

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

"Ανάπτυξη Νανοδομημένων Υλικών με βάση τον Άνθρακα για Εφαρμογές Αποθήκευσης Υδρογόνου"

Γιασαφάκη Δήμητρα

Μηχανικός της Επιστήμης των Υλικών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

I Ω ANNINA 2014



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

"Ανάπτυξη Νανοδομημένων Υλικών με βάση τον Άνθρακα για Εφαρμογές Αποθήκευσης Υδρογόνου"

Γιασαφάκη Δήμητρα

Μηχανικός της Επιστήμης των Υλικών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

I Ω ANNINA 2014

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

Ημερομηνία αίτησης της κ. Δήμητρας Γιασαφάκη: 21/05/2009

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 12/06/2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Στεριώτης Θεόδωρος, Ερευνητής Α' Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 12/06/2009

«Ανάπτυζη Νανοδομημένων Υλικών με βάση τον Άνθρακα για Εφαρμογές Αποθήκευσης Υδρογόνου»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 25/06/2013

Γουρνής Δημήτριος	Αναπληρωτής Καθηγητής ΤΜΕΥ Παν/μίου Ιωαννίνων
Καρακασίδης Μιχαήλ	Καθηγητής ΤΜΕΥ Παν/μίου Ιωαννίνων
Μπουρλίνος Αθανάσιος	Επίκουρος Καθηγητής Τμ. Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων
Στεριώτης Θεόδωρος	Ερευνητής Α' Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Στούμπος Αθανάσιος	Ερευνητής Α' Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Φρουδάκης Γεώργιος	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμ. Χημείας Παν/μίου Κρήτης
Χαραλαμποπούλου Γεωργία	Ερευνήτρια Β' Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α. Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 06/11/2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Η Γραμματέας του Τμήματος Καρακασίδης Μιχαήλ Καθηγητής

Στον Κ.Γ.

έναν άνθρωπο που μου έδωσε βάσεις, αξίες, ήθος, στήριξη, δύναμη και πολύ πολύ αγάπη

και στην Π.Γ.

που μου έδινε ανέκαθεν όλη της τη στοργή και τη φροντίδα και που με περισσό δυναμισμό και αφοσίωση συνεχίζει να μου τα δίνει επί δύο τώρα που εκείνος δεν μπορεί να το κάνει πια...

...στους γονείς μου. που μου έδωσαν την ίδια μου τη ζωή και καθόρισαν αρκετά την εζέλιζή της

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που συνέβαλαν με τον όποιο τρόπο στην πραγματοποίηση και ολοκλήρωσή της, δίνοντας μου την ευκαιρία να αποκτήσω νέες γνώσεις και εμπειρίες στο χώρο της επιστήμης και της έρευνας, καθώς και να έρθω σε επαφή με αξιόλογους ανθρώπους, πολλοί από τους οποίους εκτός από άψογους συνεργάτες αποτελούν πλέον για μένα σημαντικούς φίλους που χαίρουν την αμέριστη εκτίμηση και αγάπη μου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τους Ερευνητές Α΄ και Β΄, αντίστοιχα του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», Δρ. Θοδωρή Στεριώτη και Δρ. Γεωργία Χαραλαμποπούλου, για την ουσιώδη επίβλεψη και επιστημονική καθοδήγησή τους, για τη συμβολή τους σε επίπονες μετρήσεις, για τη βαθιά κατανόηση και την πολύτιμη στήριξη –ηθική, ψυχική, οικονομικήπου μου προσέφεραν σε ολόκληρη τη διάρκεια, τόσο της εκπόνησης όσο και της συγγραφής της παρούσας εργασίας, για τη δυνατότητα που μου έδωσαν στο να συμμετάσχω σε διεθνή συνέδρια καθώς και για τη βοήθειά τους στην παρουσίαση της δικής μου δουλειάς σε αυτά, αλλά και σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά. Η αφοσίωση και η αγάπη τους για την έρευνα αποτέλεσαν κίνητρο και έμπνευση, ενώ η πολύτιμη εμπειρία τους σε πληθώρα επιστημονικών

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου και Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Δημήτρη Γουρνή, για τη συμβολή του στη γενικότερη μόρφωσή μου και την ανεξάντλητη εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου -από προπτυχιακό επίπεδο μέχρι την αποδοχή μου ως υποψήφιας διδάκτορα, την υπόδειξη του θέματος της παρούσας εργασίας και τη σημαντική βοήθειά του κατά τη διάρκειά της.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή μου και Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Μιχάλη Καρακασίδη, που συμμετείχε στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή καθώς και για την συμβολή του στην εκπαίδευσή μου από το προπτυχιακό επίπεδο μέχρι και σήμερα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Θανάση Μπουρλίνο για την πολύτιμη συνεισφορά του, ειδικότερα στο συνθετικό κομμάτι της παρούσας διατριβής, το χρόνο που μου διέθεσε, τις σημαντικές συμβουλές που μου έδωσε, την εμπειρία και τις λεπτομέρειες που θέλησε να μοιραστεί μαζί μου.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Ερευνητή Α΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» Δρ. Θανάση Στούμπο και στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Γιώργο Φρουδάκη που με τίμησαν με το να είναι μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής καθώς και για τις χρήσιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις τους.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω με όλη μου την καρδιά τους στενούς μου συνεργάτες και φίλους Άσεμ Αμπουμόγλι, κυρίως για τη βοήθειά του σε αρχικές μετρήσεις ρόφησης αζώτου, αλλά και τη γενικότερη συμβολή του στην εκπαίδευσή μου στο χειρισμό διαφόρων συσκευών ρόφησης – εκρόφησης αερίων, Χρήστο Ταμπαξή, ιδιαίτερα για την βοήθειά του στις τελικές μετρήσεις ρόφησης υδρογόνου και αζώτου, οι οποίες υπήρξαν καθοριστικές για την περάτωση της παρούσας εργασίας, Δρ. Τάσο Γκότζια για τις χρήσιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου εργασίας, Δρ. Σέργιο Παπαγεωργίου για τη βοήθειά του στην εκμάθηση διαφόρων συσκευών χαρακτηρισμού (XRPD, TGA/DSC) και την αμέριστη στήριξή του, Αφροδίτη Πινακά για τη συμπαράστασή της και την πάντοτε διαθέσιμη βοήθειά της στην παροχή αντιδραστηρίων και εργαστηριακού εξοπλισμού, Βάνα Ντεζέ για το άψογο κλίμα συνεννόησης και αλληλοβοήθειας καθ' όλη τη διάρκεια της συνύπαρξής μας στο εργαστήριο και τους συναδέλφους, Δρ. Βαγγέλη Φάββα, Δρ. Φώτη Κατσαρό, Δρ. Γιώργο Πιλάτο, Δρ. Κώστα Στεφανόπουλο και Αγγελική Αγγέλου για την πολύτιμη βοήθειά τους και το συναδελφικό τους πνεύμα στη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Περισσότερο όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους αυτούς τους συνεργάτες και συνοδοιπόρους μου, για την αμέριστη συμπαράσταση, τη φιλία, την αγάπη και την αλληλεγγύη τους, την προθυμία τους να αφουγκραστούν τα άγχη, τις χαρές και τις αγωνίες μου, να συζητήσουν μαζί μου, να σταθούν δίπλα μου ακόμη και στις πιο δύσκολες στιγμές μου και να δώσουν σε μια αρκετά μοναχική και επίπονη διαδικασία μια εξαιρετικά ευχάριστη χροιά και να αναδείξουν τη δημιουργική πλευρά της.

Επίσης, ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου τους πιο κοντινούς μου ανθρώπους, φίλους και συντρόφους, για την αστείρευτη υποστήριξη, την έμπρακτη συμπαράσταση, την απίστευτη κατανόηση και ανοχή τους όλο αυτό το διάστημα.

Θερμά ευχαριστώ τον Δ. και την Αθ. που με αγκάλιασαν σαν μέλος της οικογένειάς τους και με περιέβαλαν με απίστευτη φροντίδα όταν τους χρειάστηκα. Όλους εκείνους που ήταν δίπλα μου, ακόμη και χωρίς να είναι... Όλους εκείνους που μοιράστηκαν μαζί μου λύπες και χαρές, ενθουσιασμούς κι απογοητεύσεις... Όλους εκείνους που μαζί αναλύσαμε γεγονότα, περιστάσεις, τάσεις και συμπεριφορές... Όλους εκείνους που μαζί δράσαμε... Όλους εκείνους που αποτέλεσαν για μένα έμπνευση με τη δύναμη της ψυχής τους και τη συνολική τους στάση...

Αλλά πιο πολύ από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τα μέλη της οικογένειάς μου και κυρίως τους γονείς μου Κων/νο και Πάτρα Γιασαφάκη, αλλά και τον παππού και τη γιαγιά μου Μιχάλη και Ασπασία Πολίτση, για την ανεκτίμητη και ανεξάντλητη στήριξη – ηθική και υλική- που μου προσέφεραν, για την αγάπη, τη στοργή, τα κίνητρα και τις αξίες, αλλά και την καλή παρέα τους, την αφοσίωση και την πίστη τους σε εμένα, στις δυνατότητες και στις επιλογές μου, καθ' όλα τα έτη των ακαδημαϊκών μου σπουδών αλλά και της ζωής μου γενικότερα. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδερφό και τα ξαδέρφια μου για τη στήριξή τους, καθώς και όλους τους συγγενείς και γείτονες που με βοήθησαν όποτε τους χρειάστηκα. Ειλικρινά τους ευχαριστώ όλους θερμά για όλα!

Δ. Γ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΙ	НΨН	1
ΘΕΩΡΗ	ΙΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. Eı	.σαγωγή	3
2. To	ο Υδρογόνο ως ιδανικός φορέας ενέργειας	3
3. Ιδ	ιότητες του Υδρογόνου	4
4. A	ξιοποίηση της ενέργειας που φέρει το υδρογόνο	5
5 . П	λεονεκτήματα που παρουσιάζει η αξιοποίηση του υδρογόνου	5
6. П	ροβληματισμοί σε σχέση με την εφαρμογή της τεχνολογίας υδρογόνου	6
7. A:	ποθήκευση Υδρογόνου	
7.1.	Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου	9
7.1.1.A	ποθήκευση Υδρογόνου σε Φιάλες Υψηλών Πιέσεων	10
7.1.2.A	ποθήκευση Υδρογόνου σε Κρυογονικές Δεξαμενές	10
7.1.3.A	ποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Κράματα Μετάλλων	11
7.1.4. A	ποθήκευση Υδρογόνου με φυσιορρόφηση	12
8. Pć	ύφηση	16
8.1.	Ισόθερμος προσρόφησης	17
8.2.	Δυνάμεις προσρόφησης	17
8.3.	Κατηγοριοποίηση πορωδών στερεών	
8.4.	Τύποι ισόθερμων	
8.5.	Προσρόφηση σε μη πορώδη (ή μακροπορώδη) υλικά-Ισόθερμος ΙΙ	
8.6.	Προσρόφηση αερίων σε μικροπορώδη στερεά	
8.7.	Μέθοδος ΒΕΤ	
8.8.	Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά-Ισόθερμος ΙV	
9. N	ανοπορώδεις άνθρακες	
9.1.	Γενικά χαρακτηριστικά του άνθρακα – Μορφές-δομές	
9.2.	Ιδιότητες νανοπορωδών ανθράκων	
9.3.	Ενεργοί άνθρακες	
9.4.	Μοριακοί ηθμοί άνθρακα	
9.5.	Νανοΐνες άνθρακα	
9.6.	Αφρός Άνθρακα (carbon foam)	
9.7.	Αερογέλες Άνθρακα (Carbon aerogels)	
9.8.	Μεσοπορώδεις άνθρακες με ευρεία κατανομή πόρων	
9.9.	Νανοσωλήνες άνθρακα	
9.10.	Nanohorns άνθρακα	
9.11.	Οργανωμένοι άνθρακες	
10. O	ργανωμένοι μεσοπορώδεις άνθρακες μέσω της μεθόδου εκμαγείου	
10.1.	Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	41
10.1.1.	SBA (Santa Barbara Amorphous type material)	
10.2.	Μεσοπορώδεις άνθρακες	

11.	Βελτίωση της ροφητικής ικανότητας – ανάπτυξη νέων ροφητών	48
12.	Τροποποίηση υλικών με βάση τον άνθρακα	48
13.	Εμποτισμός	53
14.	Υποστηριζόμενοι καταλύτες	54
14	.1. Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Υδρογόνου	55
14	.2. Φαινόμενο spillover σε υποστηριζόμενους καταλύτες	56
ΣΚΟ	ΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	65
ΠEIF	ΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	67
15.	Συνθετική πορεία ανάπτυξης των υλικών	67
15	.1. Αντιδραστήρια-Διαλύτες	67
15	.2. Εμπορικώς διαθέσιμα ανθρακικά και πυριτικά υλικά	68
15	.3. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά τύπου SBA-15	68
15	.4. Μεσοπορώδεις άνθρακες τύπου CMK-3	70
15	.5. Αφρός άνθρακα τύπου γραφιτικού οξειδίου, CF	71
15	.6. Επιφανειακή τροποποίηση ανθράκων μέσω οξείδωσης (ή αναγωγής)	71
15	.7. Τροποποίηση ανθράκων μέσω εμπλουτισμού τους με νανοσωματίδια παλλαδίοι	υ.
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	73
15	.8. Τροποποίηση ανθράκων μέσω εμπλουτισμού τους με νανοσωματίδια	
αμ	αλγάματος παλλαδίου	75
16.	Τεχνικές χαρακτηρισμού των πορωδών υλικών και αξιολόγησης της αποθηκευτικής	
τους	ικανότητας σε υδρογόνο	/5
16	.1. Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) – Τεχνική κόνεως (XRPD)	75
16	.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	30
16	.3. Θερμική ανάλυση	82
16	.4. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	83
16	.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής διέλευσης (Transmission Electron Microscopy,	~ 4
TI	SM)	84
16	.6. Ποροσιμετρία αζώτου	84
16	.7. Αποτίμηση της αποθηκευτική ικανότητας πορωδών στερεών σε υδρογόνο	36
16	.8. Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ισοθέρμων ρόφησης υδρογόνου με	00
0γ		59
10	.9. Πειραματική οιαοικασία προσοιορισμου ισοθερμων ροφήσης υδρογονου σε	90
16	10 Πειραματική διαδικασία μελέτης θεομοποργοαμματιζόμενης εκρόφησης αερίω	,
σε	συνδυασμό με φασματόμετος μάζας	, 91
АПО	ΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
17	Βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης και τυποποίηση της παραγωνής	
οργα	νωμένων μεσοπορωδών υλικών – Χαρακτηρισμός των υλικών	93
17	.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των μεσοπορωδών υλικών τύπου SBA-15	93
17	.2. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (N2) στους 77 Κ των	
με	σοπορωδών υλικών-τύπου SBA-15	98
17	.3. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) των	
με	σοπορωδών υλικών-τύπου SBA-1510	02

17.4.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των υλικών-τύπου SBA-15
17.5.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των μεσοπορωδών υλικών-τύπου CMK-3 106
17.6.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας Ν2 στους 77 Κ των μεσοπορωδών
υλικών τ	ύπου CMK-3111
17.7.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των υλικών-τύπου CMK-3 115
17.8.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των υλικών-τύπου CMK-3 117
18. Δοκιμ	ές τροποποίησης της επιφάνειας ανθράκων με εισαγωγή ή αφαίρεση
οξυγονούχα	ον δραστικών ομάδων – Χαρακτηρισμός των υλικών
18.1.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των επιφανειακώς τροποποιημένων
μεσοπορ	ωδών ανθράκων C3
18.2.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N2 στους 77 Κ των επιφανειακώς
τροποποι	ημένων μεσοπορωδών ανθράκων C3
18.3.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των επιφανειακώς τροποποιημένων
ανθοάκω	N C3
18.4.	Αποτελέσματα μετρήσεων TPD/MS σε επιφανειακώς τροποποιημένους
μεσοπορ	ώδεις άνθρακες C3
18.5.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των επιφανειακώς τροποποιημένων
μεσοπορ	ωδών ανθράκων C3136
18.6.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των επιφανειακώς τροποποιημένων
μικροπορ	ρωδών ανθράκων C5
18.7.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας Ν2 στους 77 Κ των επιφανειακώς
τροποποι	ημένων μικροπορωδών ανθράκων C5
18.8.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των επιφανειακώς τροποποιημένων
μικροπορ	οωδών ανθράκων C5
18.9.	Αποτελέσματα ανάλυσης TPD/MS των επιφανειακώς τροποποιημένων
μικροπορ	οωδών ανθράκων C5
18.10. άνθρακα	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης CA
18.11.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας Ν2 στους 77 Κ της επιφανειακώς
τροποποι	ιημένης αερογέλης άνθρακα CA155
18.12.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR της επιφανειακώς τροποποιημένης
αερογέλι	ης άνθρακα CA
18.13. άνθρακα	Αποτελέσματα ανάλυσης TPD/MS της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης CA
19. Δοκιμ	ές τροποποίησης της επιφάνειας ανθράκων μέσω εισαγωγής καταλυτικών
κέντρων – Σ	Καρακτηρισμός των υλικών159
19.1.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με
νανοσωμ	ατίδια Pd και Pd/Hg και αφρού άνθρακα CF με νανοσωματίδια Pd/Hg160
19.2. ανθράκω	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K των εμπλουτισμένων ν C3 με νανοσωματίδια Pd και Pd/Hg και του CF με νανοσωματίδια Pd/Hg 164
19.3. εμπλουτι	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR ανθράκων C3 και αφρού άνθρακα CF, σμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg
19.4.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων
με μεταλ	λικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg173
19.5.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων

με μεταλ	λλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg	174
19.6.	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 σε 77 K και πίε	ση
μέχρι 1 t	bar, ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με Pd ή/και Pd/Hg	175
19.7.	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 στους 77 K και	100
πίεση μέ	έχρι 20 bar ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd	180
19.8. πίεση έα	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H2 στους 298 K κα ως 1 bar ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με Pd ή/και Pd/Hg	ม 182
19.9.	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης Η2 στους 298 Κ κα	xι
πίεση μέ	έχρι 20 bar ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd	186
19.10.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων TPD/MS ανθράκων C3 και CF	
εμπλουτ	τισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg	189
19.11.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με Pd	193
19.12.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N $_2$ στους 77 K των ανθράκων C5	
εμπλουτ	τισμένων με νανοσωματίδια Pd	195
19.13. πίεση μέ	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ στους 77 K και έγοι 1 bar επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C5	199
19 14	Αποτελέσματα ανάλυσης μετοήσεων ρόωησης-εκρόωησης Η2 στους 298 Κ κα	X1.
πίεση μέ	έχρι 1 bar ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd	202
19.15.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD ανθράκων C5 εμπλουτισμένων, με	
νανοσωμ	ματίδια Pd, μέσω διαφοροποιημένων συνθηκών εναπόθεσης	205
19.16.	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης Η2 σε 77 Κ και 29	8 K
και πίεσ	η έως 1 bar ανθράκων C5 εμπλουτισμένων μέσω διαφορετικής διαδικασίας	
εμποτισμ	μού με νανοσωματίδια Pd	207
19.17.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd ₍₀₎	208
19.18. Κ και 29	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ μέχρι 1 bar σε ´ 98 Κ μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd ₍₀₎	77 210
20 Ανάπ ⁻	τυξη σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, κατόπιν επιλονής των κατάλληλω	υv
συνθηκών τ	τροποποίησης– Χαρακτηρισμός των υλικών	211
20.1.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων C3 με $Pd_{(0)}$	212
20.2.	Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων σύνθετων ανθράκων C3 με $Pd_{(0)}$	215
20.3. C3 ευπλ	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας Ν2 στους 77 Κ επιλεγμένων ανθράκα ουτισμένων με νανοσωματίδια Pd _m	ων 217
204	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλενμένων ανθοάκων C3 με	
νανοσωμ	$ματ(δια Pd_{(0)})$	220
20.5.	Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM των επιλενμένων ανθράκων C3 με	
νανοσωμ	ματίδια $Pd_{(0)}$	221
20.6.	Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης Η ₂ στους 298 K κα	xι
έως 20 b	oar των επιλεγμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd ₍₀₎	223
20.7.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων C5 με Pd ₍₀₎	229
20.8.	Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων ανθράκων C5 με Pd ₍₀₎	230
20.9.	Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας Ν2 στους 77 Κ επιλεγμένων ανθράκα	ωv
C5 με νο	ανοσωματίδια $Pd_{(0)}$	232
20.10.	Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλεγμένων ανθράκων C5 με	235
20.11	Αποτελέσματα ανάλησης εικόνων SEM επιλενμένων ανθοάκων C5 με Pd	233
<u>~</u> 0.11.	1 motoreoparta atamong circovar opini charge perturbation Co per 1 $\mathbf{u}(0)$	<u>_</u> _1

20.12. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ στους 298 K π πίεση μέχρι 20 bar των επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια Pd ₍₀₎ ,	και 238
20.13. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων CA με Pd ₍₀₎	243
20.14. Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων ανθράκων CA με Pd ₍₀₎	245
20.15. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N ₂ στους 77 K επιλεγμένων ανθρά CA με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$	κων 247
20.16. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια Pd ₍₀₎	250
20.17. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM των επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια Pd ₍₀₎	251
20.18. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ στους 298 K τ έως 20 bar των επιλεγιμένων ανθοάκων CA με νανοσωματίδια Pda	και 252
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	259
ABSTRACT	263
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	265

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μείωση των διαθέσιμων πόρων σε ορυκτά καύσιμα, καθώς και οι σοβαρότατες επιπτώσεις στο περιβάλλον από την ευρεία χρήση τους, έχουν καταστήσει επιτακτική την ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών ενεργειακών πρακτικών. Το υδρογόνο, ως φορέας ενέργειας, θα μπορούσε να αποτελέσει ιδανική λύση, δεδομένου ότι είναι ένα άφθονο, «καθαρό» και με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους, καύσιμο. Ωστόσο σημαντικό πρόβλημα για την αξιοποίησή του, παραμένει μεταξύ άλλων η δυσκολία εύρεσης αποτελεσματικών μεθόδων για την αποθήκευσή του.

Στο πλαίσιο αυτό, τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια για την ανάπτυξη κατάλληλων ροφητικών υλικών για την ασφαλή και αποδοτική αποθήκευση του υδρογόνου. Σημαντική ερευνητική προσπάθεια έχει στραφεί προς την χρήση νανοπορωδών υλικών με έμφαση στους νανοδομημένους άνθρακες. Τα υλικά αυτά, εκτός της ποικιλίας, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στην παραγωγή τους, παρουσιάζουν αυξημένη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, που ευνοούν την φυσική ρόφηση του υδρογόνου, η οποία είναι μια διαδικασία γρήγορη και αντιστρεπτή.

Η φυσική ρόφηση του υδρογόνου από μόνη της, παρ' όλα αυτά, έχει αποδειχθεί αναποτελεσματική για πρακτικές εφαρμογές, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών ή/και των υψηλών πιέσεων που απαιτούνται. Ως εκ τούτου, εντατικές προσπάθειες γίνονται με σκοπό την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου – στερεού, μέσω διαφορετικών διεργασιών όπως π.χ. αυτή της ασθενούς χημειορρόφησης, και κατ' επέκταση την αύξηση της ροφητικής ικανότητας των υλικών, σε ρεαλιστικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Ο εμπλουτισμός των ανθράκων με νανοσωματίδια μετάλλων μετάπτωσης είναι μία ενδιαφέρουσα στρατηγική προς αυτήν την κατεύθυνση, δεδομένου ότι φαίνεται να ενισχύει σημαντικά την ροφητική ικανότητα των ανθράκων σε υδρογόνο, σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτές του περιβάλλοντος, μέσω συνεργιστικών διεργασιών μεταξύ μετάλλου – άνθρακα. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για να εξηγήσει αυτό το φαινόμενο, το οποίο αποκαλείται φαινόμενο υπεριβάλλοντος, βασίζεται στην καταλυτική διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό στα μεταλλικά νανοσωματίδια, «μετανάστευση» του ατομικού υδρογόνου από το μέταλλο στο ανθρακικό υπόστρωμα και τελικώς διάχυση/ρόφηση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες ενεργές θέσεις του υποστρώματος, η οποία, όπως έχει προταθεί, πιθανώς

ευνοείται από την παρουσία δραστικών ομάδων οξυγόνου. Το φαινόμενο υπερχείλισης αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εντατικής έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο επειδή τόσο ο ίδιος μηχανισμός, όσο και η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας άνθρακα και των καταλυτικών κέντρων, σε αυτόν, δεν έχουν ακόμη αποσαφηνιστεί.

Σκοπός της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, ήταν η σύνθεση, ο συστηματικός χαρακτηρισμός και η αποτίμηση της ροφητικής ικανότητας σε υδρογόνο σειράς νανοπορωδών υλικών άνθρακα, κατάλληλα τροποποιημένων ώστε να φέρουν στην επιφάνειά τους δραστικές οξυγονούχες ομάδες και νανοσωματίδια μετάλλου, προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός υπερχείλισης και να διερευνηθούν οι παράμετροι που επιδρούν στη διεργασία της ρόφησης υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν ή/και χρησιμοποιήθηκαν νανοδομημένοι άνθρακες (μικροπορώδεις, οργανωμένοι μεσοπορώδεις, αερογέλες, αφροί) με διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά, ενώ απαιτήθηκε και η ανάπτυξη πυριτικών εκμαγείων (π.χ. τύπου SBA-15), για την παραγωγή οργανωμένων ανθράκων. Ακολούθησε τροποποίηση της επιφάνειας των ανθράκων μέσω υγρής οξείδωσης με χρήση διάφορων οξειδωτικών μέσων (H₂O₂, HNO₃) και συνθηκών οξείδωσης (συγκέντρωση, χρόνος, θερμοκρασία) ή μέσω θερμικής κατεργασίας, ενώ έλαβε χώρα και ο εμπλουτισμός αυτών των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια (Pd, Pd/Hg). Η δομή, μορφολογία και χημική σύσταση όλων των υλικών χαρακτηρίσθηκε συστηματικά (μέσω IR, ρόφησης/εκρόφησης N2 σε 77 K, XRPD, TGA, SEM, TEM) και μελετήθηκε η επίδραση κάθε παρέμβασης στα δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά τους. Ακολούθησε αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας των νέων υλικών σε υδρογόνο μέσω ογκομετρικών και σταθμικών μεθόδων ρόφησης αερίων σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες, μελέτη της επίδρασης κάθε παρέμβασης στη ρόφηση/εκρόφηση υδρογόνου, καθώς και μελέτη του φαινομένου spillover.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της διατριβής, τα οποία θα πρέπει να σημειωθεί ότι συμπίπτουν με τα συμπεράσματα αντίστοιχης ερευνητικής προσπάθειας διεθνούς εμβέλειας η οποία ολοκληρώθηκε μόλις πρόσφατα, το φαινόμενο υπερχείλισης φαίνεται να λαμβάνει όντως χώρα σε σύνθετα συστήματα μετάλλου-άνθρακα οδηγώντας σε αύξηση της ροφητικής τους ικανότητας, μέσω ασθενούς χημειορρόφησης. Ωστόσο η συνολική ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο παραμένει χαμηλή για πρακτικές εφαρμογές. Από την άλλη πλευρά το φαινόμενο spillover, δεν φαίνεται να συνδέεται με την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων των ανθράκων, ενώ δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό κι από την παρουσία δραστικών οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών αναγκών σε παγκόσμια κλίμακα καλύπτεται από τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, γαιάνθρακας, φυσικό αέριο). Η εντατική χρήση των ορυκτών καυσίμων καθίσταται ολοένα και πιο προβληματική, κυρίως λόγω της έκλυσης του CO₂ που προκύπτει κατά την καύση τους (ατμοσφαιρική ρύπανση, όξινη βροχή, διάβρωση, φαινόμενο του θερμοκηπίου), αλλά και λόγω των επιδράσεων στον πλανήτη από την εξόρυξή τους, ενώ ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα που προκύπτει από τη γενικευμένη χρήση τους αποτελεί και η ραγδαία μείωση των αποθεμάτων τους, κυρίως του πετρελαίου, με σοβαρότατες επιπτώσεις στην ανθρωπότητα, στο παρόν και στο μέλλον.

2. Το Υδρογόνο ως ιδανικός φορέας ενέργειας

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις τόσο για προστασία του περιβάλλοντος όσο και για αντιμετώπιση της εξάντλησης των αποθεμάτων σε ορυκτά καύσιμα, έχουν οδηγήσει στην αναγνώριση του υδρογόνου ως ιδανικού φορέα ενέργειας, κυρίως λόγω της «καθαρής» του καύσης και της αφθονίας του στη φύση (αποτελεί κατά προσέγγιση το 75 % της χημικής σύστασης του σύμπαντος). Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή είναι το απλούστερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και αποτελείται από ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο. Το μοριακό υδρογόνο αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (T = 25 °C και P = 1 atm) είναι αέριο, άοσμο, άχρωμο, άγευστο και ελαφρύτερο του αέρα. Παρουσιάζει αμφίσημη συμπεριφορά ως προς τα άλλα στοιχεία κι έτσι μπορεί να βρεθεί ως ανιόν (H⁻) ή ως κατιόν (H⁺) σε ιοντικές ενώσεις, να σχηματίσει ομοιοπολικούς δεσμούς ή ακόμη και να συμπεριφερθεί ως μέταλλο σγηματίζοντας κράματα ή διαμεταλλικές ενώσεις [Züttel 2003]. Στη Γη συναντάται συνήθως ενωμένο με άλλα στοιχεία σε μοριακές ενώσεις όπως το νερό, οι υδρογονάνθρακες, τα υδρίδια και όχι ελεύθερο. Όπως και οι μπαταρίες το υδρογόνο φέρει ενέργεια και δεν είναι πηγή ενέργειας. Απαλλαγμένο από κάθε ποσοστό άνθρακα μπορεί να προσφέρει αρκετή ενέργεια για εφαρμογές καθημερινής χρήσης, χωρίς επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

3. Ιδιότητες του Υδρογόνου

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (~ 1 bar, ~ 273 K), το υδρογόνο είναι αέριο με πυκνότητα 0.0899 Kg·m⁻³, επομένως είναι δέκα φορές αραιότερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Με εξαίρεση το αέριο He, το αέριο υδρογόνο έχει το χαμηλότερο σημείο βρασμού (20 K, 1 bar) και το χαμηλότερο σημείο πήξεως (14 K, 1 bar) από όλα τα υπόλοιπα αέρια. Σε θερμοκρασία κάτω από τους 20 K και σε πίεση 1 bar, το αέριο υδρογόνο αρχίζει να υγροποιείται, περνώντας σταδιακά από την αέρια στην υγρή του φάση. Με συνεχή μείωση της θερμοκρασίας του σε K. Σ. πίεσης, το υγρό υδρογόνο τελικά στερεοποιείται στους 14 K. Το στερεό υδρογόνο ως υλικό με πυκνότητα 70.6 Kg·m⁻³ σε θερμοκρασία 11 K, είναι κι αυτό άχρωμο όπως και το υγρό υδρογόνο (70.8 Kg·m⁻³ στο σημείο βρασμού του 20 K).

Ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται, μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές φάσεις (υγρή, αέρια και στερεή). Οι φάσεις αυτές μπορούν να εμφανιστούν και ταυτόχρονα στη μάζα του, σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους, ανάλογα με τις συνθήκες της πίεσης και της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 1 [Züttel 2003, Züttel 2004], απεικονίζεται προσεγγιστικά το διάγραμμα φάσεων του υδρογόνου.

Στις περιοχές που βρίσκονται εκτός των τριών καμπυλών του παραπάνω διαγράμματος, το υδρογόνο χαρακτηρίζεται από μία και μοναδική φάση (μονοφασική περιοχή) και μόνο σε ένα και μοναδικό σημείο του διαγράμματος, στο οποίο οι τρεις καμπύλες συναντιούνται, μπορεί να συνυπάρξει και με τις τρεις διαφορετικές του φάσεις.



Το μοναδικό αυτό σημείο ονομάζεται τριπλό σημείο και χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία T = 13.8 K και πίεση P = 0.07 bar, όπως απεικονίζεται και στο παραπάνω διάγραμμα. Το κρίσιμο σημείο, σε θερμοκρασία T = 32.9 K και πίεση P=12.9 bar, αντιπροσωπεύει για το υδρογόνο τη χαμηλότερη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία μεταξύ τους η υγρή και η αέρια φάση. Για υψηλότερες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας από αυτές που επικρατούν στο κρίσιμο σημείο του υδρογόνου, δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης, οπότε μιλάμε για την περιοχή όπου αυτό υπάρχει ως υπερκρίσιμο ρευστό.

4. Αξιοποίηση της ενέργειας που φέρει το υδρογόνο

Ο πιο αποδοτικός τρόπος για τη μετατροπή της ενέργειας που φέρει το υδρογόνο σε ηλεκτρική είναι η χρήση κυψελίδων καυσίμου (fuel cell). Μέσω των κυψελίδων καυσίμου [Carrette 2001] είναι δυνατόν να μετατραπεί η χημική ενέργεια του υδρογόνου σε ηλεκτρική και να χρησιμοποιηθεί σε φορητές, κινητές ή ακόμη και σε σταθερές εφαρμογές με μια διαδικασία αντίστροφη της ηλεκτρόλυσης.

Έτσι, σε αυτοκινούμενες εφαρμογές το αέριο υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει με οξυγόνο από τον αέρα με τη βοήθεια ενός καταλύτη σε μια κυψέλη υδρογόνου ώστε να παραχθεί ηλεκτρισμός που θα τροφοδοτήσει τη μηχανή, με ταυτόχρονη παραγωγή νερού και θερμότητας ως παραπροϊόντων.

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι πιο αποδοτικές σε σχέση με κινητήρες εσωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν βενζίνη (20 %), μιας και η απόδοση του ενεργειακού περιεχομένου του υδρογόνου μπορεί να φτάσει το 70 %. Αυτό σημαίνει ότι το ίδιο ποσό ενέργειας μπορεί να αποδοθεί με μικρότερη ποσότητα καυσίμου.

5. Πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η αξιοποίηση του υδρογόνου

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που συγκεντρώνει το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας [Züttel 2011, Midilli 2005], έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας είναι τα ακόλουθα:

Σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους και αντιστοιχεί σε 120.7 kJ/gr, ποσό που είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.

 Κατά την καύση του, το υδρογόνο παράγει ελάχιστους ρύπους, οι οποίοι είναι πολύ λιγότεροι από αυτούς που παράγονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων Παρουσία καθαρού οξυγόνου, η καύση του υδρογόνου παράγει μόνο νερό και θερμότητα: $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + 572kJ, (ενθαλπία καύσης -286 kJ/mole).$

Όσο περισσότερο «καθαρή» είναι η ποσότητα του υδρογόνου που καίγεται με το οξυγόνο, τόσο λιγότεροι ρύποι εκλύονται κατά την καύση αυτή. Όταν το συμμετέχον οξυγόνο αντιδρά ως ατμοσφαιρικό παράγονται και οξείδια του αζώτου, λόγω της παρουσίας του αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε αμελητέο ωστόσο βαθμό. Οι ποσότητες τόσο των ρύπων όσο και του νερού που παράγονται κατά την καύση του υδρογόνου είναι τόσο μικρές που δεν θεωρούνται ικανές να επιφέρουν καμία κλιματολογική αλλαγή ακόμα και σε μαζικής κλίμακας κατανάλωση υδρογόνου.

• Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα απουσία αέρα είναι το λιγότερο εύφλεκτο σε συνθήκες περιβάλλοντος (T = 25 °C και P = 1 atm), με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585 °C (έναντι των ~ 260 °C αντίστοιχα της βενζίνης), ενώ ως ελαφρύτερο από τον αέρα ανεβαίνει και διασκορπίζεται στην ατμόσφαιρα καιγόμενο προς τα πάνω, σε αντίθεση με τη βενζίνη που παραμένει και καίγεται στο σημείο διαρροής αποδίδοντας δηλητηριώδεις αναθυμιάσεις (CO₂, CO).

Μπορεί να παραχθεί παντού, με ποικίλους τρόπους (ηλεκτρόλυση του H₂O, διάσπαση του H₂O με ραδιοκύματα, χημικούς ή θερμικούς τρόπους, φωτοηλεκτροχημικούς κλπ) και από διαφορετικές πρώτες ύλες, ενώ η παραγωγή του μπορεί εύκολα να συνδυαστεί με τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

6. Προβληματισμοί σε σχέση με την εφαρμογή της τεχνολογίας υδρογόνου

Παρ' όλα αυτά πολλά είναι και τα προβλήματα [Midilli 2005] που παρουσιάζει η χρήση του υδρογόνου έναντι των υπολοίπων συμβατικών καυσίμων, αρκετά από τα οποία έχουν να κάνουν με το γεγονός ότι οι τρόποι αξιοποίησής του αποτελούν ακόμη ένα πολύ πρόσφατο πεδίο διερεύνησης.

Οι προβληματισμοί που εγείρονται τόσο σε σχέση με την παραγωγή και τη διανομή του υδρογόνου, όσο κυρίως με την ασφαλή και αποδοτική αποθήκευσή του, συνοψίζονται ακολούθως:

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που σχετίζονται με τη γενικευμένη αξιοποίηση του υδρογόνου ως καύσιμο, είναι αυτό της αποτελεσματικής και ασφαλούς αποθήκευσής του. Το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο που σε αέρια κατάσταση είναι πολύ ελαφρύ με χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο, ως εκ τούτου για την αποθήκευσή του απαιτούνται μεγάλες δεξαμενές. Η συμπίεση μεγάλης ποσότητας υδρογόνου για μείωση του όγκου του είναι ακόμα

αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται και απαιτεί βαριές δεξαμενές με μεγάλη αντοχή. Αντίστοιχα η υγροποίησή του για μείωση του όγκου του, απαιτεί πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (σημείο βρασμού 20 K) καθιστώντας απαραίτητα για την αποθήκευσή του ως υγρό, ιδιαίτερα ακριβά και καλά μονωμένα δοχεία. Οι ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που απαιτούνται για την υγροποίηση ή τη συμπίεση του υδρογόνου συνεπάγονται και την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την επίτευξή τους, με αποτέλεσμα η συμπιεσμένη αέρια ή η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου να είναι αρκετά δαπανηρές μέθοδοι, ενώ αποδίδουν λιγότερη ενέργεια σε σχέση με ίσο όγκο βενζίνης.

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και υπό τη μορφή αμμωνίας (NH₃), η οποία αποτελεί ένα σύνηθες χημικό προϊόν για το οποίο υπάρχουν υποδομές, είναι πλούσια σε πυκνότητα υδρογόνου και μπορεί εύκολα να το αποδώσει χωρίς την έκλυση ρύπων. Παρ' όλα αυτά, η παραγωγή της αμμωνίας είναι ενεργοβόρα, ενώ η ίδια αποτελεί ένα τοξικότατο αέριο.

 Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί επίσης και σε νανοδομημένα στερεά υλικά είτε με απορρόφησή του στη μάζα τους, είτε με φυσική προσρόφησή του στην επιφάνειά τους. Τέτοια υλικά είναι για παράδειγμα τα μεταλλικά υδρίδια με καλή ενεργειακή πυκνότητα κατ' όγκο που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία, αλλά γαρακτηρίζονται από γαμηλή κατά βάρος περιεκτικότητα. Τα μεταλλικά υδρίδια είναι συνήθως πολύ σταθερές ενώσεις (ενέργεια δέσμευσης $> 50 \text{ kJ·mol}^{-1}$) με αποτέλεσμα να χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες για την απελευθέρωση του υδρογόνου, ενώ μπορούν να αντιδράσουν βίαια με το νερό και κατά συνέπεια υπάρχει δυσκολία στο χειρισμό τους. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν πορώδη υλικά και κυρίως υλικά με βάση τον άνθρακα που σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να φυσιορροφήσουν με ασθενείς δεσμούς Van der Waals μόρια του υδρογόνου στην επιφάνειά τους. Τα υλικά αυτά υπάρχουν σε αφθονία στη φύση, έχουν χαμηλό κόστος και βάρος, αλλά βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο μιας και η μέχρι τώρα απόδοσή τους σε αποθήκευση υδρογόνου είναι χαμηλή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και εξαρτάται άμεσα από την πορώδη δομή τους. Τέλος, υπάρχει δυνατότητα αντιστρεπτής χημικής δέσμευσης του υδρογόνου από στερεά υλικά (π.χ. σύμπλοκα υδρίδια όπως LiBH4, NaAlH4, αμίδια και ιμίδια μετάλλων κλπ) τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα υδρογόνου, πλην όμως λόγω χημικού δεσμού απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες αποδέσμευσης, ενώ επιπλέον τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά αργές κινητικές διάσπασης.

Ο συνδυασμός των παραπάνω τρόπων αποθήκευσης υδρογόνου δεν είναι απαγορευτικός, ενώ συνεχώς μελετούνται νέες μέθοδοι και νέοι στερεοί ροφητές (π.χ. σύνθετα υλικά μετάλλου – άνθρακα) για την αύξηση της πυκνότητας σε υδρογόνο αλλά και την ικανοποιητική απόδοση κατά τη αντίστροφη διαδικασία της ανάκτησής του.

 Δεδομένου ότι το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση στη μοριακή του μορφή και πρέπει να διαχωριστεί από τις ενώσεις στις οποίες βρίσκεται συνδεδεμένο χημικά, υπάρχει το ζήτημα της προέλευσης και της ποσότητας της ενέργειας που δαπανάται για την παραγωγή του. Έτσι, αν χρησιμοποιηθεί ενέργεια προερχόμενη από ανθρακούχα ορυκτά που συνεισφέρουν στη ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το συνολικό περιβαλλοντικό όφελος θα είναι πρακτικά αρνητικό (συνυπολογίζοντας και την ενέργεια συμπίεσης/διαχείρισης), ενώ η ηλεκτρόλυση ακόμη κι αν χρησιμοποιηθούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) είναι μια διεργασία αρκετά ενεργοβόρα.

 Ένα σημαντικό πρόβλημα στη χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο παραγωγής ενέργειας αποτελεί η έλλειψη οργανωμένου δικτύου ευρείας διανομής καθιστώντας τη μεταφορά και τον ανεφοδιασμό σε υδρογόνο αρκετά δαπανηρές και χρονοβόρες διαδικασίες, ενώ παράλληλα υψηλό παραμένει και το κόστος τόσο για την κατασκευή όσο και για τη συντήρηση τέτοιων κατάλληλων νέων υποδομών για την ασφαλή διακίνησή του.

Στα προβλήματα που σχετίζονται με την αξιοποίηση του υδρογόνου θα πρέπει να συμπεριληφθεί τόσο και η αυξημένη τιμή των κυψελίδων καυσίμου με τις οποίες αυτή τη στιγμή γίνεται η μεγαλύτερη εκμετάλλευση του υδρογόνου ως καύσιμο, όσο και το γεγονός ότι η τεχνολογία τους δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωτικά αξιόπιστη αφού προς το παρόν υπάρχουν αρκετά τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύσεις.

 Ένα ακόμη πρόβλημα που παρουσιάζεται σε σχέση με τη χρήση του υδρογόνου είναι και το ότι ακόμη κι αν στις περισσότερες των περιπτώσεων το υδρογόνο θεωρείται περισσότερο ασφαλές από οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο (σχηματίζει εκρηκτικά μείγματα με τον αέρα).

7. Αποθήκευση Υδρογόνου

Λαμβάνοντας υπόψη τους παραπάνω προβληματισμούς προκύπτει η ανάγκη για την εύρεση μεθόδων αποθήκευσης μέσω υλικών που θα παρουσιάζουν ταυτόχρονα μεγάλη πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου, χαμηλό κόστος, υψηλή ασφάλεια αλλά και καλή απόδοση κατά την αντίστροφη διαδικασία της ανάκτησής του.

Για την αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε υδρογόνο έχουν θεσπιστεί κάποια κριτήρια από την Ευρωπαϊκή Ένωση ΕΕ και το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Department Of Energy, USA)*. Σύμφωνα με αυτά, ο στόχος που είχε τεθεί για

^{*&}lt;u>http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/current technology.html</u> http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets onboard hydro storage.pdf

το 2010 σε σχέση με την αποθηκευτική ικανότητα ενός συστήματος σε υδρογόνο ήταν 6.0 wt % (45 g/m³), ενώ για το 2015 οι στόχοι ήταν ακόμη πιο απαιτητικοί (9.0 wt %, 81 g/m³). Πρόσφατη επικαιροποίηση για το 2017 θέτει ως ικανοποιητικό το ποσοστό 5.4 wt %.

Σημαντικό ρόλο για την αξιοποίηση του υδρογόνου σε πρακτικές εφαρμογές, εκτός από την ασφαλή αποδοτική αποθήκευση και ανάκτησή του, αποτελεί και η δυνατότητα πλήρωσης του συστήματος σε χρόνο συγκρίσιμο με τον αντίστοιχο της βενζίνης (~ 3 min), η γρήγορη εκκίνηση και η οικονομία χώρου του συστήματος καθώς και οι ενεργειακές απαιτήσεις κατά την αποθήκευση και τη διακίνησή του.

Τόσο η εφαρμοσμένη όσο και η βασική έρευνα σε όλα τον κόσμο έχει στραφεί προς την εύρεση μιας μεθόδου για την εκπλήρωση των στόχων αποθήκευσης.

7.1. Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

Το υδρογόνο ως αέριο, χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλους όγκους για περιορισμένες ποσότητες μάζας του, λόγω της πολύ χαμηλής του πυκνότητας. Είναι γνωστό, ότι 1 kg αέριου υδρογόνου, καταλαμβάνει όγκο ίσο με 11 m³ περίπου, πολύ μεγάλο για να αξιοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να μειωθεί ο όγκος του υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ουσιαστικά να αυξηθεί η πυκνότητα του. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφόρων τεχνικών αποθήκευσής του όπως σε φιάλες αερίου υπό υψηλή πίεση, ως υγρό σε κρυογονικές δεξαμενές, προσροφημένο σε διάφορα στερεά υλικά που χαρακτηρίζονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια, ως ατομικό καταλαμβάνοντας ενδοπλεγματικές θέσεις μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα διαφόρων μετάλλων ή δεσμευμένο μέσω χημικών δεσμών ιοντικής ή ομοιοπολικής φύσης σε διάφορες χημικές ενώσεις. Τα κυριότερα συστήματα που έχουν μελετηθεί και συνεχίζουν να ερευνώνται αυτήν την περίοδο για την αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου κατηγοριοποιούνται ως εξής [Züttel 2004]:

- Αποθήκευση υδρογόνου σε Υψηλής Πίεσης Φιάλες Αερίου
- Αποθήκευση υδρογόνου ως Υγρό σε Κρυογονικές Δεξαμενές
- Αποθήκευση υδρογόνου με Απορρόφηση σε Μέταλλα (Υδρίδια Μετάλλων)
- Αποθήκευση υδρογόνου με Φυσική προσρόφηση σε Νανοδομημένες Ενώσεις
- Χημική αποθήκευση υδρογόνου

http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets onboard hydro storage explanation.pdf

7.1.1. Αποθήκευση Υδρογόνου σε Φιάλες Υψηλών Πιέσεων

Το πιο κοινό σύστημα που χρησιμοποιείται σήμερα για την αποθήκευση του υδρογόνου, είναι οι φιάλες αερίου οι οποίες το αποθηκεύουν σε αρκετά υψηλές πιέσεις ~ 350 bar. Υπό αυτές τις πιέσεις, το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται στα 23 kg/m³ περίπου. Οι μέγιστες πιέσεις που έχουν επιτευχθεί ποτέ κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε αέρια φάση, κυμαίνονται στα ~700 bar όπου το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται στα 36 kg/m³ περίπου (συνήθως απαιτείται η ενίσχυση της ανθεκτικότητας των φιαλών με νανοσωλήνες άνθρακα).

Ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα αποθήκευσης του υδρογόνου σε φιάλες αερίου υψηλών πιέσεων είναι η σχετικά χαμηλή πυκνότητα που εξακολουθεί να έχει ακόμα και υπό πίεση. Ένα άλλο μειονέκτημα αποτελούν οι ίδιες οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αέρια αποθήκευσή του, οι οποίες ανεβάζουν το κόστος της διεργασίας εξαιτίας των ειδικών υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή των φιαλών. Οι φιάλες αποθήκευσης του υδρογόνου κατά κανόνα κατασκευάζονται αναγκαστικά, για λόγους ανθεκτικότητας, από μεταλλικά κράματα που είναι όμως ευαίσθητα στην ατμοσφαιρική οξείδωση (π.χ. κράματα χαλκού ή αλουμινίου), τα οποία κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να διαβρωθούν και να απελευθερώσουν βίαια το αποθηκευμένο υδρογόνο προς την ατμόσφαιρα (κίνδυνος έκρηξης). Από την άλλη, φιάλες κατασκευασμένες από μεταλλικά υλικά όπως π.χ. το τιτάνιο, δεν είναι αρκετά ανθεκτικές στις υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αποθήκευση του αέριου υδρογόνου και για αυτό συνήθως δεν χρησιμοποιούνται.

Η αποθήκευση υδρογόνου μέσα σε φιάλες υψηλών πιέσεων θα πρέπει πάντα να ακολουθείται από αυστηρούς κανόνες ελέγχου και συντήρησης (π.χ. επικάλυψη εξωτερικών τοιχωμάτων φιάλης με αντιοξειδωτικά επιχρίσματα), προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κίνδυνο και με αποτελεσματικότητα. Παρ' όλα αυτά δεν υπάρχει ακόμη καμία πρακτική λύση για τη γρήγορη και ακίνδυνη αναπλήρωση των κυλίνδρων σε τέτοιες υψηλές πιέσεις.

7.1.2. Αποθήκευση Υδρογόνου σε Κρυογονικές Δεξαμενές

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και ως υγρό μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται κρυογονικές δεξαμενές, κάτω από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά την αποθήκευση του αέριου υδρογόνου μέσα σε μία κρυογονική δεξαμενή, η πυκνότητα που αποκτά ως υγρό είναι ίση με περίπου 70.8 kg·m⁻³ (λίγο μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει τη στερεή του κατάσταση στο σημείο της τήξης του ~ 70.6 kg·m⁻³) και η οποία παραμένει σχεδόν σταθερή

καθ' όλη την περιοχή των πιέσεων και των θερμοκρασιών που χαρακτηρίζουν την υγρή του κατάσταση μέσα στην κρυογονική δεξαμενή. Η αποθήκευση του υδρογόνου μέσω υγροποίησης αποτελεί μια εξώθερμη διαδικασία με αποτέλεσμα να καταναλώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας για την επίτευξή της. Ως εκ τούτου, οι κρυογονικές δεξαμενές εφοδιάζονται με πολλαπλές καταλυτικές επιφάνειες στο εσωτερικό τους, από κατάλληλα υλικά που επιταχύνουν την υγρή αποθήκευσή του (π.χ. βολφράμιο, νικέλιο, οξείδιο του χρωμίου κ.τ.λ.), ενώ αλλεπάλληλα εξωτερικά στρώματα από θερμική μόνωση, εμποδίζουν την ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

Παρά τις παραπάνω προφυλάξεις τα ποσά της θερμότητας που πρέπει να αφαιρεθούν από το αέριο υδρογόνο, προκειμένου αυτό να μετατραπεί σε υγρό είναι πολύ μεγάλα, με αποτέλεσμα τα ποσά της ενέργειας που απαιτούνται για την υγρή αποθήκευσή του σε κρυογονικές δεξαμενές να παραμένουν αρκετά υψηλά. Για το λόγο αυτό, η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές όπου δεν τίθεται θέμα κόστους σε σχέση με την αναγκαιότητα της χρήσης του, ενώ παράλληλα απαιτούνται γρήγοροι ρυθμοί κατανάλωσής του (π.χ. ως προωθητικό αέριο σε διαστημικούς πυραύλους).

7.1.3. Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Κράματα Μετάλλων

Η ικανότητα του υδρογόνου να σχηματίζει υδρίδια με κάποια μέταλλα και κράματα μετάλλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευσή του, σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, υπό τη μορφή στερεάς κατάστασης. Το γεγονός αυτό δίνει στα μεταλλικά υδρίδια, ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου, το πλεονέκτημα της μείωσης της επικινδυνότητας έναντι των μεθόδων της συμπίεσης ή υγροποίησής του.

Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση και απορρόφηση του ατομικού υδρογόνου στο πλέγμα του μετάλλου (absorption). Πιο συγκεκριμένα, καθώς το μοριακό υδρογόνο πλησιάζει την επιφάνεια του μετάλλου χημειορροφάται πάνω σε αυτή και διασπάται στα δύο άτομα που το αποτελούν (dissociative chemisorption). Στη συνέχεια, τα άτομα αυτά εισχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου και καταλαμβάνουν ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial sites). Η διαδικασία αυτή προκειμένου να έχει πρακτική αξία πρέπει να είναι αντιστρεπτή.

Ο μηχανισμός αποθήκευσης του υδρογόνου, στα διάφορα υδρίδια που έχουν μελετηθεί, φαίνεται να οδηγεί σε δύο βασικά προβλήματα. Το πρώτο σχετίζεται με τη διαδικασία της αποδέσμευσης του υδρογόνου, κυρίως στην περίπτωση των ιονικών υδριδίων, κατά την οποία πολλές φορές προκαλείται χημική αστάθεια του υλικού ή ακόμη και μεταβολή της χημικής

του σύστασης, καθιστώντας το έτσι ανίκανο να επαναλάβει τη διαδικασία ρόφησης. Το δεύτερο σχετίζεται με την αλληλεπίδραση του υλικού με το υδρογόνο, η οποία ως επί το πλείστον είναι πολύ ισχυρή, με αποτέλεσμα να οδηγεί στην απαίτηση έντονων συνθηκών για την πραγματοποίηση της αποδέσμευσής του.

Επιπλέον αν και τα υδρίδια περιέχουν υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης υδρογόνου κατ' όγκο, το βάρος τους είναι συνήθως τόσο μεγάλο που αδυνατούν να επιτύχουν τις σταθμικές (% wt) προδιαγραφές που έχουν τεθεί ως στόχοι. Ένα ακόμη μειονέκτημα των υδριδίων είναι ότι αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο και σχηματίζουν στρώσεις από οξείδια στο εξωτερικό τους. Οι στρώσεις αυτές είναι ικανές να εμποδίσουν το υδρογόνο να εισέλθει στη -ή να εξέλθει από τη- μάζα των μετάλλων, με αποτέλεσμα να απαιτείται η εφαρμογή της διαδικασίας της ενεργοποίησης πριν την αποθήκευση ή την αποδέσμευση του H_2 .

Παρά τις αντικειμενικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια κατά τη χρήση τους ως αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου (αυξημένες ενέργειες δέσμευσης, σχετικά αργές κινητικές, απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες, ευαισθησία σε «ακαθαρσίες» ή και συνδυασμός όλων αυτών), η έρευνα για την αξιοποίησή τους παραμένει εντατική και κυρίως μετά τη διαπίστωση ότι όταν νανοδομηθούν (τεχνική σφαιράλεσης – ball milling technique) παρουσιάζουν κάποιες ιδιαίτερα ευνοϊκές ιδιότητες κατά την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου στη (από τη) μάζα τους [Sakintuna 2007, Hirscher 2010a].

7.1.4. Αποθήκευση Υδρογόνου με φυσιορρόφηση

Αρκετά ελκυστική λύση για την αποθήκευση του μοριακού υδρογόνου, θα μπορούσε να αποτελεί η φυσική προσρόφησή του [Brunauer 1938, Gregg 1982] σε επιφάνειες στερεών, η οποία παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χημική ρόφηση, δεδομένου ότι είναι μια διαδικασία εξώθερμη, γρήγορη και αντιστρεπτή. Ο μηχανισμός της περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση του μοριακού υδρογόνου με την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, χωρίς τη δημιουργία δεσμών ή τη διάσπασή του σε ατομικό ή την απορρόφησή του στο εσωτερικό της μάζας του στερεού ροφητή. Χαρακτηρίζεται από χαμηλές τιμές ενθαλπίας ρόφησης, αμελητέα ενέργεια ενεργοποίησης και ευνοείται από χαμηλές θερμοκρασίες ή/και υψηλές πιέσεις. Βασίζεται κυρίως σε ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ αερίων – στερεών και μπορεί να συμβεί στην επιφάνεια οποιουδήποτε στερεού. Η έκταση και η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από τη φύση της ροφημένης ουσίας (πολωσιμότητα, κρίσιμη θερμοκρασία) και του προσροφητικού μέσου (πορώδες, καμπυλότητα, θέσεις δέσμευσης). Υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί φυσικής προσρόφησης ενός αερίου πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού, ανάλογα με την γεωμετρία του προσροφητικού μέσου και τη θερμοκρασία του φαινομένου. Για θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, μπορεί να λάβει χώρα: α) σχηματισμός πολυστοιβάδας (multi-layering) πάνω στην ανοιχτή επιφάνεια ή στην επιφάνεια των μακροπόρων ενός υλικού, β) πλήρωση του όγκου των μικροπόρων του (micropore filling), ή γ) σχηματισμός πολυστοιβάδας και τριχοειδής συμπύκνωση (capillary condensation) στους μεσοπόρους του. Οι μηχανισμοί αυτοί προϋποθέτουν τη δυνατότητα συμπύκνωσης της προσροφημένης ουσίας. Η δυνατότητα αυτή δεν υπάρχει σε θερμοκρασίες πάνω από το κρίσιμο σημείο, όπως συμβαίνει συνήθως κατά τη ρόφηση υδρογόνου, όπου ένας διαφορετικός μηχανισμός προσρόφησης πραγματοποιείται. Ο μηχανισμός για την προσρόφηση των υπερκρίσιμων αερίων σε οποιοδήποτε είδος προσροφητικού μέσου, αντιστοιχεί σε έναν ενιαίο τύπο ισόθερμων υπερκρίσιμης προσρόφησης και περιλαμβάνει την επιφανειακή κάλυψη με σχηματισμό μονοστοιβάδας [Zhou 2005].

Πολλά είναι τα υλικά που έχουν μελετηθεί σε σχέση με την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο μέσω φυσικής προσρόφησης, με κυρίαρχα αυτά με βάση τον άνθρακα. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα μάζας και γρήγορες κινητικές ρόφησης/εκρόφησης με αποτέλεσμα να θεωρούνται ιδανικά μέσα για τη φυσιορρόφηση του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (77-80 K) [Yang 2003].

Στην κατηγορία αυτών των φυσιορροφητών ανήκουν οι διάφορες νανοδομές άνθρακα: άμορφοι άνθρακες με μεγάλη ειδική επιφάνεια ή όγκο πόρων, οργανωμένοι μικροπορώδεις και μεσοπορώδεις άνθρακες, γραφιτικές ίνες, δομές νανοκώνων, φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα μονού ή πολλαπλού τοιχώματος κλπ [Yürüm 2009, Bénard 2007, Panella 2005, Zacharia 2007, Lueking 2004]. Άλλα υλικά που έχουν μελετηθεί είναι διάφορα μεταλλοοργανικά πλέγματα (Metal-organic Frameworks, MOFs) [Hirscher 2007, Collins 2007, Kitagawa 2004], ζεόλιθοι [Langmi 2007, Weitkamp 1995], μικροπορώδη διασταυρωμένα πολυμερή (Polymers of Intrincic Microporosity-PIMs, Hyper-Crosslinked Polymers-HCP) [Demirocak 2012, Lee 2006a, Makhseed 2008] ή και υλικά τύπου Prussian Blue [Chapman 2006]. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην επίδραση του πορώδους των ροφητικών υλικών στην βελτίωση της συνολικής αποθηκευτικής τους ικανότητας, η οποία μπορεί να φτάσει και το 5 – 6 wt % σε κρυογονικές συνθήκες [Zlotea 2010a].

Μελέτες στο πεδίο αυτό, έχουν συσχετίσει το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου με την ειδική επιφάνεια [Dillon 1997, Hirscher 2003, Cheng 2001, Züttel 2002a] και τον όγκο των πόρων [Panella 2005, Gadiou 2005, Texier-Mandoki 2004, Jin 2007, Huang 2010a, Huang 2010b] με σχέση που φαίνεται [Gogotsi 2009] σε πολλές περιπτώσεις να υπακούει τον λεγόμενο κανόνα

Chahine [Chahine 1996, Hirscher 2010a]. Πρόσφατα, έμφαση δόθηκε και στο μέγεθος των μικροπόρων, με βέλτιστη διάμετρο πόρων να έχουν προταθεί τα 0.6-0.7 nm [Bhatia 2006, Xia 2007, Armandi 2008], η παρουσία των οποίων θα μπορούσε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματική αποθήκευση του υδρογόνου μέσω της αύξησης της αλληλεπίδρασης στερεού – αερίου.

Παρόλα αυτά σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, τα νανοδομημένα υλικά με βάση τον άνθρακα δεν είναι δυνατόν να επιτύχουν τους στόχους που έχουν τεθεί από τον DoE [Züttel 2002b, Zhou 2004, Tibbetts 2001, Xu 2007, Wang 2010a]. Η μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα μέσω φυσιορρόφησης σε άνθρακες με ιδανική δομή έχει εκτιμηθεί να μην ξεπερνά το 1 wt % σε πίεση 10 MPa και θερμοκρασία 293 K [Qu 2008].

Η βαθιά κατανόηση της φύσης και της ισχύος των αλληλεπιδράσεων του υδρογόνου με τα διάφορα στερεά μπορεί, ωστόσο, να οδηγήσει στο σχεδιασμό νέων υλικών με βελτιωμένη ικανότητα αποθήκευσης σε υδρογόνο ακόμη και σε κανονικές συνθήκες.

Η ιδανική λύση για την αποθήκευση υδρογόνου θα ήταν αυτό να αλληλεπιδρά με το νανοϋλικό με τρόπο ώστε η ισχύς αυτής της αλληλεπίδρασης να λαμβάνει τιμές ενδιάμεσες αυτών της χημειορρόφησης και φυσιορρόφης (ιδανικά 10 – 50 kJ·mol⁻¹), ώστε να χρειάζεται να δοθεί ελάχιστο ή καθόλου ποσό ενέργειας για την εκρόφησή του, ενώ παράλληλα θα παραμένει στην μοριακή του κατάσταση.

Τα διαφορετικά είδη αλληλεπίδρασης μεταξύ του μοριακού υδρογόνου και ενός νανοϋλικού στην περίπτωση της φυσιορρόφησης είναι τύπου Van der Waals και περιλαμβάνουν: α) ελκτικές αλληλεπιδράσεις διασποράς (London), β) ελκτικές και απωστικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Keesom-Debye) και γ) απωστικές αλληλεπιδράσεις τροχιακών (Pauli). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εμφανίζονται σε ένα υλικό σε συνδυασμό και όχι κάθε μία ξεχωριστά. Ένα μέτρο της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ ροφητή και ροφημένης ουσίας. είναι η ενθαλπία προσρόφησης (- Δ H_{ads}), η οποία σχετίζεται με το δυναμικό αλληλεπίδρασης αερίου – στερεού, φ_{ads} και υπολογίζεται από το άθροισμα όλων των δυνατών αλληλεπίδρασας από την επιφάνεια ενός στερεού, με κάθε άτομο ή ιόν της επιφάνειας του στερεού. Οι αλληλεπίδρασεις αυτές μπορεί να προέρχονται από δυνάμεις διασποράς (φ_D) και απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας (φ_R), δυνάμεις από επαγωγή (φ_{Ind}), ή ακόμη και από την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου και μόνιμου διπόλου (φ_{Fµ}) ή τετραπόλου (φ_{FQ}) [Yang 2001].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υλικά όπως οι νανοπορώδεις άνθρακες εμφανίζουν κυρίως ασθενείς αλληλεπιδράσεις Van der Waals με το υδρογόνο, ενώ η ισχύς τους είναι της τάξης

14
των μερικών kJ·mol⁻¹ (< 10 kJ·mol⁻¹), εύρος τιμών που δεν είναι ικανοποιητικό για την επίτευξη υψηλού ποσοστού αποθήκευσης σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ υδρογόνου και φορτισμένων κέντρων είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις διασποράς και εξαρτώνται από τη φύση των φορτισμένων κέντρων (τοπική ηλεκτρονιακή πυκνότητα, πολωσιμότητα). Χωρίς την ύπαρξη φορτίου και μόνιμου δίπολου, η κύρια ροπή που θα μπορούσε να έχει ένα μόριο υδρογόνου ταυτίζεται με την τετραπολική ροπή του (2.21 x 10⁻⁴⁰ C·m²) [Prausnitz 1999], η οποία αλληλεπιδρά μόνο ασθενώς με άλλα φορτία. Υπό την παρουσία φορτίων το υδρογόνο μπορεί να πολωθεί μερικώς λόγω επαγόμενης διπολικής ροπής μέσω πόλωσης του δεσμικού σ τροχιακού. Η περίπτωση συναντάται σε υλικά που περιέχουν σημειακά φορτία (νανοσωλήνες βορίου – αζώτου και πυριτίου – άνθρακα) και σε υλικά που έχουν εμπλουτιστεί με μέταλλα αλκαλίων (νανοδομές άνθρακα, ζεόλιθοι) [Simonyan 2002, Froudakis 2001, Sun 2006]. Από την άλλη, οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες που μπορούν να διαθέτουν οι επιφάνειες των ανθράκων, τους προσδίδουν όξινο ή βασικό χαρακτήρα [Yang 2003, Bansal 2005] και ως εκ τούτου μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένες αλληλεπιδράσεις προσρόφησης. Οι ομάδες αυτές αυξάνουν τις αλληλεπιδράσεις εξ επαγωγής καθώς και πεδίου τετραπόλου σημαντικά σε σχέση με μία καθαρά γραφιτική επιφάνεια άνθρακα.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμπληρωμένων τροχιακών του υδρογόνου και τροχιακών μεμονωμένων μεταλλικών ατόμων [Kubas 1988] ή ιόντων [Niu 1992] περιλαμβάνουν το σχηματισμού συμπλόκων υδρογόνου μέσω σ δεσμού. Τα σύμπλοκα αυτού του τύπου απομονώθηκαν για πρώτη φορά και αναλύθηκαν από τον Kubas [Kubas 1988] και η ανακάλυψή τους αποτέλεσε σταθμό για τη χημεία συναρμογής, καθώς η δυνατότητα του μοριακού υδρογόνου να δρα ως υποκαταστάτης που σχηματίζει σ δεσμό αντί να διασπάται προς σχηματισμό υδριδίων ήταν πρωτοποριακή. Το μοριακό υδρογόνο συγκρατείται με αυτόν τον τρόπο αντιστρεπτά και η ισχύς του δεσμού μετάλλου – υδρογόνου κινείται στην ιδανική περιοχή τιμών αποθήκευσης υδρογόνου των 20 – 50 kJ·mol⁻¹. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν συναντηθεί σε περιπτώσεις εμπλουτισμού διαφόρων πορωδών υλικών με μέταλλα μετάπτωσης και σε υλικά που περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, όταν το μέταλλο εμφανίζει κενές θέσεις αλληλεπίδρασης με τα d τροχιακά του [Phillips 2008, Hamaed 2008, Hoang 2009, Contescu 2011]. Παρόλα αυτά, τα περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης έχουν την τάση να συσσωματώνονται παρά να μένουν ως απομονωμένα άτομα, γεγονός που μειώνει την αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο και αλλάζει εντελώς το μηχανισμό – από δεσμούς τύπου Kubas με μεμονωμένα άτομα μετάλλου, σε διασπαστική χημειορρόφηση πάνω σε νανοσωματίδια μετάλλου ή και για κάποια μέταλλα μετάπτωσης σχηματισμό υδριδίου [Li 2006a]. Ιδιαίτερα για άτομα μετάλλων μετάπτωσης που βρίσκονται υποστηριγμένα σε νανοδομές άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες) είναι ενεργειακά προτιμότερο και κινητικά πιθανό αυτά να σχηματίζουν συσσωματώματα, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την πιθανότητα εμφάνισης αλληλεπιδράσεων τύπου Kubas [Sun 2005, Krasnov 2007].

Δεδομένου ότι δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμη υλικά που να ανταποκρίνονται ταυτόχρονα στο σύνολο των πρακτικών απαιτήσεων, επιτακτική είναι η ανάγκη για τον σχεδιασμό πορωδών νανοδομημένων υλικών τα οποία θα διαθέτουν τα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που θα ευνοούν την ασφαλή, αντιστρεπτή, εύκολη, γρήγορη, οικονομική και αποδοτική αποθήκευση υδρογόνου σε ήπιες συνθήκες, λαμβάνοντας υπόψη τόσο την επίδραση του πορώδους όσο και της ενίσχυσης της ικανότητας δέσμευσης του υδρογόνου.

8. Ρόφηση

Οι επιφάνειες των στερεών είναι λίγο ή πολύ πηγές ελκτικών δυνάμεων, διότι τα άτομα ή τα ιόντα τους είναι μονόπλευρα κεκορεσμένα. Απομένουν έτσι ελεύθερες μονάδες συγγενείας στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες των στερεών που μπορούν να συγκρατήσουν ξένα άτομα ή μόρια άλλων ουσιών, που βρίσκονται σε επαφή με αυτά. Το φαινόμενο στις επιφάνειες των στερεών να συγκρατούνται άτομα, μόρια και ιόντα άλλων ουσιών, ονομάζεται προσρόφηση [McKay 1995, Steele 1974, Gregg 1967, Young 1962].

Η ικανότητα των πορωδών υλικών να κατακρατούν διάφορα αέρια στην επιφάνεια τους, ήταν ήδη γνωστό από τον 18° αιώνα [Fontana 1777], Saussure 1814]. Ο όρος προσρόφηση (adsorption) χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Kayser 1881] το 1881 για να περιγράψει την συμπύκνωση αερίων σε ελεύθερες επιφάνειες, σε αντίθεση με την απορρόφηση (absorption) όπου λαμβάνει χώρα διείσδυση των μορίων του αερίου στο πλέγμα του στερεού. Σήμερα, ο όρος προσρόφηση έχει διεθνώς ορισθεί [Everett 1972] ως αύξηση (θετική προσρόφηση ή απλώς προσρόφηση) ή ελάττωση (αρνητική προσρόφηση ή εκρόφηση) της συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων συστατικών σε διεπιφανειακή στοιβάδα.

Η προσρόφηση μπορεί να είναι φυσικής ή χημικής φύσης. Η φυσική προσρόφηση προκαλείται από διαμοριακές (Van der Waals) δυνάμεις και δεν συνεπάγεται σημαντική μεταβολή των ηλεκτρονιακών τροχιακών των ειδών που αλληλεπιδρούν [Yang 2003]. Η χημική προσρόφηση περιλαμβάνει σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου και είναι μια εγγενώς ισχυρότερη αλληλεπίδραση. Ο όρος "ρόφηση" εισήχθη το 1909 [McBain 1909] και περιλαμβάνει το φαινόμενο της προσρόφησης στην επιφάνεια ενός στερεού, την απορρόφηση με διείσδυση στο πλέγμα του και την τριχοειδή συμπύκνωση στο εσωτερικό των πόρων του.

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διέπουν ένα προσροφητικό υλικό ώστε να το καθιστούν ικανό για μια διεργασία προσρόφησης είναι: α) η ειδική επιφάνεια του υλικού κι ο συνολικός όγκος των πόρων, τα οποία σχετίζονται με τη χωρητικότητα της προσρόφησης, β) το μέσο μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους αυτών, γ) η μορφή των σωματιδίων και η δομή του υλικού και δ) η χημεία της επιφάνειας. Άλλα κύρια χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζει ένα προσροφητικό υλικό, όσο αφορά τη χρήση του σε διάφορες εφαρμογές είναι: α) μεγάλη χωρητικότητα (και εκλεκτικότητα), β) αποτελεσματική γρήγορη διάχυση εντός των σωματιδίων, γ) χημική και φυσική σταθερότητα, αντοχή σε μηχανική καταπόνηση και φθορά, δ) δυνατότητα αναγέννησης, ε) χαμηλό βάρος, στ) ποικιλία και ευκολία στον τρόπο παραγωγής του, ζ) απαίτηση ελάχιστης προεπεξεργασίας ή πρόληψης για αποφυγή πρόωρης αντικατάστασης και η) χαμηλό κόστος ανά μονάδα μάζας ή όγκου.

8.1. Ισόθερμος προσρόφησης

Όταν ένα πορώδες στερεό εκτεθεί εντός κλειστού χώρου σε συγκεκριμένη πίεση αερίου ή ατμού, προσροφά το αέριο και έτσι προκύπτει μεταβολή στο βάρος του υλικού και στην πίεση του αερίου. Μετά από κάποιο χρόνο η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του στερεού δεν αυξάνει. Το ροφημένο ποσό του αερίου υπολογίζεται από την πτώση της πίεσης ή/και την αύξηση βάρους του υλικού [Keller 1992].

Το φαινόμενο της προσρόφησης αερίων και ειδικότερα αυτό της φυσικής ρόφησης αποδίδεται στην ανάπτυξη δυνάμεων μεταξύ στερεού και μορίων αερίου. Η ποσότητα αερίου που κατακρατείται από το στερεό είναι ανάλογη με την μάζα του στερεού και εξαρτάται από την θερμοκρασία Τ, την πίεση του αερίου P και τέλος από την φύση του αερίου και του στερεού.

Για συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού και σταθερή θερμοκρασία Τ, χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, θα ισχύει η σχέση: $n = f(P/P_0)_{T,gas,solid}$, όπου P_0 η τάση κορεσμού του προς ρόφηση αερίου. Η εξίσωση αυτή αποτελεί έκφραση της "ισοθέρμου προσρόφησης", που είναι ουσιαστικά η σχέση μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της πίεσης ή σχετικής πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία.

8.2. Δυνάμεις προσρόφησης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το φαινόμενο της προσρόφησης αερίου από στερεό οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του αερίου και των ατόμων ή ιόντων που αποτελούν το στερεό. Οι δυνάμεις αυτές, αν και μπορεί να ποικίλλουν,

περιλαμβάνουν πάντα ελκτικές δυνάμεις διασποράς (dispersion forces) σε συνδυασμό με απωστικές δυνάμεις μικρής εμβέλειας (short range repulsive forces). Σε περιπτώσεις ρόφησης μορίων με μόνιμη διπολική ή τετραπολική ροπή (ή πολώσιμων μορίων) από ιοντικά στερεά, παρουσιάζονται επίσης ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic forces), των οποίων η συνεισφορά μπορεί να είναι ιδιαίτερα έντονη, οδηγώντας σε ασυνήθιστα μεγάλες θερμότητες ρόφησης (25-30 kJ/mol). Έτσι, ενώ σε τέτοια φαινόμενα αποδίδεται επίσης ο όρος φυσική ρόφηση, η θερμότητα που εκλύεται είναι τέτοιας τάξης μεγέθους, ώστε η ρόφηση στην πραγματικότητα να θεωρείται ως χημική.

Οι ελκτικές δυνάμεις διασποράς προκαλούνται από την ταχεία διακύμανση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που συμβαίνει μέσα σε κάθε άτομο. Η ταλάντωση αυτή επιφέρει τη δημιουργία ηλεκτρικής ροπής σε κάποιο γειτονικό άτομο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ελκτικών δυνάμεων μεταξύ τους. Η δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων που βρίσκονται σε απόσταση r, βάσει της κβαντομηχανικής θεωρίας δίνεται από μία σχέση που κατόπιν παραδοχών και απλοποιήσεων παίρνει τελικώς την ακόλουθη μορφή: $\varepsilon_p(r)=-A r^{-6}$. Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση ατόμων που δεν είναι πολύ απομακρυσμένα (απόσταση όχι μεγαλύτερη από 30 Å ή ορθότερα 5 με 6 φορές την διάμετρο του ατόμου). Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει την ελκτική φύση των δυνάμεων, ενώ η σταθερά A, καλείται συντελεστής διασποράς (dispersion coefficient) και συνδέεται με αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου. Εξαιτίας των προσεγγίσεων και παραδοχών που έχουν ήδη λάβει χώρα κατά την διατύπωση της παραπάνω έκφρασης, όροι με δυνάμεις μικρότερες του -6 που αντιστοιχούν σε αλληλεπιδράσεις δίπολου-τετράπολου και τετράπολου- τετράπολου, θεωρούνται αμελητέοι και έτσι έχουν απαλειφθεί από την εξίσωση.

Η έκφραση για τις απωστικές δυνάμεις (short-range repulsive forces), η οποία προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών νεφών των δύο ατόμων και βασίζεται επίσης στην κβαντομηχανική θεωρία, περιγράφεται ως $\varepsilon_{\kappa}(r) = B \exp(-ar)$ ή ως $\varepsilon_{\kappa}(r) = Br^{-m}$ κατόπιν μαθηματικής απλούστευσης, όπου *B* και α σταθερές και *m* εμπειρική σταθερά που παίρνει συνήθως την τιμή 12. Έτσι η συνολική έκφραση για την δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων περιλαμβάνει το άθροισμα των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων και γράφεται ως ακολούθως: $\varepsilon(r) = -Ar^{-6} + Br^{-12}$. Η σχέση αυτή περιγράφει το δυναμικό Lennard-Jones και η γενική μορφή της καμπύλης $\varepsilon(r)$ ως προς *r*, δίνεται στο Σχήμα 2.



Η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας $\phi(z)$, ενός μορίου συναρτήσει της απόστασής του z από την επιφάνεια στερεού παρουσιάζει σε γενικές γραμμές την ίδια μορφή και οι όροι που περιγράφουν τις ελκτικές δυνάμεις διασποράς (dispersion) και τις απωστικές δυνάμεις (repulsive) συμβολίζονται αντίστοιχα με ϕ_D και ϕ_R .

Όταν το στερεό είναι πολικό δηλαδή αν αποτελείται από ιόντα, ή όταν περιέχει πολικές ομάδες ή π-ηλεκτρόνια, δημιουργεί γύρω του ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επάγει διπολική ροπή σε οποιοδήποτε μόριο βρεθεί στην περιοχή του. Η προκύπτουσα ενέργεια αλληλεπίδρασης από επαγωγή (induction) συμβολίζεται με ϕ_{ind} . Επιπρόσθετα, αν το μόριο έχει μόνιμη διπολική ροπή, η αλληλεπίδρασή της με το πεδίο συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο $\phi_{F\mu}$, ενώ αν το μόριο του αερίου έχει τετραπολική ροπή η αλληλεπίδρασή της με τη βαθμίδα του πεδίου F, συνεισφέρει έναν ακόμη ενεργειακό όρο που συμβολίζεται ϕ_{FQ} . Οι εξισώσεις για τον υπολογισμό αυτών των παραμέτρων είναι άμεσα διαθέσιμες στη βιβλιογραφία [Yang 2001].

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης $\phi(z)$, ενός μορίου σε απόσταση z, από την επιφάνεια θα δίνεται από τη γενική έκφραση: $\phi(z) = \phi_D + \phi_R + \phi_{F\mu} + \phi_{FQ} + \phi_{\mu}$.

Όπως προαναφέρθηκε, οι δύο πρώτοι όροι της παραπάνω εξίσωσης είναι παρόντες για όλες τις περιπτώσεις φυσικής ρόφησης, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων εξαρτάται από τη φύση του αερίου που ροφάται και του μέσου ρόφησης.

8.3. Κατηγοριοποίηση πορωδών στερεών

Οι προσροφητικές ιδιότητες των πορωδών υλικών καθορίζονται από την δομή τους, δηλαδή το σχήμα, τη μορφή, τον αριθμό και το μέγεθος των κενών χώρων (πόρων) του στερεού υποστρώματος. Οι πόροι είναι δυνατόν να προέρχονται από τα κενά, τα οποία δημιουργούνται, είτε μεταξύ των σωματιδίων που αποτελούν το στερεό είτε μεταξύ συσσωματωμάτων των σωματιδίων αυτών, ενώ ορισμένοι πόροι μπορεί να οφείλονται σε ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού, ή ακόμη και να έχουν σχηματιστεί κατά την απομάκρυνση ατόμων από το πλέγμα, με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων [Kaneko 1994]. Δεδομένου ότι ο καθορισμός της γεωμετρίας των πόρων δεν είναι εύκολος, η ταξινόμησή τους έγινε με βάση το μέσο εύρος τους, w και υιοθετήθηκε από την ΙUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Η ταξινόμηση βασίζεται στον διαφορετικό μηχανισμό προσρόφησης που λαμβάνει χώρα για κάθε περιοχή εύρους. Σύμφωνα με αυτήν οι πόροι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες :

α) τους μακροπόρους, w > 50 nm (πολυστοιβαδική κάλυψη)

β) τους μεσοπόρους, 2 < w < 50 nm (πολυστρωματική προσρόφηση, τριχοειδής συμπύκνωση, βρόχος υστέρησης)

γ) τους μικροπόρους, w < 2 nm (ισχυρές αλληλεπιδράσεις, πλήρωση μικροπόρων)

Οι μικροπόροι διαιρούνται σε δύο υποκατηγορίες: τους ultra-μικροπόρους [Brunauer 1970] (w < 0.7 nm) και τους υπέρ-μικροπόρους [Dubinin 1978, Gregg 1979] (0.7 nm < w < 2 nm).

8.4. Τύποι ισόθερμων

Αν και δεκάδες χιλιάδες ισόθερμων προσρόφησης, μετρημένες σε τεράστια ποικιλία υλικών έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία, η πλειοψηφία των ισοθέρμων που αφορούν την φυσική προσρόφηση εντάσσονται σε πέντε κατηγορίες, σύμφωνα με την κατάταξη που πρότειναν οι Brunauer, Deming, Deming και Teller [Brunauer 1940] (BDDT). Το 1985 η IUPAC πρόσθεσε ένα ακόμα τύπο ισόθερμου, αυτόν της βηματικής προσρόφησης. Οι τύποι των ισοθέρμων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.

Η ισόθερμος Ι, δηλώνει την παρουσία μικροπορωδών υλικών. Τα μόρια του αερίου, μέσα σε πόρους πολύ μικρών διαστάσεων, υπόκεινται στην επίδραση ενός ενισχυμένου δυναμικού λόγω της αλληλοεπικάλυψης των δυναμικών από τα τοιχώματα του πόρου. Αποτέλεσμα των ισχυρών αλληλεπιδράσεων είναι η αύξηση της ποσότητας του αερίου, η οποία προσροφάται σε χαμηλές σχετικές πιέσεις. Σε υψηλότερες πιέσεις, η κλίση της ισόθερμου σχεδόν μηδενίζεται (παρουσιάζει «plateau»), δηλώνοντας ότι η πορεία της προσροφήσεως σχεδόν σταματά, δηλαδή ότι οι μικροπόροι έχουν πληρωθεί. Η ισόθερμος ΙΙ παρουσιάζεται σε μη πορώδη (ή μακροπορώδη) συστήματα. Το προσροφημένο αέριο σχηματίζει αρχικά μονοστοιβάδα, που καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού, και στην συνέχεια πολυστοιβάδες. Το σημείο Β αντιστοιχεί στην πλήρη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας.

Η ισόθερμος ΙΙΙ παρουσιάζεται σε μη πορώδη (ή μακροπορώδη) συστήματα, όταν υπάρχουν εξαιρετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού και αερίου. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει ευκρινές σημείο B (μονομοριακή κάλυψη), λόγω του ότι οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του αερίου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις μεταξύ μορίων στερεού και αερίου.



Η ισόθερμος IV, λαμβάνεται κατά τη μελέτη της ρόφησης σε μεσοπορώδη υλικά και έχει ως κύριο χαρακτηριστικό τον βρόχο υστέρησης. Το σχήμα της δείχνει πολυστρωματική προσρόφηση η οποία όμως ακολουθείται από υγροποίηση του προσροφημένου αερίου στους μεσοπόρους τους προσροφητικού μέσου, μέσω του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Σε χαμηλές πιέσεις έχει ίδια μορφή με την ισόθερμο II, αλλά σε υψηλότερες η καμπύλη παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση. Σε υψηλές σχετικές πιέσεις η κλίση μειώνεται σταθεροποιούμενη πλησίον της μονάδας.

Η ισόθερμος V (που σε μικρές πιέσεις έχει ίδια μορφή με την ισόθερμο III) αφορά πορώδη στερεά, στα οποία αναπτύσσονται εξαιρετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού και αερίου αλλά παρόλα αυτά λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης.

Τέλος η ισόθερμος VI είναι χαρακτηριστική μη πορωδών στερεών με εξαιρετικά ομοιόμορφη επιφάνεια. Το κάθε βήμα της καμπύλης μπορεί να συμβολίζει είτε το σχηματισμό μιας επιπρόσθετης μονομοριακής στοιβάδας, είτε την κάλυψη θέσεων στην επιφάνεια του στερεού με διαφορετική ενεργότητα (διαφορετικά ενεργά κέντρα).

Διάφορα μοντέλα χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης καθώς και και διάφορες μαθηματικές εκφράσεις των ισοθέρμων προσρόφησης. Έτσι για χαμηλή κάλυψη ομοιόμορφης επιφάνειας από τη ροφούμενη ουσία, η ισόθερμος προσρόφησης εκφράζεται από την εξίσωση Henry: n = KP, όπου n είναι η προσροφούμενη ποσότητα, P η πίεση του αερίου, K μια σταθερά. Για μέση κάλυψη η εμπειρική εξίσωση Freundlich μπορεί να εφαρμοστεί: $n = kP^m$, με k και m σταθερές. Για την περίπτωση μονοστρωματικής ρόφησης σε ομοιόμορφη επιφάνεια κατά την οποία η αλληλεπίδραση επιφάνεια μπορούν να αγνοηθούν, το μοντέλο Langmuir έχει προταθεί: $n = \frac{n_m BP}{1+BP}$, όπου B

είναι ο συντελεστής προσρόφησης και εξαρτάται από την ενέργεια της προσρόφησης και τη θερμοκρασία και n_m η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας. Περαιτέρω επέκταση της θεωρίας από τους Brunauer, Emmett και Teller οδήγησε στην ανάπτυξη της μεθόδου BET για πολυμοριακή κάλυψη, ενώ οι Hill και de Boer ανέπτυξαν μία θεωρία που λάμβανε υπόψη και την αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων μορίων (ισόθερμη Hill-de Boer) κλπ.

8.5. Προσρόφηση σε μη πορώδη (ή μακροπορώδη) υλικά-Ισόθερμος Π

Η φυσική ρόφηση αερίου από μη πορώδη (ή μακροπορώδη) υλικά στις περισσότερες των περιπτώσεων δίνει ισόθερμη τύπου ΙΙ. Από μία τέτοια ισόθερμη και για συγκεκριμένο σύστημα αερίου-στερεού μπορεί να καθοριστεί η «χωρητικότητα μονοστοιβάδος» (monolayer capacity) με χρήση της οποίας είναι δυνατός ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του στερεού (m²/g στερεού). Ως «χωρητικότητα μονοστοιβάδος» ορίζεται η ποσότητα προσροφημένης ουσίας που καλύπτει πλήρως όλη την επιφάνεια της μονάδας μάζας (1g) του στερεού, σχηματίζοντας μια στοιβάδα πάχους ενός μορίου (μονομοριακή). Η «ειδική επιφάνεια» που ορίζεται ως το εμβαδόν της επιφάνειας σε m² που κατέχει ποσότητα 1g του στερεού, αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος των στερεών και συνδέεται με την χωρητικότητα μονοστοιβάδος με τον τύπο: $A = n_m \alpha_m N_{AV} \times 10^{-20}$, όπου A: «ειδική επιφάνεια» (m²/g στερεού), n_m: χωρητικότητα μονοστοιβάδος (mol ροφημένης ουσίας/g στερεού), α_m: μέση επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα μόριο ροφημένης ουσίας στην συμπληρωμένη μονοστοιβάδα (Å²/μόριο), N_{av}: αριθμός Avogadro (μόρια/mol).

8.6. Προσρόφηση αερίων σε μικροπορώδη στερεά

Σε μικροπορώδη υλικά, των οποίων οι πόροι έχουν εύρος μερικών μοριακών διαμέτρων, τα δυναμικά πεδία που αναπτύσσονται στα τοιχώματα συμπλέκονται και η ενέργεια αλληλεπίδρασης του στερεού με τα μόρια του αερίου είναι εξαιρετικά αυξημένη [McEnaney 1988]. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αυξημένη προσρόφηση, σε τέτοιο βαθμό, που γίνεται ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις.

Η ισόθερμη τύπου Ι (ψευδο-Langmuir) χαρακτηρίζεται από μία περιοχή όπου η αύξηση της σχετικής πίεσης δεν οδηγεί σε αύξηση της ροφημένης ποσότητας (plateau). Το τμήμα του «plateau» είναι παράλληλο ή σχεδόν παράλληλο στον άξονα των σχετικών πιέσεων, ενώ είναι δυνατόν να παρουσιάσει «ουρά» καθώς οι σχετικές πιέσεις πλησιάζουν την μονάδα. Το φαινόμενο της υστέρησης αν και δεν είναι τυπικό, δεν είναι σπάνιο στα μικροπορώδη υλικά και είναι δυνατόν να παρουσιαστεί με πολλές μορφές [Cadenhead 1958].

Σύμφωνα με την κλασσική άποψη, η οριακή τιμή (plateau) που παρουσιάζεται στην ισόθερμη τύπου Ι οφειλόταν στο γεγονός ότι οι πόροι είναι τόσο στενοί που κορέννυνται μόλις αποτεθεί μία μονομοριακή στοιβάδα αερίου στα τοιχώματα τους και συνεπώς το plateau αντιστοιχούσε σε πλήρη κάλυψη του υλικού από μονοστοιβάδα. Έτσι, το σχήμα της ισοθέρμου ερμηνεύτηκε με βάση το μοντέλο του Langmuir [Langmuir 1918], παρά το ότι αυτό είχε προταθεί για το χαρακτηρισμό μη πορωδών υλικών (ουσιαστικά για μονοστρωματική χημειορρόφηση, όπου η ροφημένη φάση βρίσκεται σε ελεύθερη επαφή με την αέρια φάση).

Η εξίσωση Langmuir βασίζεται σε συγκεκριμένες παραδοχές και είναι η απλούστερη και η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη για την περιγραφή της προσρόφησης από μικροπορώδη υλικά. Οι παραδοχές αυτές μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: α) τα μόρια κατά την προσρόφηση καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις, β) σε κάθε θέση προσροφήσεως μπορεί να τοποθετηθεί ένα μόνο μόριο, γ) η ενέργεια προσροφήσεως είναι η ίδια για όλες τις θέσεις και δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφημένων μορίων σε γειτονικές θέσεις. Η εξίσωση της ισόθερμου λαμβάνεται θεωρώντας δυναμική ισορροπία μεταξύ των ρυθμών συμπύκνωσης και εξάτμισης.

Με βάση τα παραπάνω και κατόπιν μιας σειράς πράξεων, η εξίσωση Langmuir μπορεί να

γραφεί τελικώς υπό τη μορφή: $\frac{P/P_o}{n} = \frac{1}{c n_m} + \frac{P/P_o}{n_m}$. Η γραφική παράσταση του $\frac{P/P_0}{n}$ ως προς P/P_0 , πρέπει να είναι ευθεία με κλίση $1/n_m$. Σύμφωνα με τον Langmuir το n_m είναι ουσιαστικά η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας και επομένως μέσω της εξίσωσης προκύπτει εύκολα η ειδική επιφάνεια του στερεού όμοια με την περίπτωση που αναφέρθηκε για τα μη πορώδη υλικά. Εναλλακτικά, εάν η χωρητικότητα της μονοστοιβάδας συνθήκες) u_m , τότε η ειδική επιφάνεια

(m²/g)μπορεί να δοθεί κι από τη σχέση: $A = \frac{u_m}{22414} \alpha_m N_{AV} \times 10^{-20}$.

Οι Dubinin και Radushkevitch [Dubinin 1965] βασιζόμενοι στην θεωρία προσρόφησης Polanyi [Polanyi 1914] και θεωρώντας ότι ο μηχανισμός προσρόφησης αερίων από μικροπορώδη υλικά είναι κορεσμός των πόρων και όχι ανάπτυξη προσροφημένου υμενίου στα τοιχώματα τους, διατύπωσαν μία εξίσωση για τον υπολογισμό του όγκου των μικροπόρων από την ισόθερμη προσρόφησης, κάνοντας την παραδοχή ότι η κατανομή

μεγέθους των πόρων είναι τύπου Gauss:
$$\frac{V}{V_o} = \exp\left[-B\left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2\left(\frac{P_o}{P}\right)\right], \quad \mu \in B = (2.303R^2)k,$$

όπου V ο όγκος του προσροφημένου αερίου στη πίεση ισορροπίας P, P_o η τάση ατμών της ροφημένης ουσίας στη θερμοκρασία T του πειράματος, V_o ο συνολικός όγκος των μικροπόρων, β χαρακτηριστική σταθερά της ροφούμενης ουσίας, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και k μία χαρακτηριστική παράμετρος. Η σχέση αυτή που αποτελεί την εξίσωση Dubinin-Radushkevich (DR) μπορεί να γραφεί υπό τη λογαριθμική μορφή: $\log V = \log V_o - D \log^2 (P_o/P)$, με $D = B \cdot (T/\beta)^2$. Από την γραφική παράσταση του $\log V$ ως προς $\log^2 (P_0/P)$, γράφημα DR, υπολογίζεται η τεταγμένη επί την αρχή, από την οποία προκύπτει εύκολα ο ολικός όγκος των μικροπόρων V_o.

8.7. Μέθοδος ΒΕΤ

Η μέθοδος BET [Brunauer 1938] βασίζεται στο μοντέλο Langmuir [Langmuir 1916], στο οποίο η επιφάνεια ενός στερεού εκλαμβάνεται σαν ένα σύνολο θέσεων ρόφησης. Εφαρμόζοντας το μοντέλο αυτό, οι Brunauer, Emmett και Teller, κατέληξαν σε μία εξίσωση που εφαρμόζεται ευρέως σε όλες τις περιπτώσεις πολυστρωματικής ρόφησης. Οι παραδοχές που έκαναν είναι οι ακόλουθες: α) για όλα τα ροφημένα στρώματα εκτός από το πρώτο, η

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

Η εξίσωση BET, έχει την ακόλουθη μορφή: $\frac{P}{n(P_o - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P_o}$. Η παράμετρος c, δίνεται προσεγγιστικά από την σχέση: $c = e^{(q_1 - q_L)/RT}$, όπου $(q_1 - q_L)$, η καθαρή θερμότητα ρόφησης σε kcal/mol (συγκεκριμένα, q_I είναι η μοριακή θερμότητα προσρόφησης για την πρώτη στοιβάδα και q_L είναι η μοριακή θερμότητα συμπύκνωσης). Η σταθερά c αποτελεί μέτρο της προσροφητικότητας, για συγκεκριμένο σύστημα προσροφητή - προσροφημένης ουσίας και για να έχει φυσική σημασία (να γίνεται ρόφηση) πρέπει να έχει θετική τιμή.

Το γράφημα $P/(n(P_o-P))$ ως προς P/P_o , είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση $s=(c-1)/n_mc$ και αποτέμνουσα $i=1/n_mc$. Η ταυτόχρονη επίλυση των δύο εξισώσεων, δίνει τις τιμές της σταθεράς c και της χωρητικότητας μονοστοιβάδας n_m (το ποσό της ροφημένης ουσίας που σχηματίζει στατιστικό μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου) και κατ' επέκταση της ειδικής επιφάνειας A_{BET} .

Η εξίσωση ΒΕΤ εφαρμόζεται σε ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος ΒΕΤ. Επειδή πολλά τμήματα του εν λόγω διαγράμματος μπορεί να μοιάζουν γραμμικά, απουσία οποιωνδήποτε άλλων κριτηρίων, η επιλογή τους μπορεί να είναι καθαρά υποκειμενική. Έτσι, ακόμη και η λήψη εντελώς αξιόπιστων ισοθέρμων προσρόφησης, μπορεί να οδηγήσει σε διάφορες τιμές ΒΕΤ «μονοστρωματικού περιεχομένου». Ο απλούστερος τρόπος για να αποφευχθεί η υποκειμενικότητα θα μπορούσε να είναι ο αυστηρός καθορισμός ενός εύρους πιέσεων στον οποίο θα εκτελείται ο υπολογισμός. Αρχικά προτάθηκε, η γραμμική περιοχή της εξίσωσης ΒΕΤ να περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.05 έως 0.35 [Sing 1985]. Το εύρος αυτό ήταν, σε γενικές γραμμές, πράγματι κατάλληλο, απουσία μικροπόρων ή οποιουδήποτε άλλου τύπου ισχυρών ενεργειακά προσροφητικών που περιέχουν μικροπόρους ένα τέτοιο ευρύ φάσμα πιέσεων υπερβαίνει κατά πολύ το πραγματικό εύρος της γραμμικότητα περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.01-0.1 ή και από 0.005-0.15, ενώ υπάρχουν και παραδείγματα όπου δεν υπάρχει γραμμικό τμήμα σε καμία περιοχή πείσεων.

Τις περισσότερες φορές οι ισόθερμες προσρόφησης των πραγματικών υλικών είναι σύνθετες

και μπορούν να αποτελούνται από μείξη περισσότερων τύπων ισοθέρμων π.χ. τύπου Ι και τύπου ΙΙ (μικροπόροι και εξωτερική επιφάνεια) ή τύπου Ι και τύπου ΙV (μικροπόροι και μεσοπόροι) κλπ. Τόσο η εξίσωση Langmuir όσο και η εξίσωση BET [Brunauer 1945] είναι μαθηματικά μοντέλα που βασίστηκαν σε πολλές παραδοχές και επινοήθηκαν για να καλύψουν συγκεκριμένους μηχανισμούς ρόφησης. Δεδομένου ότι τόσο το δεύτερο όσο και τα επόμενα προσροφημένα στρώματα αρχίζουν να δημιουργούνται πριν την πλήρη κάλυψη του πρώτου, η θεωρία Langmuir δεν είναι κατάλληλη στο να καλύψει συνδυασμό περιπτώσεων. Από την άλλη η θεωρία BET, αν και δεν θα έπρεπε να εφαρμόζεται άκριτα, ειδικά στην περίπτωση ροφητών που περιέχουν μικροπόρους (μηχανισμός πλήρωσης μικροπόρων), θα μπορούσε με κατάλληλη εφαρμογή της, να αποτελεί έναν εύκολο και σχετικά ασφαλή τρόπο για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων από σύνθετες ισόθερμες προσρόφησης.

Για την εφαρμογή της εξίσωσης BET σε προσροφητές με μικροπορώδες, η επιλογή του κατάλληλου εύρους σχετικής πίεσης πρέπει να ακολουθεί τα εξής κριτήρια συνέπειας (ISO 9277:2010, 2^η έκδοση) [Rouquerol 2007]:

- το επιλεγμένο εύρος πίεσης πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε n(1-P/P_o) να αυξάνεται πάντα με το P/P_o (να έχει αρχίσει ο σχηματισμός πολυστοιβάδας, αλλά να μην έχει ολοκληρωθεί το φαινόμενο της ρόφησης),
- σε αυτό το εύρος πίεσης, η ευθεία γραμμή που ικανοποιεί το διάγραμμα της BET πρέπει να έχει θετική τεταγμένη για να αποδώσει μια ουσιαστική θετική τιμή της παραμέτρου c της BET (c < 0 θα σήμαινε ότι δεν γίνεται ρόφηση),
- η σχετική τιμή της πίεσης που αντιστοιχεί στον υπολογισμένο μονοστρωματικό όγκο πρέπει να κυμαίνεται εντός του εύρους πίεσης που επιλέχθηκε σύμφωνα με τα κριτήρια (1) και (2).

Συνήθως, η γραμμική περιοχή της εξίσωσης BET για μικροπορώδη προσροφητικά μέσα, περιορίζεται σε εύρος σχετικών τιμών πίεσης κάτω από 0.1.

8.8. Προσρόφηση αερίων από μεσοπορώδη υλικά-Ισόθερμος ΙV.

Η μελέτη των μεσοπορωδών υλικών συνδέεται άμεσα με την ανάλυση της ισοθέρμου ρόφησης, τύπου ΙV. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, σε χαμηλές πιέσεις (περιοχή A, B, Γ), παρατηρείται ταύτιση των ισόθερμων τύπου ΙΙ και IV, ενώ από κάποιο σημείο πίεσης και επάνω, η ισόθερμη IV, αρχίζει να αποκλίνει αυξητικά, τάση που αποδίδεται στο φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης, (περιοχή Γ, Δ, Ε) και τελικά σε πιέσεις κοντά στον κορεσμό, (περιοχή Z, H, Θ), το ποσό που ροφάται είτε δεν μεταβάλλεται σημαντικά (HΘ), είτε παρουσιάζει μια τελική αύξηση (ΗΘ'). Μιας και το τμήμα ΖΗΘ παριστάνει την πλήρωση όλων των πόρων με υγρό, το ποσό στο τμήμα αυτό εκφρασμένο σε όγκο υγρού θα πρέπει να είναι ίδιο για δεδομένο πορώδες σύστημα, ανεξάρτητα της ροφημένης ουσίας [Gurvitsch 1915]. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ισόθερμων τύπου IV είναι ο βρόχος υστέρησης, του οποίου το σχήμα εξαρτάται κάθε φορά από το σύστημα ροφητικής και ροφούμενης ουσίας. Σε κάθε σχετική πίεση ο κλάδος της εκρόφησης (ΔΙΖ) αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ποσό ρόφησης από τον κλάδο της προσρόφησης (ΔΕΖ). Ο βρόχος υστέρησης είναι αναπαραγωγίσιμος, αρκεί η εκρόφηση να ξεκινά από την περιοχή Ζ, Η, Θ.



Στο Σχήμα 4 φαίνεται μια απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ρόφησης σε έναν μεσοπόρο, κατά αντιστοιχία με τα σημεία που αναγράφονται στο σχήμα της ισοθέρμου ΙV. Η πρώτη εικόνα αντιστοιχεί στο σημείο Β (έναρξη σχηματισμού πολυστοιβάδας), ενώ η δεύτερη στο σημείο Γ (έναρξη τριχοειδούς συμπύκνωσης, αρχικά στους μικρότερους μεσοπόρους). Με αύξηση της πίεσης λαμβάνει χώρα η προοδευτική πλήρωση όλων των πόρων με υγρό μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης, μέχρι το τελικό σημείο κορεσμού (Ε και Ζ αντίστοιχα). Οι εικόνες που αντιστοιχούν στα σημεία Ι και Δ αφορούν την προοδευτική εκρόφηση με μείωση της σχετικής πίεσης.

Η πρώτη προσπάθεια ανάλυσης ισοθέρμων προσρόφησης τύπου ΙV που παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης, έγινε από τον Zsigmondy [Zsigmondy 1911], ο οποίος στηρίχθηκε σε μία βασική

θερμοδυναμική αρχή που διατυπώθηκε από τον W. Tomson (Lord Kelvin). Σύμφωνα με αυτή, κατά την ισορροπία πάνω από κοίλο μηνίσκο υγρού, η τάση ατμών είναι μικρότερη από την τάση ατμών του υγρού στην ίδια θερμοκρασία και συνεπώς μπορεί να συμβεί συμπύκνωση στους πόρους κάποιου στερεού, σε σχετική πίεση μικρότερη της μονάδας. Η συμπύκνωση ατμού στους πόρους ενός μεσοπορώδους υλικού περιγράφεται συνήθως από την εξίσωση

Kelvin: $\ln \frac{P}{P_o} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m}$, όπου P/P_o, η σχετική πίεση του ατμού σε ισορροπία με μηνίσκο υγρού ο οποίος έχει μέση ακτίνα καμπυλότητας $1/r_1 + 1/r_2 = 2/r_m$, με r_1 , r_2 τις κύριες

ακτίνες καμπυλότητας και γ , V_L , η επιφανειακή τάση και ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού σε (dyn/cm) και (cm³/mol) αντίστοιχα.

Η ακτίνα καμπυλότητας r_m σχετίζεται με την φαινόμενη ακτίνα r_c , που αφορά στο «κέντρο» των πόρων, μέσω μίας σχέσης που λαμβάνει υπόψη τη γωνία επαφής θ μεταξύ του συμπυκνώματος και του ροφημένου στρώματος στα τοιχώματα των πόρων: $r_c = r_m cos \theta$. Η γωνία επαφής θ , θεωρείται συνήθως μηδενική (πλήρης διαβροχή).

Σχετικά με το βρόχο υστέρησης που εμφανίζεται πάντα στην περιοχή τριχοειδούς συμπύκνωσης, έχουν δοθεί αρκετές εξηγήσεις: α) διαφορετικό σχήμα του μηνίσκου κατά τη ρόφηση και την εκρόφηση [Cohan 1938], β) μετασταθής κατάσταση του ροφημένου στρώματος [Foster 1952], γ) επίδραση των γειτονικών πόρων και του τρόπου σύνδεσης μεταξύ τους και με την εξωτερική επιφάνεια (network effect) [Everett 1979]. Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί και θεωρίες που ερμηνεύουν το φαινόμενο του βρόχου υστέρησης σε διάφορα είδη πρότυπων πόρων [Defay 1966, McBain 1935], ενώ έχουν προταθεί και θεωρητικά υποδείγματα που αναπτύσσονται με βάση τις μοριακές δυνάμεις προσρόφησης.

Ανάλογα με την μορφή της καμπύλης που μπορεί να παρουσιάζει ένας βρόχος υστέρησης, είναι δυνατή η ταξινόμησή του σε μία από τις τέσσερις κατηγορίες κατά IUPAC [Brunauer 1970, Gregg 1982] τύπων βρόχου H1, H2, H3 ή H4 [Brunauer 1970]. Η μορφή των βρόχων είναι ενδεικτική για το σχήμα των πόρων ενός υλικού, αλλά εξαρτάται από την ομοιομορφία του μεγέθους και του σχήματός τους. Έτσι η πραγματική περιγραφή των περισσότερων πορωδών στερεών περιπλέκεται από την ύπαρξη κατανομής του μεγέθους των πόρων, των διαφορετικών τύπων πόρων στο ίδιο υλικό, αλλά και των συνδέσεων μεταξύ τους που μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος, σχήμα και θέση [Rouquerol 1994].

Η δυνατότητα υπολογισμού της κατανομής εύρους των πόρων ενός στερεού (pore size distribution, PSD), από την περιοχή της τριχοειδούς συμπύκνωσης της ισόθερμου IV, είχε αρχικά περιγραφεί από τον Anderson, το 1914 [Anderson 1914]. Αρκετά χρόνια μετά, ο

Foster [Foster 1932], αγνοώντας την προσροφημένη ουσία στα τοιχώματα των πόρων, αντιστοίχησε τον προσροφημένο όγκο με την ακτίνα του Kelvin και θεωρώντας ως κυλινδρικό το σχήμα των πόρων, μπόρεσε να υπολογίσει μια κατανομή μεγέθους πόρων $[dV_p/dr = f(r)]$. Ουσιαστικά υπολόγισε την κατανομή της φαινόμενης ακτίνας (core size εύρεση της κατανομής του distribution). Αργότερα, η μεγέθους των πόρων πραγματοποιήθηκε με διάφορες μεθόδους [Pierce 1953, Wheeler 1955, Roberts 1967 κ.α.], μέσω ποικίλλων σταδίων που ως στόχο είχαν τον υπολογισμό της μειώσεως του όγκου λόγω μείωσης του προσροφημένου ποσού κατά την εκρόφηση από μια σχετική πίεση (Pi/ Po) σε μια άλλη (P_{i+1}/P_0) , τον υπολογισμό της μεταβολής φαινόμενου όγκου για την μεταβολή αυτή, τη μετατροπή του φαινόμενου όγκου σε όγκο πόρων και τον υπολογισμό της μέσης ακτίνας των πόρων. Πλήθος θεωριών και προσεγγίσεων έχουν αναπτυχθεί μέχρι τις μέρες μας και έχουν βρει ευρεία ανταπόκριση στην μελέτη του μηχανισμού πλήρωσης των πόρων και εν τέλει της πορώδους δομής κυρίως για μεσοπορώδη υλικά. Τέτοιες κλασικές μακροσκοπικές θεωρίες [Rouquerol 1999], όπως για παράδειγμα η μέθοδος Barrett, Joyner & Halenda (BJH) και η παρόμοια αυτής μέθοδος Dollimore-Heal (DH) καθώς και η πρωτότυπη ή η βελτιωμένη μέθοδος Kruk-Jaroniec-Sayari για οργανωμένα μεσοπορώδη [Kruk 1997, Jaroniec 2006a], που βασίζονται στην εξίσωση Kelvin, αλλά και άλλες που εξετάζουν κυρίως το φαινόμενο πλήρωσης των μικροπόρων όπως η προσέγγιση Dubinin – Astakhov (DA) που βασίζεται στο μοντέλο DR, καθώς και ημι-εμπειρικές (semiempirical) προσεγγίσεις όπως αυτές των Horvath & Kawazoe (HK) ή των Saito & Foley (SF) αδυνατούν να δώσουν μία ρεαλιστική περιγραφή των φαινομένων ρόφησης-εκρόφησης, με αποτέλεσμα να οδηγούνται συχνά σε υπο-εκτίμηση του πραγματικού μεγέθους των πόρων [Ravikovitch 1998].

Αλλοι τρόποι υπολογισμού της κατανομής μεγέθους των πόρων είναι με τη χρήση μοντέλων προσομοίωσης που είτε στηρίζονται σε συναρτήσεις δυναμικού (όπως του δυναμικού Lennard – Jones) για να περιγράψουν τις διαμοριακές δυναμικές αλληλεπιδράσεις ρευστού – ρευστού και ρευστού – στερεού (Grand Canonical Monte Carlo – GCMC) [Walton 1989], είτε βασίζονται στη θεωρία μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics – MD), είτε στηρίζονται στην αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης στερεού-ρευστού και ρευστού-ρευστού μέσω γενικευμένων συναρτησοειδών της πυκνότητάς τους και ορίζουν τους πόρους ως ομοιογενή επιφάνεια (non-local density functional theory – NLDFT) [Ravikovitch 1998, Neimark 1998, Neimark 2001], ή εισάγουν παραμέτρους τραχύτητας, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική και γεωμετρική ανομοιογένεια των τοιχωμάτων των πόρων (quenced solid density functional theory – QSDFT) [Gor 2012, Neimark 2009].

9. Νανοπορώδεις άνθρακες

Οι πορώδεις άνθρακες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία των υλικών που αναπτύσσονται εντατικά στη σύγχρονη επιστήμη και την τεχνολογία τα τελευταία χρόνια. Διαθέτουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως υψηλή χημική αδράνεια και ικανοποιητική μηχανική σταθερότητα, επιπλέον μεγάλο όγκο πόρων και υψηλή ειδική επιφάνεια. Οι πόροι στους άνθρακες μπορούν να έχουν διαφορετικά σχήματα (π.χ. σχισμοειδή, κυλινδρικά ή σφαιρικά) και ποικίλες μορφές, για παράδειγμα, ακανόνιστες ή ομοιόμορφες, τριδιάστατες που συνδέονται ή διαχωρίζονται, οργανωμένες ή μη. Αυτή η ευρεία δομική ετερογένεια των ανθράκων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις πιθανές εφαρμογές τους. Οι πορώδεις άνθρακες χρησιμοποιούνται σε διάφορα πεδία, όπως στην προσρόφηση (διαχωρισμός αερίων, καθαρισμός νερού και αέρα, χρωματογραφία), στην κατάλυση (υποστηριζόμενοι καταλύτες υψηλής ειδικής επιφάνειας), στην ηλεκτροχημεία (ηλεκτρόδια και μέσα αποθήκευσης), στην επιστήμη των υλικών (νανοσύνθετα και λεπτά υμένια) και σε πολλά άλλα.

Μία από τις σύγχρονες κυρίαρχες τάσεις αφορά την χρήση νανοπορωδών υλικών για εφαρμογή τους στην αποθήκευση υδρογόνου, ως στερεών ροφητών που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν χημικά ή να ροφούν φυσικά το υδρογόνο. Το ενδιαφέρον έχει στραφεί κυρίως προς τους νανοδομημένους άνθρακες, οι οποίοι εκτός από τα σημαντικότατα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους που ευνοούν τη φυσική ρόφηση, παρουσιάζουν επίσης χαμηλό βάρος, αποθεματικότητα σε φυσικές πρόδρομες ενώσεις, χαμηλό κόστος, ευκολία και ποικιλία στην παραγωγή τους. Το γεγονός ότι επιδέχονται πολλές μετα-συνθετικές τροποποιήσεις σε συνδυασμό με την πληθώρα συνθετικών πορειών που μπορούν να ακολουθηθούν και να ρυθμιστούν κατάλληλα για να παραχθούν, μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη ποικιλία υλικών με ελεγχόμενη δομή, μορφολογία, αλλά και χημεία της επιφάνειας.

9.1. Γενικά χαρακτηριστικά του άνθρακα – Μορφές-δομές

Ο άνθρακας, με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση 1s²,2s²,2p², αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, εξαιτίας της ικανότητας του να σχηματίζει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς τόσο με τον εαυτό του όσο και με άλλα στοιχεία, καθώς και του γεγονότος ότι παρουσιάζει περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (πολυμορφισμός και αλλοτροπία).

Υπάρχουν αρκετές μορφές του άνθρακα (Σχήμα 5), από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας.



Στην άμορφη εκδοχή του αποτελείται από μια συλλογή από άτομα άνθρακα που συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς σε μια μη-κρυσταλλική, υαλώδη κατάσταση, η οποία είναι ουσιαστικά νανοδομές γραφίτη χωρίς κανονική διάταξη. Στους άμορφους άνθρακες ανήκουν υλικά όπως το κάρβουνο, η αιθάλη αλλά και ο ενεργός άνθρακας.

Ο άνθρακας σε μεγάλες πιέσεις παρουσιάζει την πυκνή δομή του αδάμαντα, ενώ σε χαμηλότερες πιέσεις την αραιότερη δομή του γραφίτη. Ο γραφίτης και το διαμάντι είναι οι δύο πιο γνωστές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα και έχουν βρει χρήση σε διάφορες εφαρμογές όπως στα λιπαντικά, στα λειαντικά, στα ηλεκτρόδια, σε κοσμήματα και σε άλλες βιομηχανικές εφαρμογές.

Οι δύο αυτές αλλοτροπικές μορφές του στερεού άνθρακα έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή αλλά και διαφορετικά είδη δεσμών, επομένως εκδηλώνουν και διαφορετικές ιδιότητες.

Στο διαμάντι (Σχήμα 6 β) κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται τετραεδρικά (sp³ υβριδισμός) με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας ένα τριδιάστατο πλέγμα. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και λόγω των ισχυρών αυστηρά προσανατολισμένων ομοιοπολικών δεσμών είναι σκληρό και μονωτής.



Ο γραφίτης (Σχήμα 6 α), από την άλλη, κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και είναι δομημένος από παράλληλα στρώματα που συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Κάθε στρώμα αποτελείται από άτομα άνθρακα διευθετημένα σε κανονικά εξάγωνα στο επίπεδο. Κάθε γραφιτική επιφάνεια στο επίπεδο απέχει από τη γειτονική της 3.354 Å. Κάθε άτομο άνθρακα στη διδιάστατη γραφιτική επιφάνεια συνδέεται με τρία άλλα άτομα άνθρακα και η απόσταση του δεσμού C-C είναι 1.421 Å, μεγαλύτερη από την απόσταση σε έναν βενζολικό δακτύλιο (C-C=1.39 Å). Οι ομοιοπολικοί δεσμοί των ατόμων άνθρακα έχουν sp² υβριδισμό και ταυτόχρονη παρουσία απεντοπισμένων π ηλεκτρόνιων (εναλλαγή απλών – διπλών δεσμών). Η κινητικότητα των ηλεκτρονίων και η ευκολία των στρωμάτων του γραφίτη να ολισθαίνουν μεταξύ τους, κάνουν το γραφίτη σώμα μαλακό και καλό αγωγό του ηλεκτρισμού. Παρότι ο γραφίτις θεωρείται γενικώς αδρανές υλικό, έχει διαπιστωθεί ότι οι δεσμοί στις άκρες των γραφιτικών φυλλιδίων (dangling bonds), έχουν υψηλότερη ενέργεια με αποτέλεσμα να μπορούν να δεσμεύουν ενεργά είδη.

Εκτός από τις τρεις αυτές γνωστές μορφές του άνθρακα, έχουν ανακαλυφθεί και νέες μορφές που παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Κυρίαρχες είναι αυτές των φουλερενίων και των νανοσωλήνων άνθρακα, μετά την ανακάλυψη των οποίων, μια νέα δομή, τα Carbon Nanohorns (CNHs) συμπεριλήφθηκε στην οικογένεια των νέων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα (Σχήμα 6 γ).

Τα φουλερένια (Σχήμα 6 δ) ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert Carl, Harold Kroto και Richard Smalley, κατά την εκπομπή δέσμης laser σε καθαρό γραφίτη [Ströbel 2006, Kroto 1985]. Χαρακτηριστικό τους είναι η κλειστή δομή κλωβού, ενώ οι άνθρακες που τα απαρτίζουν είναι sp² υβριδισμένοι. Το πιο διαδεδομένο μέλος της οικογένειας των φουλερενίων, είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (Buckminster Fullerene, C_{60}) σε σφαιρική μορφή με εικοσαεδρική συμμετρία και διάμετρο περίπου 0.7 nm. Στο μόριο του C_{60} υπάρχουν 20 εξαμελείς και 12 πενταμελείς δακτύλιοι. Τα φουλερένια σχηματίζονται κατά την εξάτμιση άνθρακα (π.χ. από παλμικό λέιζερ) και ανάμειξή του με ένα αδρανές αέριο, οπότε και συμπυκνώνεται αργά. Εάν η διαδικασία λάβει χώρα παρουσία καταλυτών μετάλλων σχηματίζονται νανοσωλήνες, αλλιώς σχηματίζονται σφαιρικά φουλερένια.

Το γραφένιο (Σχήμα 6 ζ) δεν αποτελεί αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Είναι η κύρια δομική μονάδα όλων των γνωστών γραφιτικών δομών: φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήμα 6 ε), γραφίτης.



Είναι ένα ενιαίο φύλλο, στο επίπεδο, με sp² δεσμούς ατόμων άνθρακα, όμοια με ένα από τα στρώματα της δομής του γραφίτη, αλλά απομονωμένο (Σχήμα 7). Η δομή του γραφενίου έχει μελετηθεί για περισσότερο από εξήντα χρόνια και αποτέλεσε ένα άριστο θεωρητικό μοντέλο για την μελέτη και περιγραφή των ιδιοτήτων διάφορων νανοδομών άνθρακα [Castro Neto 2009]. Η αρχή της έρευνας του γραφενίου τοποθετείται στο 1946, με τη θεωρητική μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των γραφιτικών φύλλων [Wallace 1947]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρωθεί στο γραφένιο τον τελευταίο καιρό [Novoselov 2004] και κυρίως μετά την απονομή του βραβείου Nobel φυσικής του 2010 στους Α. Geim και Κ. Novoselov, για την ανάπτυξη γραφενίου και τα καινοτόμα πειράματα που διεξήγαγαν με βάση αυτό.

9.2. Ιδιότητες νανοπορωδών ανθράκων

Η σημαντικότερη ιδιότητα των νανοδομημένων ανθράκων είναι η εκτεταμένη πορώδης δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια. Η ανάπτυξη του πορώδους εξαρτάται από την πρώτη ύλη και από τις συνθήκες ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης [Radovic 2003].

Όσον αφορά τις χημικές τους ιδιότητες, οι πορώδεις άνθρακες, οι οποίοι παραλαμβάνονται από την πυρόλυση προδρόμων ανθρακούχων ενώσεων, φέρουν στις επιφάνειες των γραφενίων και άλλα άτομα όπως υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, φώσφορο και θείο. Αυτά τα άτομα μπορεί να βρίσκονται ενσωματωμένα στους αρωματικούς δακτυλίους των γραφενίων ως ετεροάτομα ή να δημιουργούν νέες χημικές ομάδες. Θεωρείται ότι αυτές οι ομάδες βρίσκονται συνήθως στις άκρες των γραφενίων, και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά την προσρόφηση, καθώς μπορεί να αλληλεπιδρούν με τα προσροφούμενα είδη.

9.3. Ενεργοί άνθρακες

Ο ενεργός (ή αλλιώς ενεργοποιημένος) άνθρακας (activated carbon, AC) είναι μια συνθετική τροποποίηση άνθρακα που περιέχει πολύ μικρούς κρυσταλλίτες γραφίτη και άμορφο άνθρακα. Ανήκει στα είδη των συμβατικών άμορφων ανθράκων και παρουσιάζει πολύ μικρούς ακανόνιστους σχισμοειδείς πόρους, οι διάμετροι των οποίων είναι συνήθως μικρότεροι από 1 nm. Η παρουσία μεγάλου όγκου μικροπόρων σε αυτόν τον άνθρακα, σχετίζεται με την υψηλή ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει και που συνήθως είναι μεγαλύτερη από 500 m²/g ενώ μπορεί να φθάσει ακόμη και την ακραία τιμή των 3000 m²/g. Ο AC [Kirck 1960] παρασκευάζεται από πλούσιες σε άνθρακα οργανικές πρόδρομες ενώσεις με θερμική μέθοδο (ξηρά απόσταξη) για να σχηματίσει ανθρακοποιημένες οργανικές πρόδρομες ουσίες, οι οποίες μπορούν να ενεργοποιηθούν ώστε να αυξηθεί ο όγκος των πόρων τους, είτε θερμικά (φυσικά), είτε χημικά. Η χημική ενεργοποίηση [Bansal 1988, Jankowska 1991] λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και συντομότερο χρόνο από

θερμική μέθοδος: επεξεργασία στους ~ 700-1000 °C παρουσία οξειδωτικών αερίων, όπως
 με ατμό, CO₂, μείγματα ατμού / CO₂, ή αέρα (φυσική ενεργοποίηση)

τη φυσική ενεργοποίηση και για αυτό είναι προτιμητέα:

χημική μέθοδος: επεξεργασία στους ~ 500-800 °C παρουσία αφυδατικών ουσιών όπως
 ZnCl₂, H₃PO₄, ή KOH, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινται σε έκπλυση.

Ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από γραφιτικές περιοχές που όμως χαρακτηρίζονται από μικρής εμβέλειας παράλληλη διάταξη των στρωμάτων γραφενίου και που διαχωρίζονται τοπικά η μία από την άλλη, δημιουργώντας πληθώρα μικροπόρων.

Η μικροκρυσταλλική δομή των ενεργών ανθράκων διαμορφώνεται κατά το βήμα της απανθράκωσης. Αν και παρόμοια με του γραφιτικού πλέγματος, η ενδοστρωματική απόσταση είναι μεγαλύτερη (3.4 – 3.5 Å) και τα στρώματα διαταραγμένα λόγω ετεροατόμων (π.χ. οξυγόνων) και ατελειών από την ενεργοποίηση [Bansal 2005]. Αυτά τα ετεροάτομα και οι ατέλειες μπορεί να αξιοποιηθούν με μετα-συνθετική επεξεργασία για περαιτέρω ρύθμιση των ιδιοτήτων της επιφάνειας.

9.4. Μοριακοί ηθμοί άνθρακα

Οι μοριακοί ηθμοί άνθρακα (Carbon Molecular Sieves, CMS) διαφέρουν από τους υπόλοιπους τύπους άνθρακα ως προς την κατανομή και το μέγεθος των πόρων. Το εύρος κατανομής των πόρων πρέπει να είναι πολύ περιορισμένο και το μέγεθός τους να εντοπίζεται στην περιοχή των ~4 Å, ώστε να έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν μείγματα αέριων μορίων με παραπλήσια διάμετρο. Στόχος κατά την παρασκευή των ανθρακούχων μοριακών ηθμών είναι, επομένως, η ακριβής ρύθμιση του μεγέθους των πόρων του υλικού.

Μετά το στάδιο της παρασκευής άνθρακα από την πρώτη ύλη, το εύρος των πόρων παρουσιάζει κατανομή που δεν είναι επιτρεπτή για τη χρήση του ως μοριακού ηθμού. Για το λόγο αυτό, σε επόμενο στάδιο χρησιμοποιείται η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατόμων άνθρακα στην αέρια φάση (Chemical Vapor Deposition, CVD). Τα άτομα άνθρακα επικάθονται στις εισόδους των ήδη υπαρχόντων πόρων προκαλώντας τη στένωσή τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες οργανικές ενώσεις, οι οποίες διαβιβάζονται σε υψηλή θερμοκρασία, 700 °C - 1200 °C περίπου, στην αέρια φάση και σε μείγμα με ένα αδρανές αέριο πάνω από τον άνθρακα του οποίου οι πόροι θα τροποποιηθούν. Στις θερμοκρασίες αυτές τα οργανικά μόρια διασπώνται και άτομα άνθρακα επικάθονται στις επιφάνειες του στόχου. Το μέγεθος των σχηματιζόμενων πόρων είναι ~4 Å.

Ένα πρόβλημα από τη διεργασία στένωσης των πόρων με την τεχνική CVD είναι ο μη απόλυτος έλεγχος της εναπόθεσης, με αποτέλεσμα άτομα άνθρακα να επικάθονται σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας του αρχικού άνθρακα και των πόρων. Έτσι, σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται αποκλεισμός των πόρων και μείωση της προσροφητικής ικανότητας των προϊόντων. Προς αποφυγή του φαινομένου αυτού έχει προταθεί να γίνεται η τροποποίηση του άνθρακα πριν το στάδιο CVD με ενσωμάτωση καταλυτικών μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα οποία συμβάλλουν στη μετέπειτα ελεγχόμενη εναπόθεση ατμών ατόμων άνθρακα [Prasetyo 1999].

35

9.5. Νανοΐνες άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα (Carbon nanofibers, CNF) αποτελούνται επίσης από γραφένια. Η διαφορά τους από άλλους άμορφους άνθρακες είναι ο πιο εκτεταμένος παράλληλος προσανατολισμός των γραφενίων και το μεγαλύτερο μέγεθός τους, ώστε να ομοιάζουν με γραφιτικά φυλλίδια. Έτσι παρουσιάζουν λιγότερο άμορφη δομή, η οποία οδηγεί σε αποκλεισμό πορώδους και ελεύθερου όγκου, αλλά συμβάλλει στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Οι δομές των CNF σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες από μείγματα αεριούχων ανθράκων με υδρογόνο ή μόνο από υδρογονάνθρακες, πάνω σε καταλύτες που περιλαμβάνουν κυρίως κράματα νικελίου και σιδήρου. Ανάλογα με τη φύση και το σχήμα του καταλύτη, την αναλογία του αντιδρώντος μείγματος υδρογονάνθρακα / υδρογόνου, και τις συνθήκες της αντίδρασης, διάφοροι τύποι CNF μπορούν να σχηματισθούν και να διαφέρουν σε μορφολογία, κρυσταλλικότητα, και σχήμα. [Ströbel 2006].

9.6. Αφρός Άνθρακα (carbon foam)

Το οξείδιο του γραφίτη (Σχήμα 8) είναι ένα πλούσιο σε οξυγόνο ανθρακογενές υλικό που τυπικά προέρχεται από την ισχυρή οξείδωση κρυσταλλικού γραφίτη και περιέχει οξυγόνο σε ποσοστό συγκέντρωσης 30-40 wt %. Το υλικό αυτό παρουσιάζει εκτεταμένη πλακοειδή δομή με τυχαία κατανεμημένες αρωματικές και αλειφατικές περιοχές, καθώς επίσης και ένα υψηλό ποσοστό υδροξυλικών / καρβοξυλικών λειτουργικών ομάδων ενσωματωμένων στις στρώσεις του. Επομένως, το οξείδιο του γραφίτη είναι «προικισμένο» με ενδιαφέρουσες ιδιότητες διόγκωσης, παρεμβολής και ανταλλαγής ιόντων, που επιτρέπουν το σχεδιασμό και την μηχανική επεξεργασία πολύτιμων ανακατασκευασμένων παραγώγων και λεπτών υμενίων.

Ανθρακογενή υλικά τύπου οξειδίου του γραφίτη μπορούν επίσης να παρασκευασθούν μέσω θερμικής αποσύνθεσης οργανικών προδρόμων ενώσεων. Σε αυτήν την περίπτωση η σύνθεση είναι σαφώς πιο εύκολη και συνήθως επιτυγχάνεται με απλή θέρμανση στο περιβάλλον. Μολονότι τα ανθρακογενή αυτά υλικά στερούνται των κολλοειδών ιδιοτήτων του παραδοσιακού οξειδίου του γραφίτη, εξακολουθούν να έχουν στρωματική δομή (δηλαδή δεμάτια γραφενίων με $d_{002} = ~ 0.4$ nm), να περιέχουν ομάδες οξυγόνου, κυρίως στις άκρες των στρωμάτων (~ 5-10 wt %) και να αποτελούνται από αρωματικές (sp²-υβριδισμός) και αλειφατικές (sp³-υβριδισμός) περιοχές, όμοια με το συμβατικό οξείδιο του γραφίτη. Ως εκ τούτου, τα "αφρώδη" αυτά παράγωγα τύπου οξειδίου του γραφίτη, χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα, μεγάλη συγκέντρωση δραστικών ομάδων και χαμηλό κόστος δίνοντας δυνατότητα για μια σειρά από σημαντικές εφαρμογές [Bourlinos 2007].



9.7. Αερογέλες Άνθρακα (Carbon aerogels)

Οι αερογέλες άνθρακα (Carbon Aerogels, CAs) [Pekala 1989] αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία μεσοπορωδών ανθράκων λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους και την ποικιλία εφαρμογών τους. [Saquing 2004]. Οι άνθρακες αυτοί παρασκευάζονται με πυρόλυση οργανικών aerogels τα οποία παράγονται με ξήρανση, με υπερκρίσιμο CO₂, των πηκτωμάτων που λαμβάνονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (sol-gel) ρεσορκινόλης και φορμαλδεΰδης σε υδατικά διαλύματα. Πολλές είναι οι προσπάθειες που έχουν γίνει για την απλοποίηση της διαδικασίας σύνθεσής αυτών των υλικών [Wu 2004] καθώς και για την αξιοποίηση φθηνών πρώτων υλών για την παραγωγή τους [Wu 2005].

Οι αερογέλες άνθρακα αποτελούνται μικροσκοπικά από συγκολλημένα ανθρακικά νανοσωματίδια της τάξης των 3 -30 nm που συνιστούν το μακροσκοπικό μονολιθικό υλικό, μεγέθους μερικών εκατοστών, με τη μορφή υπό του οποίου παράγονται συνήθως. Τα υλικά αυτά μπορούν επίσης να παραχθούν με τη μορφή λεπτών υμενίων, κόνεων αλλά και μικροσφαιριδίων [Mayer 1999].

Αποτελούνται από ένα τριδιάστατο καλώς ορισμένο και ρυθμιζόμενο δίκτυο, ενώ παρουσιάζουν τόσο άμορφες όσο και κρυσταλλικές περιοχές. Έχουν αυξημένο πορώδες (μεγαλύτερο από 50 %), υψηλή ειδική επιφάνεια (400 -1500 m²/g), σχετικά στενή κατανομή πόρων και μεγάλο όγκο πόρων που οφείλεται κυρίως στους σχετικά ευρείς μεσοπόρους (~ 20 nm), ενώ η διαδικασία της ανθρακοποίησης μπορεί να δημιουργήσει και μικροπορώδες.

Σε αντίθεση με άλλες οργανικές ή ανόργανες αερογέλες, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να αλλάξει με άσκηση πίεσης. Το γεγονός ότι τόσο η μικροδομή τους, όσο και οι φυσικές τους ιδιότητες μπορούν να ρυθμιστούν πλήρως σε κλίμακα νανομέτρου, με μεταβολή των παραμέτρων στα διάφορα στάδια της σύνθεσής τους (π.χ. του sol-gel πολυμερισμού, της γήρανσης, της ξήρανσης, της πυρόλυσης) [Bock 1997], τα καθιστά εξαιρετικά ελκυστικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών.

9.8. Μεσοπορώδεις άνθρακες με ευρεία κατανομή πόρων

Οι μεσοπορώδεις άνθρακες που παρουσιάζουν ανομοιόμορφο πορώδες (αλλά συνήθως και υψηλό ποσοστό μικροπορώδους) είναι οι πιο συνηθισμένοι και παράγονται με σχετικά εύκολο τρόπο. Μία τέτοια μέθοδος που οδηγεί σε ανάπτυξη μεσοπορώδους βασίζεται σε ενεργοποίηση, επιφανειακώς οξειδωμένων με όζον στους 150 °C, ανθρακονημάτων. Η ενεργοποίηση, που λαμβάνει χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα και πραγματοποιείται με χρήση CO_2 στους ~ 1000 °C, παρέχει μεσοπορώδεις άνθρακες με υψηλή ειδική επιφάνεια (~1300 m²/g) και μέσο μέγεθος πόρων 5.5 nm [Lu 1997].

Ανάπτυξη μεσοπορώδους μπορεί να παρατηρηθεί επίσης με χρήση συνδυασμού χημικής και φυσικής ενεργοποίησης, ή με χρήση καταλυτικής ενεργοποίησης, ή με ανθρακοποίηση πολυμερικών μειγμάτων.

9.9. Νανοσωλήνες άνθρακα

Μια άλλη προσέγγιση ανθράκων με ευρεία κατανομή πόρων θα μπορούσαν να θεωρηθούν και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Τα υλικά αυτά ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima [Iijima 1991, Iijima 1993] και αποτελούν μια ακόμη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Αποτελούνται από μία γραφιτική επιφάνεια (γραφένιο) sp² τυλιγμένη σε κυλινδρικό σχήμα ενώ τα δυο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι λεπτοί κύλινδροι γραφενίου, με μήκος που μπορεί να φθάσει αρκετά μικρόμετρα και διάμετρο που κυμαίνεται από 1-30 nm. Οι άνθρακες αυτοί αποτελούν ελκυστικά υλικά για πληθώρα εφαρμογών στα πεδία της νανοτεχνολογίας και της νανοβιοτεχνολογίας. Μορφολογικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήμα 9) χωρίζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος ή μονοφλοιϊκούς (Single Wall Nanotubes, SWNTs) και σε νανοσωλήνες πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος ή πολυφλοιϊκούς (Multi Wall Nanotubes, MWNTs).



Τα υλικά αυτά μπορούν να συντεθούν μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών, ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου άνθρακα, ή ατμοποίησης άνθρακα με laser [Ströbel 2006].

Αν και οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη διάμετρο που συνήθως δεν ξεπερνάει τα 3 - 4 nm, παρόλα αυτά η διάμετρος αυτή ελέγχεται δύσκολα και το υπό μορφής σκόνης τελικό υλικό αποτελείται από ξεχωριστούς ή πεπλεγμένους νανοσωλήνες με ευρεία κατανομή διαμέτρων και μέγεθος που κυμαίνεται από μικροπορώδες μέχρι μεσοπορώδες [Koyotani 2000]. Οι δομές αυτές συχνά παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές ειδικές επιφάνειες που οφείλονται στο κλείσιμο των άκρων του σωλήνα και αδυναμία πρόσβασης στο εσωτερικό του. Οι καθαρές και καλής ποιότητας δομές αυτών υλικών βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά πεδία όπως η βιοτεχνολογία, η ρόφηση και οι ηλεκτρονικές εφαρμογές.

9.10. Nanohorns άνθρακα

Τα CNHs είναι μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που έρχεται να συμπληρώσει την εκτενή οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλο που είχαν παρατηρηθεί νωρίτερα [Harris 1994, Iijima 1996], παρασκευάστηκαν το 2004 από την ομάδα του S. Iijima σε μεγάλες ποσότητες με την τεχνική της εξάχνωσης γραφίτη με laser CO₂ [Azami 2008], σε θερμοκρασία δωματίου υπό ατμόσφαιρα αργού (Ar). Δομικά, τα CNHs, εμφανίζονται ως σφαιρικά συσσωματώματα νανοσωλήνων, που ομοιάζουν με την μορφή του λουλουδιού της ντάλιας, με το ένα άκρο τους να έχει την δομή κώνου. Το μήκος των κωνικών νανοσωλήνων είναι 30-50 nm, η διάμετρός τους είναι 2-5 nm, ενώ η γωνία του κωνικού άκρου υπολογίσθηκε περί τις 19-20°. Περίπου 2000 από αυτά αλληλεπιδρούν, δημιουργώντας σφαιρικές υπερδομές διαμέτρου μεταξύ 80 και 100 nm. Οι σφαιρικές αυτές υπερδομές είναι συμπαγείς και μέχρι στιγμής δεν έχει αναφερθεί ο διαχωρισμός και η απομόνωση ενός μοναδικού CNH. Χαρακτηριστική είναι η σωληνοειδής δομή και τα κωνικά άκρα που προβάλλονται από τις σφαιρικές δομές των CNHs (Σχήμα 10).

Τα κωνικά άκρα των CNHs έχουν υψηλή ενεργειακή τάση λόγω των πενταμελών δακτυλίων που περιέχουν και αυτό είναι άλλο ένα χαρακτηριστικό που τα διαχωρίζει από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Έχει αναφερθεί ότι τα παραγόμενα CNHs αποτελούνται από 70 % δομή σωλήνα, 15 % δομή κωνική (στα άκρα τους), 12 % γραφίτη και 2.5 % άμορφο άνθρακα [Murata 2001].



9.11. Οργανωμένοι άνθρακες

Στους νανοδομημένους άνθρακες μεγάλη σημασία έχει ο εκούσιος έλεγχος της διευθέτησης των γραφενίων στο χώρο και των πόρων της δομής σε νανομετρική κλίμακα. Έλεγχος σε αυτό το επίπεδο μπορεί να επιτευχθεί με την επιλογή και τον σχεδιασμό κατάλληλων προδρόμων ανθρακούχων ενώσεων, γραμμικών ή σφαιρικών, η πυρόλυση των οποίων, όπως για παράδειγμα του γραμμικού πολυ(τετραφθοροαιθυλενίου) παρουσία αλκαλιμετάλλων, οδηγεί στην παρασκευή μεσοπορώδους άνθρακα [Tanaike 2002].

Η πυρόλυση ανθρακούχων ενώσεων παρουσία εκμαγείου έχει επίσης χρησιμοποιηθεί προς την ίδια κατεύθυνση με μεγάλη επιτυχία. Η συνθετική αυτή πορεία περιλαμβάνει ουσιαστικά την αρχική παρασκευή ενός συνθέτου υλικού αποτελούμενου από το εκμαγείο και την ανθρακούχο φάση και τελικά την παραλαβή της φάσης του άνθρακα μετά την απομάκρυνση του ανόργανου εκμαγείου, οδηγώντας σε άνθρακες με διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά, όπως διάμετρο, κατανομή πόρων και περιοδικότητα.

Τα τελευταία χρόνια, οι άνθρακες που παρασκευάζονται με χρήση εκμαγείου, έχουν αναδειχθεί σε ένα ελκυστικό είδος άμορφων ανθράκων με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και καλά οργανωμένη δομή [Yang 2011a]. Τα υλικά αυτά συντίθενται με τη χρήση σκληρής και μαλακής μήτρας [Zakhidov 1998, Wan 2007a] και εμφανίζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως

και 4100 m² / g) και όγκο πόρων (έως και 2.25 cm³ g⁻¹), γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικά ως υλικά υποστήριξης καταλυτών ή ως προσροφητικά μέσα [Yang 2011a].

Μέχρι τώρα, μια ποικιλία συνθετικών πορειών έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή οργανωμένων μικροπορωδών, μεσοπορωδών ή μακροπορωδών ανθράκων όπως αναφέρεται από τους Hyeon [Lee 2006b], Stein [Stein 2009], Ryoo [Ryoo 2001a, Ryoo 2001b] και Kyotani [Kyotani 2006]. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί επιτυχώς για παράδειγμα τριδιάστατοι οργανωμένοι μικροπορώδεις άνθρακες ομοιόμορφου πορώδους, με χρήση ζεολίθων ως εκμαγείου και διάφορες πρόδρομες ενώσεις ως πηγή άνθρακα, μέσω τεχνικών όπως η ενδοδιήθηση (infiltration) ή η χημική εναπόθεση ατμών. Αντίστοιχα, πολλοί μεσοπορώδεις άνθρακες με καλά ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων και δομές έχουν αναπτυχθεί μέσω της μεθόδου εκμαγείου με χρήση οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών ως σκληρής μήτρας ή με χρήση υπερμοριακών συσσωματωμάτων ως μαλακής μήτρας [Yang 2011a]. Πρόσφατα μια πολύ αποτελεσματική προσέγγιση χρήσης πολλαπλών εκμαγείων με διαφορετικές χημικές ιδιότητες και μεγέθη αναφέρθηκε από την ομάδα του Zhao η οποία οδηγεί σε ιεραρχικά δομημένους άνθρακες [Baumann 2003, Zhang 2010].

10. Οργανωμένοι μεσοπορώδεις άνθρακες μέσω της μεθόδου εκμαγείου

10.1. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

Οι οργανωμένες μεσοπορώδεις σίλικες (Ordered Mesoporous Silicas, OMSs) που διαθέτουν 2D και 3D μεσοδομές αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών που έχει μελετηθεί εκτενώς. Μετά την πρώτη αναφορά επιτυχημένης σύνθεσης των περιοδικών μεσοδομικών υλικών της οικογένειας M41S [Beck 1992, Kresge 1992] (Σχήμα 11), με κύρια τα MCM-41 (Mobil Composition of Matter) και MCM-48, ένας μεγάλος αριθμός από οργανωμένα υλικά με βάση την πυριτία έχει αναπτυχθεί και χαρακτηριστεί. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των υλικών τύπου M41S στηρίχθηκε στην ιδιότητα που έχουν οι επιφανειοδραστικές ενώσεις να σχηματίζουν μικύλλια σε διάλυμα. Συγκεκριμένα η σύνθεση περιλαμβάνει την αυτοοργανωμένη συσσωμάτωση των επιφανειοδραστικών (τασιενεργών) αυτών ενώσεων προς το σχηματισμό υπερμοριακών συγκροτημάτων.



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών μεσοδομών της οικογένειας M41S [Beck 1992, Kresge 1992]: α) εξαγωνική δομή του MCM-41 με εξαγωνική πυκνότατη συσσώρευση κυλινδρικών πόρων (*p6m*), β) κυβική δομή του MCM-48 με κυβική πυκνότατη συσσώρευση πόρων, *Ia3d* και γ) φυλλόμορφη-πλακοειδής διάταξη, *p2* του MCM-50.

Ένα από τα μοναδικά χαρακτηριστικά των μεσοποροδών υλικών τύπου M41S είναι η ικανότητά τους να μεταβάλλεται το μέγεθος του πόρου ελεγχόμενα: αλλάζοντας το μήκος της αλυσίδας της τασιενεργής ένωσης, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της θερμικής τους κατεργασίας, εφαρμόζοντας πίεση στο θερμικώς κατεργασμένο υλικό (παρουσία υγρασίας), μεταβάλλοντας την αναλογία των διαλυτών στο αρχικό μέσο διάλυσης ή κάνοντας χρήση βοηθητικών μέσων στο μη θερμικά επεξεργασμένο υλικό (διογκωτικά μόρια) [Barton 1999]. Η μοναδική οργάνωση και η ομοιομορφία της γεωμετρίας των πόρων τους, παρέχει ένα ιδανικό μέσο για την πραγματοποίηση χημικών διεργασιών.

Ο σχηματισμός αυτών των οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών εξηγήθηκε με βάση τον μηχανισμό εκμαγείου υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Template mechanism, LCT) [Kresge 1992, Beck 1992, Ying 1999]. Μετά την απομάκρυνση του μαλακού εκμαγείου από το νανοσύνθετο υλικό τασιενεργού – πυριτίας, προκύπτει μία οργανωμένη μεσοδομή με άμορφα πυριτικά τοιχώματα πόρων. Οι τασιενεργές ουσίες είναι μόρια με διττή λειτουργία που περιέχουν μία υδρόφιλη ομάδα (κεφαλή) και ένα υδρόφοβο τμήμα (ουρά) και για αυτό τον λόγο χαρακτηρίζονται ως αμφίφιλες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να διαθέτουν μια θετική (κατιονική), μια αρνητική (ανιονική) ή ακόμη και μία ηλεκτρικώς ουδέτερη ομάδα (μη ιονική) [Raman 1996]. Η αμφιφιλική τους φύση επιτρέπει τη συσσωμάτωση προς σχηματισμό μικκυλίων σε διάλυμα, ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους μέσα σε αυτό, τη θερμοκρασία και τον διαλύτη. Η συγκέντρωση στην οποία σχηματίζονται τα μικύλλια είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίων (Critical Micelle Concentration, CMC). Η σταθερότητα αυτή των μικυλλίων προκύπτει από την ισορροπία μεταξύ υδρόφιλων – υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στην περίπτωση παρουσίας φορτίων. Αυτή η σταθερότητα των μικυλλίων, καθώς και η συμμετρία τους εξαρτώνται επίσης από τη σχέση μεταξύ του όγκου και του μήκους της υδρόφοβης ομάδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος [Raman 1996]. Κατά τη διάρκεια της αυτοοργάνωσης των επιφανειοδραστικών και των πυριτικών ειδών σχηματίζεται μία οργανωμένη μεσοδομή ανάλογα με τη σύσταση του πήγματος (gel), τη θερμοκρασία και τον χρόνο της συνθετικής πορείας.

10.1.1. SBA (Santa Barbara Amorphous type material)

Μια νέα οικογένεια οργανωμένων πυριτικών μεσοπορωδών με γενική ονομασία SBA-n (Santa Barbara Amorphous) με μέγεθος πόρων από 3 – 30 nm, παρουσιάστηκε από τον Galen Stucky και τους συνεργάτες του [Zhao 1998a, Zhao 1998b] το 1998 και αποτέλεσε σημαντική καινοτομία στον τομέα της σύνθεσης διατεταγμένης μεσοπορώδους πυριτίας (OMS).

Η σύνθεση των υλικών αυτών έγινε, σε αντίθεση με τα MCM, κάτω από όξινες συνθήκες και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το σημαντικότερο όμως ήταν η χρήση ενός ουδέτερου αμφίφιλου αδρομερούς συμπολυμερούς (triblock copolymer) πολυαιθυλενοξειδίου-προπυλενοξειδίου (EO_x-PO_y-EO_x), ως επιφανειοδραστικού.

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή αυτού του είδους είναι γνωστά με το εμπορικό όνομα Pluronics και έχουν την τάση να αυτοοργανώνονται παρουσία εκλεκτικών διαλυτών σχηματίζοντας μικύλλια. Μιας και είναι φθηνά και φιλικά προς το περιβάλλον σε σχέση με τα αλκυλαμμώνια (συνήθη επιφανειοδαστικά), χρησιμοποιούνται συχνά ως μαλακές μήτρες, ενώ ανάλογα με το είδος τους μπορούν να δώσουν διαφορετικές οργανωμένες πυριτικές μεσοδομές. Έτσι για παράδειγμα η χρήση του Pluronic L121 (EO₅-PO₇₀-EO₅) οδηγεί σε φυλλοειδή δομή, του P123 (EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀) σε διδιάστατη εξαγωνική, ενώ του F127 (EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆) σε κυβική.

Τα μικύλλια που σχηματίζονται από αδρομερή συμπολυμερή μπορούν κι αυτά να προσαρμοστούν με μεταβολή της θερμοκρασίας ή των διαλυτών ή με την προσθήκη αλάτων [Soni 2006, Wanka 1994]. Ο μηχανισμός σχηματισμού αυτής της κατηγορίας υλικών είναι παρόμοιος με τον συνήθη, με τη διαφορά ότι κατά το στάδιο της αυτοοργάνωσης κυριαρχούν δυνάμεις Van der Waals [Zhao 1998b, Wan 2007b]. Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται ο σχηματισμός οργανωμένων μεσοδομών (μηχανισμός LCT), τόσο μέσω ιονικών αλληλεπιδράσεων (A) όσο και μέσω αλληλεπιδράσεων Wan der Waals (B) κατόπιν απομάκρυνσης του μαλακού εκμαγείου.

Υλικά που ανήκουν στην οικογένεια πορωδών SBA-n αποτελούν το SBA-15 [Zhao 1998a, Zhao 1998b] εξαγωνικής συμμετρίας *P6mm* και το SBA-16 [Zhao 1998b] κυβικής

συμμετρίας (Im3m) που παρασκευάζονται με τη χρήση συμπολυμερών, όπως τα P123 και F127, σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Πρόδρομα υλικά της οικογένειας αυτής αποτελούν τα SBA-1 και SBA-2 που παρασκευάζονται με χρήση αμμωνιακών αλάτων σε όξινες συνθήκες.

Το SBA-15 αποτελεί ένα από τα πιο ελκυστικά υλικά από αυτά που ανήκουν στις οργανωμένες μεσοπορώδεις σίλικες. Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή υδροθερμική σταθερότητα [Zhang 2005, Celer 2006], ενώ άλλα χαρακτηριστικά του είναι ότι διαθέτει μεγάλη διάμετρο μεσοπόρων που μπορεί να ρυθμιστεί από 6-15 nm και τοιχώματα πόρων με πάχος που μπορεί να ρυθμιστεί με μεταβολή της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας από 3-7 nm. Το υλικό αυτό παρουσιάζει κυλινδρικούς μεσοπόρους εξαγωνικής διάταξης δύο διαστάσεων όπως το MCM-41, οι οποίοι όμως συνδέονται μεταξύ τους με μικροπόρους [Kruk 2000]. Οι μικροπόροι αυτοί σχηματίζονται από τη διείσδυση του υδρόφιλου τμήματος του συμπολυμερούς P123 (Σχήμα 12) στο πυριτικό πλέγμα [Joo 2002]. Το τελευταίο αυτό χαρακτηριστικό έχει μεγάλο ενδιαφέρον για διάφορες εφαρμογές όπως η προσρόφηση, η κατάλυση ή ο διαχωρισμός, αλλά και η σύνθεση μέσω της μεθόδου εκμαγείου με σκληρή μήτρα άλλων οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών, όπως για παράδειγμα οργανωμένων ανθράκων [Jun 2000].



(B) κατά συστάδες συμπολυμερών. Το υδρόφιλο τμήμα του ιονικού τασιενεργού παριστάνεται από γαλάζιους κύκλους (ομάδα κεφαλής) και το υδρόφοβο τμήμα του (ομάδα ουράς) από πορτοκαλί καμπύλες. Τα υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα του αδρομερούς συμπολυμερούς παριστάνονται από γαλάζιες και πορτοκαλί καμπύλες, αντίστοιχα. Οι υδρόφιλες συστάδες του συμπολυμερούς διαπερνούν το πυριτικό πλέγμα (B) [Wan 2007b, Fulvio 2009a].

Αυτή η πληθώρα πιθανών εφαρμογών του SBA-15 αύξησε το ενδιαφέρον για βελτίωση των ροφητικών και δομικών του ιδιοτήτων, αλλά και για γενικότερη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσής του. Έτσι, οι ιδιότητες της επιφάνειά του, έχουν κατά καιρούς

τροποποιηθεί με τροποποίηση των τοιχωμάτων των μεσοπόρων τους, τόσο με ανόργανες [Shi 2005] όσο και με οργανικές ομάδες [Olkhovyk 2005] μέσω διαφόρων μεθόδων (π.χ. μετασυνθετική πρόσδεση κλπ) [Wan 2007b], ενώ πρόσφατα, υλικά με διάμετρο πόρων 20 nm παρασκευάσθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσία κατάλληλου άλατος [Kruk 2007].

10.2. Μεσοπορώδεις άνθρακες

Η πρόσφατη ανάπτυξη οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών οδήγησε σε μια νέα γενιά πρόδρομων πυριτικών ενώσεων, κατάλληλων ως σκληρές μήτρες για τη σύνθεση οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων, μέσω της μεθόδου εκμαγείου [Lu 2010]. Οι Ryoo et al. [Ryoo 1999] συνέθεσαν τον οργανωμένο μεσοπορώδη άνθρακα CMK-1 χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη πυριτική ένωση το MCM-48. Μια σειρά μεσοπορωδών υλικών με βάση τον άνθρακα ακολούθησε με το γενικό όνομα CMK (Carbon Mesostructures from Korea) που αναπτύχθηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα. Στην κατηγορία αυτή εκτός από το CMK-1 συμπεριλαμβάνονται οι άνθρακες CMK-3 [Jun 2000] και CMK-5 [Joo 2001] προερχόμενοι από πυριτική μήτρα SBA-15, ο CMK-4 [Kaneda 2002] προερχόμενος, ομοίως με το CMK-1, από πυριτική μήτρα MCM-48 και ο CMK-2 από SBA-1 [Ryoo 2001a, Ryoo 2001b].

Η μέθοδος εκμαγείου [Knox 1986], περιλαμβάνει την διαπότιση πορώδους πυριτικής μήτρας με πρόδρομη ένωση άνθρακα που συνήθως είναι μια οργανική ένωση που έχει την ιδιότητα να πολυμερίζεται (π.χ. σουκρόζη). Η πρόδρομη ένωση εισάγεται στους πόρους της μήτρας ως μονομερές που μπορεί εύκολα να πολυμεριστεί κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Η κινητήριος δύναμη για τη «μετανάστευση» των μορίων που περιέχουν άνθρακα, μέσα στους πόρους, είναι το τριχοειδές φαινόμενο, το οποίο μπορεί να λάβει χώρα μόνο παρουσία μιας κατάλληλης ελκτικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια των πυριτικών τοιχωμάτων των πόρων και των περιεχόντων άνθρακα μορίων. Συνεπώς, η επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης του άνθρακα είναι εξαιρετικά σημαντική για να παραχθούν με επιτυχία μεσοπορώδεις άνθρακες χρησιμοποιώντας νανοπορώδεις πυριτίες ως σκληρό εκμαγείο. Διάφορα είδη πρόδρομων ενώσεων άνθρακα είναι αποτελεσματικά και η επιλογή τους εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες του προκύπτοντος προϊόντος. Η ανθρακοποίηση της πρόδρομης ένωσης του άνθρακα μέσα στους πόρους του εκμαγείου διεξάγεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα όπως αργού ή αζώτου. Το ανθρακοποιημένο υλικό, που είναι η αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής του αρχικού πορώδους εκμαγείου της πυριτίας, λαμβάνεται μετά την αφαίρεση της τελευταίας με διαλυτοποίηση. Η σύνθεση με τη μέθοδο σκληρού εκμαγείου

45

διασφαλίζει ότι οι πόροι και τα τοιχώματα της μήτρας θα γίνουν αντίστοιχα τα τοιχώματα και οι πόροι του προκύπτοντος άνθρακα. Συνεπώς, αυτή η μέθοδος επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους των πόρων των προϊόντων, μεταβάλλοντας το πάχος των τοιχωμάτων των πόρων του χρησιμοποιούμενου εκμαγείου. Τα υλικά που προκύπτουν μπορούν με τη σειρά τους να αποτελέσουν εκμαγεία για την παραγωγή άλλων υλικών [Roggenbuck 2006, Fulvio 2009b]. Ενώ τα αντίγραφα ανθράκων προεργόμενα από το MCM-48 συγνά υπόκεινται σε αλλαγές της συμμετρίας τους [Ryoo 1999]και η αντιγραφή με χρήση MCM-41 οδηγεί σε μη διατεταγμένες ράβδους άνθρακα, η χρήση του SBA-15 ως μήτρας επιτρέπει την απόκτηση του ακριβούς αντίγραφου της αντίστροφης δομής του [Jun 2000]. Το τελευταίο οφείλεται στη διασύνδεση των καλώς οργανωμένων μεσοπόρων του SBA-15 με μικροπόρους, που δημιουργεί ένα τριδιάστατο πορώδες δίκτυο, ικανό να παρέχει το σταθερό, ακριβές, αντίστροφο αντίγραφό του. Το CMK-3 που προκύπτει κατά αυτόν τον τρόπο αποτελείται από διατεταγμένες σε εξαγωνική δομή ράβδους άμορφου άνθρακα που ενώνονται από ακανόνιστες ανθρακικές διακλαδώσεις. Τα κενά ανάμεσα σε αυτές τις ράβδους αποτελούν τη μεσοπορώδη δομή του, ενώ λόγω της διαδικασίας της σύνθεσής του και των πρώτων υλών της παρασκευής του, παρουσιάζει και μικροπορώδη δομή.

Ανάλογης δομής με το CMK-3, είναι το CMK-5 που αποτελείται από διασυνδεδεμένους οργανωμένους σε εξαγωνική διάταξη σωλήνες άνθρακα, έναντι των νανοράβδων του CMK-3 και προκύπτει από ατελή πλήρωση με πρόδρομη ένωση άνθρακα, των μεσοπόρων του SBA-15 [Joo 2001]. (Σχήμα 13)

Τα γενικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών ανθράκων είναι οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες (900-2000 m²/g), η ομοιόμορφη διάμετρος των πόρων τους (2-6 nm), ο μεγάλος όγκος πόρων (1-2 cm³/g) καθώς και η υψηλή θερμική, οξεοβασική και μηχανική τους σταθερότητα [Lee 2002]. Τα τοιχώματα των μεσοπόρων των οργανωμένων αυτών ανθράκων μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα με όξινες ή βασικές ή θερμικές κατεργασίες, με διάφορες οργανικές ομάδες, ή με διασπορά μεταλλικών νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να αποκτούν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον [Lee 2002]. Ως πηγές άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτός από τη σουκρόζη, διάφορες οργανικές ενώσεις όπως πολυανιλίνη [Vinu 2007a, Vinu 2008], φουρφουριλική αλκοόλη [Kim 2005a, Fuertes 2005], απευθείας πολυμερισμένη φαινολική ρητίνη [Ryoo 2001a].



Μια νέα προσέγγιση για τη σύνθεση μεσοπορωδών ανθράκων αποτελεί η χρήση μαλακών εκμαγείων. Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη χρήση κατευθυντών δομής (μαλακή μήτρα) που έχει συχνά χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών (OMSs). Συγκεκριμένα, η διαδικασία σύνθεσης, ανάλογης αυτής του σχηματισμού υγρών κρυστάλλων, προοδεύει στο υδατικό διάλυμα με αυτοοργάνωση μιας πρόδρομης ένωσης άνθρακα και ενός μη ιονικού κατά συστάδες συμπολυμερούς ως μαλακού εκμαγείου, προς μια οργανωμένη μικυλλιακή νανοδομή. Έτσι, με την αξιοποίηση παρόμοιας διαδικασίας σχηματισμού όπως στην περίπτωση των οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών OMSs, η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί για την ανάπτυξη οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων (OMCs). Η πηγή του άνθρακα είναι συνήθως ένα μείγμα από δύο οργανικές ενώσεις που μπορούν να συμπολυμερίζονται υπό ελεγχόμενες συνθήκες σχηματίζοντας ένα άκαμπτο και με πολλούς σταυροδεσμούς πολυμερές. Το ληφθέν σύνθετο υλικό που περιέχει τον κατευθυντή δομής και την πολυμερισμένη πρόδρομη ένωση του άνθρακα υποβάλλεται στη συνέχεια σε θερμική επεξεργασία σε διάφορες αυξανόμενες θερμοκρασίες υπό αδρανή ατμόσφαιρα ώστε: (α) να ενισχυθεί ο συμπολυμερισμός της πρόδρομης ένωσης του άνθρακα, (β) να δημιουργηθεί μεσοπορώδες μέσω θερμικής αποσύνθεσης του μαλακού εκμαγείου σε αέρια είδη και (γ) να ανθρακοποιηθεί η οργανωμένη δομή του μεσοπορώδους πολυμερούς προκειμένου να παραχθεί ο τελικός οργανωμένος μεσοπορώδης άνθρακας.

11. Βελτίωση της ροφητικής ικανότητας – ανάπτυξη νέων ροφητών

Η μεγάλη συνθετική και μορφολογική ποικιλία των υλικών με βάση τον άνθρακα, καθώς και η επιδεκτικότητα που αυτοί παρουσιάζουν στη δημιουργία δραστικών ομάδων, αποτέλεσε το έναυσμα προς την αναζήτηση στρατηγικών για την αύξηση της ισχύς της δέσμευσης του υδρογόνου προκειμένου να καταστεί δυνατή η προσρόφηση σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος ή/και η βελτίωση της ροφητικής τους ικανότητας.

Έτσι, πληθώρα μεθοδολογιών, συμπεριλαμβανομένων αυτών της βελτιστοποίησης της γεωμετρίας του πορώδους συστήματος, της χημικής επιφανειακής τροποποίησης και της τροποποίησης μέσω «νόθευσης» (doping), έχουν διερευνηθεί με σκοπό την ανάπτυξη νέων ροφητών που θα μπορούν να αποθηκεύσουν υδρογόνο σε συνήθεις συνθήκες.

Οι κύριες οδοί που έχουν ακολουθηθεί προς αυτήν την κατεύθυνση μπορούν να συνοψιστούν υπό τη μορφή γενικών κανόνων, οι οποίοι είναι οι εξής:

- επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας
- επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερου όγκου πόρων
- ύπαρξη πόρων κατάλληλων διαστάσεων
- ύπαρξη όσο το δυνατόν περισσότερων θέσεων δέσμευσης (binding sites) που θα αλληλεπιδρούν σχετικά ισχυρά με το υδρογόνο.

Οι δύο πρώτοι σχετίζονται άμεσα με το συνολικό ποσό υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα υλικό, ενώ οι δύο επόμενοι επηρεάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητή και του υδρογόνου, η οποία εκφράζεται μέσω της ενθαλπίας προσρόφησης ΔH_{ads}.

Με σκοπό την επίτευξη των παραπάνω στόχων πολλά νέα υλικά που παρουσιάζουν εξαιρετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά έχουν αναπτυχθεί., ενώ συνεχώς εφαρμόζονται νέες συνθετικές μέθοδοι που μπορούν να οδηγήσουν σε υλικά με αυξημένη ικανότητα σε φυσική ρόφηση. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μέσω των διαφόρων σταδίων της συνθετικής πορείας αυτών των υλικών (επιλογή της κατάλληλης πρόδρομης ένωσης, των συνθηκών της σύνθεσης και της ανθρακοποίησης [Darmstadt 2003] ή κάνοντας χρήση της μεθόδου εκμαγείου) μπορεί να ελεγχθεί και να ρυθμιστεί η πορώδης δομή τους.

12. Τροποποίηση υλικών με βάση τον άνθρακα

Εκτός από την ίδια τη συνθετική πορεία, η τροποποίηση της επιφάνειας των διαφόρων υλικών με βάση τον άνθρακα, μπορεί να αυξήσει ακόμη περισσότερο τη ροφητική τους ικανότητα, είτε μέσω επίδρασης στο πορώδες είτε μέσω εισαγωγής θέσεων δέσμευσης. Η

τροποποίηση / ενεργοποίηση της επιφάνειας των νανοδομημένων ανθράκων, με φυσικές ή χημικές κατεργασίες, μπορεί να έχει έντονη επίδραση στο πορώδες [Armandi 2008, Choi 2007, Xia 2007]. Η επίδραση αυτή μπορεί να ρυθμιστεί με τον έλεγχο και την κατάλληλη επιλογή των συνθηκών της ενεργοποίησης (μέσο ενεργοποίησης, χρόνος, θερμοκρασία). Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) παραθέτονται μερικά παραδείγματα ανθράκων που έχουν υποστεί φυσική ή/και χημική ενεργοποίηση της επιφάνειάς τους καθώς και η επίδραση που αυτή είχε στις ιδιότητες της πορώδης δομής τους.

Πίνακας 1: Βελτίωση φυσικών χαρακτηριστικών διαφόρων ανθράκων μετά από ενεργοποίηση της επιφάνειας τους.			
Τεχνική ενεργοποίησης	Φυσική ιδιότητα που βελτιώθηκε		
Οξείδωση με N ₂ O [Figueiredo 1999]	Ειδική επιφάνεια † 72 %		
Θερμική επεξεργασία με ατμούς ή CH4 στους 1000 °C [Yoo 2005]	Όγκος μικροπόρων ↑ 50-70% & μεσοπόρων ↑ 65-90%		
Θερμική επεξεργασία υπό ροή CO ₂ [Carrott 2001]	Ειδική επιφάνεια ↑ 1000 % (από 130 σε 1341 m²/g²)		

Η τροποποίηση της επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει επίσης και στην εισαγωγή λειτουργικών ομάδων ή ετεροατόμων. Η προσθήκη νέων ή η αφαίρεση ήδη υπαρχουσών τέτοιων ομάδων μπορεί να ελεγχθεί μέσω χημικών ή φυσικών διεργασιών. Οι ομάδες αυτές είναι ικανές να αυξήσουν την ενθαλπία ρόφησης και να δώσουν αυξημένα ποσοστά σε αποθήκευση υδρογόνου, αλλά μπορεί και να οδηγήσουν σε υποβάθμιση κάποιων δομικών ή μορφολογικών χαρακτηριστικών των υλικών.

Γενικά η βελτίωση των χημικών ιδιοτήτων των ανθράκων μπορεί να επιφέρει αρνητική επίδραση στις φυσικές τους ιδιότητες. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2) παρατίθενται κάποια γενικά χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν κατά τη μελέτη ενεργών ανθράκων μετά από την τροποποίησή τους με διάφορες τεχνικές.

Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες (Σχήμα 14), που είναι και το πιο συνηθισμένο είδος που σχηματίζεται σε επιφάνειες ανθράκων [Shen 2008], μπορούν να επηρεάσουν τη ροφητική τους ικανότητα [Feron 1997]. Οι ομάδες αυτές μπορούν να εισαχθούν με μηχανικό [Boudou 2003], χημικό [Xie 2000] και ηλεκτροχημικό τρόπο [Hu 2004], μέσω υγρών ή ξηρών μεθόδων και να έχουν όξινο, ουδέτερο ή βασικό χαρακτήρα.

Πίνακας 2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφόρων τεχνικών τροποποίησης [Yin 2007].			
Τροποποίηση	Επεξεργασία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημικών χαρακτηριστικών	Οξύ	- Αύξηση των όξινων δραστικών ομάδων της ανθρακικής επιφάνειας	 Πιθανή μείωση της ειδικής επιφάνειας & του όγκου των πόρων Πιθανή έκλυση ανεπιθύμητων αερίων (π.χ. NO₂, SO₂)
	Βάση	- Αύξηση ρόφησης οργανικών μορίων	- Πιθανή μείωση ρόφησης μεταλλικών ιόντων
	Εμποτισμός με μέταλλα	- Αύξηση ροφητικής ικανότητας	 Πιθανή μείωση της ειδικής επιφάνειας & του όγκου των πόρων
Φυσικών χαρακτηριστικών	Θερμική κατεργασία	- Αύξηση της ειδικής επιφάνειας & του όγκου των πόρων	- Μείωση των Ο – δραστικών ομάδων της επιφάνειας

Η φύση και η συγκέντρωση των δραστικών ομάδων της επιφάνειας μπορούν να τροποποιηθούν με τις κατάλληλες θερμικές ή χημικές μετασυνθετικές επεξεργασίες [Lysenko 2009, Lee 2012, Shim 2001, Wibowo 2007, Jaramillo 2010, Boudou 2000]. Η οξείδωση σε αέρια ή υγρή φάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της συγκέντρωσης των ομάδων οξυγόνου, ενώ η θέρμανση υπό αδρανή ατμόσφαιρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική αφαίρεση μερικών από αυτές τις δραστικές ομάδες. Η οξείδωση σε αέρια φάση αυξάνει κυρίως τη συγκέντρωση των υδροξυλικών και των καρβονυλικών ομάδων, ενώ η οξείδωση σε υγρή φάση κυρίως των καρβοξυλικών ομάδων [Shen 2008].


Για την οξείδωση της πορώδους δομής των ανθράκων [Stein 2009], πραγματοποιείται συνήθως επεξεργασία τους με οξέα, η οποία οδηγεί σε αύξηση των όξινων ιδιοτήτων, αφαίρεση των μεταλλικών στοιχείων και βελτίωση της υδροφιλικότητας της επιφάνειά τους. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό πρέπει να έχουν οξειδωτικό χαρακτήρα και το συνηθέστερο από αυτά είναι το πυκνό ή αραιό νιτρικό οξύ [Cheng 2003, Pradhan 1999]. Τέτοιου είδους οξειδώσεις είναι σχετικά ελεγχόμενες με ρύθμιση της συγκέντρωσης, της θερμοκρασίας ή του χρόνου της επεξεργασίας.

Η τεχνική ελεγχόμενης οξείδωσης επιλέγεται συνήθως για την οξείδωση οργανωμένων ανθράκων [Bazuła 2008, Vinu 2007b, Lu 2005, Li 2006b]. Σε διάφορες προσπάθειες που έχουν γίνει σε σχέση με την οξείδωση οργανωμένων ανθράκων με οξέα έχει αναφερθεί ότι η οξείδωση μπορεί να επιφέρει βαθμιαία υποβάθμιση ή ακόμη και πλήρη καταστροφή της οργανωμένης δομής, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ισχυρής οξείδωσης με χρήση νιτρικού οξέος. Η μηχανική αντοχή των οξειδωμένων ανθράκων καθορίζεται από την αντίστοιχη των αρχικών μη οξειδωμένων. Έτσι, για παράδειγμα ο άνθρακας τύπου CMK-5 μπορεί εύκολα να καταστραφεί κατά την οξείδωση ακόμη και με ήπια οξειδωτικά μέσα όπως το H₂O₂ [Lu 2005], ενώ το CMK-3 είναι πιο ανθεκτικό στην οξείδωση [Bazuła 2008, Li 2006b].

Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι σε μερικούς οργανωμένους άνθρακες η έκταση της δομικής τους υποβάθμισης μετά από οξείδωση μπορεί να υπερβεί την αντίστοιχη μη οργανωμένων που δέχτηκαν την ίδια επεξεργασία [Bazuła 2008, Lu 2005]. Οι αλλαγές που προκαλούνται στο πορώδες μετά από οξείδωση μπορούν να διαφέρουν για άνθρακες με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Για τους μεσοπορώδεις άνθρακες, η απόκριση στην οξείδωση φαίνεται να είναι αρκετά περίπλοκη. Συγκεκριμένα, σε οργανωμένους μεσοπορώδεις άνθρακες έχει παρατηρηθεί ότι η ειδική επιφάνεια και το πορώδες αρχικά αυξάνουν και μετά μειώνονται με αύξηση του χρόνου της οξείδωσής τους με HNO₃ [Li 2006b]. Η αρχική αύξηση αποδόθηκε στην δημιουργία μικροπόρων. Παρόλα αυτά μεγαλύτερης διάρκειας οξείδωση προκάλεσε μερική κατάρρευση της δομής η οποία είχε ως αποτέλεσμα την παρατηρούμενη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων. Αυτή η περιπλοκότητα της επιφάνειας των ανθράκων αντανακλάται και στην περίπτωση της ρόφησης υδρογόνου. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού οξυγονούχων ομάδων πάνω στην επιφάνεια [Agarwal 1987], ενώ πιστεύεται ακόμη και ότι ο κατά κύριο λόγο όξινος χαρακτήρας των οξυγονούχων ομάδων επιδρά στην πόλωση των μορίων υδρογόνου, διευκολύνοντας τη διαδικασία της ρόφησης [Lee 2012, Jiménez 2012]. Εντούτοις, θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν και αντίστοιχες μελέτες που υποστηρίζουν ότι η παρουσία λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια μπορεί να επιφέρει και μειωμένη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο [Takagi 2004, Georgakis 2007, Huang 2010a, Huang 2010b]. Το γεγονός αυτό έχει συνδεθεί κυρίως με τη μείωση του μικροπορώδους που παρατηρείται κατά την οξείδωση ανθράκων με οξέα και έχει αποδοθεί σε στερεοχημική παρεμπόδιση και φράξιμο των εισόδων των μικροπόρων από την παρουσία πυκνών λειτουργικών ομάδων [Bhat 2009].

Σε μία ακόμη μελέτη οξείδωσης οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων με διάφορες συγκεντρώσεις HNO₃, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού των καρβοξυλικών και των φαινολικών ομάδων με αύξηση της δριμύτητας της επεξεργασίας τους αυτής και διατήρηση της οργανωμένης δομής τους. Παρόλα αυτά εκτός από τις δραστικές ομάδες οξυγόνου κατά την επεξεργασία των υλικών με HNO₃ παρατηρήθηκε επίσης και η δημιουργία αζωτούχων ομάδων, υποδεικνύοντας ότι αντιδράσεις νίτρωσης μπορεί να συμβαίνουν παράλληλα με τις αντιδράσεις οξείδωσης. Η αυξανόμενη με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, περιεκτικότητα σε N-ομάδες αποδόθηκε στο σχηματισμό NO₂ ομάδων [Lázaro 2007].

Σε περιπτώσεις συμβατικών άμορφων ανθράκων έχει αναφερθεί ότι η οξείδωση με νιτρικό οξύ μπορεί να δημιουργήσει ασθενείς όξινες λειτουργικές ομάδες και να οδηγήσει σε απώλεια του μικροπορώδους λόγω της παραγωγής χουμικών ουσιών κατά τη διαδικασία της οξείδωσης [Chingombe 2005, Shen 2008]. Η χημεία της επιφάνειας των ανθράκων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη διασπορά μεταλλικών σωματιδίων ενώ καταστέλλει και την τάση τους προς συνένωση. Οι ομάδες αυτές δρουν ως σταθεροποιητικά κέντρα που αλληλεπιδρούν με τις μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις και τα μεταλλικά σωματίδια, αυξάνοντας τη διασπορά των τελευταίων [Toebes 2001].

Συνοψίζοντας, η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων (κετόνες, φαινόλες, λακτόνες, λακτόλες, αιθέρες, καρβολυξύλια και ανυδρίτες [Stein 2009] μπορεί να γίνει με ελεγχόμενη οξείδωση της επιφάνειας των ανθράκων και να προετοιμάσει τα υλικά αυτά για ακόλουθη τροποποίησή τους μέσω ομοιοπολικών, ηλεκτροστατικών και αλληλεπιδράσεων δεσμών υδρογόνου.

Η προσεκτική οξείδωση μπορεί να αυξήσει την υδροφιλικότητα της επιφάνειας και συνεπώς την ικανότητα διαβροχής των πόρων από πολικούς διαλύτες, να αυξήσει τον αριθμό των μικροπόρων και την ειδική επιφάνεια, ενώ μπορεί να αυξήσει και την ηλεκτροχημική χωρητικότητα των ανθράκων [Cheng 2003]. Η έκταση της οξείδωσης εξαρτάται από την ισχύ των οξειδωτικών μέσων που συμπεριλαμβάνουν οξειδωτικά αέρια (όπως το όζον, τον αέρα, το οξυγόνο, νιτρώδη και νιτρικά οξείδια κλπ.), καθώς και οξειδωτικά διαλύματα (νιτρικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου, υποχλωριώδη, υπερθειικά, υπερμαγγανικά, διχρωμικά, χλωρικά κ. ά. οξέα) [Zawadzki 1989, Pradhan 1999, Chen 2003].

Οι συνθήκες της οξείδωσης πρέπει να επιλέγονται με προσοχή προς αποφυγή της

52

υπερβολικής τους διάβρωσης και την επακόλουθη κατάρρευση της δομής του ανθρακούχου σκελετού. Ο τύπος του οξειδωτικού μέσου μπορεί επίσης να επηρεάσει τη φύση και την ποσότητα των επιφανειακών ομάδων. Για παράδειγμα συγκριτικά με την επεξεργασία με όζον, έχει αναφερθεί ότι η επεξεργασία με αέρα παράγει περισσότερες φαινολικές και λιγότερες λακτονικές ομάδες [Chen 2003].

Δεδομένου ότι δεν είναι όλα τα οξείδια της επιφάνειας σταθερά μπορούν να απομακρυνθούν με αντιστρεπτό τρόπο (π.χ. μέσω αναγωγής με KOH [Cheng 2003] ή να εκροφηθούν από την ανθρακική επιφάνεια ως CO και CO₂ με θερμική επεξεργασία, διαδικασία που μπορεί να δημιουργήσει επιπρόσθετους μικροπόρους [Pradhan 1999].

13. Εμποτισμός

Μια άλλη προσέγγιση για τη βελτίωση τόσο των επιθυμητών διαστάσεων των πόρων όσο και του ποσοστού προσρόφησης του υδρογόνου μέσω αύξησης των θέσεων δέσμευσης είναι ο εμποτισμός (impregnation) με έναν άλλο προσροφητή μέσα στο ήδη υπάρχον υλικό. Αυτό μπορεί να γίνει με εισαγωγή ενός μη πτητικού συστατικού, όπως για παράδειγμα με την ενσωμάτωση φουλερενίων μέσα σε πορώδεις άνθρακες.

Ο εμποτισμός με πιο ενεργά συστήματα μπορεί να προσφέρει στο υλικό πιο ισχυρές θέσεις για την αύξηση του ποσοστού του υδρογόνου, ειδικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ποσοστό του υλικού του διαποτισμού θα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να προσφέρει λογική αύξηση της ρόφησης σε υδρογόνο σε σχέση με τη μάζα που προσθέτει στο υλικό το ενεργό στοιχείο. Επιθυμητό θα ήταν επίσης, το ενεργό κέντρο να μην εμποδίζει την πρόσβαση σε προϋπάρχουσες θέσεις δέσμευσης του υλικού. Από την άλλη, το ενεργό κέντρο θα πρέπει να είναι επαρκώς συγκρατημένο μέσα στο υλικό ώστε να μην εκροφάται μαζί με το υδρογόνο κατά τη διαδικασία της εκρόφησης.

Στην κατηγορία αυτής της μετασυνθετικής τροποποίησης των πορωδών ανθράκων ανήκει και ο εμπλουτισμός τους με διάφορα μεταλλικά ενεργά κέντρα που είτε αλληλεπιδρούν μέσω σχηματισμού σ συμπλόκων, όπως αναφέρθηκε, με το μοριακό υδρογόνο (αλληλεπιδράσεις τύπου Kubas) είτε δρουν ως καταλύτες στη διασπαστική χημειορρόφηση του μοριακού υδρογόνου πάνω στην επιφάνειά τους (μηχανισμός spillover). Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, τα μέταλλα τείνουν να σχηματίσουν ισχυρά συσσωματώματα εμποδίζοντας την εμφάνιση διακριτών ατόμων μετάλλου που απαιτούνται για το σχηματισμό συμπλόκων τύπου Kubas και συνεπώς η ύπαρξη ενός μηχανισμού όπως εκείνου του φαινομένου spillover, είναι πιο ευνοϊκή [Rather 2007, Contescu 2011].

53

Η φυσιορρόφηση του μοριακού υδρογόνου σε νανοδομές άνθρακα, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, δεν αποδίδει επαρκή ροφητική ικανότητα για πρακτικές εφαρμογές. Εάν το υδρογόνο μπορούσε να αποθηκευθεί σε ατομική μορφή στα υλικά με βάση τον άνθρακα και διατηρούσε πλήρη αντιστρεπτότητα, το θεωρητικό ποσοστό αποθήκευσης θα έφτανε το 7.7 wt %. για μία 1:1 αλληλεπίδραση άνθρακα-υδρογόνου. Το ποσοστό αυτό είναι ίσο με την θεωρητικώς υπολογισμένη ικανότητα από την πλήρωση 1.1 ml / g πόρων με υγρό υδρογόνο (7.1·10⁻² g/cc, η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου [Gadiou 2005, Xia 2007]). Πολλά υλικά με βάση τον άνθρακα διαθέτουν τέτοιες τιμές όγκων πόρων, ενώ έχουν συντεθεί και νέοι άνθρακες με όγκους πόρων κοντά στο 2.0 ml / g [Otowa 1993].

Βελτίωση στην αποθηκευτική ικανότητα διαφόρων ανθράκων που φέρουν μέταλλα μετάπτωσης στην επιφάνειά τους έχει αποδοθεί στο ατομικό υδρογόνο που προκύπτει μέσω του φαινομένου spillover [Becher 2003, Lueking 2004], ενώ πρόσφατα προτάθηκε ότι για υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια ο μηχανισμός αυτός θα μπορούσε να επιφέρει αύξηση στην ενθαλπία ρόφησης στην περιοχή μεταξύ της φυσιορρόφησης και της χημειορρόφησης (~10 – 50 kJ / mol) [DoE 2006]. Έτσι, η αντιστρεπτή, ατομική αποθήκευση υδρογόνου σε υβριδικούς προσροφητές με βάση τον άνθρακα μέσω του φαινομένου spillover μοιάζει να είναι υποσχόμενη για την αξιοποίηση του υδρογόνου σε συνήθεις συνθήκες.

14. Υποστηριζόμενοι καταλύτες

Εξαιτίας της ευρείας εφαρμογής της ετερογενούς κατάλυσης στον τομέα της βιομηχανίας, έχουν αναπτυχθεί πολλές στρατηγικές για την παρασκευή υποστηριζόμενων μεταλλικών νανοσωματιδίων σε πορώδη υλικά. Το μέγεθος των σωματιδίων, η διασπορά, η δραστικότητα, η σταθερότητα, καθώς και το ποσοστό «φόρτωσης» αυτών, εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι όταν τα καταλυτικά υλικά συντίθενται σε βιομηχανική κλίμακα, η ακριβής διαδικασία σύνθεσης γίνεται βάσει εμπειρίας και βελτιστοποίησης, παρά ουσιαστικής κατανόησης.

Στην ετερογενή κατάλυση οι συνηθέστερες τεχνικές παρασκευής υποστηριγμένων καταλυτών είναι ο εμποτισμός, η ιονοανταλλαγή, η τεχνική sol-gel, η τεχνική εναπόθεσηςκατακρήμνισης και η τεχνική εναπόθεσης ατμών (CVD). Οι τεχνικές που σχετίζονται περισσότερο με τα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου είναι ο εμποτισμός με διάλυμα (solution impregnation) και η ενδοδιήθηση τήγματος (melt infiltration).

Υπάρχουν δύο τρόποι εμποτισμού με διάλυμα ενός πορώδους υποστρώματος. Ο ένας είναι η προσθήκη όγκου διαλύματος ίσου (ή λιγότερου) από τον όγκο των πόρων του υλικού

υποστήριξης (incipient wetness ή dry / pore volume impregnation) και βασίζεται σε φαινόμενα τριχοειδών δυνάμεων. Ο άλλος τρόπος είναι να γίνει χρήση περίσσειας του διαλύματος και το υπόστρωμα να εμποτιστεί με αυτό (wet impregnation). Το τελικό αποτέλεσμα θα εξαρτηθεί από πολλές παραμέτρους και επομένως απαραίτητη είναι η προσεκτική επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, του υποστρώματος καθώς και των τεχνικών εμποτισμού, αναγωγής και ξήρανσης [Toebes 2001, Hirscher 2010a].

Κατά την παρασκευή ενός υποστηριγμένου καταλύτη, εκτός από τις φυσικώς προσβάσιμες θέσεις του υποστρώματος για τον καλύτερο διαποτισμό του με πρόδρομη ένωση του μετάλλου, αναγκαία είναι και η χημική δραστικότητα της επιφάνειάς του.

Η κατά κύριο λόγο χημική αδράνεια της επιφάνειας των ανθράκων καθιστά δύσκολη την εναπόθεση μετάλλων και ως εκ τούτου συνήθως απαιτείται μια προ-εργασία σε οξειδωτικό περιβάλλον για την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων, με σκοπό την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης με το μέταλλο [Van Santen 1999, Rodriguez-Reinoso 1998], ενώ και η θερμική κατεργασία τους σε αδρανή ατμόσφαιρα μπορεί να αποτελεί συχνά σημαντικό παράγοντα για την απόκτηση υψηλής διασποράς [Toebes 2001].

14.1. Διασπαστική Χημική Προσρόφηση Υδρογόνου

To φαινόμενο της χημικής προσρόφησης παρουσιάζεται στις περιπτώσεις στις οποίες τα μόρια ενός αερίου που έρχονται σε επαφή με στερεή επιφάνεια, προσροφούνται πάνω της με δημιουργία χημικών δεσμών. Η χημική προσρόφηση καθίσταται δυνατή λόγω της ύπαρξης μη συμπληρωμένων ή κενών δεσμικών τροχιακών στα επιφανειακά άτομα του στερεού που είναι κατάλληλα για το σχηματισμό δεσμού [Ertl 1997, Thomas 1996]. Η ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από τη φύση, τη μέθοδο παρασκευής και την κατεργασία του στερεού, αλλά και από τη φύση, τη μερική πίεση και τη θερμοκρασία του αερίου προσρόφησης [Tauster 1987]. Η χημική προσρόφηση διακρίνεται σε μοριακή (associative adsorption), όπου το μόριο προσροφάται αυτούσιο στην επιφάνεια (π.χ., CO(g) + s ↔ CO-s) ή διασπαστική (dissociative adsorption) όπου το μόριο διασπάται σε δύο ή περισσότερα προσροφημένα είδη (π.χ. H₂(g) + 2s ↔ 2H-s).

Το μόριο του H₂ προσροφάται σχεδόν πάντα διασπαστικά πάνω στην επιφάνεια των περισσότερων μετάλλων [Blomberg 1983, Shustorovich 1991], ενώ ανάλογα με το είδος του μετάλλου η προσρόφηση μπορεί να είναι ενεργοποιημένη ή μη. Η χημική προσρόφηση στα ευγενή μέταλλα (π.χ. Pd, Pt, Rh) είναι συνήθως μη ενεργοποιημένη [Darling 1995]. Υπάρχουν πολλές βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με τη διασπαστική χημική προσρόφηση του H₂ σε πλήθος μετάλλων, όπως: Ni [Kammler 1995], Cu [Bischler 1993], Pt [Christmann 1976], Pd [Okuyama 1998, Conrad 1973, Rieder 1984], Ru [Zupanc 2002], Mg, Ti, La [Nobuhara 2004] κλπ. Στην περίπτωση των μετάλλων Ti, Ni, La και Pd το ενεργειακό φράγμα για τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου είναι αμελητέο σε αντίθεση με το Mg.

Για τη διασπαστική προσρόφηση του H₂ στην επιφάνεια μετάλλου σημαντικό ρόλο παίζουν τα s και d ηλεκτρόνια της επιφάνειας του μετάλλου. Καθώς το H₂ προσεγγίζει την επιφάνεια του μετάλλου τα μοριακά τροχιακά του (1σ και 1σ*) αλληλεπικαλύπτονται με τα ηλεκτρόνια s της επιφάνειας. Έτσι, στην περίπτωση όπου τα ηλεκτρόνια σθένους του επιφανειακού ατόμου είναι πλήρως κατειλημμένα, το σ ηλεκτρόνιο του Η2 απωθείται με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργειακού φράγματος. Καθώς το Η2 πλησιάζει περισσότερο την επιφάνεια παρατηρείται μετακίνηση φορτίου από το 1 σ τροχιακό του H₂ στο d τροχιακό του μετάλλου με ταυτόχρονη μετακίνηση φορτίου από το d τροχιακό του μετάλλου στο αντιδεσμικό τροχιακό (1 σ^*) του H₂ (back-donation). Με αυτό τον τρόπο ενισχύεται η διασπαστική προσρόφηση του Η2 στην επιφάνεια του μετάλλου. Η διάταξη των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων Mg, Ti, Ni, και Pd είναι $2p^63s^2$, $4s^23d^2$, $4s^23d^8$ και $5s^04d^{10}$, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του Mg τα s και p τροχιακά είναι πλήρως κατειλημμένα και χωρίς d τροχιακά, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υψηλό ενεργειακό φράγμα. Στις περιπτώσεις των Ti και Ni το s τροχιακό είναι πλήρως κατειλημμένο και το d μερικώς (λιγότερο ή περισσότερο) με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα να είναι πολύ μικρό. Το ίδιο εμφανίζεται και στο Pd το οποίο έχει πλήρως κατειλημμένο d τροχιακό και άδειο s [Nobuhara 2004].

Αρκετές μελέτες στον τομέα της κατάλυσης, ανέφεραν αυξημένη χημική προσρόφηση H₂ σε υποστηριζόμενους καταλύτες Pd. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε σε έναν μηχανισμό γνωστό πλέον ως φαινόμενο υπερχείλισης (spillover effect), ενώ το μέγεθος του ποσοστού της προσρόφησης συνδέθηκε άμεσα με το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος.

14.2. Φαινόμενο spillover σε υποστηριζόμενους καταλύτες

Στην κινητική ανάλυση κατά Langmuir και Hinshelwood γίνεται η υπόθεση ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων που υπάρχουν αρχικά σε μια καταλυτική επιφάνεια είναι σταθερός και ότι τα προσροφημένα αντιδρώντα είδη αλληλεπιδρούν μόνο σε αυτά τα απομονωμένα κέντρα. Ουσιαστικά, δεν υπάρχει διάχυση των προσροφημένων ειδών μεταξύ των κέντρων. Αργότερα όμως, διαπιστώθηκε η διάχυση χημειορροφημένων ειδών σε μια καταλυτική επιφάνεια [Pajonk 1983]. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η διαπίστωση της διάχυσης των προσροφημένων ειδών από μια στερεή φάση σε μια άλλη, όταν τα είδη δεν χημειορροφούνται άμεσα (spillover effect) [Conner 1995].



τροποποιημένη γραφιτική επιφάνεια [Chen 2008].

Το φαινόμενο αυτό αποτελεί μία διαδικασία ασθενούς χημειορρόφησης που λαμβάνει χώρα σε μέτριες θερμοκρασίες (π.χ. 300 K) και ο μηχανισμός που έχει προταθεί για να το εξηγήσει περιλαμβάνει την καταλυτική διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό υδρογόνο πάνω στα μεταλλικά νανοσωματίδια, τη «μετανάστευση» του ατομικού πλέον υδρογόνου από το μέταλλο στο υπόστρωμα, την ακόλουθη διάχυση αυτού πάνω στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης και τελικώς την «εγκατάσταση», μέσω πιθανής ρόφησης / δέσμευσης, του ατομικού υδρογόνου σε ενεργές θέσεις του υποστρώματος (Σχήμα 15).

Η έκταση του φαινομένου αυτού είναι διαφορετική για διαφορετικούς στερεούς καταλύτες και για διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης. Γενικά, για να παρατηρηθεί το φαινόμενο spillover (υπερχείλισης) πρέπει να τηρούνται τουλάχιστον δύο προϋποθέσεις: (α) η ύπαρξη μιας πηγής εκχυόμενων ειδών (spilt-over species), και (β) η ύπαρξη ενός δέκτη.

Οι λόγοι που μπορούν να επηρεάσουν το φαινόμενο αυτό είναι αρκετοί και μπορούν να διαφέρουν από σύστημα σε σύστημα. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο υπερχείλισης είναι η θερμοκρασία ρόφησης, η ποσότητα και η διασπορά της πηγής παραγωγής ατομικού υδρογόνου (π.χ. μεταλλικά καταλυτικά κέντρα), το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος, οι ειδικές επιφάνειες μετάλλου και υποστρώματος, η μερική πίεση της προσροφούμενης ουσίας στην αέρια φάση, το είδος του μετάλλου, το είδος

του υποστρώματος, η παρουσία δηλητηρίων του καταλύτη (π.χ., CO, O₂), και το είδος του αερίου που προσροφήθηκε [Pajonk 1983].

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα αποτελούν ιδανικούς δέκτες του ατομικού υδρογόνου εξαιτίας των ρυθμιζόμενων φυσικοχημικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους, που παράλληλα μπορούν να επιδράσουν στη βελτίωση της διασποράς της πηγής.

Αρκετά είναι τα στοιχεία που χαρακτηρίζουν μία αποτελεσματική πηγή υπερχείλισης (spillover). Θα πρέπει να είναι ικανή στο να διασπά τα μόρια του υδρογόνου κοντά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Θα πρέπει να είναι καλά διασπαρμένη στο υλικό υποστήριξης ώστε να εκθέτει τη μέγιστη δυνατή ενεργή επιφάνεια χωρίς να φράζει τους πόρους του υποδοχέα. Θα πρέπει να έχει ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα για την παροχή εύκολης οδού στο διαχεόμενο ατομικό υδρογόνο καθώς και για να αποτρέπει τη συσσωμάτωση ή την πυροσυσσωμάτωση κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας ή της αναγέννησης.

Αν και οι ενεργειακά υψηλότερες θέσεις στην επιφάνεια των ανθράκων (π.χ. οι δεσμοί στις άκρες γραφιτικών φυλλιδίων), έχουν επιδείξει κάποια διασπαστική ικανότητα [Bansal 1971, Takagi 2005], οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές υπερχείλισης είναι διάφορα νανοσωματίδια μετάλλου. Από τα διάφορα μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστηριγμένα καταλυτικά κέντρα πάνω σε επιφάνειες άνθρακα με σκοπό την έναρξη του φαινομένου spillover, ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στα μέταλλα μετάπτωσης και συγκεκριμένα στο παλλάδιο.

Το Pd μπορεί εύκολα να παραχθεί υπό τη μορφή καθαρών, σταθερών και καλώς ορισμένων μεταλλικών νανοσωματιδίων [Toebes 2001, Hirscher 2010a], ενώ οι ισόθερμες Pd-H που έχουν μελετηθεί εκτενώς έχουν δείξει ότι σημαντική ποσότητα υδρογόνου μπορεί να ροφηθεί ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου σε χαμηλές πιέσεις και να εκροφηθεί υπό κενό [Eastman 1993, Hirscher 2010a].

Το παλλάδιο επιφέρει γενικά βελτίωση στην αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο [Ansón 2007, Lupu 2004, Rather 2007, Zacharia 2007, Campesi 2008]. O Cristian Contescu [Contescu 2011] σε μία εργασία του τονίζει την ιδιαιτερότητα του Pd, ενώ κάνει λόγο και για αρκετές ερευνητικές ομάδες που μελέτησαν άνθρακες με Pd και ανέφεραν αυξημένη αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου, σε θερμοκρασίες κοντά στου περιβάλλοντος, σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά χωρίς παλλάδιο, παρά την εμφανή παρεμπόδιση του διαθέσιμου πορώδους για φυσιορρόφηση [Zlotea 2010b, Campesi 2009, Ansón 2006, Zacharia 2005, Lupu 2004]. Σύμφωνα με τις εκθέσεις αυτές, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη εκείνο των επιμέρους στοιχείων [Zlotea 2010b]. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε σε συνεργιστική δράση μεταξύ των σωματιδίων

παλλαδίου και του υποστρώματος με βάση τον άνθρακα [Zlotea 2010b, Campesi 2009] λόγω του φαινόμενου spillover [Ansón 2006, Zacharia 2005, Lupu 2004].

Εντατική είναι η έρευνα που έχει γίνει και συνεχίζει να γίνεται σχετικά με το αν μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της αποθηκευτικής πυκνότητας υδρογόνου κατόπιν διασποράς νανοσωματιδίων μετάλλου ή κράματος μετάλλων στην επιφάνεια και τους πόρους των ανθρακούχων υλικών, οπότε και θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα το γνωστό από τα τέλη του 1960 [Conner 1995] φαινόμενο υπερχείλισης. Αν και διάφορες εργασίες που αφορούν νανοσύνθετα συστήματα μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένων σε ανθρακούχα υποστρώματα έχουν δείξει αρκετά υψηλές τιμές ρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [Gupta 2000, Liu 1999], αρκετές είναι και οι περιπτώσεις που έχουν αναφερθεί να παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση σε αποθηκευτική ικανότητα [Suttisawat 2009] η οποία ανέρχεται κοντά στη θεωρητική συνεισφορά από την υδρογόνωση του μετάλλου και τη φυσιορρόφηση υδρογόνου στην επιφάνεια του άνθρακα [Rather 2007].

Στην πραγματικότητα, αυτή η διαφοροποίηση στα ποσοστά ρόφησης μέσω spillover οδήγησε σε αντιπαράθεση, κυρίως λόγω της αδυναμίας αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων. Η πιθανότητα αθροιστικού σφάλματος στις μετρήσεις τονίζει την τεράστια προσοχή που πρέπει να δίνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ένα από τα πιο κοινά προβλήματα που αντιμετωπίζονται κατά τις μετρήσεις είναι συνήθως η παρουσία ακαθαρσιών των αερίων, όπως η υγρασία ιδίως σε συνδυασμό με τη χρήση ετερογενών ανθρακούχων υλικών (εναπόθεση μετάλλου, υποκατάσταση, παρεμβολή). Οι ακαθαρσίες αυτές έχουν αποδειχθεί ως πηγή λανθασμένων μετρήσεων ρόφησης υδρογόνου και ως εκ τούτου η λήψη διαφόρων μέτρων κρίνεται απαραίτητη. Τη σημασία των μέτρων αυτών υπογραμμίζουν και σε μία μελέτη τους ο Yang και οι συνεργάτες του [Yang 2000] και κυρίως για υλικά που αποτελούνται από στοιχεία ευαίσθητα στο οξυγόνο το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε μη φυσιολογική αύξηση βάρους και να εκληφθεί εσφαλμένα ως ροφημένη ποσότητα υδρογόνου. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα ακρίβειας και επαναληψιμότητας είναι επίσης οι μικρές ποσότητες δείγματος, η συμπιεστότητα του υδρογόνου καθώς και η προσπάθεια μέτρησης μικρών διαφορών

Η φύση των ίδιων των υλικών (φυσικοχημικές ιδιότητες υποστρώματος, μέγεθος και διασπορά σωματιδίων, επιφάνεια επαφής), καθώς και οι διαφορετικές πειραματικές συνθετικές πορείες, οι τεχνικές μέτρησης ή/και ο εξοπλισμός μεταξύ ερευνητικών ομάδων κάνει ακόμη πιο δύσκολη τη σύγκριση των αποτελεσμάτων τα οποία πολλές φορές μπορεί να είναι και αντιφατικά.

59

Ως εκ τούτου, λογικό φαίνεται το γεγονός ότι η συνεργιστική επίδραση του μηχανισμού «υπερχείλισης» στη φυσική ρόφηση του υδρογόνου, τελούσε για πολύ καιρό υπό αμφισβήτηση [Campesi 2010, Hirscher 2010b, Li 2010, Stuckert 2010].

Παρόλα αυτά, πολύ πρόσφατα επιβεβαιώθηκε μέσω μιας διεθνούς συνεργασίας η δυνατότητα αύξησης της ροφητικής ικανότητας υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσω του φαινόμενου spillover, κατά τουλάχιστον 15 % [Stetson 2012]. Τα συμπεράσματα αυτά βασίστηκαν επιπλέον σε αποδείξεις αντιστρεπτών αλληλεπιδράσεων υποστρώματοςυδρογόνου, με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών.

Μελέτες μέσω μη ελαστικής σκέδασης νετρονίων [Mitchell 2003, Tsao 2010a, Ramirez-Cuesta 2001], πειραμάτων ρόφησης, αλλά και θεωρητικών προσεγγίσεων έχουν δείξει επανειλημμένα ότι το φαινόμενο «spillover» είναι ενεργειακώς δυνατόν να συμβεί σε υποστηριγμένα μεταλλικά νανοσωματίδια στην επιφάνεια άνθρακα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [Singh 2009, Chen 2007, Cheng 2008, Wang 2010b, Psofogiannakis 2011a, Han 2012, Prins 2012].

Με βάση τα παραπάνω, η ύπαρξη του φαινόμενου spillover σε υλικά υποστήριξης άνθρακα φαίνεται να έχει τεκμηριωθεί και η αμφισβήτηση πλέον έγκειται στον αν τελικά μπορεί να προσφέρει συνεργιστικά κάποια σημαντική αύξηση στη ρόφηση του υδρογόνου καθώς και να αυξήσει κατάλληλα την ενθαλπία ρόφησης του συστήματος π.χ. μέσω ασθενούς χημειορρόφησης του ατομικού υδρογόνου σε ενεργές θέσεις του υποστρώματος, αλλά και το κατά πόσο η κινητική του είναι τόσο αργή ώστε να το καθιστά μη αξιοποιήσιμο φαινόμενο σε πρακτικές εφαρμογές.

Ο ρυθμός του spillover έχει προταθεί ότι εξαρτάται από το ρυθμό προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και από το ρυθμό διάχυσης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος μακρυά από την πηγή. Από τα τέλη της δεκαετίας του '60, έχει προταθεί [Robell 1964, Boudart 1969] ότι η διάχυση του ατομικού υδρογόνου από την επιφάνεια του μετάλλου στην επιφάνεια γραφίτη αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διαδικασίας ρόφησης υδρογόνου μέσω φαινόμενου "spillover", ενώ πιο πρόσφατες θεωρητικές μελέτες έχουν αναφέρει ότι η ρόφηση ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια ενός ανθρακούχου υλικού μπορεί να είναι μια διεργασία εξώθερμη και σταθερή [Yang 2002].

Σε γενικές γραμμές, η διάχυση του υδρογόνου στα μέταλλα και στα υδρίδια παρεμβολής όπως του Pd είναι σχετικά γρήγορη καθώς το πλέγμα δεν αλλάζει ουσιαστικά και το ουδέτερο άτομο υδρογόνου μπορεί να κινηθεί από μία ενδόθετη θέση σε μία άλλη [Holleck 1970]. Περιορισμό του ρυθμού θα περίμενε κανείς κυρίως κατά το βήμα της διάσπασης / απορρόφησης του υδρογόνου από το μέταλλο [Sprunger 1994, Du 2006]. Αυτό γενικά δεν

αναμένεται να αποτελεί πρόβλημα για τις ενώσεις που περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης (συμπεριλαμβανομένων και των ευγενών μετάλλων όπως Pd, Pt) που είναι κλασσικοί καταλύτες (αφ)υδρογόνωσης. Τα προσανατολισμένα d ηλεκτρονιακά τροχιακά αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα μόρια και τα άτομα του υδρογόνου με αποτέλεσμα την σχετικά εύκολη προσρόφηση και αποσταθεροποίηση του δεσμού των ατόμων υδρογόνου στο μόριο και ως εκ τούτου αποδεκτούς ρυθμούς δέσμευσης και διάσπασής του [Hirscher 2010a].

Από την άλλη, η διαδικασία μετανάστευσης των «διαχωρισμένων» ατόμων του υδρογόνου, από τον μεταλλικό καταλύτη στην επιφάνεια του υποστρώματος με βάση τον άνθρακα αποτελεί ουσιώδες βήμα περιορισμού του ρυθμού [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2009b, Adams 2010, Hirscher 2010a], λόγω της διαφορά της ισχύος της προσρόφησης του ατόμου υδρογόνου στα δύο διαφορετικά υλικά. Τα άτομα υδρογόνου προτιμούν να μένουν προσκολλημένα στα άτομα της επιφάνειας του μετάλλου και για να «μεταναστεύσουν» στο ανθρακούχο υλικό, πρέπει να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα [Ding 2011].

Πολύ πρόσφατοι υπολογισμοί DFT (Density Functional Theory) που πραγματοποιήθηκαν από τους Psofogiannakis & Froudakis [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2009b], έδειξαν ότι τα άτομα του υδρογόνου δεν είναι ικανά θερμοδυναμικώς και κινητικώς, να μεταναστεύουν με επάρκεια από τα μεταλλικά νανοσωματίδια σε μια «καθαρά» γραφιτική επιφάνεια, υπό κανονικές συνθήκες, ώστε το φαινόμενο spillover να θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα με κάποια σημαντική επίδραση ή/και ρυθμό. Από την άλλη, υπολογίστηκε ότι τα ενεργειακά φράγματα της διάχυσης του ατομικού υδρογόνου μειώνονται παρουσία οξυγονούχων ομάδων στη γραφιτική επιφάνεια. Για παράδειγμα στην περίπτωση του οξειδίου του γραφίτη που περιέχει οξυγόνο υπό τη μορφή εποξειδικών και υδροξυλικών ομάδων, τα άτομα του υδρογόνου μπορούν να μεταναστεύσουν από τα μεταλλικά σωματίδια σε μία εποξειδική ομάδα σχηματίζοντας εξώθερμα ΟΗ ομάδα και το ενεργειακό φράγμα υπολογίστηκε να είναι μικρό, ενώ και η ανταλλαγή των ατόμων υδρογόνου μεταξύ των ΟΗ ομάδων και μιας προσκείμενης εποξειδικής ομάδας βρέθηκε να έχει επίσης μικρό ενεργειακό φράγμα [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2011b].

Κι άλλες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες έχουν υποδείξει ότι η «μετανάστευση» και η διάχυση του ατομικού υδρογόνου μπορούν να ευνοηθούν από την παρουσία δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων και να οδηγήσουν σε αυξημένες τιμές ενθαλπίας ρόφησης [Li 2011a, Yang 2011b, Wang 2012, Prins 2012].

Επιπρόσθετα, έχει προταθεί ότι οι επιφανειακές ομάδες οξυγόνου είναι ουσιαστικά αυτές που παίζουν το ρόλο γέφυρας [Lachawiec 2005, Srinivas 1994, Boudart 1969, Levy 1974] μεταξύ των σωματιδίων μετάλλου και του ανθρακούχου υλικού υποστήριξης για τα άτομα

υδρογόνου, βοηθώντας κατά αυτό τον τρόπο την περαιτέρω μετακίνησή τους πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος [Wang 2010b, Lueking 2004, Yang 2006, Adams 2010 Prins 2012, Vanicce 1970, Kim 1993].

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι υπάρχουν και αντίστοιχες μελέτες που υποστηρίζουν ότι η παρουσία δραστικών ομάδων στην επιφάνεια μπορεί να επιφέρει και μειωμένη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο, εξαιτίας π.χ. στερεοχημικής παρεμπόδισης [Bhat 2009, Huang 2010a, Huang 2010b, Georgakis 2007, Takagi 2004], ενώ σημαντικές ανησυχίες σε σχέση με την αποτελεσματική αποθήκευση υδρογόνου σε οξειδωμένους άνθρακες εγείρει και η αναφορά πιθανού σχηματισμού νερού κατά τη διαδικασία ρόφησης [Psofogiannakis 2011b].

Αν και σε ένα σύστημα spillover, η παρουσία θέσεων δέσμευσης (binding sites) ικανών να ενισχύσουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υδρογόνου και του υποστρώματος (όπως η παρουσία ομάδων οξυγόνου [Wang 2010b], ή ατελειών [Mitchell 2003]) θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου, από την άλλη η πολύ ισχυρή (μη αντιστρεπτή) δέσμευση του ατομικού υδρογόνου σε κάποια ενεργή θέση θα οδηγούσε σε παρεμπόδιση της εκρόφησής του και συνεπώς θα καθιστούσε το φαινόμενο spillover μικρής αξίας για την αποθήκευση υδρογόνου [Wang 2010b].

Εκτός από την τροποποίηση της επιφάνειας των ανθρακούχων υλικών για την ενίσχυση του φαινομένου spillover σε θερμοκρασία δωματίου, η τροποποίηση του καταλύτη είναι ακόμη μια προσέγγιση που αξίζει να εξεταστεί. Συστηματικές μελέτες της διάσπασης του υδρογόνου και της ακόλουθης διάχυσής του πάνω σε επιφάνειες που έφεραν διαφορετικά μέταλλα μετάπτωσης, έδειξαν ότι οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για το φαινόμενο του spillover θα πρέπει να έχουν καλές διασπαστικές ικανότητες, αλλά και να μη δεσμεύουν ισχυρά το ατομικό υδρογόνο που παράγεται, ώστε να μην εμποδίζουν τη «μετανάστευσή» του από το καταλυτικό κέντρο στο υπόστρωμα [Pozzo 2009, Adams 2010]. Το παλλάδιο συμβιβάζει αυτές τις δύο ιδιότητες, ενώ η κραματοποίησή του με άλλα μέταλλα θα μπορούσε ενδεχομένως να τις βελτιώσει [Adams 2010]. Κάποιες μελέτες [Psofogiannakis 2011b], λαμβάνοντας υπόψη τόσο την επίδραση της χημείας της επιφάνειας όσο και της κραματοποίησης του καταλύτη, έδειξαν ότι το φαινόμενο spillover μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά με συνδυασμό διαφόρων παραγόντων. Δεδομένου ότι η συνολική ροφητική ικανότητα αυτών των συστημάτων περιορίζεται από τη δομή, την ειδική επιφάνεια, τον όγκο και το μέγεθος των πόρων του υλικού υποστήριξης, στον προαναφερθέντα συνδυασμό παραγόντων, σημαντικό είναι να περιλαμβάνεται και το πορώδες του υποστρώματος.

Εφόσον το φαινόμενο «spillover» περιλαμβάνει τη «μετανάστευση» του ατομικού υδρογόνου από τα μεταλλικά καταλυτικά κέντρα στην προσκείμενη επιφάνεια του υλικού υποστήριξης,

εκτός από την παρουσία οξυγονούχων ομάδων, εξίσου σημαντικά είναι το μέγεθος, η διασπορά και το ποσοστό «φόρτωσης» των μεταλλικών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια των ανθράκων. Επιπρόσθετα, για τη διατήρηση της ευεργετικής δράσης του φαινομένου σε βάθος χρόνου, τα καταλυτικά κέντρα θα πρέπει να παραμένουν συνεχώς εκτεθειμένα στο αέριο υδρογόνο, ακόμη και μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ρόφησης-εκρόφησης. Ως εκ τούτου, πολύ σημαντική είναι και η βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των πόρων, της συνδεσιμότητας μεταξύ τους και της προσβασιμότητας αυτών [Yang 2011c]

Επομένως, η ρύθμιση των ιδιοτήτων των καταλυτικών κέντρων (μέγεθος σωματιδίων, διασπορά, φόρτωση, δραστικότητα) και του υλικού υποστήριξης (δομή, μορφολογία πορώδους, χημεία επιφάνειας), σε συνδυασμό με τη βελτίωση της αλληλεπίδρασης μετάλλου – υποστρώματος, θα μπορούσε να οδηγήσει σε ροφητές με αυξημένη ικανότητα γρήγορης ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μέτρια πίεση.

To γεγονός ότι οι λεπτομέρειες του μηχανισμού υπερχείλισης δεν έχουν ακόμη αποσαφηνιστεί καθιστά τη διερεύνησή του ένα από τα κύρια ζητήματα της διεθνούς έρευνας που σχετίζεται με την αποθήκευση υδρογόνου σε στερεά υλικά [Dibandjo 2013, Chen 2013, Huang 2013, Anbia 2012, Chuang 2012, Chen 2012a, Parambhath 2012, Parambhath 2011, Contescu 2011, Li 2011a, Yang 2011b, Psofogiannakis 2011, Wang 2010a, Tsao 2010b, Adams 2010, Nishihara 2009, Campesi 2008, Bourlinos 2007, Yang 2006, Srinivas 1994].

ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στα πλαίσια της αναζήτησης στερεών ροφητών, οι οποίοι θα μπορούσαν να δεσμεύσουν υδρογόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσω διαφορετικών διεργασιών σε συνέργεια με τη φυσική ρόφηση, η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας σε υδρογόνο, σειράς τροποποιημένων νανοπορωδών ανθράκων με οξειδωμένη επιφάνεια και νανοσωματίδια μετάλλων, καθώς και τη μελέτη του μηχανισμού υπερχείλισης και της επίδρασής του στη ρόφηση του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διατριβής έλαβαν χώρα τα παρακάτω:

- Ανάπτυξη πυριτικών υλικών, για τη χρήση τους ως σκληρών εκμαγείων στην παραγωγή οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων
- Ανάπτυξη νανοπορωδών ανθράκων
- Τροποποίηση της επιφάνειας παραχθέντων και εμπορικών ανθράκων, με διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά, μέσω υγρής οξείδωσης ή/και θερμικής κατεργασίας
- Εμπλουτισμός των δειγμάτων με μεταλλικά καταλυτικά κέντρα
- Πλήρης χαρακτηρισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των δειγμάτων με διάφορες τεχνικές
- Μελέτη της επίδρασης κάθε παρέμβασης στα δομικά/μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών, καθώς και επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξής τους
- Αποτίμηση της αποθηκευτικής ικανότητας των υλικών σε υδρογόνο σε διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας
- Μελέτη της επίδρασης κάθε παρέμβασης στη ρόφηση/εκρόφηση υδρογόνου
- Μελέτη του φαινομένου spillover

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

15. Συνθετική πορεία ανάπτυξης των υλικών

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έλαβε χώρα η σύνθεση νέων και η τροποποίηση εμπορικά διαθέσιμων ανθρακικών υλικών διαφορετικής δομής και μορφολογίας (μικροπορώδους και μεσοπορώδους), με σκοπό τη μελέτη της αποθήκευσης υδρογόνου και του φαινομένου spillover, σε τέτοιου είδους νανοδομημένα υλικά.

Στο πλαίσιο αυτό, απαιτήθηκε μεταξύ άλλων και η ανάπτυξη σειράς οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών τύπου SBA-15 με σκοπό την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας πρόδρομου υλικού επιθυμητών ιδιοτήτων, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως σκληρή μήτρα για την ανάπτυξη οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3, μέσω της μεθόδου εκμαγείου.

Οι άνθρακες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν τροποποιήθηκαν καταλλήλως ώστε να φέρουν στην επιφάνειά τους διαφορετική συγκέντρωση οξυγονούχων δραστικών ομάδων, καθώς και μεταλλικά νανοσωματίδια ως καταλυτικά κέντρα (π.χ. παλλάδιο και αμάλγαμα παλλαδίου).

15.1. Αντιδραστήρια-Διαλύτες

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υλικών, ήταν αναλυτικής καθαρότητας και δεν χρειάστηκε περαιτέρω καθαρισμός τους. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν: τετρααιθοξυσιλάνιο $C_8H_{20}O_4Si$ (TEOS 98 % w/w, Sigma-Aldrich), αδρομερές συμπολυμερές αιθυλενοξειδίου - προπυλενοξειδίου EO20PO70EO20 (Pluronic P123, MB~5800, Sigma-Aldrich), υδροχλωρικό οξύ ACS reagent 36.5-38 % (w/w) HCl basis (Sigma-Aldrich), θεüκό οξύ H₂SO₄ sulfuric acid puriss pa. 95-97 % (w/w) extra pure (Riedel-De Haën AG), υδροφθορικό οξύ HF 40 % (w/w) GR for analysis ISO (Merck), υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 30 % (w/v) (Panreac), νιτρικό οξύ HNO₃ 65 % (w/w) (Carlo Erba), άνυδρο γλωριούχο παλλάδιο PdCl2 (60 % Pd, Fluka), χλωριούχος υδράργυρος HgCl2 (Panreac), απόλυτη αιθανόλη C₂H₆O ACS for analysis Reag. Ph. Eur. (Carlo Erba), απόλυτη ακετόνη C₃H₆O puriss p.a. ACS reagent (Aldrich), σουκρόζη (C₁₂H₂₂O₁₁, MB=342.3), διένυδρο γλωρανιλικό νάτριο $C_6Cl_2Na_2O_4$ ·2H₂O (MB=288.981, Aldrich), διένυδρο νιτρικό παλλάδιο $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (40 % Pd, Aldrich), πολυαιθυλενογλυκόλη PEG (MB~1500, Fluka), αιθυλενογλυκόλη EG $C_2H_6O_2$ reagent USP Ph. Eur. PA (Panreac), βοροϋδρίδιο του νατρίου NaBH₄ for analysis (Merck), υπερκάθαρο νερό $18M\Omega$ με τη βοήθεια συσκευής αντίστροφης όσμωσης Barnstead EASYPure RoDi,.

15.2. Εμπορικώς διαθέσιμα ανθρακικά και πυριτικά υλικά

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν και εμπορικώς διαθέσιμα ανθρακικά υλικά και συγκεκριμένα (α) μικροπορώδεις μοριακοί ηθμοί (εμπορική ονομασία: Shirasagi X2M4/6 ή Takeda 5A) με μέσο μέγεθος πόρων 5 Å, της χημικής βιομηχανίας Takeda, (β) μεσοπορώδεις αερογέλες άνθρακα (carbon aerogels) με μέσο μέγεθος πόρων 20 nm, της εταιρείας ZAE BAYERN και (γ) νανοκώνοι άνθρακα (carbon cones), υλικό στο οποίο έχει αποκλειστική πρόσβαση η ομάδα του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» μέσω συνεργασίας με την εταιρεία Scatec AS). Από την άλλη πλευρά, χρησιμοποιήθηκε εμπορικώς διαθέσιμη πυριτία SBA-15 (της εταιρείας Claytec Inc.) ως υλικό αναφοράς προκειμένου να εκτιμηθεί η επιτυχής παρασκευή των αντίστοιχων συνθετικών υλικών.

15.3. Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά τύπου SBA-15

Η παραγωγή πυριτικού εκμαγείου SBA-15, με απώτερο σκοπό τη χρήση του υλικού ως πρόδρομης ένωσης για την ανάπτυξη οργανωμένου άνθρακα τύπου CMK-3, επιλέχθηκε να γίνει σύμφωνα με καθιερωμένες μεθόδους παρασκευής της βιβλιογραφίας [Zhao 1998a, Zhao 1998b, Lu 2005, Jun 2000]. Ως επιφανειοδραστική ένωση χρησιμοποιήθηκε το κατά συστάδες συμπολυμερές Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀). Η σύνθεση έγινε σε όξινο περιβάλλον παρουσία υδροχλωρικού οξέος HCl, ενώ ως πηγή πυριτίας χρησιμοποιήθηκε το τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS 98 %, C₈H₂₀O₄Si), σε αναλογία 4 g P123 : 0.041 mol TEOS : 0.24 mol HCl : 6.67 mol H₂O, σύμφωνα με την αυθεντική σύνθεση που προτάθηκε από τους Zhao et al. [Zhao 1998a]. Οι υδροθερμικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε αυτόκλειστο από τεφλόν της εταιρείας Savillex. Η διήθηση έγινε υπό κενό σε γυάλινο ηθμό της εταιρείας Merck Millipore, με διηθητική μεμβράνη Millipore Durapore 0.22μm GV. Η θερμική αποσύνθεση του μαλακού εκμαγείου, ώστε να προκύψει η μεσοπορώδης δομή, έγινε με έψηση σε προγραμματιζόμενο οριζόντιο σωληνωτό φούρνο MTI GSL-1100X με δυνατότητα παροχής αερίου ρυθμιζόμενης ροής (**Σχήμα 16**).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το μέγεθος των πόρων και το πάχος των τοιχωμάτων της οργανωμένης μεσοπορώδους πυριτίας, μπορούν να ρυθμιστούν με μεταβολή της θερμοκρασίας (από 35 έως 140 °C) και της διάρκειας (από 11 έως 72 h) της αντίδρασης. Ως εκ τούτου, έλαβε χώρα σειρά δοκιμών σε ένα εύρος συνθηκών θέρμανσης και χρόνου αντίδρασης, καθώς και συνθηκών έψησης.



Στον Πίνακα 3 παρατίθενται μερικά παραδείγματα δοκιμών σύνθεσης υλικών τύπου SBA-15. Τα δείγματα που παρασκευάσθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή και το πορώδες τους και συγκρίθηκαν με το εμπορικό SBA-15. Τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών αναλύονται στις παραγράφους 17.1-17.4.

Πίνακας 3: Παραδείγματα δοκιμών ανάπτυξης SBA-15, με μεταβολές στις συνθήκες σύνθεσης.				
SBA-15-1	1g P123 + 38ml 1.6M HCl + 2.2 ml TEOS			
	ανάδευση στους 35°C → 1h			
	αυτόκλειστο: 35°C → 24h & 100°C → 48h			
	έψηση: 550°C (10°C/min) → 6h στον αέρα			
SBA-15-2	1g P123 + 26.85ml H ₂ O + 5ml HCl 37% + 2.26 ml TEOS			
	ανάδευση στους $35^{\circ}C \rightarrow 2.5h$			
	αυτόκλειστο: 35°C → 20h & 100°C → 24h			
	έψηση: 550°C (1°C/min) → 6h στον αέρα			
SBA-15-3	1g P123 + 26.85ml H ₂ O + 5ml HCl 37% + 2.26 ml TEOS			
	ανάδευση στους $35^{\circ}C \rightarrow 2.5h$			
	αυτόκλειστο: 35°C → 20h & 100°C → 24h			
	έψηση: 550°C (1°C/min) → 6h υπό ροή αέρα (50ml/min)			
	1g P123 + 26.85ml H ₂ O + 5ml HCl 37% + 2.26 ml TEOS			
SBA-15-4	ανάδευση στους 35-40°C → 4h			
3DA-13-4	αυτόκλειστο: 140°C → 4d			
	έψηση: 550°C (1°C/min) → 6h υπό ροή αέρα (50ml/min)			
SBA-15-5	1g P123 + 26.85ml H ₂ O + 5ml HCl 37% + 2.26 ml TEOS			
	ανάδευση στους $35^{\circ}C \rightarrow 2h$			
	αυτόκλειστο: 35°C → 20h & 90°C → 24h			
	έψηση: 550°C (1°C/min) → 6h υπό ροή αέρα (50ml/min)			
SBA-15-6	3g P123 + 80.55ml H ₂ O + 15ml HCl 37% + 6.78 ml TEOS			
	ανάδευση στους $35^{\circ}C \rightarrow 2h$			
	αυτόκλειστο: 35°C → 20h & 90°C → 24h			
	έψηση: 550°C (1°C/min) → 6h υπό ροή αέρα (80ml/min)			

Μετά τη συστηματική μελέτη των αποτελεσμάτων των παραπάνω δοκιμών, επιλέχθηκε ως καταλληλότερη διαδικασία για την παραγωγή πυριτικής μήτρας SBA-15 η εξής: 3 g P123

προστέθηκαν σε όξινο υδατικό διάλυμα αναλογίας 80.55 ml H₂O : 15ml HCl 37% και παρέμειναν υπό ανάδευση στους 35 °C για περίπου 1h. Στη συνέχεια προστέθηκαν 6.375 g TEOS υπό ανάδευση στην ίδια θερμοκρασία για ακόμη 2h. Ακολούθησε υδροθερμική επεξεργασία του κολλοειδούς διαλύματος σε αυτόκλειστο δοχείο για 20 h στους 35 °C και εν συνεχεία για 24 h στους 90 °C. Η λευκή γέλη διηθήθηκε υπό κενό χωρίς έκπλυση και το στερεό που παραλήφθηκε, μετά από ξήρανση στους 80 °C για ~ 24 h, τοποθετήθηκε για έψηση σε σωληνωτό φούρνο. Η θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση του οργανικού επιφανειοδραστικού και την παραγωγή πορώδους, έγινε υπό ροή αέρα (80 ml/min), με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 1 °C/min ως τους 550 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 6 h. Το τελικό προϊόν SBA-15 που παραλήφθηκε, παρουσίαζε πορώδες δίκτυο, αποτελούμενο από κυλινδρικούς μεσοπόρους οργανωμένους σε εξαγωνική διάταξη που διασυνδέονται με συμπληρωματικούς πόρους, κυρίως μικροπόρους ή στενούς μεσοπόρους.

15.4. Μεσοπορώδεις άνθρακες τύπου CMK-3

Η ανάπτυξη μεσοπορωδών άνθρακικών υλικών τύπου CMK-3 έγινε σύμφωνα με την τυπική μέθοδο εκμαγείου για νανοδομημένα υλικά [Ryoo 1999, Jun 2000, Ryoo 2001a, Ryoo 2001b, Kim 2001], με χρήση σουκρόζης ως πηγής άνθρακα. Στοχεύοντας στον σχηματισμό αντίστροφης δομής από αυτή του SBA-15, η εξαγωνικής διάταξης μεσοπορώδης πυριτία εμποτίστηκε δύο φορές με όξινο διάλυμα σουκρόζης (παρουσία H₂SO₄). Το σύνθετο υλικό, υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία κατ' αρχήν στους 100 °C για 6 h και στη συνέχεια στους 160 °C για άλλες 6 h ώστε να ενισχυθεί ο συμπολυμερισμός της πρόδρομης ένωσης άνθρακα. Κατόπιν το μερικώς ανθρακοποιημένο σύνθετο υλικό απανθρακώθηκε με πυρόλυση μέχρι τους 900 °C υπό ροή αζώτου. Ο τελικός οργανωμένος μεσοπορώδης άνθρακας προέκυψε, κατόπιν ξήρανσης, μέσω της διαλυτοποίησης της κεραμικής μήτρας με διάλυμα υδροφθορικού οξέος σε θερμοκρασία δωματίου και έκπλυση με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, κάνοντας χρήση φυγοκεντρικών σωλήνων από τεφλόν της εταιρείας Nalgene.

Σε πρώτο στάδιο, έλαβε χώρα η σύνθεση του CMK-3 με χρήση εμπορικής πυριτίας SBA-15, χαρακτηρισμός του υλικού και επανάληψη της διαδικασίας με σκοπό την τυποποίηση της παραγωγής του. Η προσπάθεια για αύξηση της ποσότητας του προϊόντος (συνήθης αναλογία x5), οδήγησε σε υλικά με όχι τόσο καλώς οργανωμένη δομή. Η αναλογία που επιλέχθηκε τελικώς να χρησιμοποιηθεί (συνήθης αναλογία x2), για την απόκτηση αξιοποιήσιμης ποσότητας υλικών με ικανοποιητικά οργανωμένο πορώδες, ήταν: 2.0 g SBA-15 : 2.5 g σουκρόζη : 0.28 g H₂SO₄ : 12.0 g H₂O για την πρώτη εμβάπτιση και 1.5 g σουκρόζη : 0.16 g H₂SO₄ : 12.0 g H₂O για τη δεύτερη. Η πυρόλυση του σύνθετου υλικού -ανθρακούχας και πυριτικής φάσης- έγινε υπό ροή αζώτου (80 ml/min) με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min μέχρι τους 900 °C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 2 h. Η απομάκρυνση του εκμαγείου έγινε με τέσσερις πλύσεις με διάλυμα υδροφθορικού οξέος 40 %, εκ των οποίων η πρώτη περιελάμβανε 24ωρη παραμονή του ανθρακοποιημένου σύνθετου στερεού, υπό ανάδευση, στο διάλυμα υδροφθορικού οξέος.

15.5. Αφρός άνθρακα τύπου γραφιτικού οξειδίου, CF

Η σύνθεση «αφρώδους» υλικού τύπου γραφιτικού οξειδίου Carbon Foam – CF, από μοριακό πρόδρομο υλικό, στηρίχθηκε σε μέθοδο που είχε αναπτυχθεί προηγουμένως από την ομάδα του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» [Bourlinos 2007]. Το συγκεκριμένο υλικό που προήλθε από πυρόλυση χλωρανιλικού νατρίου, έχει μέσο μοριακό τύπο C₂OH και είναι πρακτικώς ένα πορώδες δίκτυο συσσωματωμάτων γραφενίων (turbostratically stacked graphene layers) με αρωματικές και αλειφατικές περιοχές και υψηλή συγκέντρωση οξυγονούχων ομάδων. Σύμφωνα με την τυπική συνθετική διαδικασία (Σχήμα 17), 2.2 g του διένυδρου δινατριούχου άλατος του χλωρανιλικού οξέος πυρολήθηκαν στους 300 °C στον αέρα για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Ακολούθησε έκπλυση του ανθρακογενούς υλικού με νερό και ακετόνη και ξήρανση στους 65 °C για 24 h.



15.6. Επιφανειακή τροποποίηση ανθράκων μέσω οξείδωσης (ή αναγωγής)

Με σκοπό την αύξηση δραστικών ομάδων στην επιφάνεια των διαφόρων ανθρακικών υλικών, έλαβε χώρα σειρά δοκιμών χημικής οξείδωσης σε υγρή φάση, μεταβάλλοντας τις αντίστοιχες συνθήκες (χρόνος, θερμοκρασία, είδος και συγκέντρωση οξειδωτικών μέσων), ενώ δοκιμάστηκαν και τεχνικές όπως η θερμική κατεργασία και η επεξεργασία με τεχνολογία πλάσματος. Οι δοκιμές έγιναν σε δείγματα μικροπορώδους άνθρακα Takeda 5A (που θα συμβολίζονται εφεξής C5), οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα CMK-3 (που θα συμβολίζονται εφεξής C3), αερογέλης άνθρακα (που θα συμβολίζονται εφεξής CA) και νανοκώνων άνθρακα (που θα συμβολίζονται εφεξής CC).

Η υγρή οξείδωση με χρήση H_2O_2 30% έγινε στους 25 °C με απλή ανάδευση των υλικών στο οξειδωτικό μέσο. Το ίδιο επαναλήφθηκε και στην περίπτωση της οξείδωσης με χρήση διαλύματος HNO₃ στους 25 °C, ενώ για τις περιπτώσεις που η θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερη έγινε χρήση συσκευής αναρροής (reflux). Σε όλες τις περιπτώσεις ακολούθησε φυγοκέντριση, πλύσεις με νερό και ακετόνη ή μόνο με ακετόνη μέχρι PH≥5 και ξήρανση των υλικών.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών οδήγησαν στην επιλογή των κατάλληλων συνθηκών για την τροποποίηση των διαφόρων ανθράκων, με βασικά κριτήρια τη διακριτή βαθμιαία αύξηση των οξυγονούχων δραστικών ομάδων στην επιφάνεια τους και την αποφυγή της πλήρους κατάρρευσης της πορώδους δομής τους. Στον Πίνακα 4 παρατίθενται μερικά παραδείγματα δοκιμών τροποποίησης της επιφάνειας διαφόρων ανθράκων.

Πίνακας 4: Παραδείγματα	ι δοκιμών ε	εισαγωγής	; ή αφαίρεσ	της οξυγ	νονούχα	ον δρασ	τικών α	ομάδων	στην
επιφανεια διαφορων ανθράκων.									
	Θερμική επεξεργασία			700 °C (10°C/min) για 3h, υπό ροή Ar					
СМК-3 (С3)				(80ml/min)					
	H_2O_2	30%.	25°C	6h		12	2h	24	4h
	HNO ₃	2M	25°C	3h					
	HNO ₃	2M	80°C	1.5h	L	3h	6h		12h
	HNO ₃	2M	120°C	24h					
	Θερμική επεξεργασία			700 °C (10°C/min) για 3h, υπό ροή Ar					
				(80ml/min)					
	H_2O_2	30%	25°C	4h		6h		24h	
Takeda 5A (C5)	HNO ₃	2M	25°C	2h		4h	24h		6d
	HNO ₃	65%	25°C	6d					
	HNO ₃	2M	60°C	2h					
	HNO ₃	2M	120°C	2h	4h	6h	16h	24h	48h
Carbon Aerogel (CA)	HNO ₃	2M	120°C	6h		12	2h	24h	
	HNO ₃	2M	120°C	6h 24h					
Carbon Cones (CC)	HNO ₃	5M	120°C	24h					
	HNO ₃	65%	220°C	24h					

Μερικά από τα υλικά υπεβλήθησαν και σε θερμική κατεργασία (thermal cleaning) προκειμένου να απομακρυνθούν οι δραστικές ομάδες που έφερε η επιφάνειά τους από το στάδιο της σύνθεσής τους. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση του σωληνωτού φούρνου με ελεγχόμενη θέρμανση των αντίστοιχων υλικών υπό ροή αργού (80 ml/min) μέχρι τους 700 °C (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10 °C/min) και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 3 h.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του άνθρακα Takeda 5A επιχειρήθηκε η τροποποίηση της επιφάνειάς του και με πλάσμα οξυγόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρά τις συστηματικές προσπάθειες και τον μεγάλο αριθμό δοκιμών μεταβάλλοντας τις οξειδωτικές συνθήκες (χρόνος παραμονής, αριθμός κύκλων έκθεσης του υλικού, ισχύς), δεν κατέστη δυνατή η διακριτή αύξηση των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του ανθρακικού υποστρώματος.

15.7. Τροποποίηση ανθράκων μέσω εμπλουτισμού τους με νανοσωματίδια παλλαδίου

Η ανάπτυξη των νανοσύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, με χρήση υδατικού διαλύματος πρόδρομης ένωσης άλατος παλλαδίου. Αρχικά, η εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια τόσο αμιγών όσο και τροποποιημένων ανθράκων τύπου CMK-3 και Takeda 5A, έλαβε χώρα με τη διασπορά 130 mg άνθρακα σε 25 ml απιονισμένου H₂O, την ακόλουθη προσθήκη 25 mg άνυδρου PdCl₂ (60% Pd, Fluka) και την παραμονή του αιωρήματος υπό ανάδευση για 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με περιστασιακή χρήση ήπιας θέρμανσης στους 65 °C και λουτρού υπερήχων για τη διαλυτοποίηση του άλατος. Στη συνέχεια, 50-60 mg NaBH₄ υψηλής καθαρότητας (αναγωγικό μέσο) προστέθηκαν στο αιώρημα, το οποίο παρέμεινε υπό ανάδευση για ακόμη ~40 min. Τα τελικά νανοσύνθετα υλικά, με θεωρητική συγκέντρωση σε μεταλλικό παλλάδιο Pd₍₀₎ ~11.5% αποκτήθηκαν κατόπιν φυγοκέντρισης, έκπλυσης με νερό και ακετόνη και ξήρανσης στους 65 °C για 24 h. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς τη διασπορά άνθρακα προκειμένου να παραχθούν νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Με σκοπό την επιτυχή ανάπτυξη σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα με ομοιόμορφη διασπορά και μικρό μέγεθος νανοσωματιδίων μετάλλου, έλαβε χώρα σειρά δοκιμών, με μεταβολή: (α) των συγκεντρώσεων των στερεών ουσιών ή/και των διαλυτών, (β) των πρόδρομων ενώσεων του μετάλλου, (γ) του τρόπου ανάμειξης των συστατικών και (δ) του τρόπου αναγωγής προς μεταλλικά σωματίδια. Στον Πίνακα 5 παρατίθενται μερικά παραδείγματα δοκιμών εναπόθεσης νανοσωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια δειγμάτων C5. Οι πρόδρομες ενώσεις παλλαδίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν PdCl₂ και Pd(NO₃)₂. Η διαλυτοποίησή τους προήχθη με χρήση λουτρού υπερήχων και με ήπια θέρμανση (65°C) ή ψύξη (10°C). Το αναγωγικό μέσο ήταν NaBH₄ ή PEG Οι ιδιότητες των υλικών αυτών όπως προέκυψαν από τον συστηματικό χαρακτηρισμό τους με ποικιλία μεθόδων αναλύονται στις παραγράφους 19.15-19.16.

σωματίδια μετάλλου ήταν Pd ₍₀₎ και ο άνθρακας Takeda 5A (C5).						
C5Pd-1 (~11.5%): ενός σταδίου (one pot),	$130 \text{mg C} + 25 \text{ml H}_2\text{O} + 25 \text{mg PdCl}_2 \rightarrow 24 \text{h} (65^{\circ}\text{C}, 10^{\circ}\text{C})$					
PdCl ₂	sonic) \rightarrow 50mg NaBH ₄					
C5Dd 2 (11 59()) and a main pdCl	25ml H ₂ O + 25mg PdCl ₂ → 24h (65°C, sonic) →					
$C3Pd-2$ (~11.5%): 0 π epketµevo, PdCl ₂	$130 \text{mg C} \rightarrow 50 \text{mg NaBH}_4$					
C5Pd-3 (~11.5%): 2x τη μισή ποσότητα,	$130 \text{mg C} + 25 \text{ml H}_2\text{O} + 12.5 \text{mg (x2) PdCl}_2 \rightarrow 24 \text{h}$					
PdCl ₂	& 24h (65°C, sonic) \rightarrow 50mg NaBH ₄					
C5Dd A (-120/); or a mark and $DEC DdCl$	$500 \text{mg C} + 50 \text{ml EG} + 500 \text{mg PEG} \rightarrow 1 \text{h} \rightarrow 100 \text{mg}$					
$C3Pd-4$ (~12%). $avaywyij \mu\epsilon$ PEO, PaCl ₂	PdCl ₂ +1ml HCl 37% → 24h (sonic) → 2h σε 170°C					
C5Pd-5 (~8%): ενός σταδίου (one pot),	130mg C + 25ml H ₂ O + 25mg Pd(NO ₃) ₂ \rightarrow 24h					
$Pd(NO_3)_2$	$(65^{\circ}C, \text{ sonic}) \rightarrow 50 \text{mg NaBH}_4$					
C5Pd-6 (~9%): ενός σταδίου (one pot),	130mg C + 25ml H ₂ O + 30mg Pd(NO ₃) ₂ \rightarrow 24h					
$Pd(NO_3)_2$	$(65^{\circ}C, \text{ sonic}) \rightarrow 50 \text{mg NaBH}_4$					
C5Pd-7 (~11.5%): x2, ενός σταδίου (one	260mg C + 50ml H ₂ O + 50mg PdCl ₂ \rightarrow 24h (65°C,					
pot), $PdCl_2$	sonic) \rightarrow 100mg NaBH ₄					
C5Pd-8 (~11.5%): x2, ενός σταδίου (one	$260 \text{mg C} + \overline{50 \text{ml H}_2\text{O} + 70.14 \text{mg Pd}(\text{NO}_3)_2} \rightarrow 24 \text{h}$					
pot), $Pd(NO_3)_2$	$(65^{\circ}C, \text{ sonic}) \rightarrow 100 \text{mg NaBH}_4$					
C5Pd-9 (~11.5%): x2, αραιό, ενός σταδίου	260mg C + 100ml H ₂ O + 50mg PdCl ₂ → 24h (65°C,					
(one pot), $PdCl_2$	sonic) \rightarrow 100mg NaBH ₄					
C5Pd-10 (~11.5%): x2, αραιό, ενός σταδίου	$260 \text{mg C} + 100 \text{ml H}_2\text{O} + 70.14 \text{mg Pd}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 24 \text{h}$					
(one pot), $Pd(NO_3)_2$	$(65^{\circ}C, \text{ sonic}) \rightarrow 100 \text{mg NaBH}_4$					
C5Pd 11 ($_{11}$ 5%): x2 $\sigma\tau\alpha\delta$ my PdCl	25ml H ₂ O + 50mg PdCl ₂ (65°C, sonic) → 25ml H ₂ O					
	$+ 260 \text{mg C} \rightarrow 24 \text{h} \rightarrow 100 \text{mg NaBH}_4$					
$C5Pd 12 (-11.5\%): x2 \sigma \pi (m \delta m) Pd(NO_{-}).$	25ml H ₂ O + 74.14mg Pd(NO ₃) ₂ (10°C, sonic) \rightarrow					
$C31 u - 12 (-11.576) \cdot x^2, 0 tu y 0 v, 1 u (1003)_2$	25ml H ₂ O + 260mg C → 24h → 100mg NaBH ₄					
C5Pd-13 (~11.5%): x2, αραιό, γρήγορη	50ml H ₂ O + 74.14mg Pd(NO ₃) ₂ (10°C, sonic) \rightarrow					
ανάμειξη, $Pd(NO_3)_2$	$50\text{ml H}_2\text{O} + 260\text{mg C} \rightarrow 24\text{h} \rightarrow 100\text{mg NaBH}_4$					
C5Pd-14 (~11.5%): x2, αραιό, στάγδην,	$50 \text{ml H}_2\text{O} + 50 \text{mg PdCl}_2 (65^{\circ}\text{C}, \text{ sonic}) \rightarrow 50 \text{ml H}_2\text{O}$					
PdCl ₂	$+260 \text{mg C} \rightarrow 24 \text{h} \rightarrow 100 \text{mg NaBH}_4$					

Πίνακας 5: Παραδείγματα δοκιμών παρασκευής σύνθετων υλικών μετάλλου-άνθρακα, όπου τα

Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών οδήγησαν στην επιλογή του πλέον αποτελεσματικού τρόπου εμπλουτισμού με μεταλλικά καταλυτικά κέντρα σειράς αμιγών και τροποποιημένων ανθράκων. Η διαδικασία που επιλέχθηκε ήταν παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του υλικού με κωδικό όνομα C5Pd-14 (Πίνακας 5). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση 50 mg άλατος $PdCl_2$ σε 50 ml Η2Ο με τη βοήθεια θέρμανσης και υπερήχων, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε διασπορά 260 mg άνθρακα σε 50 ml H₂O. Ακολούθησε μετάγγιση του υδατικού διαλύματος του άλατος σε ειδική χοάνη με στρόφιγγα και στάγδην προσθήκη του στο αιώρημα με τον άνθρακα. Το μείγμα παρέμεινε 24 h υπό ανάδευση και η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 100 mg NaBH₄. Ακολούθησε φυγοκέντριση, πλύση με νερό και ακετόνη και ξήρανση σε 65 °C.

15.8. Τροποποίηση ανθράκων μέσω εμπλουτισμού τους με νανοσωματίδια αμαλγάματος παλλαδίου

Η μέθοδος του εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε επίσης για την εναπόθεση νανοσωματιδίων κράματος παλλαδίου, στην επιφάνεια αμιγών και τροποποιημένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3 αλλά και σε αφρό άνθρακα (CF). Σύμφωνα με την τυπική διαδικασία πραγματοποιήθηκε διασπορά ~ 140 mg άνθρακα σε 25 ml απιονισμένου νερού και ακόλουθη προσθήκη 25 mg άνυδρου PdCl₂ και 9.5 mg HgCl₂. Το αιώρημα παρέμενε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h. Η διαλυτοποίηση των πρόδρομων ενώσεων των αλάτων προήχθη με ήπια θέρμανση στους 65 °C και με περιστασιακή εμβύθιση του εκάστοτε μείγματος σε λουτρό υπερήχων. Για την παραλαβή του μαύρου στερεού με μεταλλικό περιεχόμενο ~12 % κ.β. και μοριακή αναλογία Pd:Hg, 4, ακολουθούσε προσθήκη ~50 mg NaBH₄ ως αναγωγικού μέσου, φυγοκέντριση, έκπλυση των σύνθετων υλικών με νερό και ακετόνη και ξήρανση στους 65 °C για 24 h. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς την διασπορά άνθρακα προκειμένου να παραχθούν νανοσωματίδια Pd₄Hg.

16. Τεχνικές χαρακτηρισμού των πορωδών υλικών και αξιολόγησης της αποθηκευτικής τους ικανότητας σε υδρογόνο

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται περιγραφή των βασικών αρχών των μεθόδων και των οργανολογικών χαρακτηριστικών του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δομικών. μορφολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων και την αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας υδρογόνου, των υλικών της παρούσας εργασίας.

16.1. Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) – Τεχνική κόνεως (XRPD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction – XRD) αποτελεί κατάλληλη τεχνική για τη διερεύνηση της κρυσταλλικότητας και της περιοδικότητας των υλικών. Κατά το φαινόμενο της περίθλασης, ένα κύμα αλληλεπιδρά με στόχο (φράγμα περίθλασης), ο οποίος διαθέτει συγκρίσιμες διαστάσεις με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης μερικών Å, όπως και οι τυπικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στις διάφορες χημικές ενώσεις, οι ενώσεις αυτές μπορούν να παίξουν το ρόλο του φράγματος περίθλασης για τις ακτίνες Χ. Οι σκεδαζόμενες ακτίνες παρατηρούνται όταν συμβάλλουν ενισχυτικά, όταν δηλαδή βρίσκονται σε φάση. Η συμβολή με ενίσχυση λαμβάνει χώρα κατά την παρουσία περιοδικότητας της

δομής των ατόμων μιας ουσίας στο χώρο. Έτσι από περιοδικές δομές μπορούν να προκύψουν χαρακτηριστικά διαγράμματα περίθλασης, από την ανάλυση των οποίων μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τη δομή του αντικειμένου-στόχου.

Η σημαντικότερη εφαρμογή της περίθλασης ακτίνων-Χ είναι η μελέτη κρυσταλλικών υλικών, στα οποία τα άτομα εμφανίζουν τάξη μεγάλης εμβέλειας. Παρόλα αυτά, η τεχνική της περίθλασης μπορεί να εφαρμοστεί και σε υλικά με πολυκρυσταλλική ή ημικρυσταλλική μορφή. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από πολλές περιοχές με περιοδική δομή σε διαφορετικό όμως προσανατολισμό (κρυσταλλίτες) και μπορούν να συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω άμορφης φάσης υλικού. Το μέγεθος και η διευθέτηση των κρυσταλλιτών μπορούν να ποικίλλουν. Οι εκτεταμένοι κρυσταλλίτες (χιλιάδες μοναδιαίες κυψελίδες) εμφανίζουν κορυφές περίθλασης σε πολύ συγκεκριμένη θέση στο διάγραμμα, λόγω ισχυρής συνεκτικής σκέδασης και αναίρεσης άλλων ανακλάσεων που δεν βρίσκονται σε φάση εντός της μεγάλης κρυσταλλικής τους δομής.

Οι κορυφές περίθλασης των τέλειων κρυστάλλων είναι ουσιαστικά γραμμές. Κάθε ατέλεια που διακόπτει την τέλεια ανάπτυξη της περιοδικότητας ενός υλικού μειώνει την κρυσταλλικότητά του. Όταν η γραμμική διάσταση της περιοδικής ανάπτυξης της δομής είναι μικρότερη από ~ 100 nm, υπάρχει ανεπαρκής αριθμός πλεγματικών επιπέδων για την αποτελεσματική αλληλοαναίρεση των ανακλώμενων ακτίνων-Χ που δεν βρίσκονται σε φάση, με αποτέλεσμα να παρατηρείται διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης (Σχήμα 18), ενώ υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν διαπλάτυνση των κορυφών (μικρο-τάσεις στους κρυσταλλίτες, επίδραση οργάνου κλπ).

Μια πολύ χρήσιμη σχέση που συνδέει το μέσο μέγεθος των νανο-κρυσταλλιτών με το εύρος των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ αποτελεί η εξίσωση Scherrer [Klug 1974]: $L_c = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$, όπου λ το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ προερχόμενων από τη συγκεκριμένη πηγή του οργάνου, K μία σταθερά που εξαρτάται από τη γεωμετρία των κρυσταλλικών περιοχών (~0.9 για σφαιρική γεωμετρία), B το εύρος της καμπύλης περίθλασης στο μέσο του μέγιστου της κορυφής, (Full Width at Half Maximum, FWHM) εκφρασμένο σε ακτίνια (rad), Lc το φαινόμενο μέγεθος του κρυσταλλίτη και θ το μισό της γωνίας 2θ στην οποία παρατηρείται η κορυφή της καμπύλης στο γράφημα XRD.



Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, (Σχήμα 19) μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων hkl με απόσταση d, που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ, θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν: $n\lambda = 2d \sin \theta$, όπου λ το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, θ η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης και των επιπέδων που προκαλούν την ανάκλαση εκφρασμένη σε ακτίνια (rad), d η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και n ένας ακέραιος αριθμός που εκφράζει την τάξη της ανάκλασης. Με την σχέση αυτή εκφράζεται ότι η «διαφορά πορείας» (2dsinθ) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα hkl πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας. Οι δείκτες hkl (δείκτες Miller) είναι χαρακτηριστικοί για την ομάδα επιπέδων που βρίσκονται σε απόσταση d_{hkl} μεταξύ τους.



Κατά την τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης, το δείγμα αποτελείται από σωματίδια σε τυχαίους προσανατολισμούς. Έτσι, για μονοχρωματική ακτινοβολία ανεξάρτητα από την γωνία πρόσπτωσης στο δείγμα, θα υπάρχει πάντα έστω κι ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης με τον κατάλληλο προσανατολισμό (κατάλληλη γωνία θ των ατομικών επιπέδων του στερεού σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία) που θα δίνει σύμφωνη σκέδαση ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg. Μιας και τα επίπεδα μπορούν να βρίσκονται σε κάθε δυνατό προσανατολισμό, ο γεωμετρικός τόπος των σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος

με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για καθεμία από τις γωνίες θετικής συμβολής (2θ η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδασμένης δέσμης).

Με χρήση της εξίσωσης Bragg είναι δυνατός ο υπολογισμός της απόστασης d_{hkl} μεταξύ των επιπέδων περίθλασης ενός στερεού (d-spacing). Η σύνδεση της πλεγματικής απόστασης με την κρυσταλλική / οργανωμένη δομή ενός στερεού (τύπος πλέγματος ή συμμετρίας στο χώρο), μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό του μεγέθους της θεμελιώδους μοναδιαίας κυψελίδας ή σταθεράς πλέγματος a_0 (unit cell size or lattice parameter).

Σε οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά (π.χ. MCM-41, SBA-15, CMK-3), η περίθλαση ακτίνων Χ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει την κανονικότητα της εξαγωνικής διάταξης των πόρων. Σε αυτήν την περίπτωση η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των εξαγωνικά διατεταγμένων πόρων κι επομένως από το διάγραμμα XRD μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ των κέντρων των μεσοπόρων α₀ (μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας) (Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση της μεσοπορώδους διάταξης του MCM-41, όπου wt το πάχος των πυριτικών τοιχωμάτων, d₍₁₀₀₎ η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (100) και α₀ το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας (μεσοπόροι) [Souza 2006].

Η σχέση που συνδέει την απόσταση d_{hkl} με το μέγεθος a_0 της μοναδιαίας κυψελίδας εξαγωνικής συμμετρίας μπορεί να λάβει τη μορφή: $\alpha_0 = \frac{2 \cdot d_{hkl}}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{(h^2 + hk + k^2)}$ και ως εκ τούτου για την οικογένεια των επιπέδων περίθλασης (100) θα ισχύει: $\alpha_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$. Με τη βοήθεια της σχέσης αυτής, μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί το πάχος του άμορφου ανόργανου τοιχώματος w_t αν είναι γνωστή η μέση ακτίνα των μεσοπόρων του υλικού, σύμφωνα με τη σχέση: $w_t = \alpha_0 - 2r$. Έχει προταθεί, ότι με συνδυασμό της τεχνικής περίθλασης σκόνης ακτίνων X και της ποροσιμετρίας αζώτου, μπορούν να εξαχθούν πολλές πληροφορίες που αφορούν μεσοπορώδη οργανωμένα υλικά, τόσο πυριτικά όσο και με βάση τον άνθρακα. Έτσι έχουν εφαρμοστεί κατάλληλες σχέσεις μεταξύ δομικών παραμέτρων και παραμέτρων ρόφησης, που μπορούν να υπολογίσουν εκτός από το πάχος των τοιχωμάτων και τη διάμετρο των πόρων (W_d) πυριτίας SBA-15 [Kruk 1997, Sayari 1997, Jaroniec 2006b], ενώ παρόμοιας φύσης εξισώσεις έχουν εφαρμοστεί για τον υπολογισμό του εύρους των νανοράβδων οργανωμένων ανθράκων τύπου CMK-3 (W_{rod}) (Σχήμα 21) καθώς και του πλάτους των μεσοπόρων τους (W_p) [Joo 2002].



Σχημα 21: Απλοποιημενη σχηματικη αναπαρασταση της οργανωμενης 2D εξαγωνικης δομης άνθρακα CMK-3 με μεσοπόρους εύρους W_p , από την οποία έχει παραληφθεί η σύνδεση μεταξύ των νανοράβδων εύρους W_{rod} [Joo 2002].

Οι σχέσεις που έχουν προταθεί, συνοψίζονται ως εξής:

Διάμετρος πόρων SBA-15: $W_d = c \cdot d_{(100)} \cdot \left(\frac{V_{meso}}{V_{meso} + 1/\rho + V_{micro}}\right)^{1/2}$ [Kruk 1997]

Εύρος νανοράβδων CMK-3:
$$W_{rod} = c \cdot d_{(100)} \cdot \left(\frac{1/\rho + V_{micro}}{V_{meso} + 1/\rho + V_{micro}}\right)^{1/2}$$
 [Joo 2002]

Εύρος πόρων CMK-3:
$$W_p = d_{(100)} \cdot \left[\frac{4}{3} - c \cdot \left(\frac{1/\rho + V_{micro}}{V_{meso} + 1/\rho + V_{micro}}\right)^{1/2}\right]$$
 [Joo 2002],

όπου: c μια σταθερά (θεωρείται 1.213 για πόρους σφαιρικής διατομής), d_{100} η ενδοπλεγματική απόσταση των επιπέδων (100), ρ η πυκνότητα των τοιχωμάτων των πόρων (θεωρείται 2.2 g/cm³ για τη σίλικα και 2.1 g/cm³ για τον άνθρακα), V_{meso} ο όγκος των βασικών μεσοπόρων και V_{micro} ο όγκος των συμπληρωματικών πόρων.

Η δομή των πυριτικών και ανθρακικών υλικών της παρούσας εργασίας χαρακτηρίστηκε σε μικρές και ευρείες γωνίες με χρήση περιθλασίμετρου Rigaku R-AXIS IV εφοδιασμένου με ανιχνευτή με επίπεδη πλάκα απεικόνισης (Imaging Plate Detector) και πηγή ακτίνων-Χ που αποτελείται από άνοδο χαλκού (Rigaku RU-H3R Rotating Copper Anode X-ray Generator), παράγοντας ακτινοβολία μέσου μήκους κύματος λ= 1.54 Å που αντιστοιχεί σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις τύπου Cu-Ka.



Τα δείγματα κατά τη μέτρηση τοποθετούνταν σε τριχοειδή δειγματοφορέα κάθετα στην ακτίνα για περίπου 10 min, κατά τη διάρκεια των οποίων ταλαντεύονταν από 0-5° (oscillation), ενώ ο ανιχνευτής είχε τη δυνατότητα να μετακινείται σε μεγαλύτερες ή μικρότερες αποστάσεις (Σχήμα 22).

16.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (IR) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των υλικών. Η απορροφούμενη υπέρυθρη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα δόνησης. Όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίση με τη διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών επιπέδων. Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει διάφορους τρόπους δόνησης σε ένα μόριο μέσω αλλαγής στη διπολική του ροπή. Στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας παρατηρούνται απορροφήσεις που οφείλονται σε συμμετρικές ή ασύμμετρες εκτάσεις των δεσμών των μορίων, αλλά και σε κάμψεις των δεσμών, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται διάφοροι τρόποι παραμόρφωσής τους (δονήσεις σείσης, αιώρησης, συστροφής και ψαλιδισμού). Οι συχνότητες στις οποίες παρατηρούνται απορροφήσεις συσχετίζονται με το είδος του δεσμών μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο ή ακόμη και με χαρακτηριστικές δραστικές ομάδες από τον συνδυασμό δονήσεων σε πιο περίπλοκα μόρια

Στην φασματοσκοπία υπερύθρου, η απορρόφηση (absorbance, A) ή η διαπερατότητα (transmittance, T) καταγράφονται συναρτήσει της συχνότητας σε κυματάριθμους (cm⁻¹) που είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος λ. Η διαπερατότητα ορίζεται ως ο λόγος των εντάσεων της εξερχομένης προς την εισερχομένη δέσμη: $T = I/I_0$ και συνδέεται με την απορρόφηση μέσω της σχέσης: $A = log(1/T) = log(I_0/I)$. Στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η % διαπερατότητα, δηλαδή % T=100 T.

Όσο μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν έναν δεσμό τόσο μεγαλύτερη η ισχύς του, με συνέπεια η απορρόφηση να εμφανίζεται σε μεγαλύτερους κυματάριθμους. Έτσι, δεσμοί που παρουσιάζουν μεγάλη ισχύ και μικρή ανηγμένη μάζα εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες.

Οι νανοδομές άνθρακα εμφανίζουν συνήθως ελάχιστες απορροφήσεις δόνησης στο υπέρυθρο [Kim 2005b]. Παρόλα αυτά το μεγαλύτερο πρόβλημα που σχετίζεται με τη φασματοσκοπία υπερύθρου αυτών των υλικών έγκειται στην ιδιαίτερη φύση που παρουσιάζει το ανθρακικό τους πλέγμα. Η συζυγία η οποία αναπτύσσεται κατά μήκος των νανοδομών άνθρακα οδηγεί σε δονητικές απορροφήσεις οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα μία ισχυρή και συνεχή απορρόφηση σε όλη τη περιοχή του φάσματος. Η απορρόφηση αυτή συχνά καθιστά δύσκολη την παρατήρηση κορυφών που οφείλονται σε κάποιες χαρακτηριστικές χημικές ομάδες.

Στις μέρες μας χρησιμοποιείται πλέον φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, FTIR). Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος (μείωση του χρόνου της διαδικασίας, δυνατότητα πολλών σαρώσεων με σημαντική μείωση του θορύβου, σημαντική βελτίωση των εντάσεων απορρόφησης, δυνατότητα επεξεργασίας φασμάτων με H/Y). Η ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών για το FTIR στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ είναι περίπου 4 cm⁻¹.

Η λήψη των φασμάτων IR, έγινε χρήση φασματόμετρου Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με κρύσταλλο αδάμαντα ολικής ανάκλασης (Σχήμα 23) ATR (Attenuated Total Reflection) και σύστημα απομάκρυνσης του CO₂ και της υγρασίας με

διοχέτευση ρεύματος αζώτου ενώ διέθετε και ανιχνευτή ευρέος φάσματος MCT (Mercuric Cadmium Telluride), ψυχόμενου με υγρό άζωτο. Το όργανο παρείχε τη δυνατότητα τοποθέτησης των λειοτριβημένων δειγμάτων απευθείας επάνω στην επιφάνεια του αδάμαντα χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (μέθοδος ATR).



16.3. Θερμική ανάλυση

Η θερμική ανάλυση ενός στερεού δείγματος συνίσταται στην παρακολούθηση των μεταβολών της κατάστασής του (π.χ. διάσπαση δεσμών, τήξη κλπ) και των μεταβολών που αυτές επιφέρουν σε χαρακτηριστικά του δείγματος (μάζα κ.ά.) συναρτήσει της ανόδου της θερμοκρασίας. Η τεχνική αυτή αν και αποτελεί καταστροφική μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών, εφαρμόζεται ευρέως τόσο σε ποιοτικές όσο και σε ποσοτικές αναλύσεις δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες σχετικά π.χ. με τη θερμική σταθερότητα ή τη φύση των υλικών, τη θερμότητα αντίδρασης, την ενέργεια ενεργοποίησης κλπ.

Ο όρος θερμική ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών ανάλυσης, με κυριότερες τη θερμοσταθμική ανάλυση TGA, τη διαφορική θερμική ανάλυση DTA και τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC. Στα πειράματα TG η μεταβολή στη μάζα ενός δείγματος καταγράφεται αυτόματα συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Δεδομένου των παραγόντων που συμβάλουν στο φαινόμενο της άνωσης και τελικώς στη μάζα που καταγράφεται (διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας, άνωση του αέρα και ρεύματα μεταφοράς θερμότητας μέσα στον κλίβανο) απαραίτητη είναι η δημιουργία καμπύλης διόρθωσης που θα αντισταθμίζει αυτές τις επιδράσεις, καθιστώντας βέβαιο ότι στις ίδιες συνθήκες ροής αερίου και θερμοκρασίας οι αλλαγές στο πραγματικό πείραμα οφείλονται στις ιδιότητες του υπό

εξέταση υλικού. Η καμπύλη προκύπτει από την καταγραφή των αλλαγών με τη θερμοκρασία σε πείραμα αναφοράς με χρήση αδρανούς κενού χωνευτηρίου. Στα πειράματα DTA ή DSC μετράται η θερμοκρασιακή διαφορά ΔT ανάμεσα στο δείγμα και σε ένα αδρανές υλικό αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου εντοπίζονται αλλαγές στο θερμικό περιεχόμενο του εξεταζόμενου δείγματος εξαιτίας κάποιας φυσικής ή χημικής μεταβολής της κατάστασής του (αλλαγή φάσης, διάσπασης κλπ). Συνήθως οι μετρήσεις TG και DTA γίνονται ταυτόχρονα κατά την ανάλυση ενός δείγματος.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις TGA για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων και τη μελέτη των αντίστοιχων θερμικών μεταβολών, στα υλικά που παρασκευάσθηκαν. Οι εν λόγω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης SETARAM SETSYS Evolution 18 Analyser, σε θερμοκρασιακό εύρος 25 – 1100 °C, με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min και υπό ροή αέρα (16 ml/min), χρησιμοποιώντας δειγματοφορείς από Al₂O₃.

16.4. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM) χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με την οποία σαρώνει την επιφάνεια ενός δείγματος και παράγει εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια (διακριτική ικανότητα της τάξης των μερικών nm), το οποίο είναι και το κύριο πλεονέκτημα έναντι της χρήσης οπτικού μικροσκοπίου.

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

Στην παρούσα εργασία η μορφολογία των υλικών καθώς και το μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων των σύνθετων υλικών που αναπτύχθηκαν, χαρακτηρίστηκαν με χρήση ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου σάρωσης Jeol JSM 70401F εξοπλισμένο με λειτουργία ήπιας δέσμης (Gentle Beam mode).

16.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονιακής διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Το μικροσκόπιο ηλεκτρονιακής διέλευσης (ΤΕΜ) χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος, η οποία διαπερνά το δείγμα. Ακολούθως, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται μέσω συγκεντρωτικών φακών σε φθορίζουσα οθόνη όπου αποτυπώνεται το είδωλο του δείγματος. Με την τεχνική ΤΕΜ μπορεί να επιτευχθεί ακόμη μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα με την οποία παρέχονται λεπτομέρειες που δεν είναι εύκολα διακριτές με άλλες μεθόδους παρατήρησης.

Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι υλικά με ανομοιόμορφη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή πάχος αλληλεπιδρούν με τη δέσμη ηλεκτρονίων με τέτοιο τρόπο ώστε να προκύπτει είδωλο με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή πάχος έχει ένα υλικό, τόσο πιο σκοτεινό θα είναι το είδωλό του (τα μεταλλικά νανοσωματίδια αποτυπώνονται ως πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα σκεδάζουν ελάχιστα). Το μικροσκόπιο διέλευσης αποτελείται από μία πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων (κάθοδος βολφραμίου ή ακίδα LaB₆), έναν δειγματοφορέα και ένα σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών με τους μπορεί να επιτευχθεί η εστίαση της δέσμης, η εστίαση της εικόνας στην οθόνη και η ρύθμιση της μεγέθυνσης. Το όλο σύστημα πρέπει να βρίσκεται υπό υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Τοιτ τουλάχιστον. Στην παρούσα εργασία η μορφολογία των υλικών που αναπτύχθηκαν, χαρακτηρίστηκαν με χρήση ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διέλευσης JEM-2100 υψηλής διακριτικής ικανότητας, με τάση λειτουργίας 200kV και εξοπλισμένο με ακίδα από εξαβορίδιο του λανθανίου (LaB₆).

16.6. Ποροσιμετρία αζώτου

Ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής ενός στερεού υλικού, γίνεται ως επί το πλείστον μέσω της μελέτης της φυσικής προσρόφησης ενός αδρανούς αερίου (συνήθως αζώτου) στην επιφάνεια του στερεού, υπό σταθερή θερμοκρασία (συνήθως 77 K) και σε χαμηλές πιέσεις (συνήθως μέχρι 1 bar). Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου εκφράζεται συνήθως σε μονάδες μάζας ή όγκου ανηγμένου σε κανονικές συνθήκες (STP). Ο προσδιορισμός της ποσότητας του αερίου που προσροφάται σε διάφορες πιέσεις ισορροπίας (ή τιμές σχετικής πίεσης P/P₀), οδηγεί στην καταγραφή της ισοθέρμου προσρόφησης. Το σχήμα της ισοθέρμου παρέχει άμεσα πληροφορίες για τον μηχανισμό της προσρόφησης, την αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού-προσροφημένης ουσίας, τη διαθέσιμη ειδική επιφάνεια, καθώς και τον όγκο και το μέσο μέγεθος των πόρων.

Για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των υλικών της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης Ν₂ στους 77 K σε αυτόματο ογκομετρικό αναλυτή προσρόφησης αερίων τύπου Autosorb-1-MP, του οίκου Quantachrome (Σχήμα 24).



Η συγκεκριμένη διάταξη παρέχει τη δυνατότητα μετρήσεων από πολύ χαμηλές πιέσεις $(P/P_0 \sim 10^{-5})$ οι οποίες απαιτούνται για τη μελέτη μικροπορωδών υλικών. Πριν από κάθε μέτρηση, επαρκής μάζα από το εκάστοτε δείγμα (20-50 mg) υποβαλλόταν σε κατάλληλη απαερίωση (θέρμανση στους 250 °C για ~ 48 h) υπό υψηλό κενό (της τάξης των 10^{-6} mbar), ενώ για τις μετρήσεις προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο N₂ (99.9999%). Η εκτίμηση της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων έγινε με χρήση της μεθόδου BET

λαμβάνοντας υπόψη και τα αναγκαία κριτήρια συνέπειας κατά ISO 9277:2010 (2^η έκδοση). Ο όγκος και η ειδική επιφάνεια των μικροπόρων προσδιορίστηκαν βάσει της προσέγγισης Dubinin-Radushkevich (DR). Η εκτίμηση του συνολικού όγκου των πόρων των υλικών έγινε σύμφωνα με την ποσότητα της ροφημένης ουσίας σε σχετική πίεση πλησίον της μονάδας (P/P₀ = 0.95–0.99). Ο όγκος των μεσοπόρων εκτιμήθηκε με αφαίρεση του όγκου των μικροπόρων από τον συνολικό όγκο των πόρων. Το εκατοστιαίο ποσοστό μικροπορώδους εκτιμήθηκε από το λόγο του όγκου των μικροπόρων προς το συνολικό όγκο των πόρων επί τοις εκατό. Η κατανομή μεγέθους των πόρων εκτιμήθηκε μετά από την εφαρμογή μεθόδων DFT (non-local density functional theory – NLDFT και quenced solid density functional theory – QSDFT) που παρέχονται από το λογισμικό επεξεργασίας δεδομένων (έκδοση 2.01) της εταιρείας Quantachrome.

16.7. Αποτίμηση της αποθηκευτική ικανότητας πορωδών στερεών σε υδρογόνο

Η ποσότητα (moles) ροφημένου υδρογόνου n_{ads} σε έναν κλειστό όγκο που περιλαμβάνει το δείγμα, θα είναι ίση με την ποσότητα αερίου n_i που εισάγεται στο σύστημα μείον την ποσότητα των ελεύθερων μορίων στην αέρια φάση: $n_{ads} = n_i - V_g \rho_g$, όπου V_g ο ελεύθερος όγκος (συμπεριλαμβανομένου του όγκου των πόρων) που καταλαμβάνει ένα αέριο παρουσία προσροφημένης φάσης στην επιφάνεια του στερεού και ρ_g η πυκνότητά του. Ο πραγματικός όγκος που καταλαμβάνεται από την αέρια φάση (V_g) είναι δύσκολο να προσδιορισθεί στην πραγματικότητα με αποτέλεσμα η απόλυτη (absolute) ροφημένη ποσότητα (n_{ads}) να είναι δυνατόν να εκτιμηθεί μόνο μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

Η ποσότητα που προκύπτει πειραματικά ονομάζεται ροφημένη ποσότητα περίσσειας (excess, n_{ex}) και ορίζεται ως η ποσότητα του αερίου που ροφάται από το δείγμα σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, σε όγκο που περιλαμβάνει και τον ροφητή, μείον την ποσότητα που θα αποθηκευόταν υπό τις ίδιες συνθήκες, απουσία αλληλεπιδράσεων αερίουστερεού [Zhou 2007, Zhou 2006a Hirscher 2010a]: $n_{ex} = n_i - V_0 \rho_g$, όπου V_0 ο όγκος που θα καταλάμβανε το αέριο παρουσία του στερεού αν δεν υπήρχε καθόλου ροφημένη ουσία στην επιφάνειά του και ο οποίος προσδιορίζεται κατά βάση με χρήση ηλίου (He), δεδομένου ότι θεωρείται τυπικώς μη-προσροφήσιμο αέριο [Myers 2002]. Η σχέση που συνδέει την απόλυτη ροφημένη ποσότητα με αυτή που υπολογίζεται πειραματικώς, περιγράφεται μέσω του μοντέλου του Gibbs για την ρόφηση στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων [Gibbs 1928] και
εκφράζεται από την εξίσωση: $n_{ex} = n_{ads} - \rho_g (V_0 - V_g)$. Η διαφορά $V_a = (V_0 - V_g)$ αντιστοιχεί στον όγκο που καταλαμβάνει η ροφημένη ποσότητα στην επιφάνεια και τους πόρους του ροφητή. Έτσι η ποσότητα ρόφησης που προσδιορίζεται πειραματικά μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχέσης: $n_{ex} = n_{ads} - \rho_g V_a$. Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η διαφορά μεταξύ του ελεύθερου όγκου που καθορίζεται με εκτόνωση ηλίου και του πραγματικού ελεύθερου όγκου που καθορίζεται από τον όγκο του προσροφημένου αερίου.



Δεδομένου ότι ένα πορώδες στερεό διαθέτει πεπερασμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης κυρίως εντός των πόρων του, υπάρχει ένα μέγιστο στον αριθμό των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν σε υψηλές πιέσεις. Ως εκ τούτου, προκύπτει ότι η απόλυτη ροφημένη ποσότητα (n_{ads}) αυξάνεται αρχικά με αύξηση της πίεσης και προσεγγίζει ασυμπτωτικά μία μέγιστη τιμή. Από την άλλη πλευρά, η πυκνότητα του αερίου (ρ_g) αυξάνεται μονοτονικά σε υπερκρίσιμες συνθήκες (αδυναμία συμπύκνωσης). Επομένως η ποσότητα n_{ex} θα παρουσιάζει μέγιστο στην τιμή πίεσης όπου ο ρυθμός αύξησης του n_{ads} είναι ίσος με το ρυθμό αύξησης του $\rho_g V_a$ [Zhou 2006a, Zhou 2006b]. Το γεγονός ότι οι ισόθερμες προσρόφησης μετρημένες πειραματικώς σε υπερκρίσιμες συνθήκες θερμοκρασίας παρουσιάζουν καμπή συνήθως μόνο σε πολύ υψηλές πιέσεις, έχει ως αποτέλεσμα οι ισόθερμες υδρογόνου για πορώδη υλικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 77 K) και υψηλές πιέσεις, να περιγράφονται ικανοποιητικά από



Σε χαμηλές πιέσεις ή/και υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. 298 K) η ισόθερμος δεν παρουσιάζει πλατώ και η γραμμική αύξηση της ροφούμενης ποσότητας σε υδρογόνο περιγράφεται με τη γραμμική ισόθερμο τύπου Henry: $n = k_H P$, όπου k_H η σταθερά Henry, ως συνέπεια της αραιής προσροφημένης φάσης που συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο.

Ποσοτικά η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους, με πιο διαδεδομένους το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος (wt%) και την ογκομετρική πυκνότητα (vol):

 - η αποθηκευτική ικανότητα κατά βάρος (wt %) ορίζεται ως η μάζα του υδρογόνου που προσροφάται, προς την ολική μάζα του συστήματος (άθροισμα μάζας ροφητή και ροφημένης

ουσίας) σε εκατοστιαία βάση: $wt\% = \frac{m_{H_2}}{(m_{H_2} + m_s)} \cdot 100$, όπου m_{H_2} η μάζα του

προσροφημένου υδρογόνου και m_s η απαεριωμένη μάζα του στερεού ροφητή.

- η αποθηκευτική ικανότητα κατ' όγκο (vol) ορίζεται ως η ποσότητα του προσροφημένου υδρογόνου δια τον όγκο του στερεού δείγματος: $vol = m_{H_2}/V_s$, όπου V_s ο όγκος που καταλαμβάνει το στερεό.

Η ποσότητα του υδρογόνου που μπορεί να ροφηθεί από κάποιο υπόστρωμα σε κλειστό κύκλωμα, υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορεί να προσδιοριστεί συναρτήσει της πίεσης, είτε (α) μέσω σταθμικής μεθόδου καταγράφοντας τη μεταβολή της μάζας του δείγματος με μικροζυγό (άμεση μέτρηση ροφητικής ικανότητας), είτε (β) μέσω ογκομετρικής μεθόδου

καταγράφοντας τη μεταβολή της πίεσης του υδρογόνου στο κλειστό σύστημα (έμμεσος υπολογισμός της συγκέντρωσης υδρογόνου μέσω συσχέτισης πίεσης-θερμοκρασίας-όγκου). Κατά την εφαρμογή και των δύο μεθόδων πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή σε μεγάλο αριθμό πειραματικών παραμέτρων (πιθανότητα διαρροών, έλεγχος θερμοκρασίας, διακρίβωση των όγκων, καθαρότητα του χρησιμοποιούμενου αερίου, ποσότητα του δείγματος), ενώ πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η μη-ιδανικότητα του αερίου σε υψηλές πιέσεις. Ειδικότερα, στην περίπτωση της σταθμικής μεθόδου είναι απαραίτητη η διόρθωση των μετρήσεων εξαιτίας της άνωσης από το ρευστό που περιβάλει το δείγμα, ενώ πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και οι μηχανικές διαταράξεις και τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας [Gross 2012]. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της ογκομετρικής μεθόδου, η μέτρηση του ελεύθερου όγκου, και η κατάλληλη βαθμονόμηση των μανομέτρων, παίζουν σημαντικό ρόλο για την ορθότητα των αποτελεσμάτων [Gross 2012].

16.8. Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ισοθέρμων ρόφησης υδρογόνου με ογκομετρικές διατάξεις

Η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο των υλικών της παρούσας εργασίας ελέγχθηκε με συστηματικές μετρήσεις ρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις. Πιο συγκεκριμένα, σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε πίεση μέχρι 1 bar, και θερμοκρασίες 77 K και 298 K, χρησιμοποιώντας τον ογκομετρικό αναλυτή προσρόφησης αερίων Autosorb-1-MP.

Οι μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις έως 120 bar, πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματη ογκομετρική διάταξη υψηλής πίεσης (Hy-Energy PCTPro-2000 της εταιρείας SETARAM), η απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της οποίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 27, με χρήση αέριου υδρογόνου εξαιρετικής καθαρότητας (99.9999%). Μετά την τοποθέτηση κατάλληλης ποσότητας (50-120 mg) δείγματος σε δειγματοφορέα από ανοξείδωτο χάλυβα, ακολουθούσε απαερίωσή του με θέρμανσή του στους 250 °C υπό υψηλό κενό για τουλάχιστον 24 h. Πριν από κάθε μέτρηση γινόταν ακριβής προσδιορισμός των επιμέρους όγκων του συστήματος με χρήση αέριου ηλίου. Το κύριο τμήμα της διάταξης παρέμενε σε σταθερή θερμοκρασία (~303 K) με τη βοήθεια ειδικά σχεδιασμένου αερόλουτρου. Αντίστοιχα, η εμβάπτιση του δειγματοφορέα σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρο (για μετρήσεις σε 298 K) ή ειδικά διαμορφωμένου δοχείου υγρού αζώτου (για μετρήσεις σε 77 K) διασφάλιζε τις απαραίτητες ισοθερμοκρασιακές συνθήκες κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.



16.9. Πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ισοθέρμων ρόφησης υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις με σταθμική διάταξη μαγνητικής σύζευξης

Για κάποια επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και πιέσεις μέχρι 100 bar και σε σταθμικό σύστημα μαγνητικής σύζευξης (Rubotherm, Magnetic Suspension Balance), η απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 28. Και σε αυτήν την περίπτωση πριν από κάθε μέτρηση (α) το δείγμα υποβαλλόταν σε απαερίωση με θέρμανση στους 250 °C υπό υψηλό κενό για τουλάχιστον 24 h και (β) γινόταν «τυφλό» πείραμα με χρήση αέριου ηλίου για την ογκομέτρηση του συστήματος. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου της συσκευής επέτρεπε τη συνεχή βαθμονόμηση της διάταξης της ζύγισης και της μέτρησης του απόβαρου. Ο κατάλληλος συνδυασμός αερόλουτρου – υδατόλουτρου (με τη χρήση αντίστασης και συστήματος κυκλοφορητή ψύξης/θέρμανσης Julabo FP88-ME, με δυνατότητα λειτουργίας σε θερμοκρασιακό εύρος -88 °C έως +100 °C, αντίστοιχα), επέτρεπε την αποκατάσταση ισοθερμοκρασιακών συνθηκών κατά την διεξαγωγή πειραμάτων ρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου. Κατά την διάρκεια κάθε πειράματος ρόφησης οι ληφθείσες τιμές ισορροπίας καταγράφονταν κατόπιν επαναπροσδιορισμού του απόβαρου, ενώ ιδιαίτερη προσοχή δινόταν και στον ρυθμό εισαγωγής – εξαγωγής αερίων στο κελί ώστε να αποφευχθεί η απώλεια μάζας δείγματος.



16.10. Πειραματική διαδικασία μελέτης θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίων σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας

Η βασική λειτουργία ενός φασματογράφου μάζας στηρίζεται στον ιονισμό των εισερχόμενων μορίων, την επιτάχυνση αυτών σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, τη διάσπαση σε φορτισμένα θραύσματα ιόντων και την ταυτοποίηση των ιόντων, με βάση τον λόγο μάζας προς φορτίο. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος, η πηγή ιονισμού, ο αναλυτής μάζας και ο ανιχνευτής ιόντων βρίσκονται υπό υψηλό κενό (της τάξης των 10⁻⁵-10⁻⁸ torr). Τα ιόντα μπορεί να παραχθούν με διάφορους τρόπους όπως με δέσμη ηλεκτρονίων (EI), χημικό ιονισμό (CI), ιονισμό πεδίου, ιονισμό με δέσμη ταχέως κινούμενων ατόμων (FAB), ιονισμό μέσω παραγωγής δευτεροταγών ιόντων (SI-MS) κλπ.

Ο διαχωρισμός των ιόντων βάσει της μάζας και του φορτίου τους γίνεται από κατάλληλο ανιχνευτή, π.χ. τύπου κυπέλλου Faraday (Faraday Cup), τύπου πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM), τύπου Channeltron κλπ, ενώ μπορεί να χρησιμοποιούνται και συνδυασμένοι ανιχνευτές για σημαντική αύξηση της ευαισθησίας.

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε ειδικό σύστημα αποτελούμενο από ογκομετρική διάταξη ρόφησης αερίων σε συνδυασμό με τετραπολικό φασματόμετρο μάζας (OmniStar GSD 301 O1, Pfeiffer), προκειμένου να καταστεί δυνατή σειρά μετρήσεων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου μέχρι τους 650 °C. Η ογκομετρική αυτή διάταξη συνίσταται από κελί δείγματος (από χαλαζία) συνδεδεμένο με φιάλη αερίου, ευαίσθητο μανόμετρο, τουρμπο-μοριακή αντλία, αντλία κενού και την είσοδο του φασματογράφου μάζας καθώς και αυτοσχέδιο κλίβανο (εξοπλισμένο με σύστημα ελέγχου και καταγραφής θερμοκρασίας) με δυνατότητα λειτουργίας από 25 °C έως 750 °C.

Η εισαγωγή του αέριου δείγματος γίνεται μέσω θερμοστατούμενου (στους 120 °C) τριχοειδούς σωλήνα, με μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό του δείγματος να οδηγείται στον αναλυτή (η μεγαλύτερη ποσότητα απομακρύνεται από την αντλία κενού ώστε η πίεση στο φασματογράφο μάζας να παραμένει μικρότερη από 10⁻⁵ mbar).

Την κατάλληλη απαερίωση του εκάστοτε δείγματος (θέρμανση στους 250 °C σε υψηλό κενό για τουλάχιστον 24 h) ακολουθούσε η εισαγωγή συγκεκριμένης ποσότητας αερίου (συνήθως της τάξης των 50 mbar) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας και τη σταθεροποίηση επομένως της καταγραφόμενης πίεσης (συνήθως μετά από 24 h) η αέρια φάση κατευθυνόταν στον αναλυτή του φασματόμετρου μάζας. Η όλη διαδικασία επαναλαμβανόταν με ενδιάμεση απαερίωση του δείγματος μεταξύ διαδοχικών κύκλων ρόφησης – εκρόφησης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

17. Βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης και τυποποίηση της παραγωγής οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών – Χαρακτηρισμός των υλικών

Με σκοπό την ανάπτυξη μεσοπορώδους πυριτίας SBA-15 με ελεγχόμενα δομικά χαρακτηριστικά και επιθυμητές ιδιότητες, πραγματοποιήθηκε εκτενής σειρά δοκιμαστικών συνθέσεων και τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν παραθέτονται παρακάτω. Τα δείγματα φέρουν κωδικό όνομα SBA-15-x, όπου x αύξων αριθμός που δηλώνει τον αριθμό επανάληψης της διαδικασίας σύνθεσης. Η αλλαγή σε κάποια από τις συνθήκες παρασκευής των αρχικών δειγμάτων, αναφέρεται αναλυτικά στον Πίνακα 3 της προηγούμενης ενότητας.

Με τον ίδιο τρόπο επιδιώχθηκε η τυποποίηση της μεθόδου εκμαγείου και για την παραγωγή του μεσοπορώδους άνθρακα τύπου CMK-3 και πάλι μέσω μεγάλου αριθμού δοκιμαστικών συνθέσεων. Η επιτυχία της αναπαραγωγισιμότητας των αντίστοιχων υλικών πιστοποιήθηκε με σύγκριση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που φέρουν κωδικό όνομα C3-x, όπου x αύξων αριθμός που δηλώνει τον αριθμό επανάληψης της διαδικασίας σύνθεσης. Η προσπάθεια για αύξηση της ποσότητας παραγθέντος άνθρακα C3 οδήγησε στην ανάπτυξη δείγματος, που φέρει κωδικό όνομα C3-8, με τη χρήση πενταπλάσιας (x5) από τη βασική (x1) αναλογίας αντιδρώντων. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα, πλην του πρώτου C3-1 (για το οποίο χρησιμοποιήθηκε η βασική αναλογία αντιδρώντων x1), αναπτύχθηκαν με εφαρμογή διπλάσιας αναλογίας από τη βασική και για το λόγο αυτό το προσδιοριστικό (x2) παραλήφθηκε από το κωδικό τους όνομα. Με κωδικό όνομα C3 δηλώνεται το τελικό δείγμα οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα τύπου CMK-3 που προέκυψε κατόπιν ανάμειξης παραχθέντων δειγμάτων C3-x με παρόμοια χαρακτηριστικά. Τα αρχικά δείγματα άνθρακα παρήχθησαν με χρήση εμπορικής πυριτίας SBA-15, ενώ αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του τελικού δείγματος C3, παρασκευάσθηκαν με χρήση οργανωμένων πυριτικών εκμαγείων SBA-15-x, που αναπτύγθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

17.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των μεσοπορωδών υλικών τύπου SBA-15

Ο ανόργανος σκελετός των μεσοπορωδών πυριτικών υλικών τύπου SBA-15, αν και δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα σε ατομικό επίπεδο, δίνει χαρακτηριστικές κορυφές στα

διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες 2θ, λόγω της περιοδικότητας που εμφανίζει η πορώδης δομή αυτών των υλικών, σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Η ένταση και το εύρος των κορυφών του διαγράμματος XRPD υποδηλώνουν το βαθμό κανονικότητας της επαναλαμβανόμενης δομής, ενώ από τη θέση των κορυφών και χρήση της εξίσωσης Bragg είναι δυνατός ο υπολογισμός της σταθερής απόστασης μεταξύ των επιπέδων περίθλασης (dspacing) των τακτοποιημένων σε εξαγωνική διάταξη κυλινδρικών πόρων τους. Με βάση τη συγκεκριμένη διάσταση, μπορεί στη συνέχεια να υπολογισθεί η απόσταση μεταξύ των κέντρων των μεσοπόρων (μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας α₀), μέσω της οποίας μπορεί να εκτιμηθεί και το πάχος του άμορφου πυριτικού πλέγματος των μεσοδομικών αυτών υλικών.



Στο Σχήμα 29 παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ κόνεως πυριτικών υλικών SBA-15-x (βλ. Πίνακας 3) που παρασκευάσθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, σε σύγκριση με την εμπορική πυριτία SBA-15, ενώ στη συνέχεια αναλύονται τα

χαρακτηριστικά της δομής τους (Πίνακας 6). Τα συγκεκριμένα δείγματα αναπτύχθηκαν με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης για την παραγωγή και τυποποίηση υψηλής ποιότητας πυριτικού εκμαγείου.

Οι τρεις κορυφές περίθλασης (από αριστερά προς τα δεξιά) που εμφανίζονται στα διαγράμματα των πυριτικών υλικών τύπου SBA-15, αντιστοιχούν στις {10}, {11} και {20} ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της *p6mm* εξαγωνικής συμμετρίας [Zhao 1998a] που διακρίνει τα συγκεκριμένα υλικά. Από τη διαφορά στις σχετικές εντάσεις, τη διεύρυνση του πλάτους, καθώς κι από τη μετατόπιση της θέσης των κορυφών, είναι εμφανές ότι η διαφοροποίηση στις συνθήκες σύνθεσης επηρεάζουν τη δομή του σκελετού και την οργάνωση των σχηματιζόμενων πόρων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαφορά που παρατηρείται στην ένταση των κορυφών μεταξύ των επιμέρους δειγμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά περιθλασίμετρα ακτίνων Χ.

Η μετατόπιση της θέσης των κορυφών σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ υποδεικνύει μείωση της χαρακτηριστικής διάστασης (d) και κατ' επέκταση μικρότερο μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας (α₀). Για υλικά με παρόμοιο μέσο μέγεθος πόρων (D), αυτή η μετατόπιση αντιστοιχεί σε μείωση του πάχους των τοιχωμάτων των υλικών (t_{wall}), ενώ για υλικά των οποίων η διάσταση των τοιχωμάτων τους δεν μεταβάλλεται, μια τέτοια μετατόπιση θα σήμαινε μείωση της διαμέτρου των πόρων τους. Από την άλλη η μείωση της σχετικής έντασης των κορυφών, καθώς και η διεύρυνση του πλάτους αυτών, υποδηλώνουν πιθανή διατάραξη της αναμενόμενης εξαγωνικής οργάνωσης.

	2θ (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)	D (nm)	t _{wall} (nm)	W _d (nm)	ť' _{wall} (nm)
SBA-15	0.92	9.6	11.1	7.3	3.8	7.9	3.1
SBA-15-1	0.86	10.3	11.9	7.0	4.9	8.9	3.0
SBA-15-2	0.93	9.5	11.0	7.0	3.9	8.0	3.0
SBA-15-3	0.91	9.7	11.2	7.0	4.2	8.3	2.9
SBA-15-4	0.85	10.4	12.0	8.1	3.8	9.6	2.4
SBA-15-5	0.91	9.7	11.2	7.0	4.2	8.4	2.8
SBA-15-6	0.92	9.6	11.1	7.3	3.8	8.7	2.4
SBA-15-7	0.96	9.2	10.6	7.0	3.6	7.7	2.9
SBA-15-8	0.94	9.4	10.8	7.0	3.8	7.9	3.0
SBA-15-9	0.95	9.3	10.7	7.0	3.7	7.4	3.3
SBA-15-10	0.94	9.4	10.8	7.0	3.8	7.8	3.0

Πίνακας 6: Δομικά χαρακτηριστικά εμπορικής πυριτίας SBA-15 και νέων δειγμάτων SBA-15-x, με βάση την ανάλυση των διαγραμμάτων XRPD και δεδομένων ποροσιμετρίας N₂.

2θ: η θέση της κύριας κορυφής που αντιστοιχεί στα επίπεδα περίθλασης (10), d₁₀: πλεγματική απόσταση των επιπέδων (10) υπολογισμένη με χρήση της εξίσωσης Bragg, a₀: μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας εξαγωνικής συμμετρίας, D: μέση διάμετρος πόρων από NLDFT ανάλυση (ποροσιμετρία N₂), t_{wall}: πάχος τοιχωμάτων υπολογισμένο με βάση τη σχέση a₀-D, W_d: διάμετρος πόρων υπολογισμένη σύμφωνα με τη σχέση που αναφέρεται από τους [Kruk 1997] και χρήση δεδομένων από ποροσιμετρία N₂ και t'_{wall}: πάχος τοιχωμάτων υπολογισμένο με αφαίρεση του W_d από το a₀.

Έχει αναφερθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου της υδροθερμικής αντίδρασης παραγωγής SBA-15 οδηγεί συνήθως σε αύξηση του μεγέθους των πόρων και μείωση του πάχους των πυριτικών τοιχωμάτων [Zhao 1998a]. Η παρατηρούμενη αύξηση της διαμέτρου των πόρων έχει αποδοθεί στην ιδιότητα των μη ιονικών τασιενεργών ουσιών να δημιουργούν μικύλλια των οποίων το μέγεθος αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας [Galarneau 2001]. Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί ότι η μεγαλύτερη διάρκεια ή θερμοκρασία της υδροθερμικής επεξεργασίας οδηγεί σε μερική αφυδάτωση των συστάδων PEO, η οποία περιορίζει τη διείσδυσή τους στα πυριτικά τοιχώματα και επομένως στο σχηματισμό του μικροπορώδους [Ruthstein 2003, Galarneau 2001].

Η ανάπτυξη του πρώτου δείγματος SBA-15-1 έλαβε χώρα στους 100 °C για 48 h. Η κύρια κορυφή στο διάγραμμα XRPD αυτού του υλικού είναι αρκετά διευρυμένη και μικρής έντασης, γεγονός που πιθανώς υποδηλώνει περιορισμένη οργάνωση, ενώ παράλληλα εμφανίζει μετατόπιση σε μικρότερες γωνίες 2θ, ως προς αυτή του εμπορικού δείγματος, με συνέπεια να αναμένεται μεγαλύτερο μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας. Το μέσο μέγεθος των πόρων των δύο υλικών (εμπορικό SBA-15 και SBA-15-1), όπως υπολογίστηκε με χρήση της ανάλυσης NLDFT αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας αζώτου (βλ. Πίνακας 7), βρέθηκε αρκετά παρόμοιο και ως εκ τούτου η διαφορά στο μέγεθος των πυριτικών τοιχωμάτων του παραχθέντος δείγματος. Παρόλα αυτά βάσει του υπολογισμού της διαμέτρου των πόρων, μέσω της σχέσης

$$W_d = c \cdot d_{(100)} \cdot \left(\frac{V_{meso}}{V_{meso} + 1/\rho + V_{micro}}\right)^{1/2}$$
[Kruk 1997], με χρήση δομικών και μορφολογικών

παραμέτρων, το παραχθέν δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερους πόρους, ενώ το μέγεθος του εύρους των τοιχωμάτων του, σε σχέση με αυτό της εμπορικής πυριτίας, δεν μεταβάλλεται. Η διαφοροποίηση μεταξύ αυτών των τιμών είναι αναμενόμενη, λόγω της δυσκολίας στην εκτίμηση του όγκου των μικροπόρων για υλικά τύπου SBA-15. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Zhao 1998a], η δεύτερη περίπτωση μοιάζει πιο πιθανή, αν ληφθούν υπόψη τα χαρακτηριστικά και των υπόλοιπων δειγμάτων των οποίων η ανάπτυξη έλαβε χώρα σε μικρότερη θερμοκρασία ή διάρκεια του χρόνου αντίδρασης.

Η σύνθεση των δειγμάτων SBA-15-2 και SBA-15-3 έλαβε χώρα σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου, στους 100 °C για 24 h. Παρ' όλα αυτά η έψηση του πρώτου δείγματος έγινε στον αέρα, ενώ του δεύτερου υπό ροή αέρα. Τα χαρακτηριστικά των υλικών αυτών ήταν παρόμοια μεταξύ τους και ως προς την εμπορική πυριτία.

Η αντίδραση παρασκευής του δείγματος SBA-15-4 έλαβε χώρα στους 140 °C για 4 ημέρες. Μετά το πέρας του χρόνου αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι οι διαλύτες είχαν εξατμιστεί κι επομένως οι συνθήκες δεν ήταν υδροθερμικές καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού του υλικού. Σε αυτήν την περίπτωση, η κύρια κορυφή είναι μετατοπισμένη σε μικρότερες γωνίες ως προς την κορυφή της εμπορικής πυριτίας. Το υλικό αυτό παρουσίασε μεγαλύτερο μέσο μέγεθος πόρων και παρόμοιο εύρος των πυριτικών τοιχωμάτων του, σε σχέση με το SBA-15. Το γεγονός ότι η (11) ανάκλαση είναι πιο έντονη στην περίπτωση αυτού του δείγματος, θα μπορούσε να υποδεικνύει λεπτότερα τοιχώματα, σύμφωνα με τους [Feuston 1994], για την αντίστοιχη περίπτωση υλικών τύπου MCM-41. Η περίπτωση αυτή περιγράφεται καλύτερα από την τιμή που προκύπτει μέσω της σχέσης α₀-W_d (Πίνακας 6).

Η σύνθεση του δείγματος SBA-15-5 πραγματοποιήθηκε στους 90 °C για 24 h και η έψηση έλαβε χώρα υπό ροή αέρα. Το δείγμα παρουσίασε παρόμοια χαρακτηριστικά με το δείγμα SBA-15-3 και κατ' επέκταση με αυτά της εμπορικής πυριτίας.

Το δείγμα SBA-15-6 παρασκευάσθηκε στις ίδιες συνθήκες με το δείγμα SBA-15-5, με μόνη διαφορά την αύξηση της αρχικής αναλογίας των αντιδραστηρίων (x3) προς παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος. Τα χαρακτηριστικά αυτού του υλικού ήταν αρκετά όμοια με αυτά της εμπορικής μήτρας.

Οι διαφορές που παρουσίασαν τα παραπάνω δείγματα ήταν μικρές και εντός των ορίων σφάλματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Galarneau 2002] για θερμοκρασίες από 80 – 130 °C, υλικά τύπου SBA-15 εμφανίζουν σχετικά παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά, γεγονός που φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του Πίνακα 6.

Δεδομένου ότι σκοπός της σύνθεσης των υλικών SBA-15 ήταν να αποτελέσουν μήτρα για την παραγωγή μεσοπορώδους άνθρακα αντίστροφης δομής, η παρουσία μικροπόρων παίζει καθοριστικό ρόλο. Για τον ίδιο λόγο, επιθυμητή ιδιότητα αποτελεί και το μικρό πάχος των πυριτικών τους τοιχωμάτων, ώστε να επιτευχθεί με σχετική ευκολία η διαλυτοποίησή τους, κατά το στάδιο της απομάκρυνσης του εκμαγείου.

Με βάση τα παραπάνω, ακολούθησε η ανάπτυξη σειράς νέων δειγμάτων σε συνθήκες ίδιες με αυτές των δειγμάτων SBA-15-5 και SBA-15-6 κανονικής ή πολλαπλάσιας αναλογίας αντίστοιχα, τα χαρακτηριστικά των οποίων προσεγγίζουν αρκετά τα επιθυμητά.

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά κάποια εκ των παρασκευασθέντων υλικών της προαναφερθείσας σειράς δειγμάτων, ενώ στο Σχήμα 31 είναι εμφανής η ομοιότητα χαρακτηριστικών διαγραμμάτων XRPD που αντιστοιχούν σε δείγματα βασικής ή πολλαπλάσιας αναλογίας, μεταξύ τους και με αυτό της εμπορικής πυριτίας, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή σύνθεση των υλικών και τυποποίηση της παραγωγής τους.



17.2. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (N₂) στους 77 Κ των μεσοπορωδών υλικών-τύπου SBA-15

Με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των παραχθέντων πυριτικών υλικών τύπου SBA-15, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης αζώτου στους 77 Κ. Στο Σχήμα 32 φαίνονται συγκεντρωτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων των διαφόρων δειγμάτων πυριτίας που παρήχθησαν αρχικά, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης, σε σύγκριση με το εμπορικό SBA-15. Τα δείγματα SBA-15-x με x = 7, 8, 9 αναπτύχθηκαν ομοίως με το δείγμα SBA-15-5 (Πίνακας 3), με σκοπό την τυποποίηση της διαδικασίας παραγωγής.

Από την μορφή των ισοθέρμων είναι εμφανές ότι όλα τα παραχθέντα δείγματα, ανεξάρτητα από τις συνθήκες σύνθεσής τους, εμφανίζουν τα τυπικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών υλικών. Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε ισοθέρμους τύπου ΙV, σύμφωνα με την κατάταξη IUPAC και παρουσιάζουν αύξηση της ποσότητας του ροφημένου αζώτου σε σχετικές πιέσεις μικρότερες της μονάδος, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης

στους μεσοπόρους των υλικών. Η σχετική πίεση στην οποία λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση του ροφημένου αερίου, εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του κάθε υλικού.



Σχήμα 32: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ πυριτικών δειγμάτων SBA-15-x, σε σύγκριση με την εμπορική πυριτία SBA-15 (αριστερά) και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων τους (δεξιά). Κάθε ισόθερμη καμπύλη μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη κατανομής κατά 1 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Η μικρή αύξηση της προσροφημένης ποσότητας που παρατηρείται, για ορισμένες περιπτώσεις, σε σχετικές πιέσεις πλησίον της μονάδας (P/P₀ \ge 0.95) οφείλεται στη συμπύκνωση του ροφημένου αζώτου σε δευτερογενείς μεσοπόρους που σχηματίζονται μεταξύ των σωματιδίων του υλικού και υποδεικνύει την ύπαρξη πορώδους λόγω υφής (textural porosity) και ως εκ τούτου την ύπαρξη σχετικά μικρής εξωτερικής επιφάνειας (external surface area). Η αυξημένη κλίση της καμπύλης στην περιοχή σχετικών πιέσεων (0.6<P/P₀<0.8) όπου λαμβάνει χώρα η τριχοειδής συμπύκνωση είναι ενδεικτική της στενής κατανομής του μεγέθους των μεσοπόρων των οργανωμένων αυτών πυριτικών υλικών. Η έντονη αύξηση της ποσότητας ροφημένου αζώτου σε πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις (P/P₀ \le 0.01) σχετίζεται με την πλήρωση των μικροπόρων του υλικού. Η ροφημένη ποσότητα του αερίου μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της συμπύκνωσης (P/P₀ < 1), όπου αναμένεται

πλήρωση του πορώδους με υγρή φάση, αντικατοπτρίζει τον συνολικό όγκο των πόρων. Ο βρόχος υστέρησης σχετίζεται τόσο με το μέγεθος, το σχήμα και τη συνδεσιμότητα των πόρων, καθώς και με το διαφορετικό μηχανισμό ρόφησης-εκρόφησης του αερίου. Τα υλικά SBA-15 που παρασκευάσθηκαν παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης τύπου H2, ο οποίος συνδέεται με σύνθετη πορώδη δομή όπου η επίδραση του τρόπου συνδεσιμότητας των γειτονικών πόρων στο φαινόμενο της εκρόφησης γίνεται σημαντική (network effect).

Οι πληροφορίες που εξάγονται από την ανάλυση των ισοθέρμων και των κατανομών μεγέθους πόρων, του Σχήματος 32, παρουσιάζονται λεπτομερώς στον Πίνακα 7.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm³/g)	TPV (cm³/g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)
SBA-15	857	924	0.33	0.68	1.01	33	7.3
SBA-15-1	771	696	0.25	0.73	0.98	25	7.0
SBA-15-2	792	738	0.26	0.67	0.93	28	7.0
SBA-15-3	875	818	0.29	0.73	1.02	29	7.0
SBA-15-4	693	646	0.23	0.94	1.17	20	8.1
SBA-15-5	885	828	0.29	0.77	1.06	28	7.0
SBA-15-6	855	925	0.33	0.63	0.96	34	7.3
SBA-15-7	909	862	0.31	0.69	0.99	31	7.0
SBA-15-8	895	850	0.30	0.70	1.00	30	7.0
SBA-15-9	847	931	0.33	0.60	0.93	36	7.0
SBA-15-10	898	844	0.30	0.68	0.98	31	7.0
SBA-15-11	858	941	0.33	0.60	0.93	36	7.0
SBA-15-12	924	972	0.35	0.66	1.00	34	6.6
SBA-15-13	723	782	0.28	0.57	0.84	33	7.0
SBA-15-14	837	912	0.32	0.60	0.93	35	7.3
SBA-15-15	916	882	0.31	0.68	0.99	32	7.0
SBA-15-16	899	912	0.32	0.66	0.98	33	7.0
SBA-15-17	904	988	0.35	0.62	0.97	36	7.3
SBA-15-18	921	1002	0.36	0.64	1.00	36	7.0
SBA-15-19	812	882	0.31	0.63	0.94	33	7.0
SBA-15-20	895	973	0.35	0.69	1.04	33	7.3
SBA-15-21	853	924	0.33	0.63	0.96	34	7.3

 S_{BET} : ειδική επιφάνεια βάσει της προσέγγισης Brunauer–Emmett–Teller (BET) για εύρος σχετικών πιέσεων σύμφωνα με τα κριτήρια συνέπειας κατά ISO 9277:2010, S_{micro} και V_{micro} : επιφάνεια και όγκος μικροπόρων, αντίστοιχα, βάσει της προσέγγισης Dubinin-Radushkevich (DR), *TPV*: συνολικός όγκος πόρων (P/P₀ = 0.95), V_{meso} : όγκος μεσοπόρων υπολογισμένος με αφαίρεση του όγκου των μικροπόρων από τον συνολικό όγκο των πόρων, *Μικροπόροι*: εκατοστιαίο ποσοστό υπολογισμένο βάσει της σχέσης V_{micro}/TPV , *Διάμετρος πόρων*: μέσο μέγεθος των πόρων βάσει του μεγίστου της καμπύλης της κατανομής μεγέθους των πόρων (PSD) όπως προέκυψε από εφαρμογή της μεθόδου NLDFT (non-local density functional theory) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων.

Τα δείγματα που παρήχθησαν με εφαρμογή υψηλότερης θερμοκρασίας κατά το στάδιο της υδροθερμικής κατεργασίας τους, παρουσιάζουν περιορισμένο μικροπορώδες, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [Ruthstein 2003, Galarneau 2001]. Αντίστοιχη επίδραση έχει και η μεγαλύτερη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης. Το δείγμα SBA-15-4 που

αναπτύχθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 130 °C, παρουσιάζει αύξηση της διαμέτρου των μεσοπόρων και μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η εφαρμογή ροής αέρα κατά το στάδιο της έψησης των υλικών μοιάζει να ευνοεί την ανάπτυξη μικροπόρων και να βελτιώνει την ειδική επιφάνεια, ενώ μπορεί να επιδρά και στο σχηματισμό πιο ομοιόμορφων κυλινδρικών μεσοπόρων, χωρίς στενώσεις. Τα δείγματα SBA-15-3 και SBA-15-5 που αναπτύχθηκαν σε παρόμοιες συνθήκες και με 10 °C διαφορά στη θερμοκρασία αντίδρασης, δεν παρουσίασαν κάποια ιδιαίτερη μεταβολή των χαρακτηριστικών του πορώδους τους.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την ανάπτυξη πυριτικών εκμαγείων, σε βασική ή πολλαπλάσια (x3) αναλογία αντιδραστηρίων, ήταν όμοιες με εκείνες που εφαρμόστηκαν για την παραγωγή του δείγματος SBA-15-5, που παρουσίασε αυξημένη ειδική επιφάνεια, όγκο πόρων και μικροπορώδες, εφαρμόζοντας ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης. Τα επόμενα υλικά που παρήχθησαν κατόπιν αυτής της επιλογής, παρουσίασαν παρόμοια χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους.



Σχήμα 33: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K βελτιστοποιημένων πυριτικών δειγμάτων SBA-15-x πολλαπλάσιας αναλογίας, σε σύγκριση με την εμπορική πυριτία SBA-15 (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη καμπύλη μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 1 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Η επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης πυριτικών εκμαγείων με αύξηση της αρχικής αναλογίας των συστατικών, οδήγησε με ασφάλεια στην παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας καλώς οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών δειγμάτων, τα χαρακτηριστικά των οποίων περιγράφονται στη συνέχεια και συνοψίζονται στον Πίνακα 7. Στο Σχήμα 33 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων (PSD), των δειγμάτων πυριτίας, που παρήχθησαν κατά αντιστοιχία με τις συνθήκες σύνθεσης του δείγματος SBA-15-6, πολλαπλάσιας αναλογίας σε σχέση με τα αρχικά παραχθέντα υλικά και οι οποίες συγκρίνονται με αυτές του εμπορικού SBA-15.

Η ομοιομορφία των ισοθέρμων προσρόφησης επιβεβαιώνει την επιτυχή τυποποίηση της διαδικασίας παραγωγής οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτιών, όπως υποδεικνύεται από τη μεγάλη κλίση της καμπύλης κατά το στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης (στενή κατανομή μεγέθους πόρων).

17.3. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) των μεσοπορωδών υλικών-τύπου SBA-15

Για την επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης των πυριτικών υλικών τύπου SBA-15, πραγματοποιήθηκαν και φασματοσκοπικές μετρήσεις υπέρυθρης ακτινοβολίας, με σκοπό την εξέταση της μοριακής δομής των παραχθέντων υλικών, μέσω του εντοπισμού και του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών ομάδων τους.

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR πυριτικών υλικών SBA-15-x (Πίνακας 3) που παρασκευάσθηκαν, σε σύγκριση με την εμπορική πυριτία SBA-15.

Η ευρεία κορυφή που εμφανίζουν κάποια από τα φάσματα IR στην περιοχή κοντά στους 3400 cm⁻¹ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τάσης (stretching vibration) –OH, ομάδων Si-OH ομάδων που δεν πολυμερίστηκαν. Αντίστοιχα η μικρή κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή κοντά στους 1635 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις κάμψης (bending vibration) vH-O-H [Li 2006b, Xiao 2005]. Η κορυφή που εμφανίζεται στην περιοχή 1000-1100 cm⁻¹, καθώς και ο ώμος που αυτή παρουσιάζει γύρω στους 1220 cm⁻¹ αποδίδεται σε απορρόφηση του δεσμού Si–O–Si (ή/και σε απορρόφηση του δεσμού Si–CH₂–R για την περιοχή 1200–1250 cm⁻¹) [Chong 2003, White 2000]. Ο μικρός ώμος γύρω στους 955-965 cm⁻¹ που εμφανίζεται στο φάσμα του εμπορικού SBA-15 οφείλεται σε ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-OH ομάδων που δεν πολυμερίστηκαν. Η κορυφή στην περιοχή 800-830 cm⁻¹ αποδίδεται σε συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si, ενώ ο μικρός ώμος στην περιοχή κοντά στους 600 cm⁻¹ σε δονήσεις κάμψης του δεσμού Si-O-Si, ενώ ο μικρός ώμος στην περιοχή κοντά στους 600 cm⁻¹ σε

αποδίδεται κυρίως σε δόνηση κάμψης του δεσμού Si-O-Si [Zhao 2000], αλλά μπορεί να οφείλεται και σε δονήσεις αιώρησης του δεσμού Si-O-C ομάδων που δεν υδρολύθηκαν. Οι τυπικές δονήσεις του δεσμού Si-O-Si γύρω στους 1220, 1070, 800 και 460 cm⁻¹ που συνδέονται με τη συμπύκνωση του δικτύου της πυριτίας [Wang 2005], εμφανίζονται στα φάσματα όλων των πυριτικών εκμαγείων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, παρά το γεγονός ότι για την παραγωγή μέρους αυτών ακολουθήθηκε διαφορετική συνθετική πορεία.



Στο Σχήμα 35. δίνεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φάσματος IR των παραχθέντων πυριτικών υλικών SBA-15-x σε σύγκριση με το αντίστοιχο σύνθετο υλικό P123-SBA-15-x, πριν και μετά την απομάκρυνση της επιφανειοδραστικής ένωσης (του κατά συστάδες συμπολυμερούς P123), με έψηση στους 550 °C υπό ροή αέρα. Αντίστοιχα φάσματα εμφάνισαν όλα τα παραχθέντα πυριτικά δείγματα.



Kai τα δύο φάσματα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές από τις δονήσεις των δεσμών του πυριτικού πλέγματος. Συγκεκριμένα εμφανίζονται κορυφές γύρω στους 460 cm⁻¹ (δονήσεις κάμψης του δεσμού Si-O-Si), 570 cm⁻¹ (δονήσεις κάμψης του δεσμού Si-OH), 800 cm⁻¹ (συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si), 1000-1100 cm⁻¹ (ασύμμετρη δόνηση του δεσμού Si-O-Si), 1220 cm⁻¹ (δόνηση τάσης του δεσμού Si-O-Si) καθώς και κορυφές στους 3400 cm⁻¹ και 1640 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης, αντίστοιχα, των υδροξυλομάδων των ροφημένων μορίων υγρασίας στην επιφάνεια των υλικών. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ισχυρές δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού C-Η του κατά συστάδες συμπολυμερούς P123, εμφανίζονται αντίστοιχα γύρω στους 2980 cm⁻¹, 2880-2940 cm⁻¹ (δόνηση τάσης C-H) και 1470 cm⁻¹, 1350-1380 cm⁻¹ και 960 cm⁻¹ (δόνηση κάμψης C-H), ενώ ο μικρός ώμος στους 955-965 cm⁻¹ (ασύμμετρη δόνηση τάσης του δεσμού Si-OH) δεν διακρίνεται καθαρά εξαιτίας της κάλυψής του από την ισχυρή απορρόφηση του δεσμού C-H του δεσμού C-H του δισμού Si-OH)

Από τη σύγκριση των δύο φασμάτων είναι εμφανές ότι οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών της τασιενεργής ένωσης P123 εξαφανίζονται μετά την έψηση του σύνθετου υλικού στους 550 °C υπό ροή αέρα, γεγονός που επιβεβαιώνει την πλήρη απομάκρυνση της μαλακής μήτρας και την επιτυχή ανάπτυξη του ανόργανου πυριτικού υλικού SBA-15.

17.4. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των υλικών-τύπου SBA-15

Η καλώς οργανωμένη μεσοπορώδης δομή των πυριτικών εκμαγείων SBA-15 που παρασκευάστηκαν, επιβεβαιώθηκε και μέσω της απεικόνισης της μικροδομής τους με ΤΕΜ.



Στο μικρογράφημα χαμηλής μεγέθυνσης του Σχήματος 36 α παρουσιάζεται το επίμηκες σχήμα των σωματιδίων του SBA-15, ενώ στο Σχήμα 36 β (μεγαλύτερη μεγέθυνση) φαίνεται καθαρά η εξαγωνική διάταξη των μεσοπόρων του υλικού, όπως εμφανίζεται κατά την παρατήρηση του υλικού με τα σωματίδια να βρίσκονται σε τυχαίο προσανατολισμό ως προς τη δέσμη ηλεκτρονίων. Κατά την παρατήρηση των σωματιδίων με την προσπίπτουσα δέσμη να βρίσκεται προσανατολισμένη παράλληλα στον άξονα των μεσοπόρων του υλικού (Σχήμα 36 γ), φαίνεται η καλώς οργανωμένη κυψελοειδής δομή των διατεταγμένων ομοιόμορφων πόρων του, ενώ η παρατήρηση κάθετα στον άξονά τους, εμφανίζει την παράλληλη διάταξη των μεσοκαναλιών του (Σχήμα 36 δ).

17.5. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των μεσοπορωδών υλικών-τύπου CMK-3

Οι μεσοπορώδεις άνθρακες C3-x, που προέκυψαν μέσω της μεθόδου εκμαγείου, με χρήση τόσο της εμπορικής πυριτικής μήτρας SBA-15, όσο και κάποιων εκ των παραχθέντων δειγμάτων SBA-15-x, μελετήθηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X κόνεως, σε μικρές και ευρείες γωνίες, με σκοπό την εξέταση των δομικών χαρακτηριστικών τους.

Σε αρχικό στάδιο, παρήχθησαν άνθρακες με χρήση της εμπορικής πυριτίας και δοκιμή αύξησης της αναλογίας των συστατικών της τυπικής διαδικασίας σύνθεσης (χρήση διπλάσιας και πενταπλάσιας, από τη βασική, αναλογίας αντιδρώντων), με σκοπό την διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής υψηλής ποιότητας οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα, αυξημένης ποσότητας.

Στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα XRPD επιλεγμένων ανθρακικών δειγμάτων που προέκυψαν με χρήση του εμπορικού SBA-15 και εφαρμογή της συνήθους ή πολλαπλάσιας αναλογίας των συστατικών της σύνθεσης, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα της κεραμικής μήτρας που χρησιμοποιήθηκε και του ενδιάμεσου σύνθετου υλικού ανθρακικής φάσης – πυριτίας, πριν την απομάκρυνση της τελευταίας.



(C3-2 X2 και C3-8 X3), θε θυγκρισή με το εμπορικό 35Α-13 και το αντιστοίζο ενσιαμεσό συνθετό υλικό άνθρακα-πυριτίας. Η ένταση του σήματος, του C3-8 (x5), έχει τριπλασιαστεί.

Στο εύρος γωνιών από 0-4°, για όλα τα δείγματα C3-x (αναλογία αντιδρώντων x1, x2, x5) παρατηρούνται τρεις κορυφές περίθλασης (από αριστερά προς τα δεξιά), που αντιστοιχούν στις {10}, {11} και {20} ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της *p6mm* εξαγωνικής συμμετρίας [Zhao 1998a], υποδεικνύοντας οργάνωση μακριάς εμβέλειας του ραβδοειδούς σκελετού των ανθράκων και κατ' επέκταση ομοιομορφία των μεσοπόρων τους. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται η επιτυχημένη αντιγραφή της αντίστροφης δομής του πυριτικού εκμαγείου.

Ωστόσο το δείγμα του άνθρακα που προέκυψε από τη χρήση πενταπλάσιας αναλογίας αντιδρώντων παρουσίασε και μία κορυφή σε γωνία 20 ~0.9°, η οποία φαίνεται καθαρότερα και στο αντίστοιχο διάγραμμα XRPD του σύνθετου υλικού άνθρακα – πυριτίας. Αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αδυναμία πλήρους απομάκρυνσης του πυριτικού εκμαγείου στη συγκεκριμένη περίπτωση (βλ. Πίνακας 6).

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD, των υλικών αυτών, παρατηρείται συρρίκνωση της δομής των προκυπτόντων ανθράκων, όπως υποδεικνύεται από τη μείωση της χαρακτηριστικής διάστασης d σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για την πυριτική μήτρα (Πίνακας 8). Το φαινόμενο αυτό είναι σύνηθες για την παραγωγή υλικών μέσω της μεθόδου εκμαγείου και ιδιαίτερα κατά τη χρήση σουκρόζης ως πρόδρομης ένωσης άνθρακα [Dibandjo 2013].

Πίνακας 8: Αποτελέσματα ανάλυσης διαγραμμάτων XRPD ανθράκων C3-x, που αναπτύχθηκαν με χρήση εμπορικού SBA-15, βασικής (C3-1 x1) ή πολλαπλάσιας αναλογίας (C3-2 x2 και C3-8 x5) συγκριτικά με την πυριτία SBA-15 και τα ενδιάμεσα σύνθετα υλικά C-SBA-x.

	2θ (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)
SBA-15	0.9	9.3	10.8
C3-1 (x1)	1.1	8.3	9.6
C-SBA-1	1.1	7.8	9.0
C3-2 (x2)	1.1	7.8	9.0
C-SBA-2	1.1	8.3	9.6
C3-8 (x5)	1.0	8.5	9.8
C-SBA-8	1.0	8.5	9.8

Με βάση τα παραπάνω, ο διπλασιασμός των αρχικών ποσοτήτων των αντιδρώντων, φαίνεται να οδηγεί σε οργανωμένους μεσοπορώδεις άνθρακες με καλώς ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά. Η αναλογία αυτή, συνεπώς, κρίθηκε κατάλληλη για την ανάπτυξη σειράς δειγμάτων C3-x, με απώτερο σκοπό την τελική παραγωγή αυξημένης ποσότητας (της τάξης των g) οργανωμένων ανθράκων τύπου CMK-3. Στο πλαίσιο αυτό παρασκευάσθηκε εκτενής σειρά ανθρακικών δειγμάτων (αναφέρονται με αύξοντα αριθμό 2-7), χρησιμοποιώντας ως μήτρα εμπορική πυριτία SBA-15 και διπλάσια αναλογία αντιδρώντων από αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του δείγματος αναφοράς C3-1.

Στο Σχήμα 38 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αντίστοιχα διαγράμματα XRPD. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν κορυφές περίθλασης ακτίνων Χ, χαρακτηριστικές της εξαγωνικής συμμετρίας, πιστοποιώντας την επιτυχή ανάπτυξη των υλικών και επιβεβαιώνοντας την τυποποίηση της διαδικασίας παραγωγής τους [Solovyov 2002, Schmidt 2009].

Σε επόμενο βήμα επιχειρήθηκε η σύνθεση ανθράκων τύπου CMK-3, (α) χρησιμοποιώντας δείγματα πυριτικών εκμαγείων SBA-15-x, που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (αντί εμπορικού υλικού), και (β) υιοθετώντας διπλάσια, σε σχέση με την βασική, αναλογία αντιδρώντων όπως προέκυψε από τα παραπάνω αποτελέσματα.

Η επιτυχής παραγωγή δειγμάτων με καλώς οργανωμένη δομή επιβεβαιώθηκε μέσω της τεχνικής XRPD, όπως φαίνεται κι από το Σχήμα 39.





Σχήμα 39: Διαγράμματα XRPD δειγμάτων C3-x, που παρήχθησαν με χρήση δειγμάτων SBA-15-x. Το δείγμα C3 προέκυψε με ανάμειξη των δειγμάτων C3-x, x=13-18. Τα διαγράμματα παραθέτονται ως ελήφθησαν (αριστερά) και μετατοπισμένα κατάλληλα ως προς την κύρια κορυφή, με σκοπό τη σύγκριση και των δευτερευόντων ανακλάσεων (δεξιά).

Για την τελική παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα C3, ομοιόμορφων δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών, όπως προέκυψε και βάσει των αποτελεσμάτων από την ανάλυση των χαρακτηριστικών των παραχθέντων υλικών, μέσω της ποροσιμετρίας αζώτου (Σχήμα 42, Πίνακας 12), πραγματοποιήθηκε ανάμειξη των δειγμάτων C3-x, με x=13-18.

Στο Σχήμα 40 παραθέτονται χαρακτηριστικά διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, δειγμάτων άνθρακα C3-x, που ελήφθησαν με σκοπό τη διερεύνηση ύπαρξης γραφιτικών περιοχών, στην κατά κύριο λόγο άμορφη δομή της ανθρακικής φάσης των οργανωμένων νανοράβδων αυτών των υλικών. Τα διαγράμματα που επιλέχθηκαν να παρατεθούν και τα οποία συγκρίνονται με το διάγραμμα του τελικού, «ανακλιμακωμένου» άνθρακα C3, αφορούν άνθρακες που παρήχθησαν τόσο με χρήση εμπορικού (C3-7), όσο και παρασκευασμένου (C3-20) πυριτικού εκμαγείου τύπου SBA-15.



Τα δείγματα εμφάνισαν τρεις τυπικές ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης που σχετίζονται με τη δομή ανθρακούχων υλικών και αντιστοιχούν στις (002), (101) και (004) ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της ύπαρξης γραφιτικών περιοχών [Li 2012, Li 2011b, Zhang 2006, Kim 2003, Zhu 1994, Chen 2009, Wu 2009]. Η ένταση και το εύρος αυτών των κορυφών υποδεικνύουν πολύ χαμηλό βαθμό γραφιτοποίησης, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με αναφορές από τη βιβλιογραφία οι οποίες υποστηρίζουν ότι οι άνθρακες που προκύπτουν μέσω της μεθόδου εκμαγείου και κυρίως με ανθρακοποίηση ζάχαρης, είναι εντελώς άμορφοι [Dibandjo 2013, Babić 2013, Gokulakrishnan 2011, Calvillo 2011, Lysenko 2009, Anbia 2012, Xia 2004, Ryoo 1999, Jun 2000]. Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι παρατηρήσεις αφορούν το σύνολο των υλικών με βάση τον άνθρακα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και τα αντίστοιχα διαγράμματα έχουν παραληφθεί λόγω ομοιότητας με τα παρατιθέμενα στο παρακάτω σχήμα.

Η ενδοστρωματική απόσταση d₀₀₂ των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη, που υπάρχουν σε πολύ χαμηλό ποσοστό μέσα στα άμορφα αυτά υλικά, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm), όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 9**. Αυτή η παρατηρούμενη αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης d₀₀₂ έχει συνδεθεί με τη μείωση του βαθμού αρωματικότητας και κατ' επέκταση του βαθμού γραφιτοποίησης υλικών με βάση τον άνθρακα. Η κορυφή του (002) επιπέδου είναι χαρακτηριστική της στροβιλοστρωματικής δομής (γνωστής ως turbostratic ή random layer lattice structure), η οποία είναι ουσιαστικά μια ενδιάμεση της καθαρά άμορφης και καθαρά γραφιτικής δομής. [Manoj 2012, Girgis 2007, Adelhelm 2011].

Πίνακας 9: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) ανθράκων C3-x,														
για την εξαγωγή δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με το βαθμό γραφιτοποίησης.														

	2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)		2θ (°)	d ₁₀₁ (nm)		2θ (°)	d ₀₀₄ (nm)
C3	25,6	0,35	C3	44,2	0,20	C3	53,6	0,17
C3-7	26,1	0,34	C3-7	44,2	0,20	C3-7	53,6	0,17
C3-20	26,1	0,34	C3-20	44,2	0,20	C3-20	53,6	0,17

20: θέση κορυφής που αντιστοιχεί σε επίπεδα περίθλασης (002), (101) και (004), d_{002} , d_{101} και d_{004} : απόσταση των επιπέδων (002), (101) και (004) υπολογισμένη με χρήση της εξίσωσης Bragg.

Στον Πίνακα 10 παραθέτονται συγκεντρωτικά τα δομικά χαρακτηριστικά κάποιων εκ των παραχθέντων οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων C3-x, σε σύγκριση με αυτά του τελικού προϊόντος C3, που προέκυψε μέσω της ανάμειξης των μορφολογικά και δομικά καταλληλότερων εξ αυτών. Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRPD των πυριτικών εκμαγείων (Πίνακας 6), είναι φανερή η μείωση της ενδοστρωματικής απόστασης d₁₀ και του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας α₀. Αυτή η συρρίκνωση της δομής κατά την ανάπτυξη ανθράκων μέσω της μεθόδου εκμαγείου και χρήση σουκρόζης ως ανθρακούχας πηγής, έχει ήδη παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013, Armandi 2008, Jun 2000].

Από την άλλη, πέρα από τη συνολική συρρίκνωση της δομής, το μέγεθος των μεσοπόρων αυτών των υλικών είναι παραπλήσιο με τη διάσταση των πυριτικών τοιχωμάτων και το εύρος των νανοράβδων παρόμοιο με τη διάμετρο των μεσοπόρων των πυριτικών εκμαγείων, αντίστοιχα, γεγονός που πιστοποιεί την επιτυχή αντιγραφή της αντίστροφης δομής των

τελευταίων. Οι μικρές αποκλίσεις που παρουσιάζουν οι δύο τρόποι υπολογισμού του εύρους των πόρων (στήλη D και W_p του Πίνακα 10), σχετίζονται με το ότι κατά την ανάλυση του μεγέθους των πόρων των ανθράκων η γεωμετρία τους θεωρείται κυλινδρική, ενώ στην πραγματικότητα ορίζονται από τα κενά μεταξύ των κυλινδρικών μεσοπόρων του εκμαγείου τους. Στην απόκλιση αυτή, συνεισφέρει και το γεγονός ότι ο όγκος των μικροπόρων του ανθρακούχου σκελετού, καθώς και κάποιων δευτερογενών μεσοπόρων μεγέθους πλησίον του αντίστοιχου των πρωτογενών, είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια [Joo 2002].

Πίνακας 10: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD, με χρήση δεδομένων ποροσιμετρίας N_2 , ανθράκων C3-x, που αναπτύχθηκαν, με χρήση εμπορικού SBA-15 (δείγματα 1-8) και δειγμάτων SBA-15-x (δείγματα 9-20), σε σύγκριση με τον άνθρακα C3 που προέκυψε μέσω ανάμειξης δειγμάτων C3-x, x=13-18.

	2θ (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)	D (nm)	W _{rod} (nm)	W _p (nm)
C3-1	1.1	8.3	9.6	5.3	7.5	3.6
C3-2	1.1	7.8	9.0	5.3	7.1	3.3
C3-3	1.1	8.3	9.6	5.3	7.2	3.9
C3-4	1.1	8.4	9.7	5.3	7.2	4.0
C3-5	1.1	8.2	9.4	4.9	7.0	3.9
C3-6	1.1	8.2	9.4	4.7	7.1	3.8
C3-7	1.1	8.2	9.5	4.9	7.0	4.0
C3-8(x5)	1.0	8.5	9.8	5.3	7.0	4.3
C3-9	1.2	7.6	8.8	5.3	6.5	3.6
C3-10	1.1	7.7	8.9	5.3	6.5	3.8
C3-11	1.1	7.7	8.9	5.3	6.7	3.6
C3-12	1.1	8.2	9.4	4.9	7.2	3.7
C3-13	1.2	7.6	8.8	4.9	6.7	3.4
C3-14	1.2	7.6	8.8	4.9	6.7	3.4
C3-15	1.2	7.6	8.8	4.9	6.8	3.3
C3-16	1.1	7.7	8.9	4.9	7.0	3.4
C3-17	1.1	7.8	9.0	5.3	6.7	3.7
C3-18	1.1	7.8	9.0	5.3	6.7	3.7
C3-19	1.1	8.0	9.2	5.9	6.6	4.0
C3-20	1.1	7.9	9.1	5.9	6.4	4.1
C3	1.2	7.7	8.8	5.3	6.5	3.8

W_{rod} και W_p: διάμετρος νανοράβδων και διάμετρος πόρων, αντίστοιχα, υπολογισμένες σύμφωνα με τις σχέσεις που αναφέρονται από τους [Joo 2002] και χρήση δεδομένων από ποροσιμετρία N₂.

17.6. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K των μεσοπορωδών υλικών τύπου CMK-3

Με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής όλων των δειγμάτων οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ.

Στο Σχήμα 41 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες

κατανομές του μεγέθους των πόρων των αρχικών δειγμάτων C3-x, που παρήχθησαν με χρήση του εμπορικού πυριτικού εκμαγείου SBA-15, με σκοπό την επιβεβαίωση της αναπαραγωγισιμότητας των προϊόντων αυτών. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και η ισόθερμη καμπύλη του δείγματος C3-8 (x5), που προέκυψε με αύξηση της βασικής αναλογίας των συστατικών της αντίδρασης της αρχικής σύνθεσης, με σκοπό τη διερεύνηση δυνατότητας αύξησης της παραχθείσας ποσότητας τελικού άνθρακα.



Σχήμα 41: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ ανθράκων C3-x που παρασκευάσθηκαν με χρήση εμπορικού SBA-15, με σκοπό την τυποποίηση της παραγωγής τους, σε σύγκριση με το δοκιμαστικό δείγμα που παρήχθη σε πολλαπλάσια (x5) αναλογία (δεξιά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (αριστερά). Κάθε ισόθερμη καμπύλη μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 1 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Τα δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης τύπου IV χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών. Το τμήμα της καμπύλης που συσχετίζεται με το στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης και εντοπίζεται κυρίως σε σχετικές πιέσεις P/P₀ μεταξύ 0.4 και 0.9, έχει μικρότερη κλίση από το αντίστοιχο του πυριτικού εκμαγείου SBA-15, υποδηλώνοντας κάποια διεύρυνση στην κατανομή μεγέθους των πόρων των υλικών αυτών, όπως φαίνεται κι από τις αντίστοιχες καμπύλες PSD. Το στενό σχήμα του βρόχου υστέρησης τύπου H2, που κλείνει ομαλά σε σχετική πίεση P/P₀ 0.4, υποδεικνύει τη δημιουργία σχετικά ομοιόμορφων

μεσοπόρων μετά την απομάκρυνση του εκμαγείου, χωρίς ιδιαίτερες στενώσεις. Η αύξηση στην κλίση της καμπύλης σε $P/P_0 > 0.95$, υποδεικνύει ότι οι οργανωμένοι αυτοί άνθρακες διαθέτουν και σχετικά χαμηλή εξωτερική επιφάνεια, εξαιτίας της παρουσίας δευτερογενών μεσοπόρων [Kruk 2003]. Το γεγονός ότι το δείγμα C3-8 (x5), που προέκυψε με αύξηση της βασικής αναλογίας των συστατικών της αντίδρασης, παρουσιάζει βρόχο υστέρησης τύπου H3, χαρακτηριστικό των υλικών με ευρεία κατανομή σχετικά ανομοιόμορφων μεσοπόρων, αποτελεί ένδειξη ότι η προσπάθεια για αύξηση της παραχθείσας ποσότητας άνθρακα, μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση της οργανωμένης δομής.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (Pore Size Distribution, PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου NLDFT (non-local density functional theory) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν, στις περισσότερες των περιπτώσεων, σχετικά στενές κορυφές στην περιοχή 4-6 nm, οι οποίες αντανακλούν το εύρος των πρωτογενών μεσοπόρων αυτών των υλικών, αλλά και στην στενότερη περιοχή των 1.0-1.5 nm, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της έντονης παρουσίας μικροπορώδους.

Στον Πίνακα 11 συγκεντρώνονται τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των διαφόρων δειγμάτων άνθρακα C3-x, που προέκυψαν με χρήση εμπορικού εκμαγείου SBA-15. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν σημαντικό ποσοστό μικροπόρων και υψηλή ειδική επιφάνεια, ενώ οι καμπύλες PSD υποδεικνύουν ότι τα υλικά παρουσιάζουν παρόμοιο μέσο μέγεθος πόρων με διάσταση ~ 5 nm. Δεδομένου ότι τα υλικά αυτά αποτελούν πιστό αντίγραφο της αντίστροφης δομής της πυριτικής μήτρας, η διάσταση των μεσοπόρων τους, είναι κοντά στη διάσταση των πυριτικών τοιχωμάτων (Πίνακας 6).

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm ^³ /g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)
C3-1	1042	1036	0.37	0.68	1.04	35	5.3
C3-2	979	977	0.35	0.64	0.99	35	5.3
C3-3	1134	1128	0.40	0.87	1.27	32	5.3
C3-4	1226	1218	0.43	0.94	1.37	32	5.3
C3-5	1142	1129	0.40	0.87	1.27	32	4.9
C3-6	1186	1172	0.42	0.83	1.24	34	4.7
C3-7	1338	1333	0.47	0.99	1.46	32	4.9
C3-8 (x5)	1011	1000	0.36	0.97	1.33	27	5.3

Πίνακας 11: Αποτελέσματα ανάλυσης ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, δειγμάτων C3x, που παρασκευάσθηκαν με χρήση εμπορικού SBA-15, σε βασική ή πολλαπλάσια αναλογία (x5).

Η επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων σύμφωνα με την τυπική διαδικασία της μεθόδου εκμαγείου και χρήση εμπορικής πυριτικής μήτρας SBA-

15, οδήγησε με ασφάλεια στη δοκιμή ανάπτυξης αντίστοιχων δειγμάτων C3-x, με χρήση των κεραμικών εκμαγείων SBA-15-x που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Στο Σχήμα 42 παραθέτονται οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης N₂ σε 77 Κ καθώς και οι κατανομές μεγέθους πόρων, διαφόρων εξ αυτών των υλικών, σε σύγκριση με τον τελικό μεσοπορώδη άνθρακα C3, που προέκυψε με ανάμειξη δειγμάτων που παρουσίασαν παρόμοια και κατάλληλα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά.

Όλα τα δείγματα εμφάνισαν ισόθερμες καμπύλες τύπου IV, με μεγαλύτερη ή μικρότερη κλίση της καμπύλης κατά το στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα δείγματα C3-x που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για την τελική παραγωγή του άνθρακα C3, ήταν τα δείγματα με x=13-18, τα οποία εμφάνισαν την τυπική μορφή ισοθέρμων υλικών τύπου CMK-3 με διασυνδεόμενους σχετικά ομοιόμορφους μεσοπόρους (βρόχος υστέρησης τύπου H2) [Ryoo 2001a] και στενότερη κατανομή μεγέθους πόρων.



Σχήμα 42: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K ανθράκων C3-x που παρασκευάσθηκαν από δείγματα SBA-15-x, με σκοπό την ανάμειξή τους προς παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας άνθρακα C3, σε σύγκριση με αυτόν (δεξιά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (αριστερά). Κάθε ισόθερμος μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹, κάθε καμπύλη PSD κατά 1 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Στον Πίνακα 12 παρατίθενται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων αυτών, σε σύγκριση και με άνθρακες που δεν χρησιμοποιήθηκαν. Παρά τη διαφοροποίηση στη μορφή των ισοθέρμων τους, όλα τα προαναφερθέντα δείγματα παρουσίασαν υψηλή ειδική επιφάνεια και σημαντικό ποσοστό μικροπορώδους, ενώ το μέσο εύρος των πόρων τους ήταν παραπλήσιο. Η διαφορορποίηαη στο στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης κάποιων εκ των δειγμάτων, σε σγέση με τυπικά υλικά τύπου CMK-3, θα μπορούσε να υποδεικνύει ελλειπή δομική οργάνωση, χαλαρή συνένωση σωματιδίων, ατέλειες στις νανοράβδους [Joo 2002], ανομοιομορφία των μεσοπόρων (βρόχος υστέρησης τύπου H3) [Thommes 2010].

Πίν	νακας 12:	Αποτελέσμ	ατα ανάλυ	σης των ιο	σοθέρμων	ρόφησης-εκ	ρόφησης Ι	N ₂ στους 77	Κ,
δει	γμάτων C3-	x, που παρα	ασκευάσθηι	καν με χρήσ	η εκμαγείω	v SBA-15-x	, σε σύγκρι	ιση με τον τελ	лко́
άνθ	<u>ρακα C3, o</u>	οποίος προ	έκυψε με α	νάμειξη τω	ν δειγμάτων	^ν C3-x, με x ³	=13 - 18.		
		S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm³/g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)	
	C3-9	1145	1159	0.41	0.91	1.32	31	5.3	
	C3-10	1081	1123	0.40	0.95	1.35	29	5.3	
	C3-11	1070	1082	0.38	0.82	1.21	32	5.3	
	C3-12	1140	1144	0.41	0.78	1.19	34	4.9	
	C3-13	1314	1306	0.46	0.83	1.29	36	4.9	
	C3-14	1419	1416	0.50	0.85	1.35	37	4.9	
	C3-15	1352	1523	0.54	0.82	1.36	40	4.9	
	C3-16	1353	1364	0.49	0.79	1.27	38	4.9	
	C3-17	1304	1312	0.47	0.92	1.39	34	5.3	
	C3-18	1281	1257	0.45	0.94	1.39	32	5.3	
	C3-19	1049	1064	0.38	0.98	1.36	28	5.9	
	C3-20	1175	1213	0.43	1.11	1.54	28	5.9	
	C3	1248	1141	0.41	0.95	1.35	30	5.3	

17.7. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των υλικών-τύπου CMK-3

Με σκοπό την εξέταση της μοριακής δομής των παραχθέντων ανθράκων, πραγματοποιήθηκε και φασματοσκοπική μελέτη τους με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας, για τον εντοπισμό και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων τους, αλλά και την επιβεβαίωση της πλήρους απομάκρυνσης της πυριτικής μήτρας μέσω διαλυτοποίησης με διάλυμα HF.

Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα FTIR, χαρακτηριστικού δείγματος μεσοπορώδους άνθρακα C3-x, πριν και μετά την απομάκρυνση του πυριτικού εκμαγείου, σε σύγκριση με το φάσμα του τελευταίου. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του πυριτικού σκελετού της μήτρας διατηρούνται στο σύνθετο υλικό που αποτελείται από την ανθρακούχο φάση και την πυριτία (C-SBA-x), ενώ εξαφανίζονται πλήρως μετά την απομάκρυνση του SBA-15 (C3x). Η ευρεία ζώνη που παρατηρείται στο φάσμα του άνθρακα στην περιογή 1000-1300 cm⁻¹

μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τάσης δεσμών C-O και C-OH εξαιτίας της ύπαρξης οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του, ενώ η ευρεία κορυφή στην περιοχή 1580-1590 cm⁻¹ σε δονήσεις τάσης C=C αρωματικού δακτυλίου ή/και σε δονήσεις ομάδων C=O που μπορεί να υπάρχουν είτε στον δακτύλιο ή/και σε καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας [Fanning 1993, Jaramillo 2010].



Στο Σχήμα 44 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα FTIR διαφόρων εκ των παραχθέντων ανθράκων C3-x. Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών της πυριτίας σε όλα τα δείγματα, επιβεβαιώνει την επιτυχή απομάκρυνση της μήτρας. Οι ευρείες ταινίες στις περιοχές 1000-1300 cm⁻¹ και 1580-1590 cm⁻¹, που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας και σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, αντίστοιχα, εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα. Ασθενείς κορυφές δόνησης κάμψης δεσμών C-H παρατηρούνται επίσης σε συχνότητες κοντά στους 670 και 860 cm⁻¹, ενώ εμφανίζονται αντίστοιχα και μικρές κορυφές από δονήσεις τάσης αυτών των δεσμών κοντά στους 2700 cm⁻¹. Η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3700 cm⁻¹ υποδηλώνει παρουσία ροφημένων μορίων H₂O στην επιφάνεια των ανθράκων και αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών O-H, ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων. Η ασθενής κορυφή κοντά στους

1220 cm⁻¹ που εμφανίζεται στο φάσμα του δείγματος που παρασκευάσθηκε σε πολλαπλάσια αναλογία (C3-8 x5), αν και μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις δεσμών C-O ομάδων της ανθρακούχας επιφάνειας, πιθανώς να οφείλεται σε ίχνη πυριτίας, η οποία δεν απομακρύνθηκε πλήρως και να αποδοθεί σε δονήσεις δεσμών Si–CH₃.

17.8. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των υλικών-τύπου CMK-3

Η μικροδομή των υλικών τύπου CMK-3, μελετήθηκε μέσω της τεχνικής TEM. Σύμφωνα με την εικόνα του Σχήματος 45 a), οι οργανωμένοι αυτοί μεσοπορώδεις άνθρακες, παρουσιάζουν περιοδικότητα μακράς εμβέλειας.



Στο Σχήμα 45 β) φαίνεται η τυπική κυψελοειδής δομή των διασυνδεόμενων πόρων των ανθράκων C3. Το ραβδοειδές μοτίβο (Σχήμα 45 γ) που διαμορφώνεται από την εναλλαγή των μαύρων γραμμικών συστοιχιών των νανοκυλίνδρων του άνθρακα και των λευκών

παράλληλων μεσοκαναλιών του, απεικονίζει την καλώς οργανωμένη πορώδη δομή των δειγμάτων. Οι απεικονίσεις ΤΕΜ των ανθράκων επιβεβαιώνουν ότι η 2D εξαγωνική (*p6mm*) συμμετρία των τριδιάστατων κεραμικών εκμαγείων διατηρήθηκε και ότι η διαδικασία αντιγραφής της αντίστροφης δομής τους, πραγματοποιήθηκε επιτυχώς.

18. Δοκιμές τροποποίησης της επιφάνειας ανθράκων με εισαγωγή ή αφαίρεση οξυγονούχων δραστικών ομάδων – Χαρακτηρισμός των υλικών

Με σκοπό τη βαθμιαία και διακριτή αύξηση των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των διαφόρων ανθράκων, διερευνήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες τροποποίησης της επιφάνειάς τους, μέσω συστηματικών δοκιμών υγρής οξείδωσης ή και θερμικής κατεργασίας.

Τα υλικά που τροποποιήθηκαν με υγρή οξείδωση φέρουν κωδικό όνομα CioxnhyAt, όπου i χαρακτηριστικό για κάθε είδος άνθρακα (C), π.χ. i=3 για τον C3 και i=A για τον CA κλπ, n δηλώνει τις ώρες (h) επεξεργασίας με οξείδωση (ox), π.χ. n=3 για τρίωρη οξείδωση, y δηλώνει τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, π.χ. y=2 για 2 M οξέος και χρησιμοποιείται όταν το οξειδωτικό μέσο δεν είναι πυκνό, οπότε και παραλείπεται (περίπτωση που έγινε χρήση 65% HNO₃, καθώς και σε όλες τις περιπτώσεις όπου έγινε χρήση H₂O₂ το οποίο ήταν πάντα 30%), A χαρακτηριστικό κωδικό γράμμα που δηλώνει το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε, π.χ. Η για H₂O₂ και N για HNO₃ και t δηλώνει τη θερμοκρασία στην οποία έλαβε χώρα η οξείδωση, π.χ. t=120 για τους 120 °C ή t=25 για θερμοκρασία περιβάλλοντος κλπ. Τα υλικά που τροποποιήθηκαν με θερμοκατεργασία για την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων που έφερε η επιφάνειά τους από τη διαδικασία παραγωγής τους, φέρουν κωδικό όνομα Ci-clean, με i χαρακτηριστικό για το είδος του άνθρακα.

18.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των επιφανειακώς τροποποιημένων μεσοπορωδών ανθράκων C3

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων επιφανειακής τροποποίησης σε τυχαία δείγματα οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3 και τα παραχθέντα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης, σε μικρές και ευρείες γωνίες, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας αυτής στα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Σε πρώτο στάδιο, εφαρμόστηκε θερμική κατεργασία μέρους του δείγματος C3E (που αντιστοιχεί στον παρασκευασμένο οργανωμένο μεσοπορώδη άνθρακα C3-6) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) στους 700 °C, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των οξυγονούχων δραστικών ομάδων, που έφερε αρχικά η επιφάνεια του εν λόγω δείγματος. Εν συνεχεία, μέρος του δείγματος C3E οξειδώθηκε με χρήση H₂O₂ (30%) στους 25 °C, για 6h και 12h, με σκοπό τη βαθμιαία αύξηση των οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειάς του. Τα δείγματα που προέκυψαν κατά το στάδιο της τροποποίησης του άνθρακα C3E φέρουν το όνομα C3E-clean, C3Eox6hH25 και C3Eox12hH25, αντίστοιχα.

Σε δεύτερο χρόνο, πραγματοποιήθηκε υγρή οξείδωση του δείγματος C3F (που αντιστοιχεί στον παρασκευασμένο οργανωμένο μεσοπορώδη άνθρακα C3-9), με χρήση H_2O_2 (30%) στους 25 °C για 24h και σκοπό την εισαγωγή περισσότερων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του και τη διερεύνηση της επίδρασης των εντονότερων συνθηκών οξείδωσης στην οργανωμένη δομή του. Το αντίστοιχο δείγμα που προέκυψε φέρει το όνομα C3Fox24hH25.



Σχήμα 46: Διαγράμματα XRPD (μικρές γωνίες) τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3E και C3F, με H_2O_2 30% σε 25 °C για 6h, 12h, 24h (C3Eox6hH25, C3Eox12hH25, C3Fox24hH25, αντίστοιχα) και θερμοκατεργασίας σε 700 °C υπό Ar (C3E-clean). Τα διαγράμματα παραθέτονται μετατοπισμένα κατάλληλα ως προς την κύρια κορυφή.

Στο Σχήμα 46 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRPD (μικρές γωνίες) των παραχθέντων τροποποιημένων ανθράκων C3E και C3F που προέκυψαν κατόπιν θερμικού καθαρισμού ή/και οξείδωσης της επιφάνειάς τους με χρήση H₂O₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διάφορους χρόνους επεξεργασίας (6h, 12h, 24h).

Τα τροποποιημένα δείγματα παρουσίασαν ευκρινώς τρεις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (10), (11) και (20) ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της *p6mm* εξαγωνικής συμμετρίας, γεγονός που υποδεικνύει τη διατήρηση της οργανωμένης δομής των ανθράκων μετά την οξείδωση με H₂O₂ ή/και τη θερμική επεξεργασία τους στους 700 °C. Ωστόσο, η οξείδωση του άνθρακα C3F σε εντονότερες συνθήκες οξείδωσης (για 24h), οδήγησε σε μείωση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας α₀ (Πίνακας 14), υποδηλώνοντας ότι οι οξυγονούχες ομάδες που εισήχθησαν στην εξωτερική επιφάνεια των νανοράβδων επιφέρουν μείωση του κενού χώρου που απαρτίζει τους μεσοπόρους του υλικού.

Μια δεύτερη σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων τροποποίησης της επιφάνειας κάποιων εκ των παρασκευασθέντων ανθράκων C3-x, πραγματοποιήθηκε μέσω υγρής οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M σε διάφορες θερμοκρασίες (25°C, 80°C, 120°C) και χρόνους επεξεργασίας (0h, 1.5h, 3h, 6h, 12h και 24h).

Αρχικά εφαρμόστηκε υγρή οξείδωση του δείγματος C3A (που αντιστοιχεί στον παρασκευασμένο οργανωμένο μεσοπορώδη άνθρακα C3-11), με χρήση HNO₃ 2M στους 80°C για 1.5h, 6h και 12h. Τα δείγματα που προέκυψαν φέρουν κωδικό όνομα C3Aox1.5h2N80, C3Aox6h2N80 και C3Aox12h2N80, αντίστοιχα και τα διαγράμματα XRPD των εν λόγω υλικών, σε σύγκριση με τον μη τροποποιημένο άνθρακα C3A, παρουσιάζονται στο Σχήμα 47 α).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρή οξείδωση του δείγματος C3B (που αντιστοιχεί στον άνθρακα C3-20), με χρήση HNO₃ 2M για 3h, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80 °C. Τα δείγματα που προέκυψαν φέρουν κωδικό όνομα C3Box3h2N25 και C3Box3h2N80, αντίστοιχα και τα διαγράμματα XRPD των εν λόγω υλικών, σε σύγκριση με το διάγραμμα XRPD του μη τροποποιημένου άνθρακα C3B, παρουσιάζονται στο Σχήμα 47 β).

Κατόπιν, έλαβε χώρα θερμική κατεργασία μέρους του δείγματος C3C (που αντιστοιχεί στον άνθρακα C3-16) υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού στους 700 °C. Ακολούθησε οξείδωση μέρους του δείγματος C3C με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C, για 24h. Τα προκύπτοντα δείγματα φέρουν κωδικό όνομα C3C-clean και C3Cox24h2N120, αντίστοιχα και τα XRPD διαγράμματά τους παρουσιάζονται στο **Σχήμα 47** γ), σε σύγκριση με εκείνο του μη τροποποιημένου άνθρακα C3C.



2M σε 80 °C, για 0h, 1.5h, 6h, 12h, (β) C3B με HNO₃ 2M σε 25 °C και 80 °C, για 0h, 3h, (γ) C3C με HNO₃ 2M σε 120 °C, για 0h, 24h και θερμοκατεργασία σε 700 °C υπό Ar (δ) C3D με HNO₃ 2M σε 80 °C, για 0h, 3h, 12h. Τα διαγράμματα παραθέτονται μετατοπισμένα κατάλληλα ώστε να διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης.

Μετά από διερεύνηση των κατάλληλων συνθηκών τροποποίησης, εφαρμόστηκε υγρή οξείδωση με χρήση HNO₃ 2M στους 80 °C για 3 h και 12 h, στο δείγμα C3D (που αντιστοιχεί στον άνθρακα C3, ο οποίος προέκυψε με ανάμειξη των δειγμάτων C3-x, με x=13–18). Τα δείγματα που προέκυψαν φέρουν κωδικό όνομα C3Dox3h2N80 και C3Dox12h2N80. Στο Σχήμα 47 δ) παρουσιάζονται τα διαγράμματα των δειγμάτων αυτών, σε σύγκριση με το αντίστοιχο XRPD διάγραμμα του μη τροποποιημένου άνθρακα C3D, σε μικρές γωνίες, ενώ στο Σχήμα 48 τα αντίστοιχα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες.

Παρατηρείται ότι ο χρόνος και η θερμοκρασία της αντίδρασης της οξείδωσης, μπορεί να

επιδράσει στην οργανωμένη δομή των μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της διάρκειας ή της θερμοκρασίας οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M μπορεί να περιορίσει την οργάνωση της εξαγωνικής δομής, όπως φαίνεται από τη μείωση των σχετικών εντάσεων των χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν στις (10), (11) και (20) ανακλάσεις. Η εφαρμογή έντονων συνθηκών οξείδωσης, όπως στην περίπτωση της επεξεργασίας σε υψηλή θερμοκρασία και για μεγάλη χρονική περίοδο (120 °C, 24 h), μπορεί να οδηγήσει μέχρι και στην πλήρη κατάρρευση της δομής, δίνοντας ουσιαστικά το διάγραμμα που θα αντιστοιχούσε σε ένα πλήρως άμορφο μη οργανωμένο υλικό. Από την άλλη πλευρά, οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την πραγματοποίηση του θερμικού καθαρισμού των ομάδων της επιφάνειας οδηγούν σε υλικά των οποίων η εξαγωνική δομή διατηρείται πλήρως.



Σχήμα 48: Χαρακτηριστικά διαγράμματα XRPD (ευρείες γωνίες), τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3D με HNO₃ 2M σε 80 °C, για 0h, 3h, 12h: (α) πλήρη διαγράμματα,, (β) έμφαση στις (002), (101) και (004) ανακλάσεις.

Στο Σχήμα 48 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα τύπου CMK-3, που ελήφθησαν με σκοπό τη διερεύνηση ύπαρξης γραφιτικών περιοχών, στην κατά κύριο λόγο άμορφη δομή της ανθρακούχας φάσης των οργανωμένων νανοράβδων αυτών των υλικών. Τα διαγράμματα που επιλέχθηκαν να παρατεθούν και τα οποία συγκρίνονται με το διάγραμμα του μη τροποποιημένου άνθρακα C3, αφορούν το τελικό δείγμα άνθρακα C3D και τα αντίστοιχα τροποποιημένα δείγματα που προέκυψαν με εφαρμογή επιλεγμένων συνθηκών οξείδωσης. Οι συνθήκες αυτές θεωρήθηκαν καταλληλότερες σε σχέση τόσο με τη διατήρηση της οργάνωσης της δομής των ανθράκων, όσο και της βαθμιαίας και διακριτής αύξησης των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά τους. Τα δείγματα εμφάνισαν τρεις τυπικές ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης που σχετίζονται με τη δομή ανθρακούχων υλικών και αντιστοιχούν στις (002), (101) και (004) ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της ύπαρξης γραφιτικών περιοχών [Li 2012, Li 2011b, Zhang 2006, Kim
2003, Zhu 1994, Chen 2009, Wu 2009]. Η ένταση και το εύρος αυτών των κορυφών υποδεικνύουν πολύ χαμηλό βαθμό γραφιτοποίησης, όπως αναμενόταν για άνθρακες τέτοιου είδους [Dibandjo 2013, Babić 2013, Gokulakrishnan 2011, Calvillo 2011, Lysenko 2009, Anbia 2012, Xia 2004, Ryoo 1999, Jun 2000]. Η επεξεργασία των ανθράκων αυτών, με σκοπό την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά τους, μέσω υγρής οξείδωσης, φαίνεται να μην επηρεάζει αρνητικά το βαθμό γραφιτοποίησης.

Σημειώνεται ότι παρόμοια διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες παρουσίασαν όλα τα τροποποιημένα δείγματα C3 και ως εκ τούτου τα αντίστοιχα διαγράμματα παραλήφθηκαν.

Από τον Πίνακα 13 παρατηρείται ότι η ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη, που υπάρχουν σε πολύ χαμηλό ποσοστό μέσα στα άμορφα αυτά υλικά, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm) για τον μη τροποποιημένο άνθρακα C3D και τον αντίστοιχο οξειδωμένο για 3h (C3Dox3h2N80). Το γεγονός ότι η ενδοστρωματική αυτή απόσταση για το δείγμα C3Dox12h2N80 είναι παραπλήσια εκείνης του ιδανικού γραφίτη, παρά την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του, μπορεί να οφείλεται στην εφαρμογή παρατεταμένης οξείδωσης, όπως έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Peng 2006]. Ωστόσο, η χαμηλή ένταση και η διαπλάτυνση του εύρους της κορυφής των (002) επιπέδων, υποδηλώνουν ότι το ποσοστό των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη που ενυπάρχουν στις άμορφες ανθρακούχες νανοράβδους του δείγματος, παραμένει χαμηλό, αλλά και το ότι η οξείδωση προκαλεί μερική κατάρρευση της δομής των στρωμάτων γραφενίου και αύξηση της μη κανονικότητας σε αυτά [Lee 2010].

Πίνακας 13: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) επιφανειακώς
τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3D, ο οποίος προέκυψε μέσω οξείδωσης με χρήση HNO3
2M στους 80 °C, για 0h, 3h και 12h.

	2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)		2θ (°)	d ₁₀₁ (nm)		2θ (°)	d ₀₀₄ (nm)
C3D	25,6	0,35	C3D	44,2	0,20	C3D	53,4	0,17
C3Dox3h2N80	25,6	0,35	C3Dox3h2N80	43,9	0,21	C3Dox3h2N80	53,5	0,17
C3Dox12h2N80	26,7	0,33	C3Dox12h2N80	44,5	0,20	C3Dox12h2N80	53,5	0,17

Στον Πίνακα 14 παραθέτονται συγκεντρωτικά τα δομικά χαρακτηριστικά κάποιων εκ των τροποποιημένων οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μη τροποποιημένους άνθρακες, από τους οποίους προήλθαν. Για τα δείγματα που οξειδώθηκαν με χρήση HNO₃ 2M στους 80°C (δείγματα A) δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της ενδοστρωματικής απόστασης d₁₀ και συνεπώς του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας α₀, ενώ παρατηρείται ελαφριά μείωση του εύρους των μεσοπόρων των υλικών που οξειδώθηκαν για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια (6h και 12h), όπως προέκυψε από την τιμή W_p

που υπολογίστηκε από την σχέση $W_p = d_{(100)} \cdot \left[\frac{4}{3} - c \cdot \left(\frac{1/\rho + V_{micro}}{V_{meso} + 1/\rho + V_{micro}}\right)^{1/2}\right]$ [Joo 2002] και

χρήση δεδομένων ποροσιμετρίας N_2 .

Για το δείγμα C3B, η ενδοστρωματική απόσταση d₁₀ και κατ' επέκταση το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας α₀, επίσης, δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την οξείδωση με χρήση HNO₃ 2M στους 80°C για 3h. Παρόλα αυτά, η υπολογισμένη τιμή W_{rod} της διαμέτρου των νανοράβδων φαίνεται να αυξάνεται, ενώ η τιμή της διαμέτρου των πόρων W_p να μειώνεται.

Η πολύ μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερες γωνίες 2θ που παρατηρείται για την περίπτωση του δείγματος C3, το οποίο υπέστη θερμική κατεργασία, δεν φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αλλαγή της ενδοστρωματικής απόστασης και του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας του τροποποιημένου υλικού C3C-clean. Παρόλα αυτά η υπολογισμένη τιμή της διαμέτρου των πόρων W_p φαίνεται να μειώθηκε. Το γεγονός ότι ο καθαρισμός της επιφάνειας από τις διάφορες δραστικές ομάδες, που πιθανώς προϋπήρχαν από το στάδιο της σύνθεσης, δεν οδήγησε τελικώς σε διεύρυνση των μεσοπόρων, μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την απομάκρυνση των ομάδων αυτών μπορεί να προκλήθηκε αποσταθεροποίηση της ανθρακούχας επιφάνειας, διάσπαση δεσμών, απόσπαση υλικού και κατ' επέκταση συσσώρευση άνθρακα στους πόρους του δείγματος. Το δείγμα που προήλθε από την οξείδωση του άνθρακα C3C με χρήση HNO3 2M στις ακραίες συνθήκες διάρκειας και θερμοκρασίας των 24h και των 120 °C, αντίστοιχα, δεν παρουσιάζεται στον Πίνακα 14, δεδομένου ότι δεν παρουσίασε καμία από τις χαρακτηριστικές κορυφές της εξαγωνικής διάταξης. Το γεγονός αυτό πιθανόν οφείλεται στην έντονη επίδραση του ΗΝΟ3 στους πολύ λεπτούς συνδέσμους άνθρακα που ενώνουν τις νανοράβδους του υλικού, με αποτέλεσμα την τελική κατάρρευση της οργανωμένης δομής τους [Bazuła 2008].

Ο άνθρακας C3E φαίνεται να μην παρουσίασε καμία δομική αλλαγή, μετά από την τροποποίησή του, μέσω τόσο της θερμικής επεξεργασίας του, όσο και της οξείδωσης της επιφάνειάς του με χρήση H_2O_2 30% και διάρκεια 6h και 12h. Ωστόσο, από τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω του χαρακτηρισμού των υλικών αυτών με την τεχνική της ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (Πίνακας 15), φαίνεται ότι και η θερμική κατεργασία αλλά και η οξείδωση με H_2O_2 οδήγησαν σε μικρή αύξηση της διαμέτρου των πόρων των υλικών αυτών. Η αύξηση αυτή, κατά την επεξεργασία ανθράκων τύπου CMK-3 με χρήση H_2O_2 έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Lysenko 2009]. Κατά τη θερμοκατεργασία της επιφάνειας, η αύξηση της διαμέτρου των πόρων, οφείλεται στην απομάκρυνση υδροφιλικών δραστικών ομάδων [Shen 2008], που παρέμειναν σε αυτήν μετά από την πυρόλυση της πολυμερισμένης σουκρόζης, κατά το στάδιο της παρασκευής του άνθρακα τύπου CMK-3.

Από την άλλη πλευρά, η οξείδωση του δείγματος C3F με χρήση H_2O_2 30% για 24h, φαίνεται να οδήγησε σε μείωση της ενδοστρωματικής απόστασης d_{10} και του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας a_0 , αλλά και σε μείωση των υπολογισμένων τιμών W_{rod} και W_p που αντιστοιχούν στο μέγεθος της διαμέτρου των νανοράβδων άνθρακα και των πόρων του υλικού αυτού, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι δραστικές ομάδες εισήχθησαν στην επιφάνεια των νανοράβδων, ενώ παράλληλα απομακρύνθηκε και μέρος του άνθρακα.

Τέλος, οι επιλεγμένες συνθήκες τροποποίησης του άνθρακα C3D, μέσω υγρής οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 80°C για 3h και 12h, φαίνεται να οδήγησαν σε βαθμιαία υποβάθμιση των φυσικών χαρακτηριστικών των τροποποιημένων δειγμάτων C3Dox3h2N80 και C3Dox12h2N80, με ταυτόχρονη διατήρηση, σε μεγάλο βαθμό, της εξαγωνικής διάταξης της δομής. Από τις υπολογισμένες τιμές W_{rod} και W_p, παρατηρείται βαθμιαία αύξηση της διαμέτρου των νανοράβδων άνθρακα με αύξηση του χρόνου της οξείδωσης και βαθμιαία μείωση της διαμέτρου των μεσοπόρων αυτών των υλικών. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει αύξηση των οξυγονούχων ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των νανοράβδων των δειγμάτων, με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας τους, μέσω υγρής οξείδωσης υπό τις συνθήκες και το οξειδωτικό μέσο που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν.

Πίναι	κας	14:	Αποτελέ	σματα	ανάλυο	σης τω	ν διαγραμ	μάτων	XRPD,	με	χρήση	δεδομ	ιένων
ποροσ	σιμετ	ρίας	Ν ₂ , τροπα	οποιημέν	νων ανθ	θράκων	C3 (δείγμα	τα Α, Β	, C, D, E	, F, με	EHNO3	2M ή	H_2O_2
30% (σε δια	άφορ	ρες θερμο	κρασίες	(25°C,	80°C,	120°С) каі	χρόνου	ς επεξερ	γασία	ς (0h, 1	.5h, 3	h, 6h,
12h, 2	24h) i	ή∕και	ι θερμοκα	περγασί	ας υπό	Ar σε 7	00 °C.						

	20 (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)	D (nm)	W _{rod} (nm)	W _p (nm)
C3A	1.1	7.9	9.1	5.3	6.6	3.9
C3Aox1.5h2N80	1.1	7.8	9.0	5.3	6.5	3.9
C3Aox6h2N80	1.1	7.9	9.1	5.3	6.8	3.8
C3Aox12h2N80	1.1	7.8	9.0	5.3	6.8	3.6
C3B	1.1	8.1	9.3	5.9	6.6	4.2
C3Box3h2N80	1.1	8.0	9.2	5.3	7.0	3.6
C3C-clean	1.2	7.6	8.8	4.9	6.9	3.2
C3C	1.1	7.7	8.9	4.9	7.0	3.4
C3D	1.2	7.7	8.8	5.3	6.5	3.8
C3Dox3h2N80	1.2	7.7	8.8	4.7	6.9	3.4
C3Dox12h2N80	1.2	7.5	8.7	4.7	7.1	2.9
C3E-clean	1.1	8.2	9.4	5.3	7.1	3.8
C3E	1.1	8.2	9.4	4.7	7.1	3.8
C3Eox6hH25	1.1	8.2	9.4	4.9	7.1	3.8
C3Eox12hH25	1.1	8.2	9.4	4.9	7.1	3.8
C3F	1.1	7.9	9.2	5.3	6.8	3.8
C3Fox24hH25	1.2	7.4	8.6	5.3	6.4	3.5

Η απόκλιση που παρουσιάζουν οι δύο τρόποι υπολογισμού του εύρους των πόρων (στήλη D και W_p Πίνακας 14), σχετίζονται με το ότι κατά την ανάλυση του μεγέθους των πόρων των ανθράκων η γεωμετρία τους θεωρείται κυλινδρική, ενώ στην πραγματικότητα ορίζονται από τα κενά μεταξύ των κυλινδρικών μεσοπόρων του εκμαγείου. Στην απόκλιση αυτή, συνεισφέρει και το γεγονός ότι ο όγκος των μικροπόρων του ανθρακούχου σκελετού, καθώς και κάποιων δευτερογενών μεσοπόρων μεγέθους πλησίον του αντίστοιχου των πρωτογενών, είναι δύσκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια [Joo 2002].

18.2. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N₂ στους 77 Κ των επιφανειακώς τροποποιημένων μεσοπορωδών ανθράκων C3

Στο Σχήμα 49 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης N₂ σε 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων τροποποιημένων δειγμάτων κάποιων εκ των ανθράκων C3 (δείγματα E και F, που αντιστοιχούν στους παρασκευασμένους άνθρακες C3-6 και C3-9), των οποίων η επιφανειακή τροποποίηση πραγματοποιήθηκε μέσω οξείδωσης με χρήση H₂O₂ 30% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6h, 12h και 24h (C3Eox6hH25, C3Eox12hH25 και C3Fox24hH25, αντίστοιχα), καθώς και μέσω θερμικής κατεργασίας στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C3E-clean).

Τα τροποποιημένα δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες τύπου IV, χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών και βρόχο υστέρησης παρόμοιου τύπου με τον αντίστοιχο των μη τροποποιημένων αρχικών ανθράκων από τα οποία προήλθαν (H2), όπως έχει ήδη αναλυθεί σε προηγούμενες παραγράφους.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου NLDFT (non-local density functional theory) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν, σχετικά στενές κορυφές στην περιοχή 4-6 nm, οι οποίες αντανακλούν το εύρος των μεσοπόρων αυτών των υλικών, καθώς και κορυφές στην περιοχή 1.2-1.5 nm, ενδεικτικές της έντονης παρουσίας μικροπορώδους.

Στο Σχήμα 50 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων του άνθρακα C3A (που αντιστοιχεί στον παρασκευασμένο άνθρακα C3-11). Η επιφανειακή τροποποίηση του εν λόγω δείγματος πραγματοποιήθηκε μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 80 °C, για 1.5h, 6h και 12h (C3Aox1.5h2N80, C3Aox6h2N80 και C3Aox12h2N80, αντίστοιχα).



Σχήμα 49: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3 (Ε και F), μέσω οξείδωσης με H_2O_2 30% σε 25 °C για 6h, 12h, 24h (C3Eox6hH25, C3Eox12hH25, C3Fox24hH25, αντίστοιχα) και θερμοκατεργασίας στους 700 °C υπό Ar (C3Eclean), σύγκριτικά με τα μη τροποποιημένα δείγματα C3E και C3F (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη καμπύλη μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 0.4 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.



Σχήμα 50: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 Κ τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3A, μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 80 °C, για 1.5h, 6h, 12h (C3Aox1.5h2N80, C3Aox6h2N80, C3Aox12h2N80, αντίστοιχα), σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο δείγμα C3A (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη μετατέθηκε κάθετα κατά 200 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Από το σχήμα των ισοθέρμων προσρόφησης N₂ σε 77 K του άνθρακα C3A, πριν και μετά την τροποποίηση της επιφάνειάς του, προκύπτει ότι η μεσοπορώδης δομή των δειγμάτων διατηρείται μετά την οξείδωση, καθώς παρά την επεξεργασία που υπέστησαν, τα δείγματα παρουσιάζουν υψηλή ειδική επιφάνεια και σημαντικό ποσοστό μικροπόρων. Το στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης (P/P₀ μεταξύ 0.45 και 0.95) δεν έχει μεγάλη κλίση, κατά αναλογία με το μη τροποποιημένο υλικό, γεγονός που υποδηλώνει μερική διεύρυνση στην κατανομή μεγέθους των πόρων τους, όπως φαίνεται κι από τις αντίστοιχες καμπύλες PSD.

Στο Σχήμα 51 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων του άνθρακα C3C. Η επιφανειακή τροποποίηση του εν λόγω δείγματος πραγματοποιήθηκε μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 120 °C, για 24h (C3Cox24h2N120), και θερμική κατεργασία στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C3C-clean).



Σχήμα 51: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K τροποποιημένων δειγμάτων C3C, μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 120 °C, για 24h (C3Cox24h2N120) και θερμοκατεργασίας στους 700 °C υπό Ar (C3C-clean) σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο δείγμα C3C (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Η ισόθερμος του οξειδωμένου δείγματος μετατέθηκε κάθετα κατά 200 cm³ STP · g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 0.5 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Το δείγμα που τροποποιήθηκε με θερμοκατεργασία του άνθρακα C3C, παρουσίασε ισόθερμη προσρόφησης N₂ στους 77 K τύπου IV, με εμφανή και απότομη αύξηση της κλίσης της καμπύλης στην περιοχή σχετικών πιέσεων P/P₀ μεταξύ 0.4 και 0.55, ενώ παράλληλα εμφάνισε υψηλή ειδική επιφάνεια, λόγω του σημαντικού ποσοστού μικροπόρων, αλλά και αυξημένο συνολικό όγκο πόρων. Η μορφή του βρόχου υστέρησης που παρουσίασε, κατ' αναλογία με τον αρχικό άνθρακα C3C (τύπος H2), είναι χαρακτηριστική των πορωδών υλικών με ομοιόμορφους μεσοπόρους διασυνδεόμενους μέσω στενώσεων μικρότερης διαμέτρου. Η τελική αύξηση στην κλίση της καμπύλης σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύει την ύπαρξη και δευτερογενών μεσοπόρων.

Από την άλλη πλευρά, οι ακραίες συνθήκες οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C, για 24h, οδήγησαν σε πλήρη αλλαγή του σχήματος της ισοθέρμου προσρόφησης N₂ σε 77 K του τροποποποιημένου υλικού C3Cox24h2N120. Η πρακτικώς αμελητέα προσροφητική ικανότητα του εν λόγω δείγματος, θα μπορούσε να αποδοθεί τόσο στην κατάρρευση της οργανωμένης δομής του (όπως φάνηκε και μέσω της ανάλυσης XRPD), λόγω της επίδρασης του οξέως στις λεπτές διασυνδέσεις μεταξύ των νανοράβδων του υλικού, όσο και στην έμφραξη της πορώδους δομής του, λόγω των χημικώς συνδεδεμένων δραστικών ομάδων στην επιφάνειά του, οι οποίες παρεμποδίζουν την είσοδο των μικροπόρων.

Στο Σχήμα 52 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων του άνθρακα C3D (που αντιστοιχεί στον τελικό άνθρακα C3, οποίος προέκυψε με ανάμειξη των δειγμάτων C3-x x=13-18). Η επιφανειακή τροποποίηση του εν λόγω δείγματος πραγματοποιήθηκε, κατόπιν επιλογής των συνθηκών οξείδωσης (με βάση τα αποτελέσματα τω προκαταρκτικών δοκιμών), με κύρια κριτήρια τη βαθμιαία και διακριτή αύξηση των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του, αλλά και τη διατήρηση της οργανωμένης δομής του. Στο πλαίσιο αυτό, επιλέχθηκε η οξείδωση των δειγμάτων να λάβει χώρα με χρήση HNO₃ 2M στους 80 °C, για 3h και 12h (C3Dox3h2N80 και C3Dox12h2N80, αντίστοιχα).



Σχήμα 52: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C3D, με HNO₃ 2M στους 80 °C, για 3h και 12h (C3Dox3h2N80, C3Dox12h2N80, αντίστοιχα), σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο C3D (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη μετατέθηκε κάθετα κατά 200 cm³ STP · g⁻¹, κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Όλα τα δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης N_2 σε 77 K τύπου IV, χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών. Η κλίση της καμπύλης που αντιστοιχεί στο στάδιο της τριχοειδούς συμπύκνωσης (P/P₀ μεταξύ 0.4 και 0.95) είναι μικρότερη στην περίπτωση των τροποποιημένων υλικών σε σχέση με τον μη τροποποιημένο άνθρακα, υποδεικνύοντας διεύρυνση στην κατανομή μεγέθους των πόρων τους, όπως φαίνεται κι από τις αντίστοιχες καμπύλες PSD.

Από τον συγκεντρωτικό Πίνακα 15 παρατηρείται ότι, ως επί το πλείστον, η θερμική κατεργασία των ανθράκων τύπου CMK-3, οδηγεί σε αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας, ενώ η οξείδωση, ανάλογα με το βαθμό δραστικότητάς της, μπορεί να οδηγεί άλλοτε σε μικρή αύξηση και άλλοτε στη μείωση αυτής.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, τροποποιημένων δειγμάτων C3 (A, B, C, D, E, F) με χρήση HNO₃ 2M ή H_2O_2 30% σε διάφορες θερμοκρασίες (25°C, 80°C, 120°C) και χρόνους επεξεργασίας (0h, 1.5h, 3h, 6h, 12h, 24h) ή/και θερμοκατεργασίας υπό Ar στους 700 °C. Το δείγμα C3Eox6hH25b2 αντιστοιχεί σε δεύτερη επεξεργασία μέρους του δείγματος C3E, με χρήση H_2O_2 30% για 6h σε 25 °C, με σκοπό την επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας της διαδικασίας οξείδωσης.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm ³ /g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)
C3A	1118	1183	0.42	0.99	1.41	30	5.3
C3Aox1.5h2N80	1080	1231	0.44	1.01	1.45	30	5.3
C3Aox6h2N80	1056	1215	0.43	0.91	1.34	32	5.3
C3Aox12h2N80	938	1070	0.38	0.80	1.18	32	5.3
C3B	1175	1213	0.43	1.11	1.54	28	5.3
C3Box3h2N80	1036	1200	0.43	0.82	1.24	34	5.3
C3C-clean	1381	1455	0.52	0.78	1.29	40	4.9
C3C	1353	1364	0.49	0.79	1.27	38	4.9
C3Cox24h2N120	67	66	0.02	0.02	0.04	61	1.3
C3D	1248	1141	0.41	0.95	1.35	30	5.3
C3Dox3h2N80	1268	1247	0.44	0.77	1.21	37	4.7
C3Dox12h2N80	1203	1205	0.43	0.60	1.03	42	4.7
C3E-clean	1415	1431	0.51	0.95	1.46	35	5.3
C3E	1186	1172	0.42	0.83	1.24	34	4.7
C3Eox6hH25	1195	1185	0.42	0.84	1.26	33	4.9
C3Eox6hH25b2	1141	1146	0.43	0.81	1.23	35	4.9
C3Eox12hH25	1197	1189	0.42	0.84	1.26	34	4.9
C3F	1145	1159	0.41	0.91	1.32	31	5.3
C3Fox24hH25	1075	1093	0.39	0.87	1.26	31	5.3

Πιο συγκεκριμένα, οι ήπιες συνθήκες οξείδωσης με χρήση H_2O_2 30% μέχρι 12h (δείγματα C3E), φαίνεται να μην επηρεάζουν σημαντικά, το μικροπορώδες και την ειδική επιφάνεια των υλικών, ενώ γενικά δεν επιδρούν σημαντικά στη διάμετρο και τον συνολικό όγκο των πόρων. Από την άλλη πλευρά, η οξείδωση με χρήση H_2O_2 30% για 24h (δείγματα C3F), φαίνεται να οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου, τόσο των μικρο- όσο και των μεσοπόρων του υλικού, χωρίς όμως να επιδρά στη μέση διάμετρο των τελευταίων. Οι ακραίες συνθήκες οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120°C για 24 h, επέφεραν σημαντική αλλαγή στην πορώδη δομή του οργανωμένου άνθρακα C3C, οδηγώντας σε δραστική μείωση της ειδικής επιφάνειας καθώς και του όγκου και μεγέθους των πόρων του. Η οξείδωση με χρήση HNO₃ 2M στους 80°C (δείγματα C3A, C3B, C3D) φαίνεται να επιφέρει κατά μέσο όρο, σταδιακή μείωση, μικρής έκτασης, στην ειδική επιφάνεια των ανθράκων, με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας, ενώ σημαντικότερη φαίνεται να είναι η επίδραση στον συνολικό όγκο των πόρων.

Συμπερασματικά, η αύξηση των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων, φαίνεται, , να επιφέρει κυρίως μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων, σε βαθμό που εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες οξείδωσης (οξειδωτικό μέσο, θερμοκρασία και διάρκεια επεξεργασίας), όσο και από τη φύση των ίδιων των ανθράκων.

18.3. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C3

Στο Σχήμα 53 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα υπερύθρου επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C3, που προέκυψαν μέσω επεξεργασίας με χρήση H_2O_2 30% στους 25°C για 6h, 12h, 24h (C3ox6hH25, C3ox12hH25 και C3ox24hH25, αντίστοιχα), καθώς και θερμοκατεργασίας στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C3-clean).

Οι ευρείες ζώνες στην περιοχή των 1000-1300 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας, καθώς και οι ευρείες κορυφές στην περιοχή των 1480-1590 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα φάσματα. Ασθενείς κορυφές από δονήσεις κάμψης δεσμών C-H, παρατηρούνται επίσης, σε συχνότητες κοντά στους 880 cm⁻¹, ενώ εμφανίζονται αντίστοιχα και μικρές κορυφές από δονήσεις τάσης αυτών των δεσμών κοντά στους 2700 cm⁻¹. Η μικρή κορυφή που διακρίνεται σε συχνότητες κοντά στους 1730 cm⁻¹, μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O δραστικών ομάδων της επιφάνειας. Η ένταση των απορροφήσεων που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση του βαθμού οξείδωσης της επιφάνειας των ανθράκων, ενώ ελαχιστοποιείται στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας της.

Παρόλο που η χρήση H₂O₂ φαίνεται να οδηγεί στη βαθμιαία αύξηση των οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας, η αύξηση αυτή, δεν είναι ιδιαίτερα διακριτή, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το εν λόγω οξειδωτικό μέσο είναι σχετικά ήπιο για την περίπτωση ανθράκων τύπου CMK-3 [Lysenko 2009, Lázaro 2007].



Στο Σχήμα 54 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα υπερύθρου κάποιων εκ των επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C3, που προέκυψαν μέσω επεξεργασίας με χρήση HNO₃ 2M σε διάφορες θερμοκρασίες (25°C, 80°C και 120°C) και υπό διάφορους χρόνους επεξεργασίας (0h, 1.5h, 3h, 6h, 12h, 24h).

Οι ευρείες ταινίες στην περιοχή των 1000-1300 cm⁻¹ που οφείλονται στη συνεισφορά από δονήσεις δεσμών C-H του σκελετού των ανθράκων, και δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH δραστικών ομάδων της επιφάνειας, εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα. Το γεγονός ότι η ένταση των ταινιών αυτών αυξάνεται με αύξηση του βαθμού οξείδωσης της επιφάνειας των ανθράκων, ενώ και το μέγιστο αυτών μετατοπίζεται ελαφρά προς μεγαλύτερες συχνότητες, είναι ενδεικτικό της επίδρασης του HNO₃ στην οξείδωση της επιφάνειας των ανθράκων, μέσω της διάσπασης δεσμών του σκελετού και τη δημιουργία νέων οξυγονούχων ομάδων.

Σε όλα τα φάσματα εμφανίζονται και ευρείες κορυφές στην περιοχή 1480-1590 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών και δεσμών C=O, που μπορεί να υπάρχουν είτε στον αρωματικό δακτύλιο ή/και σε καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας [Fanning 1993, Jaramillo 2010]. Η αύξηση της έντασης των κορυφών αυτών με αύξηση της δραστικότητας της οξείδωσης, υποδεικνύει την εισαγωγή νέων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων.

Η κορυφή κοντά στους 1710 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O, σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού σε οξυγονούχες ομάδες της επιφάνειας κατόπιν τροποποίησης των ανθράκων με χρήση HNO₃, όπως υποδεικνύεται από την βαθμιαία αύξηση της απορρόφησης με αύξηση του βαθμού της οξείδωσης.



Ασθενείς κορυφές από δονήσεις τάσης δεσμών C-H, παρατηρούνται επίσης, σε συχνότητες κοντά στους 2700 cm⁻¹, ενώ η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3740 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών O-H ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων ροφημένων μορίων H₂O στην επιφάνεια των ανθράκων, η παρουσία των οποίων μπορεί να οφείλεται και σε αύξηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειας των δειγμάτων λόγω οξείδωσης.

Η βαθμιαία και διακριτή αύξηση της έντασης των απορροφήσεων που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών C-O, C-OH και C=O, είναι ενδεικτική της επαρκούς εισαγωγής νέων δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων, μέσω της οξείδωσης με χρήση HNO₃. Τα παραπάνω συμπεράσματα σε συνδυασμό με την ανάλυση των αποτελεσμάτων κι από άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού, συνέβαλλαν σημαντικά στην επιλογή

των συνθηκών που κρίθηκαν κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή τροποποίηση του «ανακλιμακωμένου» δείγματος οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα C3.

18.4. Αποτελέσματα μετρήσεων TPD/MS σε επιφανειακώς τροποποιημένους μεσοπορώδεις άνθρακες C3

Με σκοπό τον περαιτέρω έλεγχο της αποτελεσματικότητας των μεθόδων επιφανειακής τροποποίησης των οργανωμένων μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3 και την ανάλυση της ποιότητας των δραστικών ομάδων της επιφάνειάς τους, πραγματοποιήθηκε σειρά μετρήσεων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίων σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (TPD/MS).



Στο Σχήμα 55 παραθέτονται συγκριτικά τα σήματα που προέκυψαν από τη συλλογή δεδομένων επιφανειακώς των πειραμάτων TPD/MS τροποποιημένων δειγμάτων μεσοπορώδους άνθρακα C3, που προέκυψαν μέσω επεξεργασίας τους με οξείδωση με H₂O₂ 30% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6h (δείγμα CMK-3-oxid, που αντιστοιχεί στο C3ox6hH25), αλλά και θερμικής κατεργασίας, στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (δείγμα CMK-3-clean, που αντιστοιχεί στο C3-clean). Η θέρμανση των δειγμάτων μέχρι τους 650 °C, οδήγησε στη διάσπαση των επιφανειακών ομάδων και την απελευθέρωση H_2O και CO_2 . Όπως φαίνεται από την ένταση των σημάτων, στο Σχήμα 55, οι ποσότητες H_2O και CO_2 που εκλύθηκαν κατά τη θερμική αποδόμηση των επιφανειακών ομάδων του οξειδωμένου δείγματος ήταν σημαντικές. Οι αντίστοιχες ποσότητες που εκλύθηκαν με θερμική αποδόμηση των επιφανειακών ομάδων του μη τροποποιημένου άνθρακα ήταν αρκετά μικρότερες, ενώ για την περίπτωση του δείγματος που είχε υποστεί επιφανειακή τροποποίηση μέσω θερμοκατεργασίας, οι ποσότητες αυτές ήταν πρακτικώς αμελητέες.

Το γεγονός ότι η ποσότητα H_2O και CO_2 που εκλύθηκε στην περίπτωση του οξειδωμένου δείγματος ήταν μεγαλύτερη, είναι ενδεικτικό της αύξησης της υδροφιλικότητας του αρχικού άνθρακα, λόγω της εισαγωγής νέων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του, κατά την τροποποίηση με χρήση H_2O_2 . Από την άλλη πλευρά, η εξαιρετική μείωση της ποσότητας H_2O και CO_2 που εκλύθηκε στην περίπτωση του θερμικώς κατεργασμένου δείγματος, επιβεβαιώνει την επιτυχή απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των δραστικών ομάδων, που προϋπήρχαν στην επιφάνεια του αρχικού άνθρακα, από το στάδιο της σύνθεσής του.

Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης – φασματομετρίας μάζας (TPD/MS), πραγματοποιήθηκαν επίσης και για τη μελέτη των επιφανειακών ομάδων των ανθράκων C3D που τροποποιήθηκαν με HNO₃ 2M στους 80 °C, για 3h και 12h.

Στο Σχήμα 56 παρουσιάζονται τα καταγεγραμμένα σήματα από την φασματομετρική ανάλυση μάζας των εκροφούμενων αερίων H₂O, CO και CO₂ (m/z = 18, 28, 44) τα οποία παρήχθησαν κατά τη θερμική διάσπαση των ομάδων της επιφάνειας των ανθράκων, με θέρμανση μέχρι τους 650 °C.

Όπως φαίνεται από την ένταση των σημάτων, οι ποσότητες H₂O, CO και CO₂, που εκλύθηκαν κατά τη θερμική αποδόμηση των επιφανειακών ομάδων του πλέον οξειδωμένου δείγματος (C3Dox12h2N80) ήταν οι πιο σημαντικές, του λιγότερο οξειδωμένου δείγματος (C3Dox3h2N80) ήταν σημαντικές, αλλά μικρότερες, ενώ του μη τροποποιημένου δείγματος (C3) αρκετά μικρότερες ώστε να θεωρούνται πρακτικώς αμελητέες. Αυτή η τάση είναι ενδεικτική της εισαγωγής περισσότερων οξυγονούχων ομάδων με την αύξηση της δραστικότητας της οξείδωσης της επιφάνειας των ανθράκων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η έκλυση CO₂ σχετίζεται με τη θερμική αποδόμηση, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, όξινων ομάδων της επιφάνειας (καρβοξυλικές κλπ.), ενώ η έκλυση CO σχετίζεται με την αποδόμηση βασικών επιφανειακών ομάδων (καρβονυλικές, αιθερομάδες κλπ.), σε υψηλότερες θερμοκρασίες [Shafeeyan 2010, Shen 2008, Lázaro 2007]. Κάποιες από τις παραπάνω ομάδες είναι δυνατόν να αποσυντεθούν και προς παραγωγή υδρατμών [Stein 2009].



18.5. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ των επιφανειακώς τροποποιημένων

μεσοπορωδών ανθράκων C3

Σύμφωνα με την εικόνα του Σχήματος 57 a), η απομάκρυνση μέσω θερμοκατεργασίας των δραστικών ομάδων της επιφάνειας (δείγμα C3-clean) φαίνεται να μην επηρεάζει αρνητικά την οργάνωση της δομής των μεσοπορωδών ανθράκων.

Στο Σχήμα 57 β) και ε) φαίνεται η τυπική κυψελοειδής δομή των διασυνδεόμενων τακτοποιημένων πόρων των ανθράκων C3, ακόμη και μετά την οξείδωση της επιφάνειάς τους με χρήση τόσο H_2O_2 30% στους 25 °C, για 6h (δείγμα C3ox6hH25), όσο και HNO₃ 2M στους 80 °C, για 1.5h (δείγμα C3ox1.5h2N80).

Το ραβδοειδές μοτίβο (Σχήμα 57 γ), δ) και στ) που διαμορφώνεται από την εναλλαγή των μαύρων γραμμικών συστοιχιών των νανοκυλίνδρων του άνθρακα και των λευκών παράλληλων μεσοκαναλιών του, απεικονίζει την καλώς οργανωμένη πορώδη δομή των δειγμάτων, η οποία φαίνεται να διατηρείται ακόμη και μετά την επεξεργασία τους με χρήση



τόσο H_2O_2 30% στους 25 °C, για 12h (δείγμα C3ox12hH25), όσο και HNO₃ 2M για 3h στους 25 °C (δείγμα C3ox3h2N25), αλλά και στους 80 °C (δείγμα C3ox3h2N80).

Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από τις απεικονίσεις του Σχήματος 57 ζ) και η). Η οργανωμένη πορώδης μεσοδομή των ανθράκων, φαίνεται να παραμένει σε μεγάλο ποσοστό, ακόμη και μετά από την επεξεργασία των υλικών με χρήση HNO₃ 2M στους 80 °C, για 6h (δείγμα C3ox6h2N80) και 12h (δείγμα C3ox12h2N80). Στα δείγματα αυτά, φαίνεται να έχει επηρρεαστεί σε κάποιο βαθμό η οργάνωση της δομής τους, εξαιτίας της πιθανής φθοράς των τοιχωμάτων των πόρων, παρόλα αυτά η μορφολογία στο σύνολο των σωματιδίων φαίνεται να είναι ουσιαστικά ίδια με εκείνη που παρουσίαζαν πριν την οξείδωσή τους. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα από την ανάλυση των αντίστοιχων διαγραμμάτων XRPD, σε μικρές γωνίες, όπου παρατηρήθηκαν οι τρεις χαρακτηριστικές ανακλάσεις της εξαγωνικής διάταξης, ενώ η μείωση των σχετικών εντάσεων των κορυφών περίθλασης που αντιστοιχούν σε αυτές, δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Οι εικόνες TEM των τροποποιημένων ανθράκων επιβεβαιώνουν ότι η εξαγωνική τους διάταξη μπορεί να διατηρηθεί σε μεγάλο βαθμό μετά από τη θερμοκατεργασία τους, ενώ η επεξεργασία τους με χρήση οξέων, μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερη ή μεγαλύτερη υποβάθμιση της οργανωμένης δομής τους, ανάλογα με τις συνθήκες – και κατ' επέκταση τη δραστικότητα – της υγρής οξείδωσης.

18.6. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των επιφανειακώς τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων C5

Σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων επιφανειακής τροποποίησης πραγματοποιήθηκε και σε μικροπορώδη άνθρακα, τύπου Takeda 5A (C5).

Και στην περίπτωση του εμπορικού αυτού μοριακού ηθμού, εφαρμόστηκαν διάφοροι τρόποι επεξεργασίας μέσω υγρής οξείδωσης ή και θερμοκατεργασίας, με απώτερο στόχο την εύρεση κατάλληλων συνθηκών για την τροποποίηση της επιφάνειάς του και κατ' επέκταση τη μελέτη της επίδρασης των συνθηκών, των εν λόγω μεθόδων εισαγωγής και απομάκρυνσης δραστικών οξυγονούχων ομάδων, στην επιφάνεια μικροπορωδών ανθράκων.

Δεδομένου ότι οι άνθρακες αυτού του είδους δεν παρουσιάζουν περιοδικότητα σε μεσοσκοπικό επίπεδο, τα δομικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων δειγμάτων δεν εξετάστηκαν με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X σκόνης σε μικρές γωνίες.

Στο Σχήμα 58 παραθέτονται ενδεικτικά διαγράμματα XRPD, κάποιων εκ των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων του άνθρακα C5, τα οποία ελήφθησαν σε ευρείες γωνίες, με σκοπό τη διερεύνηση της ύπαρξης γραφιτικών περιοχών, στην κατά κύριο λόγο άμορφη δομή

της ανθρακούχας φάσης των υλικών αυτών, καθώς και τη μελέτη της επίδρασης της οξειδωτικής επεξεργασίας τους, στο βαθμό γραφιτοποίησής τους.



Τα δείγματα εμφάνισαν τρεις τυπικές και σχετικά ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης που σχετίζονται με τη δομή ανθρακούχων υλικών και αντιστοιχούν στις (002), (100) ή (101) και (004) ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της ύπαρξης γραφιτικών περιοχών [Li 2012, Li 2011b, Zhang 2006, Kim 2003, Zhu 1994, Chen 2009, Wu 2009].

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του μη τροποποιημένου άνθρακα εμφανίζονται δύο σχετικά έντονες κορυφές σε $2\theta = 25.3^{\circ}$ και 44.1° που αντιστοιχούν στις (002) και (101) ανακλάσεις αντίστοιχα, καθώς κι ένας μικρότερος ώμος σε $2\theta = 53.6^{\circ}$ που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (004). Στην περίπτωση των οξειδωμένων δειγμάτων, η κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (002) ουσιαστικά δεν μετατοπίζεται, ενώ η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται υπό τη μορφή ώμου και παρουσιάζει μικρή μετατόπιση προς μικρότερες γωνίες $2\theta = 43.3^{\circ}$. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην ανάκλαση (100) [Zhang 2006, Chen 2009, Girgis 2007]. Γενικά οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (100) και (101) εμφανίζονται πολύ κοντά η μία με την άλλη σε γωνίες $2\theta = 43.45^{\circ}$ χωρίς να είναι πάντα εύκολος ο διαχωρισμός τους και ως εκ τούτου μπορεί να αναφέρονται ως ανακλάσεις (100/101) [Girgis 2007].

Τα επίπεδα ανάκλασης (002) και (004) αντιστοιχούν στην απόσταση μεταξύ γειτονικών στρωμάτων γραφενίων, ενώ τα (100) και (101) στην οργάνωση εντός του επιπέδου του γραφενίου [Lee 2010].

Η ένταση και το εύρος αυτών των κορυφών υποδεικνύουν σχετικά χαμηλό βαθμό γραφιτοποίησης, [Dahn 1997, Lee 2010]. Οι ευρείες κορυφές είναι χαρακτηριστικές στην περίπτωση των ενεργών ανθράκων και οφείλονται στην τυχαία διευθέτηση των δεματίων των γραφενίων [Girgis 2007]. Η επεξεργασία των ανθράκων αυτών, με σκοπό την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά τους, μέσω υγρής οξείδωσης, δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το βαθμό γραφιτοποίησης.

Παρόμοια διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες παρουσίασαν όλα τα τροποποιημένα δείγματα C5 και ως εκ τούτου τα αντίστοιχα διαγράμματα παραλήφθηκαν.

Από τον Πίνακα 16 παρατηρείται ότι η ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη, που υπάρχουν σε πολύ χαμηλό ποσοστό μέσα στα άμορφα αυτά υλικά, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ιδανικού γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm) τόσο για τον μη τροποποιημένο άνθρακα C5, όσο και για τα αντίστοιχα οξειδωμένα για 6h και 16 h (C50x6h2N120 και C50x16h2N120, αντίστοιχα). Αυτή η αύξηση της ενδοστρωματικής απόστασης d_{002} έχει συνδεθεί με τη μείωση του βαθμού γραφιτοποίησης.

Γενικά η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, αντιστοιχεί σε εισαγωγή δομικών ατελειών στο γραφιτικό πλέγμα των κρυσταλλιτών. Οι δομικές ατέλειες είναι ικανές να αυξήσουν την ενέργεια του συστήματος διαταράσσοντας την ηλεκτρονιακή κατανομή των π-ηλεκτρονίων κατά μήκος των στρωμάτων γραφενίου, οδηγώντας σε αύξηση της απόστασης που υπάρχει μεταξύ τους και κατ' επέκταση σε μεγαλύτερες τιμές της d₀₀₂, σε σχέση με εκείνη του ιδανικού γραφίτη. Η απόσταση αυτή μπορεί να αυξηθεί και από στερεοχημικούς λόγους.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα C5, με χρήση HNO ₃ 2M στους 120 °C, για 0h, 6h, 16h.											
		d ₀₀₂			ĺ	d _{100/101}					
	2θ (°)	(nm)			2θ (°)	(nm)					
C5	25,3	0,35		C5	44,1	0,21					
C5ox6h2N120	25,4	0,35		C5ox6h2N120	43,3	0,21					
C5ox16h2N120	25,4	0,35		C5ox16h2N120	43,3	0,21					

Η κορυφή που εμφανίζει ο μη τροποποιημένος άνθρακας C5 σε γωνία 2θ ίση με 53,6° (Σχήμα 58) αντιστοιχεί στην οικογένεια επιπέδων περίθλασης (004) των οποίων η πλεγματική απόσταση d₀₀₄ ισούται με 0.17 nm, σύμφωνα με την εξίσωση Bragg.

Η μείωση της έντασης και η διαπλάτυνση του εύρους της κορυφής των (002) επιπέδων, καθώς και η απουσία της κορυφής των επιπέδων (004), στην περίπτωση του πιο έντονα οξειδωμένου δείγματος (C50x16h2N120), υποδηλώνουν ότι το ποσοστό των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη που ενυπάρχουν στην άμορφη ανθρακούχα φάση του υλικού, ελαττώνεται με αύξηση της δραστικότητας της οξείδωσης, ενώ η ευρεία κορυφή των (002)

επιπέδων είναι χαρακτηριστική της στροβιλοστρωματικής δομής, όπως παρατηρήθηκε προηγουμένως και στην περίπτωση των μεσοπορωδών ανθράκων τύπου CMK-3.

Η σχετικά μικρή αύξηση της έντασης της κορυφής (002) του λιγότερο οξειδωμένου δείγματος (C5ox6h2N120), μπορεί να συνδέεται με κάποια πιθανή αναβάθμιση της κανονικότητας των στρωμάτων γραφενίων, λόγω της επίδρασης της επεξεργασίας στη μικροδομή του υλικού, η οποία όμως δεν είναι σημαντική, όπως υποδεικνύεται τόσο από το εύρος αυτής, όσο και από την απουσία της κορυφής (004).

18.7. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N₂ στους 77 Κ των επιφανειακώς τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων C5

Με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των επιφανειακώς τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων τύπου Takeda 5A (C5), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 K.

Οι διάφοροι τρόποι επεξεργασίας του άνθρακα C5, για την εισαγωγή ή και την αφαίρεση δραστικών ομάδων στην επιφάνειά του, περιγράφονται ακολούθως. Σε πρώτο στάδιο, εφαρμόστηκε θερμική κατεργασία μέρους του δείγματος C5 υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) στους 700 °C, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων, που έφερε αρχικά η επιφάνειά του. Μέρος του δείγματος C5 οξειδώθηκε με χρήση H₂O₂ (30%) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 4h, 6h και 24h με σκοπό τη βαθμιαία αύξηση των οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειάς του, καθώς και τη διερεύνηση της επίδρασης των συγκεκριμένων συνθηκών οξείδωσης στην μικροπορώδη δομή του. Τα δείγματα που προέκυψαν κατά το συγκεκριμένο στάδιο της τροποποίησης του άνθρακα C5 φέρουν το όνομα C5-clean, C5ox4hH25, C5ox6hH25 και C5ox24hH25, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 59 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης N₂ σε 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους πόρων, των τροποποιημένων δειγμάτων του άνθρακα C5. Οι ισόθερμες καμπύλες των τροποποιημένων δειγμάτων έχουν παρόμοια μορφή με την αντίστοιχη του αρχικού άνθρακα C5 από τον οποίον προήλθαν και σύμφωνα με την κατάταξη BDDT και IUPAC, αποτελούνται από συνδυασμό των τύπων Ι και IV. Οι ισόθερμες αυτές είναι χαρακτηριστικές μικροπορωδών υλικών που παρουσιάζουν και κάποιο ποσοστό μεσοπορώδους. Ο βρόχος υστέρησης που εμφανίζεται σε όλες τις περιπτώσεις είναι τύπου H4, χαρακτηριστικός των υλικών με σχισμοειδείς πόρους (slit-like pores).

Οι ισόθερμες καμπύλες των τροποποιημένων δειγμάτων έχουν παρόμοια μορφή με την αντίστοιχη του αρχικού άνθρακα C5 από τον οποίον προήλθαν και αποτελούνται από

συνδυασμό των τύπων Ι και IV, με βρόχο υστέρησης τύπου H4 (χαρακτηριστικά των μικροπορωδών υλικών που παρουσιάζουν και κάποιο ποσοστό μεσοπορώδους). Σε τιμές P/P_0 < 0.01, όλα τα δείγματα εμφάνισαν απότομη αύξηση της ροφημένης ποσότητας, ενδεικτικής του σημαντικού ποσοστού μικροπόρων, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Η τελική αύξηση στην κλίση της καμπύλης όλων των ισοθέρμων σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύουν την ύπαρξη μεγαλύτερων πόρων και εξωτερικής επιφάνειας.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου QSDFT (quenched solid density functional theory) στον κλάδο της προσρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν μέγιστο στην περιοχή των μικροπόρων και συγκεκριμένα στα 0.6 nm, γεγονός που υποδηλώνει την κατά κύριο λόγο μικροπορώδη φύση των δειγμάτων.

Η μείωση του ροφημένου ποσού N_2 με σταδιακή αύξηση του χρόνου οξείδωσης των υλικών με χρήση H_2O_2 , είναι ενδεικτική της εισαγωγής νέων δραστικών ομάδων στα τοιχώματα και τις εισόδους των μικροπόρων τους, οι οποίες παρεμποδίζουν την πρόσβαση της προσροφούμενης ουσίας σε αυτούς, σε αντίθεση με τη διευκόλυνση που παρέχεται με απομάκρυνση των επιφανειακών ομάδων στην περίπτωση της θερμοκατεργασίας.



Σχήμα 59: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K τροποποιημένων ανθράκων C5, με H_2O_2 30% σε 25 °C για 4h, 6h, 24h (C50x4hH25, C50x6hH25, C50x24hH25) και θερμοκατεργασία σε 700 °C υπό Ar (C5-clean), συγκριτικά με τον αρχικό C5 (αριστερά) και οι καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε καμπύλη PSD μετατέθηκε κάθετα κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Μια δεύτερη σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων τροποποίησης της επιφάνειας του μικροπορώδους άνθρακα C5 έλαβε χώρα, μέσω υγρής οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 25°C και υπό διάφορους χρόνους επεξεργασίας (2h, 4h, 24h, 6d). Τα αντίστοιχα δείγματα

φέρουν το όνομα C5ox2h2N25, C5ox4h2N25, C5ox24h2N25 και C5ox6d2N25. Οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 σε 77 K, καθώς και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των υλικών αυτών, παραθέτονται συγκριτικά στο Σχήμα 60. Στην περιοχή χαμηλών σχετικών πιέσεων (10⁻⁵ έως 0.01), το ποσό του ροφημένου N_2 στα τροποποιημένα υλικά είναι χαμηλότερο σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό. Η μείωση του ροφημένου ποσού με αύξηση του γρόνου επεξεργασίας της οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 25 °C, πιθανόν οφείλεται στην εισαγωγή νέων δραστικών ομάδων στα τοιχώματα και τις εισόδους των μικροπόρων, οι οποίες είναι ικανές να εμποδίσουν τα μόρια του αζώτου να εισέλθουν και να ροφηθούν σε αυτούς. Από την άλλη πλευρά, οι ήπιες αυτές συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης του οξέος, δεν είναι ικανές να διανοίξουν καινούργιους πόρους ή έστω κάποιους προϋπάρχοντες "τυφλούς". Έχει μάλιστα αναφερθεί ότι οι ήπιες συνθήκες συγκέντρωσης και θερμοκρασίας συχνά δεν επιφέρουν αλλαγή στο πορώδες, ενώ τις περισσότερες φορές επιφέρουν μείωση της ειδικής επιφάνειας με αύξηση των οξυγονούχων ομάδων που εμποδίζουν την προσβασιμότητα στους μικροπόρους [Choma 1999, Silva 2009]. Η έντονη παρουσία μικροπορώδους των υλικών αυτών φαίνεται και από τις κατανομές μεγέθους των πόρων τους, οι οποίες προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου QSDFT (quenched solid density functional theory) στον κλάδο της προσρόφησης των ισοθέρμων και οι οποίες παρουσιάζουν μέγιστο στα 0.6 nm.



Σχήμα 60: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K τροποποιημένων ανθράκων C5, με HNO₃ 2M σε 25 °C για 2h, 4h, 24h, 6d (C50x2h2N25, C50x4h2N25, C50x24h2N25, C50x6d2N25), συγκριτικά με τον αρχικό C5 (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη μετατέθηκε κάθετα κατά 5 cm³ STP · g⁻¹, κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρή οξείδωση δείγματος C5, με χρήση HNO₃ 2M στους 120°C για 2h, 4h, 6h και 16h. Τα δείγματα που προέκυψαν, συμβολίζονται C5ox2h2N120, C5ox4h2N120, C5ox6h2N120 και C5ox16h2N120, αντίστοιχα. Παράλληλα, έλαβε χώρα οξείδωση μέρους του δείγματος C5 με χρήση HNO₃ 2M στους 60 °C για 2h και στους 120 °C, για 24h και 48h. Τα προκύπτοντα δείγματα φέρουν κωδικό όνομα C5ox2h2N60, C5ox24h2N120 και C5ox48h2N120, αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 61** παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης - εκρόφησης N₂ σε 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των παραπάνω τροποποιημένων δειγμάτων.



Σχήμα 61: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K (αριστερά) και οι καμπύλες PSD (δεξιά), τροποποιημένων ανθράκων C5, με HNO₃ 2M. Πάνω: σε 120 °C, για 2h, 4h, 6h, 16h (C5ox2h2N120, C5ox4h2N120, C5ox6h2N120, C5ox16h2N120), Κάτω: σε 60 °C για 2h και σε 120 °C, για 24h, 48h (C5ox2h2N60, C5ox24h2N120, C5ox48h2N120), σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο C5. Κάθε ισόθερμη (πάνω) μετατέθηκε κάθετα κατά 10 cm³ STP \cdot g⁻¹ και κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 61 πάνω, και σε αυτήν την περίπτωση, οι ισόθερμες καμπύλες των τροποποιημένων δειγμάτων έχουν παρόμοια μορφή με την αντίστοιχη του αρχικού άνθρακα C5 από τον οποίον προήλθαν, όπως έχει ήδη αναλυθεί.

Σε αντίθεση με την τυπική υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους του άνθρακα C5, που παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία της επιφάνειάς του, με χρήση HNO₃, αλλά και H₂O₂, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η αύξηση της θερμοκρασίας στους 120 °C κατά τη χρήση του HNO₃ μοιάζει να επιφέρει βελτίωση ή διατήρηση των χαρακτηριστικών αυτών, μέχρι ενός σημείου.

Πιο συγκεκριμένα, αυξανομένου του χρόνου επεξεργασίας μέχρι μιας βέλτιστης τιμής, η επίδραση της οξείδωσης φαίνεται να είναι θετική στην αύξηση της προσρόφησης αζώτου στους μικροπόρους, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Η επίδραση αυτή, πιθανόν να οφείλεται στην δριμύτητα της οξείδωσης, υπό αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας και διάρκειας, η οποία δίνει στο HNO₃ την ικανότητα να δημιουργήσει νέους πόρους ή να ανοίξει κάποιους μη προσβάσιμους που προϋπήρχαν. Από την άλλη πλευρά, η περαιτέρω αύξηση του χρόνου οξείδωσης, με την εισαγωγή περισσότερων δραστικών ομάδων στις εισόδους και στα τοιχώματα των μικροπόρων, οδηγεί στη σταδιακή

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 61 κάτω, παρόμοια με τα χαρακτηριστικά των παραπάνω δειγμάτων φαίνονται να είναι και τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τα δείγματα που τροποποιήθηκαν τόσο σε μέτριες συνθήκες (C5ox2h2N60) όσο και σε αρκετά έντονες (C5ox2h2N120), ενώ αλλάζουν δραστικά στην περίπτωση εφαρμογής ακραίων συνθηκών (C5ox48h2N120). Στην περίπτωση του τελευταίου δείγματος, η επίδραση της δραστικότητας των συνθηκών οξείδωσης στην πορώδη δομή είναι αισθητή. Το συνολικό ποσό της ροφημένης ουσίας εμφανίζεται εξαιρετικά μειωμένο, ενώ η αύξηση της ποσότητας του αερίου στις πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις $P/P_0 = 10^{-5} - 0.01$, που σχετίζεται με την ύπαρξη μικροπόρων, φαίνεται να μην είναι πλέον τόσο σημαντική. Στις μεσαίες σχετικές πιέσεις $(P/P_0 = 0.01 - 0.95)$ η κλίση της ισοθέρμου σχεδόν μηδενίζεται, ενώ δεν παρατηρείται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Τα παραπάνω υποδεικνύουν την πιθανότητα μερικής καταστροφής ή/και έμφραξης του πορώδους δικτύου, από την επιφάνεια των πόρωγ

Από τις κατανομές μεγέθους των πόρων του Σχήματος 61, οι οποίες προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου QSDFT στον κλάδο της προσρόφησης των ισοθέρμων των υλικών, φαίνεται ότι η έντονη παρουσία μικροπόρων, των υλικών αυτών, μπορεί υπό ισχυρές συνθήκες οξείδωσης

να μετριαστεί ή ακόμη και να περιοριστεί σημαντικά. Ωστόσο τα περισσότερα υλικά αυτής της κατηγορίας παρουσίασαν σχετικά στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέγιστο στα 0.6 nm, κατανομή που μοιάζει να διευρύνεται με αύξηση της έντασης της οξείδωσης.

Στον Πίνακα 17 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, κάποιων εκ των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων, σε σύγκριση και με τα αντίστοιχα του αρχικού μη τροποποιημένου άνθρακα C5, από τον οποίον προήλθαν.

Παρατηρείται ότι, η θερμική κατεργασία των μικροπορωδών ανθράκων τύπου Takeda 5A, οδηγεί σε αύξηση της ειδικής τους επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους, κυρίως λόγω της συνεισφοράς του όγκου των μικροπόρων που φαίνεται να αυξάνεται με εφαρμογή αυτής της επεξεργασίας. Η μέση διάμετρος των πόρων του υλικού, καθώς και ο όγκος των μεσοπόρων του φαίνεται να μην επηρεάζονται από την απομάκρυνση των ομάδων της επιφάνειας μέσω θερμοκατεργασίας, η οποία μοιάζει να έχει θετική επίδραση στο ποσοστό των μικροπόρων.

Πίνακας	17:	Αποτελέσματα	ανάλυσης	των	ισοθέρμων	ρόφησης-εκρόφηση	ςN_2	σε	77	K
τροποποιη	ημένα	ον C5, με HNO ₃	2M ή H ₂ O	2 30%	6 σ ε διάφορε	ες θερμοκρασίες (25	°C, 60)°C,	120°	C)
και χρόνο	υς επ	εξεργασίας (0h, 2	2h, 4h, 6h, 1	6h, 24	4h, 48h, 6d)	ή/και θερμοκατεργασ	ίας υ	τó Ai	ſ.	

	S _{BET} (m ²/g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm ³ /g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)
C5-clean	595	630	0.22	0.03	0.25	90	0.6
C5	552	584	0.21	0.03	0.24	88	0.6
C5ox4hH25	508	542	0.19	0.03	0.22	88	0.6
C5ox6hH25	477	506	0.18	0.03	0.21	87	0.6
C5ox24hH25	432	458	0.16	0.03	0.19	87	0.6
C5ox2hN25	502	536	0.19	0.02	0.21	90	0.6
C5ox4hN25	481	515	0.18	0.03	0.21	86	0.6
C5ox24hN25	486	514	0.18	0.03	0.21	88	0.6
C5ox6dN25	479	509	0.18	0.02	0.21	88	0.6
C5ox2h2N60	516	548	0.20	0.03	0.22	88	0.6
C5ox2h2N120	560	594	0.21	0.03	0.24	88	0.6
C5ox4h2N120	571	608	0.22	0.03	0.25	88	0.6
C5ox6h2N120	569	601	0.21	0.03	0.24	87	0.6
C5ox16h2N120	553	586	0.21	0.04	0.25	84	0.6
C5ox24h2N120	348	366	0.13	0.04	0.17	77	0.6
C5ox48h2N120	19	21	0.01	0.00	0.01	65	0.7

Η σταδιακή αύξηση του χρόνου οξείδωσης των υλικών με χρήση H_2O_2 στους 25°C, φαίνεται να οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων, λόγω της εισαγωγής νέων δραστικών ομάδων στα τοιχώματα και τις εισόδους των μικροπόρων τους. Με τη συγκεκριμένη οξείδωση ο όγκος των μικροπόρων μειώνεται, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων δεν αλλάζει. Η αύξηση των δραστικών ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων μοιάζει να μην επηρεάζει το μεσοπορώδες τους, όπως φαίνεται κι από την διατήρηση του όγκου των μεσοπόρων, ενώ φαίνεται να επιδρά αρνητικά στο ποσοστό των μικροπόρων.

Η οξείδωση με χρήση ΗΝΟ₃ 2Μ στους 25°C φαίνεται να επιφέρει κατά μέσο όρο, σταδιακή μείωση, στην ειδική επιφάνεια των ανθράκων, με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Ο συνολικός όγκος των πόρων μοιάζει να μειώνεται σε σχέση με τον αντίστοιχο του μη τροποποιημένου άνθρακα C5, αλλά δεν φαίνεται να αλλάζει σημαντικά αυξανομένης της διάρκειας της οξείδωσης. Αντίστοιχα, μικρή ελάττωση, σε σχέση με εκείνον του C5, παρουσιάζει και ο όγκος των μικροπόρων, που όμως φαίνεται να διατηρείται σταθερός με αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Η μέση διάμετρος των πόρων δεν μεταβάλλεται, ενώ και οι μικρές αυξομειώσεις στον όγκο των μεσοπόρων δεν φαίνεται να είναι σημαντικές.

Η εφαρμογή σχετικά μέτριων συνθηκών οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 60 °C φαίνεται να μειώνει την ειδική επιφάνεια και τον συνολικό όγκο των πόρων, συγκριτικά με εκείνα του μη τροποποιημένου άνθρακα C5. Από την άλλη πλευρά, η χρήση της υψηλότερης αυτής θερμοκρασίας φαίνεται να οδηγεί σε αναβάθμιση των χαρακτηριστικών, σε σχέση με τα αντίστοιχα των ήπια τροποποιημένων υλικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (τόσο με HNO₃ όσο και με H₂O₂). Και σε αυτήν την περίπτωση η μέση διάμετρος των πόρων και ο όγκος των μεσοπόρων δεν μεταβάλλονται σημαντικά, ενώ η μικρή μεταβολή στον συνολικό.

Στην περίπτωση που υιοθετείται θερμοκρασία 120°C για την οξείδωση των ανθράκων C5 με χρήση HNO₃, σημαντική επίδραση μοιάζει να έχει ο χρόνος επεξεργασίας των υλικών. Αυξανομένου του χρόνου οξείδωσης μέχρι μιας βέλτιστης διάρκειας, παρατηρείται αύξηση της ειδικής επιφάνειας, η οποία με περαιτέρω αύξηση του χρόνου αρχίζει να μειώνεται σταδιακά και να προσεγγίζει την αντίστοιχη του μη τροποποιημένου υλικού. Από το σημείο αυτό κι έπειτα, η χρονική παράταση της επεξεργασίας φαίνεται να οδηγεί σε υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους των υλικών σε σχέση με εκείνα του αρχικού άνθρακα C5. Παράλληλα με τη μείωση του όγκου των μικροπόρων που παρατηρείται υπό αυτές τις συνθήκες, μια μικρή αύξηση του όγκου των μεσοπόρων καθώς και διαπλάτυνση της μέσης διαμέτρου των πόρων των υλικών είναι πιθανόν να παρατηρηθεί, λόγω της μεγάλης έκτασης της οξείδωσης για παρατεταμένη χρονική διάρκεια.

Στα παραπάνω συνηγορεί και το γεγονός ότι υπό τις ακραίες συνθήκες οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120°C για 48 h, παρατηρείται σημαντικότατη αλλαγή στην πορώδη δομή του άνθρακα C5, με πλήρη υποβάθμιση των χαρακτηριστικών της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων του. Η διαπλάτυνση της μέσης διαμέτρου των πόρων και η σημαντική μείωση του ποσοστού των μικροπόρων, υποδεικνύουν την έντονη επίδραση του HNO₃ τόσο στην εξωτερική επιφάνεια του άνθρακα, όσο κυρίως στους μικροπόρους του, η οποία πιθανόν

προκαλεί μερική καταστροφή των τοιχωμάτων των πόρων και κατάρρευση της μικροπορώδους δομής [El-Hendawy 2003].

Γενικά, η αυξημένη θερμοκρασία του HNO₃ φαίνεται ότι μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και ταυτόχρονα των δραστικών ομάδων, σε αντίθεση με τις ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας που συχνά δεν επιφέρουν αλλαγή στο πορώδες ή επιφέρουν ακόμη και μείωση της ειδικής επιφάνειας, λόγω της εισαγωγής των ομάδων αυτών [Silva 2009, Choma 1999, El-Hendawy 2003].

Δεδομένου ότι κατά την οξείδωση λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις μεταξύ του HNO₃ και των ατόμων άνθρακα της επιφάνειας [Toebes 2004], ο χρόνος και η θερμοκρασία επεξεργασίας και η συγκέντρωση του HNO₃, παίζουν σημαντικό ρόλο στην δριμύτητα της οξείδωσης και επομένως στην εισαγωγή νέων οξυγονούχων ομάδων, στην απόσπαση ατόμων άνθρακα της επιφάνειας και στην αλλαγή των χαρακτηριστικών του πορώδους των υλικών.

Γενικά, παρά την επεξεργασία που υπέστησαν, όλα τα προαναφερθέντα δείγματα (πλην του C50x48h2N120), παρουσίασαν σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια και σημαντικό ποσοστό μικροπορώδους, ενώ το μέσο εύρος πόρων τους, δεν μεταβλήθηκε σημαντικά.

18.8. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR των επιφανειακώς τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων C5

Με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των μεθόδων τροποποίησης της επιφάνειας των ανθράκων τύπου Takeda 5A, καθώς και τον εντοπισμό και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτήν, έλαβε χώρα φασματοσκοπική μελέτη των υλικών, με χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Στο Σχήμα 62 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα υπερύθρου κάποιων εκ των επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C5, που προέκυψαν μέσω επεξεργασίας με χρήση H_2O_2 30% στους 25°C για 4h, 6h και 24h (C5ox4hH25, C5ox6hH25 και C5ox24hH25, αντίστοιχα), καθώς και θερμικής κατεργασίας στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C5clean). Οι μεγαλύτερες διαφορές στα φάσματα παρατηρούνται στην περιοχή των 1000-1300 cm⁻¹, όπου εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές σε συχνότητες κοντά στους 1150 cm⁻¹ και 1210 cm⁻¹ με αύξηση του χρόνου της οξείδωσης, οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας. Οι ευρείες ζώνες στην περιοχή των 1480-1590 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα φάσματα. Ασθενείς κορυφές από δονήσεις κάμψης δεσμών C-H, παρατηρούνται επίσης, σε συχνότητες κοντά

στους 660 και 870 cm⁻¹, ενώ εμφανίζονται αντίστοιχα και μικρές κορυφές από δονήσεις τάσης αυτών των δεσμών κοντά στους 2700 cm⁻¹. Η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3700 cm⁻¹ υποδηλώνει παρουσία ροφημένων μορίων H₂O στην επιφάνεια των ανθράκων και μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις δεσμών O-H, ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων. Η ένταση των απορροφήσεων που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση του βαθμού οξείδωσης της επιφάνειας των ανθράκων, ενώ ελαχιστοποιείται στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας.



Σχημά 62: Φασμάτα FTIR τροποποιημένων ανθρακών C5, με H_2O_2 30% σε 25 °C για 4h, 6h, 24h (C5ox4hH25, C5ox6hH25, C5ox24hH25) και θερμοκατεργασίας στους 700 °C υπό Ar (C5-clean), συγκριτικά με το μη τροποποιημένο C5.

Όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης των ανθράκων C3, με χρήση H_2O_2 30% σε 25 °C, οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών C-O φαίνεται να εμφανίζονται μετά από τις 6h επεξεργασίας των δειγμάτων, γεγονός που υποδηλώνει ότι το εν λόγω οξειδωτικό μέσο είναι σχετικά ήπιο. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση της οξείδωσης του άνθρακα C5, οι κορυφές αυτές είναι πολύ πιο διακριτές και η έντασή τους αρκετά μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση του C3, ενώ και η εμφάνισή τους γίνεται απότομα μετά από τις 6h επεξεργασίας τους, γεγονός που υποδεικνύει ότι το H_2O_2 αντιδρά πιο έντονα με την επιφάνεια του μικροπορώδους αυτού άνθρακα, σε βαθμό που εξαρτάται και από τη διάρκεια της οξείδωσης. Από την άλλη πλευρά, η χρήση HNO₃ 2M σε 25 °C, φαίνεται να οδηγεί σε πιο σταδιακή αύξηση των οξυγονούχων ομάδων, χωρίς όμως να προκαλεί ιδιαίτερα έντονες αλλαγές στη χημεία της επιφάνειας των μοριακών αυτών ηθμών τύπου Takeda 5A, όπως φαίνεται από το Σχήμα 63.



Μικρής έντασης ευρείες κορυφές στην περιοχή των 1000-1300 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH δραστικών ομάδων της επιφάνειας, φαίνεται να εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα φάσματα. Το γεγονός ότι η αύξηση της έντασης των κορυφών αυτών με αύξηση του βαθμού οξείδωσης της επιφάνειας των ανθράκων, δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, είναι ενδεικτικό της ασθενούς επίδρασης του HNO₃ στους 25 °C στην οξείδωση της επιφάνειας και τη δημιουργία νέων οξυγονούχων ομάδων σε αυτήν.

Ευρείες ταινίες, επίσης χαμηλής έντασης, εμφανίζουν τα φάσματα και στην περιοχή των 1470-1660 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων. Η μικρή αύξηση της έντασης των ταινιών αυτών με αύξηση του χρόνου της οξείδωσης, υποδεικνύει την εισαγωγή καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων [Fanning 1993, Jaramillo 2010].

Ασθενείς κορυφές από δονήσεις τάσης δεσμών C-H, παρατηρούνται επίσης, σε συχνότητες κοντά στους 2700 cm⁻¹, ενώ η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3720 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών O-H ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων.

Στο Σχήμα 64 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα FTIR επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C5 με χρήση HNO₃ 2M για 2h στους 60 °C, αλλά και στους 120°C για 2h, 4h, 6h, 16h, 24h και 48h. Σε γενικές γραμμές, τα φάσματα FTIR και αυτής της σειράς δειγμάτων παρουσιάζουν παρόμοιες χαρακτηριστικές κορυφές με την περίπτωση των δειγμάτων C5 που τροποποιήθηκαν με HNO₃ 2M σε 25 °C.

Από τη σύγκριση των φασμάτων, γίνεται άμεσα αντιληπτό, ότι η χρήση του HNO₃ στους 60°C δεν επαρκεί για να εισαχθεί μεγάλο ποσοστό οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων. Από την άλλη πλευρά, με χρήση του HNO₃ στους 120°C, η συγκέντρωση σε οξυγονούχες ομάδες, φαίνεται να αυξάνει με παράταση του χρόνου επεξεργασίας (αύξηση της έντασης των κορυφών), λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του νιτρικού οξέως και των ατόμων άνθρακα της επιφάνειας, τα οποία οξειδώνονται μερικώς προς σχηματισμό C-OH ή/και –COOH [Li 2006b, Toebes 2004].



Τα παραπάνω συμπεράσματα σε συνδυασμό με την ανάλυση των αποτελεσμάτων από άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού, συνέβαλλαν σημαντικά στην επιλογή των συνθηκών που κρίθηκαν κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή τροποποίηση του τελικού δείγματος μικροπορώδους άνθρακα C5. Οι συνθήκες αυτές είναι η οξείδωση της επιφάνειάς του, με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C για 6h και 16h.

18.9. Αποτελέσματα ανάλυσης TPD/MS των επιφανειακώς τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων C5

Η αποτελεσματικότητας των μεθόδων τροποποίησης, στην αύξηση των οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας των ανθράκων C5, διερευνήθηκε περαιτέρω με σειρά μετρήσεων TPD/MS.



Στο Σχήμα 65 παραθέτονται συγκριτικά τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τη μελέτη δειγμάτων άνθρακα C5, τα οποία τροποποιήθηκαν μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 120 °C, για 6h και 16h. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης TPD/MS, τα δείγματα θερμάνθηκαν

μέχρι τους 650 °C με παράλληλη καταγραφή των σημάτων m/z = 18, 28, 44 τα οποία σχετίζονται με την παρουσία H₂O, CO και CO₂, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από την ένταση των σημάτων, οι ποσότητες H₂O, CO και CO₂ που εκλύθηκαν κατά τη θέρμανση του πιο οξειδωμένου δείγματος (C5ox16h2N120), ήταν οι πιο σημαντικές. Τα αντίστοιχα σήματα που παρατηρήθηκαν κατά τη θέρμανση του λιγότερο οξειδωμένου δείγματος (C5ox6h2N120) ήταν μικρότερα και στην περίπτωση του μη τροποποιημένου C5 πρακτικώς αμελητέα.

18.10. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης άνθρακα CA

Δείγματα αερογέλης άνθρακα (carbon aerogel, CA) τροποποιήθηκαν επιφανειακώς μέσω υγρής οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C, για 6h, 12h και 24h.

Οι αερογέλες άνθρακα, είναι κατά κύριο λόγο άμορφα υλικά [Gavalda, 2002, Li. 2006c]. Ως εκ τούτου, τα δομικά χαρακτηριστικά των παραχθέντων δειγμάτων δεν εξετάστηκαν με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης σε μικρές γωνίες.

Στο Σχήμα 66 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των τροποποιημένων δειγμάτων CA, σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο υλικό.

Τα δείγματα εμφάνισαν τρεις τυπικές ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης, χαρακτηριστικές της ύπαρξης γραφιτικών περιοχών [Li 2012, Li 2011b, Zhang 2006, Kim 2003, Zhu 1994, Chen 2009, Wu 2009] υποδεικνύοντας ότι η εφαρμογή υγρής οξείδωσης δεν επηρεάζει αρνητικά το βαθμό γραφιτοποίησης.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του μη τροποποιημένου άνθρακα εμφανίζονται δύο ευρείες κορυφές σε 2θ = 25.2° και 44.2° που αντιστοιχούν στις (002) και (101) ανακλάσεις αντίστοιχα, καθώς κι ένας μικρότερος ώμος σε 2θ = 53.7° που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (004). Η ένταση και το εύρος αυτών των κορυφών υποδεικνύουν σχετικά χαμηλό βαθμό γραφιτοποίησης, [Dahn 1997, Lee 2010] και είναι χαρακτηριστικά για τις περιπτώσεις άμορφων ανθράκων, στη δομή των οποίων μπορεί να περιέχεται ποσοστό δεματίων γραφενίου σε τυχαία διευθέτηση [Dibandjo 2013, Girgis 2007].

Στην περίπτωση των οξειδωμένων δειγμάτων, η κύρια κορυφή που αντιστοιχεί στην ανάκλαση (002) ουσιαστικά δεν μετατοπίζεται, με εξαίρεση την περίπτωση του δείγματος CAox12h2N120, όπου παρατηρείται μικρή μετατόπιση προς ελαφρώς μεγαλύτερες γωνίες ($2\theta = 25.9^{\circ}$). Από την άλλη πλευρά, η δεύτερη κορυφή που αντιστοιχεί σε (101) ανακλάσεις, φαίνεται να μετατοπίζεται προς μικρότερες γωνίες ($2\theta = 43.5-44^{\circ}$), ενδεικτικές των

ανακλάσεων (100) [Zhang 2006, Chen 2009, Girgis 2007], με αύξηση του βαθμού οξείδωσης. Γενικά οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις (100) και (101) εμφανίζονται πολύ κοντά η μία με την άλλη σε γωνίες 2θ = 43-45° χωρίς να είναι πάντα εύκολος ο διαχωρισμός τους και ως εκ τούτου μπορεί να αναφέρονται ως ανακλάσεις (100/101) [Girgis 2007]. Ανακλάσεις (004), χωρίς μετατόπιση της θέσης του ώμου, εμφανίζουν και τα οξειδωμένα δείγματα, πλην του έντονα οξειδωμένου CAox24h2N120.

Παρόμοια διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες παρουσίασαν όλα τα τροποποιημένα δείγματα CA.



Από τον Πίνακα 18 παρατηρείται ότι η ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των μικρών κρυσταλλιτών γραφίτη, είναι και στην περίπτωση των δειγμάτων CA μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ιδανικού γραφιτικού πλέγματος Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα CAox6h2N120, για το οποίο η τιμή d_{002} είναι παραπλήσια εκείνης του ιδανικού γραφίτη, παρά την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του, γεγονός που μπορεί να συνδέεται με τη διάρκεια της οξείδωσης [Peng 2006]. Ωστόσο, η εξαιρετικά χαμηλή ένταση και η διαπλάτυνση του εύρους της κορυφής (002), χαρακτηριστικής της στροβιλοστρωματικής δομής, υποδηλώνουν χαμηλό ποσοστό γραφιτικών περιοχών [Lee 2010].

Πίνακας 18: Δομικά χαρακτηριστικά τροποποιημένων δειγμάτων αερογέλης άνθρακα CA, με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C, για 0h, 6h, 12h, 24h, με βάση την ανάλυση διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες).

		d ₀₀₂				d _{100/101}			d ₀₀₄
	2θ (°)	(nm)			2θ (°)	(nm)		2θ (°)	(nm)
СА	25,2	0,35		CA	44,2	0,20	CA	53,7	0,17
CAox6h2N120	25,9	0,34		CAox6h2N120	44,0	0,21	CAox6h2N120	53,7	0,17
CAox12h2N120	25,3	0,35]	CAox12h2N120	43,6	0,21	CAox12h2N120	53,7	0,17
CAox24h2N120	25,3	0,35		CAox24h2N120	43,5	0,21	CAox24h2N120	х	х
			-						

18.11. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης άνθρακα CA

Στο Σγήμα 67 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης Ν2 σε 77 Κ και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων άνθρακα CA. Είναι εμφανές ότι όλα τα παραχθέντα δείγματα, ανεξάρτητα από τις συνθήκες επεξεργασίας τους, εμφανίζουν τα τυπικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών υλικών, τα οποία ωστόσο αλλάζουν σημαντικά με την εφαρμογή ισχυρής οξείδωσης. Τα δείγματα που τροποποιήθηκαν κάτω από σχετικά μέτριες συνθήκες οξείδωσης με διάρκεια επεξεργασίας 6h και 12h, παρουσίασαν παρόμοια πορώδη χαρακτηριστικά με εκείνα του μη τροποποιημένου άνθρακα. Η απότομη κλίση της ισοθέρμου στην περιοχή σχετικών πιέσεων 0.8-0.95 είναι ενδεικτική της κατανομής του μεγέθους των μεσοπόρων των δειγμάτων CAox6h2N120 και CAox12h2N120. Το γεγονός ότι σε σγετικές πιέσεις κοντά στον κορεσμό το ποσό που ροφάται δεν μεταβάλλεται σημαντικά, υποδεικνύει ότι οι άνθρακες αυτοί δεν παρουσιάζουν εξωτερική επιφάνεια. Αντίθετα, σε σχετικά έντονες συνθήκες οξείδωσης (διάρκεια επεξεργασίας 24 h), η ροφημένη ποσότητα N₂ γίνεται πρακτικώς αμελητέα, υποδεικνύοντας πιθανή κατάρρευση της πορώδους δομής του υλικού και παρεμπόδιση των εισόδων των μικροπόρων του, λόγω της πυκνής εισαγωγής λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του.



Σχήμα 67: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ τροποποιημένων ανθράκων CA, με HNO₃ 2M στους 120 °C, για 6h, 12h, 24h (CAox6h2N120, CAox12h2N120, CAox24h2N120), σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο CA (αριστερά) και οι αντίστοιχες καμπύλες PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη καμπύλη μετατέθηκε κάθετα κατά 400 cm³ STP · g⁻¹, κάθε καμπύλη PSD κατά 0.3 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Οι καμπύλες PSD των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου BJH (Barrett, Joyner and Halenda) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, χαρακτηρίζονται από ευρεία κορυφή με κέντρο περίπου τα 13 nm, υποδεικνύοντας το μεγάλο μέγεθος των μεσοπόρων των ανθράκων.

Η εφαρμογή ακραίων συνθηκών οξείδωσης (χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C, για 24h), οδήγησε στη δημιουργία μικρότερων μεσοπόρων, με μέση διάμετρο τα 3-4 nm.

Πίνακας 19 Απ τροποποιημένων δε 12h, 24h (CA, CA)	Πίνακας 19 Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, τροποποιημένων δειγμάτων αερογέλης άνθρακα CA, με χρήση HNO ₃ 2M στους 120 °C, για 0h, 6h, 12h, 24h (CA, CAox6h2N120, CAox12h2N120, CAox24h2N120).												
	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm ^³ /g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)						
СА	757	814	0.29	1.07	1.36	21	13.9						
CAox6h2N120	761	883	0.31	0.99	1.30	24	12.5						
CAox12h2N120	774	798	0.28	1.07	1.35	21	12.6						
CAox24h2N120	479	583	0.21	0.31	0.51	40	3.8						
Ω συνολικός όγκος πόρων <i>TPV</i> υπολογίστηκε σε P/P ₀ = 0.99													

Παρά την επεξεργασία που υπέστησαν, όλα τα τροποποιημένα δείγματα CA (πλην του CAox24h2N120), παρουσίασαν σχετικά υψηλή ειδική επιφάνεια και συνολικό όγκο πόρων, καθώς και σημαντικό ποσοστό μικροπόρων, χωρίς ιδιαίτερα σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα αντίστοιχα του αρχικού άνθρακα.

Από τον συγκεντρωτικό Πίνακα 19 παρατηρείται ότι, η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας μέχρι μιας βέλτιστης τιμής (δείγμα CAox12h2N120) μπορεί να οδηγήσει σε μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Αυτό, πιθανόν να οφείλεται στην δριμύτητα της οξείδωσης υπό αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας και διάρκειας επεξεργασίας, η οποία δίνει στο HNO₃ την ικανότητα να δημιουργήσει νέους πόρους ή να διανοίξει κάποιους μη προσβάσιμους που προϋπήρχαν. Από την άλλη πλευρά, η ταυτόχρονη εισαγωγή πυκνών λειτουργικών ομάδων στις εισόδους και στα τοιχώματα των μεσοπόρων, μπορεί να οδηγήσει σε παρεμπόδιση της προσρόφησης του αζώτου σε αυτούς, μειώνοντας τον προσβάσιμο όγκο τους, σε βαθμό που μπορεί να επηρεάζει τον συνολικό όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων των υλικών.

18.12. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης άνθρακα CA

Στο Σχήμα 68 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα FTIR των επιφανειακώς τροποποιημένων δειγμάτων, που προέκυψαν μέσω της επεξεργασίας του άνθρακα CA, με

χρήση HNO₃ 2M για 6h, 12h και 24h στους 120 °C, σε σύγκριση τόσο μεταξύ τους, όσο και με το αντίστοιχο του μη τροποποιημένου CA.

Παρατηρείται ότι αυξανομένου του χρόνου επεξεργασίας με χρήση HNO₃ στους 120°C, η συγκέντρωση σε οξυγονούχες ομάδες αυξάνεται.



Τα φάσματα των τροποποιημένων δειγμάτων εμφανίζουν ευρείες κορυφές στην περιοχή των 1000-1300 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH χαρακτηριστικών ομάδων της επιφάνειας. Το γεγονός ότι η ένταση των κορυφών αυτών αυξάνεται με αύξηση του βαθμού οξείδωσης, είναι ενδεικτικό της αποτελεσματικότητας της οξείδωσης με χρήση HNO₃ στην εισαγωγή νέων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του CA.

Οι ευρείες κορυφές στην περιοχή 1470-1660 cm⁻¹, μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, που πιθανόν υπάρχουν στον αρωματικό δακτύλιο ή/και σε καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας [Fanning 1993, Jaramillo 2010]. Η αύξηση της έντασης των κορυφών αυτών με αύξηση της ισχύος της οξείδωσης, υποδεικνύει την εισαγωγή νέων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων.

Η κορυφή στους 1720 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O, σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού σε οξυγονούχες ομάδες της επιφάνειας, όπως υποδεικνύεται από την βαθμιαία αύξηση της απορρόφησης με αύξηση του βαθμού της οξείδωσης.

Σε συχνότητες κοντά στους 2700 cm⁻¹, τα φάσματα εμφανίζουν ασθενείς κορυφές από δονήσεις τάσης δεσμών C-H, ενώ η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3740 cm⁻¹, μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις δεσμών O-H ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων.

Η βαθμιαία και διακριτή αύξηση της έντασης των απορροφήσεων που αντιστοιχούν σε δονήσεις δεσμών C-O, C-OH και C=O, είναι ενδεικτική της επαρκούς εισαγωγής νέων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων, μέσω της οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C.

Τα παραπάνω συμπεράσματα σε συνδυασμό με την ανάλυση των αποτελεσμάτων κι από άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού, συνέβαλλαν στην επιλογή των συνθηκών που κρίθηκαν κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν για την επιφανειακή τροποποίηση του τελικού δείγματος αερογέλης άνθρακα CA. Οι συνθήκες αυτές είναι οξείδωση της επιφάνειάς του με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C για 6h και 12h.

18.13. Αποτελέσματα ανάλυσης TPD/MS της επιφανειακώς τροποποιημένης αερογέλης άνθρακα CA

Στο Σχήμα 69 παραθέτονται συγκριτικά τα αποτελέσματα πειραμάτων TPD/MS, που πραγματοποιήθηκαν σε τροποποιημένα δείγματα άνθρακα CA, τα οποία προέκυψαν μέσω οξείδωσης με HNO₃ 2M στους 120 °C, για 6h, 12h και 24h. Κατά την διάρκεια της μέτρησης TPD/MS, τα δείγματα θερμάνθηκαν μέχρι τους 650 °C με παράλληλη καταγραφή των σημάτων m/z = 18, 28, 44 τα οποία συνδέονται με την παρουσία H₂O, CO, και CO₂, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από την ένταση των σημάτων, οι ποσότητες H₂O, CO και CO₂ που εκλύθηκαν κατά τη θερμική αποδόμηση των επιφανειακών ομάδων του πιο οξειδωμένου δείγματος (CAox24h2N120), ήταν οι πιο σημαντικές. Οι αντίστοιχες ποσότητες που εκλύθηκαν με θερμική διάσπαση των επιφανειακών ομάδων των λιγότερο οξειδωμένων δειγμάτων (CAox6h2N120 και CAox12h2N120) ήταν σημαντικές και σε αντιστοιχία με το βαθμό οξείδωσή τους. Στην περίπτωση του μη τροποποιημένου δείγματος (CA) οι ποσότητες αυτές ήταν αρκετά μικρότερες, ώστε να θεωρούνται πρακτικώς αμελητέες.

Η αύξηση του σήματος των εν λόγω αέριων παραγώγων με αύξηση της δραστικότητας της οξείδωσης, είναι ενδεικτική της εισαγωγής περισσότερων οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων.


19. Δοκιμές τροποποίησης της επιφάνειας ανθράκων μέσω εισαγωγής καταλυτικών κέντρων – Χαρακτηρισμός των υλικών

Στην προσπάθεια εύρεσης των κατάλληλων συνθηκών ανάπτυξης σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, παρασκευάσθηκε μια σειρά δειγμάτων, ως εξής. Σε πρώτο στάδιο έλαβε χώρα η δοκιμή εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων παλλαδίου (Pd), καθώς και αμαλγάματος αυτού (Pd/Hg), στην επιφάνεια αμιγών και τροποποιημένων οργανωμένων ανθράκων τύπου CMK-3 (C3, C3ox, C3-clean). Δοκιμή για την εναπόθεση νανοσωματιδίων αμαλγάματος παλλαδίου (Pd/Hg) πραγματοποιήθηκε και στην επιφάνεια αφρού άνθρακα (CF). Παράλληλα, έλαβε χώρα και δοκιμή εναπόθεσης νανοσωματιδίων παλλαδίου (Pd) στην επιφάνεια κάποιων εκ των τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων, τύπου Takeda 5A (C5, C5ox, C5-clean).

Ο μικροπορώδης άνθρακας C5 χρησιμοποιήθηκε και στη σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάπτυξης των σύνθετων υλικών. Οι αλλαγές στον τρόπο εμπλουτισμού, καθώς και το κωδικό όνομα των παραχθέντων

υλικών από το στάδιο των πειραμάτων βελτιστοποίησης, αναφέρονται στον Πίνακα 5 προηγούμενης ενότητας.

Στην παράγραφο που ακολουθεί γίνεται χαρακτηρισμός του μεγέθους, της διασποράς και του ποσοστού φόρτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των υλικών υποστήριξης, μελέτη της επίδρασης της εναπόθεσης μετάλλου ή κράματος μετάλλου στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ανθράκων και επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης σύνθετων υλικών μετάλλου (ή κράματος μετάλλου) – άνθρακα. Στην ίδια παράγραφο γίνεται μελέτη και της ροφητικής ικανότητας κάποιων εκ των παραχθέντων δειγμάτων σε υδρογόνο, σε πίεση μέχρι 1 bar, αλλά και μέχρι 20 bar και σε θερμοκρασία 77 K, σε σχέση με το πορώδες, τη χημεία της επιφάνειας και την παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Στις ίδιες συνθήκες πίεσης εξετάζεται και η ύπαρξη συνεργιστικών φαινομένων μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και της επιφάνειας των ανθράκων, κάποιων εκ των παρασκευασθέντων δειγμάτων σε υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298 K).

19.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd και Pd/Hg και αφρού άνθρακα CF με νανοσωματίδια Pd/Hg

Μία πρώτη σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων διασποράς μεταλλικών νανοσωματιδίων παλλαδίου (9 % κ.β.) και αμαλγάματος αυτού (12 % κ.β.), σε δείγματα οργανωμένου μεσοπορώδη άνθρακα τύπου C3 (δείγματα C3, C3-clean, C3ox6hH25, C3ox12hH25 και C3ox24hH25, προηγούμενης ενότητας) ή/και αφρού άνθρακα CF, έλαβε χώρα, κάνοντας χρήση της μεθόδου του υγρού εμποτισμού. Τα παραχθέντα υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης, σε μικρές και ευρείες γωνίες, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της επεξεργασίας αυτής στα δομικά χαρακτηριστικά τους, κυρίως για την περίπτωση των οργανωμένων ανθράκων, τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των σωματιδίων παλλαδίου ή αμαλγάματος αυτού, καθώς και την επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης σύνθετων υλικών άνθρακα με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Στο Σχήμα 70 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRPD (μικρές γωνίες) των διαφόρων δειγμάτων άνθρακα C3, που τροποποιήθηκαν περαιτέρω μέσω εμπλουτισμού της επιφάνειάς τους με καταλυτικά κέντρα Pd ή Pd/Hg.

Τα τροποποιημένα δείγματα παρουσίασαν ευκρινώς τρεις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (10), (11) και (20) της εξαγωνικής συμμετρίας *p6mm*, γεγονός που υποδεικνύει τη διατήρηση της οργανωμένης δομής των ανθράκων μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων $Pd_{(0)}$ και Pd_4Hg στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 70: Διαγράμματα XRPD (μικρές γωνίες) τροποποιημένων ανθράκων C3, εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ (αριστερά) και Pd_4Hg (δεξιά). Τα διαγράμματα παραθέτονται μετατοπισμένα κατάλληλα, ώστε να διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης.

Στον Πίνακα 20 παραθέτονται συγκεντρωτικά τα δομικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών ανθράκων C3, η επιφάνεια των οποίων έχει εμπλουτιστεί με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Πίνα και α	l ίνακας 20: Αποτελέσματα ανάλυσης διαγραμμάτων XRPD (μικρές γωνίες), με χρήση δεδομένων αι από ποροσιμετρία N ₂ , ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd ₍₀₎ και Pd ₄ Hg.									
		2θ (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)	D (nm)	W _{rod} (nm)	W _p (nm)			
	C3Pd	1.09	8.1	9.3	4.9	7.2	3.6			
	C3-cleanPd	1.09	8.1	9.3	4.9	7.2	3.6			
	C3ox6hH25Pd	1.09	8.1	9.3	4.9	7.3	3.5			
	C3ox12hH25Pd	1.09	8.1	9.3	4.9	7.2	3.6			
	C3ox24hH25Pd	1.24	7.1	8.2	4.9	6.2	3.3			
	C3Pd/Hg	1.10	8.0	9.3	4.9	7.1	3.6			
	C3ox6hH25Pd/Hg	1.10	8.0	9.3	4.9	7.3	3.4			

Συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των δομικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων άνθρακα πριν την εναπόθεση μετάλλου (δείγματα Ε και F προηγούμενης ενότητας), παρατηρείται μικρή μείωση της ενδοστρωματικής απόστασης d₁₀ και κατ' επέκταση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας α₀. Η παράλληλη αύξηση, των υπολογισμένων τιμών W_{rod}, με ταυτόχρονη μείωση των τιμών W_p υποδηλώνει ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια εισήχθησαν επιτυχώς στην επιφάνεια των νανοράβδων επιφέροντας μια φαινόμενη μείωση του κενού χώρου που απαρτίζει τους μεσοπόρους των υλικών, δεδομένου ότι οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο μέγεθος της διαμέτρου των νανοράβδων άνθρακα και των μεσοπόρων των υλικών, αντίστοιχα.



νανοσωματισία Pd4Hg (κατω). Τα σιαγραμματά παραθε διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης.

Στο Σχήμα 71 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο (πάνω) ή κράμα μετάλλου (κάτω) μεσοπορωδών ανθράκων C3 ή/και αφρού άνθρακα CF.

Τα δείγματα της πρώτης περίπτωσης παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (111), (200) και (220) της κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων $Pd_{(0)}$ των υλικών, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, εκτιμήθηκε γύρω στα 15 – 20 nm, σε συμφωνία και με την ανάλυση των αντίστοιχων εικόνων SEM των εν λόγω δειγμάτων. Στην δεύτερη περίπτωση, τα διαγράμματα XRPD των εμπλουτισμένων ανθράκων C3 και CF, παρουσίασαν ανακλάσεις χαρακτηριστικές της συμμετρίας P4/mmm της δομής του ορυκτού ποταρίτη (PdHg) με σταθερές πλέγματος a = 3.03 c = 3.70 (Z=1) σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία[Terada 1960], ενώ μέσω ανάλυσης της κύριας κορυφής (Scherrer), το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων των σύνθετων αυτών υλικών εκτιμήθηκε γύρω στα 10 – 15 nm. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι ο εμπλουτισμένος άνθρακας C3 φαίνεται να περιέχει και νανοσωματίδια καθαρού παλλαδίου, δεδομένου ότι το διάγραμμά XRPD παρουσιάζει, ευκρινώς, κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (111) και (200) του μεταλλικού παλλαδίου.

Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων, σε 2θ γωνίες κοντά στις 26°, η οποία σχετίζεται με τη δομή ανθρακικών υλικών ((002) ανάκλαση γραφίτη), υποδεικνύει την κατά κύριο λόγο άμορφη δομή των ανθράκων C3 και CF, που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Η κατά βάση άμορφη φύση των ανθράκων (στροβιλοστρωματική δομή), φαίνεται κι από την ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των υλικών, η οποία υπολογίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm), όπως παρουσιάζεται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 21.

Πίνακας 21: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για την εξαγωγή δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με το βαθμό γραφιτοποίησης των εμπλουτισμένων, με μεταλλικά νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ ή/και Pd_4Hg , ανθράκων C3 και CF.

28 (%)	d ₀₀₂			
20()	(nm)		2θ (°)	
25.6	0.35		25.2	_
25.5	0.35		20.2	
25.6	0.35	C30X6NH25Pd/Hg	25.Z	(
25.5	0.35	CFPd/Hg	25.0	(
24.4	0.36	CF	25.0	(
	20 (°) 25.6 25.5 25.6 25.5 24.4	$\begin{array}{c} 20 (^{\circ}) \\ 25.6 \\ 25.5 \\ 25.5 \\ 25.6 \\ 25.6 \\ 25.5 \\ 25.5 \\ 25.5 \\ 25.5 \\ 24.4 \\ 0.36 \\ \end{array}$	2θ (°) a ₀₀₂ (nm) 25.6 0.35 25.5 0.35 25.6 0.35 25.5 0.35 25.5 0.35 25.5 0.35 25.5 0.35 25.5 0.35 24.4 0.36	2θ (°) d ₀₀₂ (nm) 2θ (°) 25.6 0.35 C3Pd/Hg 25.2 25.5 0.35 C3ox6hH25Pd/Hg 25.2 25.5 0.35 CFPd/Hg 25.0 25.5 0.35 CFPd/Hg 25.0 24.4 0.36 CF 25.0

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ και Pd₄Hg, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και

της θέσης της κύριας κορυφής που παρουσίασαν στα διαγράμματα XRPD. Οι τιμές a₀ για τα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (0.389 nm) επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ανάπτυξή τους πάνω στην επιφάνεια των ανθράκων

Πίνακας 22: Αποτελέσμα	τα ανάλυσης των	διαγρα	μμάτων	XRPD	(ευρείες γ	/ωνίες)	για	τον
προσδιορισμό των πλεγματι	κών παραμέτρων τω	ν μεταλ	λικών να	ανοσωμα	ιτιδίων Pd ₍₀).		
		20 (9)	d ₁₁₁	a ₀				
		20()	(nm)	(nm)				
	C3-cleanPd	40.1	0.22	0.39				
	C3Pd	40.1	0.22	0.39				
	C3ox6hH25Pd	40.2	0.22	0.39				
	C3ox12hH25Pd	40.1	0.22	0.39				
	C3ox24hH25Pd	40.0	0.23	0.39				
•								
2θ: θέση κορυφής που αντι	ιστοιχεί σε επίπεδα	περίθλα	ισης (11	1), d ₁₁₁ :	πλεγματική	ή απόστ	αση	των

20: θέση κορυφής που αντιστοιχεί σε επίπεδα περίθλασης (111), d₁₁₁: πλεγματική απόσταση των επιπέδων (111) υπολογισμένη με χρήση της εξίσωσης Bragg, α₀: μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας κυβικής συμμετρίας.

19.2. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K των εμπλουτισμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd και Pd/Hg και του CF με νανοσωματίδια Pd/Hg

Στο Σχήμα 72 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77 K και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών παλλαδίου – άνθρακα C3 (δείγματα C3E και C3F της προηγούμενης ενότητας), των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση και μέσω οξείδωσης με χρήση H_2O_2 30% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 0h, 6h, 12h και 24h (C3E, C3Eox6hH25, C3Eox12hH25 και C3Fox24hH25, αντίστοιχα), καθώς και μέσω θερμικής κατεργασίας στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C3E-clean).

Τα εμπλουτισμένα με παλλάδιο δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες τύπου ΙV, χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών και βρόχο υστέρησης παρόμοιου τύπου με τον αντίστοιχο των τροποποιημένων αρχικών ανθράκων από τα οποία προήλθαν (H2). Οι βρόχοι αυτοί είναι ενδεικτικοί του σχήματος, της ομοιομορφίας και της συνδεσιμότητας των πόρων των ανθράκων τύπου CMK-3, η δομή των οποίων διατηρήθηκε και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 72, σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες από 0.01, όλα τα δείγματα εμφάνισαν μία σταθερώς αυξανόμενη ποσότητα προσροφημένου αζώτου, ενδεικτικής του σημαντικού ποσοστού μικροπόρων, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Η ρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.4 οφείλεται κυρίως στη μονοστρωματική / πολυστρωματική ρόφηση στους μεσοπόρους και τους μακροπόρους των εμπλουτισμένων ανθράκων. Η μικρή τελική αύξηση στην κλίση της καμπύλης των ισοθέρμων σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύει την ύπαρξη και εξωτερικής επιφάνειας.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου NLDFT (non-local density functional theory) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν, σχετικά στενές κορυφές στη μικρή περιοχή των 4-7 nm, οι οποίες αντανακλούν το εύρος των πρωτογενών μεσοπόρων αυτών των υλικών, καθώς και κορυφές στην περιοχή των 1.0-1.5 nm, ενδεικτικές της έντονης παρουσίας μικροπορώδους.





Στο Σχήμα 73 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου των δειγμάτων, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν παρόμοιες ισόθερμες με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τα οποία προήλθαν, με μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους. Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων του παλλαδίου, υποδεικνύουν ότι σε κάποιες περιπτώσεις δειγμάτων, η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου οδήγησε σε μερική φραγή κάποιων πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης N_2 σε αυτούς.



Στο Σχήμα 74 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών αμαλγάματος παλλαδίου – άνθρακα C3 (δείγματα C3E της προηγούμενης ενότητας), των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση και μέσω οξείδωσης με χρήση H₂O₂ 30% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 0h και 6h (C3E και C3Eox6hH25b2, αντίστοιχα).

Τα εμπλουτισμένα με αμάλγαμα παλλαδίου δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες τύπου IV, χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών και βρόχο υστέρησης τύπου H2 ενδεικτικών του σχήματος, της ομοιομορφίας και της συνδεσιμότητας των πόρων των ανθράκων τύπου CMK-3. Η ομοιότητα των ισοθέρμων των σύνθετων υλικών με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν υποδεικνύει ότι η πορώδης δομή των δειγμάτων διατηρήθηκε και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια τους. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 74 και 76, όλα τα δείγματα εμφάνισαν την ίδια εικόνα με τα εμπλουτισμένα με Pd δείγματα.



Στο Σχήμα 76 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών αμαλγάματος παλλαδίου – αφρού άνθρακα CF.

Το πορώδες σύστημα του αφρού άνθρακα CF είναι διαφορετικό από το αντίστοιχο σύστημα του μεσοπορώδους άνθρακα C3 και εκτείνεται από την περιοχή των μικρο- μέχρι την περιοχή των μακρο- πόρων. Πιο συγκεκριμένα, οι ισόθερμες καμπύλες τόσο του αρχικού δείγματος

αφρού άνθρακα CF, όσο και του εμπλουτισμένου δείγματος με αμάλγαμα παλλαδίου, είναι τύπου IV, με βρόχο υστέρησης τύπου H3, χαρακτηριστικού των υλικών με ευρεία κατανομή σχετικά ανομοιόμορφων σχισμοειδών μεσοπόρων, οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ επίπεδων δομικών μονάδων. Η ομοιότητα της ισοθέρμου του σύνθετου υλικού με εκείνη του αρχικού άνθρακα από τον οποίο προήλθε, υποδεικνύει ότι τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής του αφρώδους άνθρακα διατηρήθηκαν και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του.



Σχήμα 75: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K ανθράκων C3, πριν και μετά την εναπόθεση Pd_4Hg , σε σύγκριση με την ισόθερμη του σύνθετου υλικού ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου BJH (Barrett, Joyner and Halenda) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν ευρεία κατανομή σε όλο το φάσμα από την μικροπορώδη μέχρι τη μακροπορώδη περιοχή, με μέγιστο, που αντανακλά το μέσο μέγεθος των πόρων, γύρω στα 4 nm.

Στο Σχήμα 77 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου του αφρού άνθρακα CF, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού του εν λόγω υλικού με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά του.



Το σύνθετο υλικό παρουσίασε παρόμοια ισόθερμη με εκείνη του αρχικού άνθρακα από τον οποίο προήλθε σε όλο το εύρος των σχετικών πιέσεων, με μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων του. Η θεωρητική ισόθερμη του σύνθετου υλικού, από την οποία έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων του αμαλγάματος παλλαδίου, υποδεικνύει ότι η διαδικασία της εναπόθεσης κράματος μετάλλου, δεν οδήγησε σε φραγή των πόρων των υλικών.



Στον Πίνακα 23 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των εμπλουτισμένων ανθράκων C3 και CF με μεταλλικά νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ ή/και Pd_4Hg , καθώς κι εκείνα του μη τροποποιημένου άνθρακα CF.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm³/g)	TPV (cm ³ /g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)
C3-cleanPd	1151	1159	0.41	0.78	1.19	35	4.9
C3Pd	1091	1069	0.38	0.74	1.12	34	4.9
C3ox6hH25Pd	1093	1084	0.39	0.71	1.09	35	4.9
C3ox12hH25Pd	1105	1097	0.39	0.74	1.13	35	4.9
C3ox24hH25Pd	935	946	0.34	0.77	1.10	30	4.9
C3Pd/Hg	1093	1094	0.39	0.77	1.16	34	4.9
C3ox6hH25Pd/Hg	1047	1070	0.38	0.69	1.07	36	4.9
CF	741	766	0.27	1.58	1.85	15	3.8
CFPd/Hg	632	653	0.23	1.34	1.57	15	3.8

Σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους των αρχικών δειγμάτων άνθρακα C3 (δείγματα Ε και F), τα οποία περιγράφονται σε προηγούμενη ενότητα, αλλά και εκείνων του αφρού άνθρακα CF, της ενότητας αυτής, παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων, τόσο των μικρο- όσο και των μέσο- πόρων, των υλικών, μετά την εναπόθεση μετάλλου ή/και κράματος μετάλλου στην επιφάνειά τους, ενώ το μέσο εύρος των πόρων δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά στις περισσότερες περιπτώσεις (εκτός από μια μικρή μείωση που παρουσίασε η μέση διάμετρος των πόρων του δείγματος C3-clean, μετά την εναπόθεση μετάλλου).

19.3. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR ανθράκων C3 και αφρού άνθρακα CF, εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg

Για τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας του εμπλουτισμού των ανθράκων C3 και CF, με μεταλλικά νανοσωματίδια παλλαδίου ή/και αμαλγάματος αυτού, στη χημεία της επιφάνειά τους, μέσω του εντοπισμού και του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτήν, έλαβε χώρα φασματοσκοπική μελέτη των υλικών, με μετρήσεις FTIR.

Στο Σχήμα 78 παραθέτονται συγκριτικά τα φάσματα FTIR των διαφόρων ανθράκων C3 και CF, πριν και μετά την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους.

Οι ευρείες κορυφές στις περιοχές 1000-1300 cm⁻¹ και 1500-1600 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας και σε δονήσεις αρωματικών C=C

δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, αντίστοιχα, εμφανίζονται σχεδόν σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων του άνθρακα C3. Η μικρή κορυφή που διακρίνεται σε συχνότητες κοντά στους 1730 cm⁻¹, μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O χαρακτηριστικών ομάδων της επιφάνειας. Ασθενείς κορυφές δόνησης κάμψης δεσμών C-H παρατηρούνται επίσης σε συχνότητες κοντά στους 900 cm⁻¹, ενώ εμφανίζονται αντίστοιχα και μικρές κορυφές από δονήσεις τάσης αυτών των δεσμών κοντά στους 2700 cm⁻¹. Η οξεία κορυφή μικρής έντασης στους 3700 cm⁻¹ υποδηλώνει παρουσία ροφημένων μορίων H₂O στην επιφάνεια των ανθράκων C3 και αποδίδεται σε δονήσεις δεσμών O-H, ελεύθερων υδροξυλικών ομάδων.

Στα φάσματα FTIR των δειγμάτων αφρού, εμφανίζεται η χαρακτηριστική απορρόφηση των καρβονυλικών ομάδων στους 1710 cm⁻¹, καθώς και ευρείες απορροφήσεις στην περιοχή 1100-1500 cm⁻¹ και 600 cm⁻¹, που σηματοδοτούν την ύπαρξη C-OH ομάδων.

Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά τον εμπλουτισμό τους με μέταλλο ή κράμα μετάλλου, δεν παρουσίασαν μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερες συχνότητες, σε σχέση με εκείνες των μη εμπλουτισμένων υλικών, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ανθράκων. Η μικρή διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των κορυφών κάποιων εμπλουτισμένων δειγμάτων, σε σχέση με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, οι οποίες σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών C-O ή/και C-OH, πιθανόν να οφείλονται σε μικρή αύξηση των εν λόγω ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων λόγω της ισχυρής δράσης του αναγωγικού μέσου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το NaBH4 έχει ως γνωστόν την ιδιότητα να ανάγει αλδεΰδες και κετόνες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες, ενώ αντιδρά βίαια με το νερό προς παραγωγή υδρογόνου με έκλυση θερμότητας. Ωστόσο οι διαφορές είναι πολύ μικρές και δεν υποδεικνύουν κάποια σημαντική αλλαγή στη χημεία της επιφάνειας των δειγμάτων.





19.4. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg

Η μορφολογία της επιφάνειας των εμπλουτισμένων ανθράκων C3 και CF, καθώς και το μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ ή/και Pd₄Hg πάνω σε αυτή, χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής SEM και οι εικόνες που ελήφθησαν παραθέτονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 79.





Οι εικόνες SEM των εμπλουτισμένων ανθράκων C3, οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 79 α-στ), δείχνουν καλώς οργανωμένα μεσοπορώδη κανάλια με διάμετρο γύρω στα 4 nm, καθώς και καλή διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων (ανοιχτόχρωμες κηλίδες). Πιο συγκεκριμένα, παρά την παρουσία κάποιων μεγάλων συσσωματωμάτων Pd₍₀₎ ή Pd₄Hg στην επιφάνεια των ανθράκων, παρατηρείται επίσης ότι ένας μεγάλος αριθμός από μικρότερα μεταλλικά σωματίδια έχει εναποτεθεί στο ανθρακούχο πλέγμα. Οι εικόνες SEM του εμπλουτισμένου άνθρακα CF (Σχήμα 79 ζ-η), δείχνουν καθαρά την σπογγώδη μορφή του, καθώς και την ευρεία κατανομή των πόρων του, ενώ και σε αυτό το υλικό η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων, με μέσο μέγεθος ~ 10 nm, φαίνεται να είναι καλή.

19.5. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων ΤΕΜ ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg

Σύμφωνα με τις εικόνες ΤΕΜ (Σχήμα 80) οι οργανωμένοι άνθρακες C3 παρουσιάζουν περιοδικότητα της πορώδους δομής τους σε μακρά εμβέλεια, ακόμη και μετά την τροποποίηση της επιφάνειάς τους μέσω εισαγωγής καταλυτικών κέντρων σε αυτή. Στο Σχήμα 80 a) και β) απεικονίζεται καθαρά το ραβδοειδές μοτίβο της μικροδομής των υλικών, το οποίο σχηματίζεται από την εναλλαγή των μαύρων γραμμικών συστοιχιών των νανοράβδων άνθρακα και των λευκών παράλληλων μεσοκαναλιών τους. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια (σκοτεινές κηλίδες) φαίνονται καλώς διασκορπισμένα στην επιφάνεια των δειγμάτων, με κάποιο ποσοστό των σωματιδίων να έχει εναποτεθεί μέσα στους πόρους των ανθράκων, ενώ κάποιο άλλο να βρίσκεται υπό τη μορφή συσσωματωμάτων στην εξωτερική επιφάνεια αυτών. Η εικόνα HRTEM του αφρώδους άνθρακα CF (Σχήμα 80 γ), έχει αναστραφεί για λόγους ευκρίνειας, με αποτέλεσμα το ανθρακούχο πλέγμα να παρουσιάζεται ως λευκό, ενώ οι πόροι του υλικού να απεικονίζονται με μαύρο χρώμα. Ο εν λόγω άμορφος άνθρακας εμφανίζει σπογγώδη δομή με ευρεία κατανομή πόρων, ενώ δεν παρουσιάζει περιοδικότητα μακράς εμβέλειας. Στην εικόνα HRTEM του εμπλουτισμένου δείγματος CFPd/Hg (Σχήμα 80 δ) φαίνεται η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, με μέσο μέγεθος γύρω στα 10 nm, τα οποία εντοπίζονται στις άκρες των δεσμίδων γραφενίου ή βρίσκονται ενσωματωμένα στο πλέγμα, χωρίς ένδειξη παρεμβολής (intercalation).



19.6. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 σε 77 K και πίεση μέχρι 1 bar, ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με Pd ή/και Pd/Hg

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας των σύνθετων υλικών σε υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε σχέση με το πορώδες, τη χημεία της επιφάνειας και την παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε αυτήν, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου σε πίεση μέχρι 1 bar και σε θερμοκρασία 77 K.

Στο Σχήμα 81 παραθέτονται οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου, των ανθράκων C3 και CF, πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τον εμπλουτισμό τους με μεταλλικά

νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ ή/και Pd_4Hg στην επιφάνειά τους, στις εν λόγω συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (77 K, 0-1 bar). Όλα τα δείγματα φαίνεται να παρουσιάζουν πλήρως αντιστρεπτή συμπεριφορά, χωρίς εμφάνιση υστέρησης (φυσική προσρόφηση) και να ακολουθούν την ίδια τάση με τις ισόθερμες N_2 σε χαμηλές πιέσεις ($P/P_0 < 0.1$), γεγονός που δίνει έμφαση στη σημασία των ιδιοτήτων του πορώδους κατά τη ρόφηση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Στο Σχήμα 82 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των δειγμάτων και σε σύγκριση με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.





Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ ή Pd₄Hg, υποδεικνύουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις των δειγμάτων, η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου δεν οδήγησε σε φραγή των πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης του υδρογόνου σε αυτούς.

Πιο συγκεκριμένα, μόνο στην περίπτωση του δείγματος C3-clean, η διαδικασία εμπλουτισμού του με Pd₍₀₎ φαίνεται να οδήγησε σε μερική φραγή κάποιων πόρων του, με παρεμπόδιση της ρόφησης ακόμη και του μικρότερου σε μέγεθος υδρογόνου, σε αντιστοιχία με τις ενδείξεις από τον χαρακτηρισμό του υλικού μέσω της ρόφησης αζώτου.

Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις δειγμάτων, η παρουσία μετάλλου δεν φαίνεται να οδήγησε σε παρεμπόδιση της ρόφησης του υδρογόνου μέσα στους πόρους των υλικών, κάποιες φορές σε αντίθεση με τις ενδείξεις φραγής που υποδείχθηκαν από τη ρόφηση του αζώτου.

Το γεγονός ότι σε κάποιες περιπτώσεις, η θεωρητική ισόθερμη φαίνεται να ξεπερνάει εκείνη του σκέτου άνθρακα πιθανόν να οφείλεται περισσότερο στο ότι κατά τον υπολογισμό της δεν λαμβάνεται υπόψη η επιφάνεια του μετάλλου, παρά στην πιθανότητα να άνοιξαν κάποιοι πόροι λόγω παρεμβολής (intercalation). Επίσης υπάρχει και η περίπτωση σχηματισμού υδριδίου, ακόμη και στους 77 K, ιδίως για το κράμα Pd₄Hg.

Στον Πίνακα 24 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα των εμπλουτισμένων και μη ανθράκων C3 και CF, σε 77K και μέχρι 1 bar, σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους τους.

Πίνακας 24: Ροφητική ικανότητα σε υδρογόνο ανθράκων C3 και CF, πριν και μετά τη διασπορά $Pd_{(0)}$ ή/και Pd_4Hg , όπως προέκυψε μέσω ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H_2 μέχρι 1 bar στους 77 K και σύγκριση αυτής με χαρακτηριστικά του πορώδους των δειγμάτων.

	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	TPV (cm³/g)	H₂ uptake, 77K, 1bar (wt%)
C3-clean	1415	0.51	1.46	1.71
C3-cleanPd	1151	0.41	1.19	1.37
C3	1186	0.42	1.24	1.47
C3Pd	1091	0.38	1.12	1.32
C3Pd/Hg	1093	0.39	1.16	1.28
C3ox6hH25	1195	0.42	1.26	1.35
C3ox6hH25Pd	1093	0.39	1.09	1.32
C3ox12hH25	1197	0.42	1.26	1.41
C3ox12hH25Pd	1105	0.39	1.13	1.28
C3ox6hH25b2	1141	0.43	1.23	1.33
C3ox6hH25Pd/Hg	1047	0.38	1.07	1.26
CF	741	0.27	1.85	1.17
CFPd/Hg	632	0.23	1.57	1.18

Η γραμμική σχέση που φαίνεται να συνδέει τη ροφητική ικανότητα των δειγμάτων του **Πίνακα 24** με την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων τους (κυρίως των μικροπόρων τους), σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για πληθώρα υλικών ανθρακικής βάσης [Panella 2005, Gadiou 2005, Huang 2010a], αν και η ακριβής συσχέτιση παραμένει ασαφής, καθώς υπάρχουν και αναφορές που υποστηρίζουν ότι ο νόμος Chahine δεν είναι καθολικός [Armandi 2008, Xia 2008, Gogotsi 2009, Guo 2010, Salvador 2011].

Στο Σχήμα 83 φαίνεται ο βαθμός γραμμικότητας, μέσα στα όρια του σφάλματος, της σχέσης που συνδέει τη ροφητική ικανότητα των δειγμάτων C3 του Πίνακα 24, με την ειδική επιφάνεια, το συνολικό όγκο των πόρων και τον όγκο των μικροπόρων τους.

Η παρατηρούμενη απόκλιση από τη γραμμικότητα, πιθανώς είναι αποτέλεσμα της ετερογένειας που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα δείγματα λόγω των οξυγονούχων ομάδων και των μεταλλικών κέντρων που φέρει η επιφάνειά τους. Συγκεκριμένα η επιφανειακή ενεργειακή και γεωμετρική ανομοιογένεια έχει διαφορετική επίδραση στην ισόθερμο προσρόφησης διαφορετικών μορίων (N₂, H₂). Για παράδειγμα η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων με ισχυρά σημειακά φορτία αναμένεται να αυξάνει περισσότερο την αλληλεπίδραση N₂-επιφάνειας σε σχέση με την αλληλεπίδραση H₂-επιφάνειας λόγω του ότι το μόριο του N₂ έχει σαφώς μεγαλύτερη τετραπολική ροπή. Παράλληλα η εισαγωγή ομάδων δύναται να δυσχεραίνει την πρόσβαση N₂ σε σημεία της επιφάνειας (ή και σε πόρους), ενώ λόγω μεγέθους το υδρογόνο υφίσταται μικρότερη παρεμπόδιση.



19.7. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ στους 77 K και πίεση μέχρι 20 bar ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd

Στο **Σχήμα 84** παρουσιάζονται ισόθερμες υδρογόνου κάποιων εκ των σύνθετων δειγμάτων C3, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμή τους.

Αντίστοιχα με τις μετρήσεις σε χαμηλές πιέσεις, τα δείγματα παρουσιάζουν πλήρως αντιστρεπτή συμπεριφορά, χωρίς εμφάνιση υστέρησης, επιδεικνύοντας ότι η φυσική προσρόφηση κυριαρχεί σε κρυογονικές θερμοκρασίες και υπό σχετικά υψηλές πιέσεις. Η θεωρητική ισόθερμη των υλικών υποδεικνύει ότι η διαδικασία εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων, δεν οδήγησε σε φραγή των πόρων των συγκεκριμένων υλικών.



Σχήμα 84: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης H_2 σε 77 K και 20 bar ανθράκων C3, πριν και μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων $Pd_{(0)}$, σε σύγκριση με την ισόθερμη των σύνθετων υλικών ανά g C.

Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές της περίσσειας ρόφησης υδρογόνου των δειγμάτων αυτών στους 77 K και υψηλές πιέσεις, σε σύγκριση τόσο με τα χαρακτηριστικά του πορώδους τους, όσο και με τη ροφητική τους ικανότητα στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και σε πιέσεις μέχρι 1 bar.

Πίνακας 25: Μέγιστες τιμές ρόφησης (excess) H_2 σε πίεση ~ 11 bar, ανθράκων C3, πριν και μετά τη διασπορά $Pd_{(0)}$, βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H_2 έως 20 bar σε 77 K, σε σύγκριση με χαρακτηριστικά του πορώδους και της ροφητικής τους ικανότητας σε 77 K και 1 bar.									
		S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm³/g)	TPV (cm³/g)	H₂ uptake, 77K, 1bar (wt%)	Maximum excess H ₂ capacity, 77K, 11bar (wt%)			
	C3	1145	0.41	1.32	1.35	1.93			
	C3Pd	942	0.34	1.10	1.28	1.86			
	C3ox12hH25	1197	0.42	1.26	1.41	1.95			
	C3ox12hH25Pd	1105	0.39	1.13	1.28	1.88			

Η σχετική απόκλιση, λόγω της ετερογένειας της επιφάνειας των δειγμάτων, από τη γραμμικότητα της σχέσης που συνδέει την ειδική επιφάνεια, το συνολικό όγκο των πόρων και τον όγκο των μικροπόρων των υλικών, με την απόδοσή τους σε ρόφηση υδρογόνου, αποκαλύπτεται και στην περίπτωση εφαρμογής σχετικά υψηλών πιέσεων στους 77 Κ. Η ροφητική ικανότητα των δειγμάτων φαίνεται να αυξάνει κατά ένα ποσοστό γύρω στο 40 % με αύξηση της πίεσης, ενώ παρουσιάζει μέγιστο σε πίεση κοντά στα 11 bar.

19.8. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 στους 298 K και πίεση έως 1 bar ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με Pd ή/και Pd/Hg

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας των εμπλουτισμένων δειγμάτων C3 και CF, σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 298 K και σε πίεση μέχρι 1 bar.

Στο Σχήμα 85 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των υλικών πριν (διακεκομμένες γραμμές) και μετά (συνεχόμενες) την εναπόθεση καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους. Σε αντίθεση με τους 77 K, η τάση των ισοθέρμων αλλάζει στους 298 K, όπου παρατηρείται σημαντικότατη αύξηση της ροφητικής ικανότητας των σύνθετων υλικών σε υδρογόνο, σε σχέση με εκείνη των αρχικών ανθράκων, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους μετά τον εμπλουτισμό με νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της θετικής επίδρασης των καταλυτικών κέντρων σε θερμοκρασία δωματίου.



Όπως παρατηρείται από τις ισοθέρμους, η ροφημένη ποσότητα υδρογόνου για την περίπτωση των αρχικών -μη εμπλουτισμένων- ανθράκων, αυξάνει γραμμικά με αύξηση της πίεσης, παραμένοντας όμως σε αμελητέα ποσοστά, ενώ παράλληλα δεν παρατηρείται υστέρηση (ισόθερμες τύπου Henry).

Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση των σύνθετων υλικών παρατηρείται μια απότομη αύξηση σε πολύ χαμηλές πιέσεις που θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό υδριδίου PdH_x, το οποίο κορέννυται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλές πιέσεις H₂,

ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται και αύξηση της κλίσης της ισοθέρμου σε σχέση με εκείνη των αρχικών ανθράκων σε μεγαλύτερες πιέσεις, η οποία φαίνεται να ποικίλει ανάλογα με τη φύση και τη χημεία της επιφάνειας των υλικών υποστήριξης. Επιπρόσθετα, σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται και κάποια υστέρηση που πιθανόν να υποδεικνύει κάποια απόκλιση από το φαινόμενο της φυσιορρόφησης (π.χ. ασθενής χημειορρόφηση). Ωστόσο δεν τίθεται θέμα αντιστρεψιμότητας δεδομένου ότι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης, η ίδια συμπεριφορά καταγράφηκε και η ίδια ποσότητα ροφημένου υδρογόνου μετρήθηκε, ακόμη και για τρεις συνεχόμενους κύκλους ρόφησης – εκρόφησης.

Στο Σχήμα 86 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 298 Κ των εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων C3 και CF, σε σύγκριση με την θεωρητικώς υπολογισμένη ισόθερμη (για κάθε σημείο ισορροπίας), η οποία προέκυψε με απλή πρόσθεση των μεμονωμένων συνεισφορών των νανοσωματιδίων παλλαδίου / αμαλγάματος και του ανθρακούχου υλικού υποστήριξης στο συνολικό φαινόμενο της ρόφησης. Σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που εξετάστηκαν, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη σημαντικά εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Το γεγονός ότι η κλίση των πειραματικών ισοθέρμων των σύνθετων υλικών φαίνεται να αυξάνει με αύξηση του ποσοστού των οξυγονούχων ομάδων, ωστόσο, όχι κατά κανόνα γραμμικά, είναι ενδεικτικό της πολυπλοκότητας του μηχανισμού του φαινόμενου spillover, το οποίο μοιάζει να εξαρτάται τόσο από τη φύση των καταλυτικών κέντρων (μέγεθος μεταλλικών σωματιδίων, ποσοστό «φόρτωσης», διασπορά) και τα φυσικά χαρακτηριστικά του ανθρακούχου υποδοχέα (γεωμετρία των πόρων, συνδεσιμότητα, προσβασιμότητα), όσο και από τη χημεία της επιφάνειας (ποσοστό και φύση δραστικών ομάδων).

Πράγματι, η αύξηση του ροφημένου ποσού σε υδρογόνο μέσω του φαινόμενου «spillover», μοιάζει να ευνοείται σε χαμηλές πιέσεις από την αύξηση του βαθμού οξείδωσης, μέχρι ενός ορίου, υποδηλώνοντας βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες μπορεί να επιδρούν και στη φύση, εκτός από το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων. Όπως φαίνεται, η οξείδωση είναι σε κάποιες περιπτώσεις ικανή να οδηγήσει στην εισαγωγή νέων πυκνών οξυγονούχων ομάδων σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους κι από τα καταλυτικά κέντρα, οι οποίες μπορεί να ευνοούν την επιφανειακή διάχυση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας.





Παρόλα αυτά η έντονη οξείδωση μπορεί να επιφέρει αλλαγές στα πορώδη και δομικά χαρακτηριστικά των υλικών υποστήριξης (όπως φραγή της εισόδου κάποιων πόρων ή μερική καταστροφή της οργανωμένης πορώδους δομής για την περίπτωση ανθράκων τύπου C3), τα οποία, ωστόσο, δεν φαίνεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο μέσω spillover, όπως υποδεικνύει τόσο η αντι-Chahine συμπεριφορά των υλικών, όσο και η καλή απόδοση του μη οργανωμένου αφρώδους άνθρακα. Ενώ σημαντική είναι και η πιθανότητα η παρατεταμένη οξείδωση να οδηγεί σε περαιτέρω οξείδωση των νεοεισαχθέντων ομάδων προς παραγωγή διαφορετικών ομάδων, όπως για παράδειγμα των υδροξυλικών ομάδων της επιφάνειας (-OH) προς σχηματισμό καρβονυλικών ομάδων (C=O) και των καρβονυλικών προς σχηματισμό καρβοξυλικών (-COOH) [Toebes 2004, Peng 2006], οι οποίες μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ικανές στο να ευνοήσουν την επιφανειακή διάχυση των ενεργών «spillover ειδών» και την «εγκατάστασή» τους σε θέσεις μη προσβάσιμες στο μοριακό υδρογόνο [Lueking 2013, Gotzias 2012].

Το γεγονός ότι τα εμπλουτισμένα με νανοσωματίδια Pd/Hg δείγματα του άνθρακα C3 παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό ποσοστό ρόφησης σε υδρογόνο, είναι πιθανώς αποτέλεσμα της παρουσίας μη κραματοποιημένων σωματιδίων (όπως προέκυψε μέσω της ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD) και του σημαντικού βάρους του μη ροφητικού Hg που προστίθεται στο σύστημα.

Στον Πίνακα 26 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα των εμπλουτισμένων και μη ανθράκων C3 και CF, με νανοσωματίδια Pd₍₀₎ και Pd₄Hg, στους 298 K και πίεση μέχρι 1 bar, σε σύγκριση με την αντίστοιχη ροφητική ικανότητα των δειγμάτων σε κρυογονικές θερμοκρασίες (77 K, 1 bar). **Πίνακας 26:** Ροφητική ικανότητα σε H_2 ανθράκων C3 και CF, πριν και μετά τη διασπορά $Pd_{(0)}$ ή/και Pd_4Hg , βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H_2 σε 1 bar, σε 77 K και 298 K.

	H₂ uptake,	H₂ uptake,
	77K, 1bar	298K, 1bar
	(wt%)	(wt%)
C3-clean	1.71	0.003
C3-cleanPd	1.37	0.079
C3	1.47	0.009
C3Pd	1.32	0.090
C3Pd/Hg	1.28	0.056
C3ox6hH25	1.35	0.003
C3ox6hH25Pd	1.32	0.102
C3ox12hH25	1.41	0.007
C3ox12hH25Pd	1.28	0.091
C3ox6hH25b2	1.33	0.010
C3ox6hH25Pd/Hg	1.26	0.052
CF	1.17	0.006
CFPd/Hg	1.18	0.140

Από τη σύγκριση των τιμών του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σημαντικότατη επίδραση της καταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων παλλαδίου ή/και κράματος αυτού στην αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία, παρόλο που παραμένει σε πολύ χαμηλά ποσοστά για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου και σε πολύ μικρότερα από εκείνα που προκύπτουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, φαίνεται να επωφελείται από τη συνεργιστική δράση μεταξύ καταλυτών και υποστρώματος, μέσω φαινόμενου spillover, καθώς και ως έναν βαθμό από την παρουσία λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια.

19.9. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd

Στο Σχήμα 87 παρουσιάζονται οι ισόθερμες υδρογόνου κάποιων εκ των σύνθετων δειγμάτων C3 (αριστερά), σε σύγκριση με τις ισοθέρμους των αντίστοιχων αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν (δεξιά).

Αντίστοιχα με τις μετρήσεις σε χαμηλές πιέσεις, τα δείγματα των αρχικών ανθράκων C3 παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά ρόφησης σε υδρογόνο, τα οποία όπως φαίνεται αυξάνουν σχεδόν γραμμικά με αύξηση της πίεσης, ενώ δεν εμφανίζουν κάποια σημαντική υστέρηση (ισόθερμες τύπου Henry).



Από την άλλη πλευρά, η εναπόθεση νανοσωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια των ανθράκων αυτών, επιδρά σημαντικά στην αύξηση της ροφητικής τους ικανότητας σε θερμοκρασία δωματίου, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους. Η υστέρηση που παρατηρείται πιθανόν να υποδεικνύει κάποια απόκλιση από απλά φαινόμενα φυσιορρόφησης. Το ροφημένο ποσό που φαίνεται να παραμένει χωρίς να εκροφάται ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης. Την εν λόγω πρόταση, υποστηρίζει και το γεγονός ότι το ποσό αυτό φαίνεται να μην εκροφάται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά κατόπιν ήπιας θέρμανσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 120 °C.

Ωστόσο δεν τίθεται θέμα αντιστρεψιμότητας δεδομένου ότι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης, η ίδια συμπεριφορά καταγράφηκε και η ίδια ποσότητα ροφημένου υδρογόνου μετρήθηκε, ακόμη και για τρεις συνεχόμενους κύκλους ρόφησης – εκρόφησης.

Με σκοπό την διερεύνηση ύπαρξης συνεργιστικών φαινομένων μέσω του μηχανισμού spillover, οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου κάθε δείγματος C3, πριν και μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συγκρίθηκαν με τη θεωρητικώς υπολογισμένη (για κάθε σημείο ισορροπίας) ισόθερμη, η οποία προέκυψε με απλή πρόσθεση των συνεισφορών των μεμονωμένων στοιχείων των σύνθετων υλικών, στους 298 K και πίεση έως 20 bar (Σχήμα 88).

Όπως παρατηρείται, σε όλες τις περιπτώσεις των υπό εξέταση δειγμάτων, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη

σημαντικά εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Από την κλίση των πραγματικών ισοθέρμων των σύνθετων υλικών, παρατηρείται ότι η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων μπορεί να μην ωφελεί σημαντικά την αύξηση της ροφημένης spillover ποσότητας σε υδρογόνο. Παρόλα αυτά, η αύξηση είναι σημαντική σε σχέση με την απόδοση των αρχικών μη εμπλουτισμένων ανθράκων, αλλά και σε σχέση με τη θεωρητική απόδοση που θα είχε το σύνθετο υλικό, αν τα φαινόμενα που λάμβαναν μέρος ήταν μόνο ο σχηματισμός υδριδίου στα σωματίδια παλλαδίου και η φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου στο ανθρακούχο υλικό υποστήριξης.



Στον **Πίνακα 27** παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα των εμπλουτισμένων και μη ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎ στους 298 K και πίεση έως 20 bar.

Πίνακας 27: Ροφητική ικανότητ	α σε H_2 ανθράκων	C3, πριν και με	τά τη διασπορά σωματιδίων Pd ₍₀₎ ,
βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων	ρόφησης-εκρόφησι	ης H ₂ έως 20 ba	r στους 298 K.
		H₂ uptake,	
		298K, 20bar	
		(wt%)	
	C3	0.13	
	C3Pd	0.22	
	C3ox6hH25	0.13	
	C3ox6hH25Pd	0.20	
	C3ox12hH25	0.13	
	C3ox12hH25Pd	0.18	
	C3ox24hH25	0.12	
	C3ox24hH25Pd	0.18	

Από τη σύγκριση των ποσοστών σε ροφημένο υδρογόνο του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σημαντική αύξηση που παρουσιάζουν τα υλικά του υπό εξέταση συστήματος μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, ενώ παράλληλα υπονοείται και μια βαθμιαία παρεμπόδιση της ροφητικής ικανότητας αυτού σε σχετικά υψηλές πιέσεις, με αύξηση του βαθμού οξείδωσης του ανθρακούχου υλικού υποστήριξης, η οποία έλαβε χώρα με χρήση H_2O_2 30 % και διάρκεια 6h, 12h και 24h.

19.10. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων TPD/MS ανθράκων C3 και CF εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd ή/και Pd/Hg

Δεδομένου ότι οι λεπτομέρειες του μηχανισμού του φαινόμενου spillover, δεν έχουν ακόμη αποσαφηνιστεί, μια σειρά in situ πειραμάτων ρόφησης – εκρόφησης καθαρού δευτερίου με παράλληλη χρήση φασματόμετρου μάζας (MS) πραγματοποιήθηκε, με απώτερο σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση του φαινόμενου αυτού, μέσω της μελέτης των αλληλεπιδράσεων του ροφημένου αερίου με την επιφάνεια.

Σε πρώτο στάδιο επιλέχτηκαν να μελετηθούν τα δείγματα C3 και CF που περιείχαν κάποιο ποσοστό οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά τους και καταλυτικά κέντρα αμαλγάματος παλλαδίου (δείγματα C3ox6hH25Pd/Hg και CFPd/Hg).

Μετά από κατάλληλη απαερίωση των δειγμάτων και έχοντας πραγματοποιήσει αρχικά ένα τυφλό πείραμα -απουσία δείγματος- ως αναφορά, τα εν λόγω υλικά εκτέθηκαν σε 50 mbar καθαρού D₂ σε θερμοκρασία δωματίου και για 24 h ώστε να επιτευχθεί ισορροπία. Κατόπιν ακολούθησε εκκένωση των κελιών μέσω του αναλυτή μάζας με παράλληλη καταγραφή των

εντάσεων της ροής των ιόντων των εκροφημένων ειδών H₂, HD, D₂, H₂O, HDO και D₂O που σχετίζονται με το λόγο m/z = 2, 3, 4, 18, 19, 20 αντίστοιχα. Από την καταγραφή των σημάτων προέκυψε το συγκριτικό ραβδόγραμμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 89.

Ως αναμενόταν, κύριο σήμα της τυφλής μέτρησης (blank) είναι εκείνο του D₂, ενώ ανιχνεύθηκαν και ίχνη υδρογόνου (καθαρότητα D₂ 99%). Αντιθέτως, κατά την ανίχνευση των εκροφούμενων ειδών του δείγματος CFPd/Hg, παρατηρείται σχεδόν εκμηδένιση του σήματος του D₂, με σημαντικότατη αύξηση του σήματος H₂, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται και η παραγωγή νέων σημάτων που μπορούν να αποδοθούν στην εκρόφηση HD, H₂O και D₂O. Στην περίπτωση της ανάλυσης των εκροφούμενων ειδών του δείγματος Δ2, με σημαντική μείωση του σήματος D₂, ενώ φαίνεται να κυριαρχούν εκείνα του ελαφρύτερου H₂ και του HD. Το γεγονός ότι στην περίπτωση του εν λόγω δείγματος δεν παρατηρούνται σήματος δεν παρατηρούνται σήματος του ειδών D₂O, HDO και H₂O, όπως στην περίπτωση του αφρώδους άνθρακα, πιθανώς οφείλεται στο ότι η επιφάνεια του συγκεκριμένου δείγματος δεν ειλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση της.



Τα αποτελέσματα από την παραπάνω ανάλυση είναι μια απόδειξη της διαδικασίας spillover, παρόλα αυτά όχι της ρόφησης μέσω spillover, λόγω της καταλυτικής διάσπασης του μοριακού δευτερίου πάνω στα μεταλλικά σωματίδια και του συνδυασμού του με άτομα Η, δεδομένου ότι μόνο έτσι θα μπορούσε να παραχθεί σήμα ειδών HD, καθώς και της διάχυσης των ατόμων D πάνω στην επιφάνεια των ανθράκων, δεδομένου ότι εκεί μόνο υπάρχει διαθέσιμο Η στα εν λόγω συστήματα. Η εμφάνιση σήματος H₂O, εγείρει σημαντικές ανησυχίες για το αν τελικά το H₂ πραγματικά αποθηκεύεται ή αργά μετατρέπεται σε νερό σε τέτοιου είδους συστήματα, θέτοντας κατ' επέκταση υπό αμφισβήτηση τη χρησιμότητα της αποθήκευσης υδρογόνου μέσω spillover σε οξειδωμένους άνθρακες.

Σε δεύτερο στάδιο επιλέχθηκε να γίνει μελέτη, μέσω in situ πειραμάτων ρόφησης – εκρόφησης D_2 / MS, της αλληλεπίδρασης του αερίου με την επιφάνεια των δειγμάτων του οργανωμένου άνθρακα C3 και του εμπλουτισμένου με παλλάδιο αναλόγου του, C3Pd. Τα υλικά αυτά φέρουν στην επιφάνειά τους δραστικές ομάδες όμοιου ποσοστού (σχετικά μικρού) και φύσης, ενώ παρουσιάζουν, επίσης, παρόμοια πορώδη και δομικά χαρακτηριστικά, σε αντίθεση με τα δείγματα C3ox6hH25Pd/Hg και CFPd/Hg που έφεραν καταλυτικά κέντρα όμοιου ποσοστού και φύσης, ενώ διέφεραν στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Και πάλι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης των δειγμάτων, αυτά εκτέθηκαν σε 50 mbar καθαρού D_2 για 24 h και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αφού επετεύχθη ισορροπία, το σύστημα εκκενώθηκε μέσω αναλυτή μάζας και τα σήματα των εντάσεων της ροής των ιόντων με λόγο m/z = 4, 2 και 3, που σχετίζονται με τα εκροφούμενα είδη D_2 , H_2 , HD αντίστοιχα, καταγράφηκαν συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 90). Η μέτρηση του αρχικού άνθρακα C3 χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά, δεδομένου ότι, απουσία καταλυτικών κέντρων, λαμβάνει χώρα κυρίως φυσική προσρόφηση του αερίου στην ανθρακούχα επιφάνεια.

Ως αναμενόταν, το κύριο σήμα στην περίπτωση του σκέτου άνθρακα C3 είναι εκείνο του D₂, ενώ παρατηρούνται και ίχνη υδρογόνου. Εξάλλου, κατά την εκρόφηση από το εμπλουτισμένο δείγμα C3Pd, το σήμα του D₂ μειώνεται αισθητά και ένα νέο σήμα, που αποδίδεται σε HD, κάνει την εμφάνισή του σε σημαντικό, μάλιστα, ποσοστό. Η συγκέντρωση HD μειώνεται μετά τον δεύτερο κύκλο ρόφησης – εκρόφησης, ενώ το ανιχνευόμενο σήμα του D₂ αυξάνεται, χωρίς ωστόσο να φτάνει το ποσό που εισήχθη αρχικώς. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι το δευτέριο φτάνει την ανθρακούχα επιφάνεια σε ατομική μορφή, γεγονός που υποστηρίζει τη θεωρία του spillover.

Συγκεκριμένα, αυτό που φαίνεται να συμβαίνει, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις της ανάλυσης MS, είναι: δημιουργία ατομικού δευτερίου, μέσω διασπαστικής χημειορρόφησης του μοριακού D₂ στην επιφάνεια των καταλυτικών κέντρων, «μετανάστευση» του ατομικού D

από τα νανοσωματίδια Pd στην επιφάνεια του υλικού υποστήριξης, διάχυση και, όπως φαίνεται, δέσμευση του ατομικού D σε ενεργές θέσεις της επιφάνειας, καθώς και ανασυνδυασμός κάποιων ατόμων στην επιφάνεια του άνθρακα ή των μεταλλικών κέντρων και εκρόφησή τους ως μόρια αερίου.



Έτσι, καθώς το ατομικό D «μεταναστεύει» στην επιφάνεια του άνθρακα, φτάνει περιοχές που περιέχουν ατομικό H τα οποία μπορούν κατά αυτόν τον τρόπο να αντικατασταθούν. Τα άτομα Η που απελευθερώνονται, όντας ευκίνητα και δραστικά, μπορούν να δεσμευτούν είτε με άλλα άτομα H προς σχηματισμό αέριου H₂, είτε με άτομα D προς σχηματισμό HD, ή ακόμη και με οξυγονούχες ομάδες της επιφάνειας προς δημιουργία H₂O, HDO ή/και D₂O (ωστόσο, τα σχετικά σήματα είναι αμελητέα στην συγκεκριμένη περίπτωση). Η παραπάνω διαδικασία οδηγεί σε μια προοδευτική εξάντληση του υδρογόνου από την επιφάνεια του άνθρακα, όπως φαίνεται από την παρατηρούμενη μείωση του σήματος του HD, καθώς και την υψηλότερη ένταση του σήματος D₂ (που όμως εξακολουθεί να είναι μικρότερη από την αρχική), κατά τον δεύτερο κύκλο ρόφησης – εκρόφησης.

Η υπόθεση που προκύπτει με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις αερίου – στερεού, έρχεται σε συμφωνία με τα μεμονωμένα στάδια του φαινόμενου spillover, τα οποία μπορούν να συνοψισθούν σε διάσπαση, μετανάστευση, επιφανειακή διάχυση / ρόφηση / ανταλλαγή και ανασυνδυασμό των ατόμων, σε συστήματα μετάλλου – άνθρακα, κατά τη ρόφηση αέριου δευτερίου / υδρογόνου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ρόφησης – εκρόφησης / MS παρέχουν ποιοτικά, αλλά επαρκή στοιχεία για τον μηχανισμό που φαίνεται να επικρατεί και ο οποίος περιλαμβάνει την καταλυτική διάσπαση του υδρογόνου μέσω του φαινόμενου spillover, την ακόλουθη διάχυση του ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια του πορώδους άνθρακα και τον ανασυνδυασμό των ατόμων προς μόρια αερίου.

19.11. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD των ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με Pd

Πραγματοποιήθηκε σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων εμπλουτισμού με μεταλλικά νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ και στον μικροπορώδη άνθρακα Takeda 5A (C5). Η επιφάνεια των δειγμάτων, στα οποία έλαβε χώρα η τυπική διαδικασία του υγρού εμποτισμού, είχε τροποποιηθεί και μέσω θερμικού καθαρισμού ή οξείδωσης με χρήση H_2O_2 ή HNO₃ σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους επεξεργασίας. Το ποσοστό φόρτωσης υπολογίστηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA γύρω στο 10 % κ.β.

Τα παραχθέντα υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης σε ευρείες γωνίες, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της επεξεργασίας αυτής στο βαθμό γραφιτοποίησης των ανθράκων, τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των σωματιδίων παλλαδίου, καθώς και την επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξης σύνθετων υλικών μικροπορώδους άνθρακα με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Στο Σχήμα 91 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο ανθράκων C5. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (111), (200) και (220) χαρακτηριστικές ανακλάσεις της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, εκτιμήθηκε γύρω στα 15 nm.

Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων, σε 2θ γωνίες κοντά στις 25°, σχετίζεται με την ανάκλαση (002) του γραφίτη. Το μεγάλο εύρος της κορυφής υποδεικνύει την κατά κύριο λόγο άμορφη δομή των ανθράκων C5, που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά νανοσωματίδια.



Η κατά βάση άμορφη φύση των ανθράκων (στροβιλοστρωματική δομή), φαίνεται κι από την ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των υλικών, η οποία υπολογίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm), όπως παρουσιάζεται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 28.

Πίνακας 28: Αποτελέσματα ανάλυσης διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για την εξαγωγή χαρακτηριστικών που σχετίζονται με το βαθμό γραφιτοποίησης, ανθράκων C5 με Pd ₍₀₎ .								
		2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)					
	C5-cleanPd	25.2	0.354					
	C5ox6hH25Pd	25.0	0.356					
	C5ox24hH25Pd	25.0	0.356					
	C5ox24hN25Pd	25.4	0.350					
	C5ox4hN120Pd	26.0	0.343					
	C5ox24hN120Pd	26.1	0.342					

Στον Πίνακα 29 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής που παρουσίασαν στα διαγράμματα XRPD. Η παρατηρούμενη σχάση της κύριας κορυφής (ή η εμφάνιση ώμου) υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών και μεγαλύτερων σωματιδίων παλλαδίου πάνω στην ανθρακούχα επιφάνεια του υποστρώματος. Οι τιμές a₀ για
τα μεγάλα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ενώ οι αντίστοιχες τιμές a₀ των μικρών νανοσωματιδίων παλλαδίου είναι αρκετά μεγαλύτερες (0.391-0.396 nm). Αυτή η διεύρυνση της πλεγματικής σταθεράς των πολύ μικρών σωματιδίων Pd έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013] και θα μπορούσε να οφείλεται στην επιφανειακή τάση των νανοσωματιδίων, λόγω του αυξημένου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο που παρουσιάζουν με μείωση του μεγέθους τους, η οποία διαταράσσει την κρυσταλλική δομή σε σχέση με το μεταλλικό παλλάδιο [Lin 2007].

Πί πρ	Πίνακας 29: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για τον προσδιορισμό των πλεγματικών παραμέτρων των σωματιδίων Pd ₍₀₎ των ανθράκων C5.										
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$										a ₀	1
C	5-cleanPd	40.3	0.224	0.388				20()	(nm)	(nm)	
C	Sox6hH25Pd	40.2	0.224	0.389			C5ox6hH25Pd	39.6	0.227	0.394	
C	5ox24hH25Pd	40.2	0.224	0.388			C5ox24hN25Pd	39.5	0.227	0.394	
C	5ox24hN25Pd	40.3	0.224	0.388			C5ox4hN120Pd	39.8	0.226	0.391	
C	50x4hN120Pd	40.3	0.224	0.388			C5ox24hN120Pd	39.5	0.228	0.396	
C	5ox24hN120Pd	40.2	0.224	0.388							-
				•							

Οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα στα δεξιά αντιστοιχούν στο μέγιστο του ώμου ή της δεύτερης κορυφής που εμφανίζουν οι κορυφές των επιπέδων (111) σε ορισμένα δείγματα.

19.12. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K των ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd

Με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια μικροπορωδών ανθράκων C5, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ. Στο **Σχήμα 92** παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών παλλαδίου – άνθρακα C5, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση και μέσω οξείδωσης τόσο με χρήση H_2O_2 30% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 6h και 24h (C5ox6hH25 και C5ox24hH25, αντίστοιχα), όσο και με χρήση HNO₃ 2M στους 25 °C για 24 h (C5ox24h2N25), στους 60 °C για 2 h (C5ox2h2N60) και στους 120 °C για 4 h και 24 h (C5ox4h2N120 και C5ox24h2N120, αντίστοιχα), καθώς και μέσω θερμικής κατεργασίας στους 700 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (C5-clean).

Τα εμπλουτισμένα με παλλάδιο δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες που αποτελούνται από έναν συνδυασμό των τύπων Ι και ΙV, με βρόχο υστέρησης τύπου H4 χαρακτηριστικού των σχισμοειδών πόρων τους, η μορφή των οποίων διατηρήθηκε και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 92, σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες από 0.01, όλα τα δείγματα εμφάνισαν μία απότομη αύξηση της ρόφησης, ενδεικτικής του σημαντικότατου ποσοστού μικροπόρων, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Η θετική κλίση της καμπύλης σε σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.45 μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή ύπαρξη κάποιων υπερ-μικροπόρων και μικρών μεσοπόρων στον σκελετό των ανθράκων, ενώ η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ρόφησης, με αύξηση της σχετικής πίεσης, καθώς και ο βρόχος υστέρησης, οφείλεται στη ρόφηση στους μεσοπόρους των ανθράκων αυτών. Η τελική αύξηση στην κλίση της καμπύλης όλων των ισοθέρμων σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύει την ύπαρξη μεγαλύτερων πόρων και εξωτερικής επιφάνειας, στα εν λόγω δείγματα.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου QSDFT (quenched solid density functional theory) στον κλάδο της προσρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν μέγιστο στην περιοχή των μικροπόρων και συγκεκριμένα στα ~ 0.6 nm, γεγονός που υποδηλώνει την κατά κύριο λόγο μικροπορώδη φύση των δειγμάτων.



(αριστερά) και οι αντίστοιχες κατανομές PSD (δεξιά). Οι ισόθερμες μετατέθηκαν κάθετα κατά 50 cm³ STP · g⁻¹ (εκτός των δειγμάτων C50x24h2N120Pd, C50x24hH25Pd και C5-cleanPd) και κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Στο Σχήμα 93 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου των δειγμάτων, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν, στο σύνολό τους, παρόμοιες ισόθερμες με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τα οποία προήλθαν, με μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους. Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων του παλλαδίου, υποδεικνύουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις δειγμάτων, η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου οδήγησε σε μερική φραγή των πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης N₂ σε αυτούς.

Η σημαντική υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους του υλικού C5ox24h2N120Pd, σε συνδυασμό με την ένδειξη φραγής σημαντικού ποσοστού των πόρων του, πιθανώς σχετίζεται με την επίδραση των οξυγονούχων ομάδων στο μέγεθος και τη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων.





Το γεγονός ότι στην περίπτωση του δείγματος C5ox6hH25Pd, η θεωρητική ισόθερμη φαίνεται να ξεπερνάει εκείνη του σκέτου άνθρακα πιθανόν να οφείλεται περισσότερο σε εσφαλμένη εκτίμηση του ποσοστού φόρτωσης σωματιδίων Pd, ελλιπή απαερίωση του δείγματος C5ox6hH25 ή στο ότι κατά τον υπολογισμό της «θεωρητικής» ισοθέρμου δεν λαμβάνεται υπόψη η ειδική επιφάνεια του μετάλλου, παρά στην πιθανότητα να άνοιξαν κάποιοι πόροι λόγω παρεμβολής (intercalation).

Στον Πίνακα 30 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των εμπλουτισμένων ανθράκων C5 με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Пív С5,	Ιίνακας 30: Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, ανθράκων C5, εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$.										
		S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm³/g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)			
	C5-cleanPd	471	502	0.18	0.03	0.20	88	0.6			
	C5ox6hH25Pd	452	483	0.17	0.03	0.20	86	0.6			
	C5ox24hH25Pd	267	287	0.10	0.02	0.12	85	0.6			
	C5ox24hN25Pd	398	429	0.15	0.03	0.18	84	0.6			
	C5ox2h2N60Pd	445	471	0.17	0.03	0.20	84	0.6			
	C5ox4h2N120Pd	456	489	0.17	0.02	0.20	88	0.6			
	C5ox24h2N120Pd	48	50	0.02	0.02	0.04	50	0.7			

Σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους των αρχικών δειγμάτων άνθρακα C5, τα οποία περιγράφονται σε προηγούμενη ενότητα, παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων, κυρίως των μικροπόρων, των υλικών, (σαφής μείωση του λόγου V_{micro}/TPV), μετά την εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειά τους, ενώ το μέσο εύρος των πόρων δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά στις περισσότερες περιπτώσεις. Η μικρή αύξηση της διαμέτρου των πόρων του πολύ οξειδωμένου δείγματος C5ox24h2N120Pd θα μπορούσε να οφείλεται σε πραγματική διεύρυνση των πόρων λόγω ισχυρής οξείδωσης (αφαίρεση γραφιτικών τοιχωμάτων), πλην όμως θεωρείται στατιστικώς ασήμαντη.

19.13. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ στους 77 K και πίεση μέχρι 1 bar επιφανειακώς τροποποιημένων ανθράκων C5

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας σε υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες των τροποποιημένων ανθράκων C5, σε σχέση με το πορώδες και τη χημεία της επιφάνειάς τους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου σε πίεση μέχρι 1 bar και σε θερμοκρασία 77 K.

Στο Σχήμα 94 παραθέτονται οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου, των ανθράκων C5 των οποίων η επιφάνεια έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 700 °C υπό αδρανείς συνθήκες (Ar), ή οξείδωση με χρήση διαλύματος H_2O_2 30% στους 25 °C για 4h, 6h και 24h (αριστερά), ή οξείδωση με χρήση διαλύματος HNO₃ 2M στους 120 °C για 2h, 4h, 24h (δεξιά), σε σύγκριση με την αντίστοιχη ισόθερμη ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου του μη τροποποιημένου δείγματος C5, στις εν λόγω συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (77 K, 0-1 bar).



Τα δείγματα, στο σύνολό τους, φαίνεται να παρουσιάζουν πλήρως αντιστρεπτή συμπεριφορά, χωρίς εμφάνιση υστέρησης (φυσική προσρόφηση) και να ακολουθούν την ίδια τάση με τις ισόθερμες N₂ σε χαμηλές πιέσεις (P/P₀ < 0.1), γεγονός που δίνει έμφαση στη σημασία των ιδιοτήτων του πορώδους κατά τη ρόφηση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το χαμηλό ποσοστό ροφημένης ποσότητας υδρογόνου, καθώς η υστέρηση που παρατηρείται στην περίπτωση του δείγματος C5ox48h2N120, υποδεικνύει ότι οι ακραίες συνθήκες οξείδωσης μπορούν να οδηγήσουν σε φραγή πόρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η υστέρηση που καταγράφηκε είναι καθαρά κινητικής φύσης και θεωρείται τυπική για μικροπορώδη δίκτυα μειωμένης προσβασιμότητας, οφείλεται δε σε στερεοχημική παρεμπόδιση της εισόδου και εξόδου των μορίων του υδρογόνου, προς και από τους μικροπόρους του δείγματος.

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα του άνθρακα C5, καθώς και των αντίστοιχων τροποποιημένων δειγμάτων που προήλθαν από αυτόν, μέσω οξείδωσης ή θερμικού καθαρισμού, στους 77K και μέχρι 1 bar, σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους τους.

Η στενή σχέση που φαίνεται να συνδέει τη ροφητική ικανότητα των δειγμάτων του Πίνακα 31 με την ειδική επιφάνεια και τον όγκο των πόρων τους (κυρίως των μικροπόρων τους), σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για πληθώρα ανθρακικών υλικών [Panella 2005, Gadiou 2005, Huang 2010a], αν και η ακριβής συσχέτιση παραμένει αμφιλεγόμενη, καθώς υπάρχουν και αναφορές που υποστηρίζουν ότι ο νόμος Chahine δεν είναι καθολικός [Armandi 2008, Xia 2008, Gogotsi 2009, Guo 2010, Salvador 2011].

Πίνακας 31: Ροφητική ικανότητα σε H_2 τροποποιημένων ανθράκων C5 με H_2O_2 , HNO₃ ή θερμοκατεργασία, βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H_2 σε πίεση έως 1 bar στους 77 K και σύγκριση αυτής με χαρακτηριστικά του πορώδους των δειγμάτων.

	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	TPV (cm³/g)	H₂ uptake, 77K, 1bar (wt%)
C5-clean	595	0.22	0.25	1.17
C5	552	0.21	0.24	1.01
C5ox4hH25	508	0.19	0.22	1.01
C5ox6hH25	477	0.18	0.21	0.97
C5ox24hH25	432	0.16	0.19	0.95
C5ox2h2N120	560	0.21	0.24	1.03
C5ox4h2N120	571	0.22	0.25	1.08
C5ox24h2N120	348	0.13	0.17	0.77
C5ox48h2N120	19	0.01	0.01	0.27

Στο Σχήμα 95 φαίνεται η γραμμικότητα, της σχέσης που συνδέει τη ροφητική ικανότητα των δειγμάτων C5 του Πίνακα 31, με την ειδική επιφάνεια, το συνολικό όγκο των πόρων και τον όγκο των μικροπόρων τους.



Η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο για τα συγκεκριμένα δείγματα φαίνεται να παρουσιάζει στενή σχέση με το πορώδες, παρά την ετερογένεια της επιφάνειας λόγω οξυγονούχων ομάδων. Δεδομένου ότι σε χαμηλές πιέσεις το ποσοστό σε ροφημένο υδρογόνο σχετίζεται με την ενθαλπία ρόφησης, η παρουσία μικροπόρων με έντονο δυναμικό ρόφησης φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη γραμμικότητα της σχέσης αυτής.

19.14. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ στους 298 K και πίεση μέχρι 1 bar ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας των εμπλουτισμένων δειγμάτων C5, σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 298 K και σε πίεση μέχρι 1 bar. Στο Σχήμα 96 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των υλικών πριν (συνεχόμενες γραμμές) και μετά (διακεκομμένες) την εναπόθεση καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους. Και στην περίπτωση των δειγμάτων του μικροπορώδους άνθρακα C5, στους 298 K, παρατηρείται σημαντικότατη αύξηση της ροφητικής ικανότητας των σύνθετων υλικών σε υδρογόνο, σε σχέση με εκείνη των αρχικών ανθράκων, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους, μετά τον εμπλουτισμό με νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της θετικής επίδρασης των καταλυτικών κέντρων σε θερμοκρασία δωματίου.



Όπως φαίνεται από τις ισοθέρμους, η ροφημένη ποσότητα υδρογόνου για την περίπτωση των αρχικών -μη εμπλουτισμένων- ανθράκων, αυξάνει γραμμικά με αύξηση της πίεσης, 202

παραμένοντας όμως σε αμελητέα ποσοστά, ενώ παράλληλα δεν παρατηρείται υστέρηση (ισόθερμες τύπου Henry). Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών παρατηρείται απότομη αύξηση σε πολύ χαμηλές πιέσεις που θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό υδριδίου PdH_x, το οποίο κορέννυται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλές πιέσεις H₂, ενώ σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη αύξηση της κλίσης της ισοθέρμου σε σχέση με εκείνη των αρχικών ανθράκων σε μεγαλύτερες πιέσεις. Η υστέρηση που παρατηρείται, πιθανώς υποδεικνύει κάποια απόκλιση από το φαινόμενο της φυσιορρόφησης, πλην όμως βρίσκεται εντός πειραματικού σφάλματος.

Στο Σχήμα 97 παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 298 Κ των εμπλουτισμένων και μη δειγμάτων C5, σε σύγκριση με την θεωρητικώς υπολογισμένη ισόθερμη (για κάθε σημείο ισορροπίας), η οποία προέκυψε με απλή πρόσθεση των μεμονωμένων συνεισφορών των νανοσωματιδίων παλλαδίου και του ανθρακικού υλικού υποστήριξης στο συνολικό φαινόμενο της ρόφησης.



Όπως παρατηρείται από το παραπάνω σχήμα, στις περισσότερες περιπτώσεις των υλικών που εξετάστηκαν, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη σημαντικά εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Η ευεργετική δράση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην περίπτωση του δείγματος C5ox24h2N120Pd, το οποίο μάλιστα παρουσιάζει υποβαθμισμένα πορώδη χαρακτηριστικά, όπως φάνηκε μέσω του χαρακτηρισμού του με ποροσιμετρία N₂ στους 77 K, μοιάζει να είναι σημαντικότερη από ότι στην περίπτωση του δείγματος C5ox24hH25Pd. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε παρεμπόδιση της διάχυσης / ρόφησης του ατομικού υδρογόνου στην ανθρακική επιφάνεια του δείγματος C5ox24hH25Pd, λόγω ίσως της φύσης ή/και του ποσοστού των δραστικών ομάδων που φέρει το συγκεκριμένο δείγμα. Το γεγονός ότι το θερμικώς κατεργασμένο δείγμα C5-cleanPd παρουσιάζει συνεργιστική δράση, είναι μία ακόμη ένδειξη της πολυπλοκότητας του μηχανισμού του φαινόμενου spillover, το οποίο φαίνεται να ευνοείται και από την παρουσία ακόρεστων ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι δυνατόν να δημιουργηθούν μέσω της αφαίρεσης οξυγονούχων ομάδων της επιφάνειας, ή/και από την παρουσία περισσότερων προσβάσιμων μικροπόρων με μεγάλο δυναμικό ρόφησης υδρογόνου [Bhat 2009].

Στον **Πίνακα 32** παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα των εμπλουτισμένων και μη ανθράκων C5, με νανοσωματίδια Pd₍₀₎, στους 298 K και πίεση μέχρι 1 bar.

	H ₂ uptake, 298K, 1bar (wt%)
C5-clean	0.008
C5-cleanPd	0.075
C5ox24hH25	0.003
C5ox24hH25Pd	0.049
C5ox24h2N120	0.004
C5ox24h2N120Pd	0.096

Πίνακας 32: Ροφητική ικανότητα σε H₂ ανθράκων C5, πριν και μετά τη διασπορά σωματιδίων Pd₍₀₎, βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H₂ σε 298 K, και 1 bar.

Από τη σύγκριση των τιμών του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σημαντικότατη επίδραση της καταλυτικής δράσης των νανοσωματιδίων παλλαδίου στην αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία, παρόλο που παραμένει σε πολύ χαμηλά ποσοστά για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, φαίνεται να επωφελείται από τη συνεργιστική δράση

μεταξύ καταλυτών και υποστρώματος, μέσω φαινόμενου spillover, καθώς και υπό συνθήκες από την παρουσία δραστικών ομάδων στην επιφάνεια.

19.15. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD ανθράκων C5 εμπλουτισμένων, με νανοσωματίδια Pd, μέσω διαφοροποιημένων συνθηκών εναπόθεσης

Με σκοπό την διερεύνηση καταλληλότερων συνθηκών για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, έλαβε χώρα μια σειρά δοκιμαστικών πειραμάτων εναπόθεσης νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ στην επιφάνεια μικροπορώδους άνθρακα Takeda 5A (C5). Οι λεπτομέρειες της διαφοροποίησης των συνθηκών εμπλουτισμού που εφαρμόστηκαν, περιγράφονται αναλυτικά στον Πίνακα 5, προηγούμενης ενότητας και περιλαμβάνουν μεταβολή των συγκεντρώσεων των στερεών ουσιών ή/και των διαλυτών, των πρόδρομων ενώσεων του μετάλλου, του τρόπου ανάμειξης των συστατικών και του τρόπου αναγωγής προς μεταλλικά σωματίδια. Τα παραχθέντα υλικά χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης σε ευρείες γωνίες, με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των διαφοροποιημένων συνθηκών στην ανάπτυξη των μεταλλικών νανοσωματιδίων παλλαδίου πάνω στην επιφάνεια του μικροπορώδους άνθρακα.

Στο Σχήμα 98 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο ανθράκων C5. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (111), (200) και (220) χαρακτηριστικές ανακλάσεις της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, όπως εκτιμήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, φαίνεται να κυμαίνεται στην περιοχή των 10 – 20 nm.

Οι οξείες κορυφές που εμφανίζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων των οποίων ο υγρός εμποτισμός πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα PdCl₂ είναι ενδεικτικές της παραγωγής νανοσωματιδίων Pd σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους από ότι τα μικρότερα νανοσωματίδια που φαίνεται να παράγονται με χρήση Pd(NO₃)₂ ως πηγής παλλαδίου, όπως υποδεικνύεται από το μεγαλύτερο εύρος των κορυφών. Η παρατηρούμενη σχάση της κύριας κορυφής ή η εμφάνιση ώμου, στα διαγράμματα κάποιων εκ των δειγμάτων, κυρίως της δεύτερης περίπτωσης, υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών και μεγαλύτερων σωματιδίων



Στον Πίνακα 33 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής που παρουσίασαν στα διαγράμματα XRPD. Οι τιμές a₀ για τα μεγάλα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ενώ οι αντίστοιχες τιμές a₀ των μικρών νανοσωματιδίων παλλαδίου είναι μεγαλύτερες (0.391-0.394 nm). Αυτή η διεύρυνση της πλεγματικής σταθεράς των πολύ μικρών σωματιδίων Pd έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013] και θα μπορούσε να οφείλεται στην επιφανειακή τάση των νανοσωματιδίων, λόγω του αυξημένου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο που παρουσιάζουν με μείωση του μεγέθους τους, η οποία διαταράσσει την κρυσταλλική δομή σε σχέση με το μεταλλικό παλλάδιο [Lin 2007].

Πίναι προσδ	Πίνακας 33: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για τον προσδιορισμό των πλεγματικών παραμέτρων των νανοσωματιδίων Pd ₍₀₎ που έχουν εναποτεθεί												
μέσω	μέσω διαφοροποίησης της διαδικασίας εμποτισμού στην επιφάνεια άνθρακα C5.												
		2θ (°)	d ₁₁₁ (nm)	a₀ (nm)				20 (%)	d ₁₁₁	a. (nm)			
	C5Pd-1	40.3	0.224	0.387				20()	(nm)	a ₀ (1111)			
	C5Pd-2	40.3	0.224	0.387			C5Pd-5	40.3	0.224	0.388			
	C5Pd-3	40.3	0.224	0.388			C5Pd-6	40.3	0.224	0.388			
	C5Pd-4	40.3	0.224	0.388			C5Pd-8	40.3	0.224	0.388			
	C5Pd-7	40.2	0.224	0.388			C5Pd-10	40.3	0.224	0.388			
	C5Pd-9	40.3	0.224	0.387			C5Pd-12	39.7	0.227	0.393			
	C5Pd-11	40.3	0.224	0.387			C5Pd-13	40.2	0.224	0.388	ĺ		
	C5Pd-14	40.3	0.224	0.387									

		2θ (°)	d ₁₁₁ (nm)	a ₀ (nm)	
	C5Pd-4	39.6	0.228	0.394	
	C5Pd-5	39.7	0.227	0.393	
	C5Pd-6	39.7	0.227	0.393	
	C5Pd-8	39.7	0.227	0.393	
	C5Pd-10	39.9	0.226	0.391	
	C5Pd-13	39.6	0.227	0.394	
Επάνω: σύνθετα υλικά C-Pd-x	(Πίνακας	5) με	χρήση Pd	lCl2 (αρισ	τερά) και Pd(NO ₃) ₂ (δεξιά), ως
πρόδρομων αλάτων. Κάτω: τιμ που εμφανίζουν οι κορυφές των	ές που αντ ' επιπέδων	ιστοιχο (111) σ	ύν στο μέ ε ορισμέν	έγιστο τοι να δείγματ	ο ώμου ή της δεύτερης κορυφής α.

Παρά το γεγονός ότι η χρήση $Pd(NO_3)_2$ φαίνεται να οδηγεί στην παραγωγή μικρότερων σωματιδίων παλλαδίου, για λόγους διαθεσιμότητας και σύγκρισης με τη βιβλιογραφία, επιλέχθηκε τελικώς να γίνει χρήση του $PdCl_2$ ως πρόδρομης ένωσης μετάλλου.

Η ομοιότητα των διαγραμμάτων XRPD των δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν με χρήση άλατος PdCl₂, υποδεικνύει την επιτυχή ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, ανεξάρτητα από τις μικρές διαφοροποιήσεις στη διαδικασία σύνθεσης που επιλέχθηκαν να εξεταστούν.

19.16. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ σε 77 K και 298 K και πίεση έως 1 bar ανθράκων C5 εμπλουτισμένων μέσω διαφορετικής διαδικασίας εμποτισμού με νανοσωματίδια Pd

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας κάποιων εκ των εμπλουτισμένων δειγμάτων C5, των οποίων η μέθοδος του υγρού εμποτισμού έλαβε χώρα σε διάλυμα PdCl₂, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 77 K και στους 298 K και σε πίεση μέχρι 1 bar.

Στο Σχήμα 99 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των υλικών C5Pd-1, C5Pd-2 και C5Pd-4 των οποίων η ακριβής διαδικασία ανάπτυξης περιγράφεται στον Πίνακα 5. Περιληπτικά, κατά την παραγωγή των δύο πρώτων δειγμάτων έγινε χρήση NaBH₄ ενώ στην περίπτωση του δείγματος C5Pd-4 η αναγωγή προς μεταλλικά νανοσωματίδια έγινε με χρήση PEG. Η διαφοροποίηση στην παραγωγή των δειγμάτων C5Pd-1 και C5Pd-2 έγκειται στο γεγονός ότι ενώ στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η τυπική μέθοδος παρασκευής των περισσότερων σύνθετων υλικών των προηγούμενων παραγράφων, που περιλαμβάνει διασπορά του άνθρακα σε απιονισμένο νερό και προσθήκη σε αυτό του στερεού άλατος του PdCl₂, στη δεύτερη περίπτωση έγινε προσθήκη του υπερκείμενου υγρού του υδατικού διαλύματος του PdCl₂, δεδομένου ότι το εν λόγω άλας είναι δυσδιάλυτο στο νερό.

Το δείγμα C5Pd-4 φαίνεται να παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό σε ροφημένο υδρογόνο καθώς και υστέρηση στους 77 K, γεγονός που υποδεικνύει ότι η χρήση της πολυαιθυλενογλυκόλης

μπορεί να οδηγεί σε φραγή πόρων. Από την άλλη πλευρά, το γεγονός ότι το δείγμα C5Pd-1 φαίνεται να έχει καλή απόδοση σε ρόφηση υδρογόνου στους 77 K και ακόμη καλύτερη στους 298 K, συγκριτικά με το δείγμα C5Pd-2, οδήγησε στην επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών, ως κατάλληλων για την ανάπτυξη των υβριδικών υλικών μετάλλου – άνθρακα, που περιγράφηκαν σε προηγούμενες ενότητες.



Στον Πίνακα 34 παρουσιάζεται ενδεικτικά η ροφητική ικανότητα κάποιων εκ των εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd₍₀₎ ανθράκων C5, η ανάπτυξη των οποίων πραγματοποιήθηκε μέσω διαφορετικών διαδικασιών, τόσο στους 77 K, όσο και στους 298 K και πίεση μέχρι 1 bar.

Πίνακας 34: Ροφητική ικανότητα σε H_2 , ανθράκων C5, εμπλουτισμένων μέσω διαφοροποιημένης διαδικασίας εμποτισμού με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$, βάσει ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H_2 μέχρι 1 bar στους 77 K και στους 298 K, σε σύγκριση μεταξύ τους.

	H ₂ uptake, 77K,	H ₂ uptake, 298K,
	1bar (wt%)	1bar (wt%)
C5Pd-1	1.02	0.09
C5Pd-2	1.03	0.04
C5Pd-4	0.74	0.06

19.17. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD μεταλλικών νανοσωματιδίων $Pd_{(0)}$

Η τυπική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των σύνθετων υλικών (όμοια με δείγμα C5Pd-1), πραγματοποιήθηκε χωρίς την διασπορά άνθρακα, προκειμένου να παραχθούν σκέτα νανοσωματίδια Pd₍₀₎. Μέσω της διαδικασίας αυτής δεν αναμένεται να

παραχθούν πανομοιότυπα νανοσωματίδια με εκείνα που δημιουργούνται πάνω στην ανθρακική επιφάνεια, ωστόσο είναι δυνατόν να παρασχεθεί μια επαρκής αναφορά ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα από τη ρόφηση του υδρογόνου και τη δημιουργία υδριδίου στα νανοδομημένα σωματίδια παλλαδίου.

Τα παραχθέντα σωματίδια χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης σε ευρείες γωνίες, με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής τους και την επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξής τους.

Στο Σχήμα 100 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των παραχθέντων μεταλλικών νανοσωματιδίων παλλαδίου. Τα δείγμα Pdnano1 αναπτύχθηκε σύμφωνα με την τυπική μέθοδο που περιγράφεται παραπάνω, ενώ η σύνθεση των δειγμάτων Pdnano2 και Pdnano3 πραγματοποιήθηκε με χρήση υποπολλαπλάσιας και πολλαπλάσιας αναλογίας αντιδραστηρίων, αντίστοιχα. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (111), (200) και (220) χαρακτηριστικές ανακλάσεις της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, εκτιμήθηκε γύρω στα 10 nm.





Στον Πίνακα 35 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των νανοσωματιδίων $Pd_{(0)}$, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής στα διαγράμματα XRPD. Οι τιμές a_0 των δειγμάτων των σωματιδίων φαίνεται να είναι πολύ κοντά σε εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ανεξάρτητα από τη διαδικασία υποβάθμισης / αναβάθμισης της κλίμακας παραγωγής τους.

Πίνακας 35: Αποτελ	λέσματα ανάλυσης	των διαγρι	αμμάτων Χ λαικών νανα	RPD (ευρ	είες γωνίες) ΄ ν Pd	για	τον
προσοιορισμο των πλα	γματικών παραμετρα	2θ (°)	d ₁₁₁ (nm)	a _o (nm)	$\int u_{(0)}$.		
	Pdnano1	40.0	0.225	0.390			
	Pdnano2	40.3	0.224	0.388			
	Pdnano3	39.9	0.226	0.391			

19.18. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ μέχρι 1 bar σε 77 Κ και 298 Κ μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το παλλάδιο στους 298 Κ μπορεί να σχηματίσει ένα υδρίδιο ένθεσης (β-PdH_{0.77}), του οποίου ο λόγος Η/Pd μειώνεται μέσω της διαδικασίας νανοδόμησης των σωματιδίων του, σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή του μεταλλικού παλλαδίου.

Στο Σχήμα 101 παρατίθεται η ισόθερμη υδρογόνου, στους 298 K και πίεση μέχρι 1 bar, των νανοσωματιδίων παλλαδίου τα οποία αναπτύχθηκαν ως αναφορά, σύμφωνα με την τυπική διαδικασία υγρού εμποτισμού που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή σύνθετων υλικών, παραλείποντας ωστόσο τον άνθρακα.



Η ισόθερμη σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζει την τυπική υστέρηση του συστήματος PdH, πλην όμως είναι πλήρως αντιστρεπτή σε χαμηλές πιέσεις, ενώ η αποθηκευτική ικανότητα των νανοσωματιδίων (0.48 wt %) φαίνεται να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του μεταλλικού παλλαδίου (max 0.72 wt %) σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέτρηση αυτή χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη των θεωρητικώς υπολογισμένων ισοθέρμων (για κάθε σημείο ισορροπίας), οι οποίες παρήχθησαν μέσω απλής πρόσθεσης των συνεισφορών των μεμονωμένων στοιχείων του σύνθετου υλικού, χωρίς να ληφθεί υπόψη η πιθανότητα συνεργιστικής δράσης μεταξύ τους.

20. Ανάπτυξη σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, κατόπιν επιλογής των κατάλληλων συνθηκών τροποποίησης- Χαρακτηρισμός των υλικών

Τα αποτελέσματα των δοκιμών τροποποίησης, μέσω τόσο της εισαγωγής οξυγονούχων ομάδων, όσο και της εναπόθεσης καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των ανθράκων, οδήγησαν στην τελική επιλογή των συνθηκών ανάπτυξης σειράς σύνθετων υλικών μετάλλου – άνθρακα, που παρήχθησαν με σκοπό την μελέτη της αποθηκευτικής τους ικανότητας σε υδρογόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα υλικά υποστήριξης στα οποία έλαβε χώρα εναπόθεση μεταλλικού παλλαδίου, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται σε προηγούμενη ενότητα (όμοια με εκείνη του δείγματος C5Pd-14, Πίνακας 5), αποτέλεσαν:

- i. σειρά οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα (C3) με βαθμιαία αυξανόμενο ποσοστό σε οξυγονούχες ομάδες, που προέκυψε κατόπιν τροποποίησης με 2M HNO₃ στους 80 °C για 0h, 3h και 12h. Τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν σε αυτό το στάδιο, φέρουν κωδικό όνομα C3Pd, C3ox3h2N80Pd, C3ox12h2N80Pd, αντίστοιχα
- ii. σειρά μικροπορώδους άνθρακα (C5) με βαθμιαία αυξανόμενο ποσοστό σε οξυγονούχες ομάδες, που προέκυψε κατόπιν τροποποίησης με 2M HNO3 στους 120 °C για 0h, 6h και 16h. Τα σύνθετα υλικά που προέκυψαν σε αυτό το στάδιο, φέρουν κωδικό όνομα C5Pd, C5ox6h2N120Pd, C5ox16h2N120Pd, αντίστοιχα
- iii. σειρά αερογέλης άνθρακα (CA) με βαθμιαία αυξανόμενο ποσοστό σε οξυγονούχες ομάδες, που προέκυψε κατόπιν τροποποίησης με 2M HNO3 στους 120 °C για 0h, 6h και 12h. Τα σύνθετα υλικά που αναπτύχθηκαν σε αυτό το στάδιο, φέρουν κωδικό όνομα CAPd, CAox6h2N120Pd, CAox12h2N120Pd, αντίστοιχα.

Ακολουθεί ανάλυση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των σύνθετων υλικών και επιβεβαίωση της επιτυχούς ανάπτυξής τους, εξέταση της ροφητικής τους ικανότητας σε υδρογόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μελέτη της επίδρασης των δομικών, μορφολογικών και χημικών χαρακτηριστικών τους στη ρόφηση - εκρόφηση του υδρογόνου, διερεύνηση της ύπαρξης συνεργιστικών φαινομένων τύπου spillover μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και των ανθρακούχων επιφανειών και προσπάθεια συσχέτισης του μηχανισμού του φαινομένου αυτού με τη φύση των δειγμάτων, καθώς και αποτίμηση της συνεισφοράς του φαινομένου στη συνολική αποθηκευτική ικανότητα των υλικών σε υδρογόνο.

20.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων C3 με Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 102 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRPD (μικρές γωνίες) των οξειδωμένων δειγμάτων άνθρακα C3, που τροποποιήθηκαν περαιτέρω μέσω και της διασποράς καταλυτικών κέντρων Pd στην επιφάνειάς τους. Τα τροποποιημένα δείγματα παρουσίασαν ευκρινώς τρεις κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (10), (11) και (20) ανακλάσεις, χαρακτηριστικές της εξαγωνικής συμμετρίας *p6mm*, γεγονός που υποδεικνύει τη διατήρηση της οργανωμένης δομής των ανθράκων μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ στην επιφάνειά τους.



Στον Πίνακα 36 παραθέτονται συγκεντρωτικά τα δομικά χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών ανθράκων C3, η επιφάνεια των οποίων έχει εμπλουτιστεί με μεταλλικά νανοσωματίδια. Συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές των δομικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων άνθρακα πριν την εναπόθεση μετάλλου (δείγματα D προηγούμενης ενότητας), παρατηρείται μικρή μείωση της απόστασης d₁₀ και κατ' επέκταση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας α₀. Η παράλληλη αύξηση των υπολογισμένων τιμών W_{rod}, με ταυτόχρονη μείωση των τιμών W_p, υποδηλώνει ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια εισήχθησαν επιτυχώς στην επιφάνεια των νανοράβδων επιφέροντας μια φαινόμενη μείωση του κενού χώρου που απαρτίζει τους μεσοπόρους των υλικών, δεδομένου ότι οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο μέγεθος της διαμέτρου των νανοράβδων άνθρακα και των μεσοπόρων των υλικών, αντίστοιχα.

Πίνακας 36: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (μικρές γωνίες), με χρήση δεδομένων και από ποροσιμετρία N₂, για την εξαγωγή δομικών χαρακτηριστικών, των επιλεγμένων εμπλουτισμένων με Pd₍₀₎ τροποποιημένων ανθράκων C3 (δείγματα D).

			· · · ·	(
	2θ (°)	d ₁₀ (nm)	a₀ (nm)	D (nm)	W _{rod} (nm)	W _p (nm)
C3Pd	1.15	7.7	8.8	4.9	6.8	3.4
C3ox3h2N80Pd	1.16	7.6	8.8	4.9	7.0	3.1
C3ox12h2N80Pd	1.19	7.4	8.6	4.9	7.2	2.7

Στο Σχήμα 103 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο μεσοπορωδών ανθράκων C3. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (111), (200) και (220) χαρακτηριστικές ανακλάσεις της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, φαίνεται να είναι μικρότερο στην περίπτωση των οξειδωμένων υλικών όπου εμφανίζεται και διάσχιση της κύριας κορυφής του Pd με μικρή μετατόπιση προς μικρότερες γωνίες.



Σχήμα 103: Διαγράμματα XRPD (ευρείες γωνίες), των επιλεγμένων τροποποιημένων ανθράκων C3 (δείγματα D) εμπλουτισμένων με Pd₍₀₎. Τα διαγράμματα παραθέτονται μετατοπισμένα κατάλληλα, ώστε να διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης.

Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων, σε 2θ γωνίες κοντά στις 26°, η οποία σχετίζεται με τη δομή ανθρακικών υλικών ((002) ανάκλαση γραφίτη), υποδεικνύει την κατά κύριο λόγο άμορφη δομή των ανθράκων C3, που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Η κατά βάση άμορφη φύση των ανθράκων (στροβιλοστρωματική δομή), φαίνεται κι από την ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των υλικών, η οποία υπολογίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm), όπως παρουσιάζεται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 37.

Πίνακας	37: Αποτελέσματα	ανάλ	υσης των δια	γρα	μμά	των XR	PD (ευρείες γωνίε	ς) γιο	ι την εξαγωγή
δομικών	χαρακτηριστικών	που	σχετίζονται	με	το	βαθμό	γραφιτοποίησης	των	επιλεγμένων
τροποποι	ημένων ανθράκων	С3 (δ	είγματα D) ει	ιπλο	υτια	σμένων	με Pd ₍₀₎ .		

	2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)
C3Pd	26.0	0.342
C3ox3h2N80Pd	25.6	0.348
C3ox12h2N80Pd	25.6	0.348

Στον Πίνακα 38 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής που παρουσίασαν στα διαγράμματα XRPD. Η παρατηρούμενη σχάση της κύριας κορυφής (ή η εμφάνιση ώμου) στις περιπτώσεις των οξειδωμένων δειγμάτων, υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών και μεγαλύτερων σωματιδίων παλλαδίου πάνω στην ανθρακούχα επιφάνεια του υποστρώματος και ίσως είναι ενδεικτική της επίδρασης της χημείας της επιφάνειας στο μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Πίνακας 38: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για τον προσδιορισμό των πλεγματικών παραμέτρων των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd ₍₀₎ των επιλεγμένων σύνθετων υλικών του μεσοπορώδους άνθρακα C3.										
$d_{111} = a_0$	a ₀									
	(nm)									
C3Pd 40.0 0.225 0.390 C2ox2b2N80Dd 20.5 0.32	0.205									
C30x3h2N80Pd 40.2 0.224 0.388	0.395									
C3ox12h2N80Pd 40.2 0.224 0.388 C3ox12h2N80Pd 39.5 0.224	0.395									

Οι τιμές a₀ για τα μεγάλα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ενώ οι αντίστοιχες τιμές a₀ των μικρών νανοσωματιδίων παλλαδίου είναι αρκετά μεγαλύτερες (0.395 nm). Αυτή η διεύρυνση της πλεγματικής σταθεράς των πολύ μικρών σωματιδίων Pd έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013] και πιθανώς οφείλεται στην επιφανειακή τάση των νανοσωματιδίων, λόγω

του αυξημένου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο που παρουσιάζουν με μείωση του μεγέθους τους, η οποία διαταράσσει την κρυσταλλική δομή σε σχέση με το μεταλλικό παλλάδιο [Lin 2007].

20.2. Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων σύνθετων ανθράκων C3 με Pd₍₀₎

Οι εμπλουτισμένοι με μεταλλικό παλλάδιο οργανωμένοι άνθρακες C3 χαρακτηρίστηκαν και μέσω θερμικής ανάλυσης υπό ατμόσφαιρα αέρα. Στο Σχήμα 104 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των δειγμάτων.



Όπως φαίνεται όλα τα δείγματα εμφανίζουν ένα μικρό ποσοστό απώλειας βάρους πριν τους 200 °C, που πιθανώς σχετίζεται με την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού. Η διαφορά μεταξύ των ποσοστών αυτών φαίνεται να είναι ενδεικτική του διαφορετικού βαθμού υδροφιλικότητας που παρουσιάζουν τα δείγματα, μετά την τροποποίησης της επιφάνειά τους. Τα σημαντικότατα ποσοστά απώλειας βάρους που παρουσιάζουν τα δείγματα στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~ 200 - 500 °C κατά την οξείδωση / αποσύνθεση του ανθρακούχου πλέγματός τους, αντανακλούν το διαφορετικό βαθμό οξείδωσης της επιφάνειάς Έτσι, περισσότερο τροποποιημένης τους. το οξειδωμένο δείγμα (C3ox12h2N80Pd) είναι θερμικώς περισσότερο ασταθές και οξειδώνεται πλήρως σε μικρότερη θερμοκρασία από το αμέσως επόμενο σε βαθμό οξείδωσης δείγμα (C3ox3h2N80Pd). Με τον ίδιο τρόπο, το C3ox3h2N80Pd οξειδώνεται πλήρως σε μικρότερη θερμοκρασία από το μη τροποποιημένο δείγμα C3Pd. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από ~ 500 – 800 °C το βάρος των δειγμάτων, το οποίο φαίνεται να παραμένει σταθερό, αντιστοιχεί στο ποσοστό του PdO, το οποίο δημιουργείται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η μικρή μείωση του ποσοστού αυτού μετά τους 800 °C οδηγεί στο τελικό υπολειπόμενο βάρος που αντιστοιχεί στο ποσοστό «φόρτωσης» σε παλλάδιο των εμπλουτισμένων δειγμάτων, δεδομένου ότι σε αυτή τη θερμοκρασία και σε ατμόσφαιρα αέρα το οξείδιο του παλλαδίου αποσυντίθεται προς μεταλλικό παλλάδιο [Zhang 2002, Wu 2008, Dibandjo 2013].

Η μετατόπιση του θερμοκρασιακού εύρους, στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση των συγκεκριμένων δειγμάτων άνθρακα τύπου CMK-3 (~ 200 – 500 °C), προς μικρότερες θερμοκρασίες σε σχέση με εκείνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [Kim 2001] για αντίστοιχα μη τροποποιημένα δείγματα, οφείλεται στην παρουσία καταλυτικών κέντρων και επιπρόσθετων οξυγονούχων ομάδων, στην επιφάνειά τους.

Το ποσοστό σε παλλάδιο του δείγματος C3Pd εκτιμήθηκε γύρω στο 8 % wt, του δείγματος C3ox3h2N80Pd γύρω στο 10 % wt και του δείγματος C3ox12h2N80Pd γύρω στο 9 % wt.

Στο Σχήμα 105 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των εμπλουτισμένων δειγμάτων του άνθρακα C3, με σκοπό τη διερεύνηση των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική μελέτη τους στις δεδομένες συνθήκες. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~200 – 500 °C των διαφορικών θερμογραφημάτων του Σχήματος 105 φαίνονται οι εξώθερμες μεταβολές που συμβαίνουν κατά την οξείδωση του ανθρακούχου πλέγματος των δειγμάτων, μέχρι ολικής καύσης του. Όπως παρατηρείται, η διαφορά στον βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων αντανακλάται και στις καμπύλες DTA, οι οποίες δίνουν ποιοτικές πληροφορίες για το ποσοστό και τη φύση των δραστικών οξυγονούχων ομάδων που φέρουν στην επιφάνειά τους τα εν λόγω δείγματα. Η ενδόθερμη μεταβολή που εμφανίζεται στη θερμοκρασία κοντά στους 800 °C σχετίζεται με τη θερμική διάσπαση του νεοδημιουργούμενου PdO προς μεταλλικό παλλάδιο.



Σχήμα 105: Θερμογράφημα DTA επιλεγμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Κατά τη θερμική αποικοδόμηση του ανθρακούχου πλέγματος, όλες οι ομάδες τις επιφάνειας αποσυντίθενται με έκλυση CO ή/και CO₂ (και σε ορισμένες περιπτώσεις H₂O και H₂) σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Σχήμα 106).



20.3. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K επιλεγμένων ανθράκων C3 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$

Στο Σχήμα 107 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών παλλαδίου - άνθρακα C3

(δείγματα C3D της προηγούμενης ενότητας), των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση και μέσω οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 80 °C για 0h, 3h και 12h (C3Pd, C3ox3h2N80Pd, C3ox12h2N80Pd, αντίστοιχα).

Τα εμπλουτισμένα με παλλάδιο δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες τύπου ΙV, χαρακτηριστικές των μεσοπορωδών υλικών και βρόχο υστέρησης παρόμοιου τύπου με τον αντίστοιχο των τροποποιημένων αρχικών ανθράκων από τα οποία προήλθαν. Οι βρόχοι αυτοί είναι ενδεικτικοί του σχήματος, της ομοιομορφίας και της συνδεσιμότητας των πόρων των ανθράκων τύπου CMK-3, η δομή των οποίων διατηρήθηκε και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 107**, σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες από 0.01, όλα τα δείγματα εμφάνισαν μία σταθερώς αυξανόμενη ποσότητα προσροφημένου αζώτου, η οποία είναι ενδεικτική του σημαντικού ποσοστού μικροπόρων, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Η ρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.4 μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή ύπαρξη κάποιων υπερ-μικροπόρων και μικρών μεσοπόρων στον σκελετό των ανθράκων, ενώ η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ρόφησης, με αύξηση της σχετικής πίεσης, οφείλεται στη μονοστρωματική / πολυστρωματική ρόφηση στους μεσοπόρους και τους μακροπόρους των εμπλουτισμένων ανθράκων. Η μικρή τελική αύξηση στην κλίση της καμπύλης των ισοθέρμων σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύει την ύπαρξη και μιας σχετικά χαμηλής εξωτερικής επιφάνειας.



Σχήμα 107: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης N₂ σε 77 K επιλεγμένων ανθράκων C3 (δείγματα D), εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια Pd₍₀₎ (αριστερά) και οι αντίστοιχες κατανομές PSD (δεξιά). Κάθε ισόθερμη μετατέθηκε κάθετα κατά 200 cm³ STP · g⁻¹, κάθε καμπύλη PSD κατά 0.2 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου NLDFT (non-local density functional theory) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν, σχετικά στενές κορυφές στη μικρή περιοχή των 4-7 nm, οι οποίες αντανακλούν το εύρος των πρωτογενών μεσοπόρων αυτών των υλικών, καθώς και κορυφές στην περιοχή των 1.0-1.5 nm, ενδεικτικές της έντονης παρουσίας μικροπορώδους.

Στο Σχήμα 108 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου των δειγμάτων, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.



Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν παρόμοιες ισόθερμες με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, με μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους. Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων του παλλαδίου, υποδεικνύουν ότι η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου οδήγησε κατά μέσο όρο σε μερική φραγή κάποιων πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης N_2 σε αυτούς.

Στον Πίνακα 39 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των εμπλουτισμένων ανθράκων C3 με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Πίνακας 39: Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, επιλεγμένων ανθράκων C3 (δείγματα D) εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$.									
		S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm³/g)	Μικρο- πόροι (%)	Διάμετρος πόρων (nm)	
	C3Pd	1195	1240	0.44	0.79	1.23	36	4.9	
	C3ox3h2N80Pd	1118	1149	0.41	0.66	1.07	38	4.9	
	C3ox12h2N80Pd	1045	1069	0.38	0.50	0.88	43	4.9	

Σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους των αρχικών δειγμάτων άνθρακα C3 (δείγματα D), τα οποία περιγράφονται σε προηγούμενη ενότητα, παρατηρείται μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων των υλικών, κυρίως των μεσοπόρων, μετά την εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειά τους, η οποία φαίνεται να επιδρά και στο μέσο μέγεθος των πόρων τους, ωστόσο όχι σημαντικά.

20.4. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλεγμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 109 παραθέτονται συγκριτικά τα φάσματα FTIR των τροποποιημένων μεσοπορωδών ανθράκων C3, πριν και μετά την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους. Οι ευρείες ταινίες στις περιοχές 1000-1300 cm⁻¹ και 1500-1600 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας και σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, αντίστοιχα, εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων του άνθρακα C3. Η κορυφή κοντά στους 1720 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O και σχετίζεται άμεσα με την εισαγωγή δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια κατόπιν τροποποίησης των ανθράκων με χρήση HNO₃, παρατηρείται στα οξειδωμένα δείγματα τόσο πριν, όσο και μετά τον εμπλουτισμό τους με μεταλλικά νανοσωματίδια.



Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά τον εμπλουτισμό τους με μέταλλο, δεν παρουσίασαν μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερες συχνότητες, σε σχέση με εκείνες των μη εμπλουτισμένων υλικών, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ανθράκων. Η μικρή διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των κορυφών των εμπλουτισμένων δειγμάτων, σε σχέση με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, οι οποίες σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών C=O, C-O ή/και C-OH, πιθανόν να οφείλονται στην ισχυρή δράση του αναγωγικού μέσου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το NaBH₄ έχει ως γνωστόν την ιδιότητα να ανάγει αλδεΰδες και κετόνες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες, ωστόσο οι διαφορές είναι τόσο μικρές που δεν φαίνεται να επιφέρουν κάποια σημαντική αλλαγή στη χημεία της επιφάνειας των δειγμάτων.

20.5. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM των επιλεγμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎

Η μορφολογία της επιφάνειας των εμπλουτισμένων ανθράκων C3, καθώς και το μέσο μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ πάνω σε αυτή, χαρακτηρίστηκαν μέσω SEM και ορισμένες εικόνες παραθέτονται ενδεικτικά στο Σχήμα 110. Η εικόνα SEM του Σχήματος 110 α) παρουσιάζει τη μακροδομή του εμπλουτισμένου υλικού C3Pd, η οποία αποτελείται από συσσωματωμένα επιμήκη ραβδοειδή σωματίδια άνθρακα. Η μορφολογία αυτή είναι τυπική για άνθρακες τύπου CMK-3.



Η καλή διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του άνθρακα C3 επιβεβαιώνεται από την εικόνα SEM του δείγματος C3Pd, στο Σχήμα 110 β).

Η επίδραση της τροποποίησης της επιφάνειας μέσω οξείδωσης με χρήση HNO₃, φαίνεται καθαρά και από τις εικόνες SEM των εμπλουτισμένων δειγμάτων C3ox3h2N80Pd και C3ox12h2N80Pd, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 110 γ) και ε), αντίστοιχα. Η μακροδομή των δειγμάτων αυτών εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα του δείγματος C3Pd, η οποία ωστόσο φαίνεται να είναι λιγότερη συμπαγής.

Στο Σχήμα 110 δ) και στ), απεικονίζονται τα καλώς διεσπαρμένα νανοσωματίδια παλλαδίου,

με μέσο μέγεθος ~ 10 – 12 nm, στην επιφάνεια των δειγμάτων C3ox3h2N80Pd και C3ox12h2N80Pd, αντίστοιχα. Η ραβδοειδής οργανωμένη δομή των ανθράκων φαίνεται να παραμένει ακόμη και μετά την τροποποίησή τους, τόσο μέσω της εισαγωγής οξυγονούχων ομάδων, όσο και μέσω του εμπλουτισμού τους με μεταλλικά καταλυτικά κέντρα.

20.6. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ στους 298 K και έως 20 bar των επιλεγμένων ανθράκων C3 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 111 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των σύνθετων αυτών υλικών (συνεχόμενες γραμμές) σε σύγκριση και με την ισόθερμη του αρχικού άνθρακα C3 (διακεκομμένες), από τον οποίον προήλθαν.

Το δείγμα του αρχικού άνθρακα C3 παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό ρόφησης σε υδρογόνο, το οποίο όπως φαίνεται αυξάνει σχεδόν γραμμικά με αύξηση της πίεσης, χωρίς την εμφάνιση κάποιας σημαντικής υστέρησης (ισόθερμος τύπου Henry στην περιοχή μικρών πιέσεων).

Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα, των οποίων η επιφάνεια έχει εμπλουτιστεί με νανοσωματίδια παλλαδίου, παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ροφητική ικανότητα σε θερμοκρασία δωματίου, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους. Η απότομη αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο, που παρατηρείται σε πολύ χαμηλές πιέσεις, θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό του υδριδίου PdH_x, το οποίο κορέννυται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλές πιέσεις H₂, ενώ η ακόλουθη σχεδόν γραμμική αύξηση της ρόφησης, σε μεγαλύτερες πιέσεις, φαίνεται να επηρεάζεται από τη φύση και τη χημεία της επιφάνειας των υλικών υποστήριξης. Η κλίση των ισοθέρμων των υπό μελέτη σύνθετων υλικών, υποδεικνύει ότι η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, στο εν λόγω σύστημα και υπό τις δεδομένες συνθήκες, μπορεί να μην ωφελεί την αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο μέσω spillover. Γενικά, η οξείδωση είναι σε κάποιες περιπτώσεις ικανή να οδηγήσει στην εισαγωγή νέων οξυγονούχων ομάδων συγκεκριμένης φύσης σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους, οι οποίες μπορεί να ευνοούν την επιφανειακή διάχυση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2011b, Lueking 2013, Liu 2013]. Παρόλα αυτά, σημαντική είναι και η πιθανότητα η παρατεταμένη οξείδωση να οδηγεί σε περαιτέρω οξείδωση των υπαρχόντων ή νεοεισαχθέντων ομάδων προς παραγωγή διαφορετικών ομάδων, όπως για παράδειγμα των υδροξυλικών ομάδων της επιφάνειας (-OH) προς σχηματισμό καρβονυλικών ομάδων (C=O) και των καρβονυλικών προς σχηματισμό καρβοξυλικών (-COOH) [Toebes 2004, Peng 2006], οι οποίες μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ικανές στο να ευνοήσουν την επιφανειακή

διάχυση των ατόμων και τελικώς τη ρόφησή τους [Wang 2010b, Li 2011a]. Εξάλλου, πολύ σημαντική είναι και η πιθανότητα, η έντονη οξείδωση να οδηγεί στην εισαγωγή πολύ πυκνών οξυγονούχων ομάδων και κατ' επέκταση να επιδρά αρνητικά στη ροφητική ικανότητα των υλικών λόγω π.χ. στερεοχημικής παρεμπόδισης [Bhat 2009, Huang 2010a, Huang 2010b, Georgakis 2007, Takagi 2004]. Η υστέρηση που παρατηρείται θα μπορούσε να αποδοθεί σε απόκλιση από απλά φαινόμενα φυσιορρόφησης (ασθενής χημειορρόφηση) σε συνδυασμό με αργές κινητικές που παρουσιάζουν τα συστήματα αυτού του είδους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης, μετρήθηκε παρόμοια ποσότητα ροφημένου υδρογόνου. Επομένως αν και το φαινόμενο είναι μη αντιστρεπτό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν υφίσταται μόνιμος κορεσμός του υλικού, απλώς οι θέσεις προσρόφησης ελευθερώνονται εκ νέου με ήπια θέρμανση.



Με σκοπό την διερεύνηση ύπαρξης συνεργιστικών φαινομένων μέσω του μηχανισμού spillover, οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου του δείγματος C3, πριν και μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συγκρίθηκαν με τη θεωρητικώς υπολογισμένη (για κάθε σημείο ισορροπίας) ισόθερμη, η οποία προέκυψε με απλή πρόσθεση των συνεισφορών των μεμονωμένων στοιχείων του σύνθετου υλικού, στους 298 K και σε πίεση έως 20 bar (Σχήμα 112).



Σχήμα 112: Ισόθερμες ρόφησης-εκρόφησης H_2 (298 K, 20 bar) του άνθρακα C3D, πριν και μετά την εναπόθεση σωματιδίων $Pd_{(0)}$, σε σύγκριση με τη θεωρητική ισόθερμη (μη συνεργιστική δράση).

Όπως παρατηρείται, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη σημαντικά εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Η αύξηση είναι σημαντική σε σχέση με την απόδοση του αρχικού μη εμπλουτισμένου άνθρακα, αλλά και σε σχέση με τη θεωρητική απόδοση που θα είχε το σύνθετο υλικό, αν τα φαινόμενα που λάμβαναν μέρος ήταν μόνο ο σχηματισμός υδριδίου στα σωματίδια παλλαδίου και η φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου.

Το ροφημένο ποσό που φαίνεται να παραμένει χωρίς να εκροφάται ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης. Την εν λόγω πρόταση, υποστηρίζει και το γεγονός ότι το ποσό αυτό φαίνεται να εκροφάται μόνο κατόπιν ήπιας θέρμανσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 120 °C, όπως παρατηρήθηκε μέσω της παρακάτω μελέτης.

Στο Σχήμα 113 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κινητικής μελέτης για τα πρώτα σημεία ρόφησης υδρογόνου (P < 1 bar) των σύνθετων δειγμάτων του άνθρακα C3, τα οποία προέκυψαν κατά τη μέτρηση ρόφησης υδρογόνου στους 298 K και πίεση έως 20 bar (1st), την ακόλουθη απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία δωματίου και επανάληψη δεύτερου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό με χρήση ήπιας θέρμανσης στους 120 °C και επανάληψη τρίτου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (3rd).



κατοπτ απαερισσης όπο κεν κενό στους 120 °C (3rd).

Από τα διαγράμματα κινητικής των πρώτων σημείων φαίνεται ότι το φαινόμενο της ρόφησης υδρογόνου, του υπό εξέταση συστήματος, περιλαμβάνει και φαινόμενα ασθενούς χημειορρόφησης. Δεδομένου ότι η φυσική προσρόφηση καθώς και ο σχηματισμός υδριδίου είναι γρήγορες διεργασίες, η σχετικά αργή κινητική που εμφανίζεται υποδεικνύει την ύπαρξη φαινομένων χημειορρόφησης. Το γεγονός ότι κατά τη 2^η μέτρηση, η κινητική των υπό εξέταση δειγμάτων φτάνει πιο γρήγορα σε πλατώ, ενώ παράλληλα η ροφητική τους ικανότητα μειώνεται σημαντικά, υποδεικνύει ότι ένα μέρος των ροφημένων ατόμων υδρογόνου δεν αποδεσμεύεται κατά την απλή απαερίωση σε θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα μόνο τα γρήγορα και πλήρως αντιστρεπτά, στους 298 K, φαινόμενα της φυσιορρόφησης και του σχηματισμού υδριδίου. Από την άλλη μεριά, κατόπιν απαερίωσης με χρήση ήπιας θέρμανσης, το σύστημα φαίνεται να παρουσιάζει ξανά αργή κινητική, η οποία φαίνεται να είναι και σχετικά βελτιωμένη σε σύγκριση με εκείνη της 1^{ης}

μέτρησης, ενώ η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο προσεγγίζει την αντίστοιχη ποσότητα της αρχικής μέτρησης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη αντιστρεπτών, υπό συνθήκες, φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης, τα οποία ωστόσο παρουσιάζουν πολύ αργές κινητικές για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Το γεγονός ότι η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο της $3^{\eta\varsigma}$ μέτρησης, στην περίπτωση των οξειδωμένων υλικών, φαίνεται να μειώνεται ελαφρά σε σχέση με την αντίστοιχη της $1^{\eta\varsigma}$ μέτρησης, είναι ένδειξη ότι ένα μικρό ποσοστό ατομικού υδρογόνου πιθανώς να χημειορροφάται πιο ισχυρά, παρουσία δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια.

Επιπλέον, η αύξηση του βαθμού οξείδωσης του συγκεκριμένου συστήματος, υπό τις δεδομένες συνθήκες, δεν φαίνεται να δρα θετικά στη βελτίωση της διάχυσης / ρόφησης του υδρογόνου, όπως φαίνεται τόσο από τη μικρή μείωση της ροφημένης ποσότητας (Σχήμα 111), όσο και της κινητικής, που παρουσιάζουν κατά τον 1° κύκλο ρόφησης – εκρόφησης (Σχήμα 113), τα οξειδωμένα δείγματα C3ox3h2N80Pd και C3ox12h2N80Pd, σε σχέση με το αντίστοιχο μη οξειδωμένο C3Pd, ενώ σε σύγκριση μεταξύ τους, τα οξειδωμένα δείγματα φαίνεται να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη μέτρηση του 1^{ου} κύκλου.

Στη βιβλιογραφία έχει προταθεί ότι σημαντική αύξηση της κινητικής του spillover υδρογόνου, τόσο κατά το στάδιο της υδρογόνωσης, όσο και της αφυδρογόνωσης, μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν τα υλικά υποστήριξης περιέχουν οξυγονούχες ομάδες [Liu 2013]. Πιο συγκεκριμένα, οι υδροξυλικές ομάδες (-OH) φαίνεται να διευκολύνουν σημαντικά την επιφανειακή διάχυση του υδρογόνου [Lueking 2013]. Επιπρόσθετα, αναφορές επισημαίνουν και τον σημαντικό ρόλο που μπορεί να παίζει στην κινητική, η επιφάνεια των καταλυτικών κέντρων, η οποία εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος και τη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων [Chen 2012b], τα οποία επηρεάζονται, επίσης, από την παρουσία οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια [Liu 2013], ενώ παράλληλα οι ομάδες αυτές μπορούν να δράσουν και ως «γέφυρες» που βελτιώνουν την επαφή μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος [Wang 2010b, Lueking 2004, Adams 2010, Prins 2012].

Οι παραπάνω αναφορές υποδεικνύουν ότι η φύση και το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων, του υπό εξέταση συστήματος, ίσως χρήζουν λεπτομερέστερης ανάλυσης.

Στον Πίνακα 40 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα σε υδρογόνο του αρχικού άνθρακα C3 και των εμπλουτισμένων δειγμάτων με νανοσωματίδια Pd₍₀₎, στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar.

227

Πίνακας 40: Ροφητική ικανότητα σε H2 των επιλεγμένων ανθράκων C3 με Pd(0), βάσει ανάλυσης						
των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ (298 K, 20 bar), σε σύγκριση με τον άνθρακα C3.						
		H₂ uptake,				
		298K, 20bar				
		(wt%)				
	C3	0.13				
	C3Pd	0.22				
	C3ox3h2N80Pd	0.21				
	C3ox12h2N80Pd	0.21				

Από τη σύγκριση των ποσοστών του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σημαντική αύξηση που παρουσιάζει η ικανότητα ρόφησης υδρογόνου του άνθρακα C3, στο υπό εξέταση σύστημα, μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του. Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων με χρήση 2M HNO₃ στους 80 °C και διάρκεια 3h και 12h, δεν φαίνεται να ευνοεί τη ροφητική του ικανότητα σε σχετικά υψηλές πιέσεις μέχρι 20 bar και θερμοκρασία δωματίου. Το γεγονός ότι η απόδοση των εν λόγω υλικών φαίνεται να είναι παρόμοια με την αντίστοιχη των σύνθετων δειγμάτων C3, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση με χρήση H₂O₂ 30 % και διάρκεια 6h, 12h και 24h (παράγραφος 19.9, **Πίνακας 27**), εγείρει αμφιβολίες για την προτεινόμενη θετική συνεισφορά των οξυγονούχων ομάδων στην αύξηση της ροφητικής ικανότητας υβριδικών υλικών μετάλλου – άνθρακα, σε συστήματα τέτοιου είδους.

Αρκετές αναφορές έχουν υποδείξει την πολυπλοκότητα του μηχανισμού ρόφησης spillover και της επίδρασης που μπορούν να έχουν σε αυτόν διάφοροι παράγοντες εκτός της θερμοκρασίας και της πίεσης, όπως το μέγεθος, η διασπορά, το ποσοστό φόρτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, η φύση και η χημεία της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης, καθώς και η επιφάνεια επαφής μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Ωστόσο, αρκετές είναι και οι αναφορές που υποστηρίζουν ότι το φαινόμενο του spillover, αν και σημαντικό κάποιες φορές σε χαμηλές πιέσεις [Li 2011a, Ansón 2006], έχει πολύ μικρή συνεισφορά στη συνολική ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασία περιβάλλοντος [Ansón 2006, Stadie 2010, Campesi 2010, Hirscher 2010b, Luzan 2010].

Το γεγονός ότι τα ποσοστά της συνολικής ροφημένης ποσότητας του υπό εξέταση συστήματος παραμένουν πολύ χαμηλά για πρακτικές εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, παρά την πρόκληση φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης μέσω του μηχανισμού spillover, σε συνδυασμό και με τις αργές κινητικές που αυτό παρουσιάζει, φαίνεται να έρχεται σε συμφωνία με την τελευταία πρόταση. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά συνιστούν ένα πλαίσιο που χρήζει περαιτέρω μελέτης και όχι απόρριψης, τουλάχιστον όχι πριν εξεταστούν ενδελεχώς όλοι οι παράμετροι.

20.7. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων C5 με Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 114 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο ανθράκων C5. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις (111) και (200) χαρακτηριστικές ανακλάσεις της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, εκτιμήθηκε γύρω στα 15 nm, σε συμφωνία και με την ανάλυση των αντίστοιχων εικόνων SEM των εν λόγω δειγμάτων.

Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων, σε 2θ γωνίες κοντά στις 26°, η οποία σχετίζεται με τη δομή ανθρακικών υλικών ((002) ανάκλαση γραφίτη), υποδεικνύει την κατά κύριο λόγο άμορφη δομή των ανθράκων C5, που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά νανοσωματίδια.



Η κατά βάση άμορφη φύση των ανθράκων (στροβιλοστρωματική δομή), φαίνεται κι από την ενδοστρωματική απόσταση d₀₀₂ των υλικών, η οποία υπολογίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~0.33-0.34 nm), όπως παρουσιάζεται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 41.

Πίνακας 41: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για την εξαγωγή δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με το βαθμό γραφιτοποίησης των επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

	2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)
C5Pd	25.0	0.356
C5ox6h2N120Pd	25.6	0.348
C5ox16hN120Pd	25.9	0.344

Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής που παρουσίασαν στα διαγράμματα XRPD. Η παρατηρούμενη σχάση της κύριας κορυφής (ή η εμφάνιση ώμου) στις περιπτώσεις των οξειδωμένων δειγμάτων, υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών και μεγαλύτερων σωματιδίων παλλαδίου και ίσως είναι ενδεικτική της επίδρασης της χημείας της επιφάνειας στο μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι τιμές a₀ για τα μεγάλα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ενώ οι αντίστοιχες τιμές a₀ των μικρών νανοσωματιδίων παλλαδίου είναι εμφανώς μεγαλύτερες (0.394 nm). Αυτή η διεύρυνση της πλεγματικής σταθεράς των πολύ μικρών σωματιδίων Pd έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013] και θα μπορούσε να οφείλεται στην επιφανειακή τάση των νανοσωματιδίων, λόγω του αυξημένου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο που παρουσιάζουν με μείωση του μεγέθους τους, η οποία διαταράσσει την κρυσταλλική δομή σε σχέση με το μεταλλικό παλλάδιο [Lin 2007].

Πίνακας 42: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για τον προσδιορισμό των πλεγματικών παραμέτρων των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ των επιλεγμένων σύνθετων υλικών του άνθρακα C5.

		d	a				
		∽ 111	u0			d ₁₁₁	\mathbf{a}_0
	2θ (°)	(nm)	(nm)		2A (°)	(nm)	(nm)
C5Pd	40.1	0.225	0.389		20()	(1111)	(1111)
CEaveb2NI420Dd	40.1	0.005	0.200	C5ox6h2N120Pd	39.6	0.228	0.394
C50X6N2N120Pd	40.1	0.225	0.389	C5ox16bN120Pd	30.6	0 227	0.304
C5ox16hN120Pd	40 1	0 225	0 389	CJUXTOIINTZUFU	39.0	0.221	0.594
		0.220	0.000				

20.8. Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων ανθράκων C5 με Pd₍₀₎

Οι εμπλουτισμένοι με μεταλλικό παλλάδιο μικροπορώδεις άνθρακες C5 χαρακτηρίστηκαν και μέσω θερμικής ανάλυσης υπό ατμόσφαιρα αέρα. Στο Σχήμα 115 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των δειγμάτων.

Όπως φαίνεται όλα τα δείγματα εμφανίζουν ένα μικρό ποσοστό απώλειας βάρους πριν τους 200 °C, που πιθανώς σχετίζεται με την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού. Η
διαφορά μεταξύ των ποσοστών αυτών φαίνεται να είναι ενδεικτική του διαφορετικού βαθμού υδροφιλικότητας που παρουσιάζουν τα δείγματα. Τα σημαντικότατα ποσοστά απώλειας βάρους που παρουσιάζουν τα δείγματα στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~ 200 - 600 °C κατά την οξείδωση / αποσύνθεσή τους, αντανακλούν το διαφορετικό βαθμό οξείδωσης της τους. Έτσι, τροποποιημένης επιφάνειάς το περισσότερο οξειδωμένο δείγμα (C5ox16h2N120Pd) οξειδώνεται πλήρως σε μικρότερη θερμοκρασία από το αμέσως επόμενο σε βαθμό οξείδωσης δείγμα (C50x6h2N120Pd), ενώ και τα δύο οξειδωμένα δείγματα φαίνεται να οξειδώνονται πλήρως σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία από το μη τροποποιημένο δείγμα C5Pd. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από ~ 600 - 800 °C το βάρος των δειγμάτων, το οποίο φαίνεται να παραμένει σταθερό, αντιστοιχεί στο ποσοστό του PdO, το οποίο δημιουργείται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η μικρή μείωση του ποσοστού αυτού μετά τους 800 °C οδηγεί στο τελικό υπολειπόμενο βάρος που αντιστοιχεί στο ποσοστό «φόρτωσης» σε παλλάδιο των εμπλουτισμένων δειγμάτων, δεδομένου ότι στη θερμοκρασία αυτή και σε ατμόσφαιρα αέρα, το οξείδιο του παλλαδίου αποσυντίθεται προς μεταλλικό παλλάδιο [Zhang 2002, Wu 2008, Dibandjo 2013].



Το ποσοστό σε παλλάδιο του δείγματος C5Pd εκτιμήθηκε γύρω στο 9 % wt, του δείγματος C50x6h2N120Pd γύρω στο 14 % wt και του δείγματος C50x16h2N120Pd γύρω στο 11 % wt. Στο Σχήμα 116 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των εμπλουτισμένων δειγμάτων του άνθρακα C5, με σκοπό τη διερεύνηση των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική μελέτη τους στις δεδομένες συνθήκες. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~200 – 600 °C των διαφορικών θερμογραφημάτων του Σχήματος 116 φαίνονται οι εξώθερμες μεταβολές που συμβαίνουν κατά την οξείδωση των δειγμάτων, μέχρι ολικής καύσης τους. Όπως παρατηρείται, η διαφορά στον βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων αντανακλάται και στις καμπύλες DTA, οι οποίες δίνουν ποιοτικές πληροφορίες για το ποσοστό και τη φύση των οξυγονούχων ομάδων (Σχήμα 106). Η ενδόθερμη μεταβολή που εμφανίζεται στη θερμοκρασία κοντά στους 800 °C σχετίζεται με τη θερμική διάσπαση του νεοδημιουργούμενου PdO προς μεταλλικό παλλάδιο.



20.9. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$

Στο Σχήμα 117 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες προσρόφησης και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών παλλαδίου - άνθρακα C5, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση και μέσω οξείδωσης με χρήση 2M HNO₃ στους 120 °C για 0h, 6h και 16h (C5Pd, C5ox6h2N120Pd, C5ox16h2N120Pd, αντίστοιχα). Τα εμπλουτισμένα με παλλάδιο δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες, οι οποίες είναι συνδυασμός των τύπων Ι και IV, με βρόχο υστέρησης τύπου H4 χαρακτηριστικού των υλικών

με σχισμοειδείς πόρους, η δομή των οποίων διατηρήθηκε και μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των δειγμάτων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 117, σε σχετικές πιέσεις χαμηλότερες από 0.01, όλα τα δείγματα εμφάνισαν μία απότομη αύξηση της ρόφησης, ενδεικτικής του σημαντικού ποσοστού μικροπόρων, που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Η θετική κλίση της καμπύλης σε σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.45 μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή ύπαρξη κάποιων υπερ-μικροπόρων και μικρών μεσοπόρων στον σκελετό των ανθράκων, ενώ η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού ρόφησης, με αύξηση της σχετικής πίεσης, καθώς και ο βρόχος υστέρησης, οφείλεται στη ρόφηση στους μεσοπόρων σε σχετική πίεση μεγαλύτερη από 0.95, υποδεικνύει την ύπαρξη μεγαλύτερων πόρων και εξωτερικής επιφάνειας, στα εν λόγω δείγματα.

Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου QSDFT (quenched solid density functional theory) στον κλάδο της προσρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν μέγιστο στην περιοχή των μικροπόρων και συγκεκριμένα στα ~ 0.6 nm, γεγονός που υποδηλώνει την κατά κύριο λόγο μικροπορώδη φύση των δειγμάτων.



Σχήμα 117: Ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$ (αριστερά) και οι αντίστοιχες κατανομές PSD (δεξιά). Η ισόθερμη του δείγματος C50x16h2N120Pd μετατέθηκε κάθετα κατά 25 cm³ STP · g⁻¹, ενώ κάθε καμπύλη PSD κατά 0.25 cm³ · g⁻¹ · nm⁻¹.

Στο Σχήμα 118 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου των δειγμάτων, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, σε σύγκριση και με την ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη

διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.



Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν, στο σύνολό τους, παρόμοιες ισόθερμες με τους αρχικούς άνθρακες από τους οποίους προήλθαν, με μικρή έως σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους. Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων παλλαδίου, υποδεικνύουν ότι η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου οδήγησε σε κάθε περίπτωση σε μερική φραγή των πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης N_2 σε

αυτούς. Η φραγή αυτή των πόρων, δεν είναι αποτέλεσμα της οξείδωσης αλλά της διασποράς νανοσωματιδίων Pd. Η διασπορά όμως των σωματιδίων φαίνεται να σχετίζεται με τον βαθμό οξείδωσης των υλικών, υποδεικνύοντας την επίδραση των οξυγονούχων ομάδων στο σχηματισμό νανοσωματιδίων μικρότερου μεγέθους τα οποία είναι ικανά να καλύψουν την είσοδο των μικροπόρων ή ακόμη και να εισαχθούν σε αυτούς. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας έδειζαν ότι η οξείδωση των δειγμάτων δεν έχει μεγάλη επίδραση στην πορώδη δομή των υλικών (τα δείγματα C5, C5ox6h2N120 και C5ox16h2N120 έχουν παρόμοιες ειδικές επιφάνειες και όγκο πόρων (Πίνακας 17, Σχήμα 61). Η εικόνα αλλάζει όμως άρδην μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων Pd, όπου παρατηρείται ότι αυξανομένου του βαθμού οξείδωσης τα νανοσωματίδια Pd φράσσουν τους πόρους πολύ πιο αποτελεσματικά. Έτσι οι ειδικές επιφάνειες (και όγκοι πόρων) ακολουθούν την σειρά C5Pd>>C5ox6h2N120Pd>>C5ox16h2N120Pd (ενώ προ εισαγωγής νανοσωματιδίων C5≈C5ox6h2N120≈ C5ox16h2N120).

Στον Πίνακα 43 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των επιλεγμένων ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Πί επι	Πίνακας 43: Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77 K, επιλεγμένων ανθράκων C5 εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$.								
		S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m²/g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	TPV (cm ^³ /g)	Μικρο- πορώδες (%)	Διάμετρος πόρων (nm)	
	C5Pd	475	507	0.18	0.02	0.20	88	0.6	
	C5ox6h2N120Pd	405	441	0.16	0.03	0.18	85	0.6	
	C5ox16h2N120Pd	228	260	0.09	0.02	0.11	82	0.7	

Σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους των αρχικών δειγμάτων άνθρακα C5, (παράγραφος 18.7), παρατηρείται σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων, κυρίως των μικροπόρων, των υλικών, μετά την εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειά τους.

20.10. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎.

Στο Σχήμα 119 παραθέτονται συγκριτικά τα φάσματα FTIR των τροποποιημένων μικροπορωδών ανθράκων C5, πριν και μετά την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους.

Οι ευρείες ταινίες στις περιοχές 1000-1300 cm⁻¹ και 1500-1600 cm⁻¹ που οφείλονται σε

δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας και σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, αντίστοιχα, εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων του άνθρακα C5. Η κορυφή κοντά στους 1720 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O και σχετίζεται άμεσα με την εισαγωγή δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια κατόπιν τροποποίησης των ανθράκων με χρήση HNO₃, παρατηρείται στα οξειδωμένα δείγματα τόσο πριν, όσο και μετά τον εμπλουτισμό τους με μεταλλικά νανοσωματίδια.



Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά τον εμπλουτισμό τους με μέταλλο, δεν παρουσίασαν μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερες συχνότητες, σε σχέση με εκείνες των μη εμπλουτισμένων υλικών, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ανθράκων. Η μικρή διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των κορυφών των εμπλουτισμένων δειγμάτων, σε σχέση με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, οι οποίες σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών C=O, C-O ή/και C-OH, πιθανόν να οφείλονται στην ισχυρή δράση του αναγωγικού μέσου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το NaBH₄ έχει ως γνωστόν την ιδιότητα να ανάγει αλδεΰδες και κετόνες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες. Ωστόσο οι διαφορές είναι μικρές και δεν φαίνεται να επιφέρουν κάποια σημαντική αλλαγή στη χημεία της επιφάνειας των δειγμάτων.

20.11. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM επιλεγμένων ανθράκων C5 με Pd₍₀₎

Η μορφολογία της επιφάνειας των εμπλουτισμένων ανθράκων C5, καθώς και το μέσο μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ πάνω σε αυτή, χαρακτηρίστηκαν μέσω τεχνικής SEM.



Οι εικόνες SEM του Σχήματος 120 αποκαλύπτουν την τυπική ακανόνιστη δομή των μικροπορωδών ανθράκων C5, καθώς και καλώς διεσπαρμένα νανοσωματίδια παλλαδίου με μέσο μέγεθος 15-20 nm. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι πόροι του συγκεκριμένου υλικού είναι μικρότεροι από την διακριτική ικανότητα της τεχνικής SEM και άρα παρατηρούνται μόνο νανοσωματίδια που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια. Το γεγονός ότι στο έντονα οξειδωμένο δείγμα C50x16h2N120Pd η διασπορά των καταλυτικών κέντρων φαίνεται να είναι αραιότερη, πιθανώς οφείλεται στο ότι περισσότερα σωματίδια έχουν εισαχθεί στους πόρους του συστήματος (και άρα είναι μικρότερου μεγέθους). Η πιθανότητα αυτή συνάδει με την εκτενή φραγή πόρων που διαπιστώθηκε μέσω ποροσιμετρίας για τα οξειδωμένα δείγματα και ενισχύει την άποψη ότι οι οξυγονούχες ομάδες ευνοούν τον σχηματισμό μεταλλικών σωματιδίων μικρότερου μεγέθους.

20.12. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H₂ στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar των επιλεγμένων ανθράκων C5 με νανοσωματίδια Pd₍₀₎,

Με σκοπό την αξιολόγηση της ροφητικής ικανότητας, των εμπλουτισμένων δειγμάτων C5, η ανάπτυξη των οποίων έλαβε χώρα με χρήση επιλεγμένων συνθηκών τροποποίησης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου στους 298 K και σε πίεση μέχρι 20 bar.

Στο Σχήμα 121 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου των σύνθετων C5Pd, C5ox6h2N120Pd και C5ox16h2N120Pd υλικών (συνεχόμενες γραμμές) σε σύγκριση και με την ισόθερμη του αρχικού άνθρακα C5 (διακεκομμένες), από τον οποίον προήλθαν. Το δείγμα του αρχικού άνθρακα C5 παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό ρόφησης σε υδρογόνο, το οποίο όπως φαίνεται αυξάνει σχεδόν γραμμικά με αύξηση της πίεσης, χωρίς την εμφάνιση υστέρησης (ισόθερμος τύπου Henry).



Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα, των οποίων η επιφάνεια έχει εμπλουτιστεί με νανοσωματίδια Pd, παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη ροφητική ικανότητα σε θερμοκρασία δωματίου, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους. Η απότομη αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο, που παρατηρείται σε πολύ χαμηλές πιέσεις, θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό του υδριδίου PdH_x, το οποίο κορέννυται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλές πιέσεις H₂, ενώ η ακόλουθη σχεδόν γραμμική αύξηση της ρόφησης, σε μεγαλύτερες πιέσεις, φαίνεται να επηρεάζεται από τη φύση και τη χημεία της επιφάνειας των υλικών υποστήριξης. Η κλίση των ισοθέρμων των υπό μελέτη σύνθετων υλικών, υποδεικνύει ότι η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, στο εν λόγω σύστημα και υπό τις δεδομένες συνθήκες, μπορεί άλλοτε να δράσει θετικά (δείγμα C5ox6h2N120Pd) κι άλλοτε αρνητικά (δείγμα C5ox16h2N120Pd) στην αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο μέσω spillover. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει βέλτιστες συνθήκες τροποποίησης, οι οποίες μπορεί να επιδρούν και στη φύση, εκτός από το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων. Όπως φαίνεται, η οξείδωση είναι σε κάποιες περιπτώσεις ικανή να οδηγήσει στην εισαγωγή νέων οξυγονούχων ομάδων συγκεκριμένης φύσης σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους κι από τα καταλυτικά κέντρα, οι οποίες μπορεί να ευνοούν την επιφανειακή διάχυση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2011b, Lueking 2013, Liu 2013]. Παρόλα αυτά, σημαντική είναι και η πιθανότητα η παρατεταμένη οξείδωση να οδηγεί σε περαιτέρω οξείδωση των υπαρχόντων αλλά και νεοεισαχθέντων ομάδων προς παραγωγή διαφορετικών ομάδων, όπως για παράδειγμα των υδροξυλικών ομάδων της επιφάνειας (-OH) προς σχηματισμό καρβονυλικών ομάδων (C=O) και των καρβονυλικών προς σχηματισμό καρβοξυλικών (-COOH) [Toebes 2004, Peng 2006], οι οποίες μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ικανές στο να ευνοήσουν την επιφανειακή διάχυση των ατόμων και τελικώς τη ρόφησή τους [Wang 2010b, Li 2011a].

Από την άλλη πλευρά, πολύ σημαντική είναι και η πιθανότητα, η έντονη οξείδωση να οδηγεί στην εισαγωγή πολύ πυκνών οξυγονούχων ομάδων και κατ' επέκταση να επιδρά αρνητικά στη ροφητική ικανότητα των υλικών λόγω π.χ. στερεοχημικής παρεμπόδισης [Bhat 2009, Huang 2010a, Huang 2010b, Georgakis 2007, Takagi 2004]. Η υστέρηση που παρατηρείται θα μπορούσε να αποδοθεί σε απόκλιση από απλά φαινόμενα φυσιορρόφησης (ασθενής χημειορρόφηση) σε συνδυασμό με αργές κινητικές τέτοιου είδους συστημάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης, μετρήθηκε παρόμοια ποσότητα ροφημένου υδρογόνου. Επομένως, αν και το φαινόμενο είναι μη αντιστρεπτό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν υφίσταται μόνιμος κορεσμός του υλικού, απλώς οι θέσεις προσρόφησης ελευθερώνονται εκ νέου με ήπια θέρμανση.

Με σκοπό την διερεύνηση ύπαρξης συνεργιστικών φαινομένων μέσω του μηχανισμού spillover, οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου του δείγματος C5, πριν και μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συγκρίθηκαν με τη θεωρητικώς υπολογισμένη (για κάθε σημείο ισορροπίας) ισόθερμη, η οποία προέκυψε με πρόσθεση των συνεισφορών των μεμονωμένων στοιχείων του σύνθετου υλικού, σε 298 K και πίεση μέχρι 20 bar (Σχήμα 122).



Όπως παρατηρείται, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Το γεγονός ότι σε χαμηλές πιέσεις η πραγματική ισόθερμος ταυτίζεται με την θεωρητική της προσθετικής δράσης των επιμέρους στοιχείων, ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις φαίνεται να αποκλίνει θετικά, μοιάζει να έρχεται σε αντίθεση με αναφορές [Li 2011a, Ansón 2006] που υποστηρίζουν ότι το φαινόμενο του spillover λαμβάνει χώρα μόνο σε χαμηλές πιέσεις, αν και η συνεισφορά του στη συνολική ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υψηλές πιέσεις, φαίνεται να είναι όντως πολύ μικρή. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι για τους υπολογισμούς της θεωρητικής καμπύλης δεν έχει ληφθεί υπ' όψιν η σημαντική μείωση στην ειδική επιφάνεια του C5Pd (475 m²/g) σε σχέση με το C5 (552 m²/g). Με τον τρόπο αυτό η σύμπτωση θεωρητικής (αθροιστικής) και πειραματικής καμπύλης απλά υποδηλώνει μικρή (πλην όμως θετική) συνεισφορά την ειδικής επιφάνεια ζάναι τέτοιου μεγέθους που απλώς αναιρεί την μείωση της ειδικής επιφάνειας λόγω διασποράς σωματιδίων Pd.

Το ροφημένο ποσό που φαίνεται να παραμένει χωρίς να εκροφάται ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης. Την

εν λόγω πρόταση, υποστηρίζει και το γεγονός ότι το ποσό αυτό φαίνεται να εκροφάται μόνο κατόπιν ήπιας θέρμανσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 120 °C, όπως έδειξε η παρακάτω μελέτη.

Στο Σχήμα 123 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κινητικής μελέτης για τα πρώτα σημεία ρόφησης υδρογόνου (P < 1 bar) των σύνθετων δειγμάτων του άνθρακα C5, τα οποία προέκυψαν κατά τη μέτρηση ρόφησης υδρογόνου στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar (1st), την ακόλουθη απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία δωματίου και επανάληψη δεύτερου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό μέρμανσης στους 120 °C και επανάληψη τρίτου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (3rd).



Από τα διαγράμματα κινητικής των πρώτων σημείων φαίνεται ότι το φαινόμενο της ρόφησης υδρογόνου, του υπό εξέταση συστήματος, περιλαμβάνει και φαινόμενα ασθενούς

χημειορρόφησης. Δεδομένου ότι η φυσική προσρόφηση καθώς και ο σχηματισμός υδριδίου είναι γρήγορες διεργασίες, η σχετικά αργή κινητική που εμφανίζεται υποδεικνύει την ύπαρξη φαινομένων χημειορρόφησης. Το γεγονός ότι κατά τη 2^{η} μέτρηση, η κινητική των υπό εξέταση δειγμάτων φτάνει πιο γρήγορα σε πλατώ, ενώ παράλληλα η ροφητική τους ικανότητα μειώνεται σημαντικά, υποδεικνύει ότι ένα μέρος των ροφημένων ατόμων υδρογόνου δεν αποδεσμεύεται κατά την απλή απαερίωση σε θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα μόνο τα γρήγορα και πλήρως αντιστρεπτά, στους 298 K, φαινόμενα της φυσιορρόφησης και του σχηματισμού υδριδίου. Από την άλλη μεριά, κατόπιν απαερίωσης με χρήση ήπιας θέρμανσης, το σύστημα φαίνεται να παρουσιάζει ξανά αργή κινητική, η οποία φαίνεται να είναι και σχετικά βελτιωμένη σε σύγκριση με εκείνη της 1^{ης} μέτρησης, ενώ η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο προσεγγίζει την αντίστοιχη ποσότητα της αρχικής μέτρησης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη αντιστρεπτών, υπό συνθήκες, φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης, τα οποία ωστόσο παρουσιάζουν πολύ αργές κινητικές για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Το γεγονός ότι η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο της 3^{ης} μέτρησης, στην περίπτωση του έντονα οξειδωμένου δείγματος, φαίνεται να μειώνεται ελαφρά σε σχέση με την αντίστοιχη της 1^{ης} μέτρησης, είναι ένδειξη ότι ένα μικρό ποσοστό ατομικού υδρογόνου πιθανώς να χημειορροφάται πιο ισχυρά στην επιφάνεια, παρουσία δραστικών οξυγονούχων ομάδων συγκεκριμένης φύσης ή/και ποσοστού.

Η αύξηση του βαθμού οξείδωσης του συγκεκριμένου συστήματος, υπό τις δεδομένες συνθήκες, φαίνεται να δρα διαφορετικά στη διάχυση / ρόφηση του υδρογόνου.

Το έντονα οξειδωμένο δείγμα C5ox16h2N120Pd παρουσιάζει αργή κινητική, καθώς και μεγαλύτερο ποσοστό σε ροφημένη ποσότητα υδρογόνου σε χαμηλές πιέσεις σε σχέση με το μη οξειδωμένο δείγμα C5Pd. Ωστόσο η αποθηκευτική του ικανότητα σε σχετικά υψηλές πιέσεις φαίνεται να είναι μικρότερη, τόσο από το ήπια, όσο και από το μη οξειδωμένο δείγμα. Από την άλλη πλευρά, το ήπια οξειδωμένο δείγμα C5ox6h2N120Pd παρουσιάζει πιο γρήγορη κινητική, καθώς και αυξημένη ποσότητα σε ροφημένο υδρογόνο, σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, τόσο σε χαμηλές όσο και σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι υπό συνθήκες οι δραστικές οξυγονούχες ομάδες είναι πράγματι ικανές να διευκολύνουν τη διάχυση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις της επιφάνειας και να οδηγήσουν σε αύξηση της ροφητικής ικανότητας τέτοιου είδους συστημάτων.

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι οι υδροξυλικές ομάδες (-OH) φαίνεται να διευκολύνουν σημαντικά την επιφανειακή διάχυση του υδρογόνου [Lueking 2013]. Επιπρόσθετα, αναφορές επισημαίνουν και τον σημαντικό ρόλο που μπορεί να παίζει στην κινητική, η επιφάνεια των καταλυτικών κέντρων, η οποία εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος και τη διασπορά των

μεταλλικών νανοσωματιδίων [Chen 2012b], τα οποία επηρεάζονται, επίσης, από την παρουσία οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια [Liu 2013], ενώ παράλληλα οι ομάδες αυτές μπορούν να δράσουν και ως «γέφυρες» που βελτιώνουν την επαφή μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος [Wang 2010b, Lueking 2004, Adams 2010, Prins 2012]. Οι παραπάνω αναφορές υποδεικνύουν ότι η φύση και το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων, του υπό εξέταση συστήματος, χρήζουν λεπτομερέστερης ανάλυσης.

Στον Πίνακα 44 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα σε υδρογόνο του αρχικού άνθρακα C5 και των εμπλουτισμένων δειγμάτων με νανοσωματίδια Pd₍₀₎, σε298 K και πίεση μέχρι 20 bar.

Πίνακας 44: Ροφητική ικανότητα σε Η ₂ των επιλεγμένων ανθράκων C5, πριν και μετά τη διασπορά								
σωματιδίων Pd(0), βάσει ανάλυσ	ης των ισοθέρμων ρό	φησης-εκρόφr	σης H ₂ έως 20 bar στους 298 K.					
		H ₂ uptake, 298K, 20bar						
		(wt%)						
	C5	0.11						
	CED4	0.16						

0.20

0.15

C5ox6h2N120Pd

C5ox16h2N120Pd

Από τη σύγκριση των ποσοστών του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σχετικά σημαντική αύξηση που παρουσιάζει η ικανότητα ρόφησης υδρογόνου του άνθρακα C5, στο υπό εξέταση σύστημα, μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του, η οποία μάλιστα φαίνεται να επηρεάζεται από την αύξηση του βαθμού οξείδωσης, υπό τις δεδομένες συνθήκες, ωστόσο όχι αναλογικά. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή οζυγονούχων ομάδων με χρήση 2M HNO₃ στους 120 °C και διάρκεια 6h, φαίνεται να ευνοεί σημαντικά τη ροφητική του ικανότητα, σε σχετικά υψηλές πιέσεις μέχρι 20 bar και θερμοκρασία δωματίου, ενώ από την άλλη, η αύξηση της διάρκειας της επεξεργασίας της οξείδωσης στις 16h, μοιάζει να μην επιδρά θετικά στο τελικό ποσοστό του ροφημένου υδρογόνου, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της πολυπλοκότητας του μηχανισμού ρόφησης spillover και της επίδρασης που μπορεί να έχει σε αυτόν και η χημεία της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης.

20.13. Αποτελέσματα ανάλυσης XRPD επιλεγμένων ανθράκων CA με Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 124 παραθέτονται τα διαγράμματα XRPD σε ευρείες γωνίες, των εμπλουτισμένων με μέταλλο ανθράκων CA. Τα δείγματα παρουσίασαν ευκρινείς κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (111), (200) και (220) της fcc κρυσταλλικής δομής του μεταλλικού παλλαδίου (Fm3m), ενώ δεν παρατηρήθηκε καμμία χαρακτηριστική

κορυφή που να αντιστοιχεί στην παρουσία οξειδίων του παλλαδίου. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pd₍₀₎ των υλικών, με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer στην κορυφή των (111) επιπέδων του μεταλλικού παλλαδίου, εκτιμήθηκε γύρω στα 10 nm, σε συμφωνία και με την ανάλυση των αντίστοιχων εικόνων SEM των εν λόγω δειγμάτων.



Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης που παρουσιάζουν τα διαγράμματα XRPD των δειγμάτων, σε 2θ γωνίες κοντά στις 26°, η οποία σχετίζεται με τη δομή ανθρακικών υλικών ((002) ανάκλαση γραφίτη), υποδεικνύει την κατά κύριο λόγο άμορφη δομή των ανθράκων CA, που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Η κατά βάση άμορφη φύση των ανθράκων (στροβιλοστρωματική δομή), φαίνεται κι από την ενδοστρωματική απόσταση d_{002} των υλικών, η οποία υπολογίστηκε μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφιτικού πλέγματος (~ 0.33 – 0.34 nm), όπως παρουσιάζεται στον συγκεντρωτικό Πίνακα 45.

Πίνακας 45: Αποτελέσματα ανάλυσης των διαγραμμάτων XRPD (ευρείες γωνίες) για την εξαγωγή								
δομικών χαρακτηριστικών που σχετίζονται με το βαθμό γραφιτοποίησης των επιλεγμένων								
ανθράκων CA με νανοσωμα	ιτίδια Pd ₍₀₎ .							
		2θ (°)	d ₀₀₂ (nm)					
	CAPd	25.0	0.356					
	CAox6h2N120Pd	26.0	0.342					
	CAox12h2N120Pd	26.0	0.342					

Στον Πίνακα 46 παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος των μεταλλικών νανοσωματιδίων $Pd_{(0)}$, όπως υπολογίστηκαν βάσει της γεωμετρίας της κρυσταλλικής δομής τους και της θέσης της κύριας κορυφής στα διαγράμματα XRPD. Η παρατηρούμενη σχάση της κύριας κορυφής (ή η ελαφριά μετατόπιση προς μικρότερες 2θ) στις περιπτώσεις των οξειδωμένων δειγμάτων, υποδεικνύει την ύπαρξη και μικρότερων σωματιδίων παλλαδίου στην επιφάνεια του υποστρώματος και ίσως είναι ενδεικτική της επίδρασης της χημείας της επιφάνειας στο μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι τιμές a_0 για τα μεγάλα νανοσωματίδια παλλαδίου είναι όμοια με εκείνη του καθαρού μεταλλικού παλλαδίου (~0.389 nm), ενώ οι αντίστοιχες τιμές a_0 των μικρών νανοσωματιδίων παλλαδίου είναι εμφανώς μεγαλύτερες (~0.395 nm). Αυτή η διεύρυνση της πλεγματικής σταθεράς των πολύ μικρών σωματιδίων / πλειάδων Pd έχει παρατηρηθεί και αναφερθεί στη βιβλιογραφία [Dibandjo 2013] και θα μπορούσε να οφείλεται στην επιφανειακή τάση των νανοσωματιδίων, λόγω του αυξημένου λόγου της επιφάνειας προς τον όγκο που παρουσιάζουν με μείωση του μεγέθους τους, η οποία διαταράσσει την κρυσταλλική δομή σε σχέση με το μεταλλικό παλλάδιο [Lin 2007].

Πίνακας 46:	Αποτελέσματα	α ανάλυσ	ης των	ν δια	αγραμμάτο	ov XRPI	Ο (ευρείες	γωνίες)	για	τον
προσδιορισμό	των πλεγμαι	ικών πα	ραμέτρ	ων	των μετ	αλλικών	νανοσωμα	τιδίων Ι	Pd ₍₀₎ 1	των
επιλεγμένων σ	ύνθετων υλικών	ν της αερο	ογέλης	άνθρο	ακα CA.					
		d ₁₁₁	a ₀					d ₁₁₁	a ₀	

		M111	~ 0			₩111	~ 0	
	2θ (°)	(nm)	(nm)		2θ (°)	(nm)	(nm)	
CAPd	40.2	0.224	0.389	CAox6h2N120Pd	39.6	0.228	0.394	[
CAox12h2N120Pd	40.2	0.224	0.389	CAox12h2N120Pd	39.5	0.228	0.395	[

20.14. Αποτελέσματα TGA/TDA επιλεγμένων ανθράκων CA με Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 125 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των σύνθετων δειγμάτων CA, υπό ατμόσφαιρα αέρα.

Όπως φαίνεται όλα τα δείγματα εμφανίζουν ένα μικρό ποσοστό απώλειας βάρους πριν τους 200 °C, που πιθανώς σχετίζεται με την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων νερού που βρίσκονταν μέσα στους πόρους των δειγμάτων. Η διαφορά μεταξύ των ποσοστών αυτών φαίνεται να είναι ενδεικτική του διαφορετικού βαθμού υδροφιλικότητας που παρουσιάζουν τα δείγματα, μετά την τροποποίησης της επιφάνειά τους, μέσω υγρής οξείδωσης. Τα σημαντικότατα ποσοστά απώλειας βάρους που παρουσιάζουν τα δείγματα στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~ 200 – 500 °C κατά την οξείδωση / αποσύνθεσή τους, αντανακλούν το διαφορετικό βαθμό οξείδωσης της τροποποιημένης επιφάνειάς τους. Έτσι, το περισσότερο οξειδωμένο δείγμα (CAox12h2N120Pd) το οποίο περιέχει περισσότερες οξυγονούχες ομάδες οξειδώνεται πλήρως σε μικρότερη θερμοκρασία από το αμέσως επόμενο

σε βαθμό οξείδωσης δείγμα (CAox6h2N120Pd), ενώ και τα δύο οξειδωμένα δείγματα οξειδώνονται πλήρως σε μικρότερη θερμοκρασία από το μη τροποποιημένο δείγμα CAPd. Στη θερμοκρασιακή περιοχή από ~ 500 – 800 °C το βάρος των δειγμάτων, το οποίο φαίνεται να παραμένει σταθερό, αντιστοιχεί στο ποσοστό του PdO, το οποίο δημιουργείται κατά τη διάρκεια της οξείδωσης. Η μικρή μείωση του ποσοστού αυτού μετά τους 800 °C οδηγεί στο τελικό υπολειπόμενο βάρος που αντιστοιχεί στο ποσοστό «φόρτωσης» σε παλλάδιο των εμπλουτισμένων δειγμάτων, δεδομένου ότι σε αυτή τη θερμοκρασία και σε ατμόσφαιρα αέρα το οξείδιο του παλλαδίου αποσυντίθεται προς μεταλλικό παλλάδιο [Zhang 2002, Wu 2008, Dibandjo 2013].

Το ποσοστό σε παλλάδιο του δείγματος CAPd εκτιμήθηκε γύρω στο 7 % wt, ενώ των δειγμάτων CAox6h2N120Pd CAox12h2N120Pd γύρω στο 12 % wt.



Στο Σχήμα 126 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης των εμπλουτισμένων δειγμάτων του άνθρακα CA, με σκοπό τη διερεύνηση των διαφόρων φυσικοχημικών διεργασιών οι οποίες μπορεί να λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική μελέτη τους στις δεδομένες συνθήκες. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από ~200 – 500 °C των διαφορικών θερμογραφημάτων του Σχήματος 126 φαίνονται οι εξώθερμες μεταβολές που συμβαίνουν κατά την οξείδωση των δειγμάτων, μέχρι ολικής καύσης τους. Όπως παρατηρείται, η διαφορά στον βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων αντανακλάται και στις

καμπύλες DTA, οι οποίες δίνουν ποιοτικές πληροφορίες για το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων που φέρουν στην επιφάνειά τους τα εν λόγω δείγματα. Η ενδόθερμη μεταβολή που εμφανίζεται στη θερμοκρασία κοντά στους 800 °C σχετίζεται με τη θερμική διάσπαση του νεοδημιουργούμενου PdO προς μεταλλικό παλλάδιο.



20.15. Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2 στους 77 K επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$

Στο Σχήμα 127 παραθέτονται συγκριτικά οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ και οι αντίστοιχες κατανομές του μεγέθους των πόρων των σύνθετων υλικών παλλαδίου – άνθρακα CA, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση μέσω οξείδωσης με χρήση HNO₃ 2M στους 120 °C για 0h, 6h και 12h (CAPd, CAox6h2N120Pd, CAox12h2N120Pd, αντίστοιχα). Τα εμπλουτισμένα με παλλάδιο δείγματα παρουσίασαν ισόθερμες καμπύλες τύπου IV και υστέρηση τύπου H2. Οι βρόχοι αυτοί είναι χαρακτηριστικοί για πεπλεγμένα πορώδη συστήματα οι πόροι των οποίων δεν έχουν σαφές σχήμα, έχουν ευρεία κατανομή μεγεθών και πιθανώς διασυνδέονται μέσω στενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι οι πορώδεις ύαλοι και δίκτυα πόρων που σχηματίζονται από συμπαγή σφαιρικά σωματίδια, όπως στην περίπτωση των υλικών αυτών. Η έντονη αύξηση του ροφημένου αζώτου σε πολύ χαμηλές σχετικές πιέσεις (P/P₀ ≤ 0.01) σχετίζεται με την πλήρωση των μικροπόρων των υλικών ή/και την έναρξη σχηματισμού πολυστοιβάδας και είναι ενδεικτική του μικροπορώδους και της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων. Η θετική κλίση της καμπύλης στις μεσαίες σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.75 μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή ύπαρξη κάποιων υπερ-μικροπόρων και μικρότερων μεσοπόρων στον σκελετό των ανθράκων. Η απότομη άνοδος της καμπύλης στην μικρή περιοχή σχετικών πιέσεων ($0.75 < P/P_0 < 0.9$) όπου λαμβάνει χώρα το τριχοειδές φαινόμενο είναι ενδεικτικό του σχετικά μεγάλου μεγέθους μεσοπόρων των εν λόγω δειγμάτων. Η ροφημένη ποσότητα του αερίου στη λήξη του σταδίου της συμπύκνωσης, όπου λαμβάνει χώρα η πλήρωση όλων των πόρων με υγρό, αντικατοπτρίζει τον συνολικό όγκο των πόρων, ενώ το γεγονός ότι σε σχετικές πιέσεις κοντά στον κορεσμό το ποσό που ροφάται παρουσιάζει μια μικρή τελική αύξηση, υποδεικνύει ότι τα εν λόγω δείγματα έχουν μεγαλύτερους πόρους και εξωτερική επιφάνεια.



Οι κατανομές μεγέθους των πόρων (PSD) των υλικών, όπως προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου BJH (Barrett, Joyner and Halenda) στον κλάδο της εκρόφησης των ισοθέρμων, παρουσιάζουν, ευρείες κορυφές στη περιοχή των 10-20 nm, υποδεικνύοντας το μεγάλο μέγεθος των μεσοπόρων αυτών των ανθράκων.

Στο Σχήμα 128 παραθέτονται οι ισόθερμες αζώτου των δειγμάτων, πριν και μετά την εναπόθεση των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά τους, σε σύγκριση και με την, ανηγμένη ως προς τη μάζα του άνθρακα, ισόθερμη του εκάστοτε σύνθετου υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της διαδικασίας εμπλουτισμού των υλικών με μεταλλικά νανοσωματίδια, στα πορώδη χαρακτηριστικά τους.



Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν παρόμοιες ισόθερμες με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, με μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων τους. Οι θεωρητικές ισόθερμες των σύνθετων υλικών, από τις οποίες έχει αφαιρεθεί η μάζα των μη ροφητικών νανοσωματιδίων του παλλαδίου, υποδεικνύουν ότι η διαδικασία της εναπόθεσης μετάλλου οδήγησε, σε μικρό ποσοστό, σε μερική φραγή κάποιων πόρων των υλικών και παρεμπόδιση της ρόφησης N_2 σε αυτούς.

Στον Πίνακα 47 παραθέτονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των εμπλουτισμένων με μεταλλικά νανοσωματίδια Pd₍₀₎ ανθράκων CA, η ανάπτυξη των οποίων έγινε με εφαρμογή επιλεγμένων συνθηκών τροποποίησης.

Πί επι	Πίνακας 47: Αποτελέσματα ανάλυσης των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης N_2 σε 77 K, επιλεγμένων ανθράκων CA εμπλουτισμένων με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$.										
	$\begin{bmatrix} S_{BET} & S_{micro} & V_{micro} & V_{meso} & TPV & Mικρo- Διάμετρος \\ (m2/g) & (m2/g) & (cm3/g) & (cm3/g) & (cm3/g) & (m) \end{bmatrix}$										
	CAPd	664	725	0.26	0.93	1.19	22	14.4			
	CAox6h2N120Pd	629	687	0.24	0.92	1.17	21	14.4			
	CAox12h2N120Pd	542	590	0.21	0.86	1.07	20	14.4			
00	Ο συνολικός όγκος πόρων TPV υπολογίστηκε σε $P/P_0 = 0.99$										

Σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά του πορώδους των αρχικών δειγμάτων άνθρακα C5, τα οποία περιγράφονται σε προηγούμενη ενότητα, παρατηρείται σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων, των υλικών, μετά την εναπόθεση μετάλλου στην επιφάνειά τους.

20.16. Αποτελέσματα ανάλυσης φασμάτων FTIR επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια Pd₍₀₎

Στο Σχήμα 129 παραθέτονται συγκριτικά τα φάσματα FTIR των τροποποιημένων ανθράκων CA, πριν και μετά την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνειά τους.

Οι ευρείες κορυφές στις περιοχές 1000-1300 cm⁻¹ και 1500-1600 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις δεσμών C-O ή/και C-OH ομάδων της επιφάνειας και σε δονήσεις αρωματικών C=C δεσμών ή/και δεσμών C=O οξυγονούχων ομάδων, αντίστοιχα, εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων του άνθρακα CA (κυρίως στων τροποποιημένων). Η κορυφή κοντά στους 1720 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης δεσμών C=O και σχετίζεται άμεσα με την εισαγωγή δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια κατόπιν τροποποίησης των ανθράκων με χρήση HNO₃, παρατηρείται στα οξειδωμένα δείγματα τόσο πριν, όσο και μετά τον εμπλουτισμό τους με μεταλλικά νανοσωματίδια.

Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά τον εμπλουτισμό τους με μέταλλο, δεν παρουσίασαν μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερες συχνότητες, σε σχέση με εκείνες των μη εμπλουτισμένων υλικών, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των ανθράκων. Η εμφανής διαφοροποίηση στις σχετικές εντάσεις των κορυφών των εμπλουτισμένων δειγμάτων, σε σχέση με εκείνες των αρχικών ανθράκων από τους οποίους προήλθαν, οι οποίες σχετίζονται με δονήσεις των δεσμών C=O, C-O ή/και C-OH, πιθανόν να οφείλονται στην ισχυρή δράση του αναγωγικού μέσου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το NaBH4 έχει ως

γνωστόν την ιδιότητα να ανάγει αλδεΰδες και κετόνες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες. Ωστόσο οι διαφορές δεν υποδεικνύουν κάποια σημαντική αλλαγή στη χημεία της επιφάνειας των δειγμάτων.



20.17. Αποτελέσματα ανάλυσης εικόνων SEM των επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια Pd₍₀₎

Η μορφολογία της επιφάνειας των εμπλουτισμένων ανθράκων CA, καθώς και το μέσο μέγεθος και η διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pd₍₀₎ πάνω σε αυτή, χαρακτηρίστηκαν μέσω της τεχνικής SEM και οι εικόνες που ελήφθησαν παραθέτονται συγκεντρωτικά στο Σχήμα 130.





Στα μικρογραφήματα του Σχήματος 130 φαίνεται καθαρά η τυπική μακροδομή των δειγμάτων CA, η οποία αποτελείται από ένα τριδιάστατο δίκτυο διασυνδεόμενων σφαιρικών σωματιδίων άνθρακα, σχετικά ομοιόμορφου μεγέθους. Η μορφολογία των υλικών διατηρείται ακόμη και μετά την τροποποίησή τους μέσω οξείδωσης ή/και εμπλουτισμού τους με μέταλλο, ενώ σε όλα τα δείγματα φαίνεται να έχει γίνει καλή διασπορά νανοσωματιδίων παλλαδίου με μέσο μέγεθος ~ 11 nm.

20.18. Αποτελέσματα ανάλυσης μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης H_2 στους 298 K και έως 20 bar των επιλεγμένων ανθράκων CA με νανοσωματίδια $Pd_{(0)}$

Στο Σχήμα 131 παραθέτονται οι ισόθερμες υδρογόνου των σύνθετων αυτών υλικών (συνεχόμενες γραμμές) σε σύγκριση και με την ισόθερμη του αρχικού άνθρακα CA (διακεκομμένες), από τον οποίον προήλθαν.

Το δείγμα του αρχικού άνθρακα CA παρουσιάζει χαμηλό ποσοστό ρόφησης σε υδρογόνο, το οποίο όπως φαίνεται αυξάνει σχεδόν γραμμικά με αύξηση της πίεσης, χωρίς την εμφάνιση υστέρησης (ισόθερμος τύπου Henry).



Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα, των οποίων η επιφάνεια έχει εμπλουτιστεί με νανοσωματίδια Pd, παρουσιάζουν υψηλότερη ροφητική ικανότητα σε θερμοκρασία δωματίου, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους. Η απότομη αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο, που παρατηρείται σε πολύ χαμηλές πιέσεις, θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό του υδριδίου PdH_x, το οποίο κορέννυται ταχέως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλές πιέσεις Η₂, ενώ η ακόλουθη σχεδόν γραμμική αύξηση της ρόφησης, σε μεγαλύτερες πιέσεις, φαίνεται να επηρεάζεται από τη φύση και τη χημεία της επιφάνειας των υλικών υποστήριξης. Η κλίση των ισοθέρμων των υπό μελέτη σύνθετων υλικών, υποδεικνύει ότι η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, στο εν λόγω σύστημα και υπό τις δεδομένες συνθήκες, μπορεί να μην ωφελεί ιδιαίτερα την αύξηση της ροφημένης ποσότητας σε υδρογόνο μέσω spillover. Γενικά, η οξείδωση ανάλογα με τη δριμύτητά της, σε σχέση και με τη φύση του ανθρακούχου υποστρώματος, είναι ικανή να οδηγήσει στην εισαγωγή διαφόρων οξυγονούχων ομάδων, σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους κι από τα καταλυτικά κέντρα, οι οποίες μπορεί να ευνοούν λιγότερο ή περισσότερο την επιφανειακή διάχυση / ρόφηση του ατομικού υδρογόνου σε απομακρυσμένες θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας [Psofogiannakis 2009a, Psofogiannakis 2011b, Huang 2010a, Huang 2010b, Lueking 2013, Liu 2013]. Η υστέρηση που παρατηρείται θα μπορούσε να αποδοθεί σε απόκλιση από απλά φαινόμενα φυσιορρόφησης (ασθενής χημειορρόφηση) σε συνδυασμό με αργές κινητικές τέτοιου είδους συστημάτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατόπιν κατάλληλης απαερίωσης, μετρήθηκε παρόμοια ποσότητα ροφημένου υδρογόνου. Επομένως αν και το φαινόμενο είναι μη αντιστρεπτό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν υφίσταται μόνιμος κορεσμός του υλικού, απλώς οι θέσεις προσρόφησης ελευθερώνονται εκ νέου με ήπια θέρμανση.

Με σκοπό την διερεύνηση ύπαρξης συνεργιστικών φαινομένων μέσω του μηχανισμού spillover, οι ισόθερμες ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου του δείγματος CA, πριν και μετά την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συγκρίθηκαν με τη θεωρητικώς υπολογισμένη (για κάθε σημείο ισορροπίας) ισόθερμη, η οποία προέκυψε με απλή πρόσθεση των συνεισφορών των μεμονωμένων στοιχείων του σύνθετου υλικού, στους 298 K και σε πίεση μέχρι 20 bar (Σχήμα 132).





Όπως παρατηρείται, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

Η αύξηση είναι σχετικά σημαντική συγκριτικά με την απόδοση του αρχικού μη εμπλουτισμένου άνθρακα, καθώς και σε σχέση με τη θεωρητική απόδοση που θα είχε το σύνθετο υλικό, αν τα φαινόμενα που λάμβαναν μέρος ήταν μόνο ο σχηματισμός υδριδίου στα σωματίδια παλλαδίου και η φυσική προσρόφηση του μοριακού υδρογόνου.

Το ροφημένο ποσό που φαίνεται να παραμένει χωρίς να εκροφάται ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης. Την εν λόγω πρόταση, υποστηρίζει και το γεγονός ότι το ποσό αυτό φαίνεται να εκροφάται μόνο κατόπιν ήπιας θέρμανσης σε θερμοκρασίες κοντά στους 120 °C, όπως παρατηρήθηκε μέσω της παρακάτω μελέτης.

Στο Σχήμα 133 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κινητικής μελέτης για τα πρώτα σημεία ρόφησης υδρογόνου (P < 1 bar) των σύνθετων δειγμάτων του άνθρακα CA, τα οποία προέκυψαν κατά τη μέτρηση ρόφησης υδρογόνου στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar (1st), την ακόλουθη απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό κενό σε θερμοκρασία δωματίου και επανάληψη δεύτερου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και τελικώς την απαερίωση των κύκλου ρόφησης υδρογόνου (2nd) και τελικώς την απαερίωση των δειγμάτων υπό υψηλό και χρήση ήπιας θέρμανσης στους 120 °C και επανάληψη τρίτου κύκλου ρόφησης υδρογόνου (3rd).



Σχήμα 133: Κινητική μελέτη 1^{ων} σημείων ρόφησης H₂ (P < 1 bar) των σύνθετων υλικών του άνθρακα CA, κατά τη μέτρηση ρόφησης H₂ σε 298 K, 20 bar (1st), 2^{ος} κύκλος ρόφησης H₂ κατόπιν απαερίωσης υπό κενό σε 25 °C (2nd) και 3^{ος} κύκλος ρόφησης H₂ κατόπιν απαερίωσης υπό κενό στους 120 °C (3rd).

Από τα διαγράμματα κινητικής των πρώτων σημείων φαίνεται ότι το φαινόμενο της ρόφησης υδρογόνου, του υπό εξέταση συστήματος, περιλαμβάνει και φαινόμενα ασθενούς χημειορρόφησης. Δεδομένου ότι η φυσική προσρόφηση καθώς και ο σχηματισμός υδριδίου είναι γρήγορες διεργασίες, η σχετική αργή κινητική που εμφανίζεται υποδεικνύει την ύπαρξη φαινομένων χημειορρόφησης. Το γεγονός ότι κατά τη 2^η μέτρηση, η κινητική των υπό εξέταση δειγμάτων φτάνει πιο γρήγορα σε πλατώ, ενώ παράλληλα η ροφητική τους ικανότητα μειώνεται σημαντικά, υποδεικνύει ότι ένα μέρος των ροφημένων ατόμων υδρογόνου δεν αποδεσμεύεται κατά την απλή απαερίωση σε θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα μόνο τα γρήγορα και πλήρως αντιστρεπτά, στους 298 K, φαινόμενα της φυσιορρόφησης και του σχηματισμού υδριδίου. Από την άλλη, κατόπιν απαερίωσης με χρήση ήπιας θέρμανσης, το σύστημα φαίνεται να παρουσιάζει ξανά αργή κινητική, η οποία φαίνεται να είναι και σχετικά βελτιωμένη σε σύγκριση με εκείνη της 1^{ης} μέτρησης, ενώ η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο προσεγγίζει την αντίστοιχη ποσότητα της αρχικής μέτρησης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη αντιστρεπτών, υπό συνθήκες, φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης, τα οποία ωστόσο παρουσιάζουν πολύ αργές κινητικές για εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Το γεγονός ότι η ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο της 3^{ης} μέτρησης, στην περίπτωση του έντονα οξειδωμένου δείγματος, φαίνεται να μειώνεται ελαφρά σε σχέση με την αντίστοιχη της 1^{ης} μέτρησης, είναι ένδειξη ότι ένα μικρό ποσοστό ατομικού υδρογόνου πιθανώς να χημειορροφάται πιο ισχυρά στην επιφάνεια, παρουσία δραστικών οξυγονούχων ομάδων συγκεκριμένης φύσης ή/και ποσοστού.

Η αύξηση του βαθμού οξείδωσης του συγκεκριμένου συστήματος, υπό τις δεδομένες συνθήκες, φαίνεται να δρα διαφορετικά στη διάχυση / ρόφηση του υδρογόνου.

Έτσι, ενώ το ήπια οξειδωμένο δείγμα CAox6h2N120Pd φαίνεται να παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερο ποσοστό ροφημένης ποσότητας υδρογόνου σε χαμηλές πιέσεις σε σχέση με το μη οξειδωμένο δείγμα CAPd, το πιο έντονα οξειδωμένο δείγμα CAox12h2N120Pd παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό κι από τα δύο.

Επιπρόσθετα, το δείγμα CAox12h2N120Pd, αν και σε σχετικά υψηλές πιέσεις (~ 20 bar) φαίνεται να παρουσιάζει παρόμοιο ποσοστό ροφημένου υδρογόνου σε σχέση με εκείνο του μη οξειδωμένου δείγματος CAPd (Σχήμα 131), σε σημαντικό εύρος πιέσεων, από χαμηλές μέχρι και σχετικά μεσαίες, παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό από το CAPd, ενώ παράλληλα, παρουσιάζει και καλύτερη ροφητική ικανότητα, σε όλο το εύρος των πιέσεων μέχρι ~ 20 bar, από το πιο ήπια οξειδωμένο δείγμα CAox6h2N120Pd. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η οξείδωση, υπό συνθήκες, μπορεί να δράσει θετικά στην αύξηση της ροφητική ικανότητας, τέτοιου είδους συστημάτων.

Στη βιβλιογραφία έχει προταθεί ότι σημαντική αύξηση της κινητικής του spillover υδρογόνου, τόσο κατά το στάδιο της υδρογόνωσης, όσο και της αφυδρογόνωσης, μπορεί να επιτευχθεί μόνο όταν τα υλικά υποστήριξης περιέχουν οξυγονούχες ομάδες [Liu 2013]. Πιο συγκεκριμένα, οι υδροξυλικές ομάδες (-OH) φαίνεται να διευκολύνουν σημαντικά την επιφανειακή διάχυση του υδρογόνου [Lueking 2013]. Επιπρόσθετα, αναφορές επισημαίνουν και τον σημαντικό ρόλο που μπορεί να παίζει στην κινητική, η επιφάνεια των καταλυτικών κέντρων, η οποία εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος και τη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων [Chen 2012b], τα οποία επηρεάζονται, επίσης, από την παρουσία οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια [Liu 2013], ενώ παράλληλα οι ομάδες αυτές μπορούν να δράσουν και ως «γέφυρες» που βελτιώνουν την επαφή μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Οι παραπάνω αναφορές υποδεικνύουν ότι η φύση και το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων, του υπό εξέταση συστήματος, χρήζουν λεπτομερούς ανάλυσης.

Στον Πίνακα 48 παρουσιάζεται η ροφητική ικανότητα σε υδρογόνο του αρχικού άνθρακα CA και των εμπλουτισμένων δειγμάτων με νανοσωματίδια Pd₍₀₎, στους 298 K και πίεση μέχρι 20 bar.

Πίνακας 48: Ροφητική ικανότητα σε H ₂ των επιλεγμένων ανθράκων CA με Pd ₍₀₎ , βάσει ανάλυσης							
των ισοθέρμων ρόφησης-εκρόφησης H ₂ (298 K, 20 b	oar), σε σύγκρισ	ση με τον άνθρακα CA.					
	H ₂ uptake,						
	298K, 20bar						
	(wt%)						
CA	0.13						
CAPd	0.18						
CAox6h2N120Pd	0.17						
CAox12h2N120Pd	0.18						

Από τη σύγκριση των ποσοστών του παραπάνω πίνακα, φαίνεται η σχετικά σημαντική αύξηση που παρουσιάζει η ικανότητα ρόφησης υδρογόνου του άνθρακα CA, στο υπό εξέταση σύστημα, μετά την εισαγωγή των καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του, η οποία μάλιστα φαίνεται να επηρεάζεται ελάχιστα κι από την αύξηση του βαθμού οξείδωσης, υπό τις δεδομένες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα, η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων με χρήση 2M HNO₃ στους 120 °C και διάρκεια 6h, φαίνεται να μειώνει λίγο τη ροφητική του ικανότητα, σε σχετικά υψηλές πιέσεις μέχρι 20 bar και θερμοκρασία δωματίου, ενώ η αύξηση της διάρκειας της επεξεργασίας της οξείδωσης στις 12h, μοιάζει να μην επηρεάζει το τελικό ποσοστό του ροφημένου υδρογόνου, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά σε χαμηλές πιέσεις, όπου η επίδραση του φαινόμενου spillover θεωρείται σημαντικότερη, η παρατεταμένη οξείδωση (12h) φαίνεται να οδηγεί σε λίγο καλύτερη ροφητική ικανότητα από την λιγότερο έντονη (6h) ή/και την μηδενική. Το γεγονός ότι η απόδοση των εν λόγω υλικών φαίνεται να είναι παρόμοια, τόσο με την αντίστοιχη των σύνθετων δειγμάτων C3, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση με χρήση 2M HNO₃ στους 80 °C και διάρκεια 3h και 12h, όσο και των σύνθετων δειγμάτων C5, των οποίων η επιφάνεια είχε υποστεί τροποποίηση με χρήση 2M HNO₃ στους 120 °C και διάρκεια 6h και 16h (προηγούμενες παράγραφοι), εγείρει αμφιβολίες για την προτεινόμενη σημαντική συνεισφορά των οξυγονούχων ομάδων στην αύξηση της ροφητικής ικανότητας υβριδικών συστημάτων μετάλλου – άνθρακα, όμοιων με αυτά που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία και υπό τις δεδομένες συνθήκες.

Αρκετές αναφορές έχουν υποδείξει την πολυπλοκότητα του μηχανισμού ρόφησης spillover και της επίδρασης που μπορούν να έχουν σε αυτόν διάφοροι παράγοντες εκτός της θερμοκρασίας και της πίεσης, όπως το μέγεθος, η διασπορά, το ποσοστό φόρτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, η φύση και η χημεία της επιφάνειας του υλικού υποστήριξης, καθώς και η επιφάνεια επαφής μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Ωστόσο, αρκετές είναι και οι αναφορές που υποστηρίζουν ότι το φαινόμενο του spillover, αν και σημαντικό κάποιες φορές σε χαμηλές πιέσεις [Li 2011a, Ansón 2006], έχει πολύ μικρή συνεισφορά στη συνολική ροφημένη ποσότητα σε υδρογόνο σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασία περιβάλλοντος [Ansón 2006, Stadie 2010, Campesi 2010, Hirscher 2010b, Luzan 2010].

Το γεγονός ότι τα ποσοστά της συνολικής ροφημένης ποσότητας του υπό εξέταση συστήματος παραμένουν πολύ χαμηλά για πρακτικές εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, παρά την πρόκληση φαινομένων ασθενούς χημειορρόφησης μέσω του μηχανισμού spillover, σε συνδυασμό και με τις αργές κινητικές που αυτό παρουσιάζει, φαίνεται να έρχεται σε συμφωνία με την τελευταία πρόταση. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά συνιστούν ένα πλαίσιο που χρήζει περαιτέρω μελέτης και όχι απόρριψης της στρατηγικής αυτής, τουλάχιστον όχι πριν εξεταστούν ενδελεχώς όλοι οι παράμετροι.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της αναζήτησης στρατηγικών για την αποτελεσματική αποθήκευση υδρογόνου σε στερεούς ροφητές, μέσω συνεργιστικών διεργασιών, ικανών να ενισχύσουν το φαινόμενο της φυσικής προσρόφησης σε θερμοκρασίες κοντά σε αυτή του περιβάλλοντος, η παρούσα εργασία είχε ως στόχο την ανάπτυξη, τον χαρακτηρισμό, τη μελέτη και την αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας, διαφόρων νανοδομημένων υβριδικών συστημάτων μετάλλου άνθρακα, διαφορετικής δομής, φυσικοχημικών ιδιοτήτων και μορφολογίας, στα οποία το πολύπλοκο φαινόμενο της ρόφησης περιλαμβάνει και διεργασίες όπως εκείνη της ασθενούς χημειορρόφησης. Η σπουδαιότητα της συνεισφοράς της διεργασίας αυτής, που φαίνεται να πυροδοτείται από τον καταλυτικό μηχανισμό του φαινόμενου υπερχείλισης (spillover effect), βρίσκεται ακόμη υπό αμφισβήτηση, ενώ οι λεπτομέρειες του μηχανισμού δεν έχουν ακόμη αποσαφηνιστεί, δεδομένου ότι επηρεάζεται από πληθώρα παραγόντων. Ω_{ζ} εκ τούτου, κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν ογκομετρικές μετρήσεις ρόφησης εκρόφησης υδρογόνου, τόσο σε κρυογονικές θερμοκρασίες (77 K), όσο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (298 K), σε χαμηλές (μέχρι 1 bar) και σχετικά υψηλές (μέχρι 20 bar) πιέσεις, με σκοπό, εκτός από την αποτίμηση της αποθηκευτικής ικανότητας των υλικών, τη μελέτη της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων στο φαινόμενο της ρόφησης. Κύριο αντικείμενο της μελέτης αυτής αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης του διαφορετικού βαθμού οξείδωσης της επιφάνειας νανοπορωδών ανθράκων, με διαφορετικά πορώδη χαρακτηριστικά, εμπλουτισμένων με καταλυτικά κέντρα μετάλλου μετάπτωσης (παλλαδίου ή αμαλγάματος αυτού), ρόφηση υδρογόνου και στο φαινόμενο spillover. Παράλληλα, στη πραγματοποιήθηκαν και in situ πειράματα ρόφησης – εκρόφησης καθαρού δευτερίου, με χρήση αναλυτή φασματογράφου μάζας, με σκοπό την περαιτέρω διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων των ομάδων της επιφάνειας με το ροφημένο αέριο. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συνολική μελέτη της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω σημεία:

 Η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανθράκων, μπορεί να επιφέρει κάποιες αλλαγές στα πορώδη χαρακτηριστικά τους (αναβάθμιση, υποβάθμιση ή διατήρηση), σε βαθμό που εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες οξείδωσης (οξειδωτικό μέσο, θερμοκρασία και διάρκεια επεξεργασίας), όσο και από τη φύση των ίδιων των ανθράκων.

 Η διαδικασία της εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων, είναι ικανή να οδηγήσει σε μερική φραγή των πόρων, ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις, η παρατηρούμενη μείωση των πορωδών χαρακτηριστικών των σύνθετων υλικών (κυρίως της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων) φαίνεται να είναι αποτέλεσμα του επιπλέον βάρους των μη ροφητικών νανοσωματιδίων.

 Η παρουσία οξυγονούχων ομάδων φαίνεται να επιδρά στο μέγεθος και τη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

 Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού με χρήση PdCl₂ ως πρόδρομης ένωσης μετάλλου και του NaBH₄ ως αναγωγικού μέσου, φαίνεται να οδηγεί σε ικανοποιητικό μέγεθος σωματιδίων καλά διασπειρόμενων, ωστόσο η ισχυρή αναγωγική δράση του NaBH₄ μπορεί σε μικρό βαθμό να επηρεάσει τις δραστικές οξυγονούχες ομάδες.

 Η παρουσία μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε έμφραξη των πόρων και παρεμπόδιση της ρόφησης αζώτου μέσα σε αυτούς, γεγονός που δεν συμβαίνει απαραίτητα και στην περίπτωση της ρόφησης του υδρογόνου.

• Κατά τις μετρήσεις ρόφησης – εκρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 77 K, τόσο σε χαμηλές (μέχρι 1 bar), όσο και σε σχετικά υψηλές (μέχρι 20 bar) πιέσεις, τα δείγματα φαίνεται να παρουσιάζουν πλήρως αντιστρεπτή συμπεριφορά, χωρίς εμφάνιση υστέρησης (φυσική προσρόφηση), και να ακολουθούν την ίδια τάση με τις ισόθερμες N_2 σε χαμηλές πιέσεις (P/P₀ < 0.1), γεγονός που δίνει έμφαση στη σημασία των ιδιοτήτων του πορώδους κατά τη ρόφηση υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η τάση των ισοθέρμων αλλάζει δραστικά στους 298 K, όπου παρατηρείται σημαντικότατη αύξηση της ροφητικής ικανότητας των σύνθετων υλικών σε υδρογόνο, σε σχέση με εκείνη των αρχικών ανθράκων, παρά την υποβάθμιση των χαρακτηριστικών του πορώδους τους μετά τον εμπλουτισμό με νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της θετικής επίδρασης των καταλυτικών κέντρων σε θερμοκρασία δωματίου.

 Σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που εξετάστηκαν, το ποσοστό ρόφησης υδρογόνου του συνδυασμένου συστήματος άνθρακα και μετάλλου, υπερέβη εκείνο των επιμέρους στοιχείων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε συνεργιστική δράση μεταξύ των καταλυτικών κέντρων και του υποστρώματος, λόγω του φαινόμενου spillover.

 Το γεγονός ότι, κάποιο ποσοστό ροφημένου υδρογόνου παραμένει χωρίς να εκροφάται σε θερμοκρασία δωματίου, ακόμη και σε πολύ χαμηλές πιέσεις, ενώ εκροφάται κατόπιν ήπιας θέρμανσης, αποτελεί ένδειξη ασθενούς χημειορρόφησης.

 Οι παρατηρήσεις από τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του ροφημένου αερίου με τις ομάδες της επιφάνειας των υλικών, μέσω των in situ πειραμάτων ρόφησης – εκρόφησης D₂ / MS, έρχονται σε συμφωνία με τα μεμονωμένα στάδια του φαινόμενου spillover, τα οποία μπορούν να συνοψισθούν σε: διάσπαση, μετανάστευση, επιφανειακή διάχυση, ρόφηση, ανταλλαγή και ανασυνδυασμό των ειδών, σε συστήματα μετάλλου – άνθρακα, κατά τη ρόφηση αέριου δευτερίου ή/και υδρογόνου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

 Το φαινόμενο spillover φαίνεται να λαμβάνει όντως χώρα σε τέτοιου είδους συστήματα, οδηγώντας σε αντιστρεπτές διεργασίες χημειορρόφησης, οι οποίες ωστόσο, δεν φαίνεται να είναι ικανές στο να αυξήσουν σημαντικά την αποθηκευτική ικανότητα των υλικών σε υδρογόνο, σε θερμοκρασία δωματίου.

 Η εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων, σε τέτοιου είδους συστήματα, μπορεί να επιδρά σε κάποιο βαθμό (άλλοτε θετικά και άλλοτε αρνητικά), στην αύξηση της ροφημένης spillover ποσότητας σε υδρογόνο, σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο όχι ιδιαίτερα σημαντικά.

Μακροσκοπικά το φαινόμενο spillover, δεν φαίνεται να εξαρτάται τόσο από την ειδική επιφάνεια, τον συνολικό όγκο και το μέγεθος των πόρων του ανθρακούχου υποστρώματος, ούτε από το ποσοστό φόρτωσης των μεταλλικών σωματιδίων, ενώ φάνηκε ότι και η χημεία της επιφάνειας δεν παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Ωστόσο παραμένει ένας υπαρκτός και πολύπλοκος μηχανισμός.

 Η αύξηση της ροφημένης ποσότητας υδρογόνου, σε σχέση με την αντίστοιχη των αρχικών ανθράκων, των υπό εξέταση υβριδικών συστημάτων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, φαίνεται να παραμένει σε μικρότερα ποσοστά από εκείνα που προκύπτουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και σε πολύ χαμηλά ποσοστά για πρακτικές εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, παρά τη συνεργιστική δράση μεταξύ καταλυτών και υποστρώματος.

• Το γεγονός ότι η απόδοση των υπό εξέταση υλικών φαίνεται να είναι παρόμοια, ανεξάρτητα από τις διαφορές που παρουσιάζουν στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και εξαιρετικά χαμηλή, παρά την θετική επίδραση του καταλυτικού μηχανισμού spillover στην αύξηση της ροφητικής τους ικανότητας, εγείρει σημαντικές αμφιβολίες σχετικά με την αξιοποίηση τέτοιου είδους συστημάτων σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου. Ωστόσο, τα αποτελέσματα από την παρούσα εργασία συνιστούν ένα πλαίσιο που χρήζει περαιτέρω μελέτης και όχι την απόρριψη της στρατηγικής αυτής, τουλάχιστον όχι πριν εξεταστούν ενδελεχώς όλοι οι παράμετροι.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη της φύσης και του ποσοστού των οξυγονούχων ομάδων.
- Μελέτη της διασποράς και του μεγέθους των νανοσωματιδίων.
- Εμπλουτισμός των συστημάτων με νανοσωματίδια Pt ή κραμάτων Pd.
- Εισαγωγή άλλων δραστικών ομάδων (N, B, F κλπ).
- Χρήση άλλων νανοδομών άνθρακα (CNHs, CNTs, φουλερένια κλπ).
- Μελέτη άλλων συστημάτων αποθήκευσης υδρογόνου και μέσω του μηχανισμού spillover (π.χ. νανοδομημένοι άνθρακες με σύμπλοκα υδρίδια).
- Διερεύνηση αξιοποίησης των συστημάτων και σε άλλες εφαρμογές (κατάλυση, φάρμακα κλπ).

ABSTRACT

The decreasing availability of fossil fuels resources, combined with the serious environmental impact associated with their use, have guided research towards alternative energy carriers. Hydrogen could be the ideal solution: abundant, "clean" and with high energy content by weight. However, the difficulties associated with its storage among others, remain a major drawback for its widespread use as a fuel.

In the last decade, the quite active hydrogen storage community has worked intensively on materials-based storage having clear advantages over other technologies involving e.g. pressurised or liquefied hydrogen. In this respect, considerable research effort has been devoted on the use of nanoporous sorbents with emphasis on nanostructured carbons. These materials, apart from their variety in structure, low cost and ease of production, also present high surface area and pore volume that promote the rapid and reversible process of physical adsorption of hydrogen.

Nevertheless, physical adsorption of hydrogen has proved to be ineffective for practical applications, due to the low temperatures and/or high pressures required (hydrogen is supercritical at 298 K and adsorption is governed by the high thermal motions of H_2 molecules and the weak fluid–fluid interactions). Enhancement of gas - solid interaction through different processes such as weak chemisorption, could lead to an increase in materials' sorption capacity at near-ambient conditions.

Decoration with transition metal nanoparticles is an interesting strategy to this direction, since it appears to significantly enhance the hydrogen sorption capacity of carbons, at near ambient temperatures, through synergistic metal - carbon effects. The mechanism that has been proposed to explain this phenomenon, is based on the so-called spillover effect, involving catalytic dissociation of molecular hydrogen on the metal nanoparticles, "migration" of the resulting atomic hydrogen from the nanoparticles to the carbon support and finally diffusion/sorption of atomic hydrogen at the remote active sites of the receptor, which, as has been suggested may be favoured by the presence of oxygen functional groups. The spillover phenomenon is being investigated intensively worldwide since neither the mechanism itself nor the contribution of the physicochemical properties of surfaces or catalytic centres have been elucidated.

To this end, in the present thesis a series of nanoporous carbons were synthesised, systematically characterised and evaluated with respect to their hydrogen sorption capacity

and were appropriately modified to bear oxygen functional groups and metal nanoparticles on their surface in order to study the spillover mechanism and to explore the parameters that affect the hydrogen sorption process.

Specifically, in the context of this work, nanostructured carbons (microporous, mesoporous, aerogels, foams) with different porous characteristics were synthesised and/or used, while silica templates (e.g. SBA-15) had to be also developed in order to produce e.g. the ordered mesoporous carbons. These carbon materials, were subsequently subjected to surface modification, either through wet oxidation using various oxidants (H₂O₂, HNO₃) and oxidation conditions (concentration, time, temperature) or through heat treatment, and were doped with metal nanoparticles (Pd, Pd/Hg). The materials were characterised with respect to their structure, morphology and chemical composition (by IR, N₂ adsorption/desorption at 77 K, XRPD, TGA, SEM, TEM), in order to systematically study the effect of each of the abovementioned modifications on their structural/morphological characteristics. The hydrogen storage capacity of the new materials was evaluated under various pressures and temperatures using both volumetric and gravimetric gas adsorption methods and the effect of the modifications on the hydrogen sorption/desorption process was investigated.

According to the obtained results, the spillover effect seems to be an existing mechanism in metal - carbon systems, leading to enhanced sorption capacity through a weak chemisorption mechanism. It should be stressed that this finding is in good and timely agreement with an international study on the much debated hydrogen spillover topic, which was only very recently concluded. However the total amount of sorbed hydrogen remains at very low levels for practical applications, despite the synergistic effect between the metal particles and the carbon surface. In addition, the spillover mechanism does not appear to be related to properties such as surface area and pore volume of the carbon materials, and does not seem to be favoured (at least to a significant degree) by the presence of surface oxygen functional groups.

Adams, B. D., Ostrom, C. K., Chen, S., & Chen, A. (2010). High-Performance Pd-Based Hydrogen Spillover Catalysts for Hydrogen Storage. The Journal of Physical Chemistry C, 114(46), 19875–19882. doi:10.1021/jp1085312

Adelhelm, P., & de Jongh, P. E. (2011). The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides. Journal of Materials Chemistry, 21(8), 2417. doi:10.1039/c0jm02593c

Agarwal, R. K., Noh, J. S., Schwarz, J. A., & Davini, P. (1987). Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage. *Carbon*, 25(2), 219–226. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622387901199

Anbia, M., & Mandegarzad, S. (2012). Enhanced hydrogen sorption on modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by hydrogen spillover effect. Journal of Alloys and Compounds, 532, 61–67. doi:10.1016/j.jallcom.2012.03.055

Anderson, J. S. (1914). Z. Phys. Chem. 88, 191.

Ansón, A., Lafuente, E., Urriolabeitia, E., Navarro, R., Benito, A. M., Maser, W. K., & Martínez, M. T. (2006). Hydrogen capacity of palladium-loaded carbon materials. The journal of physical chemistry. B, 110(13), 6643–8. doi:10.1021/jp057206c

Ansón, A., Lafuente, E., Urriolabeitia, E., Navarro, R., Benito, A. M., Maser, W. K., & Martínez, M. T. (2007). Preparation of palladium loaded carbon nanotubes and activated carbons for hydrogen sorption. *Journal of Alloys and Compounds*, *436*(1-2), 294–297. doi:10.1016/j.jallcom.2006.07.026

Armandi, M., Bonelli, B., Karaindrou, E. I., Areán, C. O., & Garrone, E. (2008). Post-synthesis modifications of SBA-15 carbon replicas: Improving hydrogen storage by increasing microporous volume. *Catalysis Today*, *138*(3-4), 244–248. doi:10.1016/j.cattod.2008.05.002

Azami, T., Kasuya, D., Yuge, R., Yudasaka, M., Iijima, S., Yoshitake, T., & Kubo, Y. (2008). Large-Scale Production of Single-Wall Carbon Nanohorns with High Purity. *Journal of Physical Chemistry C*, *112*(5), 1330–1334. doi:10.1021/jp0763650

Babić, B., Kokunešoski, M., Miljković, M., Matović, B., Gulicovski, J., Stojmenović, M., & Bučevac, D. (2013). New mesoporous carbon materials synthesized by a templating procedure. Ceramics International, 39(4), 4035–4043. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212012175

Bansal, C. R., Donnet, J-B., Stoeckli, F. (1988). Active carbon. Marcel Dekker, New York.

Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press: Boca Raton, FL.

Bansal, R. C., Vastola, F. J., & Walker, P. L. (1971). Studies on ultra-clean carbon surfaces—III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon. *Carbon*, *9*(2), 185–192. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622371901308

Barton, T. J., Bull, L. M., Klemperer, W. G., Loy, D. A., McEnaney, B., Misono, M., ... Yaghi, O. M. (1999). Tailored Porous Materials. *Chemistry of Materials*, *11*(10), 2633–2656. doi:10.1021/cm9805929

Baumann, T. F., & Satcher, J. H. (2003). Homogeneous Incorporation of Metal Nanoparticles into Ordered Macroporous Carbons. *Chemistry of Materials*, *15*(20), 3745–3747. doi:10.1021/cm0343960

Bazuła, P. A., Lu, A.-H., Nitz, J.-J., & Schüth, F. (2008). Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, *108*(1), 266–275. Retrieved from

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107002259

Becher, M., Haluska, M., Hirscher, M., Quintel, A., Skakalova, V., Dettlaff-Weglikovska, U., Bernier, P. (2003). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, *4*(9), 1055–1062. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070503001075

Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... Sheppard, E. W. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(27), 10834–10843. doi:10.1021/ja00053a020

Bénard, P., & Chahine, R. (2007). Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials. *Scripta Materialia*, *56*(10), 803–808. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.01.008

Bhat, V. V, Contescu, C. I., & Gallego, N. C. (2009). The role of destabilization of palladium hydride in the hydrogen uptake of Pd-containing activated carbons. *Nanotechnology*, *20*(20), 204011. doi:10.1088/0957-4484/20/20/204011

Bhatia, S. K., & Myers, A. L. (2006). Optimum conditions for adsorptive storage. *Langmuir* : the ACS journal of surfaces and colloids, 22(4), 1688–700. doi:10.1021/la0523816

Bischler, U., Sandl, P., Bertel, E., Brunner, T., & Brenig, W. (1993). Sticking, adsorption, and absorption of atomic H on Cu(110). *Physical Review Letters*, *70*(23), 3603–3606. doi:10.1103/PhysRevLett.70.3603

Blomberg, M. R. A. (1983). Singlet and triplet energy surfaces of NiH2. *The Journal of Chemical Physics*, 78(9), 5682. doi:10.1063/1.445449

Bock, V., Emmerling, A., Saliger, R., & Fricke, J. (1997). Structural Investigation of Resorcinol Formaldehyde and Carbon Aerogels Using SAXS and BET, *294*, 287–294.

Boudart, M., Vannice, M.A., Benson, J.E. (1969). Phys. Chem. N.F. 64, 171

Boudou, J. P, Paredes, J. ., Cuesta, A., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. . (2003). Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres. *Carbon*, *41*(1), 41–56. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622302002701

Boudou, J. P., Martinez-Alonzo, A., & Tascon, J. M. D. (2000). Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure. *Carbon*, *38*(7), 1021–1029. doi:10.1016/S0008-6223(99)00209-2

Bourlinos, A. B., Steriotis, T. A., Karakassides, M., Sanakis, Y., Tzitzios, V., Trapalis, C., ... Stubos, A. (2007). Synthesis, characterization and gas sorption properties of a molecularly-derived graphite oxide-like foam. *Carbon*, *45*(4), 852–857. doi:10.1016/j.carbon.2006.11.008

Brunauer, S. (1945). The Adsorption of Gases and Vapours. Oxford University Press, Oxford.

Brunauer, S. (1970). «Surface Area Determination» (eds. Everett D.H., Ottewill R.H.). Butterworths, London.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, *62*(7), 1723–1732. doi:10.1021/ja01864a025

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319. doi:10.1021/ja01269a023

Cadenhead, D. A., & Everett, D. H. (1958). Conf. on Industrial Carbon and Graphite. Society of Chemical Industry.

Calvillo, L., Gangeri, M., Perathoner, S., Centi, G., Moliner, R., & Lázaro, M. J. (2011). Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: Effect of the surface chemistry of the support. International Journal of Hydrogen Energy, 36(16), 9805–9814. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.023
Campesi, R., Cuevas, F., Gadiou, R., Leroy, E., Hirscher, M., Vix-Guterl, C., & Latroche, M. (2008). Hydrogen storage properties of Pd nanoparticle/carbon template composites. *Carbon*, *46*(2), 206–214. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.006

Campesi, R., Cuevas, F., Leroy, E., Hirscher, M., Gadiou, R., Vix-Guterl, C., & Latroche, M. (2009). In situ synthesis and hydrogen storage properties of PdNi alloy nanoparticles in an ordered mesoporous carbon template. Microporous and Mesoporous Materials, 117(1-2), 511–514. doi:10.1016/j.micromeso.2008.07.023

Campesi, Renato, Cuevas, F., Latroche, M., & Hirscher, M. (2010). Hydrogen spillover measurements of unbridged and bridged metal-organic frameworks--revisited. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 12(35), 10457–9. doi:10.1039/c0cp00037j

Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2001). Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, *1*(1), 5–39. doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G

Carrott, P. J. ., Nabais, J. M. ., Ribeiro Carrott, M. M. ., & Pajares, J. . (2001). Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon*, *39*(10), 1543–1555. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002712

Castro Neto, A. H., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, a. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, *81*(1), 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109

Celer, E. B., & Jaroniec, M. (2006). Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous silica. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(44), 14408–14. doi:10.1021/ja065345h

Chahine, T. K. B. R. (1996) 11th World Hydrogen Energy Conference. Hydrogen Energy Progress XI, International Association for Hydrogen Energy. Stuttgart (eds T.N. Veziroglu et al.), 1259–1263.

Chapman, K. W., Chupas, P. J., Maxey, E. R., & Richardson, J. W. (2006). Direct observation of adsorbed H2-framework interactions in the Prussian Blue analogue MnII3[CoIII(CN)6]2: the relative importance of accessible coordination sites and van der Waals interactions. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (38), 4013–5. doi:10.1039/b607250j

Chen, C.-H., & Huang, C.-C. (2008). Enhancement of hydrogen spillover onto carbon nanotubes with defect feature. *Microporous and Mesoporous Materials*, *109*(1-3), 549–559. doi:10.1016/j.micromeso.2007.06.003

Chen, C.-H., Chung, T.-Y., Shen, C.-C., Yu, M.-S., Tsao, C.-S., Shi, G.-N., ... Lee, W.-L. (2013). Hydrogen storage performance in palladium-doped graphene/carbon composites. International Journal of Hydrogen Energy, 38(9), 3681–3688. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913001560

Chen, C.-H., Yu, M.-S., Tsao, C.-S., Chuang, H.-Y., Tseng, H.-H., & Chung, T.-Y. (2012b). Characterization of hydrogen adsorption in platinum-doped microporous carbon with varied catalytic properties. Microporous and Mesoporous Materials, 152, 157–162. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111005671

Chen, C.-Y., Chang, J.-K., & Tsai, W.-T. (2012a). Improved hydrogen storage performance of defected carbon nanotubes with Pd spillover catalysts dispersed using supercritical CO2 fluid. International Journal of Hydrogen Energy, 37(4), 3305–3312. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.084

Chen, L., Cooper, a. C., Pez, G. P., & Cheng, H. (2007). Mechanistic Study on Hydrogen Spillover onto Graphitic Carbon Materials. Journal of Physical Chemistry C, 111(51), 18995–19000. doi:10.1021/jp074920g

Chen, X., Farber, M., Gao, Y., Kulaots, I., Suuberg, E. M., & Hurt, R. H. (2003). Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon*, *41*(8), 1489–1500. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303000538

Chen, Y., Lunsford, S., & Dionysiou, D. D. (2009). Characterization and electrochemical response of sonogel carbon electrode modified with nanostructured zirconium dioxide film. Sensors and Actuators B: Chemical, 137(1), 291–296. doi:10.1016/j.snb.2008.10.022

Cheng, H., Chen, L., Cooper, A. C., Sha, X., & Pez, G. P. (2008). Hydrogen spillover in the context of hydrogen storage using solid-state materials. Energy & Environmental Science, 1(3), 338. doi:10.1039/b807618a

Cheng, H.-M., Yang, Q.-H., & Liu, C. (2001). Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39(10), 1447–1454. doi:10.1016/S0008-6223(00)00306-7

Cheng, P.-Z., & Teng, H. (2003). Electrochemical responses from surface oxides present on HNO3treated carbons. *Carbon*, *41*(11), 2057–2063. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303002124

Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, *43*(15), 3132–3143. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230500360X

Choi, M., & Ryoo, R. (2007). Mesoporous carbons with KOH activated framework and their hydrogen adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, *17*(39), 4204. doi:10.1039/b704104g

Choma, J., Burakiewicz-Mortka, W., Jaroniec, M., Li, Z., & Klinik, J. (1999). Monitoring Changes in Surface and Structural Properties of Porous Carbons Modified by Different Oxidizing Agents. Journal of Colloid and Interface Science, 214(2), 438–446. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197979996246X

Christmann, K., Ertl, G., & Pignet, T. (1976). Adsorption of hydrogen on a Pt(111) surface. *Surface Science*, *54*(2), 365–392. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602876902326

Chuang, H.-Y., Yu, M.-S., Chen, C.-H., & Chung, T.-Y. (2012). Preparation of platinum impregnated activated carbon via vacuum treatment and effect on hydrogen storage rate. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 43(4), 585–590. doi:10.1016/j.jtice.2012.02.005

Cohan, L. H. (1938). Sorption Hysteresis and the Vapor Pressure of Concave Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 433–435. doi:10.1021/ja01269a058

Collins, D. J., & Zhou, H.-C. (2007). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3154. doi:10.1039/b702858j

Conner, W. C., & Falconer, J. L. (1995). Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 759–788. doi:10.1021/cr00035a014

Conrad, H., Ertl, G., & Latta, E. E. (1974). Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces. *Surface Science*, *41*(2), 435–446. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602874900600

Contescu, C. I., van Benthem, K., Li, S., Bonifacio, C. S., Pennycook, S. J., Jena, P., & Gallego, N. C. (2011). Single Pd atoms in activated carbon fibers and their contribution to hydrogen storage. *Carbon*, *49*(12), 4050–4058. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.021

Dahn, J. R., Xing, W., & Gao, Y. (1997). The "falling cards model" for the structure of microporous carbons. Carbon, 35(6), 825–830. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397000377

Darling, G. R., & Holloway, S. (1995). The dissociation of diatomic molecules at surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 58(12), 1595–1672. doi:10.1088/0034-4885/58/12/001

Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., Joo, S. H., & Ryoo, R. (2003). Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, *60*(1-3), 139–149. doi:10.1016/S1387-1811(03)00335-4

Defay, R., Progogine, I., Bellemans, A., & Everett, D. H. (1966). "Surface Tension and Adsorption". Longmans, London

Demirocak, D. E., Ram, M. K., Srinivasan, S. S., Kumar, A., Goswami, D. Y., & Stefanakos, E. K. (2012). Spillover enhancement for hydrogen storage by Pt doped hypercrosslinked polystyrene. International Journal of Hydrogen Energy, 37(17), 12402–12410. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.06.046

Dibandjo, P., Zlotea, C., Gadiou, R., Matei Ghimbeu, C., Cuevas, F., Latroche, M., ... Vix-Guterl, C. (2013). Hydrogen storage in hybrid nanostructured carbon/palladium materials: Influence of particle size and surface chemistry. International Journal of Hydrogen Energy, 38(2), 952–965. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.10.050

Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., & Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, *386*(6623), 377–379. doi:10.1038/386377a0

Ding, F., & Yakobson, B. I. (2011). Challenges in hydrogen adsorptions: from physisorption to chemisorption. Frontiers of Physics, 6(2), 142–150. doi:10.1007/s11467-011-0171-6

DOE. (2006). Annual Merit Review in Washington, D.C., NREL presentation.

Du, A. J., Smith, S. C., Yao, X. D., & Lu, G. Q. (2006). Ab initio studies of hydrogen desorption from low index magnesium hydride surface. Surface Science, 600(9), 1854–1859. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806001804

Dubinin, M. M. (1965). Russ. J. Phys. Chem. 39, 697.

Dubinin, M. M. (1979). «Characterisation of Porous Solids». Proc. Int. Symp. 1978 (eds. S. J. Gregg, K.S. Sing and H. F. Stoeckli), Soc. Chem. Ind., London.

Eastman, J A, Thompson L J, Kestel, B. J. (1993). Narrowing of the palladium-hydrogen miscibility gap in nanocrystalline palladium. *PHYSICAL REVIEW B*, *48*(1), 84–92.

El-Hendawy, A.-N. A. (2003). Influence of HNO3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. Carbon, 41(4), 713–722. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303000290

Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. (1997). "Handbook of Heterogeneous Catalysis" Wiley-VCH, Weinheim.

Everett D. H. (1979). in «Characterisation of Porous Solids» (eds. S.J. Gregg, K.S.W. Sing and H.F. Stoeckli). Soc. Chem. Ind., London

Everett, D. H. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, *31*(4), 577–638. doi:10.1351/pac197231040577

Fanning, P. E., & Vannice, M. A. (1993). A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. Carbon, 31(5), 721–730. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862239390009Y

Feron, P. H. ., & Jansen, A. (1997). The production of carbon dioxide from flue gas by membrane gas absorption. *Energy Conversion and Management*, *38*, S93–S98. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689049600252X

Feuston, B. P., & Higgins, J. B. (1994). Model Structures for MCM-41 Materials: A Molecular Dynamics Simulation. The Journal of Physical Chemistry, 98(16), 4459–4462. doi:10.1021/j100067a037

Figueiredo, J. ., Pereira, M. F., Freitas, M. M. ., & Órfão, J. J. . (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, *37*(9), 1379–1389. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398003339

Fontana, F. (1777). Memorie Mat. Fis. Soc. Ital Sci., 1, 679.

Foster, A. G. (1932). The sorption of condensible vapours by porous solids. Part I. The applicability of the capillary theory. Transactions of the Faraday Society, 28, 645. doi:10.1039/tf9322800645

Foster, A. G. (1952). 332. Sorption hysteresis. Part II. The r le of the cylindrical meniscus effect. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1806. doi:10.1039/jr9520001806

Froudakis, G. E. (2001). Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake. *Nano Letters*, *1*(10), 531–533. doi:10.1021/nl0155983

Fuertes, A. B., Lota, G., Centeno, T. A., & Frackowiak, E. (2005). Templated mesoporous carbons for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, *50*(14), 2799–2805. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604011454

Fulvio, P. F., (2009a). Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy.

Fulvio, P. F., Vinu, A., & Jaroniec, M. (2009b). Nanocasting Synthesis of Iron-Doped Mesoporous Al-Ti Mixed Oxides Using Ordered Mesoporous Carbon Templates, *16*, 13565–13573.

Gadiou, R., Saadallah, S.-E., Piquero, T., David, P., Parmentier, J., & Vix-Guterl, C. (2005). The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, *79*(1-3), 121–128. doi:10.1016/j.micromeso.2004.10.034

Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., & Fajula, F. (2001). True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. Langmuir, 17(26), 8328–8335. doi:10.1021/la0105477

Galarneau, A., Cambon, H., Di Renzo, F., Ryoo, R., Choi, M., & Fajula, F. (2003). Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. New Journal of Chemistry, 27(1), 73–79. doi:10.1039/b207378c

Gavalda, S., Gubbins, K. E., Hanzawa, Y., Kaneko, K., & Thomson, K. T. (2002). Nitrogen Adsorption in Carbon Aerogels: A Molecular Simulation Study. Langmuir, 18(6), 2141–2151. doi:10.1021/la0111320

Georgakis, M., Stavropoulos, G., & Sakellaropoulos, G. P. (2007). Molecular dynamics study of hydrogen adsorption in carbonaceous microporous materials and the effect of oxygen functional groups. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(12), 1999–2004. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906004095

Gibbs, J. W. (1928). Collected Works of J. W. Gibbs. Longmans and Green, New York.

Girgis, B. S., Temerk, Y. M., Gadelrab, M. M., & Abdullah, I. D. (2007). X-ray Diffraction Patterns of Activated Carbons Prepared under Various Conditions. Carbon Science, 8(2), 95–100. doi:10.5714/CL.2007.8.2.095

Gogotsi, Y., Portet, C., Osswald, S., Simmons, J. M., Yildirim, T., Laudisio, G., & Fischer, J. E. (2009). Importance of pore size in high-pressure hydrogen storage by porous carbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(15), 6314–6319. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.073

Gokulakrishnan, N., Kania, N., Léger, B., Lancelot, C., Grosso, D., Monflier, E., & Ponchel, A. (2011). An ordered hydrophobic P6mm mesoporous carbon with graphitic pore walls and its application in aqueous catalysis. Carbon, 49(4), 1290–1298. doi:10.1016/j.carbon.2010.11.048

Gor, G. Y., Thommes, M., Cychosz, K. a., & Neimark, A. V. (2012). Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon*, *50*(4), 1583–1590. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.037

Gotzias, A., Tylianakis, E., Froudakis, G., & Steriotis, T. (2012). Theoretical study of hydrogen adsorption in oxygen functionalized carbon slit pores. Microporous and Mesoporous Materials, 154, 38–44. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111004811

Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1967). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London and NewYork.

Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed.. Academic Press, London.

Gross, K. J., Carrington, K. R., Berkeley, C., Purewal, J., Company, F. M., Dantzer, P., ... Semeslberger, T. (2012). Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials. H2 Technology Consulting, LLC, Hydrogen S(147388), 579.

Guo, H., & Gao, Q. (2010). Cryogenic hydrogen uptake of high surface area porous carbon materials activated by potassium hydroxide. International Journal of Hydrogen Energy, 35(14), 7547–7554. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.169

Gupta, B. K., & Srivastava, O.. (2000). Synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibres. International Journal of Hydrogen Energy, 25(9), 825–830. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319999001044

Gurvitsch, L. (1915). J. Phys. Chem. Russ., 47, 805.

Hamaed, A., Trudeau, M., & Antonelli, D. M. (2008). H2 storage materials (22 KJ/mol) using organometallic Ti fragments as sigma-H2 binding sites. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(22), 6992–9. doi:10.1021/ja710288g

Han, S. S., Jung, H., Jung, D. H., Choi, S.-H., & Park, N. (2012). Stability of hydrogenation states of graphene and conditions for hydrogen spillover. Physical Review B, 85(15), 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.85.155408

Harris, P. J. F., Tsang, S. C., Claridge, J. B., & Green, M. L. H. (1994). High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, *90*(18), 2799. doi:10.1039/ft9949002799

Hirscher, M. (2010a). *Handbook of Hydrogen Storage*. (M. Hirscher, Ed.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/9783527629800

Hirscher, M. (2010b). Remarks about spillover and hydrogen adsorption – Comments on the contributions of A.V. Talyzin and R.T. Yang. Microporous and Mesoporous Materials. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110002362

Hirscher, M., & Panella, B. (2007). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Scripta Materialia*, *56*(10), 809–812. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.01.005

Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., von Zeppelin, F., Chen, X., Dettlaff-Weglikowska, U., & Roth, S. (2003). Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium? Journal of Alloys and Compounds, 356, 433–437. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803001427

Hoang, T. K. A., & Antonelli, D. M. (2009). Exploiting the Kubas Interaction in the Design of Hydrogen Storage Materials. *Advanced Materials*, 21(18), 1787–1800. doi:10.1002/adma.200802832

Holleck, G. L. (1970). Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium--silver alloys. The Journal of Physical Chemistry, 74(3), 503–511. doi:10.1021/j100698a005

Hu, C.-C., & Wang, C.-C. (2004). Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *125*(2), 299–308. Retrieved from

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303008516

Hu, Y., Shenderova, O. a, Hu, Z., Padgett, C. W., & Brenner, D. W. (2006). Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*, 69(6), 1847–1895. doi:10.1088/0034-4885/69/6/R05

Huang, C.-C., Chen, H.-M., & Chen, C.-H. (2010a). Hydrogen adsorption on modified activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(7), 2777–2780. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.016

Huang, C.-C., Chen, H.-M., Chen, C.-H., & Huang, J.-C. (2010b). Effect of surface oxides on hydrogen storage of activated carbon. *Separation and Purification Technology*, *70*(3), 291–295. doi:10.1016/j.seppur.2009.10.009

Huang, C.-C., Li, Y.-H., Wang, Y.-W., & Chen, C.-H. (2013). Hydrogen storage in cobalt-embedded ordered mesoporous carbon. International Journal of Hydrogen Energy, 38(10), 3994–4002. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913001900

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*(6348), 56–58. doi:10.1038/354056a0

Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, *363*(6430), 603–605. doi:10.1038/363603a0

Iijima, S., Wakabayashi, T., & Achiba, Y. (1996). Structures of Carbon Soot Prepared by Laser Ablation. *The Journal of Physical Chemistry*, *100*(14), 5839–5843. doi:10.1021/jp953400v

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J. (1991). Active Carbon, Chichester.

Jaramillo, J., Álvarez, P. M., & Gómez-Serrano, V. (2010). Oxidation of activated carbon by dry and wet methods. *Fuel Processing Technology*, *91*(11), 1768–1775. doi:10.1016/j.fuproc.2010.07.018

Jaroniec, M., & Solovyov, L. A. (2006a). Improvement of the Kruk-Jaroniec-Sayari method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, *22*(16), 6757–60. doi:10.1021/la0609571

Jaroniec, M., & Solovyov, L. A. (2006b). Assessment of ordered and complementary pore volumes in polymer-templated mesoporous silicas and organosilicas. Chemical communications (Cambridge, England), (21), 2242–4. doi:10.1039/b604283j

Jiménez, V., Ramírez-Lucas, A., Sánchez, P., Valverde, J. L., & Romero, A. (2012). Improving hydrogen storage in modified carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(5), 4144–4160. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.106

Jin, H., Lee, Y. S., & Hong, I. (2007). Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis Today*, *120*(3-4), 399–406. doi:10.1016/j.cattod.2006.09.012

Joo, S H, Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., & Ryoo, R. (2001). Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, *412*(6843), 169–72. doi:10.1038/35084046

Joo, Sang Hoon, Ryoo, R., Kruk, M., & Jaroniec, M. (2002). Evidence for General Nature of Pore Interconnectivity in 2-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silicas Prepared Using Block Copolymer Templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(18), 4640–4646. doi:10.1021/jp013583n

Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., ... Terasaki, O. (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *Journal of the American Chemical Society*, *122*(43), 10712–10713. doi:10.1021/ja002261e

Kammler, T., Wehner, S., & Küppers, J. (1995). Interaction of thermal H atoms with Ni(100)-H surfaces: through surface penetration and adsorbed hydrogen abstraction. *Surface Science*, *339*(1), 125–134. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602895005846

Kaneda, M., Tsubakiyama, T., Carlsson, A., Sakamoto, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., ... Ryoo, R. (2002). Structural Study of Mesoporous MCM-48 and Carbon Networks Synthesized in the Spaces of MCM-48 by Electron Crystallography. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(6), 1256–1266. doi:10.1021/jp0131875

Kaneko, K. (1994). Determination of pore size and pore size distribution. *Journal of Membrane Science*, *96*(1), 59–89. Retrieved from

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037673889400126X

Kayser, H. (1881). Wied. Ann. 14, 451.

Keller, J. U., Staudt, R., & Tomalla, M. (1992). Volume-Gravimetric Measurements of Binary Gas Adsorption Equilibria. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, *96*(1), 28–32. doi:10.1002/bbpc.19920960105

Kim, J. G., & Regalbuto, J. R. (1993). The Effect of Calcination on H2 Spillover in Pt/MoO3. Journal of Catalysis, 139(1), 175–190. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195178371016X

Kim, S.-S., & Pinnavaia, T. J. (2001). A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves. Chem. Commun., (23), 2418–2419. doi:10.1039/B107896H

Kim, T.-W., Park, I.-S., & Ryoo, R. (2003). A synthetic route to ordered mesoporous carbon materials with graphitic pore walls. Angewandte Chemie (International ed. in English), 42(36), 4375–9. doi:10.1002/anie.200352224

Kim, T.-W., Ryoo, R., Gierszal, K. P., Jaroniec, M., Solovyov, L. a., Sakamoto, Y., & Terasaki, O. (2005a). Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(15), 1560. doi:10.1039/b417804a

Kim, U. J., Furtado, C. A., Liu, X., Chen, G., & Eklund, P. C. (2005b). Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. Journal of the American Chemical Society, 127(44), 15437–45. doi:10.1021/ja0529510

Kirck, R. E., & Othmer, D. F., (1960). "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol 2, third edn, New York.

Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 43(18), 2334–75. doi:10.1002/anie.200300610

Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). X-ray Diffraction Procedures for Polycrystaline and Amorphous Materials. Wiley 2nd ed. New York.

Knox, J. H., Kaur, B., & Millward, G. R. (1986). Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *352*, 3–25. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301833689

Krasnov, P. O., Ding, F., Singh, a. K., & Yakobson, B. I. (2007). Clustering of Sc on SWNT and Reduction of Hydrogen Uptake: Ab-Initio All-Electron Calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, *111*(49), 17977–17980. doi:10.1021/jp077264t

Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, *359*(6397), 710–712. doi:10.1038/359710a0

Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, *318*(6042), 162–163. doi:10.1038/318162a0

Kruk, M, & Jaroniec, M. (1997). Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements, *7463*(12), 6267–6273.

Kruk, M., Jaroniec, M., Joo, S. H., & Ryoo, R. (2003). Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism. The Journal of Physical Chemistry B, 107(10), 2205–2213. doi:10.1021/jp0271514

Kruk, Michal, & Cao, L. (2007). Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane. *Langmuir* : *the ACS journal of surfaces and colloids*, *23*(13), 7247–54. doi:10.1021/la0702178

Kruk, Michal, Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials*, *12*(7), 1961–1968. doi:10.1021/cm000164e

Kubas GJ. (1988). Molecular hydrogen complexes: coordination of a sigma bond to transition metals. *Acc Chem Res*, *21*(3), 120–128.

Kyotani, T. (2000). Control of pore structure in carbon. *Carbon*, *38*(2), 269–286. doi:10.1016/S0008-6223(99)00142-6

Kyotani, T. (2006). Synthesis of Various Types of Nano Carbons Using the Template Technique. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *79*(9), 1322–1337. doi:10.1246/bcsj.79.1322

Lachawiec, A. J., Qi, G., & Yang, R. T. (2005). Hydrogen storage in nanostructured carbons by spillover: bridge-building enhancement. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 21(24), 11418–24. doi:10.1021/la051659r

Langmi, H. W., & McGrady, G. S. (2007). Non-hydride systems of the main group elements as hydrogen storage materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(7-8), 925–935. doi:10.1016/j.ccr.2006.09.009

Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, *38*(11), 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002

Langmuir, I. (1918). THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, *40*(9), 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004

Lázaro, M. J., Calvillo, L., Bordejé, E. G., Moliner, R., Juan, R., & Ruiz, C. R. (2007). Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, *103*(1-3), 158–165. doi:10.1016/j.micromeso.2007.01.047

Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006b). Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials*, *18*(16), 2073–2094. doi:10.1002/adma.200501576

Lee, J.-S., Joo, S. H., & Ryoo, R. (2002). Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(7), 1156–7. doi:10.1021/ja012333h

Lee, J.-Y., Wood, C. D., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J., & Cooper, A. I. (2006a). Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (25), 2670–2. doi:10.1039/b604625h

Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2010). Effect of temperature on activated carbon nanotubes for hydrogen storage behaviors. International Journal of Hydrogen Energy, 35(13), 6757–6762. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.114

Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2012). Influence of oxygen-functional groups on carbon replicas for hydrogen adsorption. *Physica Status Solidi (a)*, 209(4), 694–697. doi:10.1002/pssa.201127518

Levy, R. B., & Boudart, M. (1974). The kinetics and mechanism of spillover. Journal of Catalysis, 32(2), 304–314. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951774900803

Li, H., Xi, H. an, Zhu, S., Wen, Z., & Wang, R. (2006b). Preparation, structural characterization, and electrochemical properties of chemically modified mesoporous carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, *96*(1-3), 357–362. doi:10.1016/j.micromeso.2006.07.021

Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S., & Sebastian, P. J. (2006c). Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. Journal of Power Sources, 158(1), 784–788. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530501373X

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530501373X

Li, Q., & Lueking, A. D. (2011a). Effect of Surface Oxygen Groups and Water on Hydrogen Spillover in Pt-Doped Activated Carbon. The Journal of Physical Chemistry C, 115(10), 4273–4282. doi:10.1021/jp105923a

Li, S., & Jena, P. (2006a). Comment on "Combinatorial Search for Optimal Hydrogen-Storage Nanomaterials Based on Polymers." *Physical Review Letters*, *97*(20), 209601. doi:10.1103/PhysRevLett.97.209601

Li, Ying, Lan, G., Wang, H., Tang, H., Yan, X., & Liu, H. (2012). Controlled synthesis of highly dispersed semi-embedded ruthenium nanoparticles in porous carbon framework with more exposed active sites. Catalysis Communications, 20, 29–35. doi:10.1016/j.catcom.2011.12.037

Li, Ying, Zhong, J., Yang, X., Lan, G., Tang, H., & Liu, H. (2011b). Simple synthesis of semigraphitized ordered mesoporous carbons with tunable pore sizes. New Carbon Materials, 26(2), 123– 129. doi:10.1016/S1872-5805(11)60071-1

Li, Yingwei, Wang, L., & Yang, R. T. (2010). Response to "hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials" by Luzan and Talyzin. Microporous and Mesoporous Materials. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110002350

Lin, C.-M., Hung, T.-L., Huang, Y.-H., Wu, K.-T., Tang, M.-T., Lee, C.-H., ... Chen, Y. (2007). Sizedependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy. Physical Review B, 75(12), 125426. doi:10.1103/PhysRevB.75.125426

Liss, K.-D., Bartels, A., Schreyer, A., & Clemens, H. (2003). High-Energy X-Rays: A tool for Advanced Bulk Investigations in Materials Science and Physics. Textures and Microstructures, 35(3-4), 219–252. doi:10.1080/07303300310001634952

Liu, C. (1999). Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. Science, 286(5442), 1127–1129. doi:10.1126/science.286.5442.1127

Liu, X. M., Tang, Y., Xu, E. S., Fitzgibbons, T. C., Larsen, G. S., Gutierrez, H. R., ... Lueking, A. D. (2013). Evidence for ambient-temperature reversible catalytic hydrogenation in Pt-doped carbons. Nanoletters, 13(1), 137–41. doi:10.1021/nl303673z

Lu, A.-H., Li, W.-C., Muratova, N., Spliethoff, B., & Schüth, F. (2005). Evidence for C-C bond cleavage by H2O2 in a mesoporous CMK-5 type carbon at room temperature. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (41), 5184–6. doi:10.1039/b509300g

Lu, A-H., Zhao, D., Wan, Y. (2010). Nanocasting A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. Royal Society of Chemistry (RSC Nanoscience & Nanotechnology No. 11), Technology & Engineering.

Lu, W., & Chung, D. D. L. (1997). Mesoporous activated carbon filaments. *Carbon*, *35(3)*, 427-436. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397896145

Lueking, A. D., & Yang, R. T. (2004). Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage—study of the effect of carbon physicochemical properties. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 259–268. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04000651

Lueking, A. D., Psofogiannakis, G., & Froudakis, G. E. (2013). Atomic Hydrogen Diffusion on Doped and Chemically Modified Graphene. The Journal of Physical Chemistry C, 117(12), 6312–6319. doi:10.1021/jp4007763

Lupu, D., Radu Biriş, A., Mişan, I., Jianu, A., Holzhüter, G., & Burkel, E. (2004). Hydrogen uptake by carbon nanofibers catalyzed by palladium. *International Journal of Hydrogen Energy*, *29*(1), 97–102. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319903000557

Luzan, S. M., & Talyzin, A. V. (2010). Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials. Microporous and Mesoporous Materials. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181110002398

Lysenko, N. D., Yaremov, P. S., Shvets, A. V, & Nauky, P. (2009). CMK-3 MESOPOROUS CARBON MOLECULAR SIEVE ON HYDROGEN ADSORPTION, *45*(6), 380–385.

Makhseed, S., & Samuel, J. (2008). Hydrogen adsorption in microporous organic framework polymer. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (36), 4342–4. doi:10.1039/b805656k

Manoj, B., & Kunjomana, A. G. (2012). Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique. International Journal of Electrochemical Science, 7, 3127–3134.

Mayer, S. T., Kong, F. M., Pekala, R. W., Kaschmitter, J. L. (1999). Organic aerogel microspheres. U.S. Patent 5.908.896.

McBain, J. W. (1909). XCIX. The mechanism of the adsorption ("sorption") of hydrogen by carbon. *Philosophical Magazine Series 6*, *18*(108), 916–935. doi:10.1080/14786441208636769

McBain, J. W. (1935). An Explanation of Hysteresis in the Hydration and Dehydration of Gels. J. Am. Chem. Soc., 57(4), 699–700. doi:10.1021/ja01307a502

McEnaney, B. (1988). Adsorption and structure in microporous carbons. *Carbon*, *26*(3), 267–274. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622388902151

McKay G. (1995). "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters." CRC Press, Boca Raton, New York, London and Tokyo.

Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(3), 255–271. doi:10.1016/j.rser.2004.05.003

Mitchell, P. C. H., Ramirez-Cuesta, A. J., Parker, S. F., Tomkinson, J., & Thompsett, D. (2003). Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Metal Catalysts Studied by Inelastic Neutron Scattering. Surface Vibrational States and Hydrogen Riding Modes. The Journal of Physical Chemistry B, 107(28), 6838–6845. doi:10.1021/jp0277356

Murata, K., Kaneko, K., Steele, W. A., Kokai, F., Takahashi, K., Kasuya, D., ... Iijima, S. (2001). Molecular Potential Structures of Heat-Treated Single-Wall Carbon Nanohorn Assemblies. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(42), 10210–10216. doi:10.1021/jp010754f

Myers, A. L., & Monson, P. A. (2002). Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment. Langmuir, 18(26), 10261–10273. doi:10.1021/la026399h

Neimark, Alexander V, & Ravikovitch, P. I. (2001). Capillary condensation in MMS and pore structure characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 697–707. doi:10.1016/S1387-1811(01)00251-7

Neimark, Alexander V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., & Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, 47(7), 1617–1628. doi:10.1016/j.carbon.2009.01.050

Neimark, Av, Ravikovitch, P., Grün, M., Schüth, F., & Unger, K. (1998). Pore Size Analysis of MCM-41 Type Adsorbents by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 207(1), 159–169. doi:10.1006/jcis.1998.5748

Nishihara, H., Hou, P.-X., Li, L.-X., Ito, M., Uchiyama, M., Kaburagi, T., ... Kyotani, T. (2009). High-Pressure Hydrogen Storage in Zeolite-Templated Carbon. The Journal of Physical Chemistry C, 113(8), 3189–3196. doi:10.1021/jp808890x

Niu, J., Rao, B. K., & Jena, P. (1992). Binding of hydrogen molecules by a transition-metal ion. *Physical Review Letters*, *68*(15), 2277–2280. doi:10.1103/PhysRevLett.68.2277

Nobuhara, K., Kasai, H., Diño, W. A., & Nakanishi, H. (2004). H2 dissociative adsorption on Mg, Ti, Ni, Pd and La Surfaces. *Surface Science*, *566*, 703–707. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602804006478

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V, Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, ... Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science (New York, N.Y.)*, *306*(5696), 666–9. doi:10.1126/science.1102896

Okuyama, H., Siga, W., Takagi, N., Nishijima, M., & Aruga, T. (1998). Path and mechanism of hydrogen absorption at Pd(100). *Surface Science*, 401(3), 344–354. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003960289800020X

Olkhovyk, O., & Jaroniec, M. (2005). Periodic mesoporous organosilica with large heterocyclic bridging groups. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(1), 60–1. doi:10.1021/ja043941a

Otowa, T., Tanibata, R., & Itoh, M. (1993). Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Separation & Purification*, 7(4), 241–245. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095042149380024Q

Pajonk, G., Teichner, S., Germain, J. (1983)Spillover of Adsorbed Species, Elsevier.

Panella, B., Hirscher, M., & Roth, S. (2005). Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures. *Carbon*, *43*(10), 2209–2214. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.037

Parambhath, V. B., Nagar, R., & Ramaprabhu, S. (2012). Effect of nitrogen doping on hydrogen storage capacity of palladium decorated graphene. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 28(20), 7826–33. doi:10.1021/la301232r

Parambhath, V. B., Nagar, R., Sethupathi, K., & Ramaprabhu, S. (2011). Investigation of Spillover Mechanism in Palladium Decorated Hydrogen Exfoliated Functionalized Graphene. The Journal of Physical Chemistry C, 115(31), 15679–15685. doi:10.1021/jp202797q

Pekala, R. W. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, *24*(9), 3221–3227. doi:10.1007/BF01139044

Peng, Y., & Liu, H. (2006). Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(19), 6483–6488. doi:10.1021/ie0604627

Phillips, a., & Shivaram, B. (2008). High Capacity Hydrogen Absorption in Transition Metal-Ethylene Complexes Observed via Nanogravimetry. *Physical Review Letters*, *100*(10), 105505. doi:10.1103/PhysRevLett.100.105505

Pierce, C. (1953). Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data. J. Phys. Chem., 57(2), 149–152. doi:10.1021/j150503a005

Polanyi, M. (1914). Verb. Deutsch. Physik. Ges. 16, 1012.

Pozzo, M., & Alfè, D. (2009). Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces. International Journal of Hydrogen Energy, 34(4), 1922–1930. Retrieved from http://www.goiongedirect.com/coionge/article/pii/S0260210008015516

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908015516

Pradhan, B. K., & Sandle, N. K. (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, *37*(8), 1323–1332. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398003285

Prasetyo, I., & Do, D. D. (1999). Pore structure alteration of porous carbon by catalytic coke deposition. *Carbon*, *37*(12), 1909–1918. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399000652

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. de. (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (p. 864). Pearson Education. Retrieved from http://www.google.gr/books?hl=en&lr=&id=VSwc1XUmYpcC&pgis=1

Prins, R. (2012). Hydrogen spillover. Facts and fiction. Chemical reviews, 112(5), 2714–38. doi:10.1021/cr200346z

Psofogiannakis, G. M., & Froudakis, G. E. (2009a). DFT study of hydrogen storage by spillover on graphite with oxygen surface groups. Journal of the American Chemical Society, 131(42), 15133–5. doi:10.1021/ja906159p

Psofogiannakis, G. M., & Froudakis, G. E. (2009b). DFT Study of the Hydrogen Spillover Mechanism on Pt-Doped Graphite. The Journal of Physical Chemistry C, 113(33), 14908–14915. doi:10.1021/jp902987s

Psofogiannakis, G. M., & Froudakis, G. E. (2011a). Fundamental studies and perceptions on the spillover mechanism for hydrogen storage. Chemical communications (Cambridge, England), 47(28), 7933–43. doi:10.1039/c1cc11389e

Psofogiannakis, G. M., Steriotis, T. a, Bourlinos, A. B., Kouvelos, E. P., Charalambopoulou, G. C., Stubos, A. K., & Froudakis, G. E. (2011b). Enhanced hydrogen storage by spillover on metal-doped carbon foam: an experimental and computational study. Nanoscale, 3(3), 933–6. doi:10.1039/c0nr00767f

Qu, D. (2008). Investigation of hydrogen physisorption active sites on the surface of porous carbonaceous materials. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, *14*(3), 1040–6. doi:10.1002/chem.200701042

Radovic, L.R. (ed). (2003). Chemistry and Physics of Carbon 28. Marcel Dekker Inc., New York.

Raman, N. K., Anderson, M. T., & Brinker, C. J. (1996). Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chemistry of Materials*, 8(8), 1682–1701. doi:10.1021/cm960138+

Ramirez-Cuesta, A. J., Mitchell, P. C. H., Parker, S. F., Tomkinson, J., & Thompsett, D. (2001). Hydrogen spillover on a carbon supported platinum fuel cell catalyst: a computational and inelastic neutron scattering study. Studies in Surface Science and Catalysis, 138, 55–60. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299101800136

Rather, S., Zacharia, R., Hwang, S. W., Naik, M., & Nahm, K. S. (2007). Hydrogen uptake of palladium-embedded MWCNTs produced by impregnation and condensed phase reduction method. *Chemical Physics Letters*, *441*(4-6), 261–267. doi:10.1016/j.cplett.2007.05.006

Ravikovitch, P. I., Haller, G. L., & Neimark, A. V. (1998). Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 203–226. doi:10.1016/S0001-8686(98)00047-5

Rieder, K. H., & Stocker, W. (1984). Hydrogen chemisorption on Pd(100) studied with he scattering. *Surface Science*, *148*(1), 139–147. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602884900384

Robell, A. J., Ballou, E. V., & Boudart, M. (1964). Surface Diffusion of Hydrogen on Carbon. Journal of Physical Chemistry, 68(10), 2748–2753. doi:10.1021/j100792a003

Roberts, B. (1967). A procedure for estimating pore volume and area distributions from sorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, *23*(2), 266–273. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979767901117

Rodríguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, *36*(3), 159–175. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397001735

Roggenbuck, J., Koch, G., & Tiemann, M. (2006). Synthesis of Mesoporous Magnesium Oxide by CMK-3 Carbon Structure Replication. *Chemistry of Materials*, *18*(17), 4151–4156. doi:10.1021/cm060740s

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by Powders & Porous Solids. Academic Press.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ... Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *66*(8), 1739–1758. doi:10.1351/pac199466081739

Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*, *160*, 49–56.

Ruthstein, S., Frydman, V., Kababya, S., Landau, M., & Goldfarb, D. (2003). Study of the Formation of the Mesoporous Material SBA-15 by EPR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(8), 1739–1748. doi:10.1021/jp021964a

Ryoo, R., Joo, S. H., Jun, S., Tsubakiyama, T., & Terasaki, O. (2001b). 07-O-01 - Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Studies in*

Surface Science and Catalysis, *135*, 150–158. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299101812441

Ryoo, R., Joo, S. H., Kruk, M., & Jaroniec, M. (2001a). Ordered Mesoporous Carbons. *Advanced Materials*, *13*(9), 677–681. doi:10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C

Ryoo, Ryong, Joo, S. H., & Jun, S. (1999). Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103*(37), 7743–7746. doi:10.1021/jp991673a

Sakintuna, B., Lamaridarkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review . *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(9), 1121–1140. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022

Salvador, F., Montero, J., Sánchez-Montero, M. J., & Izquierdo, C. (2011). Mechanism of heterogeneous adsorption in the storage of hydrogen in carbon fibers activated with supercritical water and steam. International Journal of Hydrogen Energy, 36(13), 7567–7579. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.079

Saquing, C. D., Cheng, T.-T., Aindow, M., & Erkey, C. (2004). Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*(23), 7716–7722. doi:10.1021/jp049535v

Saussure, N. T. de (1814). Gilbert's Ann., 47, 113

Sayari, A., Kruk, M., & Jaroniec, M. (1997). Characterization of microporous-mesoporous MCM-41 silicates prepared in the presence of octyltrimethylammonium bromide. *Catalysis Letters*, *49*(3-4), 147–153. doi:10.1023/A:1019073809368

Scarselli, M., Castrucci, P., & De Crescenzi, M. (2012). Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of physics. Condensed matter* : an *Institute of Physics journal*, 24(31), 313202. doi:10.1088/0953-8984/24/31/313202

Schmidt, W. (2009). Calculation of XRD patterns of simulated FDU-15, CMK-5, and CMK-3 carbon structures. Microporous and Mesoporous Materials, 117(1-2), 372–379. doi:10.1016/j.micromeso.2008.07.020

Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89(2), 143–151. doi:10.1016/j.jaap.2010.07.006

Shen, W., Li, Z., & Liu, Y. (2008). Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Patents on Chemical Engineering, 1 (1), 27–40.

Shi, L. Y., Wang, Y. M., Ji, A., Gao, L., & Wang, Y. (2005). In situ direct bifunctionalization of mesoporous silica SBA-15. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(13), 1392. doi:10.1039/b418014n

Shim, J.-W., Park, S.-J., & Ryu, S.-K. (2001). Effect of modification with HNO3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, *39*(11), 1635–1642. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002906

Shustorovich, E. (1991). "Metal Surface Reaction Energetics", VCH Editions, New York.

Silva, A. M. T., Machado, B. F., Figueiredo, J. L., & Faria, J. L. (2009). Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO3-hydrothermal oxidation. Carbon, 47(7), 1670–1679. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.022

Simonyan, V. V, & Johnson, J. K. (2002). Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, *330-332*, 659–665. doi:10.1016/S0925-8388(01)01664-4

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, *57*(4), 603–619. doi:10.1351/pac198557040603

Singh, A. K., Ribas, M. A., & Yakobson, B. I. (2009). H-Spillover through the Catalyst Saturation: An Ab Initio Thermodynamics Study. ACS nano, 3(7), 1657–62. doi:10.1021/nn9004044

Solovyov, L. ., Shmakov, A. ., Zaikovskii, V. ., Joo, S. ., & Ryoo, R. (2002). Detailed structure of the hexagonally packed mesostructured carbon material CMK-3. Carbon, 40(13), 2477–2481. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622302001604

Soni, S. S., Brotons, G., Bellour, M., Narayanan, T., & Gibaud, A. (2006). Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram. *The journal of physical chemistry*. *B*, *110*(31), 15157–65. doi:10.1021/jp062159p

Souza, M. J. B., Araujo, A. S., Pedrosa, A. M. G., Marinkovic, B. A., Jardim, P. M., & Morgado, E. (2006). Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. Materials Letters. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06001194

Sprunger, P. T., & Plummer, E. W. (1994). The interaction of hydrogen with simple metal surfaces. Surface Science, 307, 118–123. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602894903808

Srinivas, S. T., & Rao, P. K. (1994). Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported

Srinivas, S. T., & Rao, P. K. (1994). Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and Its Influence on the Hydrogenation of Benzene. Journal of Catalysis, 148(2), 470–477. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951784712334

Stadie, N. P., Purewal, J. J., Ahn, C. C., & Fultz, B. (2010). Measurements of hydrogen spillover in platinum doped superactivated carbon. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 26(19), 15481–5. doi:10.1021/la9046758

Steele, W. A. (1974). The interaction of gases with solid surfaces. Pergamon Press.

Stein, B. A., Wang, Z., & Fierke, M. A. (2009). Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture, Advanced Materials, 21, 265–293. doi:10.1002/adma.200801492

Stetson, N. T. (2012). Hydrogen Storage Overview. DoE Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting.

Ströbel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jörissen, L., & Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, *159*(2), 781–801. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.047

Stuckert, N. R., Wang, L., & Yang, R. T. (2010). Characteristics of hydrogen storage by spillover on Pt-doped carbon and catalyst-bridged metal organic framework. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 26(14), 11963–71. doi:10.1021/la101377u

Sun, Q., Jena, P., Wang, Q., & Marquez, M. (2006). First-principles study of hydrogen storage on Li12C60. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(30), 9741–5. doi:10.1021/ja058330c

Sun, Q., Wang, Q., Jena, P., & Kawazoe, Y. (2005). Clustering of Ti on a C60 surface and its effect on hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(42), 14582–3. doi:10.1021/ja0550125

Suttisawat, Y., Rangsunvigit, P., Kitiyanan, B., Williams, M., Ndungu, P., Lototskyy, M. V., ... Kulprathipanja, S. (2009). Investigation of hydrogen storage capacity of multi-walled carbon nanotubes deposited with Pd or V. International Journal of Hydrogen Energy, 34(16), 6669–6675. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.063

Takagi, H., Hatori, H., & Yamada, Y. (2005). Reversible adsorption/desorption property of hydrogen on carbon surface. *Carbon*, 43(14), 3037–3039. doi:10.1016/j.carbon.2005.06.032

Takagi, H., Hatori, H., Yamada, Y., Matsuo, S., & Shiraishi, M. (2004). Hydrogen adsorption properties of activated carbons with modified surfaces. *Journal of Alloys and Compounds*, *385*(1-2), 257–263. doi:10.1016/j.jallcom.2004.03.139

Tanaike, O., Yoshizawa, N., Hatori, H., Yamada, Y., Shiraishi, S., & Oya, A. (2002). Mesoporous carbon from poly(tetrafluoroethylene) defluorinated by sodium metal. *Carbon*. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301002895

Tascón, J..M.D (ed). (2012). Novel Carbon Adsorbents. Elsevier.

Tauster, S. J. (1987). Strong metal-support interactions. *Accounts of Chemical Research*, 20(11), 389–394. doi:10.1021/ar00143a001

Terada, K. (1961). Acta Cryst., 14, 1299.

Terada, K., Cagle, F.W. (1960). Amer. Min., 45, 1093-1097.

Texier-Mandoki, N., Dentzer, J., Piquero, T., Saadallah, S., David, P., & Vix-Guterl, C. (2004). Hydrogen storage in activated carbon materials: Role of the nanoporous texture. *Carbon*, *42*(12-13), 2744–2747. doi:10.1016/j.carbon.2004.05.018

Thomas, J.M., & Thomas, W.J. (1996). "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, New York.

Thommes, M. (2004). "Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials", "Nanoporous Materials- Science and Engineering" (edited by Max Lu, X.S Zhao), Imperial College Press, Chapter 11, 317-364.

Thommes, M. (2010). Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. Chemie Ingenieur Technik, Special Issue: Chemieparks – Poröse Materialien, Teil 2, Volume 82, Issue 7, pages 1059–1073. DOI: 10.1002/cite.201000064

Tibbetts, G. G., Meisner, G. P., & Olk, C. H. (2001). Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon*, *39*(15), 2291–2301. doi:10.1016/S0008-6223(01)00051-3

Toebes, M. L., Heeswijk, M. P. Van, Bitter, J. H., Dillen, A. J. Van, & Jong, K. P. De. (2004). The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. Carbon, 42, 307–315. doi:10.1016/j.carbon.2003.10.036

Toebes, M. L., van Dillen, J. a., & de Jong, K. P. (2001). Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1-2), 75–98. doi:10.1016/S1381-1169(01)00146-7

Tsao, C.-S., Liu, Y., Li, M., Zhang, Y., Leao, J. B., Chang, H.-W., ... Chen, S.-H. (2010a). Neutron Scattering Methodology for Absolute Measurement of Room-Temperature Hydrogen Storage Capacity and Evidence for Spillover Effect in a Pt-Doped Activated Carbon. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1(10), 1569–1573. doi:10.1021/jz1004472

Tsao, C.-S., Tzeng, Y.-R., Yu, M.-S., Wang, C.-Y., Tseng, H.-H., Chung, T.-Y., ... Chen, S.-H. (2010b). Effect of Catalyst Size on Hydrogen Storage Capacity of Pt-Impregnated Active Carbon via Spillover. The Journal of Physical Chemistry Letters. 1(7), 1060–1063. doi:10.1021/jz100149u

van Santen, R.A., van Leeuwen, P.W.N.M., Moulijn, J.A., Averill, B.A. (Eds.). (1999) Study of Surface Science Catalysis. Vol. 123, (Chapters 9 and 10).

Vannice, M. A., Boudart, M., & Fripiat, J. J. (1970). Mobility of hydrogen in hydrogen tungsten bronze. Journal of Catalysis, 17(3), 359–365. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951770901120

Vinu, A., Anandan, S., Anand, C., Srinivasu, P., Ariga, K., & Mori, T. (2008). Fabrication of partially graphitic three-dimensional nitrogen-doped mesoporous carbon using polyaniline nanocomposite through nanotemplating method. *Microporous and Mesoporous Materials*, *109*(1), 398–404. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107003253

Vinu, Ajayan, Hossian, K. Z., Srinivasu, P., Miyahara, M., Anandan, S., Gokulakrishnan, N., ... Balasubramanian, V. V. (2007b). Carboxy-mesoporous carbon and its excellent adsorption capability for proteins. *Journal of Materials Chemistry*, *17*(18), 1819. doi:10.1039/b613899c Vinu, Ajayan, Srinivasu, P., Mori, T., Sasaki, T., Asthana, A., Ariga, K., & Hishita, S. (2007a). Novel Hexagonally Ordered Nitrogen-doped Mesoporous Carbon from SBA-15/Polyaniline Nanocomposite. *Chemistry Letters*, *36*(6), 770–771. doi:10.1246/cl.2007.770

Wallace, P. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634. doi:10.1103/PhysRev.71.622

Walton, J. P. R. B., & Quirke, N. (1989). Capillary Condensation: A Molecular Simulation Study. *Molecular Simulation*, 2(4-6), 361–391. doi:10.1080/08927028908034611

Wan, Y., & Zhao, D. (2007a). On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical reviews*, *107*(7), 2821–60. doi:10.1021/cr068020s

Wan, Y., Shi, Y., & Zhao, D. (2007b). Designed synthesis of mesoporous solids via nonionicsurfactant-templating approach. *Chemical communications (Cambridge, England)*, (9), 897–926. doi:10.1039/b610570j

Wang, L., & Yang, R. T. (2010a). Hydrogen Storage on Carbon-Based Adsorbents and Storage at Ambient Temperature by Hydrogen Spillover. *Catalysis Reviews*, *52*(4), 411–461. doi:10.1080/01614940.2010.520265

Wang, L., & Yang, R. T. (2012). Molecular hydrogen and spiltover hydrogen storage on high surface area carbon sorbents. Carbon, 50(9), 3134–3140. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.049

Wang, X., Tseng, Y.-H., Chan, J. C. C., & Cheng, S. (2005). Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a template-free route in flavanones synthesis. *Journal of Catalysis*, 233(2), 266–275. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951705001491

Wang, Z., Yang, F. H., & Yang, R. T. (2010b). Enhanced Hydrogen Spillover on Carbon Surfaces Modified by Oxygen Plasma. The Journal of Physical Chemistry C, 114(3), 1601–1609. doi:10.1021/jp909480d

Wanka, G., Hoffmann, H., & Ulbricht, W. (1994). Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, *27*(15), 4145–4159. doi:10.1021/ma00093a016

Weitkamp, J., Fritz, M., & Ernst, S. (1995). AS MEDIA FOR HYDROGEN STORAGE *, 20(12), 967–970.

Wheeler, A. (1955). in «Catalysis», Vol. 11, p. 118, Reinhold, New York.

Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., & Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(1), 237–242. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014671

Wu, D., & Fu, R. (2005). Fabrication and Physical Properties of Organic and Carbon Aerogel Derived from Phenol and Furfural. *Journal of Porous Materials*, *12*(4), 311–316. doi:10.1007/s10934-005-3129-7

Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (2004). Preparation of low-density carbon aerogels by ambient pressure drying. *Carbon*, *42*(10), 2033–2039. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304002593

Wu, X., Gallego, N. C., Contescu, C. I., Tekinalp, H., Bhat, V. V., Baker, F. S., & Thies, M. C. (2008). The effect of processing conditions on microstructure of Pd-containing activated carbon fibers. Carbon, 46(1), 54–61. doi:10.1016/j.carbon.2007.10.036

Wu, Z., Yang, Y., Gu, D., Zhai, Y., Feng, D., Li, Q., ... Zhao, D. Y. (2009). Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Materials with Semi-Graphitized Walls via Direct In-situ Silica-Confined Thermal Decomposition of CH4 and Their Hydrogen Storage Properties. Topics in Catalysis, 52(1-2), 12–26. doi:10.1007/s11244-008-9134-8

Xia, K., Gao, Q., Song, S., Wu, C., Jiang, J., Hu, J., & Gao, L. (2008). CO2 activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy, 33(1), 116–123. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.08.019

Xia, K., Gao, Q., Wu, C., Song, S., & Ruan, M. (2007). Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3. *Carbon*, *45*(10), 1989–1996. doi:10.1016/j.carbon.2007.06.002

Xia, Y., & Mokaya, R. (2004). Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method. Advanced Materials, 16(17), 1553–1558. doi:10.1002/adma.200400391

Xie, F., Phillips, J., Silva, I. F., Palma, M. C., & Menéndez, J. A. (2000). Microcalorimetric study of acid sites on ammonia- and acid-pretreated activated carbon. *Carbon*, *38*(5), 691–700. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399001566

Xu, W., Takahashi, K., Matsuo, Y., Hattori, Y., Kumagai, M., Ishiyama, S., ... Iijima, S. (2007). Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, *32*(13), 2504–2512. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.012

Yang, F. H., & Yang, R. T. (2002). Ab initio molecular orbital study of adsorption of atomic hydrogen on graphite: Carbon, 40(3), 437–444. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301001993

Yang, F. H., Lachawiec, A. J., & Yang, R. T. (2006). Adsorption of spillover hydrogen atoms on single-wall carbon nanotubes. The journal of physical chemistry. B, 110(12), 6236–44. doi:10.1021/jp056461u

Yang, R. T. (2000). Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited. Carbon. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399002730

Yang, R. T. (2001). Nanostructured adsorbents, 27, 79-124. doi:10.1016/S0065-2377(01)27004-5

Yang, R. T. (2003). Adsorbents: Fundamentals and Applications. Wiley & Sons: New York.

Yang, R. T., Chen, H., Diraimondo, T.R., Lachawiec, A. J., Stuckert, N., Wang, L., Wang, Y., et al. (2011c). Hydrogen Storage at Ambient Temperature by the Spillover Mechanism. DoE Sci. Tech. Inf. doi:10.2172/1004576

Yang, S. J., Im, J. H., Nishihara, H., Jung, H., Lee, K., Kyotani, T., & Park, C. R. (2012). General Relationship between Hydrogen Adsorption Capacities at 77 and 298 K and Pore Characteristics of the Porous Adsorbents. The Journal of Physical Chemistry C, 116(19), 10529–10540. doi:10.1021/jp302304w

Yang, Y., Brown, C. M., Zhao, C., Chaffee, A. L., Nick, B., Zhao, D., ... Sheppard, D. a. (2011b). Micro-channel development and hydrogen adsorption properties in templated microporous carbons containing platinum nanoparticles. Carbon, 49(4), 1305–1317. doi:10.1016/j.carbon.2010.11.050

Yang, Y., Chiang, K., & Burke, N. (2011a). Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today*, *178*(1), 197–205. doi:10.1016/j.cattod.2011.08.028

Yin, C., Aroua, M., & Daud, W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, *52*(3), 403–415. doi:10.1016/j.seppur.2006.06.009

Ying, J. Y., Mehnert, C. P., & Wong, M. S. (1999). Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, *38*(1-2), 56–77. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E

Yoo, J.-W., Kim, T.-Y., Cho, S.-Y., Rho, S.-G., & Kim, S.-J. (2005). Adsorption and Desorption Characteristics of Maltooligosaccharide for the Surface Treated Activated Carbons. *Adsorption*, *11*(S1), 719–723. doi:10.1007/s10450-005-6013-5

Young, D. M., & Crowell, A. D. (1962). Physical Adsorption of Gases. Butterworths and Co., London.

Yürüm, Y., Taralp, A., & Veziroglu, T. N. (2009). Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, *34*(9), 3784–3798. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.001

Zacharia, R., Kim, K. Y., Fazle Kibria, a. K. M., & Nahm, K. S. (2005). Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles. Chemical Physics Letters, 412(4-6), 369–375. doi:10.1016/j.cplett.2005.07.020

Zacharia, R., Rather, S., Hwang, S. W., & Nahm, K. S. (2007). Spillover of physisorbed hydrogen from sputter-deposited arrays of platinum nanoparticles to multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 434(4-6), 286–291. doi:10.1016/j.cplett.2006.12.022

Zakhidov, A. A. (1998). Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths. *Science*, *282*(5390), 897–901. doi:10.1126/science.282.5390.897

Zawadzki, J. (1989). in "Chemistry and Physics of Carbon" (P. A. Thrower, Ed.). Vol. 21, Dekker, New York.

Zhang, F., Yan, Y., Yang, H., Meng, Y., Yu, C., Tu, B., & Zhao, D. (2005). Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15. *The journal of physical chemistry*. *B*, *109*(18), 8723–32. doi:10.1021/jp044632+

Zhang, H., Gromek, J., Fernando, G. W., Marcus, H. L., & Boorse, S. (2002). PdO/Pd system equilibrium phase diagram under a gas mixture of oxygen and nitrogen. Journal of Phase Equilibria, 23(3), 246–248. doi:10.1361/105497102770331721

Zhang, S., Chen, L., Zhou, S., Zhao, D., & Wu, L. (2010). Facile Synthesis of Hierarchically Ordered Porous Carbon via in Situ Self-Assembly of Colloidal Polymer and Silica Spheres and Its Use as a Catalyst Support. *Chemistry of Materials*, *22*(11), 3433–3440. doi:10.1021/cm1002274

Zhang, Y., Hu, G., O'Hare, D., Wu, D., & Sun, Y. (2006). Partially graphitized carbon filaments from as-synthesized silica/surfactant composite. Carbon, 44(10), 1969–1973. doi:10.1016/j.carbon.2006.01.019

Zhao, D. J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. S. (1998b). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, *279*(5350), 548–552. doi:10.1126/science.279.5350.548

Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998a). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society*, *120*(24), 6024–6036. doi:10.1021/ja974025i

Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395–408. doi:10.1016/j.rser.2004.05.005

Zhou, L., Sun, Y., & Zhou, Y. (2006a). STORAGE OF HYDROGEN ON CARBON MATERIALS: EXPERIMENTS AND ANALYSES. Chemical Engineering Communications, 193(5), 564–579. doi:10.1080/00986440500192279

Zhou, L., Zhou, Y., & Sun, Y. (2004). A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, *29*(5), 475–479. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319903000922

Zhou, L., Zhou, Y., & Sun, Y. (2006b). Studies on the mechanism and capacity of hydrogen uptake by physisorption-based materials. International Journal of Hydrogen Energy, 31(2), 259–264. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319905001552

Zhou, W., Wu, H., Hartman, M. R., & Yildirim, T. (2007). Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study. Journal of Physical Chemistry C, 111(44), 16131–16137. doi:10.1021/jp074889i

Zhu, Y. Q., Zhang, H. G., Zhang, J. H., Liang, J., Gao, Z. D., Wei, B. Q., ... Hui, M. J. (1994). X-ray diffraction study of carbon microtubules. Journal of Materials Science Letters, 13(15), 1104–1105. doi:10.1007/BF00633527

Zlotea, C., Campesi, R., Cuevas, F., Leroy, E., Dibandjo, P., Volkringer, C., ... Latroche, M. (2010a). Pd nanoparticles embedded into a metal-organic framework: synthesis, structural characteristics, and hydrogen sorption properties. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(9), 2991–7. doi:10.1021/ja9084995

Zlotea, C., Cuevas, F., Paul-Boncour, V., Leroy, E., Dibandjo, P., Gadiou, R., ... Latroche, M. (2010b). Size-dependent hydrogen sorption in ultrasmall Pd clusters embedded in a mesoporous carbon template. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(22), 7720–9. doi:10.1021/ja101795g

Zsigmondy, A. (1911). Z. Anorg. Chem. 71, 356.

Zupanc, C., Hornung, A., Hinrichsen, O., & Muhler, M. (2002). The Interaction of Hydrogen with Ru/MgO Catalysts. *Journal of Catalysis*, *209*(2), 501–514. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170293647X

Züttel, A, Nützenadel, C., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., ... Kiyobayashi, T. (2002b). Hydrogen sorption by carbon nanotubes and other carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, *330*, 676–682. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801016590

Züttel, A., Borgschulte, A. Schlapbach, L. (2011). Hydrogen as a Future Energy Carrier. John Wiley & Sons, Technology & Engineering.

Züttel, A., Sudan, P., Mauron, P., Kiyobayashi, T., Emmenegger, C., & Schlapbach, L. (2002a). Hydrogen storage in carbon nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, *27*(2), 203–212. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319901001082

Züttel, Andreas. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, 6(9), 24–33. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702103009222

Züttel, Andreas. (2004). Hydrogen storage methods. *Die Naturwissenschaften*, *91*(4), 157–72. doi:10.1007/s00114-004-0516-x