των παραγόμενων νανοσύνθετων μεμβρανών ενώ εκτιμήθηκε ο τύπος των συνθέτων που δημιουργούνται. Στο *Σχήμα Δ.5* παρατίθενται όλα τα διαγράμματα ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς τύπους αργίλων. Πιο αναλυτικά, στη περίπτωση του μοντμοριλλονίτη Kunipia εμφανίζεται εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμερούς που αναλύθηκαν διεξοδικά παραπάνω μια νέα κορυφή στις 7°, η οποία, αντιστοιχεί στην 001 ανάκλαση των αργιλοπυριτικών φύλλων του, γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία οργανωμένων πακέτων φύλλων του ορυκτού στο τελικό νανοσύνθετο υλικό. Η κορυφή, αυτή, αντιστοιχεί σύμφωνα με το νόμο του Bragg σε απόσταση  $d_{001} = 12.6 \text{ \AA}$  και απόσταση μεταξύ των φύλλων  $L = (12.6 \text{ \AA} - 9.6 \text{ \AA}) = 3.0 \text{ \AA}$  (*Πίνακας Δ.3*), όπου 9.6 Å είναι το πάχος των φύλλων του αργίλου 2:1.<sup>167</sup> Ίδια τιμή παρατηρήθηκε κατά την κατεργασία του Kunipia με τον διαλύτη DMF (*Σχήμα Δ.2*), αποδεικνύοντας τη δημιουργία ενός τυπικού σύνθετου υλικού, όπου στη μάζα του πολυμερούς, το ενισχυτικό διατηρεί τη τάξη των πακεταρισμένων φύλλων του και οι αλυσίδες του πολυμερούς περικλείουν τα πακέτα των φύλλων του αργίλου. Στη περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης χρησιμοποιώντας τον δεύτερο μοντμοριλλονίτη SWy, με χαμηλότερη κατιοανταλλακτική ικανότητα από τον Kunipia, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμερούς 16-18°, απουσιάζει όμως, η κορυφή του Nafion στις μικρές γωνίες (2-3°). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον με αποτέλεσμα την αύξηση των διαστάσεων των σφαιρικών συσσωματωμάτων είτε στην καταστροφή αυτών, εξαιτίας της καλής διασποράς των φύλλων του αργίλου. Επιπλέον στις 7°, διακρίνεται μια κορυφή μικρής έντασης, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη πακέτων φύλλων του αργίλου τα οποία διατηρούν την τάξη τους. Η μικρή ένταση της κορυφής αυτής υποδεικνύει ότι ένα μόνο μικρό ποσοστό πακέτων φύλλων διατηρεί την τάξη ενώ η πλειονότητα των φύλλων του SWy είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα στη μάζα του πολυμερούς (μερικώς αποφυλλοποιημένο νανοσύνθετο). Αντίθετα, στη περίπτωση του συνθετικού αργίλου Laponite με το μικρότερο μέγεθος φυλλιδίων και τη χαμηλότερη κατιοανταλλακτική ικανότητα, η νανοσύνθετη μεμβράνη εμφανίζει μόνο τις κορυφές του πολυμερούς και όχι αυτές του αργίλου, επιβεβαιώνοντας την δημιουργία ενός πλήρους αποφυλλοποιημένου νανοσύνθετου. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται άμεσα με την ισχυρή

αλληλεπίδραση που έχει ο διαλύτης DMF με τον Laponite όπως δείχθηκε προηγουμένως όπου η κατεργασία του Laponite με τον διαλύτη DMF, οδήγησε σε αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης των φύλλων του αργίλου.

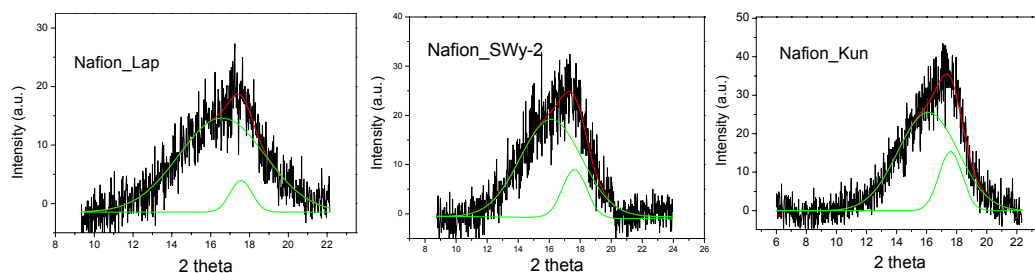
Σ' αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να εφαρμοστεί ο τύπος του Debye – Scherrer (σχέση 1) για τον υπολογισμό του μέσου αριθμού των φύλλων του αργίλου που σκεδάζουν με συμφωνία, στα δύο είδη νανοσύνθετων με τους μοντμοριλλονίτες που εμφάνισαν κορυφή στη περιοχή των 6-7<sup>ο</sup> μοιρών, η οποία αντιστοιχεί στην τάξη των φύλλων του αργίλου (Πίνακας Δ.3). Στη περίπτωση του Kunipia, το νανοσύνθετο υλικό περιέχει αρκετά πακέτα αργίλου, τα οποία περιέχουν 10-11 φύλλα το κάθε ένα, ενώ η κορυφή μεγάλης έντασης που εμφανίζεται αποδεικνύει την επιτυχή παρασκευή ενός τυπικού συνθέτου. Αντίθετα, στη περίπτωση του νανοσύνθετου με τον μοντμοριλλονίτη SWy, σύμφωνα με το τύπο του Debye – Scherrer τα πακέτα φύλλων του αργίλου αποτελούνται από περίπου 7 φύλλα το κάθε ένα, άλλα στη πραγματικότητα είναι ελάχιστα στη συνολική μάζα του πολυμερούς, αφού η κορυφή στο διάγραμμα είναι αρκετά μικρής έντασης, αποδεικνύοντας ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των φύλλων του αργίλου έχουν χάσει τη τάξη τους στη μάζα του πολυμερούς, δημιουργώντας μία, κατά το πλείστον, αποφυλλοποιημένη νανοσύνθετη μεμβράνη. Τέλος, στη περίπτωση του συνθετικού Laponite, όπου απουσιάζει πλήρως η χαρακτηριστική κορυφή του αργίλου, επιβεβαιώνεται η επιτυχής αποφυλλοποίηση του αργίλου και η παρασκευή μιας αποφυλλοποιημένης νανοσύνθετης μεμβράνης. Η επίτευξη της πλήρους αποφυλλοποίησης του αργίλου Laponite πιθανόν να οφείλεται στους εξής λόγους : Η ισχυρότερη αλληλεπίδραση των μορίων του DMF με τον άργιλο Laponite σε σύγκριση με τους δύο μοντμοριλλονίτες όπως προκύπτει από τα διαγράμματα ακτίνων X (Σχήμα Δ.2), αυξάνει την ενδοστρωματική απόσταση των φύλλων του αργίλου κατά 1-2 Å [ $d_{001} = 14.4 \text{ \AA}$  ( $L = 14.4 \text{ \AA} - 9.6 \text{ \AA} = 4.8 \text{ \AA}$ )]. Αυτή η συμπεριφορά σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των φύλλων του αργίλου έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη ένθεση των αλυσίδων του πολυμερούς στα φύλλα του αργίλου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πλήρους αποφυλλοποιημένης νανοσύνθετης μεμβράνης.



**Πίνακας Δ.3:** Ενδοστρωματική απόσταση, μέγεθος κρυσταλλίτη και αριθμός φύλλων των πακέτων για τους αργίλους, μετά την επεξεργασία με τους διαφορετικούς διαλύτες

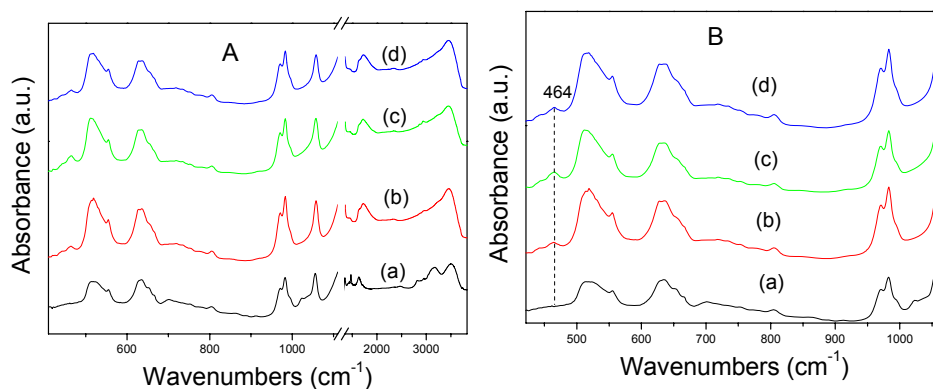
	<b>Kunipia</b>	<b>SWy</b>
<b>2θ (°)</b>	6.9	6.9
<b>d<sub>001</sub> (Å)</b>	12.6	12.6
<b>L (Å)</b>	3.0	3.0
<b>t (Å)</b>	132.6	89.5
<b>N</b>	10.5	7.1

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μελέτη της ευρείας κορυφής του πολυμερούς (12-20°) η οποία αναλύεται σε δύο κορυφές, της κρυσταλλικής και της άμορφης δομής μπορεί να μας δώσει περισσότερες πληροφορίες για τη μικροδομή της σύνθετης μεμβράνης. Στο Σχήμα Δ.8 αναλύονται όλα τα διαγράμματα των νανοσύνθετων μεμβρανών στη περιοχή 10-20° μοιρών. Με την ολοκλήρωση της κορυφής στις 17°, όπως προαναφέρθηκε, μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας της κάθε νανοσύνθετης μεμβράνης. Στη περίπτωση της μεμβράνης με τον συνθετικό άργιλο Laronite, η κρυσταλλική περιοχή μειώνεται στο 7 % από το 29 % της αρχικής μεμβράνης Nafion, λόγω της πλήρους αποφυλλοποίησης των φύλλων του αργίλου στη συνολική μάζα του πολυμερούς. Επίσης, μείωση στη κρυσταλλικότητα της σύνθετης μεμβράνης παρουσιάζει και η περίπτωση του μοντμοριλλονίτη SWy, όπου η κρυσταλλικότητα υπολογίζεται στο 11 % για τον ίδιο λόγο, αφού σε μεγάλο βαθμό και εδώ παρατηρείται η αποφυλλοποίηση των φύλλων του αργίλου. Εξαιτίας της υδροφιλικότητας των φύλλων του αργίλου, τα φύλλα του ενισχυτικού οδηγούνται πρώτα προς τις υδρόφιλες περιοχές του πολυμερούς αλλά εξαιτίας του μεγέθους τους και τη μερική ή ολική αποφυλλοποίηση επηρεάζει και τις υδρόφοβες περιοχές του πολυμερούς, μειώνοντας τη κρυσταλλικότητα της μεμβράνης. Αντίθετα, στη περίπτωση της τυπικής σύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο Kunipia, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς (30 %), πιθανώς εξαιτίας της μικρής ενεργής επιφάνειας αλληλεπίδρασης που έχουν τα φύλλα του ορυκτού, μιας και αυτά βρίσκονται υπό τη μορφή πακέτων.



**Σχήμα Δ.8:** Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με τα τρία είδη αργίλων

Η παρουσία των φύλλων του αργίλου στις τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ.9 παρατίθενται τα φάσματα υπερύθρου της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους που χρησιμοποιήθηκαν ως ενισχυτικά. Σε όλα τα φάσματα των υβριδικών υλικών διακρίνεται ένα πλήθος κορυφών, οι οποίες συμπίπτουν με τις κορυφές της αρχικής μεμβράνης. Στον Πίνακα Δ.4 αναφέρονται συγκεντρωτικά όλες οι κορυφές των νανοσύνθετων μεμβρανών καθώς και η απόδοση της κάθε κορυφής. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και με βάση τις δονήσεις αυτές, η δομή του πολυμερούς ανήκει στην ομάδα συμμετρίας  $D(14\delta/15)^{168}$ .



**Σχήμα Δ.9:** A: Φάσματα υπερύθρου (a) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (b) Laponite, (c) SWy και (d) κυπρία και B: Μεγέθυνση στη περιοχή των  $400-1100\text{ cm}^{-1}$

**Πίνακας Δ.4:** Απόδοση των κορυφών των φασμάτων υπεράυθρου των νανοσύνθετων υλικών

Συχνότητες Κορυφών		Απόδοση κορυφών*
Nafion	Nafion_Lap	
-	463	r(Si-O)
514	511	δ(CF <sub>2</sub> )
554	555	t(CF <sub>2</sub> )
631	632	ω (CF <sub>2</sub> )
717, 777	717, 777	ν <sub>s</sub> (CF <sub>2</sub> )
804	804	ν(C-S)
970	968	ν <sub>s</sub> (C-O-C)
981	927	ν <sub>as</sub> (C-O-C)
1056	1056	ν <sub>s</sub> (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1155	1156	ν <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> ), ν <sub>as</sub> (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1225	1220	ν <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
1305	1300	ν <sub>as</sub> (CF <sub>2</sub> )
1628	1630	δ([H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> )
1760	1762	δ(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )

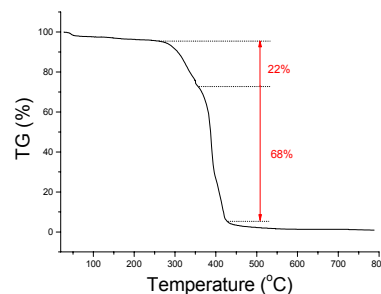
\* ν: τάσης, d : κάμψης, u : σεισεις, t: συστροφής, r: αιώρησης, as: ασύμμετρη και s: συμμετρική.

Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές στα 981 και 970 cm<sup>-1</sup> οφείλονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών (C-O-C) αντίστοιχα. Επίσης η κορυφή στα 1056 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης των ομάδων SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.<sup>168-170</sup> Οι δονήσεις κάμψης των δεσμών των μορίων του νερού εμφανίζονται στη περιοχή των 1590 - 1770 cm<sup>-1</sup>, που αντιστοιχούν στα μόρια του νερού που προσροφά η μεμβράνη Nafion.<sup>168,170</sup> Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα 1628 cm<sup>-1</sup>, αντιστοιχεί στη παρουσία του νερού στη συνολική μάζα της μεμβράνης (bulk), ενώ η κορυφή στα 1760 cm<sup>-1</sup> ισοδυναμεί στις δονήσεις των H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, τα οποία είναι δεσμευμένα με τις υδρόφιλες ομάδες του πολυμερούς (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Οι κορυφές στα 514, 554 και 631 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης, στρέψης και σεισεις των μονάδων του τετραφθοροαιθυλενίου αντίστοιχα. Επίσης, οι συμμετρικές δονήσεις τάσης αυτών των μονάδων εμφανίζονται στα 717 και 770 cm<sup>-1</sup>, ενώ οι ασύμμετρες δονήσεις στα 1225 και 1305 cm<sup>-1</sup>. Τέλος η κορυφή στα 804 cm<sup>-1</sup>, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-S, που αποτελούν τους δεσμούς των πλευρικών ομάδων του συμπολυμε-

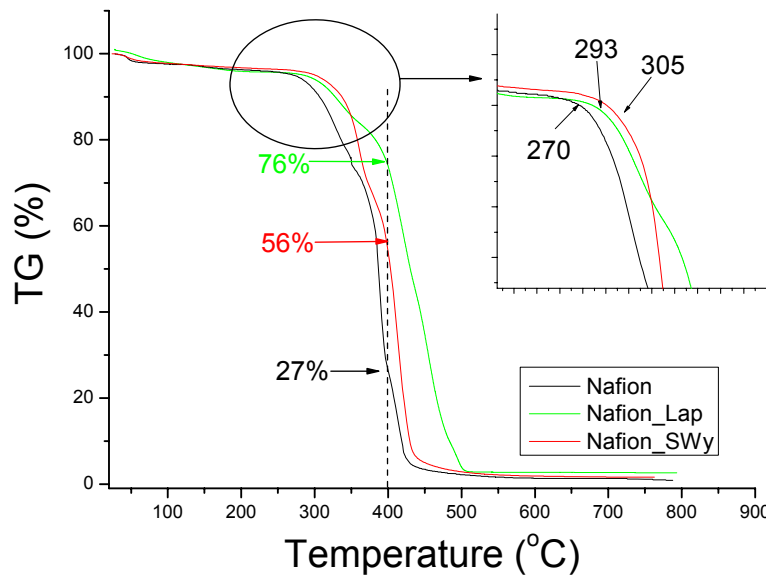
ρούς Nafion. Στα φάσματα των τελικών νανοσύνθετων μεμβρανών (Σχήμα Δ.9β) εκτός των δονήσεων που οφείλονται στο Nafion εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στα  $465\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις του Si-O των φύλλων του αργίλου (Πίνακας Δ.4,) επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη των φυλλόμορφων νανο-ενισχυτικών στη μάζα του πολυμερούς.

Επιπλέον, για τη μικροδομή των νανοσύνθετων μεμβρανών μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες και από τη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Γενικά, οι

μεμβράνες προσροφούν διαφορετικά ποσοστά νερού, για αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία η απομάκρυνση όλης της ποσότητας του νερού, για την εξαγωγή ορθότερων συμπερασμάτων. Έτσι πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TG σε μεμβράνες οι οποίες βρίσκονται σε ξηρή μορφή. Στο Σχήμα Δ.10 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG) για την αρχική μεμβράνη Nafion. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι στη περιοχή  $200\text{-}500^\circ\text{C}$  εμφανίζονται δύο κύριες καύσεις του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη καύση εμφανίζεται στους  $270^\circ\text{C}$  με απώλεια μάζας 22 % και οφείλεται στην απομάκρυνση των πλευρικών ομάδων του συμπολυμερούς, δηλαδή των αλυσίδων που καταλήγουν στις υδρόφιλες ομάδες ( $\text{SO}_3^-$ ), ενώ η δεύτερη καύση εμφανίζεται στους  $370^\circ\text{C}$  και οφείλεται στη καύση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) και η οποία προσδίνει τη θερμική σταθερότητα στην μεμβράνη. Στο Σχήμα Δ.11 παρατίθενται τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των νανοσύνθετων μεμβρανών σε σύγκριση με το αρχικό Nafion και μελετάται η συμπεριφορά του πολυμερούς με τα ενισχυτικά. Από τα διαγράμματα TG φαίνεται ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του Nafion μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών με 3 % κ.β. Laponite και SWy. Πιο αναλυτικά η περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους αργίλους Laponite και SWy, η έναρξη καύσης των πλευρικών ομάδων μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να καθυστερείται η αποικοδόμηση του πολυμερούς.



**Σχήμα Δ.10:** Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion



**Σχήμα Δ.11:** Διαγράμματα TG της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους Laponite και SWy. Ένθετο: μεγέθυνση της περιοχής έναρξης της καύσης

Στην περίπτωση της μεμβράνης Nafion\_Lap, η έναρξη της καύσης εμφανίζεται στους 293°C, ενώ στη περίπτωση του SWy στους 305°C, δηλαδή αυξάνεται η θερμική σταθερότητα του πολυμερούς κατά 23°C και 35°C αντίστοιχα. Επιπλέον, από την απώλεια μάζας όλων των νανοσύνθετων μεμβρανών, παρατηρούμε ότι στους 400°C στην αρχική μεμβράνη Nafion έχει παραμείνει μόνο το 27 % της μάζας της μεμβράνης, ενώ στη περίπτωση της μεμβράνης με τον άργιλο SWy έχει παραμείνει περίπου 56 % κ.β. Το ποσοστό αυτό είναι σχεδόν διπλάσιο σε σχέση με την αρχική μεμβράνη ενώ ανάλογα στην περίπτωση του Laponite έχει παραμείνει 76 %. Η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών σε σχέση με το καθαρό Nafion οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση των φύλλων του αργίλου με το πολυμερές, γεγονός που επιβεβαιώνει την ομοιογενή διασπορά των αργιλοπυριτικών φύλλων του αργίλου στη μάζα του πολυμερούς.<sup>170,171</sup> Η νανοσύνθετη μεμβράνη με τον Laponite παρουσίασε μεγαλύτερη βελτίωση, απ' ότι η μεμβράνη με τον άργιλο SWy, πιθανότατα λόγω της πλήρους αποφυλλοποίησης του Laponite στο πολυμερές, το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων X.

Όπως έχουμε αναφέρει και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας διατριβής, η πιο αξιόλογη ιδιότητα του πολυμερούς είναι η προσρόφηση μορίων νερού στους πόρους – κανάλια που δημιουργεί η δομή του. Είναι ευρέως γνωστή, από τη βιβλιογραφία<sup>172-174</sup>, η ισχυρή αλ-

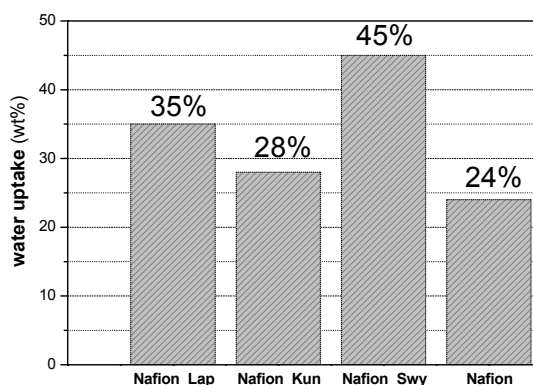
ληλεξάρτηση που έχουν μεταξύ τους η ποσότητα του νερού στην μεμβράνη με τη αγωγιμότητα των πρωτονίων. Για τον υπολογισμό της ποσότητας προσροφημένου νερού της κάθε μεμβράνης έχει αναπτυχθεί ο όρος “water uptake”, ο οποίος υπολογίζει την μέγιστη λαμβανόμενη ποσότητα νερού που προσροφάτε στην μεμβράνη. Το water uptake υπολογίζεται με τον παρακάτω τύπο<sup>175</sup>:

$$\% \text{ water uptake} = (M_w - M_d) / M_d \times 100\%$$

όπου  $M_w$  = είναι η μάζα της μεμβράνης στη πλήρη ένυδρη μορφή και

$M_d$  = είναι η μάζα της μεμβράνης στη πλήρη άνυδρη μορφή

Δηλαδή το water uptake υπολογίζει κατά πόσο αυξήθηκε η μάζα της μεμβράνης, σε σχέση με την μάζα της μεμβράνης όταν βρίσκεται στη πλήρη άνυδρη μορφή της. Στα παρακάτω ραβδογράμματα (Σχήμα Δ.12) φαίνονται τα μέγιστα ποσοστά προσροφημένου νερού (water uptake) της κάθε μεμβράνης. Παρατηρείται ότι οι νανοσύνθετες μεμβράνες παρουσιάζουν μια αύξηση στη προσρόφηση ποσότητας νερού σε σύγκριση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Το μεγαλύτερο ποσοστό εμφανίζεται στη περίπτωση του νανοσυνθέτου με τον άργιλο SWy, που σχεδόν διπλασιάζεται από την αρχική μεμβράνη και φτάνει το 45 % κ.β., οπότε αναμένεται να παρουσιάζει και βελτίωση στην διάχυση των μορίων του νερού άρα και στην αγωγιμότητα των πρωτονίων. Επίσης, και στη περίπτωση του νανοσυνθέτου με τον άργιλο Laponite εμφανίζεται μια μικρή βελτίωση, η οποία φτάνει στο 35 % κ.β., ενώ αντίθετα στη περίπτωση της μεμβράνης με τον άργιλο Kunipia παραμένει σχεδόν το ίδιο ποσοστό (28 % κ.β.), σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.).



**Σχήμα Δ.12:** Ραβδογράμματα της μέγιστης ποσότητας προσροφημένου νερού (% water uptake) στις νανοσύνθετες μεμβράνες και στην αρχική μεμβράνη Nafion

Η αύξηση, αυτή, οφείλεται στη παρουσία των υδρόφιλων δισδιάστατων αργιλοπυριτικών νανοενισχυτικών στην μεμβράνη. Αξίζει να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο παίζουν παράγοντες όπως η κατιονανταλλακτική ικανότητα του αργίλου, το μέγεθος φυλλιδίων του και η κατάσταση που βρίσκονται τα φύλλα του αργίλου στη κύρια μάζα του πολυμερούς. Για παράδειγμα, στη περίπτωση των αργίλων, όπου έχει πραγματοποιηθεί αποφυλλοποίηση των φύλλων του ορυκτού (Laronite και SWy), παρατηρείται αύξηση στη προσρόφηση του νερού στην εκάστοτε μεμβράνη αλλά και βελτίωση στη θερμική σταθερότητα της μεμβράνης, κάτι, το οποίο, δεν ισχύει στη περίπτωση του αργίλου Kunipia, όπου τα φύλλα διατηρούν την τάξη τους. Η αύξηση του προσροφημένου νερού, στην περίπτωση του αργίλου SWy είναι μεγαλύτερη απ’ αυτή του Laronite, ίσως επειδή το μέγεθος των φυλλιδίων του SWy και η κατιονανταλλακτική ικανότητα του είναι μεγαλύτερη από αυτή του Laronite, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες θέσεις ελεύθερες να προσροφήσουν περισσότερα μόρια νερού. Ο υπολογισμός της μέγιστης ποσότητας προσροφημένου νερού (water uptake) μπορεί να βρεθεί, επίσης, και από τη θερμική ανάλυση, μελετώντας όμως πλήρεις ένυδρες μεμβράνες. Στο παρακάτω *Σχήμα Δ.13* παρατίθεται το διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο Laronite στη πλήρη ένυδρη μορφή της. Στη περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο Laronite, υπολογίζεται ότι το ποσοστό που έχει απομακρυνθεί από τη μεμβράνη μέχρι τους 120 °C είναι 28.5 %, το οποίο είναι το νερό που είχε προσροφήσει η μεμβράνη. Όμως, το ποσοστό αυτό υπολογίζεται ως προς την συνολική ένυδρη μάζα του πολυμερούς, ενώ το water uptake υπολογίζεται ως προς την συνολική άνυδρη μάζα του πολυμερούς. Άρα αν θεωρήσουμε τη μάζα της μεμβράνης στη θερμοκρασία των 25°C ως τη μάζα της ένυδρης μεμβράνης (M<sub>w</sub>) και τη μάζα στους 120 °C ως τη μάζα της άνυδρης μεμβράνης, τότε το ποσοστό που υπολογίζεται από τη θερμική ανάλυση σχετίζεται με το water uptake ως εξής:

Από τη θερμική ανάλυση το ποσοστό εξάγεται από τον ακόλουθο τύπο

Εάν  $M(25^{\circ}\text{C}) = M_w$  και  $M(120^{\circ}\text{C}) = M_d$  τότε

$$\%A = (M_w - M_d) / M_w = 1 - (M_d / M_w) \Rightarrow M_w / M_d = 1 / (1 - A) \quad (1)$$

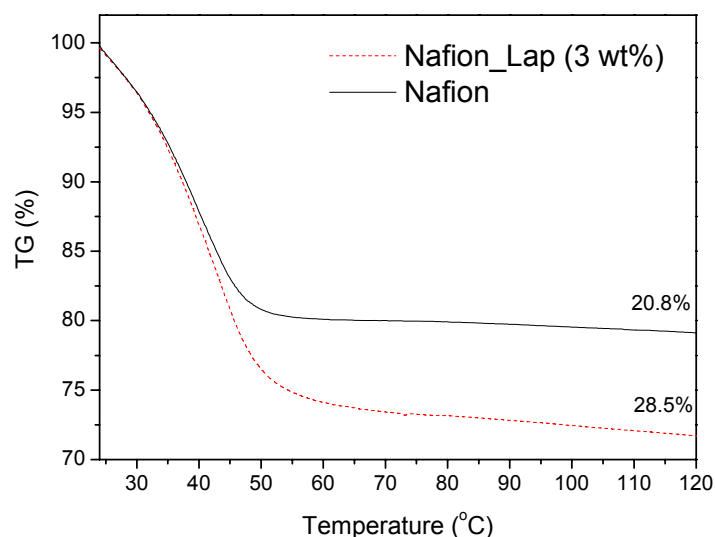
$$\% \text{ water uptake} = (M_w - M_d) / M_d \Rightarrow \text{water uptake} = (M_w / M_d) - 1 \quad (2)$$

Άρα από τις σχέσεις 1 και 2 έχουμε ότι το :

$$\% \text{ water uptake} = (1 / (1 - A)) - 1 = A / (1 - A)$$

Για τη περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον Laronite το % water uptake υπολογίζεται με τον παραπάνω τύπο : % water uptake = 28.5/81.5=34.9 %, που βρίσκεται σε

απόλυτη συμφωνία με το Σχήμα Δ.12. Για όλες τις μεμβράνες επιβεβαιώνεται το ποσοστό του water uptake που υπολογίστηκε σταθμικά σε σχέση με αυτό που υπολογίστηκε από τη θερμική ανάλυση και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία (απόκλιση  $\pm 2-3\%$ ).



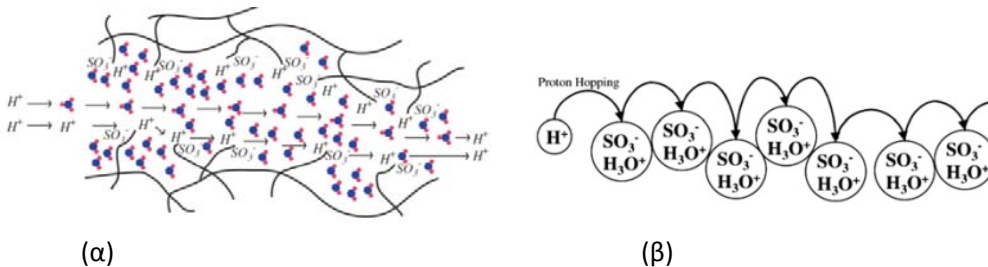
**Σχήμα Δ.13:** Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο Laponite στην πλήρη ενυδατωμένη μορφή

Η αγωγιμότητα των πρωτονίων αποτελεί την πιο θεμελιώδη ιδιότητα για τις πολυμερικές μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων για τη χρήση τους σε εφαρμογές ενέργειας. Στη βιβλιογραφία<sup>158</sup>, η πιο συχνή μέθοδος που προτείνεται για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας πρωτονίων είναι μέσω της πτώσης τάσης, μεταξύ των ηλεκτροδίων που εφάπτονται στη μεμβράνη. Όμως, μια νέα προσπάθεια υπολογισμού της κινητικότητας των πρωτονίων είναι δια μέσου της τεχνικής πυρηνικού συντονισμού (NMR), όπου ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης μπορεί να δώσει πληροφορίες για την αγωγιμότητα των πρωτονίων από τη εξίσωση του εξίσωση Nernst - Einstein.<sup>176</sup> Η τεχνική του NMR βασίζεται στις ιδιότητες μεταφοράς των μορίων του νερού που βρίσκονται στους πόρους της μεμβράνης και είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα των πρωτονίων και παρέχει περισσότερες πληροφορίες από ότι η μέθοδος της αγωγιμότητας. Προτού όμως αναφερθούμε στα αποτελέσματα της τεχνικής NMR, είναι σημαντικό να θυμηθούμε την μεταφορά των πρωτονίων δια μέσου της πολυμε-



ρικής μεμβράνης Nafion. Επίσης, πρέπει να εκθέσουμε και πόσο σημαντική και ισχυρή είναι η εξάρτηση της ύπαρξης μορίων νερού, όχι μόνο με την αγωγιμότητα των πρωτονίων, αλλά και με τον συντελεστή διάχυσης των μορίων του νερού που εξάγεται από τη τεχνική NMR.

Σε μοριακό επίπεδο, η μεταφορά πρωτονίων στις ενυδατωμένες πολυμερικές μήτρες περιγράφεται γενικά με βάσει δύο κύριων μηχανισμών: α) τον “protonhopping” (πήδημα πρωτονίων) ή “Grotthus mechanism” (μηχανισμός Grotthus)<sup>177</sup> και τον μηχανισμό διάχυσης (“diffusion mechanism”), όπου τα μόρια του νερού λειτουργούν ως οχήματα (vehicle) μεταφοράς πρωτονίων, για αυτό και λέγεται αλλιώς “vehicular mechanism” (Σχήμα Δ.14).<sup>178,179</sup> Στον μηχανισμό Grotthus, τα πρωτόνια “μεταπηδούν” από ένα ενυδατωμένο κατιόν υδρογόνου δηλαδή το υδροξόνιο σε άλλο υδροξόνιο κατά μήκος της μεμβράνης. Άρα το πρωτόνιο που παρέχεται στην άνοδο ενυδατώνεται προς υδροξόνιο προσωρινά μέχρι ως ότου ένα άλλο πρωτόνιο έλθει στην ίδια θέση και το προηγούμενο πρωτόνιο μεταπηδήσει σε άλλο γειτονικό υδροξόνιο, έτσι ώστε να διαπεράσει όλη τη μεμβράνη. Σε αυτό το μηχανισμό η ευκινησία του πρωτονίου είναι ισχυρά συνδεδεμένη με τη περιστροφή των μορίων του νερού, τα οποία είναι συνδεδεμένα με δεσμούς υδρογόνου, ώστε να μεταφέρεται σταδιακά το πρωτόνιο (*structural diffusion*).



**Σχήμα Δ.14:** Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών διάχυσης των πρωτονίων (α) μηχανισμός διάχυσης και (β) μηχανισμός Grotthus

Αντίθετα, στη περίπτωση του μηχανισμού “vehicular”, το ενυδατωμένο πρωτόνιο, δηλαδή το υδροξόνιο, διαχέεται στη μεμβράνη μέσω της ηλεκτροχημικής ώσμωσης. Σε αυτό το μηχανισμό τα μόρια του νερού συνδέουν τα πρωτόνια ως αποτέλεσμα της ηλεκτροωσμωτικής έλξης μεταφέροντας ένα ή περισσότερα μόρια νερού δια μέσου της μεμβράνης. Η κυριότερη προϋπόθεση για τη λειτουργία αυτού του μηχανισμού είναι η ύπαρξη ελεύθερων περιοχών στη μάζα του πολυμερούς που θα επιτρέψει τη μεταφορά των ενυδατωμένων πρωτονίων.

Συνήθως, η μεταφορά των πρωτονίων σε μια μεμβράνη λειτουργεί και με τους δύο μηχανισμούς αλλά εξαρτάται, επίσης, και από τις συνθήκες των μεμβρανών. Για παράδειγμα, στη περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών και όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα ενυδάτωσης υπερισχύει περισσότερο ο μηχανισμός “vehicular”, ενώ στη περίπτωση υψηλών θερμοκρασιών και σε χαμηλά επίπεδα ποσοστών νερού στην μεμβράνη, ο μηχανισμός Grotthus είναι αυτός που μεταφέρει τα πρωτόνια, εξαιτίας της ισχυρής σύνδεσης σουλφονικών ομάδων του πολυμερούς με τα μόρια του νερού, που μεταφέρουν τα πρωτόνια.

Με τη μέθοδο της αγωγιμότητας μελετάται η μεταφορά πρωτονίων εφαρμόζοντας τάση, δηλαδή εξαναγκαστική δύναμη, ενώ η τεχνική NMR μας δίνει πληροφορίες και για τη μικροδομή της μεμβράνης και για την κινητικότητα των πρωτονίων, χωρίς την επιβολή καμίας βαθμίδας ηλεκτρικού πεδίου ή συγκέντρωσης, δηλαδή όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε πλήρη ισορροπία. Με αυτόν τον τρόπο εξάγονται συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των μορίων του νερού και των πρωτονίων.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, το διάγραμμα του χρόνου για τη εφαρμογή των παλμών Spin-Echo φαίνεται στο Σχήμα Δ.15. Ο συντελεστής διαχύσεως εξάγεται από τον ακόλουθο τύπο :

$$\ln[A(2\tau)] = \ln[A(0)] - \gamma^2 g^2 D d^2 \left( \Delta - \frac{d}{3} \right)$$

Όπου:

$\ln[(A(2\tau))]$  → ένταση του σήματος όταν εφαρμόζεται παλμός μετά από χρόνο  $2\tau$

$\ln[(A(0))]$  → ένταση του σήματος όταν δεν εφαρμόζεται παλμός

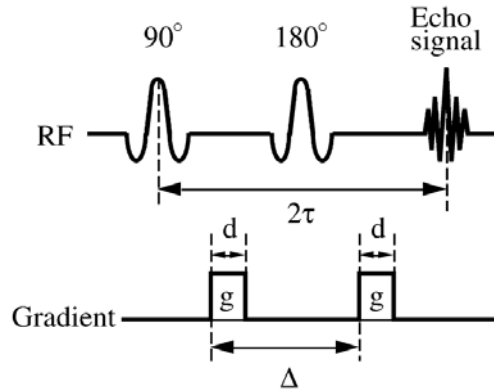
$\gamma$  → γυρομαγνητικός λόγος

$g$  → ισχύς της βαθμίδας του παλμού

$d$  → πλάτος της βαθμίδας του παλμού

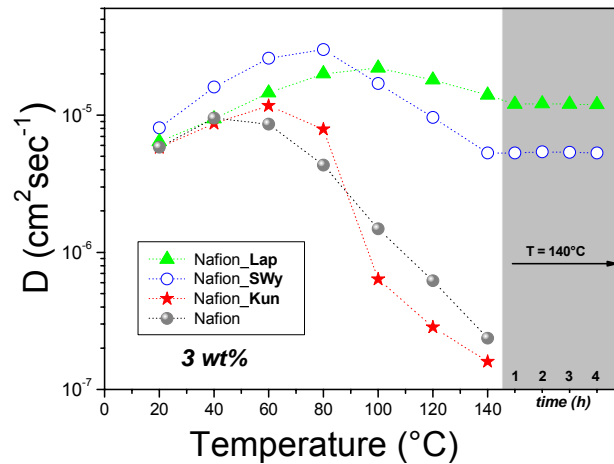
$D$  → συντελεστής αυτό-διαχύσεως

$\Delta$  → χρόνος μεταξύ των δύο παλμών



Σχήμα Δ.15: Διάγραμμα χρόνου των παλμών Spin-Echo

Στο Σχήμα Δ.16 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των μορίων του νερού, που υπολογίζεται μέσω της τεχνικής NMR σε πλήρως ενυδατωμένες μεμβράνες στη θερμοκρασιακή περιοχή των 25-140°C, για την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοσύνθετες μεμβράνες.



Σχήμα Δ.16: Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (3 % κ.β)

Στη περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (20 °C - 40 °C), οι τιμές του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των μορίων του νερού, της αρχικής μεμβράνης και των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion\_Lap και Nafion\_Kun εμφανίζουν την ίδια τιμή περίπου ίση με  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Αντίθετα, στη περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο SWy, η τιμή βρίσκεται σε υψηλότερα επίπεδα,  $\sim 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Η διαφορά αυτή, έγκειται στο γεγονός, ότι οι μεμ-

βράνες μελετώνται όταν έχουν προσροφήσει τη μέγιστη ποσότητα σε νερό (water uptake). Έτσι η μεμβράνη με τον άργιλο SWy που εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση σε νερό εμφανίζει και το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης στους 20°C. Πιο συγκεκριμένα, η Nafion\_SWy παρουσιάζει περίπου το διπλάσιο ποσοστό προσροφημένου νερού (45 %) απ' ό τι η αρχική μεμβράνη Nafion (24 %), ενώ οι άλλες μεμβράνες δεν παρουσιάζουν τέτοια σημαντική βελτίωση (Nafion\_Kun 28 %, Nafion\_Lap 35 %). Στη συνέχεια, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τους 60 °C, ο συντελεστής διάχυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion μειώνεται απότομα, εξαιτίας της απώλειας μορίων νερού από τη μεμβράνη. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η μεμβράνη Nafion\_Kun, όπου ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται σε μεγάλο βαθμό μετά τους 80 °C, φτάνοντας ακόμα και σε επίπεδα μικρότερα απ' αυτά της αρχικής μεμβράνης. Καθώς η θερμοκρασία παραμένει στους 140 °C, η τιμή της διαχύσεως της αρχικής μεμβράνης και της νανοσύνθετης Nafion\_Kun χάνονται επειδή έχει απομακρυνθεί σχεδόν όλη η ποσότητα του νερού. Αυτή η απότομη πτώση του συντελεστή διαχύσεως οφείλεται κυρίως στην αδυναμία της μεμβράνης να συγκρατήσει τα μόρια του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης, με τον άργιλο Kunipia η ενσωμάτωση των φύλλων του ορυκτού που διατηρούν την τάξη τους δεν βελτιώνουν την συμπεριφορά της αρχικής μεμβράνης, γεγονός αναμενόμενο.

Η πτώση του συντελεστή διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται, κυρίως, σε δύο ανταγωνιστικούς παράγοντες : (Α) πρώτον έχουμε αύξηση της κινητικότητας των μορίων του νερού, επειδή μειώνεται το ιξώδες με αποτέλεσμα την αύξηση της διάχυσης των μορίων του νερού, ενώ αντίθετα (Β) με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ποσότητα των μορίων του νερού, εξαιτίας της εξάτμισης. Αυτοί οι δύο όροι είναι αντίθετοι μεταξύ τους (ο ένας αυξάνει και ο άλλος μειώνει τη διάχυση), αλλά συμβαίνουν την ίδια στιγμή κατά την μετάβαση σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά, ο πρώτος όρος σχετίζεται άμεσα με το ποσοστό του προσροφημένου νερού (water uptake), ενώ ο δεύτερος με τη δομή του πολυμερούς.

Ας εξετάσουμε, όμως, περισσότερο τη δομή του νανοσύνθετου υλικού για να εξηγήσουμε την απότομη απομάκρυνση των μορίων του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες. Η δομή της μεμβράνης αποτελείται, κυρίως, από υδρόφιλες περιοχές, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με μικρά υδρόφιλα κανάλια, τα οποία ευθύνονται για τη μεταφορά των μορίων νερού, σύμφωνα με το μοντέλο του Gierke<sup>180</sup>. Στη βιβλιογραφία<sup>170,181,182</sup> γίνεται αναφορά στα μόρια του νερού στους πόρους της μεμβράνης, όπου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Ένα ποσοστό των μορίων του νερού συνδέεται στους πόρους του υλικού δημιουργώντας δεσμούς με τις σουλφονικές ομάδες SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του πρόσθετου νερού γεμίζει

τους όγκους των πόρων διαμορφώνοντας τα υψηλότερα στρώματα ενυδάτωσης της μεμβράνης (bulk water). Η διάκριση αυτή, μεταξύ αυτών των διαφορετικών περιβαλλόντων των μορίων του νερού από το σήμα του  $^1\text{H-NMR}$  είναι δύσκολη, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των κορυφών μεταξύ τους, δημιουργώντας μόνο ένα σήμα. Ο συντελεστής διάχυσης είναι το μόνο μέσο για να διακρίνουμε τα διαφορετικά είδη νερού. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται πως επηρεάζεται ο συντελεστής διαχύσεως από το νερό που βρίσκεται στους πόρους του υλικού (bulk water), ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο συντελεστής διαχύσεως εξαρτάται από τη δομή της μεμβράνης και αυξάνεται ανάλογα με τη ποσότητα των μορίων του νερού που έχουν δημιουργήσει δεσμούς, είτε με τις σουλφονικές ομάδες, είτε με τα δισδιάστατα νανοενισχυτικά που έχουν ενσωματωθεί στο πολυμερές. Συμπερασματικά, είναι προφανές ότι η αποφυλλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών βοηθούν σε μεγάλο βαθμό την δημιουργία περισσότερων δεσμών με μόρια νερού, οι οποίοι διατηρούνται ακόμα και στους 140 °C.

Στη περίπτωση του Nafion\_Kun όπου όπως δείχθηκε από τα αποτελέσματα ακτίνων X, έχουμε τη δημιουργία τυπικού σύνθετου υλικού, τα πακέτα φύλλων του αργίλου Kunipia που βρίσκονται στη πολυμερική μάζα λειτουργούν ως εμπόδια στην μετανάστευση των μορίων του νερού μπλοκάροντας τα υδρόφιλα κανάλια, με αποτέλεσμα να μην βελτιώνεται η διάχυση των μορίων του νερού στην πολυμερική μεμβράνη. Το “μπλοκάρισμα” είναι πιο έντονο όταν η θερμοκρασία είναι πάνω από τους 100 °C (σημείο βρασμού του  $\text{H}_2\text{O}$ ), όπου το ποσοστό του νερού στην μεμβράνη είναι ελάχιστο, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέγεθος των υδρόφιλων περιοχών σε σχέση με την ενυδατωμένη μεμβράνη και τα σωματίδια του αργίλου φράζουν ακόμα περισσότερο τους διαδρόμους για τη διάχυση των μορίων του νερού.

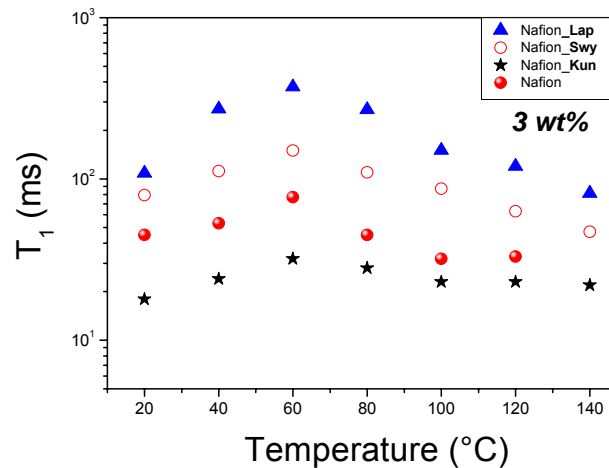
Αντίθετα, στη περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion\_Lap και Nafion\_SWy, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 60 °C παρατηρείται αύξηση στις τιμές του συντελεστή αυτό-διάχυσης, εξαιτίας της ύπαρξης απομονωμένων δισδιάστατων ενισχυτικών τα οποία είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα στη μάζα του πολυμερούς και τα οποία διατηρούν τη ποσότητα του νερού που περιέχεται στην κάθε μεμβράνη. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους 80°C, στη περίπτωση του Nafion\_Lap αυξάνεται περισσότερο η τιμή του συντελεστή διαχύσεως, ενώ αντίθετα στη περίπτωση του Nafion\_SWy η τιμή αρχίζει να μειώνεται μιας και η απώλεια του νερού αρχίζει να υπερνικά την αύξηση της κινητικότητας των μορίων του νερού. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον εμφανίζεται όταν η θερμοκρασία ξεπερνά τους 100 °C, όπου ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι τιμές του συντελεστή διάχυσης της μεμβράνης

Nafion\_SWy είναι μεγαλύτερες από ότι στην μεμβράνη Nafion\_Lar, πάνω από τους 100°C συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο συντελεστής διάχυσης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό προσρόφησης του νερού στη μεμβράνη (water uptake), όπου η μεμβράνη Nafion\_SWy παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό συγκράτησης νερού σε σχέση με το Nafion\_Lar. Αντίθετα σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου πλησιάζουμε τη θερμοκρασία εξάτμισης του νερού και ξεκινά η απομάκρυνση του από τις μεμβράνες, ο συντελεστής διαχύσεως εξαρτάται περισσότερο από τη δομή του πολυμερούς, η οποία έχει επηρεαστεί από την παρουσία των ενισχυτικών. Ο άργιλος Laronite στη νανοσύνθετη μεμβράνη Nafion\_Lar, φαίνεται ότι συγκρατεί μεγαλύτερη ποσότητα μορίων νερού, με αποτέλεσμα στους 140 °C ο συντελεστής διάχυσης να κυμαίνεται στα  $13.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  και σταθεροποιείται στη τιμή  $11.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  για πάνω από τέσσερις ώρες στη θερμοκρασία αυτή, όπου έχουμε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης. Στη περίπτωση του SWy στους 140 °C ο συντελεστής διάχυσης κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα ( $5.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) από ότι στο Nafion\_Lar και σταθεροποιείται σ' αυτήν την τιμή για περισσότερο από τέσσερις ώρες σε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης.

Συνοπτικά, οι νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion\_Lar και Nafion\_SWy σε υψηλές θερμοκρασίες διακρίνονται από υψηλές τιμές συντελεστή διάχυσης των μορίων του νερού. Στις δύο παραπάνω νανοσύνθετες μεμβράνες, σύμφωνα με τα αποτελέσματα ακτίνων-Χ, τα φύλλα του αργιλοπυριτικού ορυκτού έχουν μερικώς ή πλήρως αποφυλλοποιηθεί στη συνολική μάζα του πολυμερούς, παρέχοντας τη δυνατότητα στις πολυμερικές αλυσίδες να έρθουν σε επαφή σε μεγαλύτερο βαθμό με τα φύλλα του αργίλου και λόγω της υδροφιλικότητας των φύλλων, δίνει τη δυνατότητα σε περισσότερα μόρια νερού να αλληλεπιδράσουν με τις υδρόφιλες θέσεις των φύλλων του αργίλου. Η αύξηση του συντελεστή διάχυσης είναι πολύ μεγαλύτερη στη περίπτωση του Nafion\_Lar όπου έχουμε τη δημιουργία πλήρους αποφυλλοποιημένου νανοσύνθετου ενώ είναι αρκετά μικρότερη στη περίπτωση του Nafion\_SWy όπου έχουμε μερική αποφυλλοποίηση του ορυκτού στη μάζα του Nafion. Επίσης, η μείωση του συντελεστή διαχύσεως για τη νανοσύνθετη μεμβράνη Nafion\_SWy μπορεί να οφείλεται και στο μέγεθος των φυλλιδίων του SWy, που είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του Laronite και πιθανόν να μπλοκάρει τους διαδρόμους για τη διάχυση των μορίων κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου τα υδρόφιλα συσσωματώματα (clusters) βρίσκονται στην ελαχιστοποιημένη κατάσταση τους.

Επιπλέον πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν από το χρόνο χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) των μορίων του νερού (Σχήμα Δ.17). Ο χρόνος  $T_1$  απεικονίζει πιο εντοπισμέ-

νες κινήσεις (~ 1 nm) (μεταφοράς και περιστροφής) των μορίων του νερού. Ο χρόνος  $T_1$  δηλώνει το χρόνο εφησυχασμού των μορίων του νερού από τις αλληλεπιδράσεις που έχουν με το πλέγμα, ενώ οι υψηλές τιμές  $T_1$  δηλώνουν πιο γρήγορες κινήσεις των μορίων του νερού. Στο Σχήμα Δ.17 παρουσιάζονται οι χρόνοι χαλάρωσης  $T_1$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα τρία είδη αργίλου.



**Σχήμα Δ.17:** Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης ( $T_1$ ) της διαμήκουσ μαγνήτισης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (3 % κ.β.)

Οι νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion\_Lap και Nafion\_SWy παρουσιάζουν μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης  $T_1$  από την αρχική μεμβράνη Nafion και την σύνθετη μεμβράνη Nafion\_Kun, σε απολυτή συμφωνία με τα αποτελέσματα του συντελεστή διάχυσης (Σχήμα Δ.16). Όμως, πρέπει να επισημάνουμε, ότι ο χρόνος χαλάρωσης για τη νανοσύνθετη μεμβράνη με τον άργιλο Κυπρία εμφανίζει χαμηλότερες τιμές, ακόμα και από την αρχική μεμβράνη Nafion, εξαιτίας της δημιουργίας τυπικού σύνθετου υλικού, όπου ένας μεγάλος αριθμός φύλλων του ενισχυτικού παραμένει ανεπηρέαστο και δεν έχει αλληλεπιδράσει με τις αλυσίδες του πολυμερούς. Στη περίπτωση των άλλων νανοσύνθετων μεμβρανών (Nafion\_Lap και Nafion\_Kun), όπου έχουμε τη μέγιστη αλληλεπίδραση του πολυμερούς με τα ενισχυτικά, ευνοείτε έντονα η κινητικότητα των μορίων του νερού. Στην πραγματικότητα, ακόμα κι αν η περιεκτικότητα της μεμβράνης Nafion\_Lap σε νερό είναι μικρότερη από την σύνθετη μεμβράνη Nafion\_SWy, οι χρόνοι χαλάρωσης του Nafion\_Lap είναι πολύ μεγαλύτεροι απ' αυτούς της αρχικής μεμβράνης Nafion, άλλα και από τις υπόλοιπες σύνθετες μεμβράνες επιβεβαιώνοντας την ισχυρή αλληλεπίδραση των μορίων νερού με τα φύλλα του

Laponite. Τέλος, πάνω από τη θερμοκρασία των 80 °C διακρίνεται μια μικρότερη μείωση στους χρόνους χαλάρωσης  $T_1$  για όλες τις μεμβράνες, η οποία όμως, είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τη μείωση που εμφανίζεται στον συντελεστή διαχύσεως. Αυτό εξηγείται ως εξής: οι χρόνοι χαλάρωσης αφορούν μικρής εμβέλειας κινήσεις (της τάξης του 1 nm) με αποτέλεσμα τα φύλλα του αργίλου να μην μπορούν να “μπλοκάρουν” τις κινήσεις των μορίων του νερού. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει πιο έντονα στη περίπτωση του συντελεστή διαχύσεως, ο οποίος “παρακολουθεί” την διαχυτικότητα των μορίων του νερού στην κλίμακα του 1 μm.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, ο συνθετικός άργιλος είναι ένα πολλά υποσχόμενο νάνο-ενισχυτικό αφού εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή διαχύσεως σε υψηλές θερμοκρασίες και τους μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης, ενώ και ο μοντμοριλλονίτης SWγ φαίνεται να επιδρά θετικά στις ιδιότητες της τελικής μεμβράνης. Ωστόσο, και τα δύο αργιλοπυριτικά ορυκτά μπορούν να βελτιωθούν ακόμα περισσότερο, δια μέσου χημικής τροποποίησης της επιφάνειας του προς τη δημιουργία οργανικών-ανόργανων υβριδικών νάνο-ενισχυτικών τα οποία θα εφαρμοστούν για την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων της μεμβράνης.<sup>162,170</sup>

## **Δ1.2 Ο ρόλος του διαλύτη στη παρασκευή των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion**

Αφού μελετήθηκαν εκτενώς οι νανοσύνθετες μεμβράνες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους αργίλων και έγινε η αποτίμηση αυτών, είναι σημαντικό να διερευνηθούν και άλλες παράμετροι όπως ο ρόλος που παίζει ο διαλύτης για τη δημιουργία υψηλής ποιότητας νανοσύνθετων μεμβρανών στις οποίες έχουμε ομογενή διασπορά των αργιλοπυριτικών νάνο-ενισχυτικών.

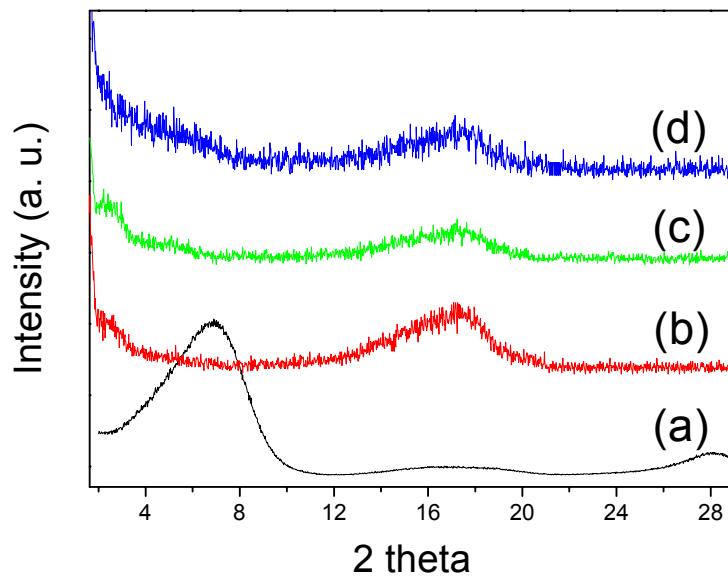
Στο πειραματικό μέρος, αναφέρθηκε ότι πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες σύνθεσης ομογενοποιημένων μεμβρανών με διαφορετικούς διαλύτες όπως η ισοπροπανόλη (ISA) και το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Για τη καλύτερη αξιολόγηση του διαλύτη κατά την παρασκευή των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion παρασκευάστηκαν υβριδικές μεμβράνες κρατώντας σταθερό τον τύπο του αργίλου (Laponite, που παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα), αλλά και το ποσοστό του ενισχυτικού στη μάζα του πολυμερούς (3 % κ.β.).

Από τη μακροσκοπική εμφάνιση των δύο αυτών νανοσύνθετων μεμβρανών (Σχήμα Δ.1), διακρίνεται εύκολα ότι στη περίπτωση της ισοπροπανόλης δημιουργείται μια πιο εύθραυ-



στη μεμβράνη από ότι στη περίπτωση του DMF, που εμφανίζεται μια πιο πλαστικοποιημένη μεμβράνη με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, εξαιτίας του διαλύτη, ο οποίος λειτουργεί περισσότερο σαν πλαστικοποιητής.

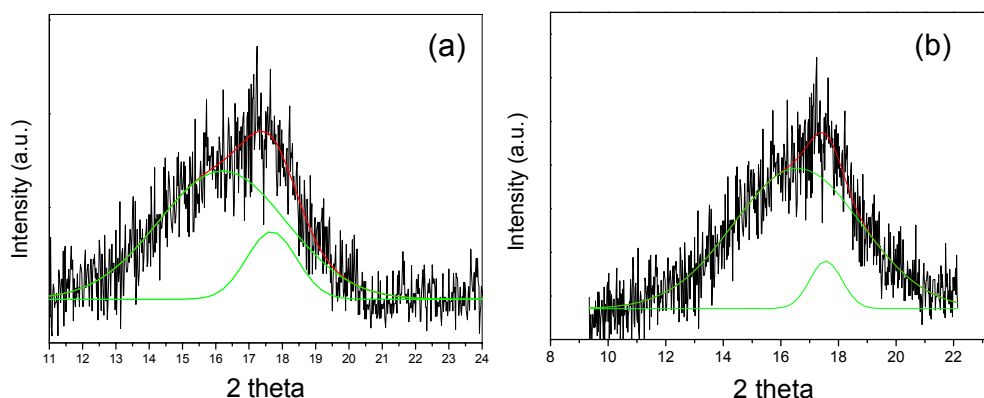
Στο Σχήμα Δ.18 παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων X της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανოსύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite, για τους δύο διαφορετικούς διαλύτες (IPA, DMF). Εδώ είναι σημαντικό να θυμηθούμε τη συμπεριφορά του Laponite με τους δύο διαλύτες Σχήμα Δ.2. Στην ισοπροπανόλη έχουμε πλήρη αποφυλλοποίηση του αργίλου, ακόμα και πριν την ενσωμάτωση του ενισχυτικού στο πολυμερές, ενώ στη περίπτωση του DMF παρατηρείται μια μετατόπιση προς χαμηλότερες γωνίες στην 001 ανάκλαση, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ένθεση μορίων DMF στον ενδοστρωματικό χώρο του Laponite (Σχήμα Δ.4).



**Σχήμα Δ.18:** Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό άργιλο (a) και το πολυμερές Nafion (b), καθώς και των νανοσύνθετων υλικών με τους διαλύτες DMF (c) και Ισοπροπανόλη (d)

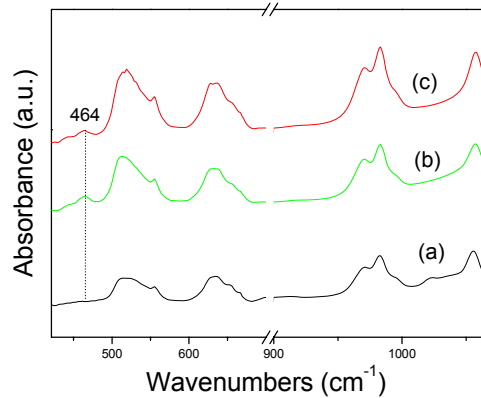
Τα διαγράμματα XRD των τελικών νανοσύνθετων υλικών εμφανίζουν την χαρακτηριστική ευρεία κορυφή στη περιοχή 12-20° μοιρών, η οποία οφείλεται για την διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς. Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, η ευρεία κορυφή αναλύεται σε δύο κορυφές, στις 16° και 17.5° μοίρες οι οποίες οφείλονται στην άμορφη και στην κρυσταλλική περιοχή των αλυσίδων του πολυμερούς, αντίστοιχα.<sup>166</sup> Στο παρακάτω Σχήμα Δ.19 πραγμα-

τοποιείται η ανάλυση των δύο κορυφών, όπου μπορεί να υπολογιστεί ακριβώς το ποσοστό της κρυσταλλικής περιοχής του Nafion. Η κρυσταλλικότητα της μεμβράνης Nafion έχει υπολογιστεί περίπου στο 29 %, ενώ στη περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς διαλύτες υπολογίζεται 12.2 % για τη περίπτωση της ισοπροπανόλης, ενώ στη περίπτωση του DMF, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μεταβάλλεται σημαντικά και υπολογίζεται ίσος με 7 %.<sup>166</sup> Τα τελικά νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν σημαντική μείωση στη κρυσταλλικότητα, σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion, εξαιτίας της πλήρους αποφυλλοποίησης των φύλλων του αργίλου στη μάζα του πολυμερούς, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά την κρυσταλλικότητα του. Η μείωση της κρυσταλλικότητας είναι αρκετά πιο μεγάλη στη περίπτωση του DMF εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης που έχουν τα μόρια αυτά με τον Laponite.



**Σχήμα Δ.19:** Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion\_Lap με a) ισοπροπανόλη και b) DMF

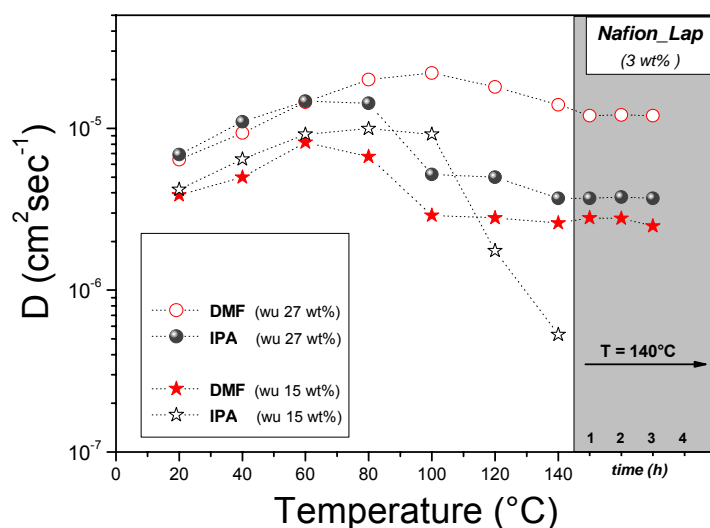
Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι νανοσύνθετες μεμβράνες με φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ.20 εμφανίζονται τα φάσματα των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη παρασκευή τους, χωρίς μεγάλες αλλαγές. Στον συγκεντρωτικό Πίνακα Δ.4 σημειώνονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του Nafion και του αργίλου, όπως φαίνονται και στο Σχήμα Δ.20, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των φύλλων του αργιλοπυριτικού ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς.



**Σχήμα Δ.20:** Φάσματα υπερύθρου (a) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite (3 % κ.β.) με τους διαφορετικούς διαλύτες (b) DMF και (c) Ισοπροπανόλη

Για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, είναι απαραίτητο να μελετηθεί ο συντελεστής διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς διαλύτες. Στο Σχήμα Δ.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα του συντελεστή διαχύσεως σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την νανοσύνθετη μεμβράνη Nafion\_Lar με τους διαφορετικούς διαλύτες.

Οι νανοσύνθετες μεμβράνες οι οποίες παρασκευάστηκαν με ποσοστό φόρτωσης 3 % κατά βάρος σε άργιλο, εμφανίζουν μέγιστο ποσοστό προσρόφησης νερού (water uptake) ίσο με 27 % κ.β. για το IPA και 35 % κ.β. για το DMF. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν για τις μετρήσεις του συντελεστή διάχυσης δύο ποσοστά προσρόφησης νερού (water uptake) 27 % κ.β. και 15 % κ.β., αντίστοιχα. Η επιλογή του πρώτου ποσοστού (27 % κ.β.) έγινε για τη καλύτερη σύγκριση των δύο νανοσύνθετων μεμβρανών, μιας και η τιμή αυτή αποτελεί την ελάχιστη από τα δύο μέγιστα ποσοστά προσρόφησης νερού των δύο μεμβρανών με IPA και DMF. Επίσης, συγκρίθηκαν οι νανοσύνθετες μεμβράνες και σε χαμηλότερο ποσοστό ενυδάτωσης 15 % κ.β., για να συγκριθεί η συμπεριφορά τους και σε μη ιδανικές συνθήκες (χαμηλό ποσοστό νερού). Συνήθως το χαμηλό ποσοστό αυτό επιλέγεται για να προσομοιωθεί η μεμβράνη μετά από πολλές ώρες λειτουργίας (όπου η μεμβράνη χάνει μέρος του προσροφημένου νερού).



**Σχήμα Δ.21:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion\_Lap (3 % κ.β.) με τους διαφορετικούς διαλύτες (IPA και DMF)

Από το Σχήμα Δ.21 είναι προφανές ότι εμφανίζονται σημαντικές αλλαγές ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Πιο αναλυτικά, στη περίπτωση του υψηλού ποσοστού ενυδάτωσης (27 % κ.β.), έως τους 60 °C δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στη συμπεριφορά των δύο μεμβρανών, κυρίως λόγω του ίδιου ποσοστού νερού που υπάρχει στις δύο μεμβράνες. Όμως, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, στη μεμβράνη η οποία παρασκευάστηκε με ισοπροπανόλη, μειώνεται απότομα η τιμή της διάχυσης των μορίων του νερού από  $15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  σε  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Αντίθετα, ο συντελεστής διαχύσεως στην μεμβράνη με το DMF συνεχίζει την ανοδική πορεία του, αποδεικνύοντας την ικανότητα της μεμβράνης να συγκρατεί τη ποσότητα του νερού και να αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων του νερού. Στους 140 °C παρατηρείται σταθεροποίηση της τιμής της διαχύσεως και στις δύο περιπτώσεις, που οφείλεται, κυρίως, στην ιδιότητα του αργίλου, όπως αποδείχτηκε και προηγουμένως, να προσροφά και να διατηρεί ικανοποιητική ποσότητα νερού. Ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται και σε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης (15 % κ.β.), όπου στην περίπτωση του διαλύτη DMF, η νανοσύνθετη μεμβράνη παρουσιάζει σταθερό συντελεστή διαχύσεως σε υψηλές τιμές ακόμα και για μεγάλες θερμοκρασίες, έναντι της νανοσύνθετης μεμβράνης με την ισοπροπανόλη.

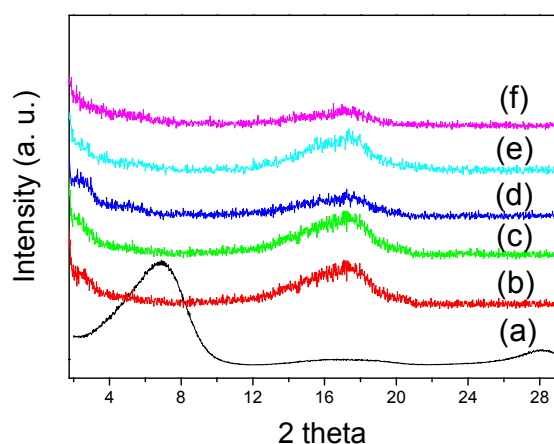
Αυτό πιθανόν οφείλεται στη διαφορά των τιμών των διηλεκτρικών σταθερών μεταξύ των δύο διαλυτών, όπου το DMF έχει τιμή 36.7, σχεδόν διπλάσια από την ισοπροπανόλη 19.92. Η υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του DMF ευνοεί τη δημιουργία δεσμών μέσω δυ-

νάμεων Coulomb, μεταξύ των ιοντικών θέσεων του συστήματος, διευκολύνοντας την μεταφορά των πρωτονίων δια μέσου της μεμβράνης. Επομένως η ιδιότητα αυτή των διαλυτών επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μικροδομή των υβριδικών μεμβρανών και κατ' επέκταση την ιοντική αγωγιμότητα. Επιπλέον ο συνδυασμός της θερμοκρασίας παρασκευής της μεμβράνης και το είδος του διαλύτη επηρεάζει τη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και κατ' επέκταση της δομής. Πιο αναλυτικά, η παρασκευή μεμβρανών με τον διαλύτη DMF επιτρέπει υψηλότερες θερμοκρασίες περίχυσης (casting) της μεμβράνης, απ' ό τι στη περίπτωση της αλκοόλης, λόγω του υψηλότερου σημείου βρασμού του DMF σε σχέση με το IPA. Ως αποτέλεσμα στη περίπτωση του DMF οι πολυμερικές αλυσίδες παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα και διευθετούνται με μεγαλύτερη άνεση προς τη δημιουργία μεγαλύτερων κρυσταλλιτών βελτιώνοντας την εσωτερική τους τάξη δημιουργώντας περιοχές ευρείας τάξης.<sup>183,184</sup> Επιπροσθέτως, η αυξημένη θερμοκρασία αυξάνει την αλληλεπίδραση των αλυσίδων του πολυμερούς με τα φυλλόμορφα ενισχυτικά. Αντίθετα, στη περίπτωση που οι αλυσίδες είναι ακίνητες δεν εμφανίζεται τάξη στη διεύθυνση των αλυσίδων με αποτέλεσμα να μειώνεται και η ποιότητα των μεμβρανών. Συνεπώς, η αναδιοργάνωση της πολυμερικής δομής και η πιθανή παρουσία διαλύτη στην υδροφοβική φάση, που ενεργεί ως πλαστικοποιητής, καθιστά την πολυμερική μήτρα πιο ελαστική, διευκολύνοντας την προσρόφηση και την κινητικότητα των μορίων του νερού στην στερεή μεμβράνη.

### **Δ1.3 Επίδραση του ποσοστού φόρτωσης των φυλλόμορφων αργίλων στις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion**

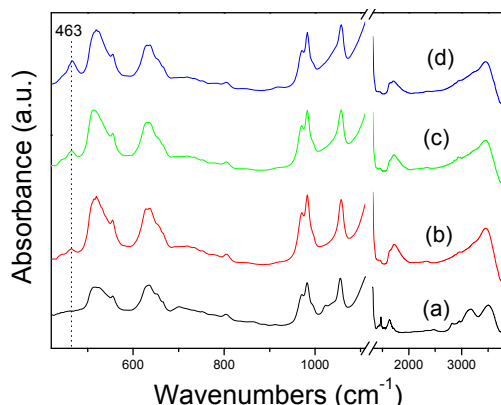
Τέλος, μετά την μελέτη του κατάλληλου διαλύτη (DMF) και των διαφορετικών τύπων του αργίλου (Laropite), διερευνήθηκε η επίδραση του ποσοστού του ενισχυτικού που ενσωματώνεται στις τελικές υβριδικές μεμβράνες με σκοπό την εύρεση βέλτιστων ποσοστών ενίσχυσης. Στο Σχήμα Δ.22 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακτίνων Χ των αρχικών υλικών και των νανοσύνθετων μεμβρανών με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης 1,3,6 και 9 % κ.β.. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα διαγράμματα των νανοσύνθετων υλικών απουσιάζει η 001 ανάκλαση του αργίλου, που είναι χαρακτηριστική του νατριούχου-αργίλου επιβεβαιώνοντας την επιτυχή αποφυλλοποίηση του αργίλου στη μάζα του Nafion. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ενισχυτικού, οι πολυμερικές αλυσίδες εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου καταστρέφοντας την τάξη των φύλλων του, ακόμα και στη νανοσύνθετη μεμβράνη

με το υψηλότερο ποσοστό (9 % κ.β.). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη μεγάλη χημική συγγένεια του πολυμερούς με τον άργιλο, με αποτέλεσμα την ομογενή διασπορά του τελευταίου στη μάζα του πολυμερούς.



**Σχήμα Δ.22:** Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό Laponite (a), το πολυμερές Nafion (b), καθώς και των νανοσύνθετων υλικών σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (c) 1 %, (d) 3 %, (e) 6 % και (f) 9 % κατά βάρος σε άργιλο

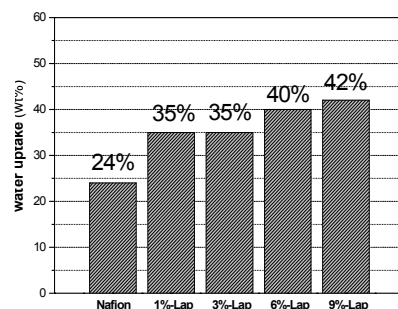
Η παρουσία των αργιλοπυριτικών φύλλων του ενισχυτικού επιβεβαιώνεται με τη φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ.23 παρατίθενται τα φάσματα μέσου υπερύθρου των νανοσύνθετων μεμβρανών, καθώς και της αρχικής μεμβράνης Nafion. Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμερούς, όπως παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα Δ.4, και η χαρακτηριστική ταινία στους  $463\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών Si-O από τα φύλλα του ορυκτού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ενισχυτικού, αυξάνεται και η σχετική ένταση της ταινίας αυτής επιβεβαιώνοντας την επιτυχή παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite.



**Σχήμα Δ.23:** Φάσματα υπερύθρου (α) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laronite με διαφορετικά ποσοστά (β) 3 %, (γ) 6 % και (δ) 9 % κατά βάρος

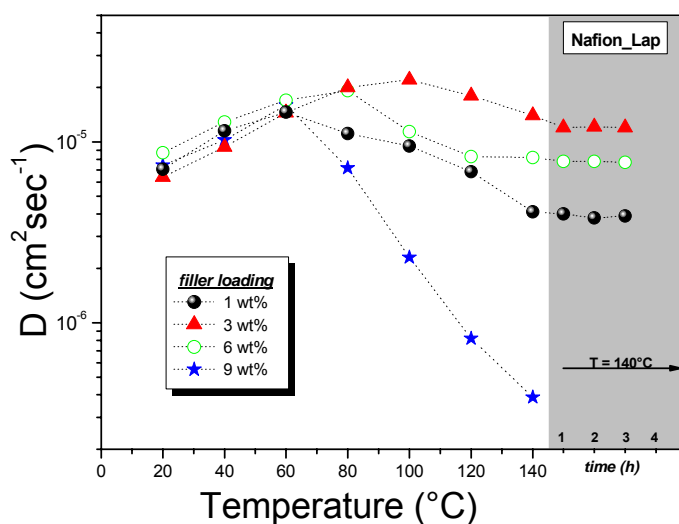
Τέλος, για τον υπολογισμό του συντελεστή αυτό-διάχυσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης νερού της κάθε μεμβράνης. Πιο αναλυτικά, όπως φαίνεται και από τα ραβδογράμματα του Σχήματος Δ.24, οι νανοσύνθετες μεμβράνες με 1 και 3 % άργιλο προσροφάνε περίπου 35 % κ.β. νερό, ενώ καθώς αυξάνεται το ποσοστό φόρτωσης 6 και 9 % η συγκράτηση των μορίων νερού αυξάνει μέχρι 40-42 %.

Στο Σχήμα Δ.25 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή διάχυσης των τελικών μεμβρανών με τα διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης του αργίλου Laronite. Η νανοσύνθετη μεμβράνη με ποσοστό φόρτωσης 1 % επιδεικνύει μια μικρή βελτίωση στον συντελεστή διαχύσεως σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion, ενώ καθώς το ποσοστό φόρτωσης αυξάνεται στο 3 % φαίνεται ότι η κινητικότητα των μορίων του νερού αυξάνεται σημαντικά στη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Αντίθετα, περαιτέρω αύξηση του ποσοστού φόρτωσης σε Laronite (6 %) οδηγεί σε μείωση του συντελεστή διαχύσεως εξαιτίας του ότι τα φύλλα του αργίλου αρχίζουν να δρουν αρνητικά στη διαχυτικότητα των μορίων του νερού περιορίζοντας τις ελεύθερες περιοχές στη μάζα του πολυμερούς. Τέλος, για το μέγιστο ποσοστό φόρτωσης 9 % κ.β. φαίνεται ξεκάθαρα το μπλοκάρισμα των “διαδρόμων” για την κίνηση των μορίων του νερού, περιορίζοντας να κυκλο-



**Σχήμα Δ.24:** Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης σε Laronite (1,3,6 και 9 % κ.β.)

φορήσουν σε μικρότερες ελεύθερες περιοχές του πολυμερούς. Στην πραγματικότητα, η περαιτέρω προσθήκη του ενισχυτικού, από τη μια πλευρά ενισχύει την πολυμερική μήτρα και βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης<sup>157</sup>, αλλά από την άλλη πλευρά “σαφώς” παρεμποδίζει την κίνηση των μορίων του νερού ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

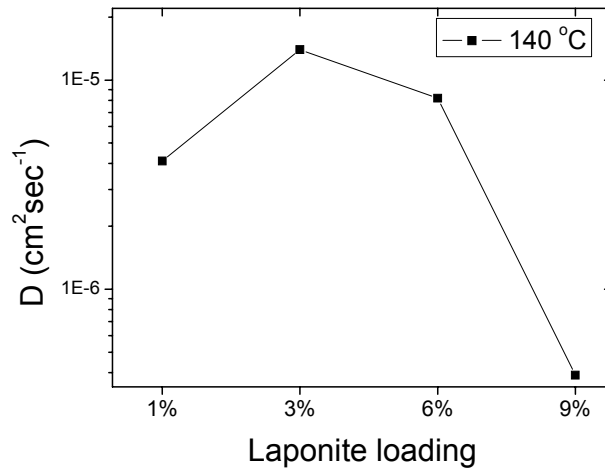


**Σχήμα Δ.25:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (1,3,6,9 % κ.β.) με άργιλο Laponite

Συνοπτικά, η νανοσύνθετη μεμβράνη με ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. εμφανίζει τη μεγαλύτερη βελτίωση στον συντελεστή διάχυσης στη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Στο Σχήμα Δ.26 παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή διαχύσεως των μορίων του νερού στους 140 °C συναρτήσεως των διαφορετικών ποσοστών φόρτωσης σε Laponite. Η νανοσύνθετη μεμβράνη με 3 % κ.β. άργιλο εμφανίζει το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ποσοστό αυτό βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου μελέτες σε νανοσύνθετα υλικά Nafion με φυλλόμορφους αργίλους έδειξαν βελτιωμένες ιδιότητες, όπως αγωγιμότητα και μείωση της διαπερατότητας μορίων μεθανόλης για ποσοστά φόρτωσης μεταξύ 2.5 μέχρι 5 % κ.β.<sup>158,185,186</sup> Αυτό εξηγείται πολύ εύκολα από το γεγονός ότι για χαμηλά ποσοστά φόρτωσης διευκολύνεται η δημιουργία εντεθειμένων ή αποφυλλοποιημένων νανοσύνθετων μεμβρανών ενώ για μεγάλα ποσοστά φόρτωσης



η βελτίωση των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου μειώνεται λόγω φαινομένων καταβύθισης.<sup>187,188</sup>



**Σχήμα Δ.26:** Διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης στους 140 °C σαν συνάρτηση με τα διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης σε Laponite

Συνοψίζοντας, πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των νανοσύνθετων μεμβρανών με τρεις αργίλους οι οποίοι διακρίνονται από διαφορετικά δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά. Με τον συνθετικό Laponite παρασκευάστηκαν πλήρως αποφυλλοποιημένες δομές, στις οποίες τα φύλλα του αργίλου διασπείρονται ομοιογενώς στη μάζα του πολυμερούς, και οι οποίες βελτιώνουν σημαντικά την κινητικότητα των μορίων του νερού σε σχέση με το αρχικό Nafion. Πολύ σημαντική είναι η συμπεριφορά των μεμβρανών στη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, όπου τα μόρια του νερού συγκρατούνται ακόμα στους 140 °C για 4 ώρες και σε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης, επιβεβαιώνοντας την εξαιρετική ικανότητα αυτών των σύνθετων να συγκρατούν το νερό. Συγχρόνως, αξιολογήθηκαν και παράμετροι κατά την παρασκευή των σύνθετων μεμβρανών, όπως το ποσοστό φόρτωσης σε νανοενισχυτικό και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή των μεμβρανών. Το νανοσύνθετο με ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. σε άργιλο έδειξε τα καλύτερα αποτελέσματα κινητικότητας των μορίων του νερού, ενώ αυξάνοντας το ποσοστό φόρτωσης του ενισχυτικού εμφανίζεται το “μπλοκάρισμα” των υδρόφιλων περιοχών, λόγω της μεγάλης ποσότητας φύλλων του αργίλου, μειώνοντας ακόμα και στους 60 °C τη κινητικότητα των μορίων του νερού. Τέλος, η επι-

λογή του διαλύτη δεν είναι ασήμαντη παράμετρος, αφού επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες της μεμβράνης. Με τον διαλύτη DMF, η μεμβράνη εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα απ' ό,τι με την ισοπροπανόλη, πιθανόν εξαιτίας της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, αλλά και του υψηλού σημείου βρασμού του DMF σε σχέση με τον IPA που δίνει τη δυνατότητα κατεργασίας της μεμβράνης σε υψηλές θερμοκρασίες, ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τα ενισχυτικά.

## Δ2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ

Στη βιβλιογραφία, έχει αναφερθεί τόσο η δημιουργία νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με την ενσωμάτωση απλών φυλλόμορφων αργίλων, όσο και οργανικά τροποποιημένων αργίλων, ώστε να αυξηθεί η αγωγιμότητα των πρωτονίων. Στη παρούσα εργασία, για τη παρασκευή οργανικά τροποποιημένων υβριδικών νανοενισχυτικών επιλέχθηκαν δύο από τους τρεις παραπάνω αργίλους, ο Laponite και ο SWy οι οποίοι οδηγούν στη δημιουργία αποφυλλοποιημένων νανοσύνθετων τα οποία διατηρούν σε υψηλά επίπεδα τον συντελεστή διαχύσεως. Οι άργιλοι αυτοί αντέδρασαν μέσω μιας απλής διαδικασίας ιοντοανταλλαγής με παράγωγα πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών. Τα οργανικά μόρια περιέχουν περισσότερες από μια υδρόφιλες ομάδες ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ). Η ύπαρξη της αμινο-ομάδας αποτελεί το πολύτιμο “εργαλείο” για την εισαγωγή τους στον ενδοστρωματικό χώρο των αργίλων, μιας και η πρωτονίωση της έχει σαν αποτέλεσμα την ισχυρή αλληλεπίδρασή τους με το αρνητικό φορτίο των αργιλοπυριτικών ορυκτών μέσω ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Η τροποποίηση της επιφανείας των αργίλων με την εισαγωγή ενεργών ομάδων έχει σκοπό (α) να αυξηθεί ο αριθμός των όξινων (υδρόφιλων) θέσεων στην επιφάνεια των αργίλων αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα πρωτονίων και (β) να βελτιώσει την χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες, αφού οι φυλλόμορφοι άργιλοι που παρουσιάζουν υψηλή υδροφιλικότητα έχουν μικρή συγγένεια με τις υδρόφοβες αλυσίδες του πολυμερούς Nafion.

### Δ2.1 Δομικός χαρακτηρισμός των οργανικά τροποποιημένων αργίλων

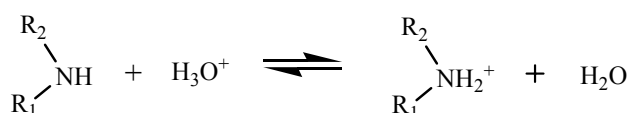
Η επιφανειακή τροποποίηση των αρχικών αργίλων με τα οργανικά μόρια πραγματοποιήθηκε μέσω μιας απλής αντίδρασης ιονοανταλλαγής όπου τα μόρια των οργανικών μορίων εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο των αργίλων και αντικαθιστούν τα κατιόντα ( $Na^+$ ) του αρχικού αργίλου. Προϋπόθεση για την επιτυχή πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης είναι τα οργανικά μόρια να αποκτήσουν θετικό φορτίο, το οποίο δημιουργείται μέσω πρωτονίωσης της αμινο-ομάδας, που περιέχουν, σε όξινο περιβάλλον. Τα θετικά φορτισμένα μόρια αλληλεπιδρούν με τα αρνητικά φορτία των φύλλων των αργίλων με ηλεκτροστατικές δυνάμεις και λειτουργούν πλέον αυτά ως αντισταθμιστικά κατιόντα για την εξου-

δετέρωση του αρνητικού φορτίου. Τα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν για την επιφανειακή τροποποίηση των αργίλων φαίνονται σχηματικά παρακάτω (Πίνακας Δ.5).

**Πίνακας Δ.5:** Οργανικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των φυλλόμορφων αργίλων.

SULF	TES	SER
3-άμινο-1 προπα- νοσουλφονικό οξύ	2-[(2-υδροξύ-1,1 δι(υδροξυμεθύλ) αι- θυλ)άμινο]αιθανοσου- λφονικό οξύ	2-άμινο-3- υδροξυ- προπανικό οξύ (ή Σερίνη)

Η διαδικασία πρωτονίωσης των αμινο-ομάδων και η αντίστοιχη αντίδραση κατιοανταλλαγής για τη παρασκευή των οργανικά τροποποιημένων αργίλων φαίνεται σχηματικά παρακάτω:

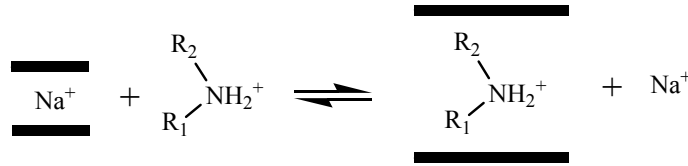


Όπου για

(i) SULF  $R_1$ :  $-(CH_2)_3SO_3H$  και  $R_2$ :  $-H$ ,

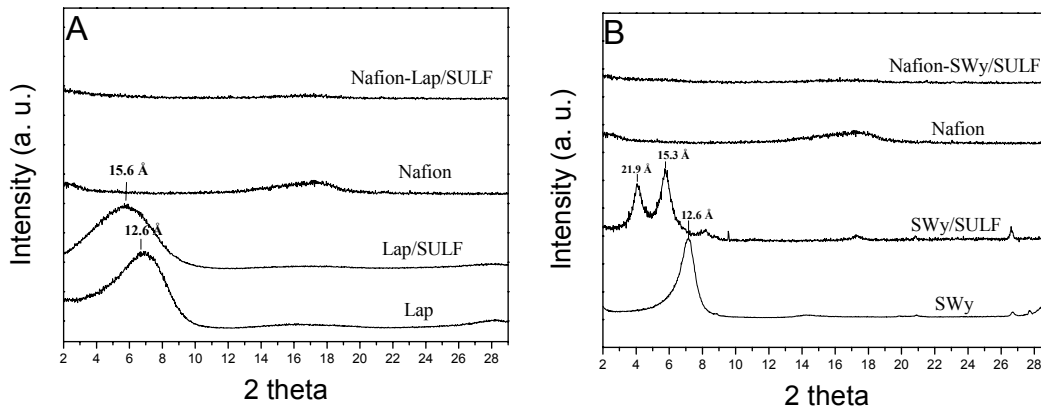
(ii) για TES  $R_1$ :  $-(CH_2)_2SO_3H$  και  $R_2$ :  $-C(CH_2OH)_3$  και

(iii) για SER  $R_1$ :  $-\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$  και  $R_2$ :  $-H$ .



Όπου οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν τα φύλλα του αργίλου.

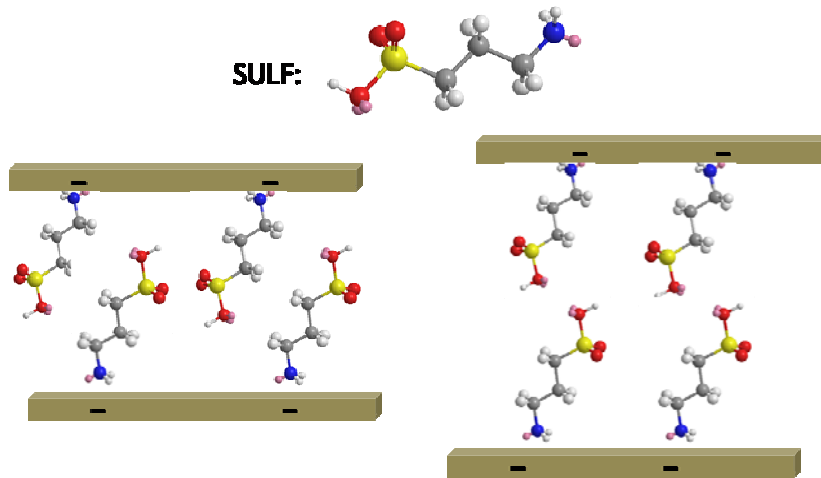
Η διευθέτηση των οργανικών μορίων που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου εξαρτάται, κυρίως, από το σχήμα, το μέγεθος και το συνολικό φορτίο των οργανικών κατιόντων αλλά και τη πυκνότητα φορτίου του αργίλου. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη μικροδομή των υλικών αναγνωρίζοντας πιθανές αλλαγές στο εσωτερικό χώρο των αργίλων, και επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή ένθεση των διάφορων οργανικών μορίων αλλά και προβλέποντας την πιθανή διευθέτησή τους στο εσωτερικό των φυλλόμορφων υλικών. Επιπλέον μετά την ενσωμάτωση των φυλλόμορφων ενισχυτικών στη μάζα του πολυμερούς, με την τεχνική αυτή μπορούμε να διακρίνουμε και τον τύπο του νανοσύνθετου που σχηματίζεται. Στο Σχήμα Δ.27 παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων Χ των αργίλων (SWy και Laponite), πριν και μετά την τροποποίηση τους με το αμινοπαράγωγο SULF, καθώς επίσης και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανόφιλους αργίλους σε σύγκριση με τη μεμβράνη Nafion.



**Σχήμα Δ.27:** Διαγράμματα ακτίνων Χ για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με μόρια SULF, το αρχικό πολυμερές Nafion, καθώς και τα παραγόμενα νανοσύνθετα υλικά, με άργιλο (A) Laponite και (B) SWy

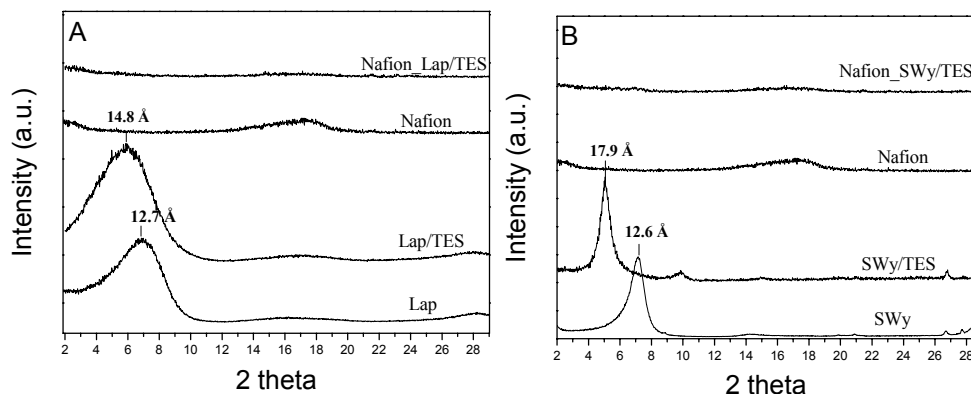
Ο αρχικός άργιλος Laponite (Σχήμα Δ.27A) εμφανίζει την κύρια ανάκλαση του στις  $7.0^\circ$  μοίρες και σύμφωνα με τον τύπο του Bragg υπολογίζεται πως η απόσταση  $d_{001}$  ισούται με

12.6 Å, με ενδοστρωματική απόσταση 3.0 Å όπως φαίνεται και στο *Σχήμα Δ.3*. Από την άλλη μεριά (*Σχήμα Δ.27B*) ο φυσικός άργιλος μοντμοριλλονίτης SWy παρουσιάζει στην ίδια περιοχή την κύρια 001 ανάκλασή του, με σχεδόν την ίδια ενδοστρωματική απόσταση. Όμως μετά την κατεργασία των παραπάνω αρχικών αργίλων με τα οργανικά μόρια SULF, παρατηρείται και στα δύο είδη αργίλων, ότι η κύρια ανάκλασή τους μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ένθεση των οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο. Πιο συγκεκριμένα, για τον άργιλο Laponite, η 001 ανάκλαση εμφανίζεται στις 5.7° με  $d_{001}=15.6$  Å και η ενδοστρωματική απόσταση είναι  $L=6.0$  Å, ενώ στην περίπτωση του SWy παρατηρούνται δύο κύριες ανακλάσεις, εξαιτίας της διαφορετικής διευθέτησης των μορίων SULF στα φύλλα του αργίλου. Η πρώτη ανάκλαση εμφανίζεται περίπου σε παρόμοια θέση μ' αυτήν του Laponite και είναι ίση με  $d_{001}=15.3$  Å (ενδοστρωματική απόσταση,  $L=5.7$  Å), ενώ η δεύτερη ανάκλαση παρατηρείται σε μικρότερες γωνίες και είναι ίση με  $d_{001}=21.9$  Å (ενδοστρωματική απόσταση σχεδόν διπλάσια,  $L=12.6$  Å). Αν αναλογιστούμε το μήκος του μορίου, που υπολογίζεται μέσω του προγράμματος Chem Draw, όπως φαίνεται και στο παρακάτω *Σχήμα Δ.28*, μετά από ελαχιστοποίηση της ενέργειας, είναι ίσο με 6.5 Å περίπου, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα μόρια SULF έχουν εντεθεί υπό γωνία σε σχέση με τα φύλλα του Laponite και στα οποία ένα μεγάλο μέρος του μορίου στο ένα φύλλο, βρίσκεται σε άμεση γειτνίαση (αλληλεπίδραση Van der Waals) με ένα μόριο του άλλου φύλλου. Στη περίπτωση, όμως, του SWy παρατηρούνται πακέτα φύλλων όπου τα μόρια του οργανικού μορίου παρουσιάζουν περίπου την ίδια απόσταση με τον οργανόφιλο Laponite, ενώ εμφανίζονται και πακέτα, όπου τα εντεθειμένα μόρια αλληλεπιδρούν μέσω των σουλφονομάδων, αυξάνοντας, στο διπλάσιο, την ενδοστρωματική απόσταση. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί κατά την ένθεση και άλλων κατιονικών μορίων (οργανικών).<sup>189,190</sup>



**Σχήμα Δ.28:** Σχηματική αναπαράσταση του μορίου του SULF, καθώς και των τροποποιημένων αργίλων Laronite (αριστερά) και SWy (δεξιά)

Στη περίπτωση των οργανόφιλων αργίλων με το μόριο TES (Σχήμα Δ.29) και για τον άργιλο Laronite η  $d_{001}$  υπολογίζεται στα 14.8 Å ( $L=5.2$  Å), γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή ένθεση των μορίων του TES στον ενδοστρωματικό χώρο του Laronite. Αντίθετα, στη περίπτωση του οργανικά τροποποιημένου SWy, η 001 ανάκλαση εμφανίζεται σε μικρότερες γωνίες, και αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη απόσταση  $d_{001}=17.9$  Å. Αν αφαιρεθεί το πάχος του φύλλου του αργίλου υπολογίζεται ότι η ενδοστρωματική απόσταση είναι περίπου διπλάσια  $L=8.4$  Å σε σύγκριση με τον άργιλο Laronite. Αυτό οφείλεται στο ότι ο άργιλος SWy εμφανίζει μεγαλύτερη κατιοανταλλακτική ικανότητα από τον άργιλο Laronite και άρα έχει τη δυνατότητα προσρόφησης περισσότερων μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου με αποτέλεσμα αυτά να διευθετούνται με μεγαλύτερη γωνία ως προς τα αργιλοπυριτικά φύλλα του ορυκτού.

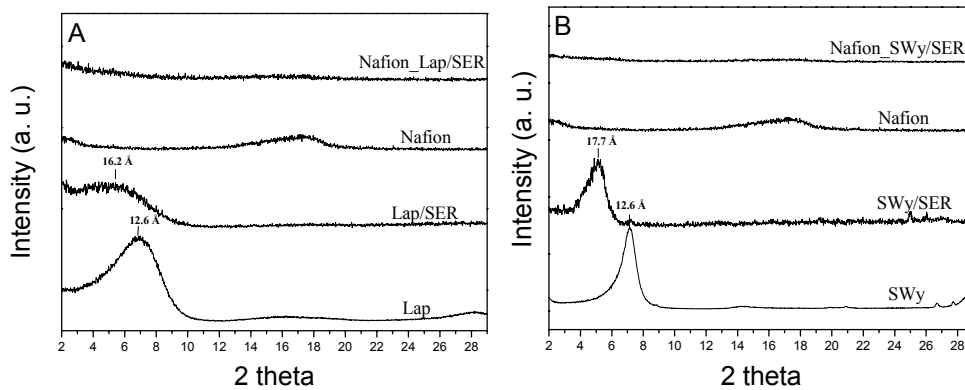


**Σχήμα Δ.29:** Διαγράμματα ακτίνων Χ για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με τα μόρια TES, το πολυμερές Nafion, καθώς και το νανοσύνθετο υλικό με τον άργιλο (A) Laponite και (B) SWy

Τέλος, στο Σχήμα Δ.30 παρατίθενται τα διαγράμματα ακτίνων Χ για τους οργανικά τροποποιημένους αργίλους με τα οργανικά μόρια SER. Αρχικά στη περίπτωση του οργανικά τροποποιημένου Laponite εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή με  $d_{001}$  ίση περίπου 16.2 Å με την ενδοστρωματική απόσταση να κυμαίνεται στα  $L=6.8-6.1$  Å, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ένθεση των μορίων της οργανικής ουσίας. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η 001 ανάκλαση του οργανόφιλου αργίλου είναι ευρεία, γεγονός που υποδηλώνει μια κατανομή ενδοστρωματικών αποστάσεων για τον οργανόφιλο άργιλο αυτόν.

Στην περίπτωση του SWy η 001 ανάκλαση εμφανίζεται σε μικρότερες γωνίες, με απόσταση  $d_{001}$  ίση με 17.7 Å, επιβεβαιώνοντας ότι τα μόρια SER έχουν εισέλθει επιτυχώς στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου και σε μεγαλύτερη ποσότητα απ' ότι στη περίπτωση του συνθετικού Laponite, λόγω της υψηλής κατιονανταλλακτικής ικανότητας του πρώτου.





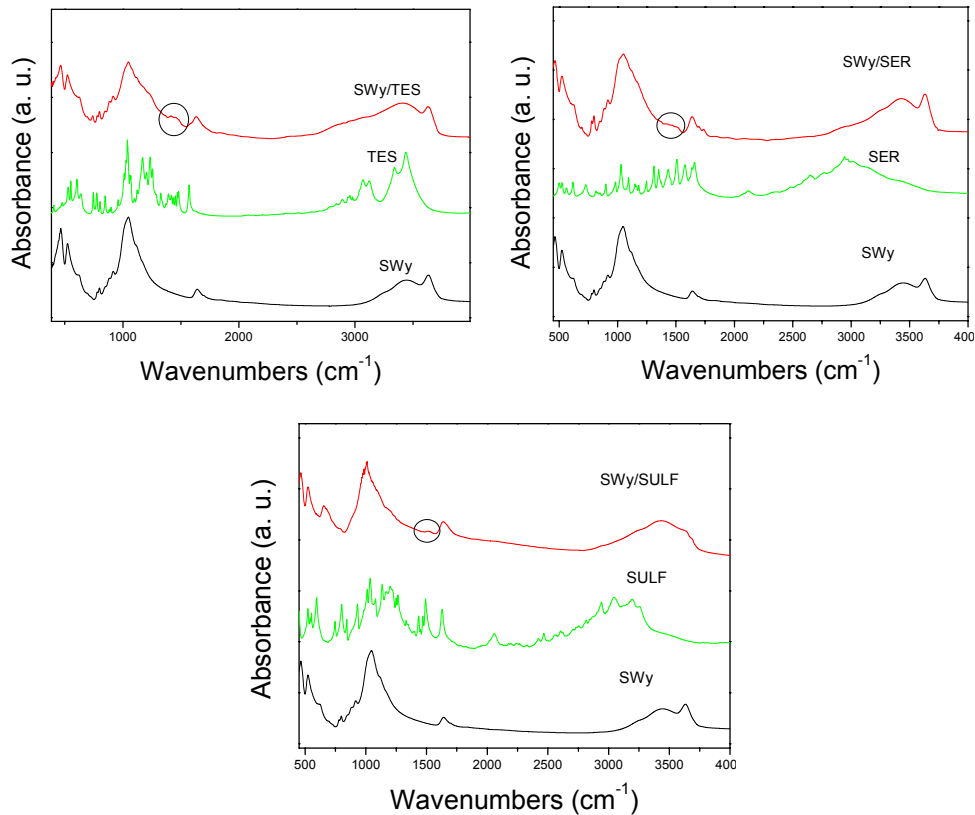
**Σχήμα Δ.30:** Διαγράμματα ακτίνων Χ για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με τα μόρια SER, το πολυμερές Nafion, καθώς και το νανοσύνθετο υλικό για τον άργιλο (A) Laponite και (B) SWy

Επιπλέον, σ' όλα τα παραπάνω διαγράμματα ακτίνων-Χ (Σχήματα 27, 29, 30) παραθέτονται τα ακτινογραφήματα της αρχικής μεμβράνης Nafion και της αντίστοιχης νανοσύνθετης μεμβράνης που προέκυψε μετά την επεξεργασία του Nafion με τον αντίστοιχο οργανοτροποποιημένο άργιλο. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι μετά την ενσωμάτωση των οργανόφιλων αργίλων στη πολυμερική μάζα του Nafion δημιουργούνται αποφυλλοποιημένες δομές, μιας και εξαφανίζεται κάθε ίχνος από τη κύρια ανάκλαση των οργανόφιλων αργίλων, εξαιτίας της πλήρους καταστροφής της τάξης των φύλλων του αργίλου. Η δημιουργία των οργανοτροποποιημένων νανοενισχυτικών επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion να παρεμβάλλονται πιο εύκολα ανάμεσα στα φύλλα των αργίλων, και επιπροσθέτως τα οργανικά μόρια μετατρέπουν το υδρόφιλο χαρακτήρα των αργίλων σε ένα περιβάλλον πιο συγγενικό με το πολυμερές αυξάνοντας τη χημική συγγένεια με τα νανοενισχυτικά. Επίσης, όλα τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν την ευρεία κορυφή στις 18 μοίρες που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του Nafion<sup>164,165</sup>. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο με την ολοκλήρωση της περιοχής αυτής, υπάρχει η δυνατότητα να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών. Γενικά παρατηρείται μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.) όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα Δ.6. Η μείωση της κρυσταλλικότητας επιβεβαιώνει τις μορφολογικές αλλαγές που έχουν πραγματοποιηθεί στη μάζα του υλικού, μέσω της εισαγωγής των νανοενισχυτικών.<sup>191</sup>

**Πίνακας Δ.6:** Σύνοψη των ενδοστρωματικών αποστάσεων για τους οργανόφιλους αργίλους, καθώς και η κρυσταλλικότητα των νανοσύνθετων υλικών (3 % κ.β.)

	Laponite				SWy			
	2θ(°)	d <sub>001</sub> (Å)	L (Å)	K%	2θ(°)	d <sub>001</sub> (Å)	L(Å)	K%
SER	5.3	16.2	~7	14	5.1	17.7	8.1	15
SULF	5.7	15.6	6	10	5.7(4.1)	15.3(21.9)	5.7(12.6)	11
TES	5.9	14.8	5.2	12	5.0	17.9	8.4	14

Η επιτυχής τροποποίηση των αργίλων με τα παραπάνω οργανικά μόρια, αλλά και η παρουσία των φύλλων του αργίλου στην κάθε νανοσύνθετη μεμβράνη, επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία υπερέυθρου. Στο Σχήμα Δ.31 παρατίθενται τα φάσματα FT-IR του αρχικού αργίλου SWy, των αρχικών οργανικών ενώσεων και των υβριδικών φυλλόμορφων νανοενισχυτικών. Στο φάσμα του αρχικού αργίλου, εμφανίζεται μια ταινία στους  $3628\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων (OH) του πλέγματος του αργιλοπυριτικού ορυκτού, ενώ οι ταινίες στα  $3448$  και  $1635\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στο φυσικά προσροφημένο νερό. Ακόμη, οι ταινίες στα  $1044$ ,  $525$ , και  $468\text{ cm}^{-1}$  προέρχονται από τις δονήσεις Si-O και Si-O-Si από το πλέγμα του αργίλου, που είναι χαρακτηριστικές για τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται και στα φάσματα των υβριδικών οργανόφιλων αργίλων με τα διαφορετικά οργανικά μόρια (SER, TES και SULF), αποδεικνύοντας τη παρουσία των αργιλοπυριτικών ορυκτών στα τελικά υλικά. Τέλος, στα φάσματα των υβριδικών νανοενισχυτικών εμφανίζονται νέες κορυφές σε δύο περιοχές στους  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$  και  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ , όπου οφείλονται στην παρουσία των οργανικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $1470\text{ cm}^{-1}$  και οι δύο μικρές κορυφές στην περιοχή των  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης και στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών CH και CH<sub>2</sub> των οργανικών ενώσεων, αντίστοιχα, που επιβεβαιώνει την επιτυχή ένθεση των οργανικών ενώσεων στα φύλλα του αργίλου. Ακόμη, στη περιοχή των  $1400-1700\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται πιο έντονα μια επιπλέον κορυφή στα  $1510\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλεται στις πρωτονιωμένες αμινοομάδες των οργανικών ενώσεων, που έχουν εντεθεί στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου. Στα φάσματα των αρχικών οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις κάμψης των ομάδων -NH<sub>2</sub> και -NH- εμφανίζονται στα  $1594\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή μετατοπίζεται στα φάσματα των οργανόφιλων αργίλων σε χαμηλότερη συχνότητα  $1512\text{ cm}^{-1}$ <sup>192-195</sup> εξαιτίας της πρωτονίωσης τους και της δημιουργίας ομάδων -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> -NH<sub>2</sub>-.

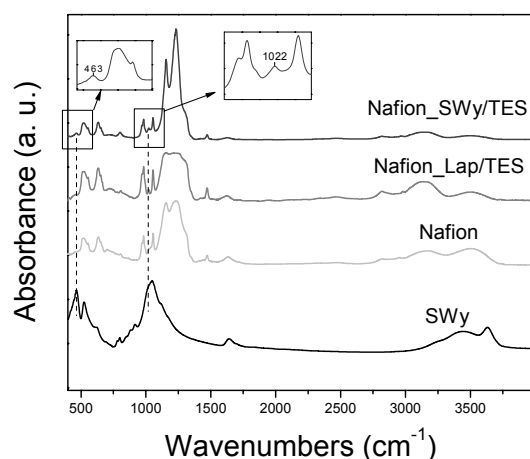


**Σχήμα Δ.31:** Φάσματα υπερύθρου του αρχικού αργίλου SWy, των οργανικών αμινοπαραγώγων και των αντίστοιχων οργανόφιλων αργίλων

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη περίπτωση του συνθετικού αργίλου, ο οποίος παρουσιάζει, περίπου, τη μισή κατιοανταλλακτική ικανότητα, εισέρχονται λιγότερα μόρια αμινοπαραγώγων στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου και γι' αυτό το λόγο και οι κορυφές που οφείλονται στα οργανικά μόρια είναι αρκετά πιο ασθενείς.

Στο Σχήμα Δ.32 παρατίθενται ενδεικτικά τα φάσματα υπερύθρου των μεμβρανών μετά την ενσωμάτωση των οργανοτροποποιημένων νανοσεισχυτικών (SWy και Lap) με μόρια TES στη πολυμερική μάζα, καθώς και της αρχικής μεμβράνης Nafion για σύγκριση. Σε όλα τα φάσματα των υβριδικών νανοσύνθετων υλικών διακρίνεται ένα πλήθος κορυφών, οι οποίες συμπίπτουν με τις κορυφές της μεμβράνης Nafion, επιβεβαιώνοντας την παρουσία του πολυμερούς στις τελικές μεμβράνες. Στον Πίνακα Δ.4 αναλύονται και αποδίδονται όλες οι κοινές κορυφές που εμφανίζονται. Στο Σχήμα αυτό έχουν γίνει μεγεθύνσεις στις περιοχές των

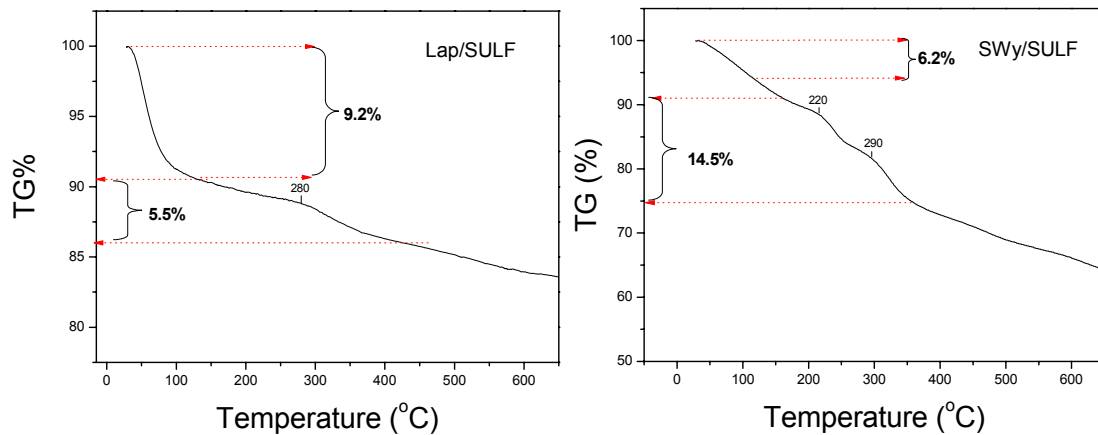
κορυφών στους 463 και στους 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές, αντιστοιχούν στις δονήσεις του Si-O και Si-O-Si των φύλλων του αργίλου (Πίνακας Δ.4), επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη των φυλλόμορφων νανο-ενισχυτικών στα τελικά νανοςύνθετα υλικά. Ανάλογα αποτελέσματα εμφανίζονται στα φάσματα όλων των τελικών νανοςύνθετων υλικών τα οποία για λόγους οικονομίας χώρου δεν παρουσιάζονται εδώ.



**Σχήμα Δ.32:** Φάσματα υπερύθρου της μεμβράνης Nafion και των νανοςύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους Laponite και SWy, που έχουν τροποποιηθεί με τα μόρια TES

Επιπλέον, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των οργανόφιλων αργίλων και των νανοςύνθετων μεμβρανών παρέχει ένα πλήθος πληροφοριών, όπως το ποσοστό του νερού που συγκρατείται, το ποσοστό των οργανικών μορίων που έχει εντεθεί στον άργιλο και τέλος η θερμική σταθερότητα των τελικών υβριδικών υλικών. Στο Σχήμα Δ.33 παρατίθενται ενδεικτικά τα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των οργανόφιλων αργίλων με τα οργανικά μόρια SULF, για τους δύο διαφορετικούς αργίλους. Μέχρι την θερμοκρασία των 120  $^{\circ}\text{C}$ , η απώλεια του προσροφημένου νερού για το κάθε δείγμα υπολογίζεται 9.3 και 6.2 % για το οργανόφιλο Laponite και SWy αντίστοιχα. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 130-450  $^{\circ}\text{C}$ , σημειώνεται η απώλεια μάζας εξαιτίας της καύσης των οργανικών ομάδων που έχουν εντεθεί στον άργιλο. Για τη περίπτωση του συνθετικού Laponite, υπολογίζεται στα 5.5 %, ενώ στη περίπτωση του φυσικού μοντμοριλλονίτη είναι πολλή μεγαλύτερη στα 14.5 %. Το αποτέλεσμα αυτό είναι

αναμενόμενο εξαιτίας της υψηλότερης κατιοανταλλακτικής ικανότητας του SWγ σε σχέση με το Laronite. Είναι αξιοσημείωτο να αναφέρουμε, ότι στη περίπτωση του οργανόφιλου αργίλου SWγ/SULF παρατηρούνται δύο διαφορετικές απώλειες μάζας στη περιοχή των 200-300 °C, που οφείλονται, πιθανόν, στις διαφορετικές διευθετήσεις που λαμβάνουν τα μόρια SULF στο χώρο του αργίλου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα ακτίνων Χ. Στον Πίνακα Δ.7, φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις TGA για τα ποσοστά του προσροφημένου νερού και οργανικών μορίων που περιέχονται στους οργανοτροποποιημένους αργίλους (SWγ και Lap) με τα τρία αμινοπαράγωγα (SULF, TES και SER).



**Σχήμα Δ.33:** Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των οργανόφιλων αργίλων Laronite (Αριστερά) και SWγ (δεξιά) με τα μόρια SULF

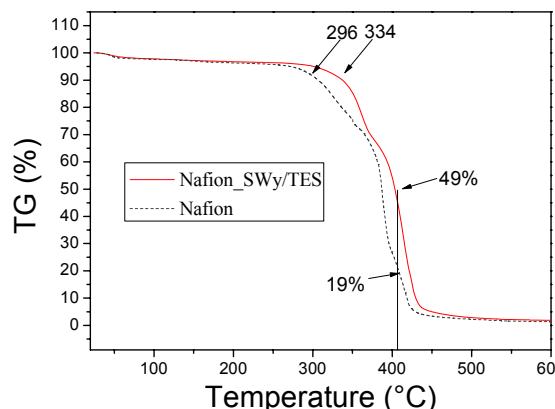
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα Δ.7, τα ποσοστά του προσροφημένου νερού για τη περίπτωση των οργανοτροποποιημένων αργίλων με Laronite έναντι του SWγ βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα, εξαιτίας της διαφορετικής δομής και των διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του Laronite σε σχέση με τον SWγ. Γενικά, είναι γνωστό<sup>196</sup>, ότι ο συνθετικός άργιλος Laronite μπορεί να προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα νερού από τον φυσικό μοντμοριλλονίτη (ή άλλους αργίλους στη κατηγορία των σμεκτιτών), λόγω της δημιουργίας πολλαπλών στρωμάτων νερού, που δημιουργούνται, κυρίως, στην εξωτερική επιφάνεια του Laronite εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας αυτού μιας και το μέγεθος των φυλλιδίων του Laronite είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερο από αυτό του μοντμοριλλονίτη. Αντίθετα, το ποσοστό των οργανικών μορίων που έχουν προσροφηθεί στις επιφάνειες του οργανοτροποποιημένου αργίλου είναι αρκετά υψηλότερα στη περίπτωση του SWγ έναντι του συν-

θετικού αργίλου, λόγω της μεγαλύτερης κατιοανταλλακτικής ικανότητας του SWy (76.4meq/g) σε σχέση με του Laponite.

**Πίνακας Δ.7:** %ποσοστό προσροφημένου νερού και οργανικών μορίων για τους οργανοτροποποιημένους αργίλους όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις TGA

	Lap		SWy	
	20-120°C (%)	130-450 °C (%)	20-120°C (%)	130-450 °C (%)
<b>SULF</b>	9.2	5.5	6.2	14.5
<b>TES</b>	7.7	5.2	2.5	14.0
<b>SER</b>	8.9	5.4	3.0	15.3

Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων αποκαλύπτουν και την επιτυχή δημιουργία ομογενών υβριδικών μεμβρανών. Στο Σχήμα Δ.34 φαίνονται τα θερμογράφημα της μεμβράνης Nafion και μιας ενδεικτικής νανοσύνθετης μεμβράνης με το νανοενισχυτικό SWy/TES. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι η μελέτη όλων των μεμβρανών πραγματοποιήθηκε σε ξηρή μορφή, μετά την απομάκρυνση δηλαδή όλης της ποσότητας του φυσικά προσροφημένου νερού. Η επιλογή αυτή έγινε γιατί το ποσοστό του προσροφημένου νερού είναι διαφορετικό σε κάθε μεμβράνη γεγονός που θα δυσκόλευε πάρα πολύ την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Όπως περιγράφηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι μεμβράνες παρουσιάζουν δύο κύριες απώλειες βάρους, η πρώτη στους 270 °C, που οφείλεται στην απομάκρυνση των πλευρικών ομάδων του πολυμερούς και η δεύτερη στους 370 °C, λόγω της καύσης της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). Στη περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης με το ενισχυτικό SWy/TES, η έναρξη καύσης των πλευρικών ομάδων μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να καθυστερεί την αποικοδόμηση του πολυμερούς. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση της αρχικής μεμβράνης, η έναρξη καύσης γίνεται στους 296°C, ενώ στην περίπτωση της νανοσύνθετης στους 334°C, δηλαδή αυξάνεται η θερμική σταθερότητα του πολυμερούς κατά 38 °C. Από την άλλη στους 400 °C, οι απώλειες μάζας που υπολογίζονται είναι 19 % κ.β. για την αρχική μεμβράνη Nafion και 39 % για τη νανοσύνθετη (Nafion\_SWy/TES) γεγονός που αποδεικνύει την βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών και την ομοιογενή διασπορά των φύλλων του αργίλου στη μάζα του πολυμερούς.<sup>165,171</sup>



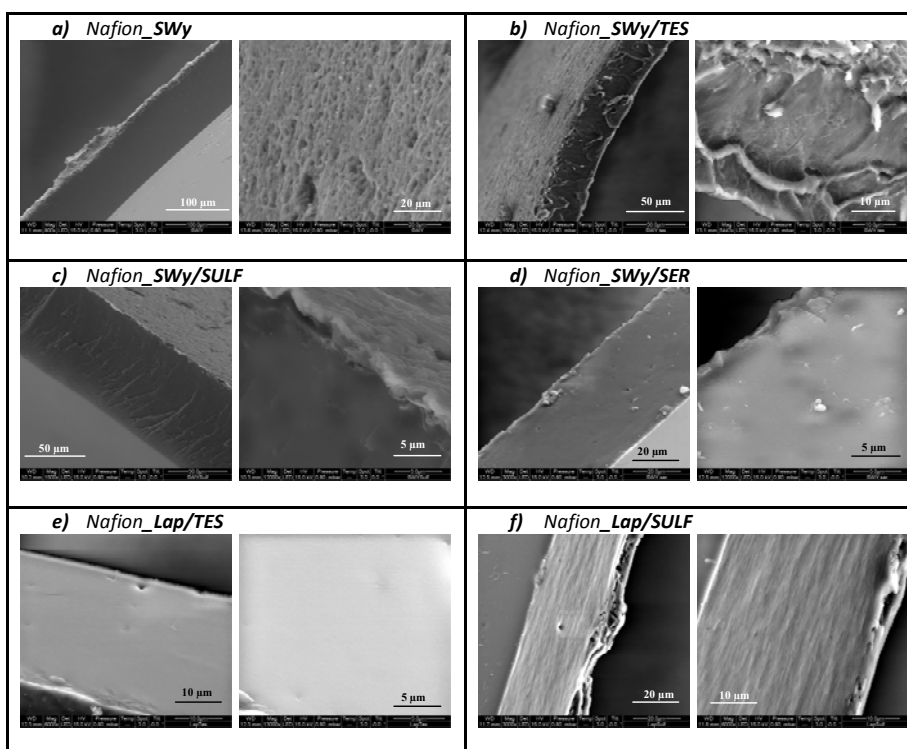
**Σχήμα Δ.34:** Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3 % κ.β.)

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται για όλες τις σειρές των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους άλλους οργανόφιλους αργίλους γεγονός που αποδεικνύει την ομογενή διασπορά τους, στην πολυμερική μήτρα Nafion.

## Δ2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των οργανικά τροποποιημένων αργίλων

Στη συνέχεια, ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για την μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών της άνω (αριστερά) και κάτω πλευράς (δεξιά), για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες (με 3 % κ.β. ενισχυτικό) οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.35. Στο Σχήμα Δ.35α, φαίνονται οι μικρογραφίες των επιφανειών της άνω (αριστερή εικόνα) και της κάτω (δεξιά εικόνα) πλευράς της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_SWy, δηλαδή του μη οργανικά τροποποιημένου αργίλου. Η άνω πλευρά εμφανίζεται ομαλή συμπαγής και ομοιόμορφη, ενώ η κάτω πλευρά είναι ιδιαίτερα σπογγώδης (πορώδης), χαρακτηριστική της ύπαρξης των φυλλόμορφων αργίλων. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στη διαδικασία παρασκευής της μεμβράνης, όπου κατά την εξάτμιση του διαλύτη (8-10 ώρες), τα ενισχυτικά τείνουν να καταβυθιστούν προς την κάτω πλευρά της μεμβράνης. Επίσης, αξιοσημείωτο αποτελεί ότι δεν παρατηρούνται συσσωματώματα μέσα στη πολυμερική μήτρα. Γενικά, είναι γνωστό, ότι η πιο διαδεδομένη διαδικασία παρασκευής σύνθετων μεμβρανών πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου “χύτευσης” (casting). Η μέθοδος αυτή είναι απλή, αλλά είναι δύσκολο να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μέσα στη πολυμερική μήτρα, δημιουργώντας ανομοιογενείς μεμβράνες. Η οργανική τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη

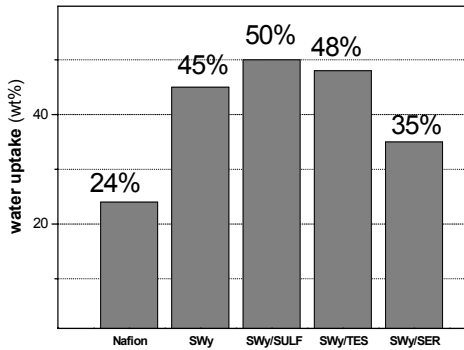
(SWy) με τα διάφορα οργανικά μόρια επιφέρει μορφολογικές αλλαγές στις νανοσύνθετες μεμβράνες. Συγκεκριμένα, οι μικρογραφίες της μεμβράνης SWy/TES (Σχήμα Δ.35b) παρουσιάζουν μια πορώδη δομή και στις δύο επιφάνειες, ενώ αντίθετα οι νανοσύνθετες μεμβράνες SWy/SER (Σχήμα Δ.35d) και SWy/SULF (Σχήμα Δ.35c) παρουσιάζουν λιγότερο σημαντικές αλλαγές, και εμφανίζουν μια μορφολογία παρόμοια με αυτή της μεμβράνης Nafion\_SWy. Εντούτοις και οι δύο αυτές νανοσύνθετες μεμβράνες παρουσιάζουν μια δομή λιγότερο συμπαγή, ενώ στην περίπτωση της μεμβράνης με τον SWy/SER εμφανίζονται κάποια συσσωματώματα μεγέθους περίπου 1μm. Αντίθετα, στις μικρογραφίες της μεμβράνης Nafion\_Lap/SULF (Σχήμα Δ.35f), εμφανίζεται μια πιο σπογγώδης δομή με λεία υφή. Ως εκ τούτου, τα νανοενισχυτικά διασπείρονται ομοιογενώς στην πολυμερική μήτρα, δημιουργώντας αποφυλλοποιημένες δομές, προσδίνοντας σημαντικές βελτιώσεις, σε σύγκριση με τη μεμβράνη Nafion, κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης, που αναπτύχθηκαν προηγουμένως.



**Σχήμα Δ.35:** Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα διαφορετικά ενισχυτικά (τροποποιημένοι και μη άργιλοι)



Μετά τη μελέτη της μορφολογίας της κάθε μεμβράνης στο Σχήμα Δ.37, παρατίθενται οι τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης των μορίων του νερού, μέσω της τεχνικής NMR, των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανικά τροποποιημένους αργίλους SWy, καθώς και



**Σχήμα Δ.36:** Ραβδογράμματα με τα μέγιστα (%) ποσοστά προσροφημένου νερού στις νανοσύνθετες μεμβράνες για τους οργανοτροποποιημένους ή μη αργίλους SWy

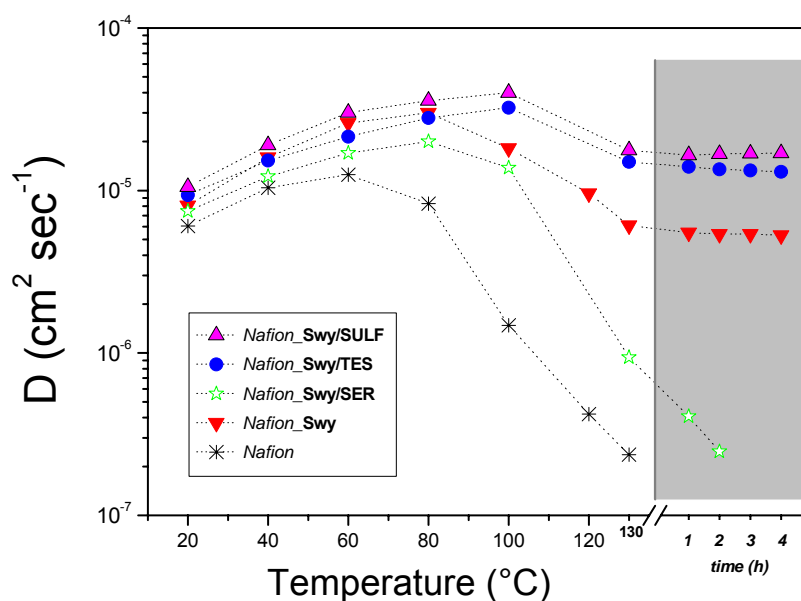
της αρχικής μεμβράνης Nafion για σύγκριση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην θερμοκρασιακή περιοχή 20-130°C σε πλήρεις ενυδατωμένες μεμβράνες, δηλαδή στο μέγιστο ποσοστό προσροφημένου νερού (water uptake).

Στο Σχήμα Δ.36 παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης νερού των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον οργανικά τροποποιημένο ή μη άργιλο SWy. Παρατηρείται, ότι τα οργανοτροποποιημένα ενισχυτικά (εκτός της Nafion\_SWy/SER) εμφάνισαν μεγαλύτερο ποσοστό συγκράτησης μορίων νερού, ακόμα και από την νανοσύνθετη μεμβράνη με τον μη τροποποιημένο SWy.

Είναι ευρέως γνωστό<sup>197</sup> και επιβεβαιώνεται και στο Σχήμα Δ.37, ότι η μεμβράνη Nafion χάνει τα μόρια του νερού περίπου στους 80°C, ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100°C η αγωγιμότητα μειώνεται αισθητά σε τιμές που δεν επιτρέπουν την χρήση της μεμβράνης σε πραγματικό κελί καύσιμου. Η παρουσία των φύλλων του αργίλου, τροποποιημένων και μη, βελτιώνει σημαντικά την απόδοση των μεμβρανών. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι οι τιμές του συντελεστή διάχυσης των μεμβρανών Nafion\_SWy/TES και Nafion\_SWy/SULF αυξάνονται σχεδόν γραμμικά μέχρι τους 100°C, φτάνοντας σε τιμές σχεδόν μια τάξη μεγέθους, μεγαλύτερες απ' ότι η αρχική μεμβράνη Nafion. Στους 130°C εμφανίζεται μια μικρή μείωση της διάχυσης, που οφείλεται στην εξάτμιση του νερού από τις μεμβράνες. Όμως είναι άκρως σημαντική η συμπεριφορά των νανοσύνθετων στη θερμοκρασία αυτή, αφού ο συντελεστής διαχύσεως παραμένει σταθερός για πολλές ώρες και σε αρκετά υψηλά επίπεδα σε σύγκριση με τη νανοσύνθετη μεμβράνη με τον μη τροποποιημένο SWy. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στους 130 °C η βελτίωση του συντελεστή διαχύσεως μετά την τροποποίηση του αργίλου φτάνει ακόμα και στο 120 %. Η μείωση που επέρχεται στον συντελεστή διαχύσεως πάνω από τους 100°C, παρά το γεγονός ότι αυξάνεται η θερμοκρασία, μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τους υδρόφιλους πόρους του Nafion και την όξινη φύση των οργανόφιλων φύλλων του αργίλου, που παρέχουν στο

πολυμερικό σύστημα ένα πλήθος από περιοχές ανταλλαγής πρωτονίων. Ως εκ τούτου, ο συντελεστής διάχυσης του νερού που μετράται είναι ένας σταθμισμένος μέσος όρος από τα διαφορετικά είδη νερού που συνυπάρχουν (δεσμευμένο και ελεύθερο<sup>182,198</sup>). Κατά τη θέρμανση, είναι λογικό να αναμένεται, ότι η εξάτμιση του νερού έχει σημαντικές επιπτώσεις στο ελεύθερο νερό (μη δεσμευμένο), δηλαδή στο νερό με την μεγαλύτερη κινητικότητα και άρα με την μεγαλύτερη συμβολή στη διάχυση, με συνέπεια να μειώνεται ο συντελεστής διάχυσης.

Σε κάθε περίπτωση, οι μετρήσεις των μεμβρανών πραγματοποιούνται απουσία εξωτερικής παροχής νερού, αποδεικνύοντας ότι οι άργιλοι μπορούν να συγκρατήσουν νερό και να διατηρήσουν ένα καλό επίπεδο υγρασίας στην υβριδική μεμβράνη, βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση της.

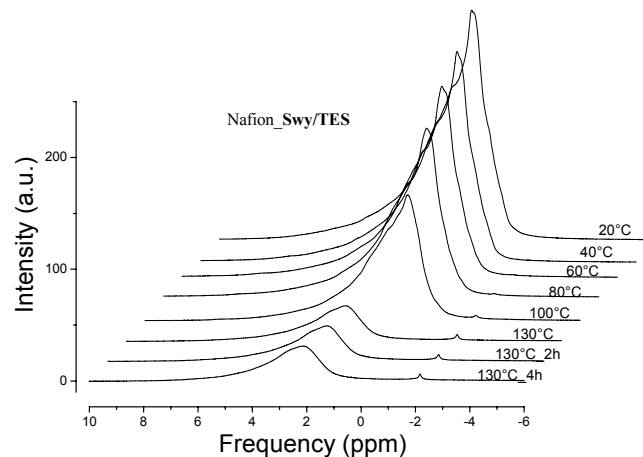


**Σχήμα Δ.37:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης ( $D$ ) των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανοτροποποιημένους μοντοριλλονίτες (SWy), 3 % κ.β.

Προκειμένου να ερευνησουμε τα διαφορετικά είδη νερού, καθώς και την δυναμική εξάτμισή τους, ελήφθησαν για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ . Στο Σχήμα Δ.38, παρατίθενται τα φάσματα NMR για μια ενδεικτική μεμβράνη την Nafion\_SWy/TES, σε όλες τις θερμοκρασίες από τους 20°C έως 130°C, καθώς επίσης και τα φάσματα μετά από 2 και 4 ώρες στους 130°C αντίστοιχα. Τα φάσματα βαθμονομήθηκαν θέ-

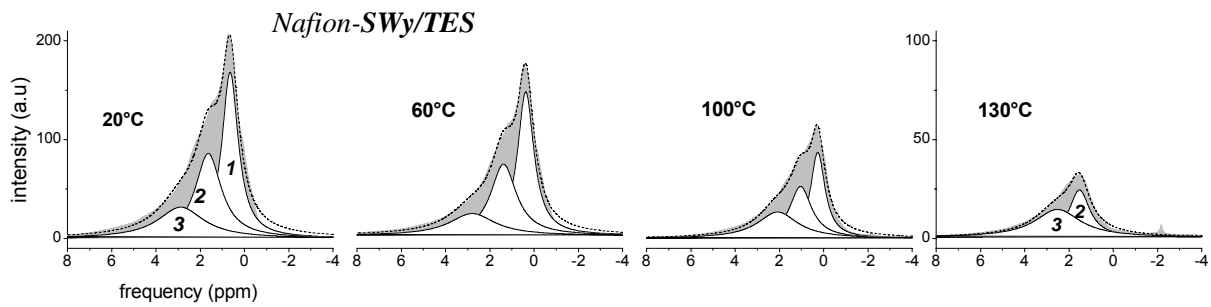
τοντας το καθαρό νερό στα 0 ppm και ελήφθησαν με τον ίδιο αριθμό σάρωσης για την σύγκριση των σχετικών εντάσεων τους. Όπως παρατηρούμε και από το Σχήμα, το σήμα του πρωτονίου εμφανίζει αρκετά μεγάλο εύρος (μέγιστο πλάτος στο μέσο του ύψους FWHM=1 KHz) και είναι μη συμμετρικό, χαρακτηριστικό της συνύπαρξης πολλαπλών ειδών, δηλαδή διαφορετικών “τύπων” νερού. Συγκεκριμένα, τα διαφορετικά είδη εμπλέκονται στις σφαίρες ενυδάτωσης των σουλφονικών ομάδων  $\text{SO}_3^-$  του Nafion<sup>199,200</sup>, καθώς επίσης και στις υδρόφιλες ομάδες των οργανικά τροποποιημένων ενισχυτικών (επιφανειακές ομάδες οξυγόνου και υδροξυλίων των αργίλων) και των μορίων του TES ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_3^-$ ). Η προσθήκη πρόσθετου νερού γεμίζει τους κενούς όγκους των πόρων της μεμβράνης σχηματίζοντας υψηλότερα στρώματα ενυδάτωσης και το νερό αυτό συμπεριφέρεται ως ελεύθερο νερό (bulk water). Οι διαφορετικές καταστάσεις του νερού μέσα στους υδρόφιλους πόρους του πολυμερούς είναι αρκετά δύσκολο να διακριθούν, εξαιτίας της ταχείας ανταλλαγής πρωτονίων στο όξινο νερό, και για αυτόν τον λόγο “βλέπουμε” μόνο μια κορυφή.

Η ένταση αυτής της κορυφής μειώνεται σταδιακά κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της εξάτμισης νερού από τη μεμβράνη. Πιο αναλυτικά, όταν η θερμοκρασία φτάνει στους 100 °C, η ένταση της κορυφής μειώνεται αισθητά, ενώ όταν φτάνει τους 130 °C, η ένταση του σήματος παραμένει σταθερή για αρκετές ώρες (χωρίς καμία εξωτερική παροχή επιπρόσθετου νερού) και αυτό είναι υπεύθυνο για τη διάχυση πρωτονίων που μπορούμε να ανιχνεύσουμε σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες.



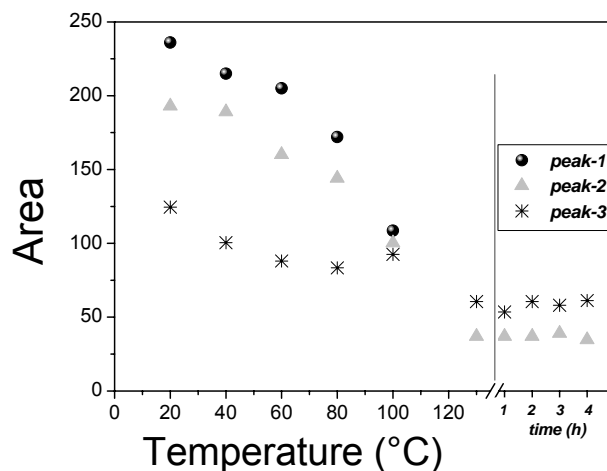
**Σχήμα Δ.38:** Φάσματα  $\text{H}^1\text{NMR}$  της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3 % κ.β.), σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τα διαφορετικά είδη νερού έγινε ανάλυση της κορυφής αυτής για τη νανοσύνθετη μεμβράνη Nafion\_SWγ/ΤΕS. Πιο συγκεκριμένα για τα φάσματα μέχρι τους 100 °C η ασύμμετρη κορυφή προσαρμόστηκε πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα με τρεις Λορεντζιανές κορυφές (Lorentzian peaks) (Σχήμα Δ.39): μια οξεία κορυφή (κορυφή 1) που αποδίδεται στο ελεύθερο νερό και άλλες δύο ευρείες κορυφές (κορυφή-2 και κορυφή-3), που οφείλονται στο δεσμευμένο νερό, όπως για παράδειγμα, το νερό που δεσμεύεται με τις σουλφονικές ομάδες του πολυμερούς και στις υδρόφιλες ομάδες των οργανικών μορίων του SWγ/ΤΕS και στο νερό που δεσμεύεται από τις υδρόφιλες ομάδες των φύλλων του αργίλου, αντίστοιχα. Η επιλογή των παραπάνω κορυφών με τα διαφορετικά είδη νερού βρίσκεται σε συμφωνία με τις μετατοπίσεις και τα εύρη της κάθε κορυφής. Σε θερμοκρασία δωματίου, το ποσό του αδέσμευτου νερού στις πλήρεις ενυδατωμένες μεμβράνες είναι σίγουρα κυρίαρχο (κορυφή 1), έχοντας τις λιγότερες περιορισμένες κινήσεις και επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ένταση της συνολικής κορυφής. Στη συνέχεια, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και απομακρύνεται το νερό, παρατηρείται μείωση της έντασης της κάθε κορυφής, με τη μεγαλύτερη μείωση να εμφανίζεται στη κορυφή 1, που αντιστοιχεί στο ελεύθερο (αδέσμευτο) νερό. Αναλυτικότερα, αν υπολογίσουμε την επιφάνεια της κάθε συνιστώσας, καθώς και της συνολικής κορυφής, μπορούμε να υπολογίσουμε τη μείωση του ποσοστού του νερού και τη συνεισφορά της κάθε κορυφής. Στους 100 °C, η απώλεια του νερού υπολογίζεται περίπου 46 % κ.β. από τη συνολική ποσότητα που προσρόφησε η αρχική μεμβράνη. Σ' αυτό το ποσοστό συνεισφέρει κατά 23 % κ.β. η πρώτη κορυφή (μεγαλύτερη μείωση απ' όλες), 17 % κ.β. η δεύτερη και περίπου 6 % κ.β. η τρίτη κορυφή. Καθώς φτάνουμε στους 130 °C, η κορυφή 1 που αντιστοιχεί στο αδέσμευτο νερό εξαφανίζεται πλήρως από το σήμα του NMR, ενώ οι άλλες δύο κορυφές συνυπάρχουν για τη παραγωγή του τελικού σήματος, που υπολογίζεται συνολικά στο 18 % κ.β. Το νερό αυτό αντιστοιχεί στα πρωτόνια που δεσμεύονται στις υδρόφιλες ομάδες, είτε του πολυμερούς, είτε του ενισχυτικού.



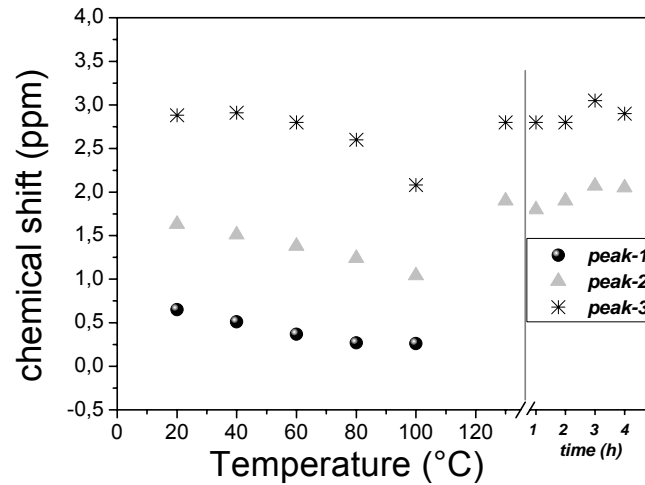
**Σχήμα Δ.39:** Ανάλυση του σήματος  $H^1$ NMR σε διαφορετικές θερμοκρασίες της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3 % κ.β.)

Για τη καλύτερη σύγκριση των τριών κορυφών (συνιστωσών), κατασκευάστηκε το διάγραμμα του Σχήματος Δ.40, όπου παρατηρούνται οι μεταβολές του εμβαδού της κάθε κορυφής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μέχρι τη θερμοκρασία των 80 °C, το εμβαδό των κορυφών μειώνονται, με τις κορυφές 1 και 2 να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη μείωση απ' ότι η κορυφή 3, η οποία παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη. Αυτό οφείλεται γιατί στη περιοχή των θερμοκρασιών 20-100 °C απομακρύνεται από τη μεμβράνη το αδέσμευτο νερό (bulk water) και όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω είναι το νερό που περιγράφεται από τη κορυφή 1 που παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη μείωση. Στους 100 °C, οι τρεις συνιστώσες παρουσιάζουν το ίδιο σχεδόν εμβαδό, ενώ στους 130 °C το σήμα NMR των πρωτονίων αναλύεται μόνο από δύο κορυφές (2 και 3). Το εμβαδό που υπολογίζεται για τη περίπτωση αυτή διατηρείται σταθερό για πολλές ώρες επειδή στη μεμβράνη παραμένει μόνο το νερό που είναι δεσμευμένο είτε στα ενισχυτικά είτε στις σουλφονομάδες του Nafion.



**Σχήμα Δ.40:** Διαγράμματα του εμβαδού της κάθε συνιστώσας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τη νανοσύνθετη μεμβράνη με τον οργανόφιλο άργιλο SWγ/TES (3 % κ.β.)

Ωστόσο, είναι αρκετά ενδιαφέρον να μελετηθεί και η χημική μετατόπιση για τη κάθε κορυφή συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως αναπαριστάται στο Σχήμα Δ.41. Σε σύγκριση με το προηγούμενο διάγραμμα, μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο σημαντικές αλλαγές: μια μικρή μετατόπιση σ' όλες τις κορυφές, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αλλά και μια απότομη αλλαγή μετά από τους 100 °C. Αυτό προκαλείται, προφανώς, από την ισχυρή εξάτμιση του νερού από τη μεμβράνη, η οποία δημιουργεί στη συνέχεια δομική αλλαγή στο σύστημα (μέγεθος υδρόφιλων πόρων και ανακατανομή του νερού). Επίσης, κοντά στη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς (το  $T_g$  της μεμβράνης Nafion είναι περίπου 110 °C) οι πολυμερικές αλυσίδες της μεμβράνης αποκτούν μεγάλη κινητικότητα με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται τα δομικά χαρακτηριστικά αυτά. Εντούτοις, στους 130 °C η χημική μετατόπιση του σήματος παραμένει αμετάβλητη για αρκετές ώρες, ενδεικτικό ότι καμία σημαντική αλλαγή, δεν πραγματοποιείται στο σύστημα.



**Σχήμα Δ.41:** Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κάθε συνιστώσας, της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3 % κ.β.)

Σε αυτό το σημείο, πραγματοποιήθηκε μια ποσοτική ανάλυση των παραπάνω φασμάτων για τον υπολογισμό του αριθμού των μορίων του νερού μέσα στους πόρους του πολυμερούς, που έχουν αλληλεπιδράσει με τις σουλφονικές ομάδες, αλλά και τα μόρια νερού που έχουν αλληλεπιδράσει με τους φυλλόμορφους αργίλους. Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του συστήματος, η χημική μετατόπιση των πρωτονίων (του νερού) στην επιφάνεια του αργίλου είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη χημική μετατόπιση στα πρωτόνια, τα οποία, αλληλεπιδρούν με τις σουλφονικές ομάδες. Άρα, η κορυφή 2 αντιστοιχεί στα μόρια νερού που αντιδρούν με τις σουλφονικές ομάδες ( $h_{SO_3^-}$ ) και η κορυφή 3 στα μόρια του νερού των οργανικά τροποποιημένων αργίλων ( $h_{clay}$ ). Τα mol των σουλφονικών ομάδων  $SO_3^-$  που υπάρχουν στο νανοενισχυτικό Nafion\_SWy/TES προέρχονται, κυρίως, από τις ομάδες που περιέχονται στο πολυμερές ενώ μια μικρή ποσότητα (σχεδόν αμελητέα ~2 %) προέρχεται από τα οργανικά μόρια του TES, τα οποία, χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του φυλλόμορφου αργίλου.

$$mmol \text{ of } SO_3^- = (0.2 \text{ from Nafion}) + (0.012 \text{ from TES (3 \% κ.β.; 3 CEC)}) = 0.212$$

Στον Πίνακα Δ.8 περιγράφεται η κατανομή των μορίων του νερού στο σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη το μέγιστο ποσοστό προσροφημένου νερού (5.5 mmol) και την αναλογία των κορυφών στα σήματα NMR στους 20 °C και έπειτα στους 130 °C. Οι αριθμοί ενυδάτωσης

των ομάδων του συστήματος υπολογίζονται περίπου 9 mol/molH<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub><sup>-</sup> στη μέγιστη ενυδάτωση και 1.8 mol/molH<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub><sup>-</sup> στην άνυδρη κατάσταση, που είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.<sup>164,201</sup>

**Πίνακας Δ.8:** Κατανομή των μορίων του νερού στο σύστημα Nafion\_SWy/TES (3 % κ.β.)

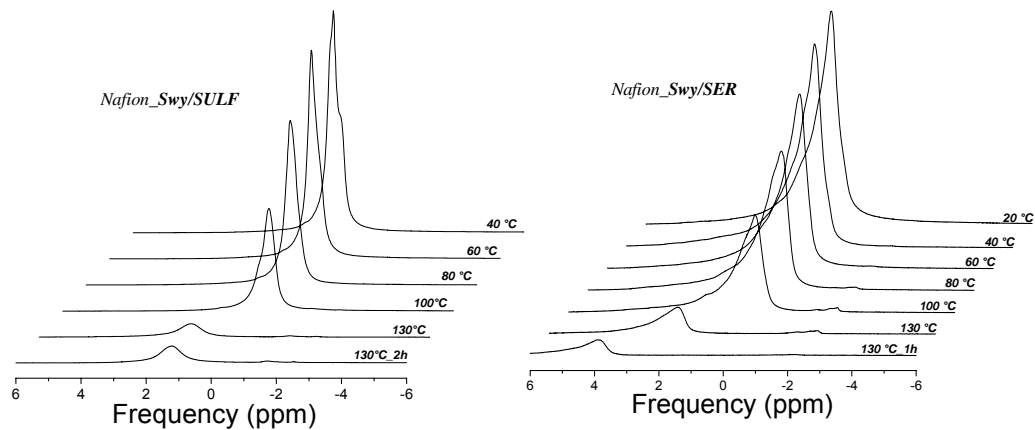
<b>20 °C</b>	
<b>Water uptake</b> 48 wt% →5.5 mmoles	Από την αναλογία των περιοχών 1, 2και 3: <b>ελεύθερο</b> 42.6 wt% → 2.34 mmoles <b>h<sub>clay</sub></b> 22.5 wt% → 1.2 mmoles <b>h<sub>SO3<sup>-</sup></sub></b> 34.8 wt% → 1.9 mmoles $\Rightarrow \frac{1.9}{0.212} \cong 9$ H <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mol/mol
<b>130 °C</b>	
~18 wt% από το αρχικό water uptake που παρέμεινε στην μεμβράνη	Από την αναλογία των περιοχών 2και 3: <b>h<sub>clay</sub></b> ~ 11 wt%→0.6 mmoles <b>h<sub>SO3<sup>-</sup></sub></b> ~ 7 wt% →0.38 mmoles $\Rightarrow \frac{0.38}{0.212} \cong 1.8$ H <sub>2</sub> O/SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mol/mol

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία για τις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion\_SWy/SER και Nafion\_SWy/SULF, (Σχήμα Δ.42). Πάνω από τους 100 °C, το παραμένον σήμα των πρωτονίων, που οφείλεται στο δεσμευμένο νερό στις υδρόφιλες ομάδες του συστήματος, μπορεί να εξασφαλίσει τη μεταφορά των πρωτονίων στη μεμβράνη, όπως για παράδειγμα δια μέσου του μηχανισμού Grotthus, όπου η κινητικότητα πρωτονίων στο νερό συνδέεται με την περιστροφή και τη μεταφορά των μορίων του νερού μέσα σε ένα συνεχές δίκτυο.<sup>177,202</sup>

Συμπερασματικά, η μεμβράνη Nafion\_SWy/SULF παρουσιάζει τον υψηλότερο βαθμό προσρόφησης νερού μαζί και με τις υψηλότερες τιμές του συντελεστή αυτό-διάχυσης πρωτονίων. Η συμπεριφορά αυτή, πιθανώς οφείλεται: (α) στη μεγάλη απόσταση ενδοστρωματικού χώρου που δημιουργείται κατά την ένθεση των μορίων αυτών στον άργιλο (αποτελέσματα ακτίνων Χ) επιτρέποντας την εύκολη προσβασιμότητα των σουλφονικών ομάδων, από μόρια νερού (β) στη μεγάλη χημική συγγένεια του συγκεκριμένου μορίου με τη μεμβράνη Nafion. Ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα φάσματα της μεμβράνης Nafion\_SWy/TES λόγω της παρόμοιας δομής του TES με το SULF, παρόλα αυτά η σύνθετη



μεμβράνη με τον SWγ/TES εμφανίζει τη μεγαλύτερη απώλεια νερού στους 130 °C. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος και τη στερεοχημική διάταξη των δύο μορίων: Το TES, το οποίο είναι μια δευτεροταγής αμίνη καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο, και άρα επιφάνεια παρεμποδίζοντας την προσβασιμότητα των μορίων του νερού στις υπόλοιπες υδρόφιλες θέσεις του αργίλου, ενώ στη περίπτωση του SULF (πρωτοταγής αμίνη) που είναι ένα γραμμικό μόριο, οι υδρόφιλες θέσεις του αργίλου είναι πιο εύκολα προσβάσιμες και οι οποίες σε συνδυασμό με τις επιπλέον σουλφονομάδες που έχουν προστεθεί στο σύστημα αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό του προσροφημένου νερού.



**Σχήμα Δ.42:** Φάσματα  $H^1$ NMR των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανόφιλους αργίλους SWγ/TES και SWγ/SER (3 % κ.β.) σε διαφορετικές θερμοκρασίες

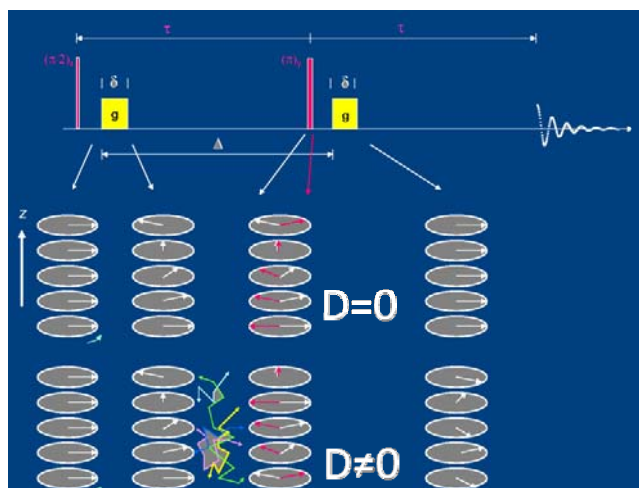
Έως τώρα, αναλύθηκαν διεξοδικά τα φάσματα NMR που επιβεβαίωσαν την παρουσία διαφορετικών ειδών πρωτονίων (μορίων νερού), εξαιτίας του διαφορετικού τους περιβάλλοντος, μέσα στις νανοσύνθετες μεμβράνες. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, υπάρχουν μόρια νερού που βρίσκονται ελεύθερα στους πόρους του πολυμερούς, μόρια νερού που δεσμεύονται από τους σουλφονικές ομάδες του Nafion και μόρια νερού που αλληλεπιδρούν με τις υδρόφιλες θέσεις των φύλλων. Γεννιέται λοιπόν, ένα κρίσιμο ερώτημα, λόγω της παρουσίας αυτών των διαφορετικών ειδών μορίων νερού:

*Ο συντελεστής διαχύσεως, που υπολογίζεται μέσω της σχέσης Stejskal-Tanner, αφορά μόνο ένα είδος μορίων νερού ή αποτελεί τον μέσο όρο όλων των μορίων νερού που προαναφέρθηκαν;*

Για να μπορέσουμε να απαντήσουμε στο παραπάνω ερώτημα, πρέπει να εξηγήσουμε λίγο παραπάνω την θεωρία της τεχνικής NMR. Στο Σχήμα Δ.43 απεικονίζεται η διαφορετική συμπεριφορά των spins, όταν υπάρχει και όταν δεν υπάρχει διάχυση. Και στις δύο περιπτώσεις, μετά την εισαγωγή του αρχικού παλμού  $90^\circ$ , όλα τα spins ευθυγραμμίζονται στο επίπεδο XY. Μετά όμως από χρόνο  $\Delta$ , αν υπάρχει διάχυση τα spins, εκτός από τη κίνηση λόγω των εξωτερικών παλμών που εφαρμόζονται στο σύστημα, εκτελούν και τη διαδρομή “τυχαίου περιπάτου”. Έτσι αν τελικά, όλα τα spin βρίσκονται στην ίδια θέση δεν υπάρχει διάχυση και η ένταση του σήματος είναι μέγιστη, ενώ αντίθετα, αν υπάρχει διάχυση και προστεθεί και ο “τυχαίος περίπατος” τότε η θέση των spins θα είναι διαφορετική και η ένταση του σήματος θα είναι μικρότερη από την αρχική.

Ο παράγοντας  $\Delta$  είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται για να παρακολουθηθούν οι επιπλέον αυτές κινήσεις των spins στο NMR και άρα η διάχυση των πρωτονίων. Υπάρχουν μόρια νερού που είναι δεσμευμένα και ελεύθερα αλλά συμμετέχουν το ίδιο στη τιμή της διάχυσης. Αν ο παράγοντας  $\Delta$  παραμείνει σταθερός και μεταβάλλουμε την ισχύ  $g$  του παλμού ή το χρόνο του παλμού  $\delta$ , τότε μπορούμε σε διαφορετικά  $g$  να παρατηρήσουμε όλες τις κινήσεις των μορίων του νερού. Το παραπάνω ερώτημα μπορεί να επαναδιατυπωθεί πλέον ως εξής:

*Αν μεταβάλλουμε το  $g$  παρατηρείται ο ίδιος συντελεστής διάχυσης στον χρόνο  $\Delta$ ;*



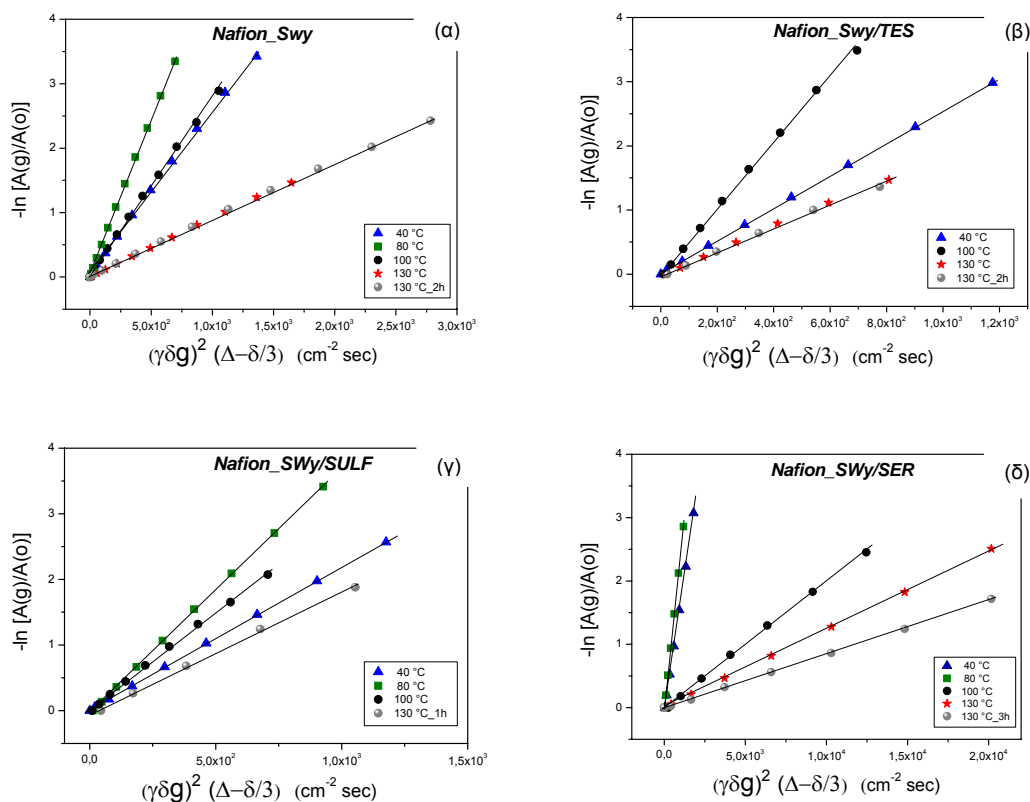
**Σχήμα Δ.43:** Σχεδιάγραμμα των ακολουθιών spin-echo για τη περίπτωση της ύπαρξης διάχυσης και μη

Για αυτό το λόγο, παρασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις (Σχήμα Δ.44) σε μερικά αντιπροσωπευτικά δείγματα, όπου στον γ άξονα έχουμε τις τιμές αρνητικού λογαρίθμου του λόγου των εντάσεων του σήματος NMR, σαν συνάρτηση του όρου  $(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3)$ , όπου είναι σταθερές για διαφορετικά g, ώστε να μελετήσουμε αν η τιμή της διάχυσης είναι ίδια.

$$-\ln \frac{A(g)}{A(0)} = (\gamma g \delta)^2 D (\Delta - \delta/3)$$

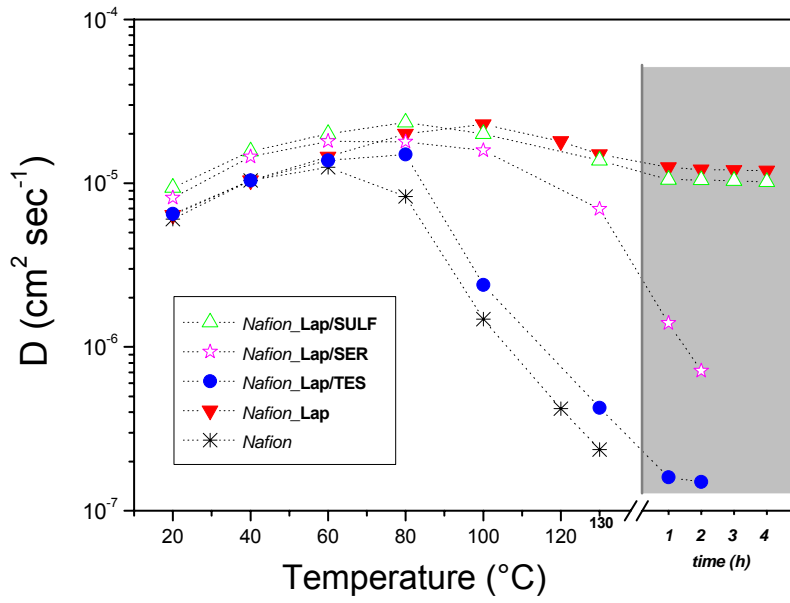
Όπως φαίνεται από τα Σχήματα, σ' όλες τις περιπτώσεις και για κάθε θερμοκρασία, οι καμπύλες των γραφικών παραστάσεων είναι απόλυτα ευθείες. Αυτό επιτρέπει να χρησιμοποιούμε την παραπάνω σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή διαχύσεως, επιβεβαιώνοντας την Γκαουσιανή (Gaussian) διάχυση στους πόρους της μεμβράνης. Αν στο σχήμα υπήρχαν σημεία όπου αποκλίνανε από την ευθεία, αυτό συνεπάγεται ότι η τιμή της διαχύσεως δεν είναι ίδια για όλες τις τιμές g και η τιμή της διαχύσεως περιγράφει με ακρίβεια όλα τα μόρια του νερού, δηλαδή κάποιο είδος νερού δεν το “βλέπει” το NMR, κάτι το οποίο στη περίπτωση μας δεν ισχύει. Άρα, στα παραπάνω συστήματα μετριέται μια τιμή διαχύσεως, όπου είναι ένας σταθμισμένος μέσος όρος από τα διαφορετικά είδη νερού.

Μέχρι τώρα, η ανάλυση που προηγήθηκε αφορούσε τις ναοσύνθετες μεμβράνες με τον άργιλο SWγ. Όσον αφορά τις μεμβράνες με τον συνθετικό Laponite, οι τιμές του συντελεστή διαχύσεως παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.45. Η αποφυλλοποίηση των ενισχυτικών βοηθάει πολύ στην δημιουργία ομογενών ναοσύνθετων μεμβρανών, όπου τα ενισχυτικά παίζουν σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και στη διάχυση των πρωτονίων. Η ναοσύνθετη μεμβράνη με τον μη τροποποιημένο άργιλο, όπως μελετήθηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου, έδειξε πολύ καλή συμπεριφορά για όλο το εύρος των θερμοκρασιών, ακόμα και στους 130 °C, για πολλές ώρες, χωρίς καμία εξωτερική παροχή υγρασίας. Η εισαγωγή οργανικών μορίων SULF στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου δεν βελτίωσε την απόδοση του συντελεστή διαχύσεως και ακολούθησε την ίδια συμπεριφορά με την ναοσύνθετη μεμβράνη με τον μη τροποποιημένο άργιλο. Στη περίπτωση των άλλων οργανοτροποποιημένων ναοενισχυτικών, με τα άλλα οργανικά μόρια TES και SER, παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής διάχυσης της Nafion\_Lap/SER κατέρρευσε στους 130 °C, ενώ στην μεμβράνη Nafion\_Lap/TES ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται μείωση των συντελεστών.



**ΣχήμαΔ.44:** Γραφικές παραστάσεις του λόγου των εντάσεων του συστήματος NMR σαν συνάρτηση του όρου  $(\gamma\delta)^2 (\Delta-\delta/3)$  των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.): (α) Nafion\_SWy, (β) Nafion\_SWy/TES, (γ) Nafion\_SWy/SULF και (δ) Nafion\_SWy/SER

Συμπερασματικά, η τροποποίηση του Laponite δεν βελτίωσε καθόλου τον συντελεστή διαχύσεως των τελικών μεμβρανών, το οποίο μπορεί εύκολα να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη ότι η κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC) του συνθετικού αργίλου είναι χαμηλότερη απ' αυτή του φυσικού μοντμοριλλονίτη, οπότε, η ποσότητα που εισέρχεται από τα οργανικά μόρια είναι πολύ μικρή και αμελητέα, μιας και το ποσοστό ενίσχυσης των μεμβρανών είναι μόλις το 3 % κατά βάρος σε ενισχυτικό.



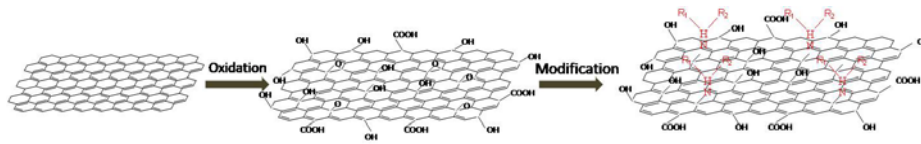
Σχήμα Δ.45: Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των ναοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite, και τα τροποποιημένα παράγωγα του

### **Δ3. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΤΟΥ**

Το δεύτερο φυλλόμορφο νανοενισχυτικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το οξειδίο του γραφενίου. Το οξειδίο του γραφενίου παρασκευάζεται μετά από ισχυρή οξειδωση του αρχικού γραφίτη, δημιουργώντας υδρόφιλες ομάδες στην επιφάνεια του υλικού. Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή θερμική σταθερότητα και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες όμως, η αγωγιμότητα, είτε των πρωτονίων, είτε των ηλεκτρονίων είναι αρκετά χαμηλή<sup>203</sup>. Η κατεργασία του οξειδίου του γραφενίου με οργανικές ενώσεις, όπως τα αμινοπαραγωγά (SULF, TES, SER και VAL) που μελετηθήκαν και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να αυξήσει τον αριθμό των ενεργών θέσεων δέσμησης των μορίων του νερού και να λειτουργήσει ως το ιδανικότερο ενισχυτικό κατά την ενσωμάτωση του στο πολυμερές βελτιώνοντας την απόδοση της μεμβράνης Nafion στα κελιά καυσίμου αλλά και τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες της νανοσύνθετης μεμβράνης.

#### **Δ3.1 Δομικός χαρακτηρισμός του οξειδίου του γραφενίου και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του**

Η ένθεση οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω μιας απλής αντίδρασης μεταξύ των αμινο-ομάδων των οργανικών ενώσεων και των επόξυ-ομάδων που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του φυλλόμορφου υλικού μετά την οξείδωση του. Η διαδικασία της εισαγωγής του αμινοπαραγώγου στο χώρο του οξειδίου του γραφενίου περιλαμβάνει τη χημική ενσωμάτωση της αμίνης στις εποξυομάδες της επιφάνειας του γραφενίου μέσω αντιδράσεων πυρηνόφιλης αντικατάστασης (nucleophilic substitution reactions). Παρακάτω (Σχήμα Δ.46) φαίνονται σχηματικά τα στάδια που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη και τη χημική του τροποποίηση με τα τέσσερα αμινοπαραγωγά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν.



Όπου,

(i) για SULF  $R_1$ :  $-(CH_2)_3SO_3H$  και  $R_2$ :  $-H$ ,

(ii) για TES  $R_1$ :  $-(CH_2)_2SO_3H$  και  $R_2$ :  $-C(CH_2OH)_3$

(iii) για SER  $R_1$ :  $-\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}$  και  $R_2$ :  $-H$ ,

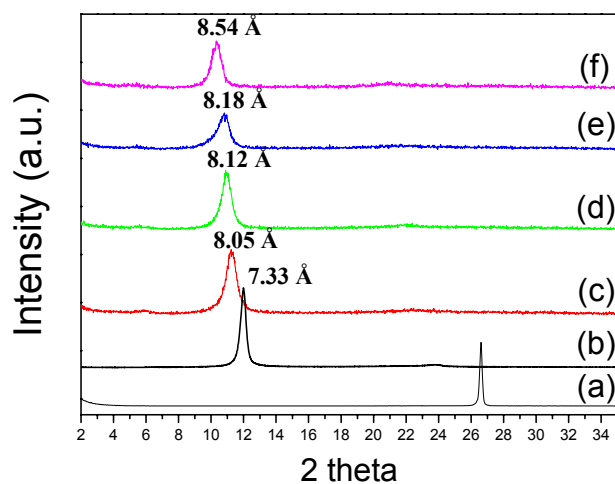
(iv) για Val  $R_1$ :  $-(CH_2)_4COOH$  και  $R_2$ :  $-H$

**Σχήμα Δ.46:** Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του οξειδίου του γραφίτη

Στο Σχήμα Δ.47 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα του αρχικού γραφίτη, του οξειδίου του και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του με τα τέσσερα διαφορετικά αμινοπαράγωγα. Το ακτινογράφημα του αρχικού γραφίτη παρουσιάζει μια κορυφή στις  $26.6^\circ$  η οποία αντιστοιχεί σε απόσταση ίση με  $d_{002} = 3.34 \text{ \AA}$ , που είναι η χαρακτηριστική 002 ανάκλαση του άνθρακα. Αντίθετα, μετά την οξείδωση του γραφίτη, η 002 ανάκλαση εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια νέα κορυφή στις  $12.0^\circ$  με απόσταση  $d_{001} = 7.33 \text{ \AA}$ , η οποία οφείλεται στην 001 ανάκλαση επιβεβαιώνοντας την επιτυχή παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου περιέχει υδρόφιλες ομάδες, όπως υδρόξυ-, καρβόξυ- και επόξυ- ομάδες<sup>204-206</sup>, ενώ τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδειξαν μια αναλογία mol C/O  $\sim 2.6$ . Η παρουσία των επόξυ-ομάδων είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών με τα οργανικά μόρια που μελετήθηκαν, που περιέχουν τουλάχιστον μια αμινομάδα<sup>204,206</sup>. Μετά την κατεργασία τους με τα τέσσερα οργανικά μόρια, η 001 ανάκλαση μετατοπίζεται σε μικρότερες γωνίες, αυξάνοντας την ενδοστρωματική απόσταση του οξειδίου του γραφενίου, επιβεβαιώνοντας μ' αυτό την επιτυχή ένθεση των μορίων στο εσωτερικό του φυλλόμορφου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μορίων TES, η απόσταση  $d_{001}$  αυξάνεται στα  $8.05 \text{ \AA}$ , από  $7.33 \text{ \AA}$  που ήταν του αρχικού οξειδίου του γραφενίου, που αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση  $\Delta = 8.05 - 6.10 = 1.95 \text{ \AA}$ , όπου  $6.10 \text{ \AA}$  είναι το πάχος ενός φύλλου οξειδίου του γραφίτη<sup>204</sup>. Η αύξηση, αυτή, υποδηλώνει, ότι τα μόρια TES βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο του GO υιοθετώντας μια διευθέτηση σχεδόν παράλληλη με τα φύλλα του φυλλόμορφου υλικού. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται και με τα άλλα οργανικά μόρια. Αναλυτικά, στη περίπτωση του GO/SULF η  $d_{001}$  υπολογίζεται στα  $8.12 \text{ \AA}$ , με  $\Delta$  στα  $2.6 \text{ \AA}$  ενώ, το GO/SER εμφανίζει  $d_{001}$  ίση με  $8.18 \text{ \AA}$  με  $\Delta = 3.2 \text{ \AA}$ . Τέλος, για το

αμινοπαράγωγο VAL, η κατεργασία του με το οξύδιο του γραφενίου οδήγησε στη μεγαλύτερη  $d_{001}$  απόσταση, 8.54 Å, ( $\Delta=2.44$  Å), επειδή είναι και το μεγαλύτερο μόριο, από τα τέσσερα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του GO.

Στον Πίνακα Δ.9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ. Για όλα τα μόρια, οι ενδοστρωματικές αποστάσεις εμφανίζουν τιμές μικρότερες από 3 Å, ενδεικτικό της κλειστής διευθέτησή τους (διάταξη υπό μικρής γωνίας) που καταλαμβάνουν τα μόρια των αμινοπαραγώγων σε σχέση με τα φύλλα του υλικού.



**Σχήμα Δ.47:** Διαγράμματα XRD για τον αρχικό γραφίτη (a), το οξύδιο του γραφενίου (b) και μετά την τροποποίησή του GO με τα μόρια: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)

**Πίνακας Δ.9:** Τιμές  $d_{001}$  –απόστασης και ύψος ενδοστρωματικού χώρου (L) για το GO πριν και μετά την τροποποίηση με τα διάφορα αμινοπαράγωγα, όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα XRD

	Μοίρες ( $^{\circ}$ )	$d_{100}$ (Å)	$L=d_{100}-6.1$ (Å)
GO	12.01	7.33	1.23
GO/TES	11.22	8.05	1.95
GO/SULF	10.94	8.12	2.02
GO/SER	10.82	8.18	2.08
GO/VAL	10.30	8.54	2.44



Πιο αναλυτικά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η γωνία ( $\theta$ ) που σχηματίζει το εντεθειμένο μόριο σε σχέση με το επίπεδο που σχηματίζουν τα γραφικά φύλλα μπορεί να υπολογιστεί και με τον ακόλουθο τύπο<sup>207</sup>:

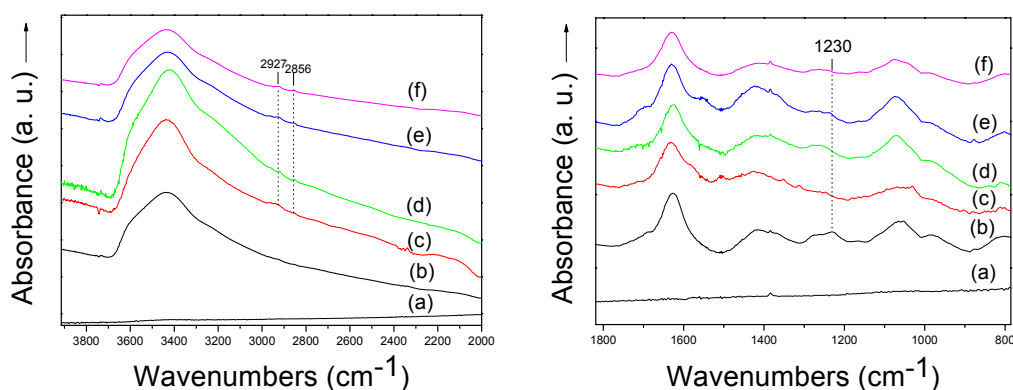
$$d_{001} = 6.1 + L \times \sin\theta,$$

όπου 6.1 είναι το πάχος του φύλλου του οξειδίου του γραφενίου σε Å, L είναι το μήκος του οργανικού μορίου [ $L$  (Å) = 1.5 + 1.265(n - 1)], n είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα, και  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει το οργανικό μόριο με το φυλλόμορφο υλικό. Ο τύπος αυτός ισχύει μόνο για γραμμικά οργανικά μόρια, όπου η αμινο-ομάδα βρίσκεται στην άκρη του μορίου, και τα οποία δεν περιέχουν πλευρικές ομάδες, οπότε μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για τις περιπτώσεις των μορίων SULF και VAL με μήκη μορίων 4.03 Å και 5.29 Å. Οι γωνίες διευθέτησης υπολογίζονται ότι είναι 30° και 28° για τα SULF και VAL, αντίστοιχα.<sup>204</sup>

Η φασματοσκοπία υπερέθρου χρησιμοποιήθηκε για να επιβεβαιώσει τόσο την επιτυχή οξείδωση του γραφίτη, όσο και την ένθεση των οργανικών ομάδων, στο παραγόμενο οξείδιο του γραφενίου. Στο Σχήμα Δ.48 παρατίθενται το φάσμα του αρχικού γραφίτη, ο οποίος είναι “ανενεργός” σε όλο το εύρος του φάσματος, χωρίς να εμφανίζει καμία ταινία απορρόφησης. Μετά την οξείδωση του γραφίτη εμφανίζονται οι παρακάτω χαρακτηριστικές κορυφές: μια ασθενής ταινία στα 1620 cm<sup>-1</sup>, που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O των καρβοξυλο-ομάδων, μια ισχυρή ταινία στα 1396 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στις δονήσεις παραμόρφωσης O-H των ομάδων C-OH, μια ισχυρή ταινία στα 1062 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης C-O και τέλος μια ασθενής ταινία στα 1230 cm<sup>-1</sup>, η οποία οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών -C-O-C των επόξυ-ομάδων και 1350 cm<sup>-1</sup> στις δονήσεις παραμόρφωσης των O-H στις καρβοξυλικές ομάδες.<sup>204</sup> Η παρουσία όλων των παραπάνω ταινιών των υδρόφιλων ομάδων επιβεβαιώνουν την επιτυχή οξείδωση του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου.

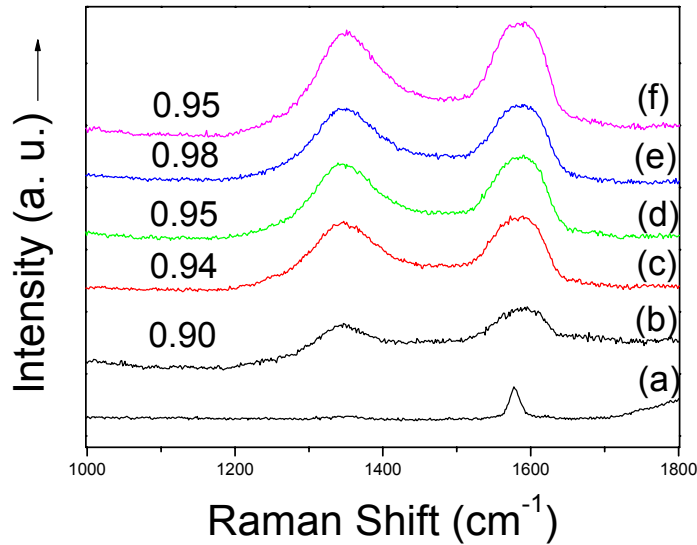
Επίσης, όλα τα φάσματα των οργανο-τροποποιημένων υβριδικών νανοενισχυτικών παρουσιάζουν όλες τις χαρακτηριστικές ταινίες του οξειδίου του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των φύλλων του οξειδωμένου γραφενίου στα τελικά υβριδικά υλικά. Στις υψηλές συχνότητες, τα φάσματα των υβριδικών υλικών παρουσιάζουν τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 2927 cm<sup>-1</sup> και 2856 cm<sup>-1</sup> που αντιστοιχούν στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των -CH<sub>2</sub>- ομάδων, αποκαλύπτοντας την παρουσία των οργανικών μορίων στα υλικά. Τέλος, η ένταση της ταινίας στους 1230 cm<sup>-1</sup> του αρχικού οξειδίου του γραφενίου, μειώνεται σημαντικά σ’ όλα τα φάσματα των υβριδικών υλικών, εξαιτίας της δημι-

ουργίας ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των εποξυ ομάδων ( $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ ) και των αμινο-ομάδων των οργανικών μορίων, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή δέσμευση των μορίων στα φύλλα του γραφενίου.



**Σχήμα Δ.48:** Φάσματα FTIR για τον αρχικό γραφίτη (a), το οξείδιο του γραφενίου (b) και μετά την τροποποίησή του GO με τα μόρια: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)

Επιπλέον, η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για το χαρακτηρισμό νανοδομών άνθρακα. Το φάσμα του αρχικού γραφίτη, του οξειδίου του, όπως και όλα τα φάσματα μετά την χημική τροποποίηση του GO, παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.49. Στον αρχικό γραφίτη εμφανίζεται μια ταινία στους  $1597 \text{ cm}^{-1}$  (ταινία G) η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης ( $E_{2g}$ ) του γραφίτη ( $sp^2$ -υβριδισμός) και αποτελεί μέτρο της κρυσταλλικότητας / γραφίτιοποίησης του υλικού. Μετά την οξείδωση του γραφίτη, το φάσμα του οξειδίου του, εμφανίζει εκτός από την ταινία G μια επιπλέον ταινία στους  $1337 \text{ cm}^{-1}$  (ταινία D), η οποία προέρχεται από την αταξία των ατόμων του άνθρακα με  $sp^3$ -υβριδισμό και εκφράζει τις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος.<sup>161,208</sup> Η εμφάνιση της D ταινίας επιβεβαιώνει την επιτυχή οξείδωση του γραφίτη ( $sp^3$ ),<sup>208</sup> ενώ ο λόγος των εντάσεων των δύο κορυφών D και G ( $I_D/I_G$ ) αποτελεί μέτρο της αταξίας -οξείδωσης. Για το οξείδιο του γραφίτη υπολογίζεται στα  $I_D/I_G=0.90$ , ενώ ο λόγος των τελικών υβριδικών υλικών κυμαίνεται στη περιοχή 0.94-0.98 (Σχήμα Δ.49). Από τους λόγους αυτούς είναι προφανές ότι η γραφιτική δομή των τελικών ενισχυτικών δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό μετά την ένθεση των οργανικών μορίων στο οξείδιο του γραφίτη.



**Σχήμα Δ.49:** Φάσματα Raman για τον αρχικό γραφίτη (a), το οξείδιο του γραφενίου (b) και μετά την τροποποίησή του GO με τα μόρια: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)

### Δ3.2 Δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των νανოსύνθετων μεμβρανών

Η παρασκευή ομογενών αιωρημάτων με το οξείδιο του γραφενίου είναι σημαντική για τη δυνατότητα της χρήσης του για τη μελέτη του στις νανოსύνθετες μεμβράνες<sup>172,203</sup>. Στη παρούσα εργασία, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ήταν πολύπλοκη για την παρασκευή ομογενών νανοςύνθετων μεμβρανών με βάση το οξείδιο του γραφενίου. Οργανικοί διαλύτες όπως για παράδειγμα το DMF που χρησιμοποιείται συχνά στη παρασκευή νανοςύνθετων μεμβρανών Nafion με διάφορα ενισχυτικά (φυλλόμορφοι άργιλοι). Στο Σχήμα Δ.50 παρουσιάζονται φωτογραφίες από δύο χαρακτηριστικές νανοςύνθετες μεμβράνες Nafion με το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας ως διαλύτη (A) το DMF και (B) το αλκοολικό διάλυμα του Nafion. Έτσι, φαίνεται ότι ο διαλύτης DMF είναι ακατάλληλος για τη παρασκευή ομογενών νανοςύνθετων μεμβρανών με το οξείδιο του γραφενίου, ενώ παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και με άλλους διαλύτες όπως THF, DMSO και το νερό. Αντίθετα, η χρήση του αλκοολικού διαλύματος του Nafion δημιούργησε αρκετά ομογενοποιημένες μεμβράνες όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα Δ.50B. Επίσης, τα οργανο-τροποποιημένα

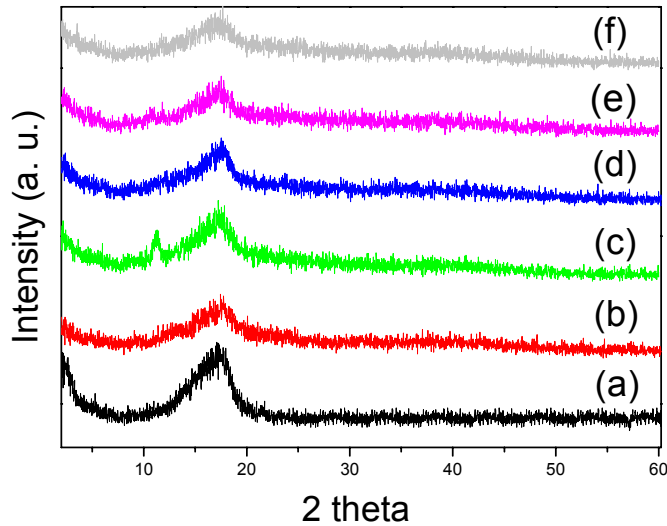
ενισχυτικά με το οξείδιο του γραφενίου παρουσίασε τα ίδια προβλήματα διασποράς σε διαλύτες με αποτέλεσμα για όλα τα ενισχυτικά με βάση το γραφένιο .



**Σχήμα Δ.50:** Φωτογραφίες νανοσύνθετων μεμβρανών με το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το (A) DMF και (B) αλκοολικό διάλυμα του Nafion

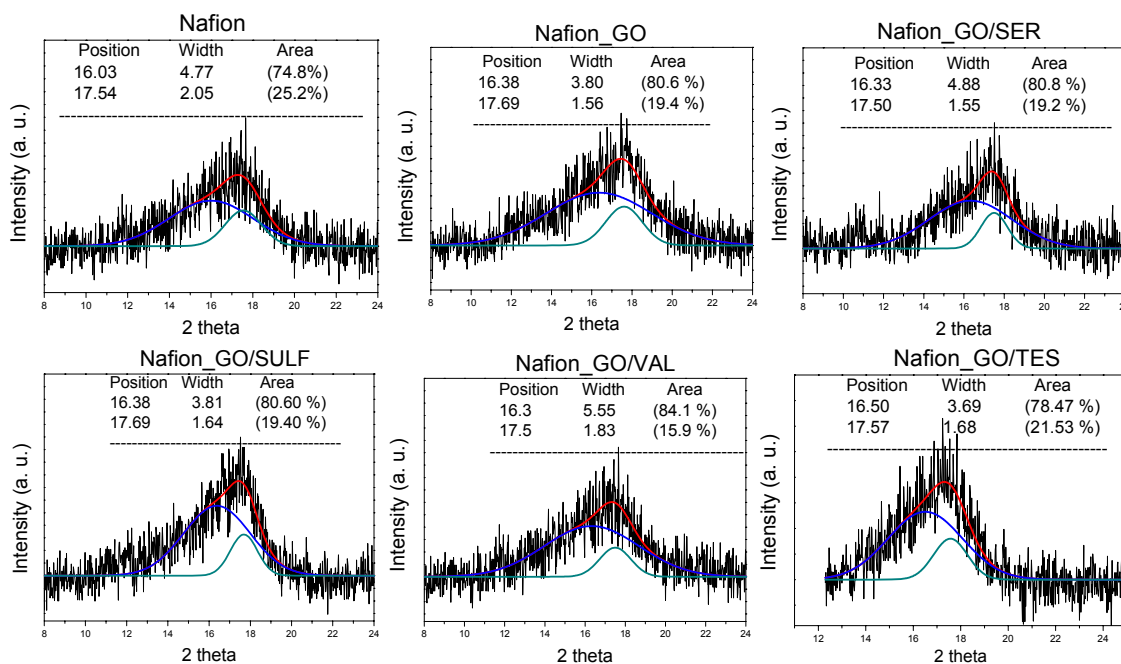
Μετά την επιτυχή ένθεση των οργανικών μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφίτη δημιουργούνται νέα υβριδικά ενισχυτικά που περιέχουν υδρόφιλες ομάδες και τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση της μεμβράνης Nafion. Από τα διαγράμματα φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα Δ.51 ότι μετά την ενσωμάτωση των οργανόφιλων οξειδίων του γραφενίου στη πολυμερική μάζα του Nafion δημιουργούνται αποφυλλοποιημένες δομές, μιας και εξαφανίζεται κάθε ίχνος από τη κύρια ανάκλαση 001 των οργανόφιλων ενισχυτικών, εξαιτίας της πλήρους καταστροφής της τάξης των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου και βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα στη μάζα του νανοσύνθετου. Η δημιουργία των οργανοτροποποιημένων νανοενισχυτικών επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion να παρεμβάλλονται πιο εύκολα ανάμεσα στα φύλλα των αργίλων, και επιπροσθέτως τα οργανικά μόρια μετατρέπουν το υδρόφιλο χαρακτήρα των αργίλων σε ένα περιβάλλον πιο συγγενικό με το πολυμερές αυξάνοντας τη χημική συγγένεια με τα νανοενισχυτικά. Όμως, δεν συμβαίνει το ίδιο και με την νανοσύνθετη μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό το GO/TES, όπου η παρουσία της 001 ανάκλασης υποδεικνύει την παρουσία μερικών πακέτων από τα φύλλα του ενισχυτικού στην μάζα του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, η μικρή σε ένταση κορυφή αντιστοιχεί σε απόσταση  $d_{001}=7.95 \text{ \AA}$ , τιμή που είναι μικρότερη απ' αυτή της απόστασης  $d_{001}$  του αρχικού υβριδικού ενισχυτικού (GO/TES) ( $8.05 \text{ \AA}$ ). Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ευκινησία της αλυσίδας όταν έρχεται σε επαφή με τις αλυσίδες του πολυμερούς, μεταβάλλοντας την αρχική διεύθυνση των μορίων. Η εμφάνιση των πακέτων στη μάζα του πολυμερούς υποδηλώνει την δημιουργία μιας τυπικής σύνθετης

μεμβράνης, όπου μερικά από τα φύλλα του οργανικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφίτη διατηρούν την παράλληλη τάξη τους μέσα στη μάζα του πολυμερούς.



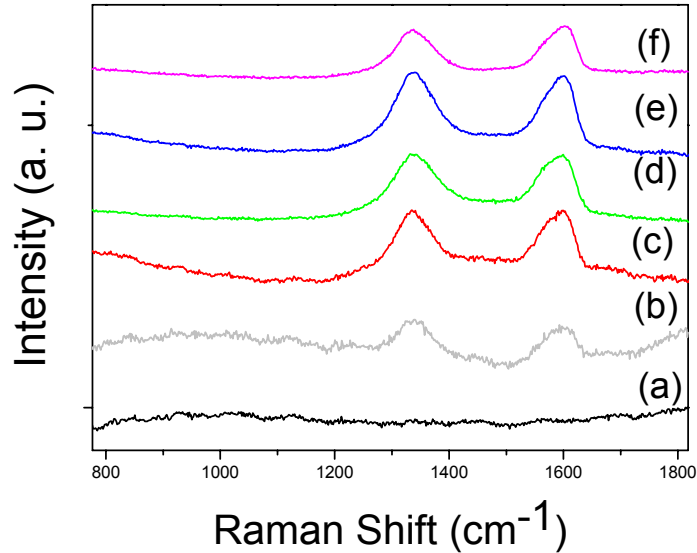
**Σχήμα Δ.51:** Ακτινογραφήματα XRD της μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων υλικών (3 % κ.β.) με το οξείδιο του γραφενίου (b) και με τα τροποποιημένα GO με: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)

Επίσης, όλα τα νανοσύνθετα υλικά (Σχήμα Δ.52) εμφανίζουν την ευρεία κορυφή στις 18 μοίρες που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του Nafion<sup>164,165</sup>. Όπως έχει αναφερθεί, η ευρεία κορυφή μπορεί να αναλυθεί σε δύο κορυφές: στις 16.5° και 17° που οφείλονται στην άμορφη και κρυσταλλική δομή του Nafion. Από την ολοκλήρωση των κορυφών, υπάρχει η δυνατότητα να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών. Γενικά παρατηρείται μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.). Έτσι, ενώ καθώς ενσωματώνονται τα φύλλα των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής, μειώνεται το ποσοστό της κρυσταλλικότητας περίπου στο 19-20 %, επιβεβαιώνοντας τις μορφολογικές αλλαγές που έχουν πραγματοποιηθεί στη μάζα του υλικού, μέσω της εισαγωγής των νανοενισχυτικών.<sup>191</sup>



**Σχήμα Δ.52:** Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με το οξείδιο του γραφίτη (3 % κ.β.) και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του (3 % κ.β.) στην περιοχή 8-24°

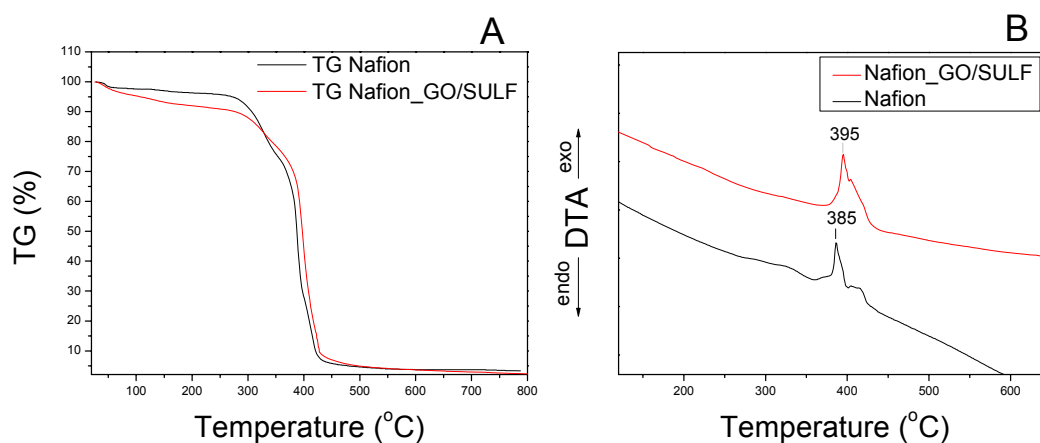
Μετά την ενσωμάτωση των ενισχυτικών στο πολυμερές Nafion, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman για να επιβεβαιώσει την παρουσία του οξειδίου του γραφενίου (οργανικά τροποποιημένων ή μη) στις τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες. Στο Σχήμα Δ.53 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των νανοσύνθετων μεμβρανών, καθώς και της αρχικής μεμβράνης Nafion. Σ' όλα τα φάσματα των νανοσύνθετων μεμβρανών καταγράφονται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές στους 1350 και 1595  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ταινίες D- και G- του γραφίτη, επιβεβαιώνοντας την παρουσία των υβριδικών νανοενισχυτικών στην τελική μεμβράνη.



**Σχήμα Δ.53:** Φάσματα Raman της μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων υλικών (3 % κ.β.) με το οξείδιο του γραφενίου (b) και με τα τροποποιημένα GO με: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)

Επιπρόσθετα, στο Σχήμα Δ.54 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης DTA-TG μιας νανοσύνθετης μεμβράνης (Nafion\_GO/SULF), σε σύγκριση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Από το Σχήμα Δ.54α μπορεί να υπολογιστεί η συνολική απώλεια μάζας της νανοσύνθετης μεμβράνης έως τους 280 °C, που αντιστοιχεί περίπου στο 11 % κ.β., ενώ στην περίπτωση της αρχικής μεμβράνης το ποσοστό κυμαίνεται μόνο στο 6 % κ.β.. Η διαφορά αυτή, στην περίπτωση του νανοσύνθετου, οφείλεται τόσο στην καύση των οργανικών μορίων SULF, που είναι εντεθειμένα στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου, όσο και στην απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (υδροξύλια, καρβοξύλια και επόξυ-ομάδες) και βρίσκονται στην επιφάνεια των γραφιτικών φύλλων. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η αποικοδόμηση του καθαρού πολυμερούς παρατηρείται στους 350 °C, ενώ στην περίπτωση της νανοσύνθετης μεμβράνης εμφανίζεται σε υψηλότερες, κατά 20 °C, θερμοκρασίες. Η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας της νανοσύνθετης μεμβράνης οφείλεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα φύλλα του ενισχυτικού, και επιβεβαιώνει την ομοιογενή διασπορά των οργανοτροποποιημένων φύλλων του γραφενίου στη μάζα του πολυμερούς. Ακόμη, η ενίσχυση των θερμικών ιδιοτήτων της νανοσύνθετης μεμβράνης μπορεί εύκολα να αποδειχτεί από τις καμπύλες DTA, του Σχήματος

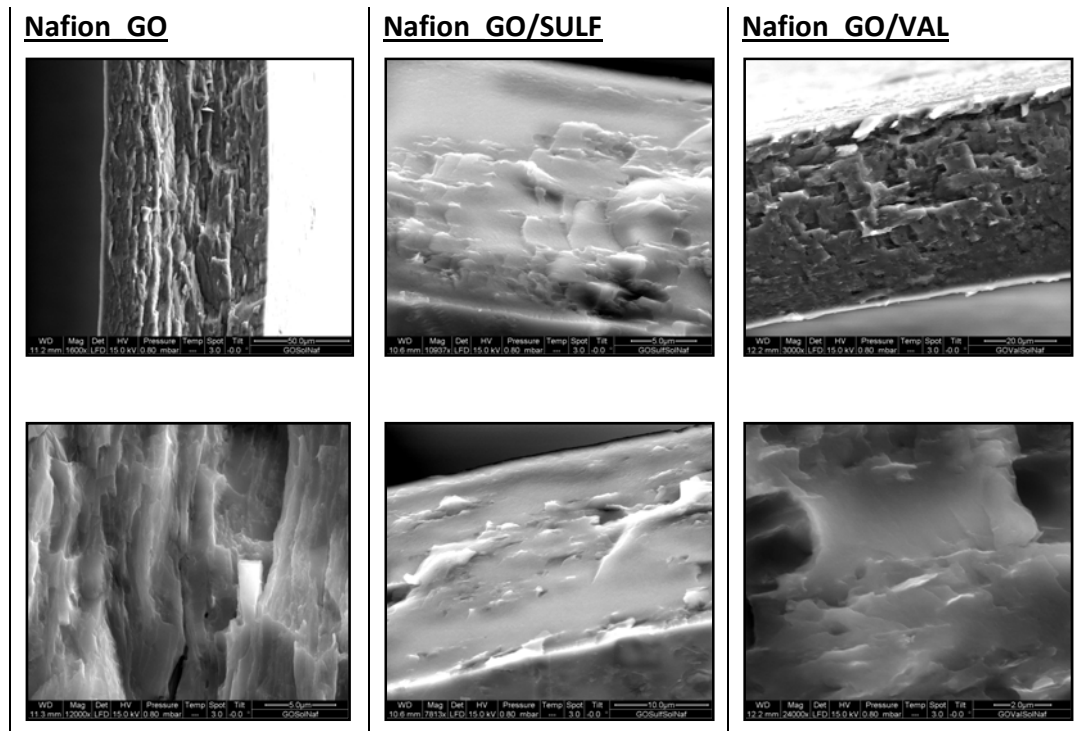
Δ.54β. Η μεμβράνη Nafion εμφανίζει μια εξώθερμη κορυφή στους 385 °C, ενώ στην περίπτωση του υβριδικού υλικού, η εξώθερμη κορυφή μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά 10 °C.<sup>165,171</sup> Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στη περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα άλλα οργανοτροποποιημένα παράγωγα του οξειδίου του γραφενίου.



**Σχήμα Δ.54:** Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (TG και DTA) της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_GO/SULF (3 % κ.β.)

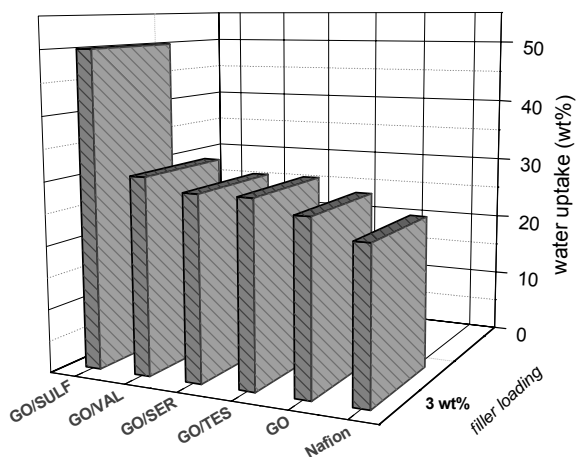
Η μορφολογία των νανοσύνθετων μεμβρανών μελετήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στο Σχήμα Δ.55 παρουσιάζονται μερικές μικρογραφίες SEM από τρεις διαφορετικές μεμβράνες: Nafion\_GO, Nafion\_GO/SULF και Nafion\_GO/VAL με ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. σε ενισχυτικό. Σ' όλα τα δείγματα εμφανίζεται μια σπογγώδης δομή, κυρίως για τις μεμβράνες GO και GO/VAL, ενώ για την περίπτωση του SULF δημιουργείται μία μεμβράνη με λιγότερους πόρους. Συμπερασματικά, η τροποποίηση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου με οργανικά μόρια δεν επιφέρει καμία σημαντική μορφολογική αλλαγή στις μεμβράνες. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι δεν παρατηρείται κανένα μεγάλο συσσωμάτωμα στην επιφάνεια του υλικού, επιβεβαιώνοντας την ομοιογενή διασπορά των ενισχυτικών στην πολυμερική μάζα.





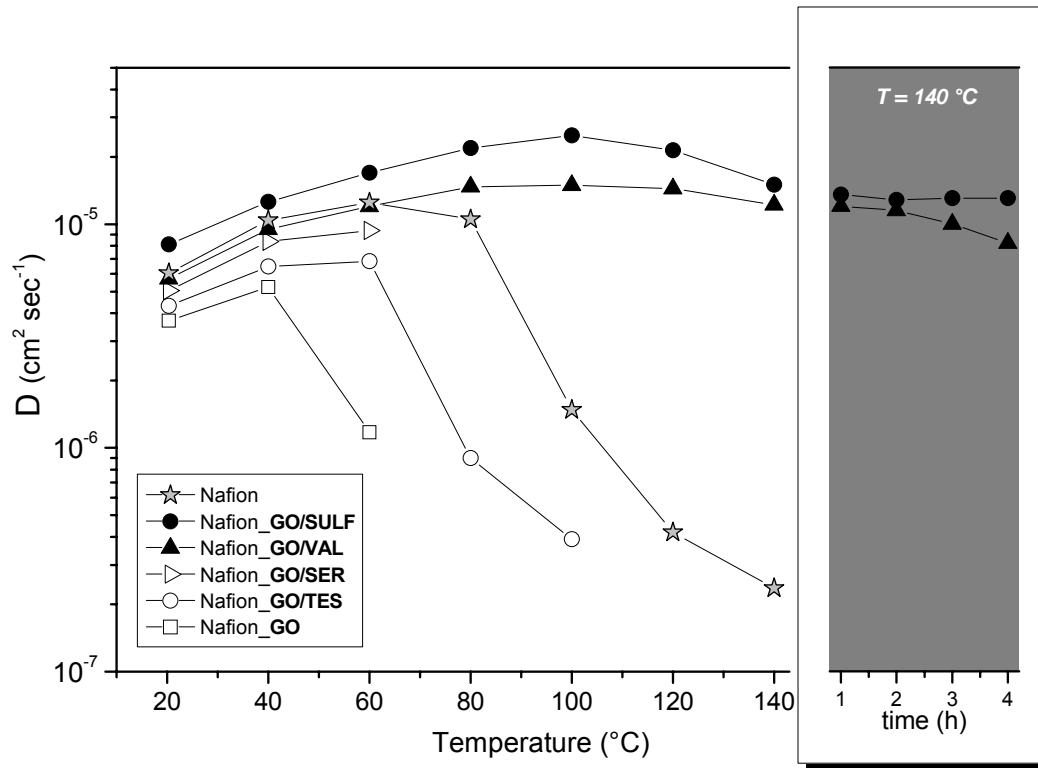
**Σχήμα Δ.55:** Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των νανοσύνθετων μεμβρανών με GO, GO/SULF και GO/VAL σε ποσοστό 3 %κ.β. σε ενισχυτικό

Στη συνέχεια, τα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης νερού (water uptake) για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες παρουσιάζονται στο Σχήμα Δ.56. για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. παρατηρείται, ότι οι μεμβράνες με GO, GO/SER, GO/TES και GO/VAL συγκρατούν περίπου 30 % κ.β. νερό, λίγο περισσότερο σε σχέση με την αρχική μεμβράνη (27 % κ.β.). Αντίθετα, σημαντική βελτίωση εμφανίζεται στη νανοσύνθετη μεμβράνη GO/SULF όπου το ποσοστό του νερού φτάνει στο 50 % κ.β..



**Σχήμα Δ.56:** Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης νερού (water uptakes) για τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3 % κ.β.) με το οξείδιο του γραφίτη και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του

Στο Σχήμα Δ.57 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή αυτοδιαχύσεως των μορίων του νερού στη θερμοκρασιακή περιοχή 20-140 °C, για τις πλήρως ενυδατωμένες νανοσύνθετες μεμβράνες με τα νανοενισχυτικά (GO, GO/SULF, GO/TES, GO/SER και GO/VAL) σε σύγκριση με την αρχική μεμβράνη Nafion, που προέκυψαν μέσω της τεχνικής του παλμικού NMR. Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η διαχυτικότητα της αρχικής μεμβράνης Nafion μειώνεται σημαντικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες (από τους 80 °C και πάνω), λόγω της εξάτμισης των μορίων νερού από την μεμβράνη. Η παρουσία των μη τροποποιημένων φύλλων του γραφενίου, ως ενισχυτικό, δεν βελτιώνει την λειτουργία του ηλεκτρολύτη. Μετά τους 60°C σχεδόν όλο το νερό έχει χαθεί από την μεμβράνη και γι' αυτόν το λόγο πάνω απ' αυτήν τη θερμοκρασία δεν εμφανίζεται κανένα σήμα στο NMR, και επομένως ο συντελεστής διαχύσεως είναι αδύνατο να μετρηθεί. Η συμπεριφορά αυτή, οφείλεται, κυρίως, στην υδροφοβικότητα του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες που υπάρχουν, πιθανόν, δεν είναι αρκετές για να συγκρατήσουν τα μόρια του νερού στη μεμβράνη.



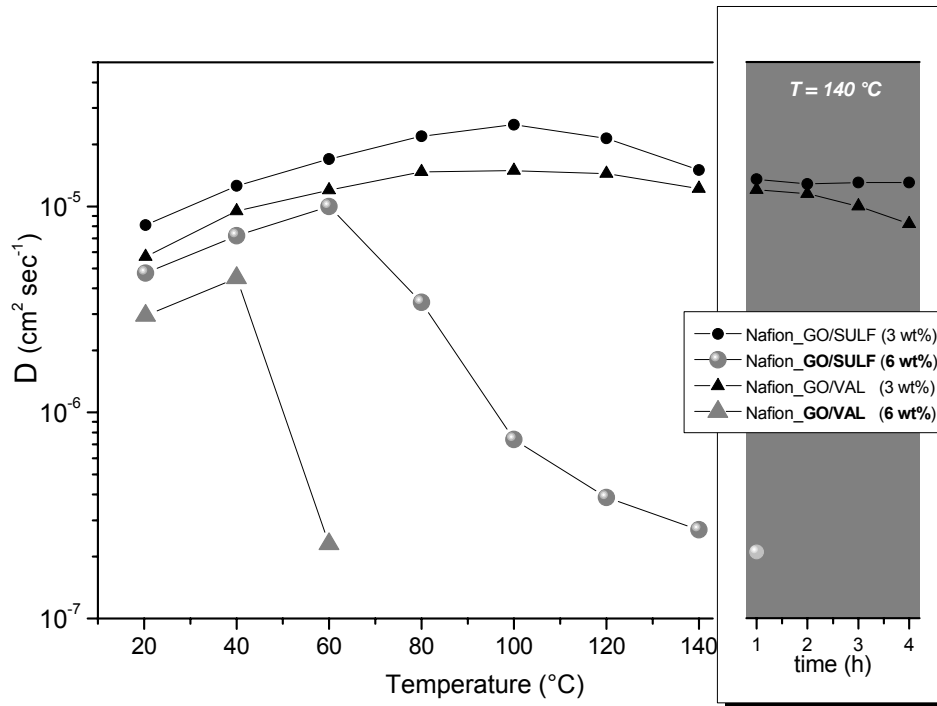
**Σχήμα Δ.57:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα νανοενισχυτικά GO, GO/SULF, GO/TES, GO/SER και GO/VAL (3 % κ.β.)

Η επιφανειακή τροποποίηση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου με τα αμινοπαράγωγα SER και TES δεν βελτίωσε τον συντελεστή αυτό-διαχύσεως της αρχικής μεμβράνης Nafion, ενώ αντίθετα η τροποποίηση του GO με τα αμινοπαράγωγα SULF και VAL έδειξε εντυπωσιακή αύξηση στις τιμές του συντελεστή αυτό-διαχύσεως ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (140 °C). Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις η διάχυση των μορίων του νερού αυξάνεται γραμμικά έως τους 100°C, ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, οι τιμές του συντελεστή εμφανίζουν μια μικρή μείωση εξαιτίας της εξάτμισης μερικής ποσότητας μορίων νερού από την μεμβράνη, παραμένουν σε υψηλά επίπεδα. Τέλος, είναι σημαντικό να υπογραμμίσουμε, ότι ο συντελεστής αυτό-διάχυσης στη μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας (140°C) σταθεροποιείται σε υψηλά επίπεδα και παραμένει ακόμα και για 4 ώρες, δεδομένου ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται χωρίς καμία επιπρόσθετη παροχή υγρασίας.

Η συμπεριφορά αυτή, πιθανόν οφείλεται: (α) στη μεγάλη απόσταση ενδοστρωματικού χώρου που δημιουργείται κατά την ένθεση των μορίων (SULF και VAL) στον άργιλο (αποτελέσματα ακτίνων X) επιτρέποντας την εύκολη προσβασιμότητα των υδρόφιλων ομάδων, από μόρια νερού και (β) εξαιτίας του μεγέθους και της στερεοχημικής διάταξης των δύο μορίων. Τα TES και SER, καταλαμβάνουν περισσότερο όγκο, και άρα επιφάνεια, παρεμποδίζοντας την προσβασιμότητα των μορίων του νερού στις υπόλοιπες υδρόφιλες θέσεις του οξειδίου του γραφενίου επομένως μειώνει την ένθεση περισσότερων μορίων νερού στον ενδοστρωματικό χώρο του GO. Αντίθετα στη περίπτωση των πρωτοταγών αμινών SULF και VAL, που είναι γραμμικά μόρια, οι υδρόφιλες θέσεις του οξειδίου του γραφενίου είναι πιο εύκολα προσβάσιμες και οι οποίες σε συνδυασμό με τις επιπλέον ομάδες των οργανικών μορίων που έχουν προστεθεί στο σύστημα αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό του προσροφημένου νερού.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι οι μεμβράνες με GO/SULF και GO/VAL με ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. εμφανίζουν τη μεγαλύτερη βελτίωση στον συντελεστή αυτό-διάχυσης. Για αυτόν τον λόγο, εξετάσαμε την επίδραση που έχει η ενίσχυση της αρχικής μεμβράνης Nafion με τα δύο αυτά νανοενισχυτικά (GO/SULF και GO/VAL), σε μεγαλύτερο ποσοστό φόρτωσης στο 6 % κ.β.. Η αύξηση του ποσοστού φόρτωσης του ενισχυτικού στη μεμβράνη από 3 % κ.β. σε 6 % κ.β. επιδρά αρνητικά στο ποσοστό συγκράτησης του νερού. Το ποσοστό του προσροφημένου νερού στις μεμβράνες υπολογίζεται στο 20 % κ.β. , ποσοστό μικρότερο και από την αρχική μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.) εμφανίζοντας σημαντική μείωση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες νανοσύνθετες μεμβράνες με 3 % κ.β.. Στο Σχήμα Δ.58 εμφανίζονται συγκριτικά οι τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης των μορίων του νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion\_GO/VAL και Nafion\_GO/SULF για τα δύο διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης, 3 % και 6 % κ.β.. Η αύξηση του ποσοστού του ενισχυτικού στις νανοσύνθετες μεμβράνες έχει σαν αποτέλεσμα μία σημαντική μείωση των τιμών του συντελεστή διαχύσεως σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος 20-140 °C. Συγκεκριμένα, στη μεμβράνη Nafion\_GO/VAL με 6 % κ.β ενισχυτικό εξατμίζεται όλη η ποσότητα του νερού από την μεμβράνη χάνοντας κάθε σήμα στο NMR πάνω από τη θερμοκρασία των 50-60°C. Επίσης, η μεμβράνη Nafion\_GO/VAL με 6 % κ.β ενισχυτικό εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά για τις χαμηλές θερμοκρασίες με την αντίστοιχη μεμβράνη με 3 % κ.β., όμως αυξάνοντας την θερμοκρασία ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται δραματικά μη μπορώντας η μεμβράνη να διατηρήσει την ποσότητα του προσροφημένου νερού. Αυτό πιθανόν εξηγείται επειδή τα φύλλα του ενισχυτικού αντί να αυξήσουν τον αριθμό των μορίων του νερού λειτουργούν ως εμπόδια στη συγκράτησή του

μειώνοντας την κινητικότητα τους. Τα παραπάνω επιβεβαιώνουν, για μια ακόμα φορά, ότι αυξάνοντας το ποσοστό φόρτωσης δεν είναι αναγκαίο να αυξηθεί και η απόδοση των κελίων καυσίμου.

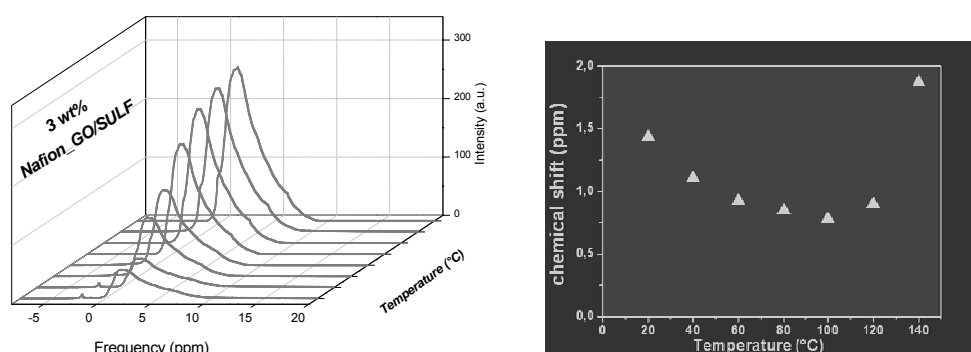


**Σχήμα Δ.58:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα νανοενισχυτικά GO/SULF και GO/VAL σε ποσοστά 3 και 6 % κ.β.

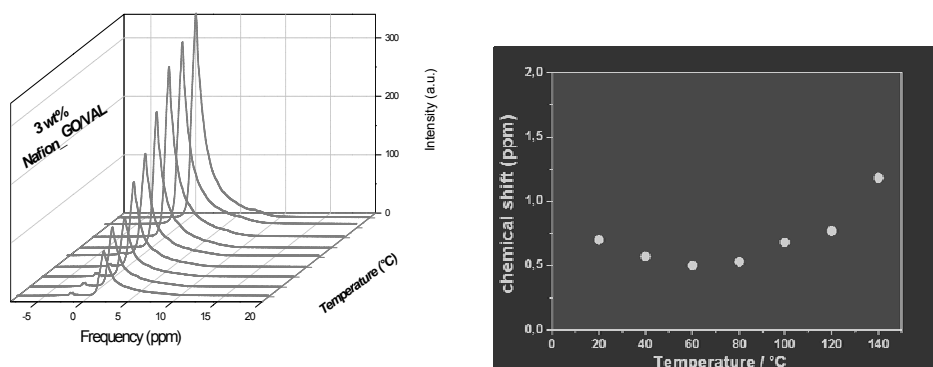
Τα φάσματα των πρωτονίων (NMR) για τις διάφορες μεμβράνες είναι αρκετά χρήσιμα για να καταλάβουμε τι συμβαίνει στα μόρια του νερού, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Στα Σχήματα Δ.59-61 εμφανίζονται τα σήματα NMR των μεμβρανών των τριών δειγμάτων Nafion\_GO/VAL, Nafion\_GO/SULF και Nafion\_GO/ TES (3 % κ.β.), σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Για την λήψη των παραπάνω φασμάτων είχε πραγματοποιηθεί κανονικοποίηση, θέτοντας το καθαρό νερό στα 0 ppm και λαμβάνοντας τον ίδιο αριθμό σαρώσεων για κάθε δείγμα.

Για όλα τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζεται μια μεγάλη και ασύμμετρη κορυφή, ενώ το σχήμα διαφέρει από τη μια μεμβράνη σε άλλη. Εξαιτίας του φθορισμένου χαρακτήρα του

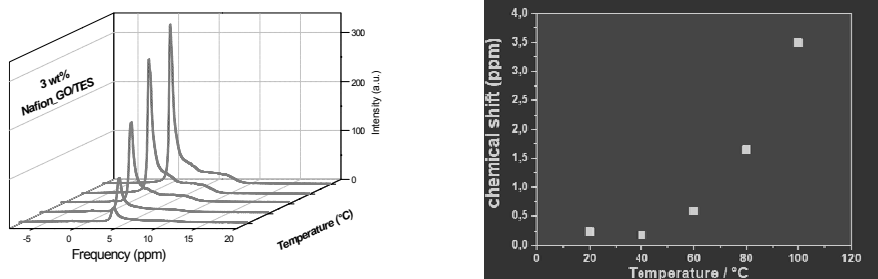
Nafion, το σήμα του NMR προκύπτει από το σύνολο του προσροφημένου νερού που περιέχεται στην μεμβράνη αλλά βέβαια λαμβάνει υπόψη τόσο τα υδρογόνα των σουλφονικών ομάδων του Nafion όσο και των οργανικών μορίων που εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο των ενισχυτικών. Παρόλα αυτά η ποσότητά των δύο τελευταίων είναι αμελητέα, σε σχέση με το ποσοστό του προσροφημένου νερού.



**Σχήμα Δ.59:** (αριστερά) Φάσματα  $H^1$ NMR της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_GO/SULF (3 % κ.β.) και (δεξιά) διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες



**Σχήμα Δ.60:** (αριστερά) Φάσματα  $H^1$ NMR της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_GO/VAL (3 % κ.β.) και (δεξιά) διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες



**Σχήμα Δ.61:** (αριστερά) Φάσματα  $H^1$ NMR της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_GO/TES (3 % κ.β.) και (δεξιά) Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Επιπλέον, η μη συμμετρική μορφή του σήματος συνεπάγεται την συνύπαρξη διαφορετικών τύπων μορίων νερού. Είναι ευρέως γνωστό ότι σε μια πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη, όπου συνυπάρχουν υδρόφιλες και υδρόφοβες περιοχές,<sup>164</sup> το νερό διακρίνεται σε «ελεύθερο νερό» αλλά και σ' αυτό που αλληλεπιδρά με τις σουλφονικές ομάδες.<sup>180,182,198,209</sup> Η διάκριση μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων του νερού είναι δύσκολη, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος και της διαφορετικής δομής των οργανοτροποποιημένων ενισχυτικών στο Nafion. Η ένταση αυτής της κορυφής μειώνεται κατά την διάρκεια της θέρμανσης, λόγω της εξάτμισης νερού από την μεμβράνη. Από την άλλη ακόμα και στους 140 °C το σήμα των μεμβρανών με GO/SULF και GO/VAL παραμένει αμετάβλητο για αρκετές ώρες, ενδεικτικό ότι καμία σημαντική αλλαγή δεν πραγματοποιείται στο σύστημα. Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της μεταβολής της χημικής μετατόπισης των κορυφών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και κατά πόσο αυτή είναι στενά συνδεδεμένη με την ποσότητα του νερού που υπάρχει στη μεμβράνη και άρα με τον συντελεστή διαχύσεως. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της χημικής μετατόπισης επειδή η θερμοκρασία επηρεάζει το χρόνο ζωής των δεσμών υδρογόνου, προκαλώντας καταστροφή των δεσμών αυτών. Αυτή η μείωση είναι πιο έντονη στην περίπτωση του GO/SULF (περίπου 1.5 ppm), εξαιτίας του υψηλού ποσοστού του προσροφημένου νερού (50 % κ.β.).

Στα διαγράμματα των νανοσύνθετων μεμβρανών, παρατηρείται ότι η απότομη αλλαγή της χημικής μετατόπισης πραγματοποιείται στους 120 °C για το νανοσύνθετο GO/SULF, περίπου στους 80 °C για το GO/VAL και στους 60 °C για το GO/TES, εξαιτίας της απομάκρυνσης των μορίων του νερού, η οποία έχει σαν συνέπεια αντίστοιχη μείωση στον συντελεστή διαχύσεως στις θερμοκρασίες αυτές. Είναι σημαντικό σ' αυτό το σημείο να επισημάνουμε, την

εξάρτηση της διαχυτικότητας με τη χημική μετατόπιση. Γενικά, όταν ο συντελεστής διαχύσεως αυξάνεται, τότε η χημική μετατόπιση μειώνεται και το αντίστροφο.

Αν υποθέσουμε ότι η προηγούμενη σκέψη είναι σωστή τότε μπορούμε να ισχυριστούμε, ότι η συμβολή στη χημική μετατόπιση προέρχεται κυρίως από το ελεύθερο (μη δεσμευμένο) νερό. Οπότε το νερό που απομένει και είναι δεσμευμένο με τις υδρόφιλες ομάδες της μεμβράνης, προκαλεί αύξηση της χημικής μετατόπισης.

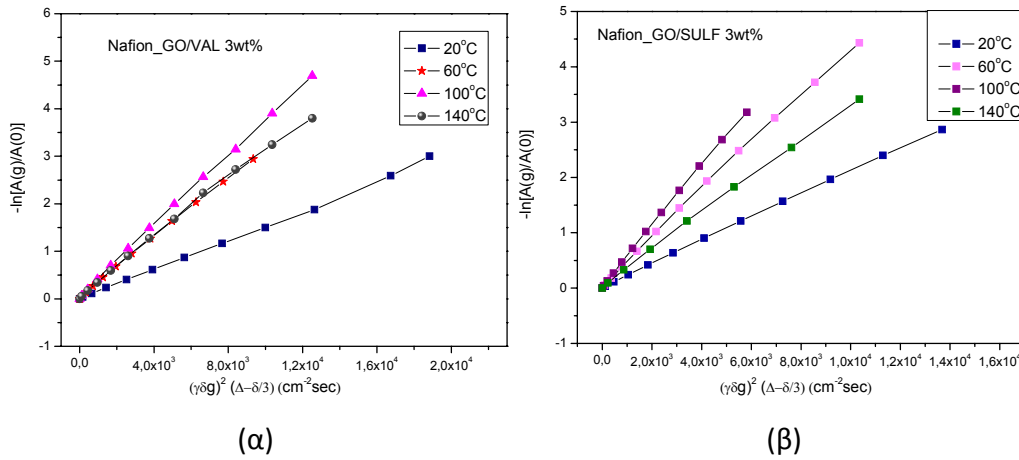
Εφόσον, συμφώνα, με τα φάσματα πρωτονίων επιβεβαιώνεται η ύπαρξη διαφόρων ειδών νερού, που συνυπάρχουν στις νανοσύνθετες μεμβράνες, είναι απαραίτητο να μελετήσουμε αν οι τιμές του συντελεστή διαχύσεως προέρχονται από ένα μόνο είδος ή τον μέσο όρο απ' όλα τα είδη των μορίων του νερού. Γι' αυτόν το λόγο, κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις σε μερικά αντιπροσωπευτικά δείγματα, όπου στον γ άξονα έχουμε τις τιμές αρνητικού λογαρίθμου του λόγου των εντάσεων του σήματος NMR, σαν συνάρτηση του όρου  $(\gamma g d)^2 (\Delta - d/3)$ , όπου είναι σταθερές για διαφορετικά g, ώστε να μελετήσουμε αν η τιμή της διάχυσης είναι ίδια.

$$-\ln \frac{A(g)}{A(0)} = (\gamma g d)^2 D (\Delta - d/3)$$

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα σε όλες τις περιπτώσεις (Σχήμα Δ.62) και για κάθε θερμοκρασία, οι καμπύλες των γραφικών παραστάσεων είναι απόλυτα ευθείες. Αυτό επιτρέπει να χρησιμοποιούμε την παραπάνω σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή διαχύσεως, επιβεβαιώνοντας της Γκαουσιανή (Gaussian) διάχυση στους πόρους της μεμβράνης. Αν στο σχήμα υπήρχαν σημεία, όπου αποκλίνανε από την ευθεία, αυτό συνεπάγεται ότι η τιμή της διαχύσεως δεν είναι ίδια για όλες τις τιμές g και η τιμή της διαχύσεως δεν περιγράφει με ακρίβεια όλα τα μόρια του νερού, δηλαδή κάποιο είδος νερού δεν το "βλέπει" το NMR, κάτι το οποίο δεν ισχύει στην παραπάνω περίπτωση. Άρα, στα παραπάνω συστήματα μετριέται μια τιμή διαχύσεως, όπου είναι ένας σταθμισμένος μέσος όρος από τα διαφορετικά είδη νερού.



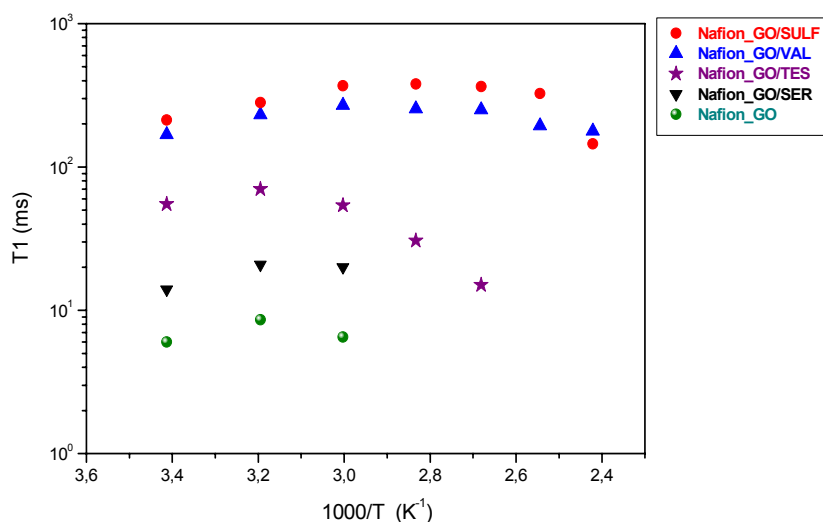
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ



**Σχήμα Δ.62:** Γραφικές παραστάσεις του λόγου των εντάσεων του σήματος NMR σαν συνάρτηση του όρου  $(\gamma\delta)^2 (\Delta-\delta/3)$  των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.): (α) Nafion\_GO/VAL και (β) Nafion\_GO/SULF

Επιπλέον πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν από το χρόνο χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) των μορίων του νερού (Σχήμα Δ.63). Ο χρόνος  $T_1$  απεικονίζει πιο εντοπισμένες κινήσεις (~ 1 nm) (μεταφοράς και περιστροφής) των μορίων του νερού. Ο χρόνος  $T_1$  αντιστοιχεί στο χρόνο εφησυχασμού των μορίων του νερού από τις αλληλεπιδράσεις που έχουν με το πλέγμα, ενώ οι υψηλές τιμές  $T_1$  δηλώνουν πιο ευχερείς κινήσεις των μορίων του νερού. Το Σχήμα Δ.63 παρουσιάζει τους χρόνους χαλάρωσης  $T_1$ , σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την αρχική μεμβράνη Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών, σε πλήρως ενυδατωμένη μορφή.

Η μεμβράνη Nafion\_GO/SULF και Nafion\_GO/VAL με 3 % κ.β. ποσοστό φόρτωσης παρουσιάζουν τους υψηλότερους χρόνους χαλάρωσης, επιβεβαιώνοντας ότι η χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου, με τα αντίστοιχα οργανικά μόρια, βοήθησε ώστε να αυξηθεί το ποσοστό του προσροφημένου νερού και να διευκολύνει τις μοριακές κινήσεις. Αντίθετα, η μεμβράνες με τα GO/SER και GO/TES ενισχυτικά, όπως επίσης και η μεμβράνη με το οξύδιο του γραφενίου έδειξαν ότι οι τιμές χαλάρωσης είναι χαμηλότερες έως και μια τάξη μεγέθους, με αποτέλεσμα τη μείωση των “τοπικών” κινήσεων των μορίων του νερού, το οποίο αντανακλά, όπως είδαμε και σε προηγούμενα κεφάλαια, στη μείωση του συντελεστή διαχύσεως. Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι χρόνοι χαλάρωσης μειώνονται σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις τιμές του συντελεστή διαχύσεως.

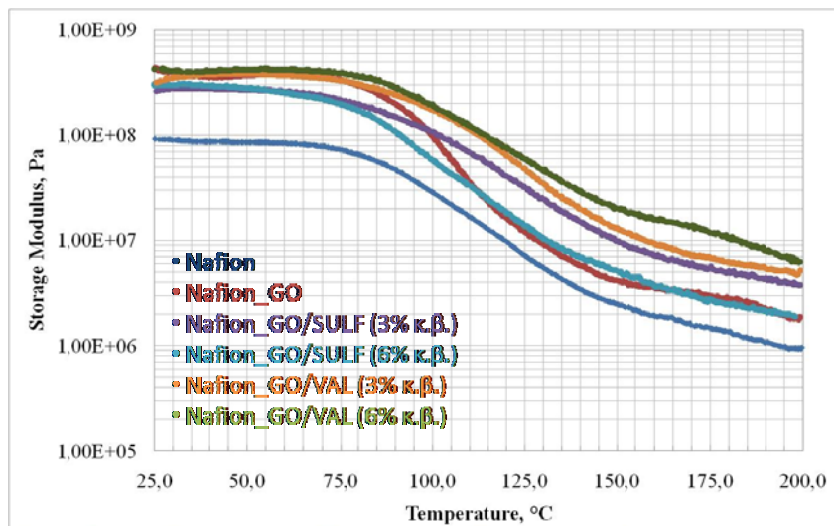


**Σχήμα Δ.63:** Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) των μορίων του νερού της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (Nafion\_GO/SULF, Nafion\_GO/VAL, Nafion\_GO/TES, Nafion\_GO/SER, Nafion\_GO, 3 % κ.β.)

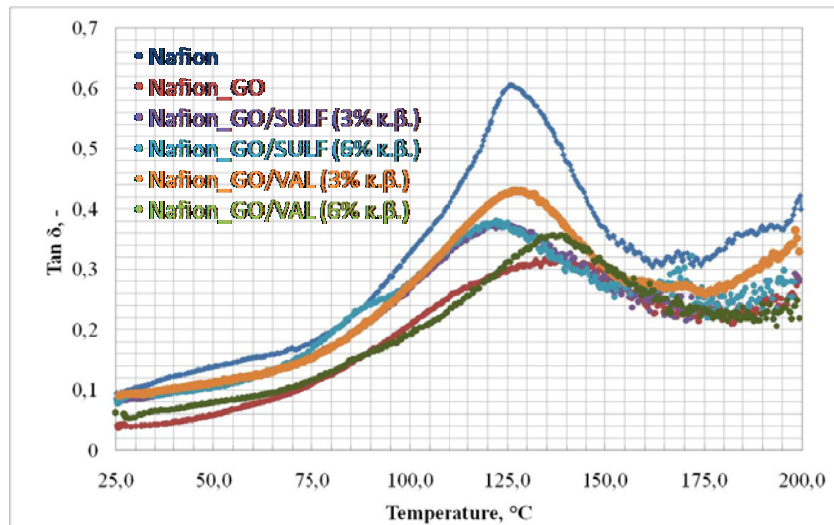
Τέλος μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων μεμβρανών ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των δισδιάστατων ενισχυτικών στην πολυμερική μάζα χρησιμοποιώντας την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA). Τα διαγράμματα του μέτρου αποθήκευσης (storage modulus), σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα δείγματα, παρατίθενται στο Σχήμα Δ.64. Η συμπεριφορά της μεμβράνης Nafion παρουσιάζει μια πτώση του μέτρου αποθήκευσης με τη θερμοκρασία περίπου στους 125°C όπου για το πολυμερές Nafion σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδεται σε χαλάρωση του αλυσίδων του και είναι χαρακτηριστική των πολικών περιοχών του πολυμερούς.<sup>210,158</sup> Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών, το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται σε υψηλότερες τιμές σε σχέση με το μη-τροποποιημένο υλικό. Παρατηρείτε ότι το δοκίμιο (Nafion/GO Val 6 %) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με όλα τα δοκίμια όπου η χαλάρωση της μεμβράνης, η οποία συμβαίνει στην περιοχή 100-150 °C μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, με μικρότερη κλίση πτώσης του μέτρου.

Παρατηρώντας την καμπύλη της μεταβολής ή αλλιώς τον παράγοντα των απωλειών  $\tan\delta$  με τη θερμοκρασία, στο Σχήμα Δ.65 εμφανίζεται ένα μέγιστο στην περίπτωση του Nafion στους 123°C, ενώ στη νανοσύνθετη μεμβράνη Nafion/GO το μέγιστο της κορυφής μεταφέρεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου στους 137 °C. Προσθέτοντας τις τασιενεργές

ομάδες στα νανοσύνθετα υλικά, το μέγιστο μειώνεται περίπου στους 127°C για το Nafion\_GO/VAL (3 % κ.β.) και 121°C για το Nafion\_GO/SULF (3 % κ.β. και 6 % κ.β.), ενώ δεν επηρεάζεται για τη περίπτωση του 6 % κ.β. Nafion\_GO/VAL. Επιπλέον, όλες οι νανοσύνθετες μεμβράνες με τα τροποποιημένα ενισχυτικά έδειξαν υψηλότερο ταπδ από τη μεμβράνη Nafion. Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά αποκάλυψε, ότι οι μεμβράνες με τα τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου, που έχουν τροποποιηθεί με VAL και με SULF με 3 %, έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά, επειδή είναι πολύ πιο δύσκαμπτες από τις άλλες μεμβράνες, για όλη την περιοχή θερμοκρασιών και η  $\alpha$ -χαλάρωση βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.<sup>158,210</sup> Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για τη χρήση των μεμβρανών σε εφαρμογές κελίων καυσίμου, επειδή μια μεμβράνη με καλές μηχανικές ιδιότητες μπορεί να επιτρέψει την εφαρμογή μιας λεπτότερης μεμβράνης στο κελί καυσίμου παρακάμπτοντας ένα πλήθος προβλημάτων.<sup>157</sup>



**Σχήμα Δ.64:** Τα διαγράμματα του συντελεστή αποθήκευσης ενέργειας (*storage modulus*) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3 % κ.β.)



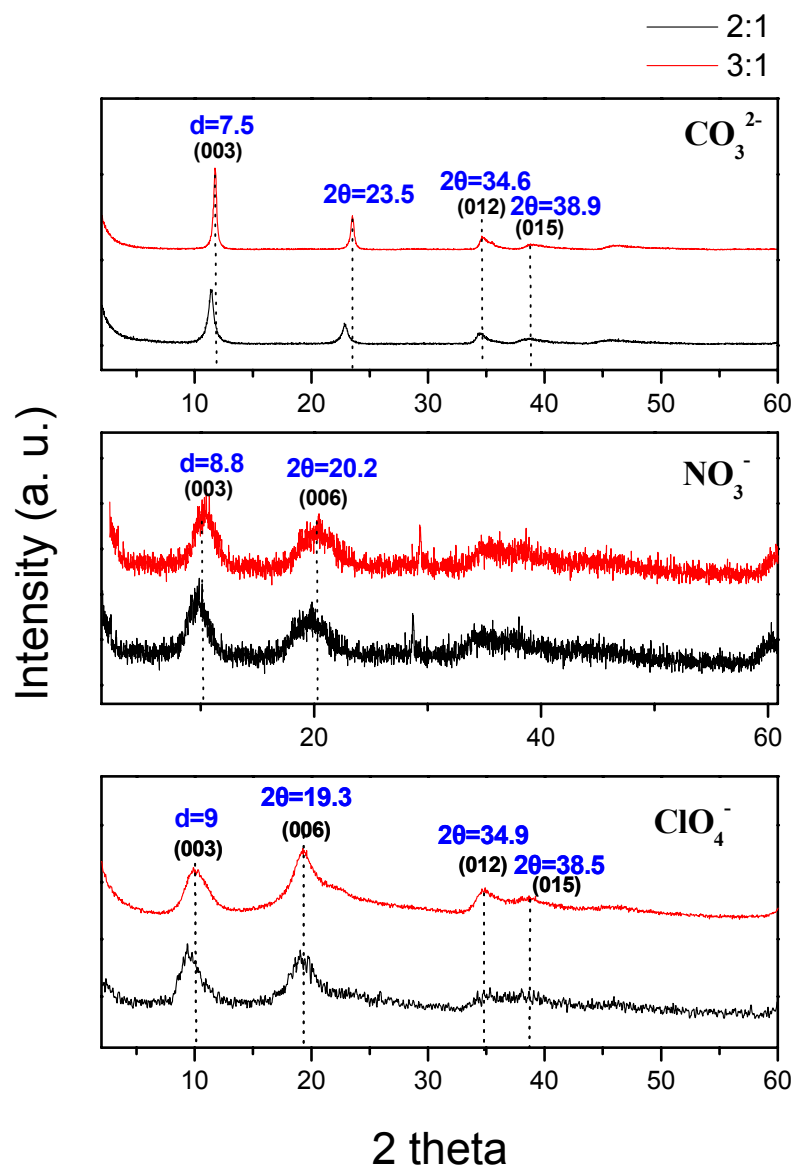
**Σχήμα Δ.65:** Καμπύλη του παράγοντα των απωλειών  $\tan \delta$  σαν συνάρτηση με τη θερμοκρασία για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3 % κ.β.)

## Δ4.ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΔΙΠΛΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ (LDH)

Το τελευταίο νανοϋλικό που μελετήθηκε ως ενισχυτικό για τη δημιουργία νανοςύνθετων υλικών με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων είναι τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDH). Η μελέτη εστιάστηκε στη σύνθεση διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDH) με (i) διαφορετικά είδη μετάλλων ( $Mg^{2+}$  και  $Al^{3+}$  ή  $Zn^{2+}$  και  $Al^{3+}$ ), (ii) διαφορετική αναλογία μετάλλων στα φύλλα και (iii) διαφορετικά ανόργανα αντισταθμιστικά ανιόντα  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$  στον ενδοστρωματικό τους χώρο.

### Δ4.1 Διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH) με $Mg^{2+}$

Στο Σχήμα Δ.66 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτίνων Χ των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$ ).



**Σχήμα Δ.66:** Ακτινογραφήματα XRD των Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{ClO}_4^-$ )

Στα ακτινογραφήματα των παραπάνω υλικών, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της (3R) ρομβοεδρικής συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003, 006, 012, 015 και 018),

που όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ακολουθούν τον απλό κανόνα επιλογής  $(-h+k+l)=3n$  που ορίζεται για τις ρομβοεδρικές κρυσταλλικές δομές. Οι ανακλάσεις αυτές σχετίζονται με τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH και τη πλεγματική σταθερά  $c$  που περιγράφει την επαναλαμβανόμενη απόσταση των φύλλων από τη σχέση  $c=3 \times c_0=3 \times d_{003}$ , όπου  $c_0$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων καθορίζεται από το μέγεθος των ανιόντων που βρίσκονται εντεθειμένα στον ενδοστρωματικό χώρο, και υπολογίζονται από την κρυσταλλογραφική απόσταση  $d_{003}$ , αφαιρώντας το πάχος ενός φύλλου (0.478 nm). Αυτή η τεχνική αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την επιτυχή ένθεση των διαφορετικών ανιόντων στα φύλλα των LDH, αφού τα ανιόντα αυτά έχουν διαφορετικά μεγέθη οπότε θα εμφανίζουν και διαφορετική ενδοστρωματική απόσταση. Για τα ακτινογραφήματα των Mg-LDH με τα ανθρακικά ανιόντα η απόσταση  $d_{003}$  σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, είναι ίση με 0.75nm και η ενδοστρωματική απόσταση  $c_0$  υπολογίζεται ίση με 0.276nm αντίστοιχα.

Στον παρακάτω Πίνακα Δ.10 συνοψίζονται οι θέσεις των ανακλάσεων καθώς και οι ενδοστρωματικές αποστάσεις για όλα τα Mg-LDH που φαίνονται στο Σχήμα Δ.66.

**Πίνακας Δ.10:** Συνοπτικός πίνακας με τις θέσεις των ανακλάσεων 003 καθώς και τις  $d_{003}$ -αποστάσεις για όλα τα Mg-LDH με τα διαφορετικά ανιόντα

Mg-LDH	003(°)	$d_{003}$ (Å)
2:1 CO <sub>3</sub>	11.4	7.7
3:1 CO <sub>3</sub>	11.7	7.5
2:1 NO <sub>3</sub>	10.2	8.6
3:1 NO <sub>3</sub>	10.8	8.2
2:1 ClO <sub>4</sub>	9.5	9.3
3:1 ClO <sub>4</sub>	10.0	8.7

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τον παραπάνω πίνακα είναι τα ακόλουθα: Αρχικά για τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 2:1 παρατηρούνται διαφορετικές ενδοστρωματικές αποστάσεις για το κάθε ιόν, το οποίο οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος τους όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Στη βιβλιογραφία επιβεβαιώνεται ότι η ενδοστρωματική απόσταση που αναμένεται από τα υπερχλωρικά ανιόντα είναι μεγαλύτερα από τα νιτρικά και τα ανθρακικά, που είναι μικρότερα. Επίσης αν συγκρίνουμε τις ενδοστρωματικές αποστάσεις των Mg-LDH που περιέχουν τα ίδια ενδοστρωματικά ανιόντα αλλά διαφέρουν ως προς την ανα-

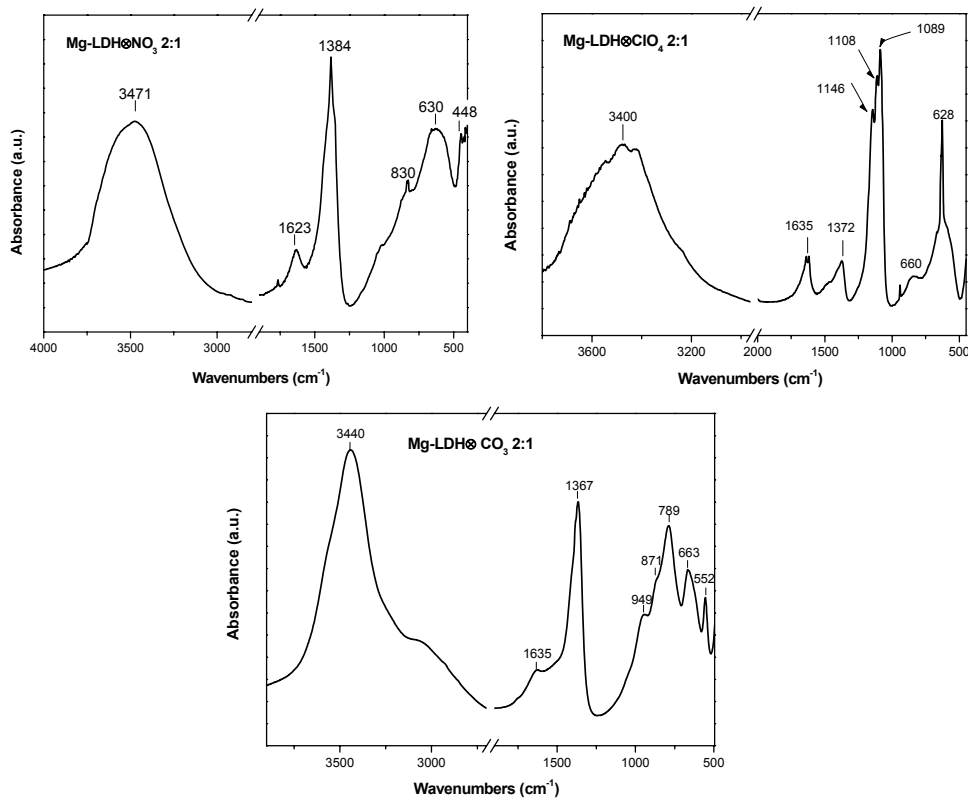
λογία των μετάλλων παρατηρείται ότι οι αποστάσεις των Mg-LDH με αναλογία 2:1 είναι μετατοπισμένες κατά 0.2 έως 0.6 Å από ότι τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 3:1. Αυτό οφείλεται στο ότι τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2:1 περιέχουν λιγότερες θέσεις δισθενών μετάλλων στα φύλλα του υλικού από ότι στην αναλογία 3:1, αποκτώντας έτσι μεγαλύτερο θετικό φορτίο (μεγαλύτερη ανιόν-ανταλλακτική ικανότητα, Anion-Exchange Capacity ή AEC) έλκοντας περισσότερα αρνητικά ιόντα προς την εξουδετέρωση του φορτίου. Με αφορμή τα παραπάνω, η μικρή μετατόπιση στην 003 ανάκλαση μπορεί να οφείλεται είτε στην παρουσία περισσότερων ανιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο του Mg-LDH είτε στην προσρόφηση περισσότερων μορίων νερού στις σφαίρες ενυδάτωσης των ανιόντων. Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση των LDH με διαφορετική αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  και διαφορετικά αντισταθμιστικά κατιόντα.

Τα αρχικά Mg-LDH χαρακτηρίστηκαν επίσης με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ.67 φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου των LDH με τα διαφορετικά ανιόντα σε αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2:1. Ενώ στον Πίνακα Δ.11 συνοψίζονται όλες οι ταινίες των παραπάνω φασμάτων. Συγκεκριμένα για όλα τα φάσματα των Mg-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των μορίων του νερού στους  $3400-3471\text{ cm}^{-1}$  και  $1623-1635\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζονται με τις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων και τις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του Mg-LDH με τα ανθρακικά εμφανίζεται ένας ώμος στους  $3050\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των ενδοστρωματικών μορίων του νερού που αλληλεπιδρούν με τα ανθρακικά ιόντα.

Στην περίπτωση των LDH με τα άλλα ανιόντα δεν εμφανίζεται ο ώμος αυτός γεγονός αναμενόμενο καθώς τα νιτρικά και υπερχλωρικά ανιόντα δεν είναι μόνο μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα ανθρακικά, αλλά έχουν και μικρότερο φορτίο<sup>211</sup> με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις τους με τα ενδοστρωματικά μόρια νερού να είναι ασθενέστερες. Επίσης, σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται η ταινία περίπου στους  $600-620\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα του  $Mg^{2+}$  μιας και σε όλα τα δείγματα το μαγνήσιο αποτελεί το δισθενές κατιόν του LDH. Επίσης οι δονήσεις των υδροξυλίων που είναι δεσμευμένα με τα ιόντα των αργιλίων  $Al^{3+}$  είναι ορατές σε όλα τα φάσματα των Mg-LDH στις συχνότητες που φαίνονται στον Πίνακα Δ.11 επιβεβαιώνοντας τη παρουσία του τρισθενούς μετάλλου στα φύλλα του Mg-LDH. Τέλος, στα φάσματα των Mg-LDH εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες των αντίστοιχων ανιόντων ( $CO_3^{2-}$ : 1365, 871, 663,  $ClO_4^-$ : 1146, 1108, 1083,  $NO_3^-$ : 830, 1384  $cm^{-1}$ ) αποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση των Mg-LDH και την ενσωμάτωση των αντίστοιχων ανιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο του Mg-



LDH. Τέλος, στην περίπτωση του  $\text{Mg-LDH} \otimes \text{NO}_3$ , σε αντίθεση με το  $\text{Mg-LDH} \otimes \text{CO}_3$ , παρατηρείται ότι στο φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου του υλικού, δεν εμφανίζεται ο ώμος στην περιοχή των  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των ενδοστρωματικών μορίων του νερού που αλληλεπιδρούν με τα ανιόντα που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό του χώρο. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα νιτρικά ανιόντα δεν είναι μόνο μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα ανθρακικά, αλλά έχουν και μικρότερο φορτίο<sup>212</sup>, με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις τους με τα ενδοστρωματικά μόρια νερού, να είναι ασθενέστερες.

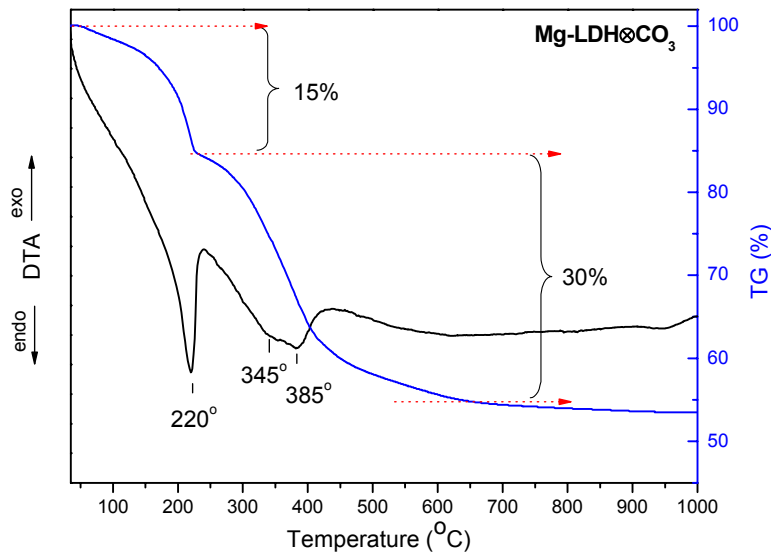


**Σχήμα Δ.67:** Φάσματα υπέρυθρου των  $\text{Mg-LDH}$  με αναλογία μετάλλων  $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  2/1 με διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα

**Πίνακας Δ.11:** Πίνακας που συνοψίζει όλες τις ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR των φύλλομορφων Mg-LDH με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2:1

	Mg-LDH⊗CO <sub>3</sub>	Mg-LDH⊗ClO <sub>4</sub>	Mg-LDH⊗NO <sub>3</sub>
Mg-OH	605	628	630
Al-OH	949,789,552	1372,660,946	448
Ανιόντα	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> :1365,871,663	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> :1146,1108,1083	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 830,1384
H <sub>2</sub> O	1635,3440	1635,3400	1623,3471
OH <sup>-</sup>	3050	-	-

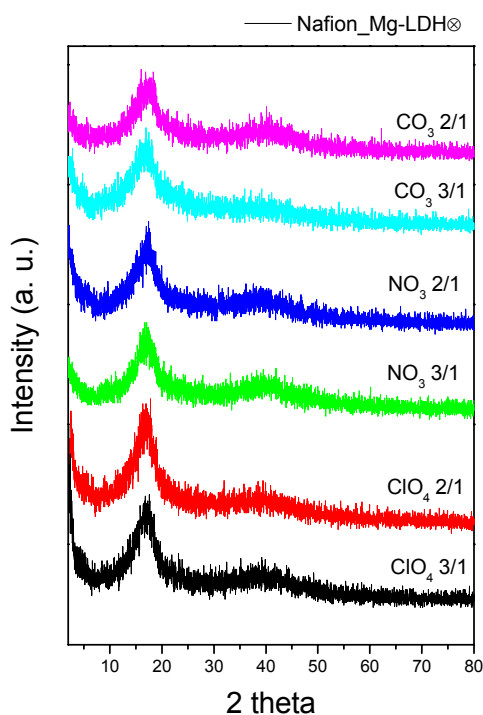
Στο Σχήμα Δ.68 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG σε θερμοκρασιακό εύρος 30-1000°C, για το υλικό Mg-LDH⊗CO<sub>3</sub> με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}=2:1$ . Στην καμπύλη DTA εμφανίζονται τρεις ενδόθερμες κορυφές στους 220, 345 και 385°C. Στην περιοχή των θερμοκρασιών 35°-230°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων νερού του LDH<sup>213,214</sup> και συνοδεύεται από απώλεια μάζας του υλικού ίση με 15 % κ.β. Οι δύο επόμενες ενδόθερμες αντιδράσεις, που εμφανίζονται στο διάγραμμα DTA στους 345° και 385°C, σχετίζονται με την αφυδροξυλίωση των φύλλων του Mg-LDH και την απομάκρυνση των ανθρακικών ανιόντων με τη μορφή CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα.<sup>213,214</sup> Οι αντιδράσεις αυτές συνοδεύονται από συνολική απώλεια μάζας 30 % της συνολικής μάζας του υλικού. Μετά τους 650°C, δεν υπάρχει απώλεια μάζας και το ποσοστό της μάζας που απομένει (περίπου 55 % κ.β.), αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων του Mg-LDH.



**Σχήμα Δ.68:** Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του φυλλόμορφου υλικού  $Mg-LDH@CO_3$  με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}=2/1$

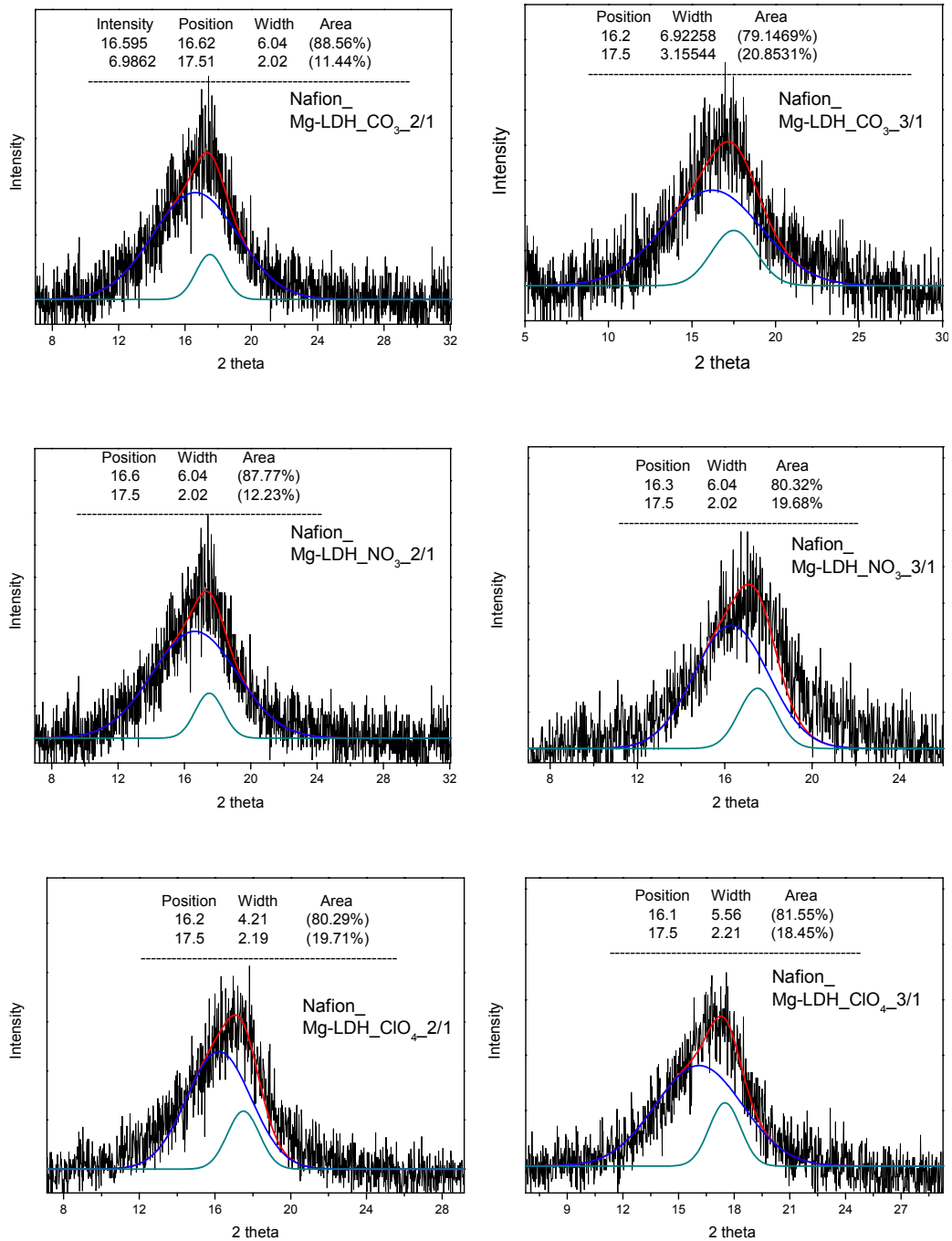
Με βάση τη βιβλιογραφία <sup>214-216</sup>, η ενδόθερμη αντίδραση στους 345°C, αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση των OH που δεσμεύονται στα Al, ενώ αυτή στους 385°C έχει αποδοθεί στην αφυδροξυλίωση των OH που δεσμεύονται στα Mg, καθώς και στην απομάκρυνση των ανθρακικών ανιόντων. Τα διαγράμματα των υπολοίπων Mg-LDH με τα άλλα ανιόντα ( $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$ ) και τις διαφορετικές αναλογίες μετάλλων έδειξαν παρόμοια αποτελέσματα, με τα ανθρακικά ανιόντα να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού σε σχέση με τα άλλα ανιόντα.

Μετά την ενσωμάτωση των ανόργανων ενισχυτικών στο πολυμερές, τα παραγόμενα σύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ. Στο Σχήμα Δ.69 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων υλικών με τα διαφορετικά Mg-LDH. Από τα ακτινογραφήματα όλων των υλικών παρατηρείται ότι απουσιάζουν όλες οι ανακλάσεις των ενισχυτικών επιβεβαιώνοντας ότι έχει καταστραφεί κάθε τάξη από το κρυσταλλικό φυλλόμορφο ενισχυτικό δημιουργώντας αποφυλλοποιημένα νανοσύνθετα υλικά. Η μόνη κορυφή που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα είναι η χαρακτηριστική κορυφή στους 17° που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του Nafion όπως έχει αναλυθεί διεξοδικά και σε προηγούμενα κεφάλαια. Επίσης, όλα τα νανοσύνθετα υλικά (Σχήμα Δ.69) εμφανίζουν την ευρεία κορυφή στις 18 μοίρες που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του Nafion <sup>164,165</sup>.



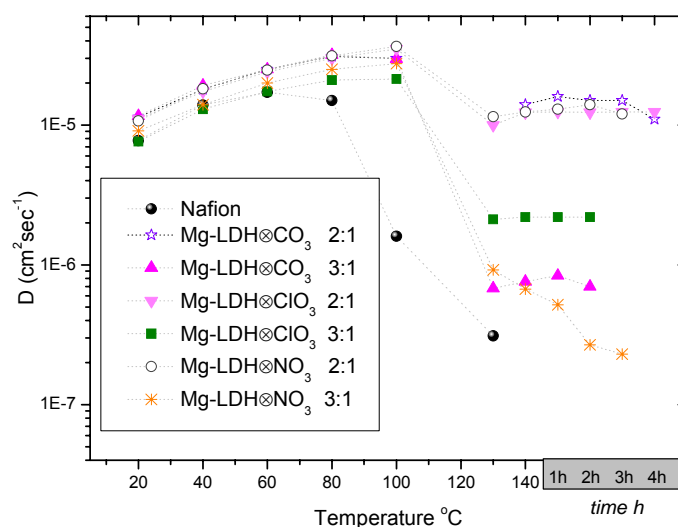
**Σχήμα Δ.69:** Ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων υλικών (3 % κ.β.) με τα διαφορετικά φυλλόμορφα Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>, 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Όπως έχει αναφερθεί, η ευρεία κορυφή μπορεί να αναλυθεί σε δύο κορυφές: στις 16.5° και 17° που οφείλονται στην άμορφη και κρυσταλλική δομή του Nafion, αντίστοιχα. Από την ολοκλήρωση των κορυφών (Σχήμα Δ.70), υπάρχει η δυνατότητα να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων μεμβρανών. Γενικά παρατηρείται μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.). Έτσι, ενώ καθώς ενσωματώνονται τα φύλλα των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής, μειώνεται το ποσοστό της κρυσταλλικότητας περίπου στο 19-20 %, επιβεβαιώνοντας τις μορφολογικές αλλαγές που έχουν πραγματοποιηθεί στη μάζα του υλικού, μέσω της εισαγωγής των νανοενισχυτικών.<sup>191</sup>



**Σχήμα Δ.70:** Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με τα διπλά υδροξειδία φυλλόμορφης δομής (Mg-LDH, 3 % κ.β.) στην περιοχή 8-24°

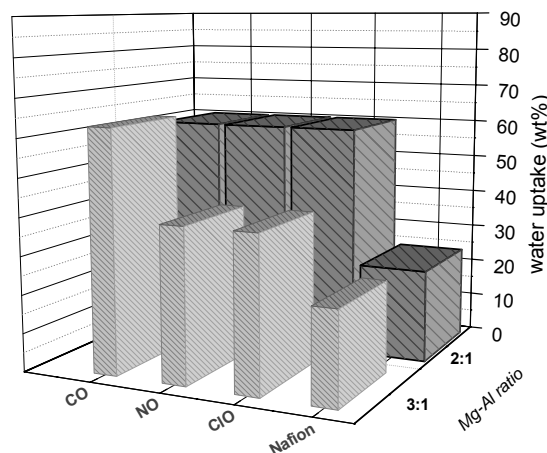
Στο Σχήμα Δ.71 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του συντελεστή αυτό-διάχυσης των μορίων του νερού που υπολογίζονται μέσω της τεχνικής NMR σε πλήρως ενυδατωμένες μεμβράνες στη θερμοκρασιακή περιοχή των 25-140 °C για την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα Mg-LDH.



**Σχήμα Δ.71:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.) με τα διαφορετικά Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$ )

Στη περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (20 °C - 40 °C) οι τιμές του συντελεστή αυτό-διάχυσης των μορίων του νερού, εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά εξαιτίας ότι η μέγιστη ποσότητα προσροφημένων μορίων νερού στις μεμβράνες (water uptake) είναι περίπου στα ίδια επίπεδα για όλες τις μεμβράνες. Στο Σχήμα Δ.72 παρουσιάζονται τα μέγιστα ποσοστά προσρόφησης νερού για όλες τις μεμβράνες. Οι νανοσύνθετες μεμβράνες που τα φύλλα τους περιέχουν την αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2:1 εμφανίζουν σημαντική αύξηση στη κατακράτηση μορίων νερού ακόμα και τρεις φορές σε σχέση με το αρχικό Nafion ανεξαρτήτως από τα ανιόντα που παρεμβάλλονται στον ενδοστρωματικό χώρο. Στη περίπτωση των Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 3:1 δεν παρουσιάζεται για όλα τα δείγματα η ίδια αύξηση (εκτός από την περίπτωση των  $CO_3^{2-}$ ) αλλά οπωσδήποτε τα ποσοστά προσρόφησης νερού είναι αρκετά πιο αυξημένα από την αρχική μεμβράνη. Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα

αν λάβουμε υπόψη ότι το ποσοστό του αρνητικού φορτίου (AEC) είναι μεγαλύτερο για τα Mg-LDH με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2/1 σε σχέση με τα Mg-LDH με αναλογία 3/1, με συνέπεια τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 2/1 να συγκρατούν μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σχέση με τα αντίστοιχα Mg-LDH με αναλογία 3/1.



**Σχήμα Δ.72:** Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης μορίων νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3 % κ.β.) με τα διαφορετικά Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$ )

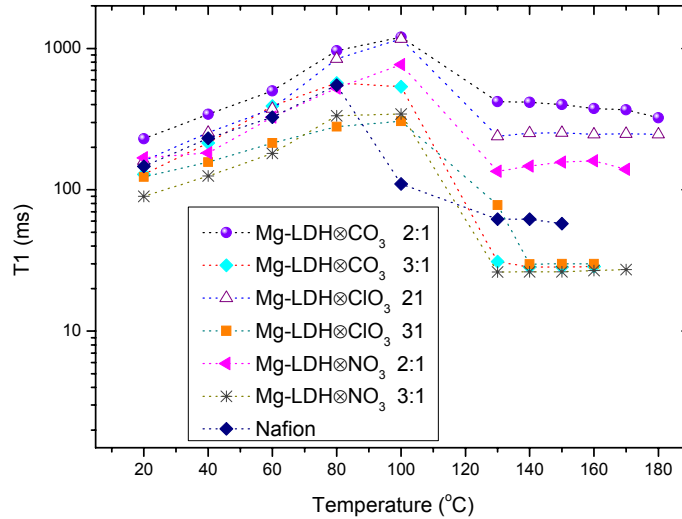
Στη συνέχεια, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τους 60 °C, ο συντελεστής διάχυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion μειώνεται απότομα εξαιτίας της απώλειας μορίων νερού από τη μεμβράνη. Αντίθετα στην περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών, και μέχρι την θερμοκρασία των 100°C, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά, εξαιτίας του ότι τα ενισχυτικά διατηρούν την ποσότητα του νερού που περιέχεται στην κάθε μεμβράνη ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας προσδίνει μεγαλύτερη κινητικότητα στα μόρια του νερού. Αυξάνοντας και άλλο την θερμοκρασία (130°C) οι τιμές του συντελεστή διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών μειώνονται αισθητά και αυτό οφείλεται κυρίως στην εξάτμιση των μορίων του νερού που βρίσκονται στη μεμβράνη. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο όμως είναι ότι στις υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μια διαφορετική συμπεριφορά για τις νανοσύνθετες μεμβράνες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικά τα Mg-LDH με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2/1 ως προς αυτά με αναλογία 3/1. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δεν σχετίζεται με την ποσότητα του προσροφημένου νερού (ή αλλιώς με το ελεύθερο νερό) αλλά με την μικροδομή της μεμβράνης αφού στο σύστημα δεν διοχε-

τεύεται καμία εξωτερική παροχή υγρασίας. Αναλυτικά, τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 2/1 έδειξαν ότι ακόμα και μετά από τέσσερις ώρες στους 100 °C ο συντελεστής αυτοδιάχυσης παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα. Αντίθετα στην περίπτωση των Mg-LDH σε αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  3/1 δεν παρατηρήθηκαν παρόμοια αποτελέσματα παρά μόνο μείωση του συντελεστή ακόμα και δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με τις νανοσύνθετες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν Mg-LDH ως ενισχυτικά με αναλογία μετάλλων 2/1. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα Mg-LDH με αναλογία 2/1 εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό θετικών φορτίων στα φύλλα του υλικού οπότε πρώτον, συγκρατούν περισσότερα αρνητικά ιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο για την εξουδετέρωση του φορτίου, άρα και περισσότερα μόρια νερού και δεύτερον, το θετικό φορτίο των φύλλων του ενισχυτικού μπορεί να αντιδράσει με το αρνητικό φορτίο των σουλφονομάδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα τα φύλλα του ενισχυτικού να αλληλεπιδράσουν ισχυρά με τις υδρόφιλες ομάδες του πολυμερούς και να διευκολύνουν την διάχυση των μορίων του νερού.

Επιπλέον πληροφορίες μπορούν να εξαχθούν από το χρόνο χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) των μορίων του νερού (Σχήμα Δ.73). Ο χρόνος  $T_1$  απεικονίζει πιο εντοπισμένες κινήσεις (~ 1 nm) (μεταφοράς και περιστροφής) των μορίων του νερού. Γενικά, ο χρόνος  $T_1$  αντιστοιχεί στο χρόνο εφησυχασμού των μορίων του νερού από τις αλληλεπιδράσεις που έχουν με το πλέγμα, ενώ οι υψηλές τιμές  $T_1$  υποδηλώνουν πιο εύκολες κινήσεις των μορίων του νερού στη μεμβράνη. Το Σχήμα Δ.72 παρουσιάζει τους χρόνους χαλάρωσης  $T_1$  σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα διαφορετικά Mg-LDH.

Οι νανοσύνθετες μεμβράνες με Mg-LDH με αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2/1 παρουσιάζουν μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης  $T_1$  από την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοσύνθετες μεμβράνες με αναλογία μετάλλων 3/1, που βρίσκονται σε απολυτή συμφωνία με τα αποτελέσματα του συντελεστή διάχυσης (Σχήμα Δ.71). Όμως, πρέπει να επισημάνουμε ότι οι χρόνοι χαλάρωσης για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 3/1 εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές ακόμα και από την αρχική μεμβράνη Nafion. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στις ιδιότητες διάχυσης μεγάλης ακτίνας (συντελεστής αυτόδιάχυσης,  $D$ ), δηλ. μετατοπίσεις στη τάξη του μικρομέτρου ( $\mu m$ ). Συμπερασματικά, τα ενισχυτικά που αποτελούνται από μεγαλύτερη ποσότητα αρνητικού φορτίου (AEC), όπως τα Mg-LDH με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2/1 επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες της διάχυσης και επιδρούν θετικά στον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης.





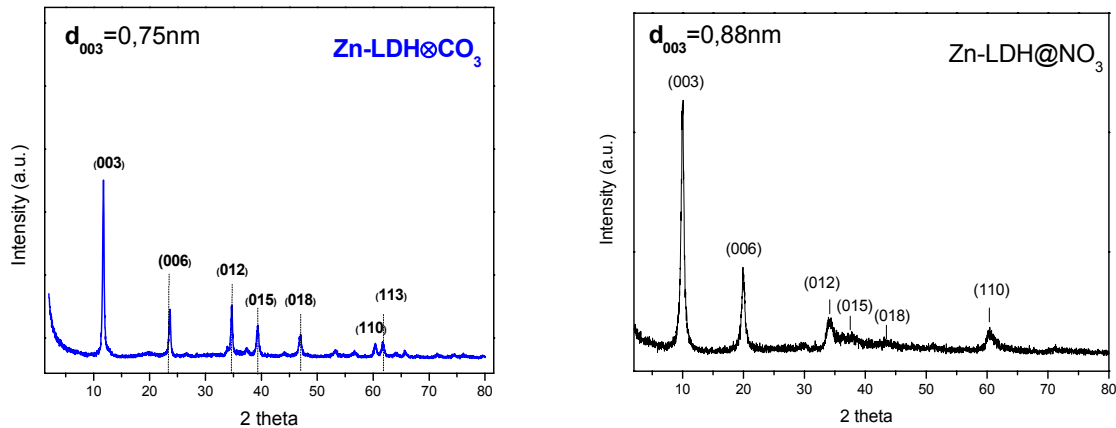
**Σχήμα Δ.73:** Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.) με τα διαφορετικά LDH με αναλογίες μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$ )

Από τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι η ποσότητα του θετικού φορτίου αλλά και το είδος των ανιόντων που περιέχονται στον ενδοστρωματικό χώρο των LDH είναι οι κρίσιμοι παράγοντες για τη βελτίωση της διάχυσης της παραγόμενης νανοσύνθετης μεμβράνης.

#### Δ4.2 Διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH) με $Zn^{2+}$

Επίσης, μελετήθηκαν και τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής όπου ο ψευδάργυρος ( $Zn^{2+}$ ) αποτελεί το δισθενές κατιόν του LDH μόνο για την αναλογία μετάλλων  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1 γιατί όπως αποδείχθηκε και στη προηγούμενη παράγραφο στην αναλογία αυτή παρατηρούνται οι μέγιστες τιμές διαχύσεως των μορίων του νερού.

Στο Σχήμα Δ.74 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα που προέκυψαν από την περιθλάση ακτίνων X των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής Zn-LDH με αναλογία μετάλλων  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1 και με τα αντισταθμιστικά ανιόντα  $CO_3^{2-}$  και  $NO_3^-$ .



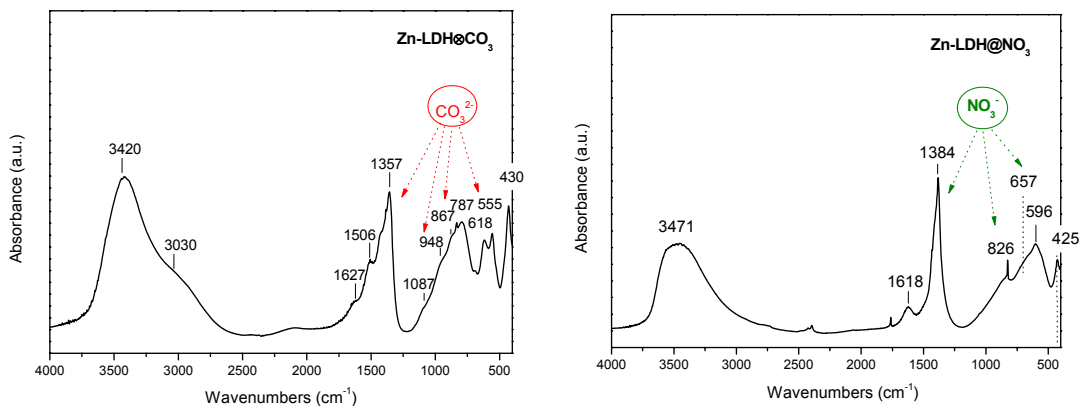
**Σχήμα Δ.74:** Ακτινογραφήματα XRD των Zn-LDH με αναλογία μετάλλων  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1 και με τα αντισταθμιστικά ανιόντα  $CO_3^{2-}$  και  $NO_3^-$

Στα ακτινογραφήματα των δύο υλικών, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις της (3R) ρομβοεδρικής συμμετρίας των LDHs (ανακλάσεις 003, 006, 012,), που όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ακολουθούν τον απλό κανόνα επιλογής  $(-h+k+l)=3n$  που ορίζεται για τις ρομβοεδρικές κρυσταλλικές δομές. Οι ανακλάσεις αυτές σχετίζονται με τον ενδοστρωματικό χώρο των LDH και η πλεγματική σταθερά  $c$  που περιγράφει την επαναλαμβανόμενη απόσταση των φύλλων, δίνεται από τη σχέση  $c=3 \times c_0=3 \times d_{003}$ , όπου  $c_0$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων, η οποία στα συγκεκριμένα ακτινογραφήματα, καθορίζεται από το μέγεθος των ανιόντων, υπολογίζεται από την κρυσταλλογραφική απόσταση  $d_{003}$ , αφαιρώντας το πάχος ενός φύλλου (0.478nm). Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα παρατηρούμε ότι οι ανακλάσεις που σχετίζονται με τον ενδοστρωματικό χώρο στην περίπτωση του Zn-LDH με τα νιτρικά ανιόντα (Zn-LDH@NO<sub>3</sub>) είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες γωνίες (2θ) και αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες τιμές κρυσταλλογραφικών αποστάσεων απ' ότι για την περίπτωση του Zn-LDH με τα ανθρακικά ανιόντα (Zn-LDH@CO<sub>3</sub>). Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, η  $d_{003}$  του Zn-LDH@NO<sub>3</sub> είναι ίση με 0.88nm και η ενδοστρωματική απόσταση  $c_0$  υπολογίζεται ίση με 0.402 nm, ενώ στην περίπτωση του Zn-LDH@CO<sub>3</sub>, η απόσταση  $d_{003}$  είναι ίση με 0.75nm και  $c_0=0,276$ nm. Η μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ δύο φύλλων του Zn-LDH@NO<sub>3</sub>, από το Zn-LDH@CO<sub>3</sub>, οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των νιτρικών ανιόντων σε σχέση με τα ανθρακικά.

**Πίνακας Δ.12:** Πίνακας που συνοψίζει όλες τις ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR των φυλλόμορφων Zn-LDH με αναλογία  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1

	Zn-LDH@CO <sub>3</sub>	Zn-LDH@NO <sub>3</sub>
Zn-OH	618	596
Al-OH	948, 787, 555	425
<b>Ανιόντα</b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 1357, 867</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 657, 826, 1384</b>
H <sub>2</sub> O	1627, 3420	1618, 3471
OH <sup>-</sup>	3030	-

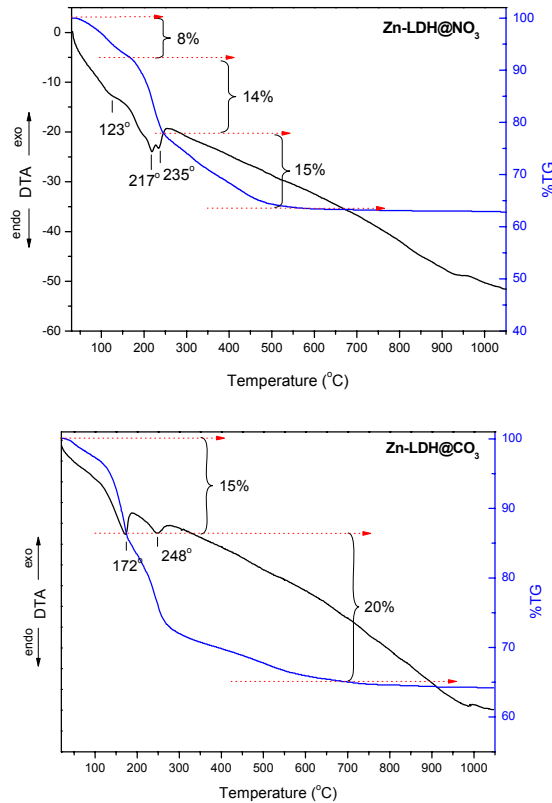
Τα αρχικά Zn-LDH χαρακτηρίστηκαν επίσης με φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου. Στο Σχήμα Δ.75 παρατίθενται τα φάσματα υπερύθρου των Zn-LDH με τα διαφορετικά ανιόντα σε αναλογία μετάλλων  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1 ενώ στον Πίνακα Δ.12 συνοψίζονται όλες οι ταινίες των παραπάνω φασμάτων αποδεικνύοντας την επιτυχή σύνθεση των Zn-LDH και την ενσωμάτωση των αντίστοιχων ανιόντων (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) στον ενδοστρωματικό χώρο τους. Η παρουσία του Zn στα φύλλα αντί για το Mg έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση ορισμένων ταινιών σε διαφορετικούς κυματαριθμούς.



**Σχήμα Δ.75:** Φάσματα υπερύθρου των Zn-LDH με αναλογία μετάλλων  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  2/1 με τα δύο διαφορετικά ανισταθμιστικά ανιόντα (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Στην περίπτωση του  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{NO}_3$ , σε αντίθεση με το  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$ , παρατηρείται ότι στο φάσμα απορρόφησης υπερύθρου του υλικού, δεν εμφανίζεται ο ώμος στην περιοχή των  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τις δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων των ενδοστρωματικών μορίων του νερού που αλληλεπιδρούν με τα ανιόντα που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό του χώρο. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα νιτρικά ανιόντα δεν είναι μόνο μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα ανθρακικά, αλλά έχουν και μικρότερο φορτίο<sup>212</sup>, με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις τους με τα ενδοστρωματικά μόρια νερού, να είναι ασθενέστερες.

Στην *Σχήμα Δ.76* παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη θερμική ανάλυση DTA/TG σε θερμοκρασιακό εύρος  $30\text{-}1000^\circ\text{C}$ , για τα υλικά  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$  και  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{NO}_3$  με αναλογία  $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2/1$ . Στην περιοχή των θερμοκρασιών  $30^\circ\text{-}185^\circ\text{C}$  για το  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$  πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων του νερού<sup>213,214</sup> και συνοδεύεται από απώλεια μάζας του υλικού ίση με 15 % κ.β.. Η αφυδροξυλίωση των φύλλων του  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$  και η απομάκρυνση των ανθρακικών ανιόντων με τη μορφή  $\text{CO}_2$ , συνοδεύονται από 20 % συνολική απώλεια μάζας που ξεκινάει στους  $185^\circ\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $650^\circ\text{C}$ . Μετά τους  $650^\circ\text{C}$ , δεν υπάρχει απώλεια μάζας και το ποσοστό της μάζας που απομένει (περίπου 65 % κ.β.), αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων του  $\text{Zn-LDH}$ . Στο  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$  η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης των φύλλων του ( $248^\circ\text{C}$ ) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη θερμοκρασία του  $\text{Mg-LDH} \otimes \text{CO}_3$  ( $385^\circ\text{C}$ ), δείχνοντας ότι ο δεσμός  $\text{Mg-OH}$  είναι ισχυρότερος από τον δεσμό  $\text{Zn-OH}$ <sup>217</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με μελέτες που έχουν γίνει πάνω σε θερμικές αναλύσεις των  $\text{Zn-LDH}$  και ανθρακικά αντισταθμιστικά ανιόντα<sup>218,219</sup>.

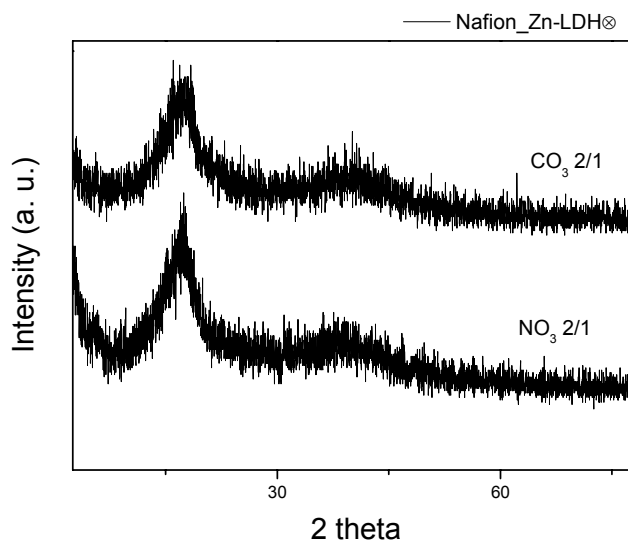


**Σχήμα Δ.76:** Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των φυλλόμορφων Zn-LDH με τα διαφορετικά ενδοστρωματικά ανιόντα ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )

Από την άλλη μεριά, στα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης DTA του υλικού  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{NO}_3$ , εμφανίζονται τρεις ενδόθερμες κορυφές, στους 123°, 217° και 235°C. Στην περιοχή των θερμοκρασιών 30°-170°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ενδοστρωματικών μορίων νερού του LDH<sup>213,214</sup> και συνοδεύεται από απώλεια μάζας του υλικού ίση με 8 % κ.β. Οι δύο επόμενες ενδόθερμες κορυφές, που εμφανίζονται στο διάγραμμα DTA στους 217° και 235°C, σχετίζονται με την αφυδροξυλίωση των φύλλων του LDH και την απομάκρυνση των νιτρικών ανιόντων με το σχηματισμό αερίων  $\text{NO}_2$  και  $\text{NO}$ , αντίστοιχα.<sup>213,214</sup> Οι αντιδράσεις αυτές συνοδεύονται από συνολική απώλεια μάζας 14 % της συνολικής μάζας του υλικού στην θερμοκρασιακή περιοχή 170-550°C. Μετά τους 550°C, δεν υπάρχει απώλεια μάζας και το ποσοστό της μάζας που απομένει (περίπου 63 % κ.β.), αντιστοιχεί σε οξείδια των μετάλλων των φύλλων του LDH.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αυτά, παρατηρείται ότι η αφυδροξυλίωση των φύλλων του  $\text{Zn-LDH} \otimes \text{CO}_3$  συμβαίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό τι στην περίπτωση του Zn-

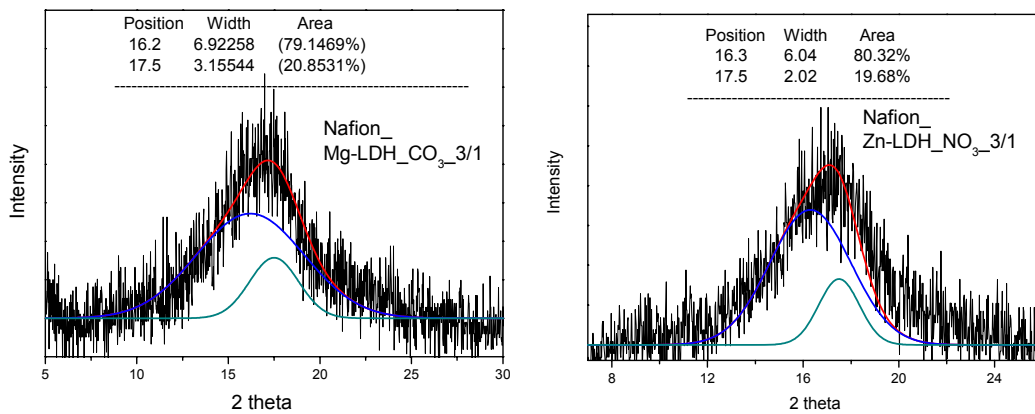
LDH $\otimes$ NO<sub>3</sub>. Σε δημοσιευμένη εργασία της ομάδας του Velu<sup>218</sup>, που συγκρίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των LDH που περιέχουν διαφορετικά ανιόντα στον ενδοστρωματικό τους χώρο, η μικρότερη θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης που εμφανίζεται στο Zn-LDH $\otimes$ NO<sub>3</sub> σε σύγκριση με τα LDH που περιέχουν τα δισθενή ανθρακικά ή θειικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), αποδίδεται στους ασθενέστερους δεσμούς που σχηματίζουν τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, με τα θετικά φορτισμένα φύλλα του LDH.



**Σχήμα Δ.77:** Ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.) με τα φυλλόμορφα Zn-LDH με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> και NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Μετά την ενσωμάτωση των ανόργανων ενισχυτικών στο πολυμερές, τα παραγόμενα σύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ. Στο Σχήμα Δ.77 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων υλικών με τα διαφορετικά Zn-LDH. Από τα ακτινογραφήματα όλων των υλικών παρατηρείται ότι απουσιάζουν όλες οι ανακλάσεις των ενισχυτικών επιβεβαιώνοντας ότι έχει καταστραφεί κάθε τάξη από το κρυσταλλικό φυλλόμορφο ενισχυτικό δημιουργώντας αποφυλλοποιημένα νανοσύνθετα υλικά. Η μόνη κορυφή που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα είναι η χαρακτηριστική ευρεία κορυφή στους 17° που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων του Nafion. Η ευρεία κορυφή μπορεί να αναλυθεί σε δύο κορυφές: στις 16.5° και 17° που οφείλονται στην άμορφη και κρυσταλλική δομή του Nafion, αντίστοιχα. Με την ολοκλήρωση των κορυφών (Σχήμα Δ.78),

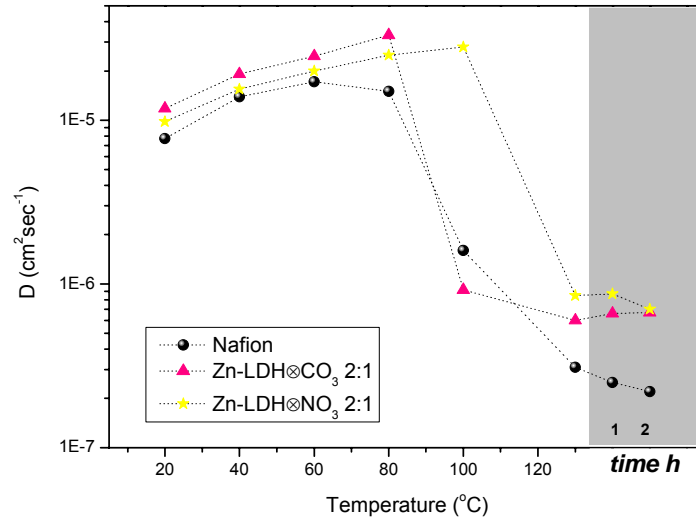
υπολογίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας των νανოსύνθετων μεμβρανών. Έτσι, καθώς ενσωματώνονται τα φύλλα των διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής Zn-LDH\_CO3 και Zn-LDH\_NO3, μειώνεται το ποσοστό της κρυσταλλικότητας στο 20 και 19 % αντίστοιχα, σε σύγκριση με την μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.), επιβεβαιώνοντας τις μορφολογικές αλλαγές που έχουν πραγματοποιηθεί στη μάζα του υλικού.<sup>191</sup>



**Σχήμα Δ.78:** Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοςύνθετων μεμβρανών Nafion με τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (Zn-LDH, 3 % κ.β.) στην περιοχή 8-24°

Στο Σχήμα Δ.79 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του συντελεστή αυτό-διάχυσης των μορίων του νερού που υπολογίζεται μέσω της τεχνικής NMR σε πλήρως ενυδατωμένες μεμβράνες στη θερμοκρασιακή περιοχή των 25-140 °C για την αρχική μεμβράνη Nafion και τις νανοςύνθετες μεμβράνες με τα Zn-LDH.

Ο συντελεστής διάχυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από τους 80 °C, μειώνεται απότομα εξαιτίας της απώλειας μορίων νερού από τη μεμβράνη φτάνοντας σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τιμής του συντελεστή διαχύσεως. Ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις νανοςύνθετες μεμβράνες Zn-LDH, όπου καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία οι τιμές του συντελεστή διαχύσεως των νανοςύνθετων μεμβρανών μειώνονται αισθητά εξαιτίας της εξάτμισης των μορίων του νερού που βρίσκονται στη μεμβράνη.



**Σχήμα Δ.79:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3 % κ.β.) με τα διαφορετικά φυλλόμορφα Zn-LDH με το δισθενές μέταλλο του ψευδαργύρου

Συνοψίζοντας, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής Zn-LDH τα οποία διασπάρθηκαν ομοιογενώς στη πολυμερική μάζα του Nafion. Ο συντελεστής διαχύσεως δεν έδειξε καμία βελτίωση σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος 20-140 °C σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion.

Συμπερασματικά, σε σύγκριση με τις νανοσύνθετες μεμβράνες Mg-LDH, οι μεμβράνες Zn-LDH δεν είναι ικανές να διατηρήσουν το προσροφημένο νερό σε θερμοκρασίες >100 °C χρίζοντάς τες ακατάλληλες για την εφαρμογή τους σε κελιά καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης όπου τα Zn-LDH περιέχουν πολύ μικρό ποσοστό προσροφημένου νερού (8-10 % κ.β.) σε αντίθεση με το Mg που απορροφά έως και 15 % κ.β. εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης με τα μόρια του νερού.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα τελευταία χρόνια αναφέρεται όλο και συχνότερα η χρήση των κελιών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών σε ενεργειακές εφαρμογες. Στη παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η ανάπτυξη νέων νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion κάνοντας χρήση δισδιάστατων φυλλόμορφων ανόργανων ενισχυτικών (κατιοντικοί και ανιοντικοί άργιλοι και το οξείδιο του γραφενίου) για τη βελτίωση της αγωγιμότητας των πρωτονίων των μεμβρανών, καθώς και των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων τους. Προς την κατεύθυνση αυτή η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε περιελάμβανε τη μελέτη των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα τρία διαφορετικά φυλλομορφα ενισχυτικά.

### Ε1.1 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ

Με σκοπό τη δημιουργία νανοσύνθετων μεμβρανών με βελτιωμένες ιδιότητες, όπως αυξημένη αγωγιμότητα πρωτονίων και συγκράτηση μορίων νερού ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (90-130 °C), η στρατηγική που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων, όπως: (i) η παρασκευή μεμβρανών με διαφορετικούς τύπους αργίλων, με διαφορετικά δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, (ii) η χρήση διαφορετικών διαλυτών, οι οποίοι παίζουν σπουδαίο ρόλο για τη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών, και (iii) η εύρεση του βέλτιστου ποσοστού ενίσχυσης για κάθε νανοπρόσθετο.

#### (i) Νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικά είδη αργίλων

Παρασκευάστηκαν νανοσύνθετες μεμβράνες με τη μέθοδο των διαλυμάτων με τρία διαφορετικά είδη αργίλων από τη κατηγορία των σμεκτιτών: ένας συνθετικός εκτορίτης (Laponite), και δύο μοντοριλλονίτες (Kunipia και SWy-2), με διαφορετικά δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, κάνοντας χρήση του διαλύτη DMF. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των τελικών σύνθετων υλικών βρέθηκε ότι στη περίπτωση των μοντοριλλονιτών SWy-2 και Kunipia εμφανίζεται η παρουσία οργανωμένων πακέτων φύλλων του ορυκτού, σε μικρό ή μεγαλύτερο ποσοστό αντίστοιχα, αποδεικνύοντας τη δημιουργία τυπικών σύνθετων υλικών, ενώ στη περίπτωση του συνθετικού αργίλου Laponite, επιβεβαιώνεται η δημιουργία

ενός πλήρους αποφυλλοποιημένου νανοσύνθετου. Η ισχυρότερη αλληλεπίδραση των μορίων του DMF με τον άργιλο Laronite σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των φύλλων του, σε σύγκριση με τους δύο μοντμοριλλονίτες, έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη ένθεση των αλυσίδων του πολυμερούς στα φύλλα του Laronite μειώνοντας ταυτόχρονα την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Επίσης, η παρουσία των φύλλων των αργίλων στις τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες επιβεβαιώθηκε με τη φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου όπου διακρίνονται τόσο οι κορυφές της πολυμερικής μεμβράνης όσο και η κορυφή των δονήσεων Si-O των φύλλων του αργίλων. Από τα διαγράμματα TG φαίνεται ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του Nafion μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην περίπτωση των νανοσύνθετων μεμβρανών με 3 % κ.β. Laronite και SWγ, όπου η έναρξη καύσης των πλευρικών ομάδων εντοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να καθυστερείται η αποικοδόμηση του πολυμερούς. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η ικανότητα των νανοσύνθετων μεμβρανών να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού. Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης νερού εμφάνισαν οι νανοσύνθετες μεμβράνες με τους αργίλους SWγ-2 (45 % κ.β) και Laronite (35 % κ.β) ενώ αντίθετα στη περίπτωση της μεμβράνης με τον άργιλο Kunipia παρέμεινε σχεδόν το ίδιο ποσοστό (28 % κ.β.), σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion (24 % κ.β.).

Η δυναμική συμπεριφορά του προσροφημένου νερού τόσο στην αρχική μεμβράνη όσο και στις νανοσύνθετες μεμβράνες, στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-140°C μελετήθηκε μέσω της τεχνικής NMR (συντελεστής αυτοδιάχυσης D και χρόνος εφησυχασμού T1). Με εξαίρεση τον άργιλο Kunipia, οι άργιλοι Laronite και SWγ-2 παρουσίασαν σημαντική βελτίωση τόσο στην προσρόφηση μορίων νερού όσο και στις ιδιότητες μεταφοράς των πρωτονίων. Πιο συγκεκριμένα ο συντελεστής αυτοδιάχυσης και ο χρόνος εφησυχασμού επιβεβαίωσαν ότι η κινητικότητα των μορίων του νερού ευνοείται στα δύο τελευταία συστήματα σε σύγκριση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Όμως, αξιοσημείωτο αποτέλεσμα είναι η συμπεριφορά αυτών των υβριδικών νανοσύνθετων μεμβρανών σε υψηλές θερμοκρασίες: ο συντελεστής διάχυσης των μορίων του νερού παραμένει σταθερός στους 140°C για τουλάχιστον 4 ώρες και σε μη ιδανικές συνθήκες (χαμηλό ποσοστό νερού) επιβεβαιώνοντας την εξαιρετική ικανότητα σ' αυτές τις νανοσύνθετες μεμβράνες να συγκρατούν τα μόρια του νερού.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι, ο συνθετικός άργιλος είναι ένα πολλά υποσχόμενο νανο-ενισχυτικό αφού εμφανίζει τους μεγαλύτερους συντελεστές διαχύσεως σε υψηλές θερμοκρασίες και τους μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης, ενώ και ο μοντμοριλλονίτης SWγ-2 φαίνεται να επιδρά θετικά στις ιδιότητες της τελικής μεμβράνης. Ωστόσο, και τα δυο αργιλοπυριτικά ορυκτά δια μέσου χημικής τροποποίησης της επιφάνειάς τους προς τη δη-

μιουργία οργανικών-ανόργανων υβριδικών νανο-ενισχυτικών, μπορούν να βελτιώσουν ακόμα περισσότερο τις ιδιότητες της μεμβράνης.

**(ii) Η χρήση διαφορετικών διαλυτών παίζουν σπουδαίο ρόλο στη παρασκευή ομοιογενών μεμβρανών**

Αφού μελετήθηκαν εκτενώς οι νανοσύνθετες μεμβράνες χρησιμοποιώντας διαφορετικούς τύπους αργίλων και έγινε η αποτίμηση αυτών, διερευνήθηκε επιπλέον και ο ρόλος που παίζει ο διαλύτης για τη δημιουργία υψηλής ποιότητας νανοσύνθετων μεμβρανών. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες σύνθεσης ομογενοποιημένων μεμβρανών με διαφορετικούς διαλύτες όπως η ισοπροπανόλη (ISA) και το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) με τον άργιλο Laponite σε ποσοστό φόρτωσης 3 % κ.β. Από τα αποτελέσματα ακτίνων Χ επιβεβαιώθηκε η πλήρης αποφυλλοποίηση των φυλλιδίων του Laponite και με τους δύο διαλύτες. Στις μετρήσεις των συντελεστών διάχυσης, οι νανοσύνθετες μεμβράνες μελετήθηκαν για δύο ποσοστά προσρόφησης νερού (water uptake) 27 % κ.β. και 15 % κ.β., αντίστοιχα, για να συγκριθεί η συμπεριφορά τους σε ιδανικές και μη συνθήκες (χαμηλό ποσοστό νερού). Παρατηρήθηκε και στα δυο ποσοστά ότι στην περίπτωση του διαλύτη DMF, η νανοσύνθετη μεμβράνη παρουσιάζει σταθερούς συντελεστές διαχύσεως ακόμα και για μεγάλες θερμοκρασίες, έναντι της νανοσύνθετης μεμβράνης με την ισοπροπανόλη. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη διαφορά των τιμών των διηλεκτρικών σταθερών μεταξύ των δύο διαλυτών, που ευνοεί τη δημιουργία δεσμών μέσω δυνάμεων Coulomb, μεταξύ των ιοντικών θέσεων του συστήματος, διευκολύνοντας την μεταφορά των πρωτονίων δια μέσου της μεμβράνης. Επιπλέον ο συνδυασμός της θερμοκρασίας παρασκευής της μεμβράνης και το είδος του διαλύτη επιτρέπει υψηλότερες θερμοκρασίες περίχυσης (casting) της μεμβράνης, αυξάνοντας την αλληλεπίδραση των αλυσίδων του πολυμερούς με τα φυλλόμορφα ενισχυτικά. Συνεπώς, η αναδιοργάνωση της πολυμερικής δομής και η πιθανή παρουσία διαλύτη στην υδροφοβική φάση, που ενεργεί ως πλαστικοποιητής, καθιστά την πολυμερική μήτρα πιο ελαστική, διευκολύνοντας την προσρόφηση και την κινητικότητα των μορίων του νερού στην στερεή μεμβράνη.

**(ii) Επίδραση του ποσοστού φόρτωσης των φυλλόμορφων αργίλων στις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion**

Επιπλέον διερευνήθηκε η επίδραση του ποσοστού φόρτωσης του ενισχυτικού που ενσωματώνεται στις τελικές υβριδικές μεμβράνες με σκοπό την βελτίωση του συντελεστή διαχύ-

σεως των μορίων του νερού και κατ' επέκταση της αγωγιμότητας των πρωτονίων της μεμβράνης. Σε όλα τα ποσοστά φόρτωσης (1,3,6 και 9 % κ.β.) πραγματοποιήθηκε επιτυχής αποφυλλοποίηση του αργίλου στη μάζα του Nafion γεγονός που επιβεβαιώνει τη μεγάλη χημική συγγένεια του πολυμερούς με τον άργιλο. Το βέλτιστο ποσοστό φόρτωσης του Laronite στο πολυμερές Nafion είναι μεταξύ 3-6 % κ.β., ενώ υψηλότερα ποσοστά φόρτωσης του αργίλου λειτουργούν αρνητικά στον συντελεστή διάχυσης.

## **E1.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΥΣ ΑΡΓΙΛΟΥΣ**

Στη συνέχεια μελετήθηκαν υβριδικές νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion χρησιμοποιώντας οργανοτροποποιημένους αργίλους που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των διαλυμάτων και χαρακτηρίστηκαν με ένα πλήθος τεχνικών χαρακτηρισμού. Για τη παρασκευή οργανικά τροποποιημένων υβριδικών νανοενισχυτικών επιλέχθηκαν δύο από τους τρεις παραπάνω αργίλους, ο Laronite και ο SWy-2 οι οποίοι οδηγούν στη δημιουργία αποφυλλοποιημένων νανοσύνθετων τα οποία διατηρούν σε υψηλά επίπεδα τους συντελεστές διαχύσεως. Οι άργιλοι αυτοί αντέδρασαν μέσω μιας απλής διαδικασίας ιοντοανταλλαγής με παράγωγα πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών, τα οποία περιέχουν περισσότερες από μια υδρόφιλες ομάδες ( $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ), και επιβεβαιώθηκε η επιτυχής τροποποίηση της επιφάνειάς τους με τη φασματοσκοπία υπερύθρου και τη θερμική ανάλυση. Τα αποτελέσματα των ακτίνων X έδειξαν την επιτυχή ένθεση των οργανικών αμινοπαραγώγων στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου, αλλά και τη δημιουργία πλήρως αποφυλλοποιημένων μεμβρανών, όπου τα οργανικά τροποποιημένα φύλλα του ορυκτού διασπάρθηκαν ομοιογενώς στη μάζα του πολυμερούς βελτιώνοντας τόσο τις θερμικές ιδιότητες της μεμβράνης όσο και την κινητικότητα των μορίων του νερού.

Στη συνέχεια, ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για την μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες οι οποίες παρουσιάζουν δύο κύριες μορφολογίες. Η μια πλευρά εμφανίζεται ομαλή συμπαγής και ομοιόμορφη, ενώ η άλλη πλευρά είναι ιδιαίτερα σπογγώδης (πορώδης), χαρακτηριστική της ύπαρξης των φυλλόμορφων αργίλων. Επίσης, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται συσσωματώματα μέσα στη πολυμερική μήτρα. Ως εκ τούτου, τα νανοενισχυτικά διασπείρονται ομοιογενώς στην πολυμερική μήτρα, δημιουργώντας αποφυλλοποιημένες

δομές, προσδίνοντας σημαντικές βελτιώσεις, σε σύγκριση με τη μεμβράνη Nafion, κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης.

Η συμπεριφορά των μορίων νερού που δεσμεύονται στις νανοσύνθετες μεμβράνες μελετήθηκε μέσω της τεχνικής NMR στη θερμοκρασιακή περιοχή 20 °C - 130 °C. Παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη βελτίωση της κινητικότητας των μορίων του νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες Nafion με τον οργανοτροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (SWy). Η συμπεριφορά αυτή, μπορεί να οφείλεται στη τροποποίηση της επιφανείας των αργίλων με την εισαγωγή ενεργών ομάδων όπου (α) αυξήθηκε ο αριθμός των όξινων (υδρόφιλων) θέσεων στην επιφάνεια των αργίλων αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα πρωτονίων και (β) βελτίωσε την χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του πολυμερούς Nafion. Αλλά, το σημαντικότερο χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοσύνθετων μεμβρανών είναι η συμπεριφορά πάνω από τους 100 °C όπου οι μεμβράνες διατηρούν μια μικρή ποσότητα μορίων νερού για αρκετές ώρες (ακόμα και στους 130 °C) χωρίς καμία εξωτερική παροχή υγρασίας. Αντίθετα, η τροποποίηση του Laponite δεν βελτίωσε καθόλου τον συντελεστή διαχύσεως των τελικών μεμβρανών, γεγονός λογικό αν λάβουμε υπόψη ότι η κατιοανταλλακτική ικανότητα (CEC) του συνθετικού αργίλου είναι χαμηλότερη απ' αυτή του φυσικού μοντμοριλλονίτη, οπότε, η ποσότητα που εισέρχεται από τα οργανικά μόρια είναι πολύ μικρή και αμελητέα, μιας και το ποσοστό ενίσχυσης των μεμβρανών είναι μόλις το 3 % κατά βάρος σε ενισχυτικό. Τέλος, η ανάλυση των φασμάτων NMR επιβεβαίωσε την συνύπαρξη πολλαπλών ειδών, δηλαδή διαφορετικών "τύπων", νερού μέσα στην μάζα του πολυμερικού συνθέτου. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μια ποσοτική ανάλυση των παραπάνω φασμάτων NMR για τον υπολογισμό του αριθμού των μορίων του νερού που (i) βρίσκονται φυσικά προσροφημένα μέσα στους πόρους του πολυμερούς, (ii) έχουν αλληλεπιδράσει με τις σουλφονικές ομάδες, ή (iii) έχουν αλληλεπιδράσει με τους φυλλόμορφους αργίλους. Οι αριθμοί ενυδάτωσης των ομάδων του συστήματος υπολογίζονται περίπου 9 mol/mol H<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub><sup>-</sup> στη μέγιστη ενυδάτωση και 1.8 mol/mol H<sub>2</sub>O/SO<sub>3</sub><sup>-</sup> στην άνυδρη κατάσταση, που είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.<sup>220,221</sup>

### E1.3 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το δεύτερο φυλλόμορφο νανοενισχυτικό που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διατριβή ήταν το οξείδιο του γραφενίου. Για την δημιουργία νανοσύνθετων μεμβρανών το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε είτε ως έχει είτε μετά την κατεργασία του με οργανικά α-

μινοπαράγωγα με σκοπό να αυξηθεί ο αριθμός των ενεργών θέσεων δέσμησης των μορίων του νερού ώστε να λειτουργήσει ως το ιδανικότερο ενισχυτικό κατά την ενσωμάτωση του στο Nafion. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ των αρχικών νανοενισχυτικών επιβεβαίωσαν αρχικά την οξείδωση του γραφίτη και τη δημιουργία των υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνεια του αλλά και την επιτυχή ένθεση των αμινοπαράγωγων στον ενδοστρωματικό χώρο του οξειδίου του γραφενίου. Επίσης, από τα αποτελέσματα XRD επιβεβαιώθηκε η ομοιογενή διασπορά των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου στη μάζα του πολυμερούς. Η δημιουργία των οργανοτροποποιημένων νανοενισχυτικών επιτρέπει στις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion να παρεμβάλλονται πιο εύκολα ανάμεσα στα φύλλα των αργίλων, και επιπροσθέτως τα οργανικά μόρια μετατρέπουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα των αργίλων σε ένα περιβάλλον πιο συγγενικό με το πολυμερές αυξάνοντας τη χημική συγγένεια με τα νανοενισχυτικά. Όμως, δεν συμβαίνει το ίδιο και με την νανοσύνθετη μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό το GO/TES, όπου η παρουσία της O<sub>01</sub> ανάκλασης υποδεικνύει την παρουσία μερικών πακέτων από τα φύλλα του ενισχυτικού τα οποία διατηρούν την τάξη τους μέσα στην μάζα του πολυμερούς. Η παρουσία των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου (τροποποιημένων και μη) επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman ενώ από τα διαγράμματα TG παρατηρήθηκε βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion\_GO/SULF.

Από την τεχνική του παλμικού NMR συμπεραίνεται ότι η παρουσία των μη τροποποιημένων φύλλων του γραφενίου, ως ενισχυτικό, δεν βελτιώνει την λειτουργία του ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της υδροφοβικού χαρακτήρα του γραφενίου. Επιπλέον, η επιφανειακή τροποποίηση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου με τα αμινοπαράγωγα SER και TES δεν βελτίωσε τον συντελεστή αυτοδιαχύσεως της αρχικής μεμβράνης Nafion, ενώ αντίθετα η τροποποίηση του GO με τα αμινοπαράγωγα SULF και VAL έδειξε εντυπωσιακή αύξηση στις τιμές του συντελεστή αυτοδιαχύσεως ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (140 °C). Μάλιστα, στην θερμοκρασία των 140 °C οι τιμές αυτές σταθεροποιούνται σε υψηλά επίπεδα και παραμένουν ακόμα και για 4 ώρες, δεδομένου ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται χωρίς καμία επιπρόσθετη παροχή υγρασίας.

Τέλος, η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου με VAL και SULF έδειξε ότι οι μεμβράνες αυτές είναι πολύ πιο δύσκαμπτες σε σχέση με τις υπόλοιπες, για όλη την περιοχή θερμοκρασιών (20-200 °C).<sup>222,223</sup> Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για τη χρήση των μεμβρανών σε εφαρμογές κελιών καυσίμου, επειδή μια μεμβράνη με καλές μηχανικές ιδιότητες μπορεί

να επιτρέψει την εφαρμογή μιας λεπτότερης μεμβράνης στο κελί καυσίμου παρακάμπτοντας ένα πλήθος προβλημάτων.<sup>224</sup>

#### **E1.4 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΜΕ ΤΑ ΔΙΠΛΑ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΔΡΟΞΕΙΔΙΑ (LDH)**

Το τελευταίο νανοϋλικό που μελετήθηκε ως ενισχυτικό για τη δημιουργία νανოსύνθετων υλικών με βελτιωμένη αγωγιμότητα πρωτονίων είναι τα διπλά υδροξειδία φυλλόμορφης δομής (LDH). Η μελέτη εστιάστηκε στη σύνθεση διπλών υδροξειδίων φυλλόμορφης δομής (LDH) με (i) διαφορετικά είδη μετάλλων ( $Mg^{2+}$  και  $Al^{3+}$  ή  $Zn^{2+}$  και  $Al^{3+}$ ), (ii) διαφορετική αναλογία μετάλλων στα φύλλα και (iii) διαφορετικά ανόργανα αντισταθμιστικά ανιόντα  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$  και  $ClO_4^-$  στον ενδοστρωματικό τους χώρο.

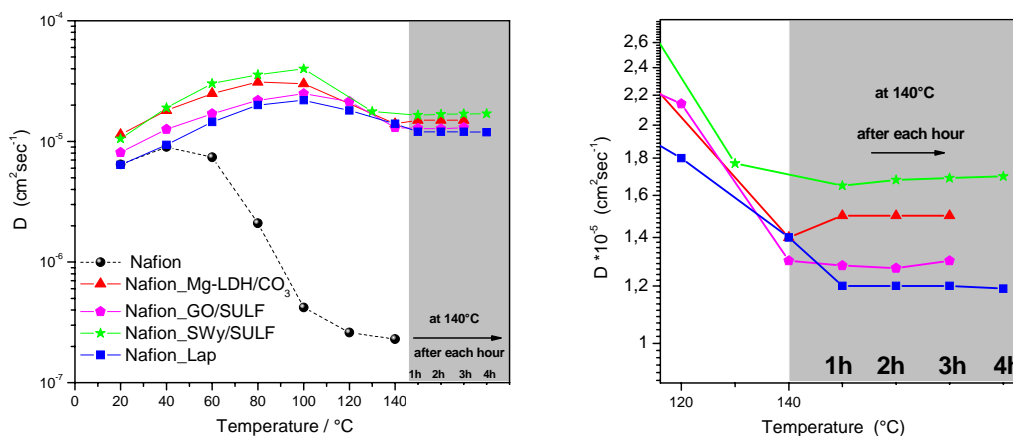
Από τα ακτινογραφήματα XRD και τα φάσματα υπέρυθρου των αρχικών υλικών επιβεβαιώθηκε η επιτυχής παρασκευή των LDH με τα αντίστοιχα ενδοστρωματικά ανιόντα. Μετά την ενσωμάτωση των διπλών φυλλόμορφων υδροξειδίων στη πολυμερική μάζα, δημιουργήθηκαν πλήρως αποφυλλοποιημένες νανοςύνθετες μεμβράνες. Η μελέτη του συντελεστή διάχυσης των μορίων του νερού των νανοςύνθετων μεμβρανών πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής NMR. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο όμως είναι ότι στις υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μια διαφορετική συμπεριφορά για τις νανοςύνθετες μεμβράνες που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικά τα Mg-LDH με αναλογία  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  2/1 ως προς αυτά με αναλογία 3/1. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δεν σχετίζεται με την ποσότητα του προσροφημένου νερού (ή αλλιώς με το ελεύθερο νερό) αλλά με την μικροδομή της μεμβράνης αφού στο σύστημα δεν διοχετεύεται καμία εξωτερική παροχή υγρασίας. Αναλυτικά, τα Mg-LDH με αναλογία μετάλλων 2/1 έδειξαν ότι ακόμα και μετά από τέσσερις ώρες στους 100 °C ο συντελεστής αυτοδιάχυσης παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα κάτι το οποίο δεν ισχύει στη περίπτωση των Mg-LDH με αναλογία μετάλλων  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  3/1. Αυτό οφείλεται στο ότι τα Mg-LDH με αναλογία 2/1 εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό θετικών φορτίων στα φύλλα του υλικού, οπότε, πρώτον, συκρατούν περισσότερα αρνητικά ιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο για την εξουδετέρωση του φορτίου, άρα και περισσότερα μόρια νερού, και δεύτερον, το θετικό φορτίο των φύλλων του ενισχυτικού μπορεί να αντιδράσει με το αρνητικό φορτίο των σουλφονομάδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα τα φύλλα του ενισχυτικού να αλληλεπιδράσουν ισχυρά με τις υδρόφιλες ομάδες του πολυμερούς και να διευκο-

λύνουν την διάχυση των μορίων του νερού. Η χρήση του  $Zn^{2+}$  στα φύλλα του LDH δεν επηρέασε θετικά τον συντελεστή διάχυσης σε σύγκριση με το κατιόν του μαγνησίου και αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι στη περίπτωση των Mg-LDH τα ενδοστρωματικά μόρια του νερού είναι ισχυρότερα συνδεδεμένα από ότι στη περίπτωση των Zn-LDH.

### E1.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Για τη καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του συντελεστή διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα διαφορετικά φυλλόμορφα νανοενισχυτικά, είναι εξαιρετικά σημαντικό να γίνει μια ανασκόπηση και σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων με παρόμοιες εργασίες στη βιβλιογραφία.

Στο Σχήμα E.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα του συντελεστή αυτοδιάχυσης των νανοσύνθετων μεμβρανών που έδειξαν τη καλύτερη συμπεριφορά για κάθε μια από τις κατηγορίες των φυλλόμορφων νανοενισχυτικών (τροποποιημένους ή μη αργίλους, τροποποιημένο ή μη οξείδιο του γραφενίου και διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (LDH)) σε σύγκριση με την αρχική μεμβράνη Nafion. Από αυτό φαίνεται ότι οι νανοσύνθετες μεμβράνες, Nafion\_Lap, Nafion\_SWy/SULF, Nafion\_GO/SULF και Nafion\_Mg-LDH/CO<sub>3</sub> (2/1) εμφάνισαν τις μέγιστες τιμές του συντελεστή διαχύσεως στη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών (140°C).



**Σχήμα E.1:** Διαγράμματα του συντελεστή αυτοδιάχυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με 3 % κ.β. Lap, SWy/SULF, GO/SULF και Mg-LDH/CO<sub>3</sub> (αριστερά) για το θερμοκρασιακό εύρος 20-140°C, και (δεξιά) μεγέθυνση στη περιοχή των θερμοκρασιών 120-140°C



Όσον αφορά τους μη τροποποιημένους αργίλους (SWγ, Lap και Kun), ο άργιλος Laponite παρουσίασε τη μεγαλύτερη βελτίωση στις τιμές του συντελεστή διαχύσεως στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών 100-140 °C, εξαιτίας της αποφυλλοποίησης του αργίλου στη μάζα του πολυμερούς Nafion. Ωστόσο, η οργανική τροποποίηση του Laponite με διάφορα αμινοπαράγωγα για την περαιτέρω βελτίωση της κινητικότητας των μορίων του νερού, δεν παρουσίασε καμία αύξηση στις τιμές των συντελεστών διαχύσεως λόγω της μικρής κατιονα ανταλλακτικής ικανότητάς του. Αντίθετα όταν πραγματοποιείται η ίδια τροποποίηση στον SWγ και συγκεκριμένα με το αμινοπαράγωγο SULF ο συντελεστής διαχύσεως στους 140 °C σημείωσε μέχρι και 217 % αύξηση σε σχέση με τον μη τροποποιημένο SWγ και ξεπερνάει την αντίστοιχη τιμή του μη τροποποιημένου Laponite (Σχήμα E1). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και μετά την τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου (GO) με το μόριο SULF όπου στους 140 °C ο συντελεστής διαχύσεως παραμένει σταθερός για τουλάχιστον 4 ώρες σε πολύ υψηλά επίπεδα. Αξιοσημείωτη συμπεριφορά εμφανίζεται στην περίπτωση του διπλού υδροξειδίου φυλλόμορφης δομής Mg-LDH/CO<sub>3</sub> όπου χωρίς καμία τροποποίηση, διατηρεί τις τιμές του συντελεστή διαχύσεως στο  $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  για πάνω από 4 ώρες, τιμή η οποία πλησιάζει αρκετά την τιμή για την νανοσύνθετη μεμβράνη του SWγ μετά την τροποποίηση με SULF μόρια. Έτσι, το υλικό αυτό είναι ένα πολλά υποσχόμενο ενισχυτικό αν αναλογιστεί κανείς ότι με την κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να βελτιώσει ακόμα περισσότερο την κινητικότητα των μορίων του νερού στη μεμβράνη Nafion.

Όλες οι μετρήσεις των τιμών του συντελεστή διαχύσεως πραγματοποιήθηκαν με τη τεχνική του παλμικού NMR. Η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής έγκειται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις έγιναν για όλη την περιοχή των θερμοκρασιών 20-140 °C, χωρίς καμία εξωτερική προσθήκη υγρασίας παρά μόνο το νερό που έχει προσροφηθεί στην κάθε μεμβράνη πριν την έναρξη των μετρήσεων. Στη βιβλιογραφία<sup>225-227</sup> κυρίως αναφέρονται μετρήσεις των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με την τεχνική του παλμικού NMR με εξωτερική παροχή υγρασίας εμφανίζοντας το διάγραμμα του συντελεστή διαχύσεως σε γραμμική μορφή σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής εμφάνισαν, ακόμα και χωρίς καμία προσθήκη νερού, καλύτερη συμπεριφορά σε σύγκριση με άλλες νανοσύνθετες μεμβράνες της βιβλιογραφίας<sup>226</sup>. Υποθετι-

κά, κρατώντας σταθερή την ποσότητα του προσροφημένου νερού στην κάθε μεμβράνη, οι νανοσύνθετες μεμβράνες που παρουσιάστηκαν στην παρούσα διατριβή επιφέρουν τεράστια βελτίωση, η οποία φτάνει έως και το 350 %, στο συντελεστή διαχύσεως στους 130 °C.

Μελλοντικά, η εφαρμογή και η μελέτη αυτών των νέων νανοσύνθετων μεμβρανών σε πραγματικά κελιά καυσίμου (*fuel cell tests*) – η οποία βρίσκεται σε εξέλιξη -αναμένεται να αξιολογήσει την απόδοση των μεμβρανών σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας εκτιμώντας τις προοπτικές για την μελλοντική χρήση τους ως ηλεκτρολύτες στα PEMFC.

---

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 28.
- (2) Veziroglu, T. N.; Barbir, F. *International Journal of Hydrogen Energy* **1992**, *17*, 527-38.
- (3) Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001**, *414*, 353-8.
- (4) Schlapbach, L. *Nature* **2009**, *460*, 809-11.
- (5) Larminie J., D. A. *Fuel Cell Systems Explained* New York, 2003.
- (6) Cook, B. *Engineering Science and Education Journal* **2002**, *11*, 205-16.
- (7) Boudghene Stambouli, A.; Traversa, E. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, *6*, 295-304.
- (8) Kirubakaran, A.; Jain, S.; Nema, R. K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2430-40.
- (9) Andujar, J. M.; Segura, F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2309-22.
- (10) Bossell, U. *The birth of the Fuel Cell 1835–1845*.
- (11) Grimes, P. G. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* **2000**, *15*, 7-10.
- (12) Andujar, J. M.; Segura, F. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 2309-22.
- (13) Farooque, M.; Maru, H. C. *Proceedings of the IEEE* **2001**, *89*, 1819-29.
- (14) Evans, A.; Bieberle-Hütter, A.; Galinski, H.; Rupp, J. L. M.; Ryll, T.; Scherrer, B.; Tölke, R.; Gauckler, L. J. *Monatshefte fur Chemie* **2009**, *140*, 975-83.
- (15) Maru, H.; Farooque, M.; Leitman, J. "Progress in direct carbonate fuel cell for distributed generation"; Proceedings of the IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference, 2001.
- (16) Apanel, G.; Johnson, E. *Fuel Cells Bulletin* **2004**, *2004*, 12-7.
- (17) Neburchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J. *Journal of Power Sources* **2007**, *169*, 221-38.
- (18) Wee, J.-H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1720-38.
- (19) Cacciola, G.; Antonucci, V.; Freni, S. *Journal of Power Sources* **2001**, *100*, 67-79.
- (20) Costamagna, P.; Srinivasan, S. *Journal of Power Sources* **2001**, *102*, 242-52.
- (21) Wang, C.; Mao, Z.; Bao, F.; Li, X.; Xie, X. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 1031-4.
- (22) Lin, M.; Cheng, Y.; Lin, M.; Yen, S. *Journal of Power Sources* **2005**, *140*, 346-9.
- (23) Dyer, C. K. *Journal of Power Sources* **2002**, *106*, 31-4.

- (24) Tóber, K.; Zobel, M.; Schmidt, H.; Hebling, C. *Journal of Power Sources* **2003**, *122*, 1-8.
- (25) McNicol, B. D.; Rand, D. A. J.; Williams, K. R. *Journal of Power Sources* **2001**, *100*, 47-59.
- (26) Folkesson, A.; Andersson, C.; Alvfors, P.; Alakóla, M.; Overgaard, L. *Journal of Power Sources* **2003**, *118*, 349-57.
- (27) Hwang, J. J.; Wang, D. Y.; Shih, N. C.; Lai, D. Y.; Chen, C. K. *Journal of Power Sources* **2004**, *133*, 223-8.
- (28) Hwang, J. J.; Wang, D. Y.; Shih, N. C. *Journal of Power Sources* **2005**, *141*, 108-15.
- (29) Bouchet, R.; Siebert, E.; Vitter, G. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, *144*, L95-L7.
- (30) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535-85.
- (31) Curtin, D. E.; Lousenberg, R. D.; Henry, T. J.; Tangeman, P. C.; Tisack, M. E. *Journal of Power Sources* **2004**, *131*, 41-8.
- (32) Hsu, W. Y.; Gierke, T. D. *Journal of Membrane Science* **1983**, *13*, 307-26.
- (33) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics* **1981**, *19*, 1687-704.
- (34) Yeager, H. L.; Steck, A. *Journal of the Electrochemical Society* **1981**, *128*, 1880-4.
- (35) Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 136-44.
- (36) Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1309-15.
- (37) Gebel, G.; Moore, R. B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4850-5.
- (38) Gebel, G.; Lambard, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7914-20.
- (39) Litt, M. H. "Reevaluation of Nafion morphology"; American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, **1997**.
- (40) Haubold, H. G.; Vad, T.; Jungbluth, H.; Hiller, P. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1559-63.
- (41) Rubatat, L.; Rollet, A. L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050-5.
- (42) Xue, T.; Trent, J. S.; Osseo-Asare, K. *Journal of Membrane Science* **1989**, *45*, 261-71.
- (43) Gebel, G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829-38.
- (44) Kreuer, K. D. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications* **2003**, Vol. 3.
- (45) Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4896-915.
- (46) Parthasarathy, A.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J.; Martin, C. R. *Journal of the Electrochemical Society* **1992**, *139*, 2530-7.
- (47) Yang, C.; Costamagna, P.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A. B. *Journal of Power Sources* **2001**, *103*, 1-9.

- (48) Zhang, J.; Xie, Z.; Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Navessin, T.; Shi, Z.; Song, D.; Wang, H.; Wilkinson, D. P.; Liu, Z.-S.; Holdcroft, S. *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 872-91.
- (49) Ota, K.; Inoue, Y.; Motohira, N.; Kamiya, N. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*, 193-8.
- (50) Lee, K.; Ishihara, A.; Mitsushima, S.; Kamiya, N.; Ota, K. I. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A639-A45.
- (51) Yeo, R. S.; McBreen, J. *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, *126*, 1682-7.
- (52) Zhang, J.; Xie, Z.; Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Navessin, T.; Shi, Z.; Song, D.; Wang, H.; Wilkinson, D. P.; Liu, Z. S.; Holdcroft, S. *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 872-91.
- (53) Yang, C.; Srinivasan, S.; Bocarsly, A. B.; Tulyani, S.; Benziger, J. B. *Journal of Membrane Science* **2004**, *237*, 145-61.
- (54) Ma, C.; Zhang, L.; Mukerjee, S.; Ofer, D.; Nair, B. *Journal of Membrane Science* **2003**, *219*, 123-36.
- (55) Anantaraman, A. V.; Gardner, C. L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 115-20.
- (56) Heitner-Wirguin, C. *Journal of Membrane Science* **1996**, *120*, 1-33.
- (57) Γουρνής, Δ. *Διδακτορική Διατριβή* **1988**, Αθήνα.
- (58) Pinnavaia, T. J. *Science* **1983**, *220*, 365-71.
- (59) Fripiat, J. J. *Clays & Clay Minerals* **1986**, *34*, 501-6.
- (60) Barrer, R. M. *Clays & Clay Minerals* **1989**, *37*, 385-95.
- (61) Petridis, D.; Bakas, T.; Simopoulos, A.; Gangas, N. H. J. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 2439-43.
- (62) Giannelis, E. P. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 29-35.
- (63) Doff, D. H.; Gangas, N. H. J.; Allan, J. E. M.; Coey, J. M. D. *Clay Minerals* **1988**, *23*, 367-77.
- (64) Figueras, F. *Catalysis reviews* **1988**, *30*, 457-99.
- (65) Occelli, M. L. *Journal of Molecular Catalysis* **1986**, *35*, 377-89.
- (66) Christiano, S. P.; Wang, J.; Pinnavaia, T. J. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 1222-7.
- (67) Bartley, G. J. J. *Catalysis Today* **1988**, *2*, 233-41.
- (68) Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future* United States of America, **2001**.
- (69) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173-301.
- (70) Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of layered materials* New York, **2004**.
- (71) Rives, V. *Materials Chemistry and Physics* **2002**, *75*, 19-25.
- (72) Bish, D. L.; Brindley, G. W. *American Mineralogist* **1977**, *62*, 458.

- (73) Bish, D. L. *Bulletin de Mineralogie* **1980**, *103*, 170-5.
- (74) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-9.
- (75) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-91.
- (76) Wallace, P. R. *Physical Review* **1947**, *71*, 622-34.
- (77) Zhang, Y.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Nature* **2005**, *438*, 201-4.
- (78) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197-200.
- (79) Liao, L.; Bai, J.; Lin, Y. C.; Qu, Y.; Huang, Y.; Duan, X. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1941-5.
- (80) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282-6.
- (81) Schafheutl, C. *Journal für Praktische Chemie*. **2010**, *21*, 129-57.
- (82) Boehm, H. P.; Stumpp, E. *Carbon* **2007**, *45*, 1381-3.
- (83) Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249-59.
- (84) Staudenmaier, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481-7.
- (85) Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339.
- (86) Lakshminarayanan, P. V.; Toghiani, H.; Pittman Jr, C. U. *Carbon* **2004**, *42*, 2433-42.
- (87) Zhang, N.; Wang, L. Y.; Liu, H.; Cai, Q. K. *Surface and Interface Analysis* **2008**, *40*, 1190-4.
- (88) Hofmann, U.; Holst, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72*, 754-71.
- (89) Ruess, G. *Monatshefte für Chemie*. **1946**, *76*, 381-417.
- (90) Lerf, A.; He, H. Y.; Forster, M.; Klinowski, J. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477-82.
- (91) Kovtyukhova, N. I. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 771-8.
- (92) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A.; Dekany, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050-5.
- (93) Dékány, I.; Krüger-Grasser, R.; Weiss, A. *Colloid and Polymer Science* **1998**, *276*, 570-6.
- (94) Liu, P.; Gong, K.; Xiao, P. *Carbon* **1999**, *37*, 2073-5.
- (95) Cele, N.; Ray, S. S. *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294*, 719-38.
- (96) Burgaz, E.; Lian, H.; Alonso, R. H.; Estevez, L.; Kelarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2384-92.
- (97) Herrera Alonso, R.; Estevez, L.; Lian, H.; Kelarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2402-10.

- (98) Jung, D. H.; Cho, S. Y.; Peck, D. H.; Shin, D. R.; Kim, J. S. *Journal of Power Sources* **2003**, *118*, 205-11.
- (99) Xiuchong, H.; Haolin, T.; Mu, P. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 529-34.
- (100) Song, M. K.; Park, S. B.; Kim, Y. T.; Kim, K. H.; Min, S. K.; Rhee, H. W. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 639-43.
- (101) Silva, R. F.; Passerini, S.; Pozio, A. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 2639-45.
- (102) Kim, Y.; Lee, J. S.; Rhee, C. H.; Kim, H. K.; Chang, H. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 180-5.
- (103) Kim, T. K.; Kang, M.; Choi, Y. S.; Kim, H. K.; Lee, W.; Chang, H.; Seung, D. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 1-8.
- (104) Bebin, P.; Caravanier, M.; Galiano, H. *Journal of Membrane Science* **2006**, *278*, 35-42.
- (105) Tricoli, V.; Nannetti, F. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2625-33.
- (106) Thomassin, J. M.; Pagnouille, C.; Caldarella, G.; Germain, A.; Jirtme, R. *Polymer* **2005**, *46*, 11389-95.
- (107) Lin, Y. F.; Yen, C. Y.; Hung, C. H.; Hsiao, Y. H.; Ma, C. C. M. *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 162-6.
- (108) Rhee, C. H.; Kim, H. K.; Chang, H.; Lee, J. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1691-7.
- (109) Thomassin, J. M.; Pagnouille, C.; Bizzari, D.; Caldarella, G.; Germain, A.; Jérôme, R. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1137-44.
- (110) He, H. K.; Gao, C. *Acs Applied Materials & Interfaces*, *2*, 3201-10.
- (111) Kaniyoor, A.; Ramaprabhu, S. *Carbon* **2010**, *49*, 227-36.
- (112) Chunder, A.; Pal, T.; Khondaker, S. I.; Zhai, L. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15129-35.
- (113) Zhang, L. L.; Xiong, Z. G.; Zhao, X. S. *Acs Nano* **2010**, *4*, 7030-6.
- (114) Wen, Z.; Yang, S.; Liang, Y.; He, W.; Tong, H.; Hao, L.; Zhang, X.; Song, Q. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 139-44.
- (115) Petit, C.; Mendoza, B.; Bandosz, T. J. *Chemphyschem* **2010**, *11*, 3678-84.
- (116) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 1015-24.
- (117) Ansari, S.; Kelarakis, A.; Estevez, L.; Giannelis, E. P. *Small* **2010**, *6*, 205-9.
- (118) Gomez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3499-503.
- (119) Satti, A.; Larpent, P.; Gun'ko, Y. *Carbon* **2010**, *48*, 3376-81.
- (120) Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. *Carbon* **2004**, *42*, 2929-37.
- (121) Liu, P.; Gong, K.; Xiao, P.; Xiao, M. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 933-5.
- (122) Matsuo, Y.; Tahara, K.; Sugie, Y. *Carbon* **1997**, *35*, 113-20.
- (123) Kim, H.; Miura, Y.; MacOsko, C. W. *Chemistry of Materials*, *22*, 3441-50.

- (124) Liang, J.; Xu, Y.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Li, F.; Guo, T.; Chen, Y. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9921-7.
- (125) Das, B.; Eswar Prasad, K.; Ramamurty, U.; Rao, C. N. R. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- (126) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515-30.
- (127) Han, Y.; Hao, L.; Zhang, X. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 2336-40.
- (128) Li, H.; Chen, J.; Han, S.; Niu, W.; Liu, X.; Xu, G. *Talanta* **2009**, *79*, 165-70.
- (129) Li, J.; Guo, S.; Zhai, Y.; Wang, E. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1085-8.
- (130) Choi, B. G.; Park, H.; Park, T. J.; Yang, M. H.; Kim, J. S.; Jang, S. Y.; Heo, N. S.; Lee, S. Y.; Kong, J.; Hong, W. H. *Acs Nano* **2010**, *4*, 2910-8.
- (131) Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V. *Acs Nano* **2010**, *4*, 4667-76.
- (132) Seger, B.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7990-5.
- (133) Choi, B. G.; Hong, J.; Park, Y. C.; Jung, D. H.; Hong, W. H.; Hammond, P. T.; Park, H. *Acs Nano* **2011**, *5*, 5167-74.
- (134) Manzi-Nshuti, C.; Songtipya, P.; Manias, E.; Jimenez-Gasco, M. M.; Hossenlopp, J. M.; Wilkie, C. A. *Polymer* **2009**, *50*, 3564-74.
- (135) Ramaraj, B.; Nayak, S. K.; Yoon, K. R. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *116*, 1671-7.
- (136) Lonkar, S. P.; Therias, S.; Caperaa, N.; Leroux, F.; Gardette, J. L. *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 1456-64.
- (137) Yin, H. S.; Zhou, Y. L.; Liu, T.; Cui, L.; Ai, S. Y.; Qiu, Y. Y.; Zhu, L. S. *Microchimica Acta* **2010**, *171*, 385-92.
- (138) Guo, J. J.; Lou, H.; Zhao, H.; Chai, D. F.; Zheng, X. M. *Applied Catalysis a-General* **2004**, *273*, 75-82.
- (139) Borgohain, M. M.; Joykumar, T.; Bhat, S. V. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 964-70.
- (140) Kim, T. W.; Sahimi, M.; Tsotsis, T. T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 9504-13.
- (141) Γουρνής, Δ. In *Εργαστήριο Υλικών Ι, Μετρήσεις Θερμικής Ανάλυσης Υλικών* Ιωάννινα, **2002**.
- (142) Pecsok R., S. D., Cairns T. and McWilliam I. *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση* Αθήνα, **1980**.
- (143) Βλάχος, Φ. Σχεδίαση, ανάπτυξη και κλινική εφαρμογή πηνίων φασικής συνάφειας για απεικόνιση και φασματοσκοπία μαγνητικού συντονισμού, Πανεπιστήμιο Πατρών και Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο **2008**.
- (144) Joseph B. Lambert, E. P. M. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods*; Prentice Hall **2003**.



- (145) Γεροθανάσης, Ι.; Δεληγιαννάκης, Ι. *Μέθοδοι Μαγνητικού Συντονισμού*; Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ιωάννινα, **1999**.
- (146) Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*; Πήγασος: Θεσσαλονίκη, **2000**.
- (147) Gournis, D.; Lappas, A.; Karakassides, M. A.; Tobbens, D.; Moukarika, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **2008**, *35*, 49-58.
- (148) Nicotera, I.; Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Coppola, L.; Ranieri, G. A.; Gournis, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9087-97.
- (149) Staudenmaier, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481-7.
- (150) Gengler, R. Y. N.; Veligura, A.; Enotiadis, A.; Diamanti, E. K.; Gournis, D.; Jozsa, C.; Van Wees, B. J.; Rudolf, P. *Small* **2009**, *6*, 35-9.
- (151) Burgaz, E.; Lian, H.; Alonso, R. H.; Estevez, L.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2384-92.
- (152) Herrera Alonso, R.; Estevez, L.; Lian, H.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2402-10.
- (153) Nicotera, I.; Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Coppola, L.; Gournis, D. *International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof*.
- (154) MacMillan, B.; Sharp, A. R.; Armstrong, R. L. *Polymer* **1999**, *40*, 2471-80.
- (155) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 288-92.
- (156) Gabbott, P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*, **2008**.
- (157) Burgaz, E.; Lian, H.; Alonso, R. H.; Estevez, L.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2384-92.
- (158) Herrera Alonso, R.; Estevez, L.; Lian, H.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2402-10.
- (159) Eds. Brandrup, J. I., E.H.; Grulke, E.A. *Polymer Handbook*, 4th Edition ed.; John Wiley: New York, **1999**.
- (160) Lin, H.-L.; Yu, T. L.; Huang, L.-N.; Chen, L.-C.; Shen, K.-S.; Jung, G.-B. *Journal of Power Sources* **2005**, *150*, 11-9.
- (161) Gournis, D.; Jankovic, L.; Maccallini, E.; Benne, D.; Rudolf, P.; Colomer, J. F.; Sooambar, C.; Georgakilas, V.; Prato, M.; Fanti, M.; Zerbetto, F.; Sarova, G. H.; Guldi, D. M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6154-63.
- (162) Theng, B. K. G. *The chemistry of clay-organic reactions* Wiley, New York, 1974.
- (163) Xie, X.; Hayashi, S. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 5956-62.
- (164) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535-85.
- (165) Jung, D. H.; Cho, S. Y.; Peck, D. H.; Shin, D. R.; Kim, J. S. *Journal of Power Sources* **2003**, *118*, 205-11.
- (166) Shao, Z.-G.; Joghee, P.; Hsing, I. M. *Journal of Membrane Science* **2004**, *229*, 43-51.

- (167) Gournis, D.; Lappas, A.; Karakassides, M. A.; Tobbens, D.; Moukarika, A. *Physics and Chemistry of Minerals* **2008**, *35*, 49-58.
- (168) Di Noto, V.; Gliubizzi, R.; Negro, E.; Pace, G. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24972-86.
- (169) Gruger, A.; Rıgis, A.; Schmatko, T.; Colombari, P. *Vibrational Spectroscopy* **2001**, *26*, 215-25.
- (170) Nicotera, I.; Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Coppola, L.; Gournis, D. *International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof*.
- (171) Gosalawit, R.; Chirachanchai, S.; Shishatskiy, S.; Nunes, S. P. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1627-35.
- (172) Nicotera, I.; Zhang, T.; Bocarsly, A.; Greenbaum, S. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, B466-B73.
- (173) Nicotera, I.; Khalfan, A.; Goenaga, G.; Zhang, T.; Bocarsly, A.; Greenbaum, S. *Ionics* **2008**, *14*, 243-53.
- (174) Nicotera, I.; Coppola, L.; Rossi, C. O.; Youssry, M.; Ranieri, G. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 13935-41.
- (175) Moster, A. L.; Mitchell, B. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111*, 1144-50.
- (176) Lee, C. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M.; Lee, R. D. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 7617-26.
- (177) Cohen, B.; Huppert, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3598
- (178) Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.; Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; Walbran, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3646-62.
- (179) Kreuer, K. D. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications* 2003; Vol. 3.
- (180) Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C. *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics* **1981**, *19*, 1687-704.
- (181) Gebel, G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829-38.
- (182) Paddison, S. J.; Paul, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 1158-63.
- (183) Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1425-8.
- (184) Moore, R. B.; Martin, C. R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1334-9.
- (185) Lin, Y. F.; Yen, C. Y.; Hung, C. H.; Hsiao, Y. H.; Ma, C. C. M. *Journal of Power Sources* **2007**, *168*, 162-6.
- (186) Kim, Y.; Lee, J. S.; Rhee, C. H.; Kim, H. K.; Chang, H. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 180-5.
- (187) Ladhari, A.; Ben Daly, H.; Belhadjsalah, H.; Cole, K. C.; Denault, J. *Polymer Degradation and Stability*, *95*, 429-39.

- (188) Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2008**, *33*, 1119-98.
- (189) Giannelis, E. P. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 29-35.
- (190) Stathi, P.; Litina, K.; Gournis, D.; Giannopoulos, T. S.; Deligiannakis, Y. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316*, 298-309.
- (191) Alonso, R. H.; Estevez, L.; Lian, H. Q.; Kelarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2402-10.
- (192) Petridis, D.; Gournis, D.; Karakassides, M. A. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1998**, *311*, 345-50.
- (193) SzaboM, A.; Gournis, D.; Karakassides, M. A.; Petridis, D. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 639-45.
- (194) Uchida, Y.; Nobu, Y. I.; Momiji, I.; Matsui, K. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19*, 705-9.
- (195) Balomenou, G.; Stathi, P.; Enotiadis, A.; Gournis, D.; Deligiannakis, Y. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *325*, 74-83.
- (196) Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J.; Schroeder, P. A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 1897-906.
- (197) Nicotera, I.; Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Coppola, L.; Ranieri, G. A.; Gournis, D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 9087-97.
- (198) Gebel, G.; Atkins, P. *Polymer* **2000**, *41*, 5829-38.
- (199) Salles, F.; Douillard, J. M.; Denoyel, R.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Beurroies, I.; Van Damme, H. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *333*, 510-22.
- (200) Goompper, G.; Hauser, M.; Kornyshev, A. A. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 3378.
- (201) Falk, M. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1495.
- (202) Saito, M.; Hayamizu, K.; Okada, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 3112-9.
- (203) Ansari, S.; Kelarakis, A.; Estevez, L.; Giannelis, E. P. *Small* **2010**, *6*, 205-9.
- (204) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A.; Dekany, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050-5.
- (205) Lerf, A.; He, H. Y.; Forster, M.; Klinowski, J. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477-82.
- (206) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. A.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 771-8.
- (207) Anantaraman, A. V.; Gardner, C. L. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 115-20.

- (208) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, *45*, 1558-65.
- (209) Hsu, W. Y.; Gierke, T. D. *Journal of Membrane Science* **1983**, *13*, 307-26.
- (210) Di Noto, V.; Gliubizzi, R.; Negro, E.; Pace, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24972-86.
- (211-12) Klopogge, J. T.; Wharton, D.; Hickey, L.; Frost, R. L. *American Mineralogist* **2002**, *87*, 623-9.
- (213) Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catalysis Today* **1991**, *11*, 173-301.
- (214) Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future* United States of America, 2001.
- (215) Rives, V. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 406-7.
- (216) Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. *Clays & Clay Minerals* **1995**, *43*, 427-32.
- (217) Seftel, E. M.; Popovici, E.; Pode, V.; Bandur, G. *Revue Roumaine de Chimie* **2007**, *52*, 1033-7.
- (218) Velu, S.; Ramkumar, V.; Narayanan, A.; Swamy, C. S. *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 957-64.
- (219) Tsuji, M.; Mao, G.; Yoshida, T.; Tamaura, Y. *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 1137-42.
- (220) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4535-85.
- (221) Falk, M. *Can. Journal of Physical Chemistry* **1980**, *58*, 1495.
- (222) Herrera Alonso, R.; Estevez, L.; Lian, H.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2402-10.
- (223) Di Noto, V.; Gliubizzi, R.; Negro, E.; Pace, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24972-86.
- (224) Burgaz, E.; Lian, H.; Alonso, R. H.; Estevez, L.; Kellarakis, A.; Giannelis, E. P. *Polymer* **2009**, *50*, 2384-92.
- (225) Nicotera, I.; Zhang, T.; Bocarsly, A.; Greenbaum, S. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154*, B466-B73.
- (226) D'Epifanio, A.; Navarra, M. A.; Weise, F. C.; Mecheri, B.; Farrington, J.; Licocchia, S.; Greenbaum, S. *Chemistry of Materials* **2009**, *22*, 813-21.
- (227) Aricò, A. S.; Baglio, V.; Antonucci, V.; Nicotera, I.; Oliviero, C.; Coppola, L.; Antonucci, P. L. *Journal of Membrane Science* **2006**, *270*, 221-7.

## Σύνθεση και χαρακτηρισμός καινοτόμων νανοσύνθετων πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες κελιών καυσίμου

Απόστολος Ενωτιάδης

Διδακτορική Διατριβή

*Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα κελιά καυσίμου πολυμερικών μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) αποτελούν ίσως τη πιο σημαντική κατηγορία από όλα τα κελιά καυσίμου επειδή λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (60-80°C) με μεγάλη απόδοση η οποία φτάνει μέχρι και το 60 %. Εντούτοις, σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή δημιουργείται ένα πλήθος προβλημάτων όπως η χαμηλή αντοχή σε μονοξείδιο του άνθρακα και η απόρριψη θερμότητας. Τα προβλήματα αυτά μπορούν να ξεπεραστούν με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, στους 120–130°C. Όμως, σε αυτή τη θερμοκρασία δύο ανταγωνιστικοί παράγοντες συμβαίνουν ταυτόχρονα: (α) αύξηση της κινητικότητας των μορίων του νερού, επειδή μειώνεται το ιξώδες, με αποτέλεσμα την αύξηση της διάχυσης των μορίων του νερού, ενώ αντίθετα (β) μειώνεται η ποσότητα των μορίων του νερού, και άρα η αγωγιμότητα των πρωτονίων, εξαιτίας της εξάτμισης του. Μια γνωστή στρατηγική που έχει υιοθετηθεί για να βελτιώσει την ικανότητα συγκράτησης των μορίων του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η ενσωμάτωση υδρόφιλων ενισχυτικών στη πολυμερική μάζα δημιουργώντας νανοσύνθετες μεμβράνες. Τα ενισχυτικά μπορούν να είναι μονοδιάστατα υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, δισδιάστατα όπως τα φυλλόμορφα υλικά και τρισδιάστατα όπως τα σωματίδια ανόργανων οξειδίων.

Στη παρούσα διατριβή, ανόργανα φυλλόμορφα νανοϋλικά όπως (α) φυλλόμορφοι άργιλοι (συνθετικοί και φυσικοί) με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Laponite και δύο μοντμοριλλονίτες, Kunipia και SWγ-2), (β) οξείδιο του γραφενίου (GO), που παρασκευάζεται μετά από ισχυρή οξειδωση του αρχικού γραφίτη, και (γ) διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (LDHs) με διαφορετική σύσταση (είδη μετάλλων, αναλογία μετάλλων στα φύλλα και ανόργανα αντισταθμιστικά ανιόντα στον ενδοστρωματικό τους χώρο) αξιολογήθηκαν ως δισδιάστατα νανοενισχυτικά για τη δημιουργία νέων καινοτόμων νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση της επιφανείας των αργίλων και του

οξειδίου του γραφενίου με την εισαγωγή διαφόρων ενεργών ομάδων η οποία έχει σκοπό να αυξήσει τον αριθμό των όξινων (υδρόφιλων) θέσεων στην επιφάνεια τους και να βελτιωθεί τόσο η χημική συμβατότητα με τις πολυμερικές αλυσίδες του Nafion όσο και τον συντελεστή αυτοδιάχυσης των παραγόμενων νανοσύνθετων μεμβρανών. Υβριδικές νανοσύνθετες μεμβράνες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο των διαλυμάτων σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (1,3,6 και 9 % κ.β.) ενώ μελετήθηκε η επίδραση που έχει ο διαλύτης για την παρασκευή ομοιογενών νανοσύνθετων μεμβρανών. Τα αρχικά νανοενισχυτικά, όσο και οι τελικές νανοσύνθετες μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν με ένα συνδυασμό πειραματικών τεχνικών (XRD, FTIR, Raman, DTA/TGA, SEM, DMA) ενώ η αγωγιμότητα των πρωτονίων των τελικών μεμβρανών, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση των κελιών καυσίμου, παρακολούθηθηκε με τη φασματοσκοπία του παλμικού NMR.

Από τα αποτελέσματα αποδεικνύεται η δημιουργία αποφυλλοποιημένων μεμβρανών, όπου τα φύλλα των δισδιάστατων ενισχυτικών διασπάρθηκαν ομοιογενώς στη μάζα του πολυμερούς βελτιώνοντας τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης. Όσον αφορά την κινητικότητα των μορίων του νερού στις νανοσύνθετες μεμβράνες, ο συντελεστής διαχύσεως, σύμφωνα με τις μετρήσεις NMR, παραμένει σταθερός για τουλάχιστον 4 ώρες σε πολύ υψηλά επίπεδα και σε συνθήκες χαμηλής ενυδάτωσης, αποδεικνύοντας την εξαιρετική ικανότητα των νανοσύνθετων μεμβρανών για τη συγκράτηση μορίων νερού. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα επιθυμητά για τη χρήση των μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες σε κελιά καυσίμου.

---

## Synthesis and characterization of novel nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications

Apostolos Enotiadis

PhD Thesis

*Department of Material Science and Engineering, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece*

### **ABSTRACT**

The fuel cell technology has increased rapidly during the last two decades. The polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are the most promising of all the types of fuel cells due to operating in expensively in temperatures 60–80°C with great efficiency up to 60 %. However, in this temperature range face problems including poor carbon monoxide tolerance and heat rejection. These drawbacks can be overcome by increasing the operating temperature range up to 120–130°C. In this temperature two opposite effects come into play: i) improved electrocatalytic kinetics and ii) decreased proton conductivity of the electrolyte. In order to reduce these overpotentials, properties such as stable water uptake and high proton conductivity are essential for the electrolyte. At the moment, Nafion (a perfluorosulfonate ionomer membrane) is the most widely used polymer electrolyte due to its unique mix of chemical inertness, mechanical and thermal stability and high proton conductivity. A common strategy that has been adopted to improve the water retention capacity is to integrate hygroscopic materials in the polymer obtaining nanocomposites. Over the last decade, attention has been focused on study of organic-inorganic hybrid materials as possible solution to enhance the hydration properties of the solid electrolytes at high temperatures. The fillers can be one dimensional materials like nanotubes, two dimensional such as layered silicate minerals (clays) and three dimensional such as inorganic particles.

In this thesis, inorganic layered structures such as (i) smectite clays (synthetic and natural) with different structural and physical parameters (Laponite and two montmorillonites: Kunipia and SWy-2), (ii) swellable graphene oxide (GO), prepared by oxidizing powdered graphite, and (iii) layered double hydroxides (LDHs) with different compositions (various

combinations of metal cations, interlayer anions and molar ratios of divalent to trivalent cations), were tested as 2D nanofillers in order to create Nafion nanocomposites. Hybrid nanocomposites were synthesized in different fillers to polymer loadings (1, 3, 6 and 9 wt %). Furthermore, functionalization of clays and GO with organo-surfactants having different terminal groups (5-aminovaleric acid, 3-amino-1-propane sulfonic acid, N-[tris(hydroxymethyl) methyl]-2-aminoethanesulfonic acid and serine) was also performed in order to increase the number of acid sites and consequently the water retention of the produced nanocomposites membranes. Solution intercalation was followed for the synthesis of the above hybrid membranes. The type of solvent and the temperature for membrane preparation were examined in order to determine the optimum conditions for the preparation of highly homogeneous nanocomposite membranes. The samples were characterized by a combination of powder X-ray diffraction, FTIR and Raman spectroscopies, thermal analysis (DTA/TGA), scanning electron microscopy and dynamic mechanical analysis. Results showed that highly homogeneous exfoliated nanocomposites were created in most cases where the individual layered nanofillers are uniformly dispersed in the continuous polymeric matrix. The study of the water transport mechanism, consequently of the H<sup>+</sup> ions within the electrolyte membrane, is one of the key aspects in the evaluation of these materials. The Pulse Field Gradient (PFG) NMR technique was used in this work to obtain a direct measurement of the water self-diffusion coefficients either in pure Nafion membrane or in the final nanocomposites. A remarkable behaviour at high temperature is observed for all samples, where composite membranes maintain stable and unwavering diffusion for many hours and in conditions of not humidification, proving the exceptional water retention property of these materials. Finally the hybrid membranes are much stiffer and can withstand higher temperatures compared to pure Nafion, hence both these characteristics are highly desirable for use in fuel cell applications.

---

**Keywords:** nanocomposite membranes; graphene oxide; clays; surface modification; organo-graphenes; organoclays; layered double hydroxides; Self-diffusion; NMR; PEMFC.



## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ - ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής προέκυψε το ακόλουθο δημοσιευμένο έργο:

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

1. G. Balomenou, P. Stathi, **A. Enotiadis**, D. Gournis and Y. Deligiannakis. Physicochemical Study of Polyamine Organosilicon Intercalated Montmorillonite Clays: Polyelectrolyte-Like pKa-Distribution and Metal Uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*. (2008) **325**, 1, 74-83.
2. P. Stathi, I. T. Papadas, **A. Enotiadis**, R. Y. N. Gengler, D. Gournis, P. Rudolf and Y. Deligiannakis. Zn-Modulated Cation Exchange Capacity in Montmorillonite: Physicochemical Significance and Metal Uptake. *Langmuir*. (2009) **25**, 12, 6825-6833.
3. A. A. Tzialla, E. Kalogeris, **A. Enotiadis**, A. A. Taha, D. Gournis and H. Stamatis. Effective immobilization of C. Antarctica lipase B in organic- modified clays: Application for the epoxidation of terpenes. *Materials Science and Engineering B*. (2009) **165**, 3, 173-177.
4. R.Y.N. Gengler, A. Veligura, **A. Enotiadis**, E. K. Diamanti, D. Gournis, C. Józsa, B. J. van Wees, and P. Rudolf. Large yield preparation of high electronic quality graphene by a Langmuir-Schaefer approach. *Small* (2010) **6**, 1, 35-39.
5. I.V. Pavlidis, T. Tsoufis, **A. Enotiadis**, D. Gournis and H. Stamatis. Functionalized Multi-Wall Carbon Nanotubes for Lipase Immobilization. *Advanced Engineering Materials (section Advanced Biomaterials)* (2010) **12**, 5, B179-B183.
6. I. Nicotera, **A. Enotiadis**, K. Angjeli, L. Coppola and D. Gournis. Evaluation of smectite clays as nanofillers for the synthesis of nanocomposite polymer electrolytes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* (2011). *In press* (doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.041)
7. I. Nicotera, **A. Enotiadis**, K. Angjeli, L. Coppola, G. Ranieri, D. Gournis. Effective improvement of water-retention in nanocomposite membranes using novel organo-modified clays as fillers for high temperature PEMFCs. *Journal of Physical Chemistry B* (2011) **115**, 29, 9087-9097

8. **A. Enotiadis**, K. Litina, D. Gournis, S. Rangou, A. Avgeropoulos, P. Xidas, and K. Triantafyllidis. Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene-b-polystyrene triblock copolymer with carbon nanotubes rooted on layered silicates. *submitted*
9. **A. Enotiadis**, K. Angjeli, I. Nicotera and D. Gournis. Graphene-based Nafionnanocomposite membranes: Effective improvement of water diffusion by novel organofunctionalized graphene oxide nanosheets. *submitted*

### ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΣΕ ΒΙΒΛΙΑ

1. I.V. Pavlidis, A.A. Tziolla, **A. Enotiadis**, H. Stamatis and D. Gournis. Enzyme immobilization on layered and nanostructured materials. In *Biocatalysis in Polymer Chemistry*, K. Loos (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany (2011) Chapter 2, p. 35-63 (ISBN: 978-3-527-32618-1).

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

#### A) Προφορικές παρουσιάσεις (Ομιλίες)

- “Novel nanocomposite membranes based on organo-modified graphite oxide for low-humidity pem fuel cells”, K. Angjeli, **A. Enotiadis**, I. Nicotera, C. Oliviero, L. Coppola, G. A. Ranieri, D. Gournis., International Conference on Solid State Ionics, July 3-8 2011, Warszawa, Poland.
- “Improvement of water retention on polymer electrolyte membranes using layered structures” **A. Enotiadis**, K. Angjeli, I. Nicotera and D. Gournis 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, June 30 – July 1 2011, Crete, Greece.
- “Methane storage in zeolite-like carbon materials”, M. K. Antoniou, E.K. Diamanti, **A. Enotiadis**, A. Policicchio, F. Ciuchi, A. Aloice, E. Maccallini, D. Gournis, R.G. Agostino., 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, June 30 – July 1 2011, Crete, Greece.
- “Controlled deposition of high quality graphene in different substrates using Langmuir Schaefer approach”, E. K. Diamanti, **A. Enotiadis**, R.Y.N. Gengler, A. Veligura, C. Józsa, B. J. van Wees, P. Rudolf and D. Gournis, 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, June 30 – July 1 2011, Crete, Greece.

- “Design and development of novel layered nanoceramics for fuel cell applications”, **Enotiadis A.** and D. Gournis, Contest of Hellenic Ceramic Society, 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden, June 19-23, 2011.
- “Novel hybrid nanoceramics for Enviromental, Catalytic and Energy applications”, **Enotiadis A.** and D. Gournis, Contest of Hellenic Ceramic Society, 11 February 2011, Athens, Greece.
- “Improvement Water Retention on Polymer Electrolyte Fuels Cells Using Layered Structures” **Enotiadis A.**, Angjeli K., Nicotera I. and Gournis D., 26<sup>th</sup> PanHellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 26-29 September 2010, Ioannina, Greece.
- “Novel nanoporous and phylломorphous hybrid materials as adsorbents heavy metals of aqueous solutions”, **A. Enotiadis** and D. Gournis, APY, University of Patras, 19 July 2010, Greece.
- “Novel nanoporous materials via intercalation organosiliconcubanes in graphene oxide for hydrogen storage”, **E.K. Diamanti, A. Enotiadis**, D. Gournis, E. Tylianakis, G. Dimitrakakis, G. Froudakis, 4<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 22-23 October 2009, Patras, Greece.
- “Synthesis and characterization of new nanoporous silicon based on clays”, **A. Enotiadis**, M. Tsokaridou and D. Gournis, 4<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 22-23 October 2009, Patras, Greece.
- “Effective immobilization of *C. Antarctica* lipase B in organic- modified clays”, A. A. Tzialla, **A. Enotiadis**, M. Felicissimo, P. Rudolf, X. Stamatis and D. Gournis, 4<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 22-23 October 2009, Patras, Greece.
- “Nanocomposites of Triblock Copolymer Polystyrene-*b*-Polyisoprene-*b*-Polystyrene (PS-*b*-PI-*b*-PS) with Layered Silicates and Carbon Nanotubes”, **A. Enotiadis**, K. Litina, S. Ranguou, N. Politakos, K. Misichronis, P. Xidas, K. Triantafyllidis, A. Avgeropoulos and D. Gournis, 6th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN09, 13-15 July 2009, Thessaloniki, Greece.
- “Nanohybrids materials with controlled photo-physical properties: Intercalation of pyrenomethylamine in layered clays”, **A. Enotiadis**, T. Tsoufis, D. Gournis, G. Mousdis, 3<sup>rd</sup>

PanHellenic Symposium on Porous Materials, 1-2 November 2007, Thessaloniki, Greece.

- “Study of Intercalation of pyrene methylamine in phylloporous materials”, **A. Enotiadis**, T. Tsoufis, D. Gournis and G. Mousdis, 22<sup>nd</sup> PanHellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 24-27 September 2006, Patras, Greece.

## B) Αναρτημένες εργασίες (Αφίσες)

- “Synthesis of organically modified carbon nanotubes through 1,3-cycloaddition reaction creating new hybrid materials” P. Zygouri, A. Kouloumpis, E.K. Diamanti, **A. Enotiadis**, V. Georgakilas and D. Gournis 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30<sup>th</sup> June – 1<sup>st</sup> July 2011, Crete, Greece.
- “Synthesis, characterization and study of thermal properties of nanocomposites materials Nylon 6-10 with layered nanostructures” A. Kouloumpis, E.K. Diamanti, **A. Enotiadis** and D. Gournis, 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30<sup>th</sup> June – 1<sup>st</sup> July 2011, Crete, Greece.
- “Study of intercalation of aminoadamantane in layered nanostructures materials” G. Potsi, E.K. Diamanti, **A. Enotiadis** and D. Gournis, 5<sup>th</sup> PanHellenic Symposium on Porous Materials, 30<sup>th</sup> June – 1<sup>st</sup> July 2011, Crete, Greece.
- “Synthesis and characterization of novel pillared graphene structures ”, E.K. Diamanti, **A. Enotiadis** and D. Gournis, 26<sup>th</sup> PanHellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, 26-29 September 2010, Ioannina, Greece.
- “Laponite - clay functionalized for nafionnanocomposite membranes in the pem fuel cells applications : water mobility”, K. Angjeli, **A. Enotiadis**, I. Nicotera , C. Oliviero, L. Coppola, G. A. Ranieri ,D. Gournis., 9th Conference on Solid State Chemistry 10 September - 15 September 2010 Prague, Czech Republic.
- “Evaluation of smectite clays as nanofillers for the synthesis of nanocomposite polymer electrolytes for fuel cell applications” I. Nicotera, **A. Enotiadis**, K. Angjeli, C. Oliviero, L. Coppola, G. A. Ranieri ,D. Gournis., XXII International Symposium on Polymer Electrolytes 29 August - 3 September 2010, Padova, Italy.

- “Intercalation of a Amphiphilic Diblock Copolymer in Layered Materials”, **A. Enotiadis**, I. Sotiriou, E. Douli, P. Georgopoulos, A. Avgeropoulos and D. Gournis, 7<sup>th</sup> PanHellenic Conference on Polymers, 28 September-1 October 2008, Ioannina, Greece.
- “Incorporation of Magnetic Nanoparticles in a  $PI_{3,4}$ - $b$ - $PB_{1,4}$  Polymeric Matrix”, A. Tomou, **A. Enotiadis**, S. Rangou, M. Kitsas, A.P. Douvalis, A. Avgeropoulos, I. Panagiotopoulos, D. Gournis and T. Bakas, 7<sup>th</sup> PanHellenic Conference on Polymers, 28 September-1 October 2008, Ioannina, Greece.
- “Structural and Magnetic Properties of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  Nanoparticles Dispersed on Clays” A. P. Douvalis, E. Diamanti, **A. Enotiadis**, A. Tomou, D. Gournis, T. Bakas, 5th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN08, 14-16 July 2008, Thessaloniki, Greece.
- “New Hybrids of Magnetic  $\gamma$ -Iron Oxide Nanoparticles Dispersed on  $PI_{3,4}$ - $b$ - $PB_{1,4}$  Polymeric Matrix” A. Tomou, **A. Enotiadis**, M. Kitsas, A.P. Douvalis, A. Avgeropoulos, D. Gournis and T. Bakas, 5th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies – NN08, 14-16 July 2008, Thessaloniki, Greece.

### ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

- ✓ Νικητής του Διαγωνισμού της ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑΣ για την εκπροσώπηση της στο Students Contest του 12<sup>ου</sup> Διεθνούς Συνεδρίου της ECerS (European Ceramic Society, Στοκχόλμη 19-23 Ιουνίου 2011)
  - ✓ Υποτροφία από την **Ακαδημία Αθηνών** για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής (2007-2011).
  - ✓ Υποτροφία από το **Κοινωφελές Ίδρυμα Ωνάση** για τις μεταπτυχιακές σπουδές (2006-2008).
-



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

### ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ	ΣΕΛ
<b>Σχήμα Β.1:</b> Χρονολογική εξέλιξη κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας με βάση τον πληθυσμό της γης	<b>6</b>
<b>Σχήμα Β.2:</b> Λειτουργία Κελιού Καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών	<b>7</b>
<b>Σχήμα Β.3:</b> Σχηματική αναπαράσταση του πειράματος Grove	<b>9</b>
<b>Σχήμα Β.4:</b> Ιστορική ανασκόπηση των κελιών καυσίμου	<b>10</b>
<b>Σχήμα Β.5:</b> Δομή ενός τυπικού κελιού καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών	<b>11</b>
<b>Σχήμα Β.6:</b> Κατηγορίες κελιών καυσίμου	<b>13</b>
<b>Σχήμα Β.7:</b> Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής αλκαλικών κελιών καυσίμου στην α) άνοδο και β) κάθοδο	<b>14</b>
<b>Σχήμα Β.8:</b> Αλκαλικό Κελί καυσίμου	<b>15</b>
<b>Σχήμα Β.9:</b> Κελί καυσίμου στερεού οξειδίου	<b>16</b>
<b>Σχήμα Β.10:</b> Κελί καυσίμου τηγμένου ανθρακικού άλατος	<b>17</b>
<b>Σχήμα Β.11:</b> Κελί καυσίμου μεθανόλης	<b>18</b>
<b>Σχήμα Β.12:</b> Κελί καυσίμου φωσφορικού οξέος	<b>19</b>
<b>Σχήμα Β.13:</b> Κελί καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	<b>21</b>
<b>Σχήμα Β.14:</b> Αυτοκίνητο ανοιχτού τύπου με χρήση κελιών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	<b>23</b>
<b>Σχήμα Β.15:</b> Χημικές δομές μερικών αρωματικών σουλφονιωμένων και μη φθοριωμένων πολυμερών	<b>24</b>
<b>Σχήμα Β.16:</b> Δομή Nafion	<b>25</b>
<b>Σχήμα Β.17:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου “clusters-network” από την ομάδα του Gierke	<b>27</b>
<b>Σχήμα Β.18:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου των Yeager και Steck (“three phase” model)	<b>28</b>
<b>Σχήμα Β.19:</b> Σχηματική αναπαράσταση της δομής του Nafion	<b>28</b>
<b>Σχήμα Β.20:</b> Σχηματική αναπαράσταση της φυλλόμορφης δομής	<b>29</b>

<b>Σχήμα Β.21:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Kreuer	<b>29</b>
<b>Σχήμα Β.22:</b> Προσρόφηση μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια της πλατίνας (καταλύτη)	<b>31</b>
<b>Σχήμα Β.23:</b> Επικάλυψη της επιφάνειας της πλατίνας από το μονοξείδιο του άνθρακα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας	<b>31</b>
<b>Σχήμα Β.24:</b> Συντελεστές διαχύσεως του οξυγόνου (αριστερά) και υδρογόνου (δεξιά)	<b>32</b>
<b>Σχήμα Β.25:</b> Διάγραμμα αγωγιμότητας πρωτονίων σαν συνάρτηση της ενεργότητας του νερού (κλάσμα ένυδρης μεμβράνης)	<b>33</b>
<b>Σχήμα Β.26:</b> (α) Τετραεδρικό φύλλο πυριτίου (β) Οκταεδρικό φύλλο και (γ) Δομή αργίλου 2:1	<b>35</b>
<b>Σχήμα Β.27:</b> Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου. Σχηματισμός μίας, δύο ή περισσότερων σφαιρών γύρω από το αντισταθμιστικό κατιόν	<b>37</b>
<b>Σχήμα Β.28:</b> Απεικόνιση της διεργασίας υποσύλωσης	<b>38</b>
<b>Σχήμα Β.29:</b> Τρεις περιπτώσεις διευθέτησης κατιόντων τετρακυλαμμωνίου στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου: (α) σχηματισμός μονοστρώματος, (β) σχηματισμός διπλού στρώματος και (γ) η ανθρακική αλυσίδα σχηματίζει γωνία με τα αργιλοπυριτικά επίπεδα	<b>39</b>
<b>Σχήμα Β.30:</b> (α) Οι οκταεδρικές μονάδες $M(OH)_6$ των φύλλων των LDH's και (β) η δομή ενός φύλλου τύπου βρουσίτη που σχηματίζουν οι οκταεδρικές αυτές δομές	<b>40</b>
<b>Σχήμα Β.31:</b> Σχηματική απεικόνιση της δομής του Υδροταλκίτη	<b>41</b>
<b>Σχήμα Β.32:</b> Σχηματική απεικόνιση των διάφορων υπερδομών άνθρακα που σχηματίζονται από ένα μικρό κομμάτι γραφενίου	<b>45</b>
<b>Σχήμα Β.33:</b> Σχηματική απεικόνιση από ένα μικρό κομμάτι γραφενίου	<b>46</b>
<b>Σχήμα Β.34:</b> Σχηματική απεικόνιση των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου (μια αιώρα από ένα φύλλο γραφενίου συγκρατεί το βάρος μιας γάτας τεσσάρων κιλών)	<b>47</b>
<b>Σχήμα Β.35:</b> Δομικά μοντέλα του οξειδίου του γραφίτη	<b>49</b>
<b>Σχήμα Β.36:</b> Σχηματική αναπαράσταση των οργανικά τροποποιημένων αργίλων με τη δημιουργία ελεύθερων ομάδων	<b>52</b>



<b>Σχήμα Β.37:</b> Διάταξη μέτρησης περίθλασης ακτίνων-Χ (περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ)	<b>62</b>
<b>Σχήμα Β.38:</b> Περίθλαση ακτίνων-Χ σε δύο διαδοχικά επίπεδα	<b>63</b>
<b>Σχήμα Β.39:</b> (α) Η σκέδαση Rayleigh είναι ισχυρότερη από τις σκεδάσεις Raman, (β) προέλευση της σκέδασης Rayleigh και Raman	<b>65</b>
<b>Σχήμα Β.40:</b> Τυπικό θερμογράφημα TGA για αποσύνθεση ενός σταδίου	<b>69</b>
<b>Σχήμα Β.41:</b> Τυπική διάταξη μέτρησης δείγματος και ουσίας αναφοράς	<b>69</b>
<b>Σχήμα Β.42:</b> Τυπικό θερμογράφημα DTA για μια εξώθερμη και μια ενδόθερμη μεταβολή	<b>70</b>
<b>Σχήμα Β.43:</b> Απόκλιση της μαγνήτισης για 90°, 45° και 20°	<b>73</b>
<b>Σχήμα Β.44:</b> α) FID και β) σήμα NMR	<b>74</b>
<b>Σχήμα Β.45:</b> Παλμός Spin-Echo	<b>75</b>
<b>Σχήμα Β.46:</b> Γραφική αναπαράσταση της διαμήκουσ μαγνήτισης Mz με την μέθοδο αντιστροφής-επαναφοράς	<b>76</b>
<b>Σχήμα Β.47:</b> Γραφική αναπαράσταση της διαμήκουσ μαγνήτισης Mz με την αλληλουχία κορεσμού επαναφοράς	<b>77</b>
<b>Σχήμα Β.48:</b> Μεταβολή (α) του μέτρου αποθήκευσης και (β) της εφαιπτομένης απωλειών συναρτήσει της θερμοκρασίας μιας εποξειδικής ρητίνης για διάφορες συχνότητες	<b>79</b>
<b>Σχήμα Β.49:</b> Σχηματικό διάγραμμα του SEM	<b>81</b>
<b>Σχήμα Γ.1:</b> Σχηματική απεικόνιση της χημικής οξειδωσης του γραφίτη	<b>87</b>
<b>Σχήμα Γ.2:</b> Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του οξειδίου του γραφίτη	<b>88</b>
<b>Σχήμα Γ.3:</b> Μη επιτυχής μεμβράνη με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας νερό ως διαλύτη	<b>91</b>
<b>Σχήμα Γ.4:</b> Επιτυχής παρασκευή μεμβράνης με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF. Από αριστερά προς τα δεξιά: αρχική μεμβράνη Nafion, νανοσύνθετες μεμβράνες με 3 % κ.β. και 9 % κ.β. άργιλο (SWy)	<b>93</b>
<b>Σχήμα Γ.5:</b> Νανοσύνθετες μεμβράνες με το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους παρασκευής. (α: με DMF και β: απευθείας προσθήκη στο διάλυμα του Nafion)	<b>94</b>

<b>Σχήμα Γ.6:</b> Νανοσύνθετη μεμβράνη με τον ανιοντικό άργιλο χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF	<b>95</b>
<b>Σχήμα Δ.1:</b> Αντιπροσωπευτικές εικόνες μεμβρανών (Nafion_SWγ 3% κ.β.), που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο διαλυμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. (α) νερό (β) DMF και (γ) IPA	<b>102</b>
<b>Σχήμα Δ.2:</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των αργίλων: Kunipia (αριστερά), SWγ (κέντρο) και Laronite (δεξιά) μετά από κατεργασία με το (α) νερό, (b) DMF και (c) ισοπροπανόλη	<b>104</b>
<b>Σχήμα Δ.3:</b> Σχηματική απεικόνιση της δομής των φύλλων ενός νατρίου-χου αργίλου 2:1 και του ενδοστρωματικού χώρου μεταξύ των φύλλων του	<b>106</b>
<b>Σχήμα Δ.4:</b> Σχηματική απεικόνιση του ενδοστρωματικού χώρου του αργίλου Laronite μετά τη διασπορά του σε DMF	<b>106</b>
<b>Σχήμα Δ.5:</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της αρχικής μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο (3% κ.β.): (b) Laronite, (c) Kunipia και (d) SWγ χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το DMF κατά την παρασκευή τους	<b>107</b>
<b>Σχήμα Δ.6:</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της μεμβράνης Nafion σε (a) άνυδρη και (b) ένυδρη μορφή	<b>108</b>
<b>Σχήμα Δ.7:</b> Ανάλυση της κορυφής της μεμβράνης Nafion	<b>108</b>
<b>Σχήμα Δ.8:</b> Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με τα τρία είδη αργίλων	<b>112</b>
<b>Σχήμα Δ.9:</b> A: Φάσματα υπερύθρου (a) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (b) Laronite, (c) SWγ και (d) kunipia και B: Μεγέθυνση στη περιοχή των 400-1100 $\text{cm}^{-1}$	<b>112</b>
<b>Σχήμα Δ.10:</b> Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion	<b>114</b>
<b>Σχήμα Δ.11:</b> Διαγράμματα TG της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους Laronite και SWγ. Ένθετο: μεγέθυνση της περιοχής έναρξης της καύσης	<b>115</b>
<b>Σχήμα Δ.12:</b> Ραβδογράμματα της μέγιστης ποσότητας προσροφημένου νερού (% water uptake) στις νανοσύνθετες μεμβράνες και στην αρχική	<b>116</b>

μεμβράνη Nafion	
<b>Σχήμα Δ.13:</b> Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον άργιλο Laponite στην πλήρη ενυδατωμένη μορφή	<b>118</b>
<b>Σχήμα Δ.14:</b> Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών διάχυσης των πρωτονίων (α) μηχανισμός διάχυσης και (β) μηχανισμός Grotthus	<b>119</b>
<b>Σχήμα Δ.15:</b> Διάγραμμα χρόνου των παλμών Spin-Echo	<b>121</b>
<b>Σχήμα Δ.16:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (3% κ.β.)	<b>121</b>
<b>Σχήμα Δ.17:</b> Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης ( $T_1$ ) της διαμήκουσ μαγνήτισης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους (3% κ.β.)	<b>125</b>
<b>Σχήμα Δ.18:</b> Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό άργιλο (α) και το πολυμερές Nafion (β), καθώς και των νανοσύνθετων υλικών με τους διαλύτες DMF (c) και Ισοπροπανόλη (d)	<b>127</b>
<b>Σχήμα Δ.19:</b> Ανάλυση των διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion_Lap με α) ισοπροπανόλη και β) DMF.	<b>128</b>
<b>Σχήμα Δ.20:</b> Φάσματα υπερύθρου (α) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite (3% κ.β.) με τους διαφορετικούς διαλύτες (b) DMF και (c) Ισοπροπανόλη	<b>129</b>
<b>Σχήμα Δ.21:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion_Lap (3% κ.β.) με τους διαφορετικούς διαλύτες (IPA και DMF)	<b>130</b>
<b>Σχήμα Δ.22:</b> Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό Laponite (α), το πολυμερές Nafion (β), καθώς και των νανοσύνθετων υλικών σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (c) 1%, (d) 3%, (e) 6% και (f) 9% κατά βάρος σε άργιλο	<b>132</b>
<b>Σχήμα Δ.23:</b> Φάσματα υπερύθρου (α) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite με διαφορετικά ποσοστά (β) 3%, (γ) 6% και (δ) 9% κατά βάρος	<b>133</b>
<b>Σχήμα Δ.24:</b> Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης	<b>133</b>

νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης σε Laronite (1, 3, 6 και 9% κ.β.)	
<b>Σχήμα Δ.25:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών σε διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης (1, 3, 6, 9% κ.β.) με άργιλο Laronite	<b>134</b>
<b>Σχήμα Δ.26:</b> Διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης στους 140 °C σαν συνάρτηση με τα διαφορετικά ποσοστά φόρτωσης σε Laronite	<b>135</b>
<b>Σχήμα Δ.27:</b> Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με μόρια SULF, το αρχικό πολυμερές Nafion, καθώς και τα παραγόμενα νανοσύνθετα υλικά, με άργιλο (A) Laronite και (B) SWy	<b>139</b>
<b>Σχήμα Δ.28:</b> Σχηματική αναπαράσταση του μορίου του SULF, καθώς και των τροποποιημένων αργίλων Laronite (αριστερά) και SWy (δεξιά)	<b>141</b>
<b>Σχήμα Δ.29:</b> Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με τα μόρια TES, το πολυμερές Nafion, καθώς και το νανοσύνθετο υλικό με τον άργιλο (A) Laronite και (B) SWy	<b>142</b>
<b>Σχήμα Δ.30:</b> Διαγράμματα ακτίνων X για τον αρχικό άργιλο, μετά την τροποποίηση με τα μόρια SER, το πολυμερές Nafion, καθώς και το νανοσύνθετο υλικό για τον άργιλο (A) Laronite και (B) SWy	<b>143</b>
<b>Σχήμα Δ.31:</b> Φάσματα υπερύθρου του αρχικού αργίλου SWy, των οργανικών αμινοπαραγώγων και των αντίστοιχων οργανόφιλων αργίλων	<b>145</b>
<b>Σχήμα Δ.32:</b> Φάσματα υπερύθρου της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους διαφορετικούς αργίλους Laronite και SWy, που έχουν τροποποιηθεί με τα μόρια TES	<b>146</b>
<b>Σχήμα Δ.33:</b> Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των οργανόφιλων αργίλων Laronite (αριστερά) και SWy (δεξιά) με τα μόρια SULF	<b>147</b>
<b>Σχήμα Δ.34:</b> Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3% κ.β.)	<b>149</b>
<b>Σχήμα Δ.35:</b> Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τις νανοσύνθετες μεμβράνες με τα διαφορετικά ενισχυτικά (τροποποιημένοι και μη άργιλοι)	<b>150</b>
<b>Σχήμα Δ.36:</b> Ραβδογράμματα με τα μέγιστα (%) ποσοστά προσροφημέ-	<b>151</b>

νου νερού στις νανοσύνθετες μεμβράνες για τους οργανοτροποποιημένους ή μη αργίλους SWy	
<b>Σχήμα Δ.37:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως (D) των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανοτροποποιημένους μοντμοριλλονίτες (SWy), 3% κ.β.	<b>152</b>
<b>Σχήμα Δ.38:</b> Φάσματα $H^1$ NMR της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3% κ.β.), σε διαφορετικές θερμοκρασίες	<b>153</b>
<b>Σχήμα Δ.39:</b> Ανάλυση του σήματος $H^1$ NMR σε διαφορετικές θερμοκρασίες της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3% κ.β.)	<b>155</b>
<b>Σχήμα Δ.40:</b> Διαγράμματα του εμβαδού της κάθε συνιστώσας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για τη νανοσύνθετη μεμβράνη με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3% κ.β.)	<b>156</b>
<b>Σχήμα Δ.41:</b> Διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κάθε συνιστώσας, της νανοσύνθετης μεμβράνης με τον οργανόφιλο άργιλο SWy/TES (3% κ.β.)	<b>157</b>
<b>Σχήμα Δ.42:</b> Φάσματα $H^1$ NMR των νανοσύνθετων μεμβρανών με τους οργανόφιλους αργίλους SWy/TES και SWy/SER (3% κ.β.) σε διαφορετικές θερμοκρασίες	<b>159</b>
<b>Σχήμα Δ.43:</b> Σχεδιάγραμμα των ακολουθιών spin-echo για την περίπτωση της ύπαρξης διάχυσης και μη	<b>160</b>
<b>Σχήμα Δ.44 :</b> Γραφικές παραστάσεις του λόγου των εντάσεων του συστήματος NMR σαν συνάρτηση του όρου $(\gamma\delta)^2 (\Delta-\delta/3)$ των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.): (α) Nafion_SWy, (β) Nafion_SWy/TES, (γ) Nafion_SWy/SULF και (δ) Nafion_SWy/SER	<b>162</b>
<b>Σχήμα Δ.45:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διαχύσεως των νανοσύνθετων μεμβρανών με τον άργιλο Laponite, και τα τροποποιημένα παράγωγα του	<b>163</b>
<b>Σχήμα Δ.46:</b> Σχηματική απεικόνιση της τροποποίησης του οξειδίου του γραφίτη	<b>165</b>
<b>Σχήμα Δ.47:</b> Διαγράμματα XRD για τον αρχικό γραφίτη (α), το οξείδιο του γραφενίου (β) και μετά την τροποποίηση του GO με τα μόρια: TES	<b>166</b>

(c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)	
<b>Σχήμα Δ.48:</b> Φάσματα FTIR για τον αρχικό γραφίτη (a), το οξείδιο του γραφενίου (b) και μετά την τροποποίησή του GO με τα μόρια: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)	<b>168</b>
<b>Σχήμα Δ.49:</b> Φάσματα Raman για τον αρχικό γραφίτη (a), το οξείδιο του γραφενίου (b) και μετά την τροποποίηση του GO με τα μόρια: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)	<b>169</b>
<b>Σχήμα Δ.50:</b> Φωτογραφίες νανοσύνθετων μεμβρανών με το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το (A) DMF και (B) αλκοολικό διάλυμα του Nafion	<b>170</b>
<b>Σχήμα Δ.51:</b> Ακτινογραφήματα XRD της μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων υλικών (3% κ.β.) με το οξείδιο του γραφενίου (b) και με τα τροποποιημένα GO με: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)	<b>171</b>
<b>Σχήμα Δ.52:</b> Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων X των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με το οξείδιο του γραφίτη (3% κ.β.) και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του (3% κ.β.) στην περιοχή 8-24°	<b>172</b>
<b>Σχήμα Δ.53:</b> Φάσματα Raman της μεμβράνης Nafion (a) και των νανοσύνθετων υλικών (3% κ.β.) με το οξείδιο του γραφενίου (b) και με τα τροποποιημένα GO με: TES (c), SER (d), SULF (e) και VAL (f)	<b>173</b>
<b>Σχήμα Δ.54:</b> Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (TG και DTA) της μεμβράνης Nafion και της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion_GO/SULF (3% κ.β.)	<b>174</b>
<b>Σχήμα Δ.55:</b> Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των νανοσύνθετων μεμβρανών με GO, GO/SULF και GO/VAL σε ποσοστό 3%κ.β. σε ενισχυτικό	<b>175</b>
<b>Σχήμα Δ.56:</b> Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης νερού (water uptakes) για τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3% κ.β.) με το οξείδιο του γραφίτη και των οργανικά τροποποιημένων παραγώγων του	<b>176</b>
<b>Σχήμα Δ.57:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα νανοενισχυτικά GO, GO/SULF, GO/TES, GO/SER και GO/VAL (3% κ.β.)	<b>177</b>

<b>Σχήμα Δ.58:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης των νανοσύνθετων μεμβρανών με τα νανοενισχυτικά GO/SULF και GO/VAL σε ποσοστά 3 και 6% κ.β.	<b>179</b>
<b>Σχήμα Δ.59:</b> (αριστερά) Φάσματα $H^1NMR$ της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion_GO/SULF (3% κ.β.) και (δεξιά) διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες	<b>180</b>
<b>Σχήμα Δ.60:</b> (αριστερά) Φάσματα $H^1NMR$ της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion_GO/VAL (3% κ.β.) και (δεξιά) διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες	<b>180</b>
<b>Σχήμα Δ.61:</b> (αριστερά) Φάσματα $H^1NMR$ της νανοσύνθετης μεμβράνης Nafion_GO/TES (3% κ.β.) και (δεξιά) διάγραμμα της χημικής μετατόπισης της κορυφής, σε διαφορετικές θερμοκρασίες	<b>181</b>
<b>Σχήμα Δ.62:</b> Γραφικές παραστάσεις του λόγου των εντάσεων του σήματος NMR σαν συνάρτηση του όρου $(\gamma\delta)^2$ ( $\Delta\delta/3$ ) των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.): (α) Nafion_GO/VAL και (β) Nafion_GO/SULF	<b>183</b>
<b>Σχήμα Δ.63:</b> Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης ( $T_1$ ) των μορίων του νερού της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (Nafion_GO/SULF, Nafion_GO/VAL, Nafion_GO/TES, Nafion_GO/SER, Nafion_GO, 3% κ.β.)	<b>184</b>
<b>Σχήμα Δ.64:</b> Τα διαγράμματα του συντελεστή αποθήκευσης ενέργειας (storage modulus) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3% κ.β.)	<b>185</b>
<b>Σχήμα Δ.65:</b> Καμπύλη του παράγοντα των απωλειών $\tan\delta$ σαν συνάρτηση με τη θερμοκρασία για όλες τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3% κ.β.)	<b>186</b>
<b>Σχήμα Δ.66:</b> Ακτινογραφήματα XRD των Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ και $ClO_4^-$ )	<b>188</b>
<b>Σχήμα Δ.67:</b> Φάσματα υπερύθρου των Mg-LDH με αναλογία μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ 2/1 με διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα	<b>191</b>
<b>Σχήμα Δ.68:</b> Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του φυλλόμορφου υλικού Mg-LDH $\otimes$ CO <sub>3</sub> με αναλογία $Mg^{2+}/Al^{3+}=2/1$	<b>193</b>
<b>Σχήμα Δ.69:</b> Ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων υλικών (3% κ.β.) με	<b>194</b>

τα διαφορετικά φυλλόμορφα Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ και $ClO_4^-$ )	
<b>Σχήμα Δ.70:</b> Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (3% κ.β.) στην περιοχή 8-24°	<b>195</b>
<b>Σχήμα Δ.71:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.) με τα διαφορετικά Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ και $ClO_4^-$ )	<b>196</b>
<b>Σχήμα Δ.72:</b> Ραβδογράμματα των μέγιστων ποσοστών προσρόφησης μορίων νερού για τις νανοσύνθετες μεμβράνες (3% κ.β.) με τα διαφορετικά Mg-LDH με αναλογίες μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ και $ClO_4^-$ )	<b>197</b>
<b>Σχήμα Δ.73:</b> Διαγράμματα των χρόνων χαλάρωσης της διαμήκουσ μαγνήτισης (T1) της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.) με τα διαφορετικά LDH με αναλογίες μετάλλων $Mg^{2+}/Al^{3+}$ , 2/1 και 3/1 με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ και $ClO_4^-$ )	<b>199</b>
<b>Σχήμα Δ.74:</b> Ακτινογραφήματα XRD των Zn-LDH με αναλογία μετάλλων $Zn^{2+}/Al^{3+}$ 2/1 και με τα αντισταθμιστικά ανιόντα $CO_3^{2-}$ και $NO_3^-$	<b>200</b>
<b>Σχήμα Δ.75:</b> Φάσματα υπερύθρου των Zn-LDH με αναλογία μετάλλων $Zn^{2+}/Al^{3+}$ 2/1 με τα δύο διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $NO_3^-$ και $CO_3^{2-}$ )	<b>201</b>
<b>Σχήμα Δ.76:</b> Διαγράμματα θερμικής ανάλυσης των φυλλόμορφων Zn-LDH με τα διαφορετικά ενδοστρωματικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ )	<b>203</b>
<b>Σχήμα Δ.77:</b> Ακτινογραφήματα των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.) με τα φυλλόμορφα Zn-LDH με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα ( $CO_3^{2-}$ και $NO_3^-$ )	<b>204</b>
<b>Σχήμα Δ.78:</b> Ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ των νανοσύνθετων μεμβρανών Nafion με τα διπλά υδροξείδια φυλλόμορφης δομής (Zn-LDH, 3% κ.β.) στην περιοχή 8-24°	<b>205</b>



<p><b>Σχήμα Δ.79:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτό-διάχυσης της μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών (3% κ.β.) με τα διαφορετικά φυλλόμορφα Zn-LDH με το δισθενές μέταλλο του ψευδαργύρου</p>	<p><b>206</b></p>
<p><b>Σχήμα Ε.1:</b> Διαγράμματα του συντελεστή αυτοδιάχυσης της αρχικής μεμβράνης Nafion και των νανοσύνθετων μεμβρανών με 3 % κ.β. Lar, SWγ/SULF, GO/SULF και Mg-LDH/CO<sub>3</sub> (αριστερά) για το θερμοκρασιακό εύρος 20-140 °C, και (δεξιά) μεγέθυνση στη περιοχή των θερμοκρασιών 120-140°C</p>	<p><b>214</b></p>



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ	ΣΕΛ
<b>Πίνακας Β.1:</b> Συγκριτικός πίνακας των συστημάτων παραγωγής ενέργειας	<b>8</b>
<b>Πίνακας Β.2:</b> Τύποι κελιών καυσίμου	<b>14</b>
<b>Πίνακας Β.3:</b> Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά	<b>53</b>
<b>Πίνακας Β.4:</b> Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με γραφένιο και οξειδίο του γραφενίου	<b>57</b>
<b>Πίνακας Β.5:</b> Βιβλιογραφική ανασκόπηση εργασιών πάνω στην παρασκευή νανοσύνθετων μεμβρανών με διπλά φυλλόμορφα υδροξείδια (ανιοντικούς αργίλους)	<b>59</b>
<b>Πίνακας Β.6:</b> Ισότοπα στα οποία μπορεί να εφαρμοστεί ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός	<b>72</b>
<b>Πίνακας Γ.1:</b> Αντιδραστήρια και διαλύτες	<b>81</b>
<b>Πίνακας Γ.2:</b> Βασικά χαρακτηριστικά των φυλλόμορφων αργίλων	<b>83</b>
<b>Πίνακας Γ.3:</b> Οργανικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των φυλλόμορφων αργίλων	<b>85</b>
<b>Πίνακας Γ.4:</b> Αμινοπαράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση του οξειδίου του γραφίτη	<b>88</b>
<b>Πίνακας Δ.1:</b> Συνοπτικός πίνακας των παραμέτρων διαλυτότητας, της διηλεκτρικής σταθεράς και της θερμοκρασίας βρασμού διάφορων διαλυτών και του πολυμερούς Nafion	<b>103</b>
<b>Πίνακας Δ.2:</b> Ενδοστρωματική απόσταση, μέγεθος κρυσταλλίτη και αριθμός φύλλων των πακέτων για τους αργίλους, μετά την επεξεργασία τους με διάφορους διαλύτες	<b>105</b>

<b>Πίνακας Δ.3:</b> Ενδοστρωματική απόσταση, μέγεθος κρυσταλλίτη και αριθμός φύλλων των πακέτων για τους αργίλους, μετά την επεξεργασία με τους διαφορετικούς διαλύτες	<b>111</b>
<b>Πίνακας Δ.4:</b> Απόδοση των κορυφών των φασμάτων υπερύθρου των νανοσύνθετων υλικών	<b>113</b>
<b>Πίνακας Δ.5:</b> Οργανικά παράγωγα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των φυλλόμορφων αργίλων	<b>138</b>
<b>Πίνακας Δ.6:</b> Σύνοψη των ενδοστρωματικών αποστάσεων για τους οργανόφιλους αργίλους, καθώς και η κρυσταλλικότητα των νανοσύνθετων υλικών (3% κ.β.)	<b>144</b>
<b>Πίνακας Δ.7:</b> % ποσοστό προσροφημένου νερού και οργανικών μορίων για τους οργανοτροποποιημένους αργίλους όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις TGA	<b>148</b>
<b>Πίνακας Δ.8:</b> Κατανομή των μορίων του νερού στο σύστημα Na-fion_SWγ/TES (3% κ.β.)	<b>158</b>
<b>Πίνακας Δ.9:</b> Τιμές $d_{001}$ – απόστασης και ύψος ενδοστρωματικού χώρου (L) για το GO πριν και μετά την τροποποίηση με τα διάφορα αμινοπαράγωγα, όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα XRD	<b>166</b>
<b>Πίνακας Δ.10:</b> Συνοπτικός πίνακας με τις θέσεις των ανακλάσεων 003 καθώς και τις $d_{003}$ -αποστάσεις για όλα τα Mg-LDH με τα διαφορετικά ανιόντα	<b>189</b>
<b>Πίνακας Δ.11:</b> Πίνακας που συνοψίζει όλες τις ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR των φυλλόμορφων Mg-LDH με αναλογία $Mg^{2+}/Al^{3+}$ 2:1	<b>192</b>
<b>Πίνακας Δ.12:</b> Πίνακας που συνοψίζει όλες τις ταινίες που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR των φυλλόμορφων Zn-LDH με αναλογία $Zn^{2+}/Al^{3+}$ 2/1	<b>201</b>