

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΧΗΜΕΙΑ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών με βάση το Nafion

ΚΑΔΙΑΝΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Υπεύθυνος: Καθ. Σπύρος Χ. Αναστασιάδης

Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2024

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**PROGRAMME OF POSTGRADUATE STUDIES IN
CHEMISTRY**

HYBRID NANOSTRUCTURES LABORATORY



MASTER THESIS

Investigation of Nafion-based Nanocomposites

KADIANAKI AIKATERINI

Master Thesis Supervisor: Prof. Spiros X. Anastasiadis

Dr. Kiriaki Chrissopoulou

HERAKLION 2024

Εξεταστική Επιτροπή

(Επιβλέπων) Σπύρος Αναστασιάδης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κυριακή Χρυσοπούλου

Ερευνήτρια Β, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη

Μαρία Δαλέτου

Ερευνήτρια, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και Έρευνας, Πάτρα

Στην γιαγιά μου και στον παππού μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υβριδικών Νανοδομών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας τα έτη 2021-2024. Η παρούσα εργασία είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς αλληλεπιδράσεων με διάφορα άτομα, καθένα από τα οποία έπαιξε ένα σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της. Έτσι, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς και θερμές ευχαριστίες μου σε όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης που με δέχθηκε στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα «Χημεία» και με βοήθησε στο να αποκτήσω θεωρητικές και εργαστηριακές εμπειρίες.

Πολλές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή Σπύρο Αναστασιάδη, καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, ο οποίος μου επέτρεψε να πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία, κάνοντάς με μέλος της ομάδας του.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου, ερευνήτρια του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, η οποία βρισκόταν πάντα δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου με τις πολύτιμες συμβουλές της.

Επίσης να ευχαριστήσω και τους συνεργάτες μας από το Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής στην Πάτρα την Δρ. Μαρία Δαλέτου, τον Δρ, Χρήστο Αγγελόπουλο και τον Γιώργο Χαραλαμπόπουλο για τα υλικά που μας παρείχαν και την ωραία συνεργασία που είχαμε.

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της ομάδας των Υβριδικών Νανοδομών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ για την άψογη συνεργασία τους μαζί μου. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Παπουτσάκη Λάμπρο για τη βοήθεια και τις συμβουλές σε τεχνικά θέματα τα οποία με απασχόλησαν και τον Δρ. Φανούριο Κρασανάκη για τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξη και την αδιάκοπη συμπαράσταση σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω πολύ τους φίλους μου από το εργαστήριο όχι μόνο για τη βοήθεια τους όποτε τη χρειάστηκα αλλά και για τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στα αγαπημένα μου πρόσωπα, στην υπέροχη οικογένεια μου, στους καλύτερους φίλους μου και το αγόρι μου που αποδέχθηκαν τις επιλογές μου, μου παρείχαν στήριξη όλο αυτό το διάστημα και ήταν δίπλα μου στις καλές και στις λιγότερο καλές στιγμές μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές Πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο : Καδιανάκη Αικατερίνη

Ημερομηνία Γέννησης : 16 Σεπτεμβρίου 1998

Τόπος Γέννησης : Ηράκλειο Κρήτης

Εθνικότητα : Ελληνική

Διεύθυνση : Εργαστήριο Υβριδικών Νανοδομών, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, 70013

Τηλέφωνο : +306941657791

E-mail : katerinakad@iesl.forth.gr

Εκπαίδευση

03/2021 – 02/2024: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα στη Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

09/2016 – 01/2021: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα

Εργαστηριακή Εμπειρία

Εκπόνηση μεταπτυχιακής εργασίας με θέμα «Μελέτη νανοσύνθετων με βάση το Nafion»

Επιβλέποντες: Καθ. Σπύρος Αναστασιάδης, Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου

Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας με θέμα «Μίγματα πολύ(γαλακτικού-γλυκολικού οξέος) ευθείας και διακλαδισμένης αλυσίδας στην Παρασκευή μικροσφαιριδίων ρισπεριδόνης για την παρατεταμένη αποδέσμευση αυτής»

Επιβλέπων: Καθ. Δημήτρης Μπικιάρης

Διδακτική Εμπειρία

Χειμερινό Εξάμηνο 2021: Βοηθός Εργαστηρίου Φυσικοχημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εαρινό Εξάμηνο 2022: Βοηθός Εργαστηρίου Φυσικοχημείας II, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

CURRICULUM VITAE

Personal Information

Full name : Kadianaki Aikaterini

Date of Birth : 16 September 1998

Place of Birth : Heraklion, Crete

Nationality : Greek

Address : Hybrid Nanostructures Group, Institute of Electronic Structure and Laser,
Foundation for Research and Technology, Heraklion, 70013

Telephone : +306941657791

E-mail : katerinakad@iesl.forth.gr

Education

03/2021 – 02/2024: Master of Science in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete

09/2016 – 01/2021: Bachelor of Science in Chemistry, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki

Laboratory Experience

Thesis on «Investigation of Nafion-based nanocomposites»

Supervisors: Prof. Spyros Anastasiadis, Dr. Kyriaki Chrissopoulou

Diploma thesis on «Polymeric mixtures of linear and branched PLGA and their use in microparticles for long acting injectibles of risperidone»

Supervisor: Prof. Dimitris Bikiaris

Teaching Experience

Fall Semester 2021: Assistant in Laboratory of Physical Chemistry I, Department of Chemistry, University of Crete

Spring Semester 2022: Assistant in Laboratory of Physical Chemistry II, Department of Chemistry, University of Crete

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	10
ABSTRACT	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
1.1 Πυριτιούχοι πηλοί.....	15
1.1.1 Αλλοϋσίτης.....	15
1.1.2 1D νανοσύνθετα υλικά.....	16
1.1.3 Μοντμοριλλονίτης.....	17
1.1.4 2D νανοσύνθετα υλικά.....	18
1.2 Πολυμερή.....	19
1.2.1 Nafion.....	19
1.3 Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά.....	21
1.3.1 Συστήματα αλλοϋσίτη με πολυμερή	24
1.3.2 Συστήματα πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών με πολυμερή.....	25
1.3.3 Συστήματα Nafion με νανοπρόσθετα.....	26
1.3.4 Νανοσύνθετα υλικά Nafion με Αλλοϋσίτη και Μοντμοριλλονίτη	27
Παρούσα Εργασία.....	29
Βιβλιογραφία 1 ^ο κεφαλαίου.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	38
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	38
2.1.1 Πολυμερή	38
2.1.2 Ανόργανα Υλικά	39
2.2 Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών.....	41
2.3 Πειραματικές Τεχνικές.....	42
2.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).....	42
2.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης διέλευσης (TEM)	45
2.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	47
2.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	49
2.3.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	51
Βιβλιογραφία 2 ^ο κεφαλαίου.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	54
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	54

3.1 Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών	54
3.1.1 Αλλοϋσίτης.....	54
3.1.2 Nafion.....	65
3.2 Νανοςύνθετα υλικά Nafion/Αλλοϋσίτη	69
3.2.1 Νανοςύνθετα υλικά που αποτελούνται από Nafion και μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη	69
3.2.2 Νανοςύνθετα υλικά που περιέχουν Nafion και αλλοϋσίτη τροποποιημένο με πλάσμα	75
3.2.3 Νανοςύνθετα Nafion με χημικά τροποποιημένο αλλοϋσίτη	83
3.3 Νανοςύνθετα υλικά Nafion με μοντμοριλλονίτη	90
3.4 Νανοςύνθετα υλικά αλλοϋσίτη/PEO.....	94
3.4.1 Νανοςύνθετα PEO με μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη (HNT2).....	94
3.4.2 Νανοςύνθετα PEO με αλλοϋσίτη που έχει τροποποιηθεί με πλάσμα.....	97
3.4.3 Νανοςύνθετα PEO με χημικά τροποποιημένο αλλοϋσίτη.....	99
Βιβλιογραφία 3 ^ο Κεφαλαίου.....	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	104
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	104

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή στην ερευνητική κοινότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το αυξημένο ενδιαφέρον αποδίδεται στις αξιοσημείωτες βελτιώσεις των ιδιοτήτων τους συγκριτικά με εκείνες των καθαρών πολυμερών ή των αντίστοιχων σύνθετων υλικών. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιώντας ως κύριο πολυμερές το Nafion το οποίο είναι γνωστό για τη χρήση του σε μεμβράνες εκλεκτικής διαπερατότητας ή ως ηλεκτρολύτης σε ηλεκτρόλυση για τη παραγωγή υψηλής καθαρότητας H₂ ενώ χρησιμοποιήθηκε και ένα επιπλέον πολυμερές το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO). Για την παρασκευή των νανουβριδίων χρησιμοποιήθηκαν δύο πυριτιούχοι πηλοί διαφορετικής δομής, ο αλλοϋσίτης και ο μοντμοριλλονίτης νατρίου.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά πολυμερή Nafion, τα οποία βρισκόταν σε διαφορετικές διασπορές, η μία σε νερό (Nafion D1021) και η άλλη σε μίγμα νερού/ισοπροπανόλης (Nafion D2021), και διαφορετικούς αλλοϋσίτες. Οι νανοράβδοι του αλλοϋσίτη χρησιμοποιήθηκαν είτε μη τροποποιημένοι είτε τροποποιημένοι με τη χρήση αντιδραστήρων ψυχρού πλάσματος (O₂ και Argon) κατά τη διάρκεια διάφορων χρόνων επεξεργασίας, καθώς και μέσω χημικής τροποποίησης μέσω ομοιοπολικών δεσμών για την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές. Παρασκευάστηκαν διαφορετικές συστάσεις των νανοσύνθετων υλικών και όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν όσον αφορά την θερμική τους σταθερότητα και τη δομή τους με τη χρήση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις, οι αρχικές διασπορές που παρασκευάστηκαν δεν ήταν πολύ σταθερές και μέρος του αλλοϋσίτη έπεφτε σε ίζημα ενώ αυτός που παρέμενε στο νανοσύνθετο δεν φάνηκε να διασπείρεται ικανοποιητικά στην πολυμερική μήτρα. Τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια και στην περίπτωση του φυσικού αλλά και των τροποποιημένων υλικών, των οποίων οι πρόσθετες ομάδες δεν κατάφεραν να βοηθήσουν στην καλύτερη διασπορά και αλληλεπίδραση με το Nafion.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας έγινε σύνθεση νανοσύνθετων υλικών με Nafion και μοντμοριλλονίτη αλλά και με PEO και αλλοϋσίτη, τροποποιημένο και μη, ώστε να μελετηθούν και να συγκριθούν με τα παραπάνω συστήματα. Μελετήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν και αυτά τα νανοσύνθετα με τις παραπάνω τεχνικές και συγκεκριμένα για τα νανοσύνθετα με το PEO έγινε και μελέτη της κρυστάλλωσης του πολυμερούς με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Όσον αφορά τον μοντμοριλλονίτη βρέθηκε ότι το αρκετά διαφορετικό pH που έχει με

το Nafion εμποδίζει τον σχηματισμό σταθερών διασπορών. Από την άλλη, για τα νανοσύνθετα με το PEO, βρέθηκε ότι το πολυμερές με τον αλλοϋσίτη είχαν καλύτερη αλληλεπίδραση όπως φάνηκε από τις ποσότητες πηλού που παρέμεναν στα νανοσύνθετα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, Nafion, πυριτιούχοι πηλοί, αλλοϋσίτης, μοντμοριλλονίτης, PEO, δομή, σύσταση

ABSTRACT

Polymeric nanocomposites have attracted significant attention within the scientific community in the recent years. This increased interest is attributed to the remarkable improvements in their inherent properties compared to those of pure polymers or the corresponding composites. In this work, nanohybrids were developed utilizing Nafion as the main polymer; this polymer is well known for its applications in selectively permeable membranes or as electrolyte in electrolysis for high-purity H₂ production. Alternatively, poly(ethylene oxide), PEO, which is widely used polymer was utilized as well. Two different clay minerals of different morphology, halloysite and sodium montmorillonite were used for the development of the hybrids.

In the first part of the study, nanocomposites were prepared utilizing two different Nafion polymers, one in an aqueous dispersion (Nafion D1021) and one in a dispersion of water/isopropanol mixture (Nafion D2021), together with different halloysites. The nanorods of halloysite were used either unmodified or modified using cold plasma reactors (O₂ and Argon) during various processing times, as well as through chemical modification using covalent bonds to enhance the interactions with the polymer. Different compositions of nanocomposites were fabricated and all materials were characterized for their thermal stability and structure using Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). In all cases, a large part of halloysite sediments in the dispersion and the remaining is not sufficiently dispersed within the polymer matrix. The results were very similar results in the cases of both the natural and the surface modified ones, whose additional groups were not capable of improving the dispersion and the interaction of halloysite with Nafion.

In the second part of this study, nanocomposites were synthesized utilizing Nafion and montmorillonite, as well as PEO and modified and unmodified halloysite, to investigate their dispersion and their thermal stability and compare them with the ones of the first part. These nanocomposites were studied and characterized using the previously mentioned techniques; in the case of PEO nanocomposites the polymer crystallization was investigated via Differential Scanning Calorimetry (DSC). As far the system with montmorillonite is concerned, the importance of the different pH between its aqueous dispersion and the dispersion of Nafion was found to be the main reason preventing the formation of stable dispersions. On the other hand, for the nanocomposites with PEO, it was observed that more favorable interactions exist

between the polymer and halloysite, as indicated by the quantities of the clay remaining both in the dispersion and in the final nanocomposites.

KEYWORDS: polymer nanocomposite materials, Nafion, silicate minerals, halloysite, montmorillonite, PEO, structure, composition

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υβριδικά υλικά είναι μια κατηγορία υλικών τα οποία αποτελούνται κυρίως από οργανικό (συνήθως πολυμερές) και ανόργανο μέρος. Ο συνδυασμός αυτός έχει σαν αποτέλεσμα την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων, καθώς το τελικό υλικό μπορεί να συνδυάσει τα πλεονεκτήματα τόσο του πολυμερούς (ευκολία κατεργασίας, χαμηλή πυκνότητα) όσο και του ανόργανου (υψηλή θερμική και μηχανική αντοχή). Στην περίπτωση όπου το ανόργανο συστατικό έχει μια τουλάχιστον διάσταση της τάξης των νανομέτρων, το υβρίδιο ονομάζεται νανοςύνθετο. Η συγκεκριμένη κατηγορία υλικών έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον λόγω των αξιοσημείωτα βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν σε σύγκριση με τα υλικά από τα οποία προέρχονται αλλά και σε σχέση με άλλα σύνθετα υλικά. Οι βελτιωμένες ιδιότητες οφείλονται στην ύπαρξη πολλών διεπιφανειών, οι οποίες επιτρέπουν την ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας.¹ Στην περίπτωση ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων, τα ανόργανα υλικά μπορούν να διασπείρονται στην πολυμερική μήτρα για να βελτιώσουν πολλές από τις ιδιότητές τους, όπως η συρρίκνωση κατά τη μορφοποίηση, η ακαμψία, η αντοχή στη θερμοκρασία, η αναφλεξιμότητα και η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ή η διαπερατότητα σε αέρια όπως το οξυγόνο ή οι υδρατμοί.^{2,3}

Τα νανοςύνθετα υλικά λόγω των ιδιοτήτων τους βρίσκουν χρήση σε πληθώρα εφαρμογών. Στο τομέα των προϊόντων συσκευασίας, τα σύνθετα αυτά υλικά προσφέρουν βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής τους⁴, ενώ στον τομέα των ιατρικών εφαρμογών χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη εμφυτευμάτων και ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων.⁵ Στην αυτοκινητοβιομηχανία, τα νανοςύνθετα συμβάλλουν στην κατασκευή χαμηλού βάρους αλλά μηχανικά ανθεκτικών εξαρτημάτων, ενισχύοντας την αποδοτικότητα καυσίμου και την συνολική απόδοση.⁶ Τομείς εφαρμογής όπως οι επιστρώσεις, οι κατασκευές και η αποθήκευση ενέργειας αξιοποιούν τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους για βελτιωμένη απόδοση και αντοχή.^{7,8} Τέλος, ακόμη και οι περιβαλλοντικές εφαρμογές και ο τομέας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου επωφελούνται από τις βελτιωμένες ιδιότητες των πολυμερικών νανοςύνθετων υλικών, συμβάλλοντας στην πρόοδο της τεχνολογίας, της βιοσυμβατότητας και της συνολικής απόδοσης των χρησιμοποιούμενων υλικών.^{9,10}

1.1 Πυριτιούχοι πηλοί

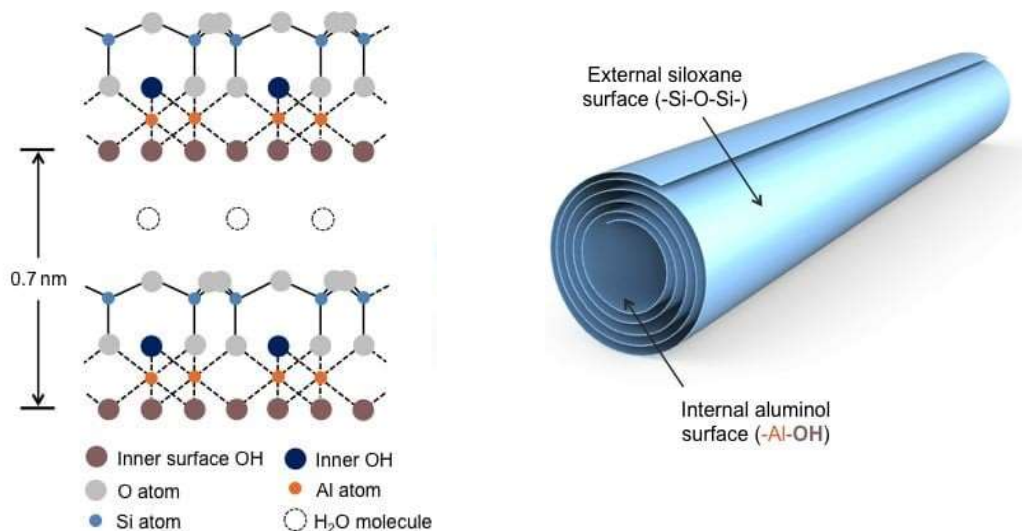
Τα αργιλικά ορυκτά ή πυριτιούχοι πηλοί είναι μια πολυποίκιλη ομάδα αργιλοπυριτικών ορυκτών του υδροφόρου στρώματος που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της οικογένειας των φυλλοπυριτικών ορυκτών.¹¹ Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από στρώματα τετράεδρων φύλλων διοξειδίου του πυριτίου και οκτάεδρων φύλλων υδροξειδίου του αλουμινίου ή του μαγνησίου. Τα ορυκτά αυτά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τη διάταξη των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων στο πλέγμα τους, στα ορυκτά δομής 1:1 και στα ορυκτά δομής 2:1. Τα ορυκτά δομής 1:1 σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετράεδρων και ενός φύλλου οκτάεδρων με τα πιο χαρακτηριστικά να είναι ο αλλοϋσίτης, ο καολίνη και ο σερπεντίτης. Τα ορυκτά δομής 2:1 αποτελούνται από ένα οκτάεδρο φύλλο που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα, με χαρακτηριστικά παραδείγματα να είναι ο μοντμοριλλονίτης και ο σαπονίτης.¹² Το μικρό τους μέγεθος και ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο προσδίδουν στους πυριτιούχους πηλούς ένα σύνολο μοναδικών ιδιοτήτων, όπως υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, καταλυτικές ιδιότητες και τη δυνατότητα διασποράς.¹¹

1.1.1 Αλλοϋσίτης

Ο αλλοϋσίτης είναι ένα ορυκτό που ανήκει στην ομάδα του καολίνη (δομή 1:1) και χαρακτηρίστηκε αρχικά από τον Berthier το 1826. Αποτελείται από τετράεδρα φύλλα ατόμων οξυγόνου, που στο εσωτερικό τους περιέχουν ένα άτομο πυριτίου, και οκτάεδρα φύλλα ατόμων οξυγόνου, που στο εσωτερικό τους περιέχουν ένα άτομο αλουμινίου ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Σε αντίθεση με τον καολίνη που έχει διαστρωματική απόσταση 7Å, ο αλλοϋσίτης εμφανίζει απόσταση μεταξύ των γαλαριών 10Å, καθώς στις γαλαρίες του παρεμβάλλεται μία μονοστοιβάδα μορίων νερού (Σχήμα 1α).^{13,14} Επειδή όμως το νερό είναι ασθενώς συγκρατημένο μεταξύ των στρωμάτων, ο ενυδατωμένος αλλοϋσίτης μπορεί εύκολα και μη αντιστρέψιμα να αφυδατωθεί και να σχηματίσει άνυδρο αλλοϋσίτη, ο οποίος εμφανίζει διαστρωματική απόσταση 7Å.

Ο αλλοϋσίτης μπορεί να πάρει διάφορα σχήματα, όπως σφαιροειδή, πλακοειδή και σωληνοειδή, με τα τελευταία να είναι τα πιο συνηθισμένα. Το μήκος τους κυμαίνεται από 0,02μm έως >30μm και το πλάτος τους κυμαίνεται συνήθως από < 0,05μm έως 0,2μm, τουλάχιστον.¹⁵ Η εξωτερική επιφάνεια των αλουμινοπυριτικών νανοσωληνών περιλαμβάνει ομάδες σιλοξανίων (Si-O-Si), ενώ ομάδες Al-OH υπάρχουν μεταξύ των στρωμάτων στις εσωτερικές επιφάνειές τους, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα μόρια νερού που υπάρχουν εκεί

(Σχήμα 1β).¹⁶ Η κρυσταλλική δομή του αλλοϋσίτη είναι μονοκλινής, με μοναδιαία κυψελίδα που περιγράφεται από τις παραμέτρους $\alpha=5,14 \text{ \AA}$, $\beta=8,9 \text{ \AA}$, $\gamma=17,7 \text{ \AA}$ και $\alpha=97-104^\circ$, $\beta=90-91^\circ$, $\gamma=90^\circ$.



Σχήμα 1. Απεικόνιση α) της δομής και β) του σχήματος και της μορφολογίας του αλλοϋσίτη¹⁴

Τα κύρια χαρακτηριστικά του αλλοϋσίτη έχουν να κάνουν με το γεγονός ότι είναι βιοσυμβατός και μη τοξικός ενώ έχει μεγάλη επιφάνεια και αυξημένη δυνατότητα διασποράς. Έχει επίσης υψηλή χωρητικότητα και γρήγορο ρυθμό προσρόφησης, είναι ιδιαίτερα πορώδης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μορφές, όπως σκόνες, gel και σπρέι. Επιπλέον εμφανίζει ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με άλλους φυλλώδεις πηλούς, λόγω της κυλινδρικής δομής του. Τέλος, ένα πλεονέκτημα που τον κάνει να διαφέρει από τους υπόλοιπους πηλούς, είναι ότι οι νανοσωλήνες του έχουν σχετικά λίγες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, τόσο λόγω χημείας (μικρή παρουσία υδροξυλίων και σιλοξανίων στην επιφάνειά του, άρα και ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωλήνων) όσο και λόγω γεωμετρίας (το κυλινδρικό σχήμα δεν ευνοεί τις επαφές σε μεγάλη κλίμακα επιφάνειας).¹⁷ Αυτός είναι και ο κύριος λόγος που χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε νανοσύνθετα υλικά αφού μπορεί να διασκορπιστεί ομοιόμορφα, χωρίς να χρειάζεται κάποια χημική παρέμβαση.^{8,18,19}

1.1.2 1D νανοσύνθετα υλικά

Τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν ανόργανα νανοπρόσθετα με μία διάσταση εκτός της κλίμακας των νανομέτρων, όπως είναι οι ράβδοι και οι σωλήνες, έχουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, που οφείλονται στο μέγεθος και στο σχήμα τους (Σχήμα 2).²⁰

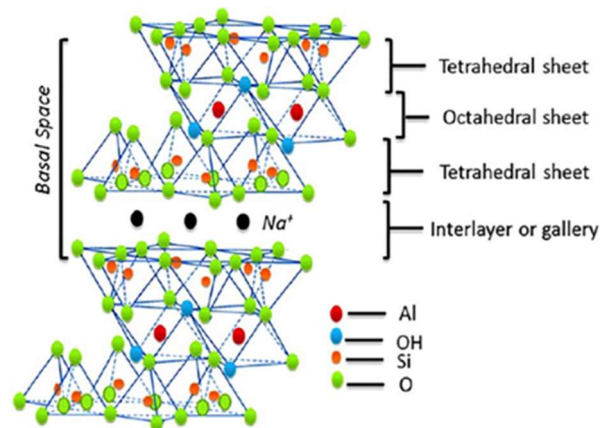


Σχήμα 2. 1D υλικά (ίνες, νανοπορώδη ίνες, σωλήνες)³⁶

Τα συγκεκριμένα ανόργανα υλικά βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών τόσο ως δομικά στοιχεία όσο και ως λειτουργικές μονάδες στην κατασκευή ηλεκτρικών, οπτικοηλεκτρικών και ηλεκτροχημικών νανοδιατάξεων, όπως για παράδειγμα λέιζερ και νανογεννήτριες.²¹ Επίσης η αγωγιμότητά τους σε συνδυασμό με άλλες ιδιότητές τους (μαγνητικές ή οπτικές) τα καθιστά πολύ σημαντικά για εφαρμογές σε αισθητήρες, σε αποθήκευση ενέργειας ή ακόμη και σε βιοϊατρικές εφαρμογές.^{22,23,24} Εκτός από τους αλλοϋσίτες, σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι νανοράβδοι από μεταλλικά οξείδια αλλά και νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes).²⁵

1.1.3 Μοντομιλλονίτης

Ο μοντομιλλονίτης ανήκει και αυτός στα αργιλικά ορυκτά, και συγκεκριμένα στην κατηγορία των σμεκτιτών, ενώ χημικά περιγράφεται από τον τύπο $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Αποτελείται από στρώματα πάχους 1nm ενώ η δομή του είναι 2:1, σχηματίζεται δηλαδή από δύο φύλλα τετράεδρων πυριτίου $[\text{SiO}_4]^{4-}$ που εμπεριέχουν ένα φύλλο οκτάεδρων αργιλίου (Al^{3+}), σιδήρου (Fe^{2+}) ή μαγνησίου (Mg^{2+}). Τα στρώματα διευθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν παράλληλες στιβάδες και λόγω αλληλεπιδράσεων Van der Waals δημιουργείται ανάμεσα τους κενό που ονομάζεται διαστρωματική απόσταση ή γαλαρία (Σχήμα 3).^{26,27,28,29}



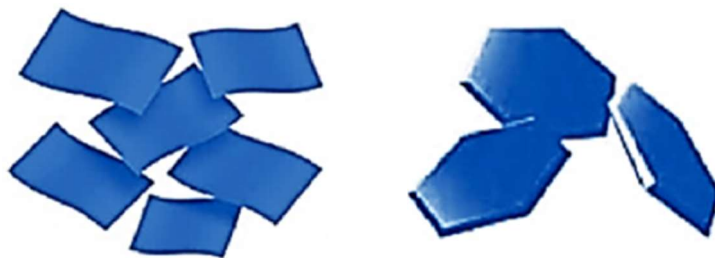
Σχήμα 3. Δομή φύλλων μοντομιλλονίτη²⁰

Ισομορφική αντικατάσταση στο εσωτερικό των στρωμάτων (για παράδειγμα το Al^{3+} αντικαθιστάται από το Mg^{2+} ή από το Fe^{2+}) έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία περίσσειας αρνητικών φορτίων τα οποία ισοσταθμίζονται από ένυδρα κατιόντα αλκαλικών μετάλλων ή αλκαλικών γαιών που βρίσκονται στις γαλαρίες. Τα κατιόντα αυτά είναι συνήθως ένυδρα ιόντα Na^+ ή Li^+ με την πλειοψηφία τους να εντοπίζεται ανάμεσα στα στρώματα.²⁸ Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μία πολύ βασική ικανότητα των πυριτιούχων πηλών είναι αυτή της ιοντοανταλλαγής (Cation Exchange Capacity, CEC), η οποία μετρείται σε milliequivalents/100g πηλού. Αναφέρεται στον αριθμό των κατιόντων που φέρουν 100gr πηλού, τα οποία μπορούν να ανταλλάξουν με άλλα κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια ή αλυσίδες.

Εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων του πηλού, είναι δυνατή η παρεμβολή διαφορών μορίων, ακόμη και πολυμερών, μεταξύ τους. Η παρουσία των φορτίων στα στρώματα και τις γαλαρίες των πηλών έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζουν πολικό χαρακτήρα ο οποίος ευνοεί την ανάμειξη του πηλού μόνο με υδρόφιλα, πολικά μόρια.^{30,31,32,33} Για να πραγματοποιηθεί η ανάμειξη τους με υδρόφοβα πολυμερή, είναι αναγκαία η μετατροπή της υδρόφιλης επιφάνειάς τους σε οργανόφιλη, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων ιοντικής ανταλλαγής με κατιοντικές επιφανειοδραστικές αλυσίδες. Ποσοτικά η ανταλλαγή αυτή καθορίζεται από την ικανότητα ιοντοαλλαγής του πηλού (CEC). Ο ρόλος αυτών των αλυσίδων είναι να ελαττώσουν την επιφανειακή ενέργεια του ανόργανου υλικού και να κάνουν το περιβάλλον των γαλαριών περισσότερο συμβατό με τα πολυμερή.^{34,35} Ο μοντιμοριλλονίτης χρησιμοποιείται κυρίως σε νανοσύνθετα πολυμερών για να προσδώσει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και αυξημένη λειτουργικότητα.

1.1.4 2D νανοσύνθετα υλικά

Τα 2D νανοϋλικά έχουν φυλλώδη δομή, όπου τα φύλλα αυτά αποκτούν παράλληλη διεύθυνση λόγω δεσμών Van der Waals.³⁶ (Σχήμα 4)



Σχήμα 4. 2D υλικά (φύλλα, πλάκες)³⁶

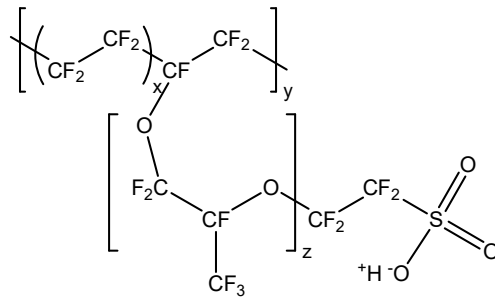
Οι εξαιρετικές τους ιδιότητες βασίζονται στο μεγάλο λόγο των δύο διαστάσεων των ανόργανων στρωμάτων, ο οποίος επιτρέπει την ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων με την πολυμερική μήτρα. Εκτός από την μεγάλη ειδική επιφάνεια, τα συγκεκριμένα υλικά εμφανίζουν μεγάλη μηχανική αντοχή, μειωμένη διαπερατότητα και βελτιωμένη αγωγιμότητα.³⁷ Χάρη σε αυτές τις ιδιότητες, βρίσκουν εφαρμογές σε μεμβράνες, στην αποθήκευση ενέργειας, σε αισθητήρες και σε καταλύτες.³⁸ Εκτός από τους πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς, άλλα 2D νανοϋλικά είναι το γραφένιο, το εξαγωνικής δομής νιτρίδιο του βορίου (hBN), τα δισδιάστατα διχαλκογόνα μεταπτώτικων μετάλλων (2D TMDCs) και τα MXenes που είναι μια νέα κατηγορία καρβιδίων ή νιτριδίων μετάλλων μετάπτωσης.^{39,40,41}

1.2 Πολυμερή

Ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε μεγάλα μόρια, τα λεγόμενα μακρομόρια, που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, τα μονομερή, ενωμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Υπάρχουν φυσικά και συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα, απαντώνται στη φύση, με πολλά από αυτά να προέρχονται από τους ζωντανούς οργανισμούς. Διακρίνονται από τα συνθετικά γιατί είναι βιοαποικοδομίσιμα και βιοσυμβατά και αυτός είναι και ο κύριος λόγος που τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές μελετούν περισσότερους τρόπους αξιοποίησής τους ως φιλικών προς το περιβάλλον υλικών. Όσον αφορά τα συνθετικά πολυμερή, συντίθενται μέσω χημικών αντιδράσεων οπότε έχουν τη δυνατότητα να έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες ανάλογα με τις ανάγκες των εκάστοτε εφαρμογών που χρησιμοποιούνται.⁴²⁻⁴⁵

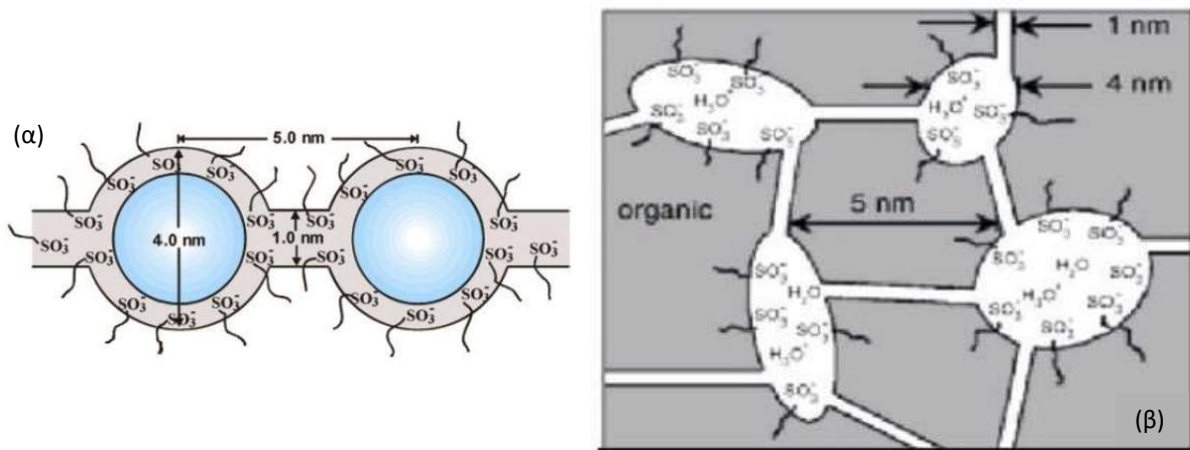
1.2.1 Nafion

Το Nafion είναι η εμπορική ονομασία ενός τύπου συνθετικού πολυμερούς που ανακαλύφθηκε στα τέλη της δεκαετίας 1960 από την εταιρεία DuPont. Είναι ένα συμπολυμερές που αποτελείται από πολύ(τετραφθοροαιθυλένιο) (PTFE) στην κύρια αλυσίδα του, ενώ οι πλευρικές αλυσίδες του είναι υπερφθοριωμένοι πολυ(βινυλαιθέρες), στην άκρη των οποίων υπάρχουν ομάδες σουλφονικού οξέος (Σχήμα 5).⁴⁶ Με βάση την χημική δομή του Nafion, είναι προφανές ότι τα σουλφονικά οξέα των πλευρικών ομάδων δεν συναντώνται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και αυτό κάνει το συγκεκριμένο συνθετικό πολυμερές ένα καλό ιονομερές.⁴⁷ Επίσης, τα κατιόντα υδρογόνου μπορούν να ανταλλάγουν με όλων των ειδών τα κατιόντα ή τις κατιοντικές ομάδες.



Σχήμα 5. Χημικός τύπος του Nafion

Λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των πρωτονίων, το Nafion μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεμβράνη επιλεκτικής διαπερατότητας, ως ηλεκτρολύτης σε ηλεκτροχημικές διατάξεις και ως υμένιο για μικροκάψουλες και επικαλύψεις. Η συγκεκριμένη ιδιότητα του Nafion οφείλεται στην χημική του δομή, καθώς οι σουλφονικές ομάδες δημιουργούν συμπλέγματα (clusters) διαμέτρου 4nm (Σχήμα 6α), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κανάλια διαμέτρου 1nm, ενώ τα clusters βρίσκονται σε αποστάσεις των 5nm. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα δίκτυο υδρόφιλων περιοχών μέσα σε μια υδρόφοβη μήτρα υπερφθοριωμένων μονομερών (Σχήμα 6β).^{48,49,50} Ένα σημαντικό ποσοστό νερού, μπορεί να κινείται μεταξύ των clusters, μέσω των σχηματιζόμενων καναλιών, αυξάνοντας την κινητικότητα των H^+ .^{51,52}



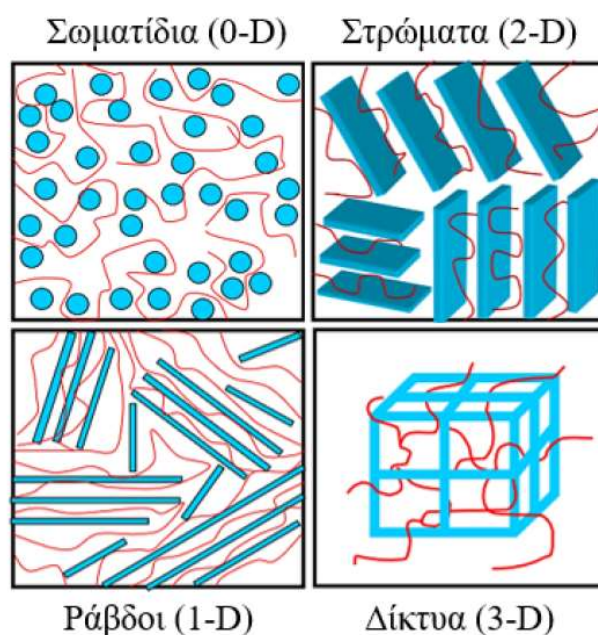
Σχήμα 6. (α) Συστάδες του Nafion, (β) Δίκτυο συστάδων⁴⁸

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές του Nafion έχει να κάνει με τη χρήση του ως μεμβράνη πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEM)⁵³ σε κυψέλες καυσίμου, κυρίως λόγω της εξαιρετικής ικανότητας συγκράτησης του νερού μέσα στα clusters σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και λόγω της υψηλής αγωγιμότητας πρωτονίων απουσία του νερού. Ωστόσο, παρά την υψηλή χημική και μηχανική σταθερότητα του Nafion, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα κατά τη χρήση

του ως PEM. Μερικά από αυτά είναι η πιθανότητα διαπερατότητας αερίων (υδρογόνου, μεθανόλης) που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στην μεμβράνη, η υπερβολική διόγκωσή της αλλά και το γεγονός ότι, η οποιαδήποτε τροποποίηση στη δομή της αλυσίδας του μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τη δομή των clusters, καθιστώντας δύσκολη τη διατήρηση της μηχανικής και χημικής σταθερότητας. Επομένως, οι μελέτες σχετικά με το Nafion τα τελευταία χρόνια, επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση των παραπάνω ιδιοτήτων.⁵⁴ Πέρα όμως από την χρήση του ως μεμβράνη PEM σε κυψέλες καυσίμου υδρογόνου-αέρα, χρησιμοποιείται και σε αντίστοιχες κυψέλες υδρογόνου-αλογόνου.⁵⁵ Ενώ επίσης χρησιμοποιείται στους ηλεκτρολύτες στερεών πολυμερών (SPE) και σε αλκαλικούς ή όξινους ηλεκτροαναλυτές νερού. Τέλος, μια από τις πιο γνωστές εφαρμογές του είναι στην ηλεκτρόλυση διαλυμάτων χλωριούχου νατρίου, όπου χρησιμοποιείται ως διαχωριστής.^{56,57}

1.3 Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα νανοσύνθετα υλικά είναι υλικά στα οποία το ενισχυτικό μέσο που διασπείρεται μέσα στη πολυμερική μήτρα, το οποίο συνήθως είναι ανόργανα ή οργανικά νανοσωματίδια, έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην κλίμακα των νανομέτρων.⁵⁸⁻⁶⁰ Τα ανόργανα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά αφού έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικά, λόγω της μοναδικής δομής και των ιδιοτήτων τους.⁶¹ Ανάλογα με τις διαστάσεις του ανόργανου συστατικού, τα νανοσύνθετα μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες (Σχήμα 7). Η πρώτη είναι τα μηδενικής διάστασης (0-D) νανοσύνθετα υλικά στα οποία όλες οι διαστάσεις του ανόργανου είναι σε κλίμακα νανομέτρων, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα τα σφαιρικά νανοσωματίδια. Η δεύτερη είναι τα μονοδιάστατα (1-D) νανοσύνθετα υλικά των οποίων οι δύο διαστάσεις είναι της κλίμακας των νανομέτρων και η τρίτη είναι αρκετά μεγαλύτερη, στα οποία ανήκουν οι νανοσωλήνες και οι νανοράβδοι. Η τρίτη είναι τα δισδιάστατα (2-D) νανοσύνθετα υλικά στα οποία μόνο η μία διάσταση του ανόργανου υλικού είναι της τάξεως του νανομέτρου, όπως είναι τα φυλλώδη πολυστρωματικά υλικά. Τέλος, η τέταρτη κατηγορία είναι τα τρισδιάστατα (3-D) νανοσύνθετα υλικά όπου το ανόργανο συστατικό σχηματίζει τρισδιάστατο πλέγμα μέσα στην πολυμερική μήτρα.^{36,62-64}

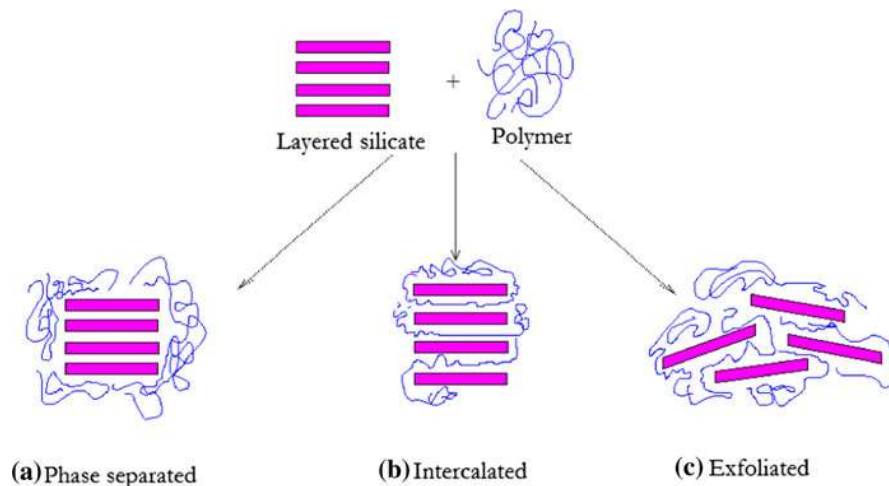


Σχήμα 7. Κατηγορίες νανοσύνθετων υλικών

Η περίπτωση δημιουργίας πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν πυριτιούχους πηλούς (π.χ. αλλουσίτη και μοντμοριλλονίτη) εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω κυρίως της μεγάλης επιφάνειας αλληλεπίδρασης που έχουν με την πολυμερική μήτρα (μεγάλος λόγος διαστάσεων) αλλά και λόγω της υψηλής θερμικής αντοχής τους, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η αφθονία τους στη φύση και το χαμηλό κόστος τους.⁶⁵ Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι φυσικοί πηλοί αναμειγνύονται με πολικά πολυμερή, λόγω της υδρόφιλης φύσης τους. Για την ανάμειξή τους με υδρόφοβα μόρια είναι απαραίτητη η επιφανειακή τους τροποποίηση. Η πιο συνήθης τροποποίηση που χρησιμοποιείται είναι η ανταλλαγή των ανόργανων κατιόντων μεταξύ των φύλλων (π.χ. Na^+ , Ca^{2+}) με κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (cationic surfactants), όπως οργανικά πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή και τεταρτοταγή αμμωνιακά ή φωσφορικά κατιόντα.⁶⁶

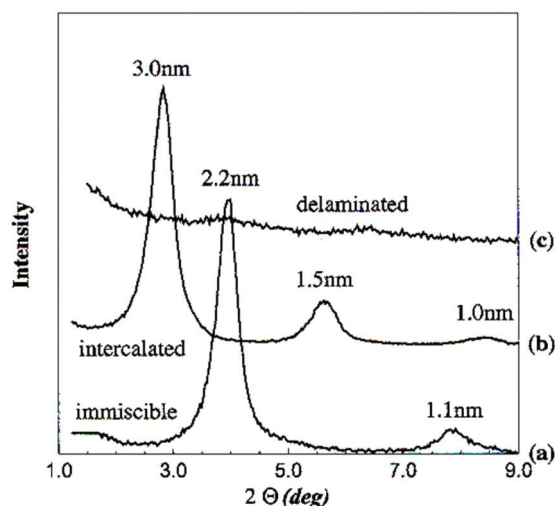
Στην περίπτωση των πολυστρωματικών πηλών, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που έχουν με την πολυμερική μήτρα μπορούν να διαμορφωθούν τρεις διαφορετικές δομές νανοσύνθετων υλικών.²⁹ Όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι μη ευνοϊκές το πολυμερές και το ανόργανο υλικό είναι μη αναμείξιμα και προκύπτουν σύνθετα υλικά με φασικά διαχωρισμένη δομή (phase separated). Στην περίπτωση αυτή το πολυμερές είναι διαχωρισμένο από τον πηλό και ορισμένες φορές αυτός ο διαχωρισμός είναι ορατός μακροσκοπικά. Τα σύνθετα αυτά υλικά εμφανίζουν συνήθως ιδιότητες παραπλήσιες με αυτές του πολυμερούς. Όταν όμως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και ανόργανου υλικού είναι ευνοϊκές προκύπτει η δομή παρεμβολής

(intercalated) όπου οι πολυμερικές αλυσίδες παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού, το οποίο όμως διατηρεί την πολυστρωματική του δομή. Στην περίπτωση όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι πάρα πολύ ευνοϊκές εμφανίζεται η διεσπαρμένη δομή (exfoliated) όπου ο πηλός χάνει την παράλληλη διευθέτηση των στρωμάτων του, τα οποία διασπείρονται πλήρως μέσα στη πολυμερική μήτρα. Βελτιωμένες ιδιότητες εμφανίζονται στα νανοσύνθετα υλικά δομής παρεμβολής και κυρίως διεσπαρμένης δομής.⁶⁷⁻⁶⁹



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών δομών των νανοσύνθετων υλικών πολυμερούς/πολυστρωματικών πηλών ((a) φασικά διαχωρισμένη δομή, (b) δομή παρεμβολής, (c) διεσπαρμένη δομή)⁶⁷

Ο χαρακτηρισμός της δομής των υλικών αυτών γίνεται κυρίως με περίθλαση ακτίνων-X. Στην περίπτωση των φασικά διαχωρισμένων σύνθετων υλικών η κύρια κορυφή περίθλασης βρίσκεται στην ίδια γωνία με αυτή του πηλού οπότε από τον νόμο του Bragg συνεπάγεται ότι η διαστρωματική απόσταση του νανοσύνθετου υλικού είναι ίδια με αυτή του αρχικού πηλού (υδρόφιλου ή οργανόφιλου). Όταν το υλικό εμφανίζει δομή παρεμβολής, οι αλυσίδες του πολυμερούς παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων του πηλού και η διαστρωματική απόσταση είναι μεγαλύτερη από αυτή του αρχικού πηλού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της κύριας κορυφής περίθλασης του πηλού σε μικρότερες γωνίες. Στην περίπτωση των υλικών με διεσπαρμένη δομή, λόγω της απουσίας της παράλληλης διευθέτησης των στρωμάτων του πηλού η κύρια κορυφή περίθλασης του υλικού εξαφανίζεται. Στο Σχήμα 9 φαίνονται χαρακτηριστικές καμπύλες περίθλασης ακτίνων-X που αντιστοιχούν στις τρεις δομές που εμφανίζονται σε συστήματα πολυμερούς/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών.²⁹



Σχήμα 9. Τυπικές καμπύλες XRD για νανοσύνθετα υλικά πολυμερών/πυριτιούχων πηλών: (α) φασικά διαχωρισμένο υλικό, (β) υλικό με δομή παρεμβολής και (γ) υλικό διεσπαρμένης δομής²⁹

Ανάλογα με το ανόργανο υλικό και το πολυμερές που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να προκύψει ένας μεγάλος αριθμός νανοσύνθετων υλικών. Κάποια από αυτά που σχετίζονται με την παρούσα εργασία θα αναφερθούν στις επόμενες παραγράφους.

1.3.1 Συστήματα αλλοϋσίτη με πολυμερή

Ο αλλοϋσίτης έχει αποκτήσει αυξημένη βαρύτητα για τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά λόγω της μεγάλης επιφάνειας των νανοσωλήνων του, της σταθερότητας στην υγρασία, του χαμηλού κόστους και ιδιαίτερα των ελάχιστων βαρέων μετάλλων που περιέχει, που τον κάνουν φιλικό προς το περιβάλλον και ακίνδυνο για την υγεία.^{70,71} Χρησιμοποιείται σε διάφορα πεδία εφαρμογών όπως σε επιβραδυντικά υλικά φλόγας⁷², σε αντιδιαβρωτικά υλικά, σε υλικά για αφαίρεση χρωστικών ουσιών⁷³ και σε φαρμακευτικά σκευάσματα⁷⁴.

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες για ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων με τη χρήση νανοσύνθετων αλλοϋσίτη λόγω της βιοσυμβατότητάς του.⁷⁴ Ένα σύστημα που έχει μελετηθεί είναι εκείνο με πολυουρεθάνη και αλλοϋσίτη για τη παρασκευή επιθεμάτων για πληγές, στο οποίο το φάρμακο φαίνεται να αποδεσμεύεται αρκετά πιο ελεγχόμενα με τη παρουσία του αλλοϋσίτη και το επίθεμα παρουσίασε αντιβακτηριακή δράση έναντι των βακτηρίων *E. coli* και *S. Aureus*.⁷⁵ Ακόμη μία μελέτη που έχει γίνει για τοπική απελευθέρωση φαρμάκου μέσω επιθεμάτων χιτοζάνης με αλλοϋσίτη έδειξε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα επιθέματα σκέτης χιτοζάνης όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, τη θερμική σταθερότητα και το ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου. Επιπλέον φάνηκε ότι το μοριακό βάρος της χιτοζάνης

που χρησιμοποιήθηκε είναι καθοριστικός παράγοντας για τον ρυθμό απελευθέρωσης ενώ μπορεί να επηρεάσει περαιτέρω τις μηχανικές ιδιότητες των νανοϋβριδικών επιθεμάτων.⁷⁶

Άλλο πολυμερές με το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί ο αλλοϋσίτης είναι το πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA). Από μελέτες φαίνεται ότι ο αλλοϋσίτης διασπείρεται εύκολα στην πολυμερική μήτρα, ενώ δεν επηρεάζει τη σταθερότητα και τις κύριες θερμικές παραμέτρους του πολυμερούς. Τα νανοςύνθετα παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στον εφελκισμό και ενισχύεται το μέτρο αποθήκευσης ενέργειας G' με αποτέλεσμα να κάνουν το PLA ελκυστικό για τη χρήση του σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες και μηχανικές καταπονήσεις.⁷⁷

Τέλος ο αλλοϋσίτης έχει σημαντική εφαρμογή και στην απορρόφηση νερού η οποία είναι κρίσιμη για την παρασκευή συγκεκριμένων πολυμερικών υμενίων.⁷⁸ Μία από τις μελέτες στην οποία χρησιμοποιήθηκαν βιοπολυμερή με αλλοϋσίτη έδειξε ότι με την προσθήκη του βελτιώθηκε η θερμική σταθερότητα των υμενίων, δηλαδή αυξήθηκε η θερμοκρασία αποσύνθεσής τους, όπως και οι ιδιότητες εφελκισμού. Επιπλέον, ο ρυθμός καύσης και η απορρόφηση υγρασίας των υμενίων μειώθηκαν σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού του αλλοϋσίτη λόγω της ικανότητας φραγμού που παρουσιάζει.⁷⁹

1.3.2 Συστήματα πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών με πολυμερή

Τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να εμφανίσουν ιδιότητες όπως υψηλό μέτρο ελαστικότητας (Young modulus), αυξημένη αντοχή σε εφελκισμό (tensile strength), υψηλή θερμική αντίσταση (heat resistance) και θερμική σταθερότητα (thermal stability), αυξημένη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (heat distortion temperature), μειωμένη αναφλεξιμότητα (flammability), μειωμένη διαπερατότητα (permeability) από αέρια και υγρά, αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα (biodegradability) και μειωμένο συντελεστή θερμικής διαστολής.^{80,81} Επίσης, αποτελούν εξαιρετικά συστήματα για την μελέτη της θερμοδυναμικής και της δυναμικής των πολυμερών σε ισχυρό χωρικό περιορισμό.⁸² Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο μοντμοριλλονίτης είναι από τους πιο γνωστούς πυριτιούχους πηλούς και στην φυσική του μορφή είναι πολικός, έχοντας την δυνατότητα παρεμβολής πολικών μορίων ανάμεσα στα φύλλα του. Αντίστοιχα, για την παρεμβολή μη πολικών μορίων, είναι απαραίτητη η χημική του τροποποίηση.

Ένα σύστημα με φυσικό μοντμοριλλονίτη που έχει μελετηθεί εκτενώς, είναι αυτό που περιέχει ως πολυμερές το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO), το οποίο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Έχει βρεθεί από περίθλαση XRD ότι τα συγκεκριμένα νανοςύνθετα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής και η αύξηση της διαστρωματικής τους απόστασης εξαρτάται από το ποσοστό του

πολυμερούς. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά ποσοστά πολυμερούς (5% κ.β.) οι αλυσίδες PEO παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων του πηλού σχηματίζοντας μονοστοιβάδες ενώ με την σταδιακή αύξηση του PEO έχουμε τον σχηματισμό διπλοστοιβάδων. Αρχικά μόνο- και διπλοστοιβάδες συνυπάρχουν, δίνοντας δύο διακριτές κορυφές στο XRD, ενώ σε ποσοστά PEO πάνω από 30% κ.β. η κορυφή των διπλοστοιβάδων κυριαρχεί πλήρως, αποδεικνύοντας ότι οι γαλαρίες είναι γεμάτες με πολυμερές.⁶⁸ Όσον αφορά την κρυστάλλωση του PEO, οι κορυφές κρυστάλλωσης εμφανίζονται για μεγάλα ποσοστά πολυμερούς (πάνω από 70% κ.β.), καθώς τόσο οι αλυσίδες που παρεμβάλλονται μεταξύ των γαλαριών όσο και αυτές που είναι προσροφημένες στην επιφάνεια του πηλού, είναι άμορφες.^{68,83,84,85} Άλλα συστήματα πολικών πολυμερών με φυσικό μοντμοριλλονίτη είναι η περίπτωση των υπερδιακλαδισμένων, όπου και πάλι παρατηρούνται δομές παρεμβολής ενώ οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των πολυμερών εμφανίζουν εντελώς διαφορετική δυναμική όταν βρίσκονται υπό χωρικό περιορισμό.^{86,87}

Σημαντικό πεδίο εφαρμογής βρίσκουν και τα συστήματα οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη με υδρόφοβα πολυμερή. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμερούς αποτελεί το πολυστυρένιο, όπου ανάλογα τα επιφανειοδραστικά μόρια που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση του μοντμοριλλονίτη, μπορεί να επιτευχθεί δομή παρεμβολής ή διεσπαρμένη δομή.^{88,89} Ανάλογη περίπτωση είναι και τα συστήματα με πολυολεφίνες, όπου η τελική δομή μπορεί να καθοριστεί από την χρήση κατάλληλων συμβατοποιητών.^{34,90} Δομή παρεμβολής εμφανίζουν και τα συστήματα με πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA) στα οποία παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη, σε πολύ χαμηλά ποσοστά, βελτιώνει τις ιδιότητες εφελκυσμού του πολυμερούς.⁹¹

1.3.3 Συστήματα Nafion με νανοπρόσθετα

Η χρήση νανοπρόσθετων στις μεμβράνες από Nafion έχει ως σκοπό την βελτιστοποίηση ιδιοτήτων, όπως η αγωγιμότητα ή η χημική, θερμική και μηχανική αντοχή τους, με απώτερο σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους στις εκάστοτε εφαρμογές που χρησιμοποιούνται.⁹²

Μια από τις βασικότερες εφαρμογές του Nafion είναι η χρήση του σε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) για κυψέλες καυσίμων. Η έρευνα των τελευταίων χρόνων έχει δείξει ότι η προσθήκη υλικών όπως νανοσωματιδίων σίλικας (SiO₂) ή οξειδίου του κασσιτέρου (SnO₂) οδηγεί σε αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με το καθαρό Nafion, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, λόγω υψηλής θερμικής και μηχανικής αντοχής, οι μεμβράνες αποδομούνται πιο αργά και η διάρκεια της ζωής τους αυξάνεται.^{93,94} Πολύ σημαντικά

αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και κατά την προσθήκη ναοϊνών άνθρακα που έχουν τροποποιηθεί με σουλφονικά οξέα, τα οποία βοηθούν στην καλύτερη διασπορά του πληρωτικού υλικού στην πολυμερική μήτρα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα και η θερμική αντοχή της μεμβράνης να φτάσουν σε πολύ μεγάλες αποδόσεις.⁹⁵

Άλλες μελέτες έχουν να κάνουν με ναοσύνθετα πιο περίπλοκης δομής, όπως η περίπτωση όπου ναοσωματίδια σίλικας, πάνω στα οποία έχουν αναπτυχθεί πολυμερικές ψύκτρες, μέσω πολυμερισμού ATRP, αναμειγνύονται σε χαμηλά ποσοστά με Nafion για την δημιουργία μεμβρανών. Η ιοντική αγωγιμότητα αποδείχθηκε ότι ήταν πάντα πολλαπλάσια από του καθαρού Nafion, ανάλογα πάντα την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία.⁹⁶ Τέλος, αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα προκύπτει και σε ναοσύνθετα υλικά όπου το Nafion είναι χημικά προσδεμένο πάνω σε φύλλα από οξειδίο του γραφενίου. Σε αυτήν την περίπτωση βρέθηκε ότι η απόδοση της κυψέλης καυσίμου αυξήθηκε κατά 35-40%.⁹⁷

1.3.4 Ναοσύνθετα υλικά Nafion με Αλλοϋσίτη και Μοντμοριλλονίτη

Η χρήση του Nafion σε μεμβράνες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στηρίζεται κυρίως στην υψηλή ιοντική του αγωγιμότητα και στην χημική και μηχανική του σταθερότητα. Οι συγκεκριμένες ιδιότητες του Nafion υποβαθμίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας αναγκαία την χρήση ναοπροσθέτων όπως ο αλλοϋσίτης. Το συγκεκριμένο υλικό, λόγω της κυλινδρικής σωληνοειδούς δομής του έχει την δυνατότητα να ενώνει μεταξύ τους τα κανάλια που μεταφέρουν τα πρωτόνια, δημιουργώντας ένα συνεχές δίκτυο. Επίσης, η δυνατότητα τροποποίησης της επιφάνειάς του με ομάδες που έχουν υψηλή ικανότητα διάστασης πρωτονίων (π.χ. σουλφονικές ομάδες), αυξάνει την συγκέντρωση των πρωτονίων (μεγάλη ειδική επιφάνεια). Όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την μηχανική και θερμική ενίσχυση που μπορεί να προσφέρει στο Nafion (ως ανόργανο υλικό), αυξάνει την αγωγιμότητα των πρωτονίων.⁹⁸ Συγκεκριμένα, μεμβράνες Nafion που περιέχουν χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες με σουλφονικά οξέα ή αμινομάδες, εμφάνισαν αυξημένη αγωγή πρωτονίων σε υψηλές θερμοκρασίες και για μεγάλο εύρος σχετικής υγρασίας. Η υψηλή αγωγιμότητα συνδυάστηκε με μειωμένη ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ στην περίπτωση του τροποποιημένου με τις ομάδες $-SO_3$ αλλοϋσίτη παρατηρήθηκε αύξηση της υδροφιλικότητας (μειωμένη γωνία επαφής), η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση στην ικανότητα κατακράτησης νερού της μεμβράνης, βελτιστοποιώντας την αγωγιμότητα.⁹⁹ Όσον αφορά τις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται μη τροποποιημένος αλλοϋσίτης, η ναοσύνθετη μεμβράνη εμφανίζει μικρότερη διόγκωση και έχει την ικανότητα κατακράτησης μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού, με τον χρόνο ανάμειξης του ανόργανου με την μήτρα του Nafion να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο

στην ομοιογένεια του νανοσύνθετου.¹⁰⁰ Τέλος, νανοσύνθετα του Nafion με αλλοιούσιτη χρησιμοποιούνται και σε αισθητήρες, για την ανίχνευση συγκεκριμένων ουσιών μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών.^{101,102}

Η προσθήκη φυλλωδών ανόργανων υλικών σε μεμβράνες Nafion αποσκοπούν στην βελτιστοποίηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και της αγωγιμότητάς τους. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου με μεθανόλη (DMFC), όπου η χρήση του πηλού αυξάνει την θερμική και μηχανική σταθερότητα της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να αυξάνει την θερμοκρασία λειτουργίας της μεμβράνης μειώνοντας παράλληλα την διαπερατότητα σε μεθανόλη.¹⁰³ Μάλιστα, σε περιπτώσεις όπου ο πηλός έχει τροποποιηθεί με σουλφονικές ομάδες, η διαπερατότητα σε μεθανόλη μειώνεται ακόμη περισσότερο με ταυτόχρονη αύξηση της αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.¹⁰⁴ Οι ιδιότητες φραγμού των μεμβρανών μπορούν να βελτιωθούν και με την χρήση φθοριωμένων πηλών.¹⁰⁵ Τέλος, η δομή των συγκεκριμένων νανοσύνθετων είναι σε άμεση συνάρτηση με το είδος του μοντιμοριλλονίτη που χρησιμοποιείται. Συγκεκριμένα, η ανάμειξη φυσικού Na^+MMT με Nafion μπορεί να οδηγήσει σε δομή παρεμβολής και τον σχηματισμό gel, το οποίο λόγω της παρουσίας του πηλού, έχει πολύ μικρό βαθμό διόγκωσης τόσο στο νερό όσο και στην μεθανόλη, ενώ διατηρεί την μηχανική του αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.¹⁰⁶ Από την άλλη, ανάμειξη του Nafion με τροποποιημένο πηλό που περιέχει ακρυλαμίδια σουλφονικών οξέων, μπορεί να δώσει διεσπαρμένη δομή νανοσύνθετου. Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν καλές ιδιότητες φραγμού, αλλά λόγω δομής διατηρούν την αγωγιμότητά τους σε μεγαλύτερα επίπεδα σε σχέση με τα υλικά δομής παρεμβολής.¹⁰⁷

Παρούσα Εργασία

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να γίνει μια συστηματική μελέτη για την επίδραση που μπορεί να έχει το είδος και η διαδικασία τροποποίησης του αλλοϋσίτη, στην δυνατότητα διασποράς του μέσα σε διάλυμα Nafion, προκειμένου να παρασκευαστούν νανοσύνθετα υλικά με καλή διασπορά και όσο το δυνατόν καλύτερη ομοιογένεια. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά διαλύματα Nafion, ένα σε νερό (Nafion D1021) και ένα σε μείγμα νερού/προπανόλης (Nafion D2021), τα οποία αναμείχθηκαν από διάλυμα με δύο σειρές από τροποποιημένους αλλοϋσίτες που έχουν πλευρικές ομάδες στην επιφάνειά τους. Η μια σειρά περιλάμβανε αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν χημικά και η άλλη αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με την χρήση αντιδραστήρων ψυχρού πλάσματος (O_2 και Argon). Οι διασπορές των τροποποιημένων αλλοϋσιτών με το διάλυμα του Nafion αρχικά συγκρίθηκαν με την αντίστοιχη του φυσικού αλλοϋσίτη, προκειμένου να διερευνηθεί αν οι τροποποιήσεις στην επιφάνεια των ανόργανων υλικών μπορούν να βελτιώσουν την ικανότητα διασποράς τους μέσα στο διάλυμα του πολυμερούς. Παράλληλα μελετήθηκε και η επίδραση του ποσοστού του αλλοϋσίτη στην διασπορά, ενώ, για λόγους σύγκρισης, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν και διασπορές Nafion με φυσικό μοντιμοριλλονίτη αλλά και αλλοϋσίτη με πολυαιθυλενοξειδίο (PEO).

Τόσο τα αρχικά υλικά, όσο και τα τελικά νανοσύνθετα χαρακτηρίστηκαν ως προς την δομή τους με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD) και ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες με Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA). Σε επιλεγμένα νανοσύνθετα έγινε μελέτη με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), ενώ στις περιπτώσεις των νανοσύνθετων με PEO έγινε μελέτη της κρυστάλλωσης του πολυμερούς και με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).

Η βελτιστοποίηση των συστάσεων και των συνθηκών παρασκευής νανοσύνθετων Nafion με τροποποιημένο αλλοϋσίτη, έχουν ως μελλοντικό σκοπό την δημιουργία μεμβρανών των οποίων οι μηχανικές ιδιότητες θα συγκριθούν με αυτές του νανοϋβριδίου Nafion με φυσικό αλλοϋσίτη.

Βιβλιογραφία 1^ο κεφαλαίου

1. Granick S, Kumar SK, Amis EJ, et al. Macromolecules at Surfaces: Research Challenges and Opportunities from Tribology to Biology. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2003;41(22):2755-2793. doi:10.1002/polb.10669
2. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog Polym Sci*. 2003;28(1):83-114. doi:10.1016/S0079-6700(02)00019-9
3. Moniruzzaman M, Winey KI. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16):5194-5205. doi:10.1021/ma060733p
4. Sarfraz J, Gulin-Sarfraz T, Nilsen-Nygaard J, Pettersen MK. Nanocomposites for food packaging applications: An overview. *Nanomaterials*. 2021;11(1):1-27. doi:10.3390/nano11010010
5. Gupta M, Bala R, Madaan R, et al. Unfolding the potential of nanocomposites as drug carriers and their future scenarios. *Polym Bull*. 2023;(0123456789). doi:10.1007/s00289-023-04987-z
6. Shah V, Bhaliya J, Patel GM, Deshmukh K. Advances in polymeric nanocomposites for automotive applications: A review. *Polym Adv Technol*. 2022;33(10):3023-3048. doi:10.1002/pat.5771
7. Ji L, Meduri P, Agubra V, Xiao X, Alcoutlabi M. Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage. Published online 2016. doi:10.1002/aenm.201502159
8. Zahidah KA, Kakooei S, Ismail MC, Bothi Raja P. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. *Prog Org Coatings*. 2017;111(May):175-185. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.05.018
9. Yang J, Ji S, Li R, Qin W, Lu Y. Advances of nanotechnologies in oil and gas industries. *Energy Explor Exploit*. 2015;33(5):639-657. doi:10.1260/0144-5987.33.5.639
10. Zhao X, Lv L, Pan B, Zhang W, Zhang S, Zhang Q. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. *Chem Eng J*. 2011;170(2-3):381-394. doi:10.1016/J.CEJ.2011.02.071
11. Huggett JM. Clay Minerals. *Ref Modul Earth Syst Environ Sci*. Published online January 1, 2015. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.09519-1
12. Brigatti MF, Galán E, Theng BKG. *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*. Vol 5.; 2013. doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X
13. Lázaro BB. Halloysite and kaolinite: Two clay minerals with geological and technological importance. Published online 2015.
14. Dantas de Oliveira A, Augusto Gonçalves Beatrice C. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller. *Nanocomposites - Recent Evol*. 2019;(January). doi:10.5772/intechopen.81329
15. Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals — a review. *Clay Miner*. 2005;40(4):383-426. doi:10.1180/0009855054040180
16. Danyliuk N, Tomaszewska J, Tatarchuk T. Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications. *J Mol Liq*. 2020;309:113077.

doi:10.1016/j.molliq.2020.113077

17. Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C. Progress in Polymer Science Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Prog Polym Sci.* 2014;39(8):1498-1525. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.04.004
18. Yuan P, Tan D, Annabi-bergaya F. Applied Clay Science Properties and applications of halloysite nanotubes : recent research advances and future prospects. *Appl Clay Sci.* 2015;112-113:75-93. doi:10.1016/j.clay.2015.05.001
19. Kumar L, Kumar R, Lokman D, Kirtiraj H. Halloysite Nanotube as a Functional Material for Active Food Packaging Application: A Review. *Food Bioprocess Technol.* 2023;(0123456789). doi:10.1007/s11947-023-03092-3
20. Zhang H, Marwat MA, Xie B, et al. Polymer Matrix Nanocomposites with 1D Ceramic Nanofillers for Energy Storage Capacitor Applications. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(1):1-37. doi:10.1021/acsami.9b15005
21. Yuan J, Müller AHE. One-dimensional organic–inorganic hybrid nanomaterials. *Polymer (Guildf).* 2010;51(18):4015-4036. doi:10.1016/J.POLYMER.2010.06.064
22. Lu X, Zhang W, Wang C, Wen TC, Wei Y. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Prog Polym Sci.* 2011;36(5):671-712. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.010
23. Ahuja T, Kumar D. Sensors and Actuators B: Chemical Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers / nanocomposites for sensor applications. 2009;136:275-286. doi:10.1016/j.snb.2008.09.014
24. Chen JUN, Cheng F. Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries. 2009;42(6):713-723.
25. Galkina OL, Ivanov VK, Agafonov A V, Seisenbaeva GA, Kessler VG. Cellulose nanofiber–titania nanocomposites as potential drug delivery systems for dermal applications. Published online 2015:1688-1698. doi:10.1039/c4tb01823k
26. Mokhtar A, Ahmed AB, Asli B, et al. Recent Advances in Antibacterial Metallic Species Supported on Montmorillonite Clay Mineral: A Review. *Minerals.* 2023;13(10):1268. doi:10.3390/min13101268
27. Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater.* 1996;8(1):29-35. doi:10.1002/adma.19960080104
28. BRINDLEY, G. W. GB. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.
29. Giannelis EP, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes. *Adv Polym Sci.* 1999;138:108-147. doi:10.1007/3-540-69711-x_3
30. Chrissopoulou K, Fotiadou S, Frick B, Anastasiadis SH. Structure and dynamics in hydrophilic polymer/layered silicate nanocomposites. *Macromol Symp.* 2013;331-332(1):50-57. doi:10.1002/masy.201300075
31. Fotiadou S, Chrissopoulou K, Frick B, Anastasiadis SH. Structure and dynamics of polymer chains in hydrophilic nanocomposites. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2010;48(14):1658-1667. doi:10.1002/polb.21974

32. Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog Polym Sci.* 2003;28(11):1539-1641. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002
33. Marco Zanetti, Sergei Lomakina GC. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng.* Published online 2000. doi:10.3390/ma2030992
34. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, I. Andiranaki, R. Shemesh, H. Retsos, E. P. Giannelis SHA. Understanding and Controlling the Structure of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites. Published online 2004:2683-2695. doi:10.1002/polb
35. Anastasiadis SH, Chrissopoulou K, Frick B. Structure and dynamics in polymer/layered silicate nanocomposites. *Mater Sci Eng B.* 2008;152(1-3):33-39. doi:10.1016/j.mseb.2008.06.008
36. Goh PS, Wong KC, Ismail AF. Nanocomposite membranes for liquid and gas separations from the perspective of nanostructure dimensions. *Membranes (Basel).* 2020;10(10):1-29. doi:10.3390/membranes10100297
37. Shanmugam V, Mensah RA, Babu K, et al. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Part Part Syst Charact.* 2022;39(6). doi:10.1002/ppsc.202200031
38. Baig N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2023;165:107362. doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2022.107362
39. Zahra Rafiei-Sarmazdeh SMZ-D and AKK. Two-Dimensional Nanomaterials. *Intech.* 2010;34(8):57-67. doi: 10.5772/intechopen.85263
40. Zhao M, Hao Y, Zhang C, et al. Advances in Two-Dimensional Materials for Optoelectronics Applications. *Crystals.* 2022;12(8). doi:10.3390/cryst12081087
41. You J, Luo Y, Yang J, et al. Hybrid/Integrated Silicon Photonics Based on 2D Materials in Optical Communication Nanosystems. *Laser Photonics Rev.* 2020;14(12):1-23. doi:10.1002/lpor.202000239
42. Καραγιαννίδης Γ. ΣΕ. *Χημεία Πολυμερών.* Εκδόσεις ΖΗΤΗ; 2006.
43. Παναγιώτου Κ. *Επιστήμη Και Τεχνολογία Πολυμερών.* Πήγασος; 2006.
44. Carraher CE, Seymour RB. Introduction To Polymer Science and Technology. *ACS Symp Ser.* Published online 1985:13-47. doi:10.1016/b978-008043417-9/50004-0
45. Hiemenz P.C., Lodge T.P., *Χημεία Πολυμερών.* Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης; 2014.
46. Maiyalagan T, Pasupathi S. *Components for PEM Fuel Cells: An Overview.* Vol 657.; 2010. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.657.143
47. Grot W. *Fluorinated Ionomers.* William Andrew Publishing; 2007. doi:https://doi.org/10.1016/C2010-0-65926-8
48. Sahu AK, Pitchumani S, Sridhar P, Shukla AK. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bull Mater Sci.* 2009;32(3):285-294. doi:10.1007/s12034-009-0042-8

49. Mauritz KA, Hora CJ, Hopfinger AJ. Theoretical Model for the Structures of Ionomers: Application To Nafion Materials. Published online 1982:89-100. doi:10.1007/978-1-4684-4238-0_9
50. Sondheimer SJ, Bunce NJ, Fyfe CA. Structure and Chemistry of Nafion-H: A Fluorinated Sulfonic Acid Polymer. *J Macromol Sci Part C*. 1986;26(3):353-413. doi:10.1080/07366578608081976
51. Kumar P, Bharti RP, Kumar V, Kundu PP. *Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: Part a. Nafion-Based Membranes*. Elsevier B.V.; 2018. doi:10.1016/B978-0-444-64017-8.00004-X
52. Zhao Q, Majsztrik P, Benziger J. Diffusion and interfacial transport of water in Nafion. *J Phys Chem B*. 2011;115(12):2717-2727. doi:10.1021/jp1112125
53. Ito H, Maeda T, Nakano A, Takenaka H. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36(17):10527-10540. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.127
54. Zhu LY, Li YC, Liu J, He J, Wang LY, Lei J Du. Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications. *Pet Sci*. 2022;19(3):1371-1381. doi:10.1016/J.PETSCI.2021.11.004
55. Tolmachev Y V. Hydrogen-halogen electrochemical cells: A review of applications and technologies. *Russ J Electrochem*. 2014;50(4):301-316. doi:10.1134/S1023193513120069
56. Lufrano F, Staiti P. Performance improvement of Nafion based solid state electrochemical supercapacitor. *Electrochim Acta*. 2004;49(16):2683-2689. doi:10.1016/j.electacta.2004.02.021
57. Heitner-Wirguin C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. Published online 1996. doi:10.1109/ChiCC.2016.7553957
58. Καραγιαννίδης, Γ, Σιδερίδου, Ε, Αχλιάς, Δ, Μπικιάρης Δ. *Τεχνολογία Πολυμερών*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ; 2009.
59. Sivasankaran S (Ed. . *Nanocomposites - Recent Evolutions*.; 2019. doi:doi:10.5772/intechopen.73364
60. Ajayan PM, Schadler LS, Braun P V. *Nanocomposite Science and Technology*. (Wiley, ed.); 2003. doi:http://dx.doi.org/10.1002/3527602127
61. Rissanou AN, Papananou H, Petrakis VS, et al. Structural and Conformational Properties of Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Effect of Confinement. *Macromolecules*. 2017;50(16):6273-6284. doi:10.1021/acs.macromol.7b00811
62. Papananou H, Perivolari E, Chrissopoulou K, Anastasiadis SH. Tuning polymer crystallinity via the appropriate selection of inorganic nanoadditives. *Polymer (Guildf)*. 2018;157:111-121. doi:10.1016/j.polymer.2018.10.018
63. Fu S, Sun Z, Huang P, Li Y, Hu N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Mater Sci*. 2019;1(1):2-30. doi:10.1016/j.nanoms.2019.02.006
64. Sun ZB, Dong XZ, Nakanishi S, Chen WQ, Duan XM, Kawata S. Log-pile photonic crystal of CdS-polymer nanocomposites fabricated by combination of two-photon polymerization and in situ synthesis. *Appl Phys A Mater Sci Process*. 2007;86(4):427-

431. doi:10.1007/s00339-006-3776-9
65. Schmidt D, Shah D, Giannelis EP. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2002;6(3):205-212. doi:10.1016/S1359-0286(02)00049-9
 66. Zeng QH, Yu AB, Lu GQ, Paul DR. Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. *J Nanosci Nanotechnol.* 2005;5(10):1574-1592. doi:10.1166/jnn.2005.411
 67. Kubišová H, Měřínská D, Svoboda P. PP/clay nanocomposite: Optimization of mixing conditions with respect to mechanical properties. *Polym Bull.* 2010;65(5):533-541. doi:10.1007/s00289-010-0269-y
 68. Chrissopoulou K, Andrikopoulos KS, Fotiadou S, et al. Crystallinity and chain conformation in PEO/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules.* 2011;44(24):9710-9722. doi:10.1021/ma201711r
 69. Zhong Y, Zhu Z, Wang SQ. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite. *Polymer (Guildf).* 2005;46(9):3006-3013. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.014
 70. Kausar A. Review on Polymer / Halloysite Nanotube Nanocomposite. 2017;2559(May). doi:10.1080/03602559.2017.1329436
 71. Idumah CI, Hassan A, Ogbu J, Ndem JU, Nwuzor IC. Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites. *Compos Interfaces.* 2019;26(9):751-824. doi:10.1080/09276440.2018.1534475
 72. Marney DCO, Russell LJ, Wu DY, et al. The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. 2008;93:1971-1978. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018
 73. Luo P, Zhang B, Zhao Y, Wang J, Zhang H, Liu J. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes. 2011;28(3):800-807. doi:10.1007/s11814-010-0426-x
 74. Hanif M, Jabbar F, Sharif S, Abbas G, Farooq A, Aziz M. Halloysite nanotubes as a new drug-delivery system: a review. *Clay Miner.* 2016;51(3):469-477. doi:10.1180/claymin.2016.051.3.03
 75. Joshi M, Roy S, Tv A. Polyurethane / halloysite nano tubes / sericin based electrospun nanocomposite for sustained drug release.
 76. Čalija B, Milić J, Milašinović N, et al. Functionality of chitosan-halloysite nanocomposite films for sustained delivery of antibiotics: The effect of chitosan molar mass. *J Appl Polym Sci.* 2020;137(8):1-12. doi:10.1002/app.48406
 77. Dechief MMA. Polylactide (PLA)— Halloysite Nanocomposites : Production , Morphology and Key-Properties. Published online 2012:932-943. doi:10.1007/s10924-012-0488-4
 78. Kim E, Ahn C, Yu W, Na W. Influence of water absorption on the interlaminar behavior of carbon fiber-reinforced composites containing halloysite nanotubes. *Compos Part A.* 2023;175(July):107811. doi:10.1016/j.compositesa.2023.107811
 79. Zainuddin S, Hasan SMK, Loeven D, Hosur M. Mechanical , Fire Retardant , Water Absorption and Soil Biodegradation Properties of Poly (3 - hydroxy - butyrate - co - 3 -

- valerate) Nanofilms. *J Polym Environ.* 2019;27(10):2292-2304. doi:10.1007/s10924-019-01517-9
80. Bitinis N, Hernandez M, Verdejo R, Kenny JM, Lopez-Manchado MA. Recent advances in clay/polymer nanocomposites. *Adv Mater.* 2011;23(44):5229-5236. doi:10.1002/adma.201101948
 81. Lebaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. *Appl Clay Sci.* 1999;15(1-2):11-29. doi:10.1016/S0169-1317(99)00017-4
 82. Chrissopoulou K, Anastasiadis SH. Effects of nanoscopic-confinement on polymer dynamics. *Soft Matter.* 2015;11(19):3746-3766. doi:10.1039/c5sm00554j
 83. Strawhecker KE, Manias E. Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na⁺ montmorillonite fillers. *Chem Mater.* 2003;15(4):844-849. doi:10.1021/cm0212865
 84. Kuppa S, Menakanit S, Krishnamoorti R, Manias E. Simulation insights on the structure of nanoscopically confined poly(ethylene oxide). *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2003;41(24):3285-3298. doi:10.1002/polb.10706
 85. Bollas S, Chrissopoulou K, Andrikopoulos KS, Voyiatzis GA, Anastasiadis SH. Polymer conformation under confinement. *Polymers (Basel).* 2017;9(2):1-14. doi:10.3390/polym9020073
 86. Androulaki K, Chrissopoulou K, Prevosto D, Labardi M, Anastasiadis SH. Dynamics of Hyperbranched Polymers under Confinement: A Dielectric Relaxation Study. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(23):12387-12398. doi:10.1021/am507571y
 87. Androulaki K, Chrissopoulou K, Labardi M, Anastasiadis SH. Effect of interfacial interactions on static and dynamic behavior of hyperbranched polymers: Comparison between different layered nanoadditives. *Polymer (Guildf).* 2021;222:123646. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123646
 88. Zhang WA, Chen DZ, Xu HY, Shen XF, Fang YE. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *Eur Polym J.* 2003;39(12):2323-2328. doi:10.1016/j.eurpolymj.2003.08.006
 89. Fu X, Qutubuddin S. Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites. *Mater Lett.* 2000;42(1):12-15. doi:10.1016/S0167-577X(99)00151-2
 90. Chrissopoulou K, Altintzi I, Anastasiadis SH, et al. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocomposites by altering the polymer/surface interactions. *Polymer (Guildf).* 2005;46(26):12440-12451. doi:10.1016/j.polymer.2005.10.106
 91. Chang JH, An YU, Cho D, Giannelis EP. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Polymer (Guildf).* 2003;44(13):3715-3720. doi:10.1016/S0032-3861(03)00276-3
 92. Cele N, Ray SS. Recent progress on nafion-based nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Macromol Mater Eng.* 2009;294(11):719-738. doi:10.1002/mame.200900143
 93. Boutsika LG, Enotiadis A, Nicotera I, et al. Nafion® nanocomposite membranes with

- enhanced properties at high temperature and low humidity environments. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(47):22406-22414. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2016.08.142
94. Taghizadeh MT, Vatanparast M. Preparation and evaluation of Nafion/SnO₂ nanocomposite for improving the chemical durability of proton exchange membranes in fuel cells. *RSC Adv*. 2016;6(62):56819-56826. doi:10.1039/c6ra07849d
 95. Vinothkannan M, Kim AR, Ramakrishnan S, Yu YT, Yoo DJ. Advanced Nafion nanocomposite membrane embedded with unzipped and functionalized graphite nanofibers for high-temperature hydrogen-air fuel cell system: The impact of filler on power density, chemical durability and hydrogen permeability of membrane. *Compos Part B Eng*. 2021;215:108828. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108828
 96. Farrukh A, Ashraf F, Kaltbeitzel A, et al. Polymer brush functionalized SiO₂ nanoparticle based Nafion nanocomposites: A novel avenue to low-humidity proton conducting membranes. *Polym Chem*. 2015;6(31):5782-5789. doi:10.1039/c5py00514k
 97. Peng KJ, Lai JY, Liu YL. Nanohybrids of graphene oxide chemically-bonded with Nafion: Preparation and application for proton exchange membrane fuel cells. *J Memb Sci*. 2016;514:86-94. doi:10.1016/j.memsci.2016.04.062
 98. Zhang H, Ma C, Wang J, Wang X, Bai H, Liu J. Enhancement of proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by sulfonated nanotubes. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(2):974-986. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.145
 99. Ressam I, El Kadib A, Lahcini M, Luinstra GA, Perrot H, Sel O. Enhanced proton transport properties of Nafion via functionalized halloysite nanotubes. *Int J Hydrogen Energy*. 2018;43(40):18578-18591. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.025
 100. Woo SH, Rigacci A, Beauger C. Influence of sepiolite and halloysite nanoclay additives on the water uptake and swelling of nafion based composite membranes for PEMFC: Impact of the blending time on composite homogeneity. *Chem Lett*. 2019;48(5):418-421. doi:10.1246/cl.181032
 101. Kalaiyarasi J, Meenakshi S, Gopinath SCB, Pandian K. Mediator-free simultaneous determination of acetaminophen and caffeine using a glassy carbon electrode modified with a nanotubular clay. *Microchim Acta*. 2017;184(11):4485-4494. doi:10.1007/s00604-017-2483-x
 102. Cao H, Sun X, Zhang Y, Jia N. Electrochemical sensing based on gold nanoparticle-decorated halloysite nanotube composites. *Anal Biochem*. 2012;430(2):111-115. doi:10.1016/j.ab.2012.08.014
 103. Jung DH, Cho SY, Peck DH, Shin DR, Kim JS. Preparation and performance of a Nafion®/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *J Power Sources*. 2003;118(1-2):205-211. doi:10.1016/S0378-7753(03)00095-8
 104. Rhee CH, Kim HK, Chang H, Lee JS. Nafion/sulfonated montmorillonite composite: A new concept electrolyte membrane for direct methanol fuel cells. *Chem Mater*. 2005;17(7):1691-1697. doi:10.1021/cm048058q
 105. Thomassin JM, Pagnouille C, Bizzari D, Caldarella G, Germain A, Jérôme R. Improvement of the barrier properties of Nafion® by fluoro-modified montmorillonite. *Solid State Ionics*. 2006;177(13-14):1137-1144. doi:10.1016/j.ssi.2006.04.023
 106. Burgaz E, Lian H, Alonso RH, Estevez L, Kelarakis A, Giannelis EP. Nafion-clay

- hybrids with a network structure. *Polymer (Guildf)*. 2009;50(11):2384-2392. doi:10.1016/j.polymer.2009.03.042
107. Hasani-Sadrabadi MM, Dashtimoghadam E, Majedi FS, Kabiri K, Solati-Hashjin M, Moaddel H. Novel nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion® and AMPS-modified montmorillonite for fuel cell applications. *J Memb Sci*. 2010;365(1-2):286-293. doi:10.1016/j.memsci.2010.09.014

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα υλικά πολυμερών (Nafion και PEO) με αλλοϋσίτη και μοντμοριλλονίτη. Στην συνέχεια, γίνεται περιγραφή των υλικών και των διαδικασιών παρασκευής των διαφορετικών νανοςύνθετων υβριδίων. Τέλος, υπάρχει συνοπτική περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν και των συνθηκών κάτω από τις οποίες έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις.

2.1 Υλικά

2.1.1 Πολυμερή

Το Nafion είναι ένα φθοροπολυμερές το οποίο είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σε μεμβράνες εκλεκτικής διαπερατότητας και ως ηλεκτρολύτης σε ηλεκτροχημικές διατάξεις λόγω της θερμικής και χημικής σταθερότητάς του και της πολυφασικής του δομής.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διασπορές Nafion της εταιρείας Fuel Cell Store με την καθεμία να περιέχει διαφορετικά κατά βάρος ποσοστά του πολυμερούς, των οποίων τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των διασπορών Nafion

Πολυμερές	Ποσοστό πολυμερούς (wt%)	Ποσοστό νερού (wt%)	Ποσοστό πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) (wt%)
Nafion D1021	10-12%	87-90%	1-Προπανόλη N/A αιθανόλη N/A Μικτοί αιθέρες και άλλες VOCs <1%
Nafion D2021	20-22%	34 ± 2%	1-Προπανόλη 44 ± 2% Αιθανόλη <2% Μικτοί αιθέρες και άλλες VOCs <1%

Το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές για ποικίλες εφαρμογές λόγω των ιδιοτήτων του, καθώς είναι γραμμικό, ημικρυσταλλικό, μη ιοντικό και διαλυτό στο νερό (υδρόφιλο).

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν εμπορικό υλικό της εταιρείας Sigma-Aldrich. Πιο συγκεκριμένα ήταν PEO μοριακού βάρους $M=100,000\text{g/mol}$ σε μορφή σκόνης.

2.1.2 Ανόργανα Υλικά

Ο μοντμοριλλονίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν ο φυσικός μοντμοριλλονίτης νατρίου, Na^+MMT , με το εμπορικό όνομα Cloisite Na^+ της εταιρείας Southern Clay. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του είναι ότι έχει λευκό χρώμα, έχει διαστρωματική απόσταση $11,7 \text{ \AA}$ και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ανέρχεται στα $92,3\text{meq}/100\text{g}$ πηλού.

Ο αλλοϋσίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Sigma Aldrich, είχε λευκό χρώμα και οι διαστάσεις των νανοσωλήνων ήταν $30\text{--}70\text{nm}$ σε διάμετρο και $1\text{--}3\mu\text{m}$ σε μήκος. Χρησιμοποιήθηκαν δύο παρτίδες μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη, οι οποίοι παρακάτω θα αναφέρονται ως HNT1 και HNT2 και εμφανίζουν αρκετά παρόμοιες ιδιότητες οι οποίες θα συζητηθούν εκτενώς παρακάτω στο Κεφάλαιο 3. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένοι αλλοϋσίτες είτε με χημική τροποποίηση είτε με τροποποίηση με ψυχρό πλάσμα.¹ Οι διαδικασίες και οι συνθήκες περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.

Για την περίπτωση της τροποποίησης με ψυχρό πλάσμα, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από έναν αντιδραστήρα που παράγει εκκενώσεις διηλεκτρικού φράγματος (DBD) και τροφοδοτείται από νανοπαλμούς υψηλής τάσης μέσω ενός κατάλληλου τροφοδοτικού (NPG-18/3500). Οι παλμοί υψηλής τάσης και το ρεύμα κυκλώματος παρακολουθούνται με ψηφιακό παλμογράφο (Rigol MSO2302A) και μετρούνται χρησιμοποιώντας ανιχνευτή υψηλής τάσης (Tektronix P6015A) και μετασχηματιστή ρεύματος (Pearson electronics 2877), αντίστοιχα. Το αέριο πλάσματος (οξυγόνο ή αργό) διοχετεύεται στον αντιδραστήρα με σταθερό ρυθμό ροής ($1 \text{ L}/\text{min}$) που ελέγχεται από έναν ελεγκτή ροής μάζας αερίου (Aalborg GFC17).

Το δείγμα του αλλοϋσίτη τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα πλάσματος, σε μια δεξαμενή από χαλαζία και τροποποιείται απευθείας μέσω εκκενώσεων που δημιουργούνται πάνω στην επιφάνειά του. Το ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης είναι ένας δίσκος από ανοξείδωτο χάλυβα που

¹ Οι τροποποιήσεις των αλλοϋσιτών πραγματοποιήθηκαν από τους Γιώργο Χαραλαμπόπουλο και Δρ. Μαρία Δαλέτου (χημική τροποποίηση) και από τον Δρ. Χρήστο Αγγελόπουλο (τροποποίηση με πλάσμα) στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής στην Πάτρα.

στεγάζεται μέσα σε ένα δεύτερο διηλεκτρικό από χαλαζία που παίζει το ρόλο του διηλεκτρικού της εκκένωσης, ενώ το ηλεκτρόδιο γείωσης είναι, επίσης, ένας δίσκος από ανοξείδωτο χάλυβα. Η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας του διηλεκτρικού της εκκένωσης και της επιφάνειας του δείγματος είναι ~2mm και το κενό μεταξύ τους πληρώνεται με το αέριο πλάσματος. Σε κάθε πείραμα, 100mg αλλοϋσίτη υποβάλλονται σε επεξεργασία υπό διάφορους χρόνους (1, 2, 3, 4, 5, 20 min) σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε πλάτος παλμού τάσης ίσο με 27 kV και συχνότητα παλμού 200 Hz. Στον **Πίνακα 2** αναγράφονται η ονομασία κάθε δείγματος, ο χρόνος και το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίησή του.

Πίνακας 2. Σειρά αλλοϋσιτών τροποποιημένων με ψυχρό πλάσμα

Δείγμα	Χρόνος επεξεργασίας (min)	Ρυθμός ροής αερίου
PAr-2	2	1 slm Argon
PAr-20	20	1 slm Argon
PO-1	1	1 slm O ₂
PO-2	2	1 slm O ₂
PO-3	3	1 slm O ₂
PO-4	4	1 slm O ₂
PO-5	5	1 slm O ₂
PO-20	20	1 slm O ₂
PO-SN	2	1 slm O ₂

Μελετήθηκαν επίσης και υλικά αλλοϋσίτη των οποίων οι επιφάνειες τροποποιήθηκαν χημικά με διαφορετικές ομάδες ή πολυμερή, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3**.

Για την χημική τροποποίηση του αλλοϋσίτη με ομάδες ιμιδαζολίνης ακολουθήθηκε η παρακάτω συνθετική πορεία. Σε σφαιρική φιάλη των 50ml τοποθετήθηκαν 0,5g αλλοϋσίτη και διασπάρθηκαν σε 25ml τολουόλιο. Ύστερα προστέθηκαν 250μl triethoxy-3-(2-imidazolyl)propylsilane. Το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία 110°C σε επαναροή (reflux) και συνεχή ροή αργού για 24h. Ακολούθησε διήθηση του στερεού και πλύσεις με τολουόλιο και αιθανόλη, και τελικά, ξήρανση υπό κενό στους 80°C.

Για την χημική τροποποίηση του αλλοϋσίτη με ομάδες ιμιδαζολίνης και σουλφονομάδες ακολουθήθηκε παρόμοια συνθετική πορεία. Σε σφαιρική φιάλη των 50ml τοποθετήθηκαν 0,5g αλλοϋσίτη με ομάδες ιμιδαζολίνης (από την παραπάνω σύνθεση) και διασπάρθηκαν σε 25ml τολουόλιο. Στην συνέχεια προστέθηκαν 0,25g 1.3-Propanesultone. Το μίγμα αφέθηκε σε

θερμοκρασία 110°C σε επαναροή (reflux) και συνεχή ροή αργού για 24h. Ακολούθησε διήθηση του στερεού και πλύσεις με τολουόλιο και αιθανόλη, και τελικά, ξήρανση υπό κενό στους 80°C. Και τα τρία αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω συνθέσεις ήταν της εταιρείας Sigma Aldrich.

Για το δείγμα, DCH35, όπου ο αλλοϋσίτης τροποποιήθηκε με αλυσίδες Nafion, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά έγινε επεξεργασία αλλοϋσίτη με ψυχρό πλάσμα οξυγόνου (όπως αναφέρθηκε παραπάνω). Μετά την επεξεργασία του, αναμείχθηκαν 2,5ml Nafion με διασπορά 500mg αλλοϋσίτη σε 2ml IPA/H₂O 1/1 v/v. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση υπό επαναροή (reflux) και συνεχή ροή αργού για 18h και ακολούθησαν διάφορα στάδια καθαρισμού με φυγοκέντρωση.

Τέλος για το δείγμα SN-raw, όπου γίνεται σύνθεση SiO₂ από αλλοϋσίτη, ποσότητα αλλοϋσίτη διασπάρθηκε σε 2M H₃PO₄ (υδατικό διάλυμα) και το μίγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία 110°C σε επαναροή (reflux) για 24h. Ακολούθησε διήθηση, πλύσεις με H₂O έως το pH του διηθήματος να είναι ίσο με 7. Το στερεό ξηράνθηκε υπό κενό στους 80°C. Από αυτό το δείγμα παρασκευάστηκε ακόμη ένα, το PO-SN, με τη μέθοδο του ψυχρού πλάσματος που αναφέρθηκε παραπάνω.

Πίνακας 3. Αλλοϋσίτες τροποποιημένοι χημικά με πλευρικές ομάδες / αλυσίδες

Δείγμα	Πλευρικές ομάδες
HNT-Im	Ιμιδαζολίνη
HNT-Im-SO ₃	Ιμιδαζολίνη και σουλφονομάδες
DCH35	Nafion
SN raw	Αλλοϋσίτης (SiO ₂)

2.2 Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά Nafion-αλλοϋσίτη (Nafion-HNT), Nafion-μοντμοριλλονίτη (Nafion-MMT) και πολυαιθυλενοξειδίου-αλλοϋσίτη (PEO-HNT) σε διάφορες συστάσεις (5 κβ%, 20 κβ%, 30 κβ%). Όλες οι παρασκευές έγιναν με την τεχνική της ανάμειξης από διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών Nafion με τους πηλούς, αρχικά υπολογίστηκαν και ζυγίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες για δείγματα με 5%, 20%, 30% και 40% κατά βάρος. Η διαδικασία ξεκίνησε διασπείροντας τον εκάστοτε πηλό στον κατάλληλο διαλύτη, ο οποίος

ήταν το νερό για τα νανოსύνθετα υλικά που θα περιείχαν Nafion D1021, και η 2-προπανόλη για τα νανουβρίδια με το Nafion D2021. Οι διασπορές αφέθηκαν σε ανάδευση για 1 ώρα σε μαγνητικό αναδευτήρα και στην συνέχεια προστέθηκε σε αυτές η κατάλληλη ποσότητα από το διάλυμα του Nafion. Οι τελικές διασπορές αναδεύτηκαν για ακόμη 1 ώρα. Μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης τα δείγματα μπήκαν σε λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά και στην συνέχεια αφέθηκαν σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφαιρέθηκε το υπερκείμενο από κάθε δείγμα, τοποθετήθηκε σε τριβλίο (petri dish) και έμεινε στον απαγωγό για εξάτμιση του διαλύτη και κατόπιν ξήρανση σε φούρνο κενού.

Για την παρασκευή των νανοςύνθετων υλικών που περιείχαν PEO και αλλοϋσίτη, αρχικά ζυγίστηκαν οι αντίστοιχες ποσότητες πολυμερούς και αλλοϋσίτη, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα νερού σε κάθε μια από αυτές και στην συνέχεια αφέθηκαν υπό ανάδευση για 24 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μετά το πέρας των 24 ωρών, η διασπορά του αλλοϋσίτη προστέθηκε στο διάλυμα του PEO και το τελικό διάλυμα έμεινε εκ νέου σε ανάδευση για 24 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της 24ωρης ανάδευσης τα δείγματα μπήκαν σε υπερήχους για μια ώρα και στη συνέχεια παρέμειναν σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα όπου στη συνέχεια το υπερκείμενο του κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε petri dish. Τα petri dishes αφέθηκαν για αρχή σε απαγωγό για να εξατμιστεί ποσότητα του διαλύτη και έπειτα οδηγήθηκαν για ξήρανση υπό κενό για την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη.

2.3 Πειραματικές Τεχνικές

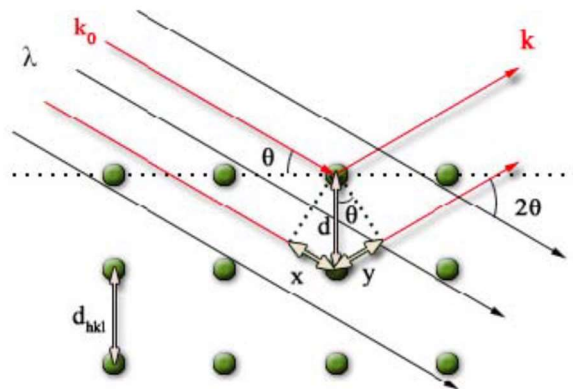
2.3.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) είναι μία πολύ σημαντική, ευρέως χρησιμοποιούμενη και μη καταστροφική τεχνική που μας δίνει πληροφορίες για τη κρυσταλλογραφική δομή, τη χημική σύνθεση και τις φυσικές ιδιότητες ενός υλικού.¹ Βασίζεται στο φαινόμενο της συμβολής μεταξύ μονοχρωματικών ακτίνων-X και ενός κρυσταλλικού δείγματος. Οι ακτίνες-X, οι οποίες είναι μία μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μικρά μήκη κύματος, παράγονται όταν ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια υφίστανται επιβράδυνση. Κατά τη μέτρηση, αυτές οι παραγόμενες ακτίνες-X κατευθύνονται προς ένα δείγμα νανοϋλικού με αποτέλεσμα να παράγεται μια διαθλώμενη ακτίνα. Με την απεικόνιση της έντασης αυτών των περιθλώμενων ακτινών σε διάφορες γωνίες, προκύπτει ένα μοτίβο περίθλασης. Κάθε φάση στο υλικό δημιουργεί ένα ξεχωριστό μοτίβο περίθλασης λόγω της διαφορετικής χημείας και διάταξης, οπότε το προκύπτουν μοτίβο περίθλασης είναι ένας συνδυασμός των προηγούμενων.

Περίθλαση ακτίνων-X από κρύσταλλο

Η περίθλαση συμβαίνει όταν μια παράλληλη δέσμη ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με μήκος κύματος συγκρίσιμο με τις διατομικές αποστάσεις αλληλεπιδρά με την περιοδική διάταξη των μορίων ενός κρυστάλλου. Για να περιθλαστεί ένα προσπίπτον κύμα μιας ακτινοβολίας σε μία συγκεκριμένη κατεύθυνση, όλα τα κύματα που σκεδάζονται από κάθε μοναδιαία κυψελίδα ή κρυσταλλικά σημεία πρέπει να είναι σε φάση σε αυτή την κατεύθυνση. Η μοναδιαία κυψελίδα αντιπροσωπεύει τη μικρότερη επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του κρυστάλλου, η οποία μπορεί να αναπαραχθεί για να σχηματιστεί ολόκληρος ο κρύσταλλος μέσω απλών μετατοπίσεων. Όταν οι μοναδιαίες κυψελίδες του δείγματος έχουν τέλεια τρισδιάστατη περιοδικότητα, τότε η περίθλαση αντιστοιχεί σε μία σειρά διαθλώμενων ακτινών που ικανοποιούν το νόμο του Bragg.

Έστω μία ομάδα κρυσταλλογραφικών (ή πλεγματικών) επιπέδων (hkl) που ισαπέχουν απόσταση d_{hkl} (Σχήμα 2). Το προσπίπτον επίπεδο κύμα με κυματάνυσμα k_0 σχηματίζει γωνία θ σε σχέση με τα επίπεδα. Η προσπίπτουσα γωνία θ ονομάζεται γωνία Bragg. Κάθε σημείο ενός πλεγματικού επιπέδου (hkl) δημιουργεί σκεδαζόμενα κύματα τα οποία είναι σε φάση στην κατεύθυνση k . Μεταξύ δύο πλεγματικών σημείων που βρίσκονται πάνω στην κοινή κάθετη των επιπέδων, η διαφορά δρόμου, δ , είναι $\delta = x + y = 2d_{hkl}\sin\theta$.



Σχήμα 10. Συνθήκη Bragg-Brentano. Επιλεκτική ανάκλαση από μία ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων (hkl)

Στην περίπτωση της ενισχυτικής συμβολής, τα σκεδαζόμενα κύματα είναι σε φάση και η δ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ .

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

όπου n είναι ένα θετικός ακέραιος αριθμός, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων- X , d η απόσταση μεταξύ ατομικών επιπέδων με ίση πυκνότητα ηλεκτρονίων και θ η γωνία Bragg.

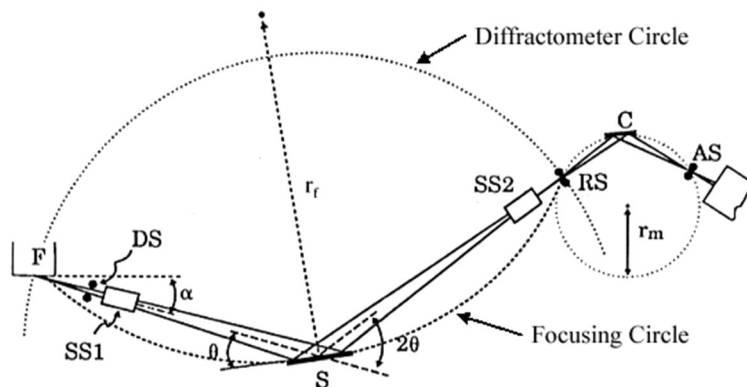
Η παραπάνω σχέση ονομάζεται συνθήκη Bragg. Σύμφωνα με αυτή, η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί σαν μία ανάκλαση του προσπίπτοντος κύματος από μία ομάδα πλεγματικών επιπέδων και συμβαίνει μόνο για συγκεκριμένες κατευθύνσεις που δίνονται από τη σχέση $R = k - k_B$, όπου R το διάνυσμα σκέδασης, και ονομάζεται ανάκλαση Bragg. Εφόσον ισχύει ότι $0 \leq \sin\theta \leq 1$, για να συμβεί μία πρώτης τάξης ανάκλαση πρέπει:

$$d_{hkl} \geq \frac{\lambda}{2}$$

σύμφωνα με τον Νόμο του Bragg. Στην περίπτωση των ακτίνων- X όπου το μήκος κύματος είναι της τάξεως του Angstrom η συνθήκη ανάκλασης ικανοποιείται.²

Περιθλασίμετρο Κόνεως

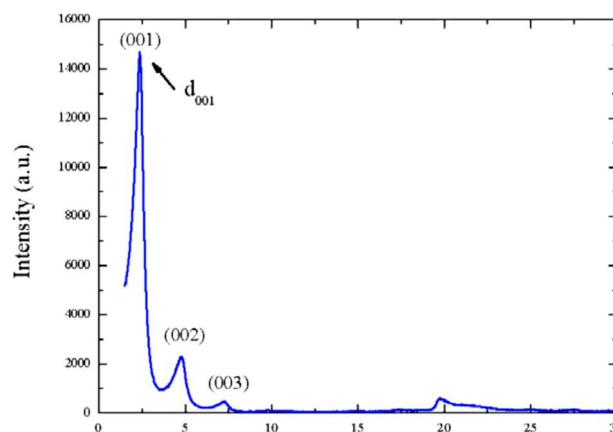
Για τον χαρακτηρισμό πολυκρυσταλλικών υλικών χρησιμοποιείται η μέθοδος περίθλασης κόνεως. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία βασικά μέρη: την λυχνία ακτίνων- X , το γωνιόμετρο και το σύστημα μέτρησης και ανίχνευσης. Η διάταξη Bragg-Brentano είναι η πιο συνηθισμένη γεωμετρία εστίασης για περιθλασίμετρο κόνεως (**Σχήμα 3**). Λόγω του επίπεδου δειγματοφορέα που δίνει τη δυνατότητα ενός καλά καθορισμένου επιπέδου αναφοράς, το περιθλασίμετρο κόνεως έχει την κατάλληλη γεωμετρία για τη διερεύνηση πολυστρωματικών κρυσταλλικών υλικών.³



Σχήμα 11. Γεωμετρία εστίασης Bragg-Brentano

Φάσμα περίθλασης

Το φάσμα περίθλασης ενός κρυσταλλικού υλικού αποτελείται από καλά καθορισμένες κορυφές. Το φάσμα περίθλασης αποτελείται από κορυφές που αντιστοιχούν στις hkl περιθλάσεις (Σχήμα 12). Οι θέσεις αυτών των κορυφών παρέχουν τις γωνίες περίθλασης Bragg και συνεπώς τις αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων d_{hkl} . Επιπλέον, το αντίστροφο του πλάτους των κορυφών στο φάσμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος και τον βαθμό τελειότητας των κρυσταλλικών.



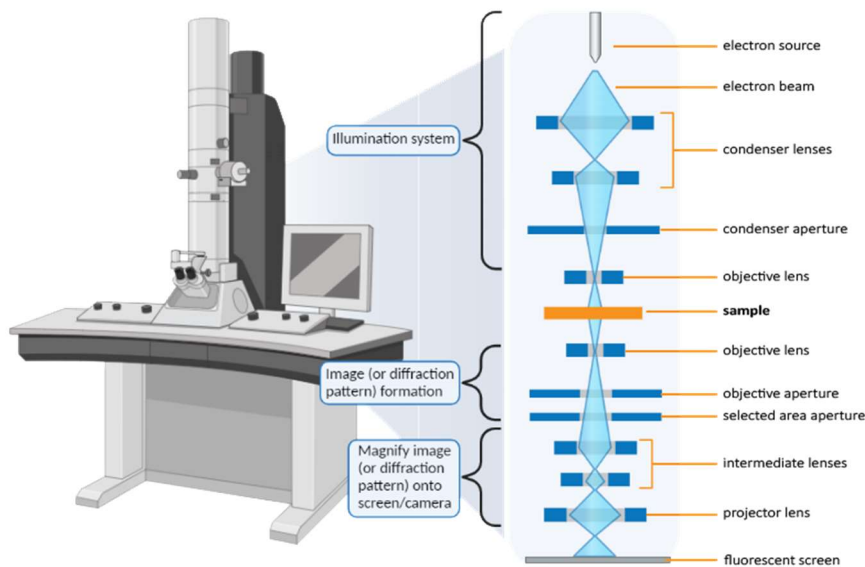
Σχήμα 12. Φάσμα περίθλασης υλικού φυλλοειδούς δομής

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός Bruker D8 Advance περιθλασίμετρου, σε ένα εύρος γωνιών από 1,5-60°, με βήμα 0,01°/δευτερόλεπτο. Οι συνθήκες της λυχνίας παραγωγής των ακτίνων-X ήταν 40mA και 40KV. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ήταν $\lambda=0.154$ nm.

2.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι μια τεχνική με την οποία γίνεται απεικόνιση της εσωτερικής δομής ενός δείγματος χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια που το διαπερνούν.

Σε ένα μικροσκόπιο TEM (Σχήμα 13) η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου που με την πυράκτωσή του, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο, και της ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως 60-100 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων ενός μικροσκοπίου TEM

Η πορεία των ηλεκτρονίων ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μία οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το δείγμα. Τα σημεία του δείγματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια (σημεία μεγάλης ηλεκτρονιακής πυκνότητας) μας δίνουν σκοτεινές περιοχές ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία μας δίνουν φωτεινές περιοχές.

Τις εικόνες εκτός του ότι μπορούμε να τις παρατηρήσουμε απ' ευθείας στην οθόνη του μικροσκοπίου, μπορούμε και να τις απεικονίσουμε με τις ειδικές φωτογραφικές μηχανές που είναι πάντα ενσωματωμένες στα μικροσκόπια. Τα πιο σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα και μικροϋπολογιστή και έτσι μπορεί να γίνει απευθείας ψηφιοποίηση και αποθήκευση της εικόνας. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, δείγμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφισης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης του 10^{-4} Torr τουλάχιστον.⁴

Ένα δείγμα για να είναι δυνατό να παρατηρηθεί μέσω της τεχνικής TEM, θα πρέπει να αντέχει σε υψηλό κενό και να είναι σταθερό στον βομβαρδισμό ηλεκτρονίων ενώ θα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό για να μπορούν να το διαπερνούν τα ηλεκτρόνια. Τα πολυμερικά δείγματα, πριν την παρατήρησή τους, πρώτα τοποθετούνται από διάλυμα πάνω σε ειδικά πλέγματα (grids) και

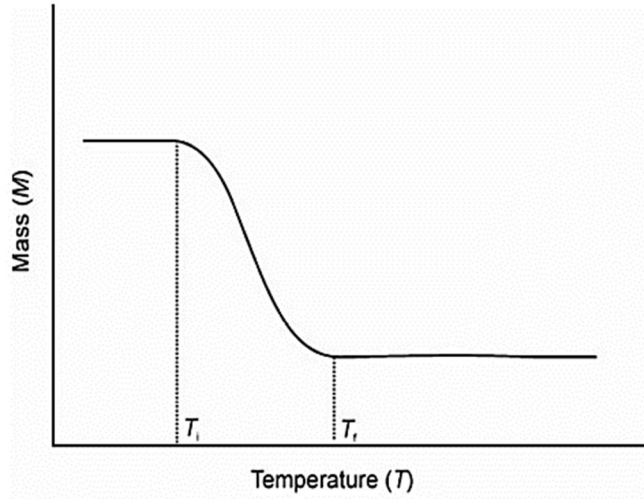
μετά εισέρχονται στο μικροσκόπιο. Εναλλακτικά, τα στερεά πολυμερικά δείγματα κόβονται σε λεπτά υμένα με την βοήθεια κατάλληλου (κρυο)μικροτόμου.

Για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα αραιωμένα κατά 10 φορές από τα αρχικά δείγματα. Τα δείγματα εναποτίθενται πάνω σε πολυμερικό υπόστρωμα σε grid χαλκού και αφήνονται σε συνθήκες περιβάλλοντος για να εξατμιστεί ο διαλύτης. Οι μετρήσεις έγιναν το σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL, μοντέλο JEM-2100 και με τάση επιτάχυνσης της ηλεκτρονιακής δέσμης 200 kV.

2.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

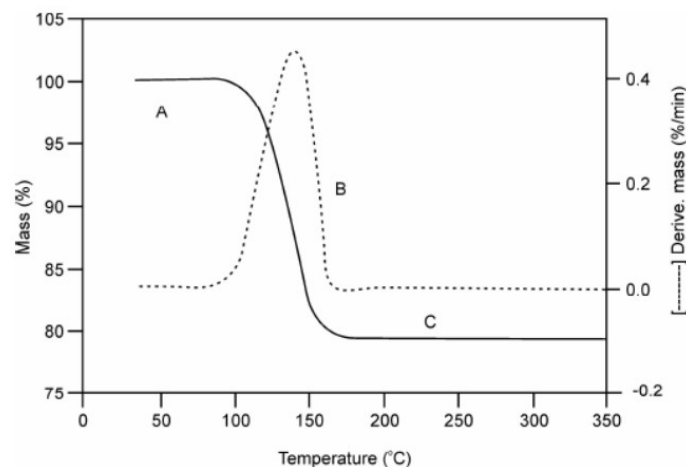
Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) ή θερμοβαρυμετρία (TG) είναι μία τεχνική με την οποία γίνεται προσδιορισμός της θερμικής αντοχής ενός πολυμερούς μέσω του βάρους του ως συνάρτηση είτε της θερμοκρασίας είτε του χρόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με την υποβολή του δείγματος σε πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα TGA μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 1000°C. Η ατμόσφαιρα γύρω από το δείγμα μπορεί να είναι είτε αδρανής (όπως άζωτο, αργό ή ήλιο), είτε οξειδωτική (όπως αέρας ή οξυγόνο) είτε αναγωγική (όπως ένα αέριο που περιέχει 8-10% υδρογόνο σε άζωτο). Στα πολυμερή, αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για να μελετηθεί η θερμική αποσύνθεσή τους.⁵

Η μέτρηση που παίρνουμε από το TGA είναι ένα διάγραμμα μεταβολής μάζας ή ποσοστού απώλειας μάζας ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Στο **Σχήμα 14** απεικονίζονται οι θερμοκρασίες από την πρώτη απώλεια μάζας μέχρι τη θερμοκρασία που ολοκληρώνεται η αποσύνθεση του υλικού. Ως T_i ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί η πρώτη αλλαγή μάζας και ως T_f η τελική θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η αποσύνθεση του υλικού. Η διαφορά της τελικής θερμοκρασίας με την αρχική ($T_f - T_i$) ορίζεται ως το διάστημα αποσύνθεσης του υλικού.



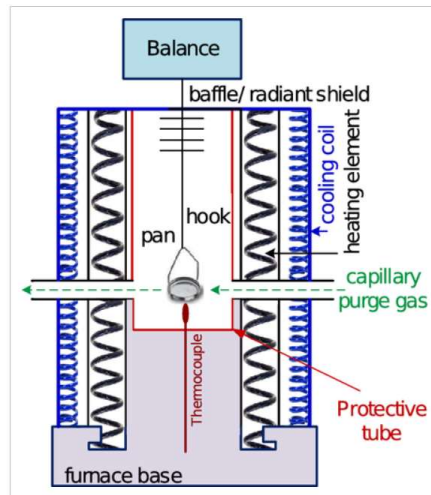
Σχήμα 14. Πρότυπη θερμοσταθμική καμπύλη

Μια ακόμη χρήσιμη παράμετρος που προσδιορίζεται από την τεχνική αυτή είναι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του υλικού, η οποία υπολογίζεται από την κορυφή της καμπύλης της πρώτης παραγώγου της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου (**Σχήμα 15**).



Σχήμα 15. Θερμόγραμμα (συνεχής γραμμή) και πρώτη παράγωγος της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (διακεκομμένη γραμμή)

Στο **Σχήμα 16** απεικονίζεται μια τυπική διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, ο αναλυτής αποτελείται από έναν ακριβή μικροζυγό που συνδέεται με το καψίδιο που περιέχει το δείγμα μέσα σε κλίβανο με προγραμματιστή θερμοκρασίας και ελεγκτή-θερμοζυγό. Ο ζυγός καταγράφει την απώλεια βάρους του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το δείγμα συνήθως διαρρέεται από ένα αδρανές αέριο για έλεγχο του περιβάλλοντος.⁶

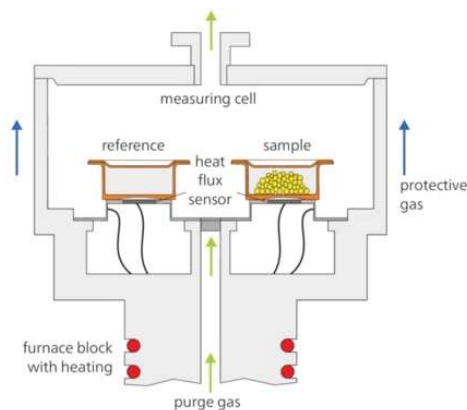


Σχήμα 16. Τυπική πειραματική διάταξη Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τις μετρήσεις TGA χρησιμοποιήθηκε το όργανο TGA 5500 της εταιρείας TA Instruments. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, σε θερμοκρασιακό εύρος 25°C (θερμοκρασία δωματίου) έως 700°C .

2.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μία τεχνική θερμικής ανάλυσης για τη μέτρηση της θερμοχωρητικότητας και χρησιμοποιείται ευρέως για τον χαρακτηρισμό υλικών.⁷ Με την τεχνική αυτή ανιχνεύονται οι θερμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο υλικό ως συνέπεια χημικών ή φυσικών μεταβολών κατά τη σταθερή μεταβολή της θερμοκρασίας (θέρμανση ή ψύξη) ή στην διάρκεια ενός χρονικού διαστήματος υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη μελέτη). Πιο συγκεκριμένα, η διαφορά στο ποσό θερμότητας που απαιτείται, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία του δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς, μετριέται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το δείγμα είναι σφραγισμένο σε καψίδιο (συνήθως αλουμινίου), ενώ ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιείται αντίστοιχο άδειο καψίδιο. Τόσο το δείγμα όσο και το δείγμα αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία σε όλο το πείραμα και θερμαίνονται ή ψύχονται υπό συγκεκριμένο ρυθμό και ατμόσφαιρα. Το δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε πανομοιότυπο περιβάλλον σε ξεχωριστές βάσεις. Κάθε μία από αυτές περιέχει ένα θερμόμετρο αντίστασης λευκόχρυσου (θερμοστοιχείο) και ένα θερμαντικό στοιχείο (Σχήμα 17).



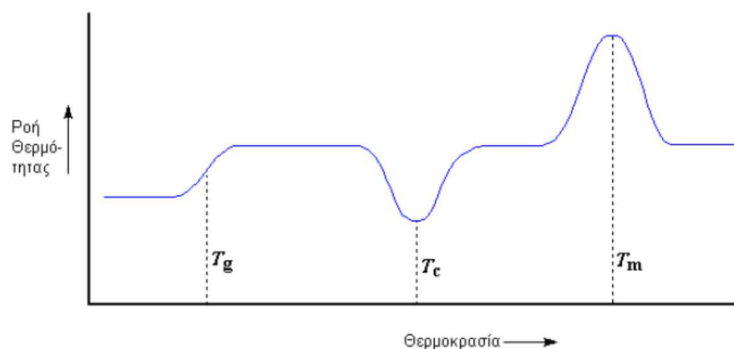
Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση του κελιού στο DSC

Οι θερμοκρασίες των δύο θερμομέτρων συγκρίνονται και η ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται σε κάθε καψίδιο ρυθμίζεται έτσι ώστε η θερμοκρασία τόσο του δείγματος όσο και του δείγματος αναφοράς να παραμένει ίση με τη προγραμματισμένη θερμοκρασία. Ο ρυθμός απορρόφησης ενέργειας από το δείγμα είναι ανάλογος με την ειδική θερμότητα του δείγματος δεδομένου ότι η ειδική θερμότητα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, καθορίζει το ποσό της θερμικής ενέργειας που χρειάζεται για να αλλάξει η θερμοκρασία του δείγματος. Όταν το δείγμα υπόκειται σε μια μετάβαση (ενδόθερμη ή εξώθερμη) απαιτεί ή αντίστοιχα εκλύει ενέργεια. Αλλαγές στο δείγμα που σχετίζονται με την απορρόφηση ή την απόδοση θερμότητας, προκαλούν αλλαγή στη ροή θερμότητας η οποία καταγράφεται ως κορυφή στο θερμόγραμμα. Η περιοχή που περικλείεται από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη προς τη μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) και η κατεύθυνση της δείχνει αν το θερμικό γεγονός είναι ενδόθερμο ή εξώθερμο.

Όσον αφορά τα πολυμερή, τα οποία μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά, παρατηρούμε διάφορες μεταβάσεις ανάλογα την μορφολογία τους. Συνήθως τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν κρυσταλλώνουν πλήρως, αλλά εμφανίζουν μια ημικρυσταλλική δομή, όπου άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές συνυπάρχουν. Οι μεταβάσεις που χαρακτηρίζουν τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι η τήξη και η κρυστάλλωση, που είναι μεταβάσεις πρώτης τάξης. Η τήξη (T_m) είναι η μεταβολή κατά την οποία το πολυμερές χάνει την δομή που είχε και είναι ενδόθερμη μεταβολή ενώ η κρυστάλλωση (T_c) είναι η αντίστροφη διαδικασία όπου το πολυμερές από μία κατάσταση τήγματος γίνεται στερεό και είναι εξώθερμη μεταβολή. Όσον αφορά τα άμορφα πολυμερή, η θερμική μετάβαση που τα χαρακτηρίζει είναι η υαλώδης μετάβασης (T_g) η οποία σχετίζεται με την δυνατότητα κίνησης μικρών τμημάτων των αλυσίδων σε άμορφες περιοχές. Κάτω από αυτή την θερμοκρασία το πολυμερές είναι σκληρό και εύθραυστο και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται χαρακτηρίζεται ως υαλώδης, ενώ πάνω από την T_g το υλικό βρίσκεται

σε ρευστή κατάσταση οπότε τα μόρια του κινούνται με ευκολία και το πολυμερές είναι μαλακό και ιξωδοελαστικό.⁵

Οι καμπύλες που λαμβάνονται από μία μέτρηση DSC είναι της μορφής του **Σχήματος 18**.



Σχήμα 18. Τυπικό θερμόγραμμα DSC, όπου φαίνονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές μεταβάσεις

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g εμφανίζεται ως μεταβολή της θερμοχωρητικότητας και αντιστοιχεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς. Η κορυφή της τήξης δίνει την θερμοκρασία τήξης (T_m) ενώ το πλάτος της κορυφής είναι ενδεικτικό του εύρους του κρυσταλλικού μεγέθους και της τελειότητας των κρυστάλλων. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c βρίσκεται αντίστοιχα από την κορυφή της κρυστάλλωσης.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τις μετρήσεις DSC χρησιμοποιήθηκε το όργανο Discovery DSC 250 της εταιρείας TA Instruments. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, και η ψύξη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος ψύξης Refrigerated Cooling System 120 της ίδιας εταιρείας. Όλα τα νανοσύνθετα υλικά μετρήθηκαν σε ένα εύρος μεταξύ -100°C και 100°C με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ενώ τα Nafion σε ένα εύρος 30°C έως 220°C με τον ίδιο ρυθμό.

2.3.5 Φασματοσκοπία υπερέυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερέυθρου (Infrared Spectroscopy) είναι ο κλάδος της φασματοσκοπίας που ασχολείται με την υπερέυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ($\lambda = 750 - 4000\text{nm}$) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την ταυτοποίηση μίας χημικής ένωσης, είτε για τη διερεύνηση της σύστασης κάποιου δείγματος.⁸ Με την τεχνική αυτή μετράμε την απορρόφηση υπερέυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας. Τα μόρια απορροφούν ενέργεια από την πηγή σε κάθε δονητική μετάβαση. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή

του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διάφορων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής μορίων, ενώ τα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Το φάσμα που λαμβάνεται εκφράζει τη μοριακή απορρόφηση (A) ή διαπερατότητα (T) που αποτελεί ένα μοριακό αποτύπωμα του δείγματος.

Η χρήση φασματοφωτομέτρου με μετασχηματισμό Fourier σε σύγκριση με τα κοινά φασματοφωτόμετρα πλεονεκτεί στο γεγονός ότι στο πρώτο γίνεται χρήση συμβολόμετρου και όχι μονοχρωμάτωρα το οποίο επιτρέπει την ταυτόχρονη (και όχι διαδοχική) λήψη όλων των συχνοτήτων από τον ανιχνευτή. Η ATR-FTIR τεχνική είναι μία παραλλαγή της φασματοσκοπίας FTIR στην οποία κατά την είσοδο της διερχόμενη δέσμης από ένα μέσο μεγάλου δείκτη διάθλασης σε ένα μέσο μικρότερου δείκτη διάθλασης (δείγμα), γίνεται αλληπάλληλη ανάκλασή της. Επειδή η δέσμη διεισδύει σε πολύ μικρό πάχος του υλικού είναι εφικτή η μελέτη δειγμάτων που έχουν υψηλή απορρόφηση.⁹

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τις μετρήσεις IR χρησιμοποιήθηκε το ATR-FTIR οπτικό φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Vertex 70v. Το εύρος της μέτρησης ήταν από 400 cm^{-1} έως 4000 cm^{-1} με βήμα 2 cm^{-1} .

Βιβλιογραφία 2^ο κεφαλαίου

1. Eberhart JP. *Structural and Chemical Analysis of Materials.*; 1991.
2. Kim SH, Lee CM, Kafle K. Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean J Chem Eng.* 2013;30(12):2127-2141. doi:10.1007/s11814-013-0162-0
3. Epp J. *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization.* Elsevier Ltd; 2016. doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
4. Williams D, Carter B. *Transmission Electron Microscopes.* Vol 32.; 1968. doi:10.1007/978-981-19-3509-1_4
5. Menczel JD, Prime RB. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.*; 2008. doi:10.1002/9780470423837
6. Saadatkhan N, Carillo Garcia A, Ackermann S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng.* 2020;98(1):34-43. doi:10.1002/cjce.23673
7. Καραγιαννίδης Γ.Π. ΣΕΔ. *Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός, Εκδόσεις ΖΗΤΗ.*; 1999.
8. Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.*; 2004.
9. Ramer G, Lendl B. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy . *Encycl Anal Chem.* Published online 2013. doi:10.1002/9780470027318.a9287

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα νανοσύνθετα του Nafion με τους τροποποιημένους αλλοϋσίτες που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν (αφού ξηράνθηκαν) τόσο με περίθλαση ακτίνων X για τον προσδιορισμό της δομής τους όσο και με θερμοσταθμική ανάλυση για τον προσδιορισμό των θερμικών τους ιδιοτήτων. Σε συγκεκριμένα νανοσύνθετα η δομή μελετήθηκε και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, ενώ στην περίπτωση των νανοσύνθετων που περιέχουν PEO έγιναν και μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

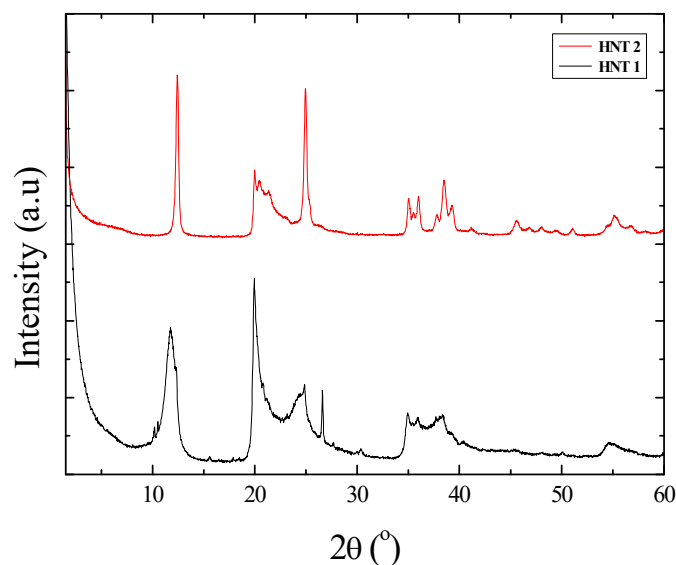
3.1 Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών

Στην αρχή της εργασίας, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός όλων των αρχικών υλικών ως προς τη δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές τεχνικές. Σε αυτά περιλαμβάνονται ο αρχικός μη τροποποιημένος αλλοϋσίτης και όλοι οι αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, καθώς επίσης και τα δύο εμπορικά πολυμερή Nafion τα οποία προϋπήρχαν διαλυμένα είτε σε υδατικό διάλυμα είτε σε διάλυμα δύο διαλυτών.

3.1.1 Αλλοϋσίτης

A. Μη τροποποιημένος αλλοϋσίτης

Στο **Διάγραμμα 1** φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του αρχικού μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη, στο οποίο εμφανίζονται κορυφές χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής του δομής. Για παράδειγμα οι κορυφές σε γωνίες $2\theta = 11,8^\circ, 20^\circ, 24,9^\circ, 34,9^\circ, 35,9^\circ, 38,4^\circ, 54,7^\circ$ αντιστοιχούν στα επίπεδα (001), (020), (002), (130), (131), (003) και (210) αντίστοιχα.¹ Σύμφωνα με την βιβλιογραφία², η κορυφή που δίνει τη διαστρωματική απόσταση ανάμεσα στα φύλλα του αλλοϋσίτη που δημιουργούν την κυλινδρική δομή είναι αυτή στα $2\theta=11,8^\circ$, η οποία από το Νόμο του Bragg αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση $d = 7,5 \text{ \AA}$. Από τη βιβλιογραφία είναι επίσης γνωστό ότι η συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ των φύλλων αναφέρεται σε άνυδρο αλλοϋσίτη, όπου δεν υπάρχουν μόρια νερού μέσα στις γαλαρίες (σε περίπτωση ένυδρου αλλοϋσίτη η απόσταση αυτή είναι 10 \AA).

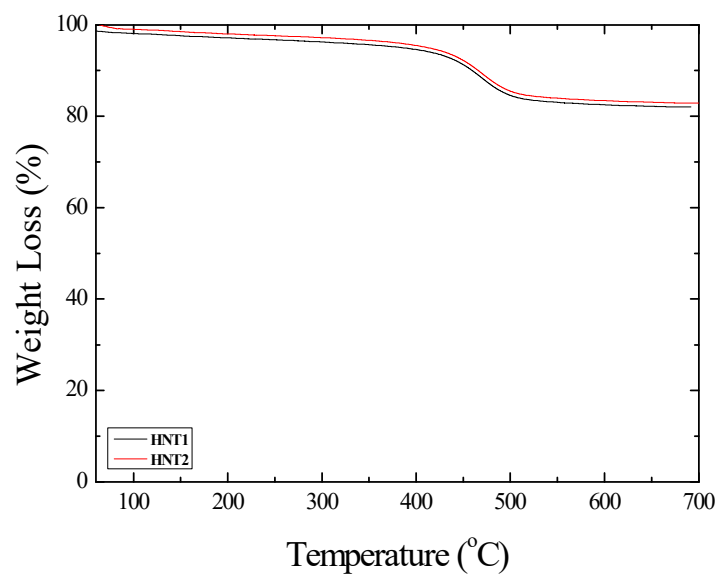


Διάγραμμα 1. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των μη τροποποιημένων αλλοϋσιτών HNT1 και HNT2. Οι καμπύλες είναι μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Επίσης, όπως φαίνεται από το **Διάγραμμα 1**, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές παρτίδες αλλοϋσίτη (HNT1 και HNT2), οι οποίες εμφανίζουν παρόμοια δομή αλλά οι κορυφές περίθλασης του HNT2 εμφανίζονται πιο στενές. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη διαφορά μεγέθους των κρυσταλλιτών και συμφωνίας της κρυσταλλικής δομής για τις δύο παρτίδες αλλοϋσίτη. Εφεξής, η πρώτη παρτίδα αλλοϋσίτη θα αναφέρεται ως HNT1 και η δεύτερη ως HNT2 προκειμένου να είναι ξεκάθαρο ποιος αλλοϋσίτης έχει χρησιμοποιηθεί είτε για σύγκριση με τους τροποποιημένους αλλοϋσίτες είτε για την παρασκευή των νανοσύνθετων.

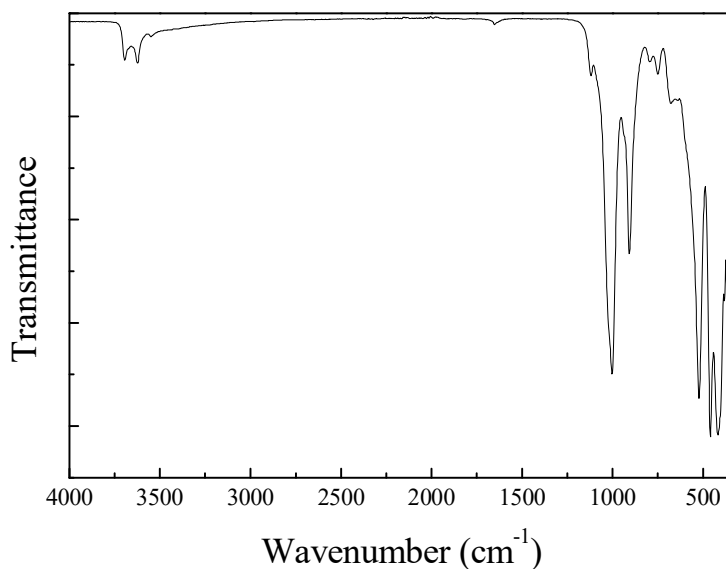
Ακολούθησε η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων για τους HNT1 και HNT2 με μετρήσεις Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA).

Από το **Διάγραμμα 2**, φαίνεται ότι τα δύο υλικά εμφανίζουν πολύ παρόμοιες καμπύλες άρα και στάδια αποικοδόμησης. Και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται ένα στάδιο αποσύνθεσης σε θερμοκρασίες μεταξύ 350°C και 580°C το οποίο αντιστοιχεί σε απώλεια μάζας περίπου 14%, η οποία αποδίδεται στην αποσύνθεση των υδροξυλίων που βρίσκονται στην επιφάνεια των φύλλων. Η πιο πιθανή θερμοκρασία αποδόμησης υπολογίζεται σε $T_d = 470^\circ\text{C}$. Και τα δύο υλικά περιέχουν μία μικρή ποσότητα υγρασίας 2wt% η οποία αποδεικνύεται από την μικρή απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C.



Διάγραμμα 2. Μετρήσεις TGA των μη τροποποιημένων αλλοϋσιτών HNT1 και HNT2

Στην περίπτωση του HNT1 έγινε μελέτη και με φασματοσκοπία υπεράυθρου, ATR-FTIR, (Διάγραμμα 3) και στον Πίνακα 1 γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών ως προς το δεσμό και το είδος της δόνησης που αναφέρονται.



Διάγραμμα 3. Φάσμα ATR-FTIR του HNT1

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω Πίνακα 1, όλες οι δονήσεις που εμφανίζονται στο φάσμα αναφέρονται σε δεσμούς που υπάρχουν στην επιφάνεια των φύλλων, καθώς όπως αναφέρθηκε

στο Κεφάλαιο 1, στην εξωτερική πλευρά του κυλίνδρου του αλλοϋσίτη υπάρχουν σιλοξάνια ενώ στην εσωτερική πλευρά του υπάρχουν υδροξύλια του αλουμινίου.

Πίνακας 4. Ταυτοποίηση των κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα IR του HNT1^{3,4}

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Είδος δόνησης	Δεσμός
419	έκτασης	Si – O – Si
458	έκτασης	Si – O – Si
522	κάμψης	Al – O – Si
908	κάμψης	Al – O – OH
1003	έκτασης	Si – O – Si
1118	έκτασης	Si – O
1652	κάμψης	H ₂ O μεταξύ των στρωμάτων
3623	έκτασης	Al – OH
3695	έκτασης	Al – OH

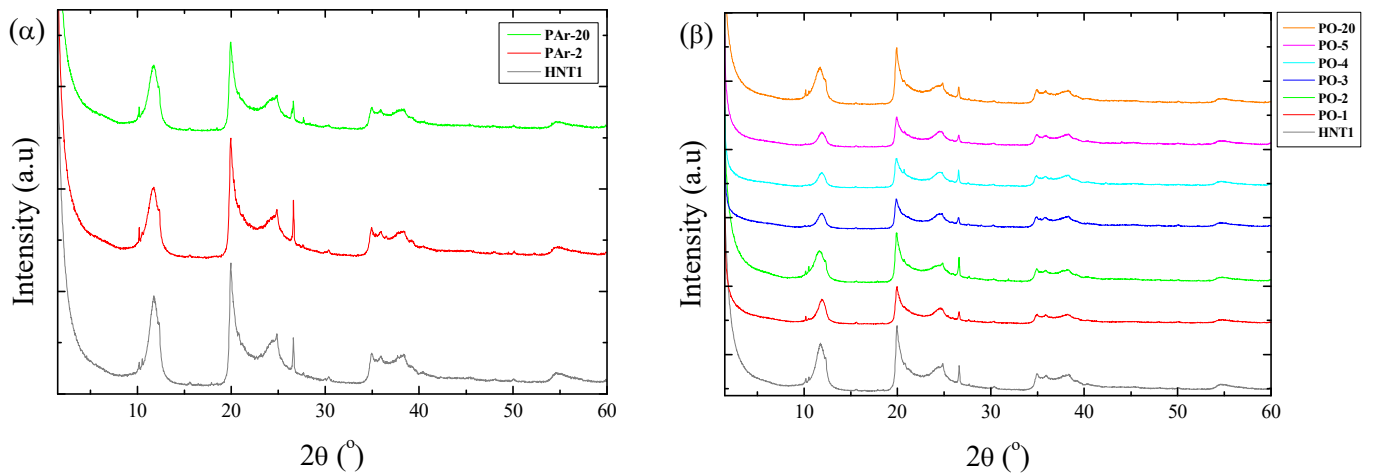
B. Τροποποιημένοι αλλοϋσίτες

Οι αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν είτε με πλάσμα είτε χημικά, χαρακτηρίστηκαν με τις ίδιες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των αρχικών υλικών. Στην συνέχεια αναφέρονται όλες οι μετρήσεις χαρακτηρισμού σε σύγκριση με τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη.

B1. Τροποποιημένοι αλλοϋσίτες με πλάσμα

Οι αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με ψυχρό πλάσμα χωρίζονται σε αυτούς που τροποποιήθηκαν με αργό σε δύο χρόνους επεξεργασίας (PAr-2 και PAr-20) και σε εκείνους που τροποποιήθηκαν με οξυγόνο σε διάφορους χρόνους επεξεργασίας (PO-1 – PO-20). Στα **Διαγράμματα 4α και 4β** φαίνονται μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X αυτών των αλλοϋσιτών είτε τροποποιήθηκαν με την μέθοδο ψυχρού πλάσματος παρουσία αερίου αργού (Διαγ. 4α) είτε οξυγόνου (Διαγ. 4β) σε διαφορετικούς χρόνους.

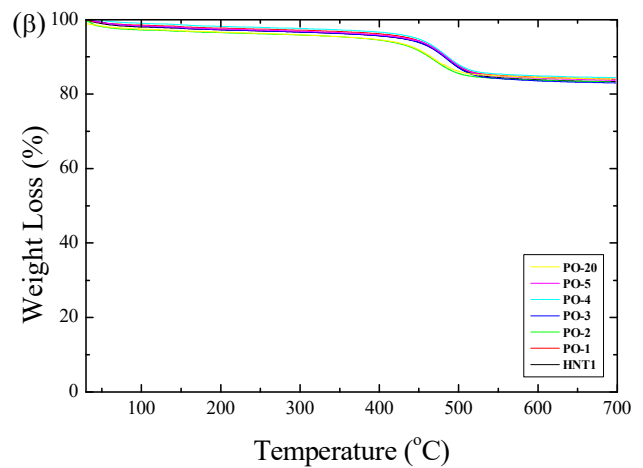
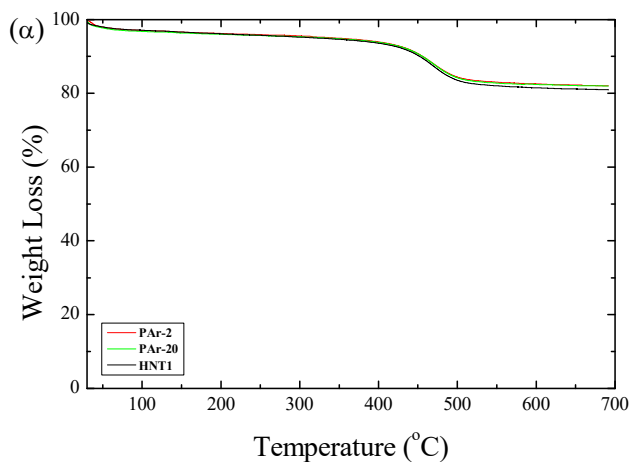
Όλα τα υλικά εμφανίζουν την ίδια δομή και την ίδια διαστρωματική απόσταση $d \sim 7.5 \text{ \AA}$, ανεξάρτητα από το χρόνο ή το αέριο της επεξεργασίας. Μάλιστα η απόσταση d είναι ίδια με εκείνη του HNT1, γεγονός που σημαίνει ότι η τροποποίηση με πλάσμα δεν επέφερε καμία αλλαγή στην δομή του αλλοϋσίτη.



Διάγραμμα 4. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ για αλλοϋσίτες οι οποίοι τροποποιήθηκαν με πλάσμα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παρουσία αερίου (α) Ar και (β) O₂. Οι καμπύλες εμφανίζονται μετατοπισμένες κατακόρυφα για μεγαλύτερη ευκρίνεια

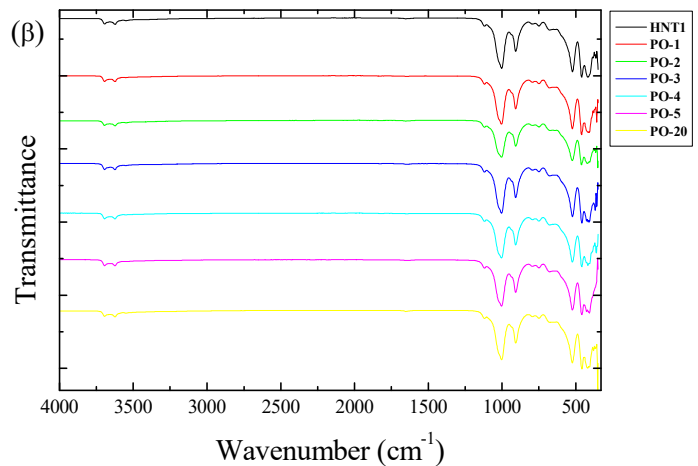
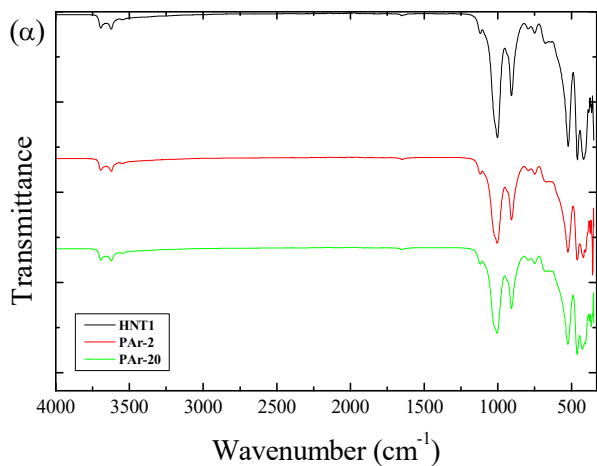
Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από την μελέτη της θερμικής σταθερότητας για τους αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με πλάσμα, σε σύγκριση με τον HNT1. Όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 5α**, και οι δύο αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με αργό, εμφανίζουν μια απώλεια μάζας περίπου 4% έως τους 100°C, που οφείλεται στην υγρασία, και μία ακόμη πάνω από τους 400°C που οφείλεται στο οργανικό μέρος των αλλοϋσιτών. Το ποσοστό της μάζας που αντιστοιχεί σε αυτό το στάδιο είναι περίπου 15% ενώ η πιο πιθανή θερμοκρασία αποσύνθεσης είναι $T_d = 470^\circ\text{C}$.

Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουμε και στην περίπτωση της τροποποίησης που έγινε σε διαφορετικούς χρόνους παρουσία οξυγόνου (**Διάγραμμα 5β**), όπου και πάλι παρατηρείται το ποσοστό του οργανικού μέρους των αλλοϋσιτών να είναι περίπου 15% και η θερμοκρασία αποσύνθεσής τους είναι περίπου 470°C για όλες τις περιπτώσεις. Εδώ είναι σημαντικό να σημειωθεί πως σε όλες τις περιπτώσεις που θα αναφερθούν ποσοστά οργανικού μέρους των αλλοϋσιτών, για τον υπολογισμό τους έχει αφαιρεθεί το ποσοστό υγρασίας που περιέχουν και πιθανότατα οφείλεται στην διαδικασία ξήρανσής τους. Συγκρίνοντας όλους τους αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με πλάσμα, βλέπουμε ότι η διαδικασία της τροποποίησης δεν είχε καμία επίδραση στο ποσοστό και τις θερμικές ιδιότητες (διαδικασία αποδόμησης) του οργανικού μέρους, τα οποία παραμένουν ίδια με του HNT1. Αυτό σημαίνει, ότι οι ομάδες που τροποποιούν την επιφάνεια του αλλοϋσίτη έχουν μάζα πολύ μικρότερη από την διακριτική ικανότητα της τεχνικής.



Διάγραμμα 5. Μετρήσεις TGA για αλλοιούσιτες οι οποίοι τροποποιήθηκαν με πλάσμα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παρουσία αερίου (α) Ar και (β) O₂.

Ανεξαρτήτως διαδικασίας που έγινε η τροποποίηση με πλάσμα, καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε ούτε στα φάσματα υπεράυθρου (**Διαγράμματα 6α και 6β**) που μετρήθηκαν για τα συγκεκριμένα υλικά, καθώς οι ίδιες κορυφές που εμφανίζονται στον καθαρό αλλοιούσιτη εμφανίζονται και στα τροποποιημένα υλικά, χωρίς καμία μεταβολή στις σχετικές μεταξύ τους εντάσεις.

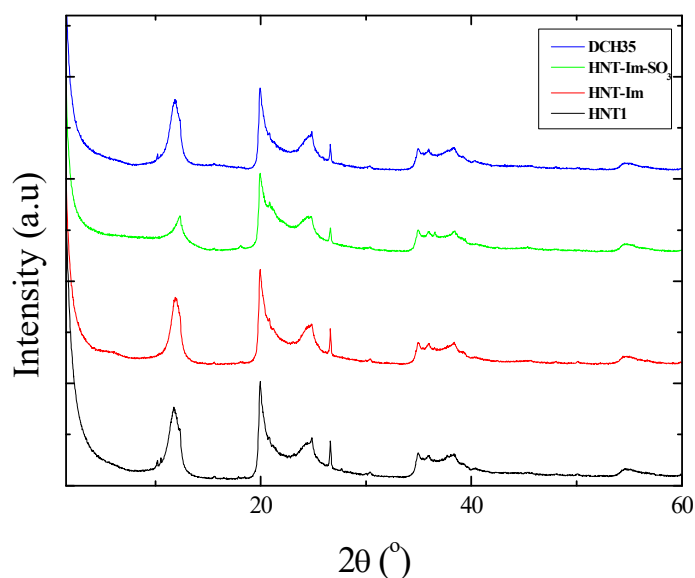


Διάγραμμα 6. Φάσματα ATR-FTIR των αλλοιούσιτών που τροποποιήθηκαν με πλάσμα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα παρουσία αερίου (α) Ar και (β) O₂. Οι καμπύλες είναι μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Τα παραπάνω σημαίνουν ότι η όποια μεταβολή έχει επέλθει στους αλλοιούσιτες μετά την τροποποίησή τους με πλάσμα, είναι δύσκολο να μελετηθεί με τις παραπάνω τεχνικές καθώς οι πλευρικές ομάδες που δημιουργούνται στην επιφάνεια των φύλλων είναι λίγες σε αριθμό και επομένως είναι δύσκολα ανιχνεύσιμες.

B2. Χημικά τροποποιημένοι αλλοϋσίτες

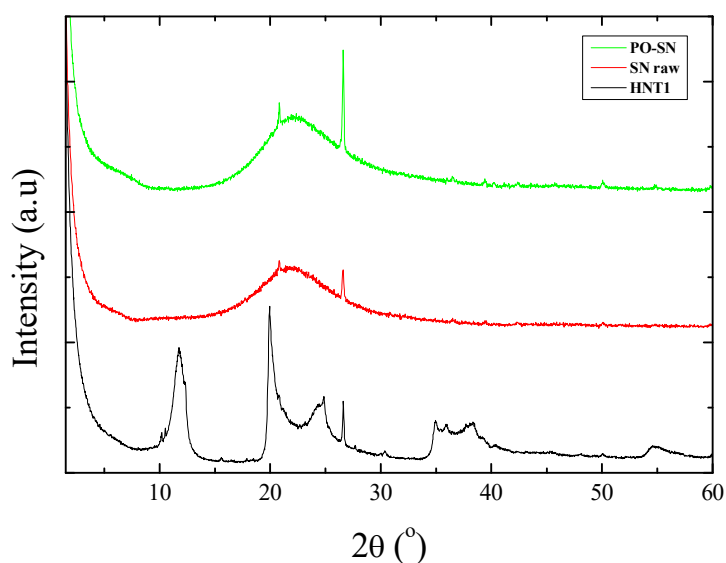
Στο **Διάγραμμα 7** παρουσιάζονται οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών. Αυτοί είναι ο HNT-Im στον οποίο έχουν προστεθεί ομάδες ιμιδαζολίνης, ο HNT-Im-SO₃ στον οποίο έχουν προστεθεί ομάδες ιμιδαζολίνης και σουλφονομάδες και ο DCH35 στον οποίο έχει προστεθεί Nafion. Φαίνεται ότι καμία ιδιαίτερη διαφορά στην δομή δεν εντοπίζεται σε σύγκριση με τον HNT1, ούτε σε αυτή την περίπτωση, καθώς είναι και πάλι εμφανείς οι κορυφές του κρυσταλλικού πλέγματος του αλλοϋσίτη, με την επικρατούσα κορυφή να είναι σε $2\theta = 11.8^\circ$ η οποία αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση περίπου 7.5 Å, για όλες τις περιπτώσεις των χημικά τροποποιημένων ανόργανων υλικών. Η μόνη διαφορά που αξίζει να τονιστεί, είναι η αισθητά μειωμένη ένταση της συγκεκριμένης κορυφής στην περίπτωση του HNT-Im-SO₃ που στην επιφάνειά του περιέχει ομάδες ιμιδαζολίνης και σουλφονομάδες.



Διάγραμμα 7. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει για τους αλλοϋσίτες SN-raw και PO-SN. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, ο πρώτος έχει υποστεί χημική τροποποίηση και του έχουν αφαιρεθεί τα υδροξύλια αλουμινίου από την εσωτερική επιφάνεια του κυλίνδρου, επομένως ο συγκεκριμένος είναι πλούσιος σε ομάδες πυριτίου που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνειά του. Ο PO-SN είναι ο χημικά τροποποιημένος SN-raw στον οποίο έχει γίνει και επιπλέον τροποποίηση με πλάσμα με οξυγόνο για 2 λεπτά. Στο **Διάγραμμα 8** που είναι οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των συγκεκριμένων ανόργανων, παρατηρούμε μεγάλη διαφοροποίηση

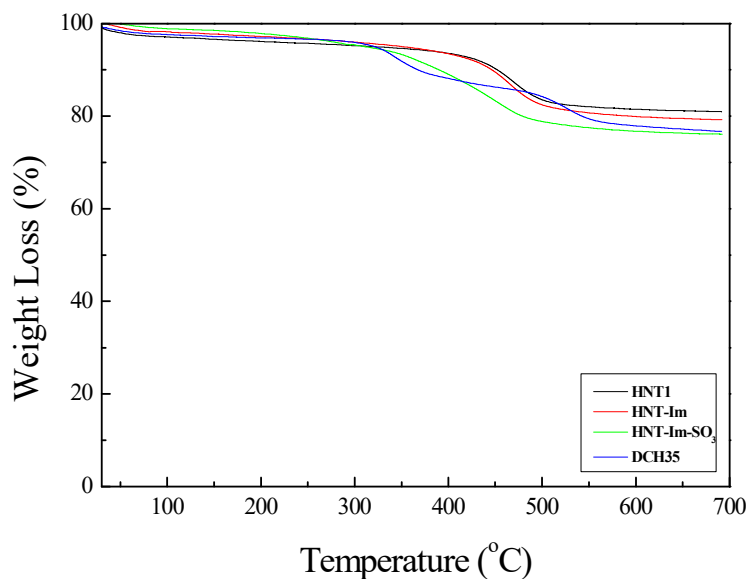
σε σχέση με τις αντίστοιχες του αρχικού HNT1. Συγκεκριμένα, οι κορυφές που αντιστοιχούν στην περιοδική δομή του αλλοϋσίτη έχουν σχεδόν εξαφανιστεί, με τις κορυφές σε $2\theta = 20,1^\circ$ και $26,6^\circ$ να είναι οι μοναδικές που εμφανίζονται ακόμα και οφείλονται σε quartz (SiO_2). Ταυτόχρονα μια φαρδιά κορυφή σε $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$ εμφανίζεται στο φάσμα. Αυτό σημαίνει σημαντική αλλαγή στην δομή των συγκεκριμένων αλλοϋσιτών, καθώς έχουμε μετατροπή της κρυσταλλικής δομής που οφειλόταν στην περιοδικότητα των φύλλων σε άμορφη μετά την μετατροπή.⁵ Οι συγκεκριμένες μετρήσεις είναι απόδειξη της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των αλλοϋσιτών, παρόλο που κάποιο μικρό ποσοστό ομάδων αλουμινίου, συνεχίζουν να υπάρχουν πάνω στην επιφάνεια των ανόργανων.



Διάγραμμα 8. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X αλλοϋσιτών μετά από χημική τροποποίηση για αφαίρεση αλούμινας και επεξεργασίας με πλάσμα

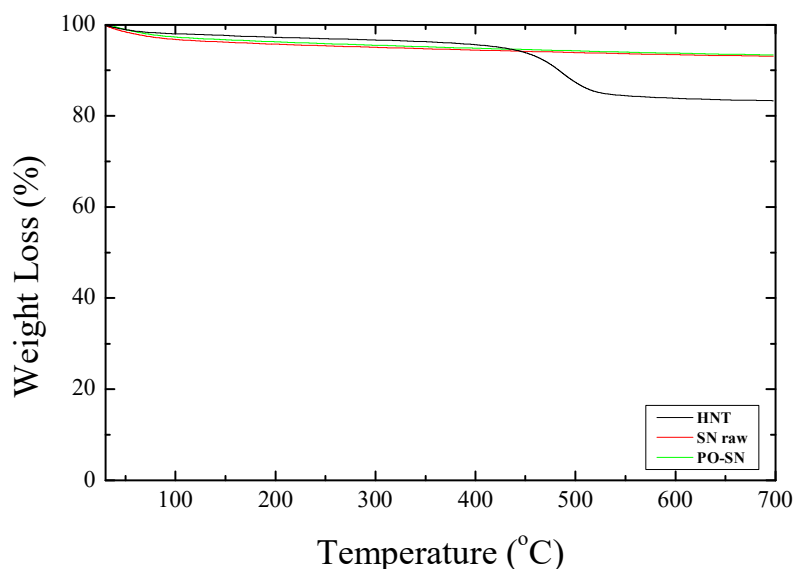
Ο χαρακτηρισμός συνεχίστηκε με την μελέτη της θερμικής σταθερότητας των τροποποιημένων αλλοϋσιτών που έγινε με θερμοσταθμική ανάλυση. Στο **Διάγραμμα 9** παρουσιάζονται τα αντίστοιχα θερμογράμματα σε σύγκριση με τον HNT1. Στην περίπτωση του αλλοϋσίτη με τις ομάδες ιμιδαζολίνης (HNT-Im) δεν παρατηρείται καμία ιδιαίτερη διαφορά, καθώς η καμπύλη αποδόμησης είναι σχεδόν ίδια με αυτή του HNT1, με το ποσοστό του οργανικού να είναι 19% και την θερμοκρασία αποσύνθεσης $T_d = 470^\circ\text{C}$. Διαφορές όμως παρατηρούμε για τους άλλους δύο χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες. Συγκεκριμένα, ο HNT-Im- SO_3 , με τις ιμιδαζολίνες και τις σουλφονομάδες, εμφανίζει καμπύλη αποδόμησης παρόμοιας μορφής με του HNT1 με ένα μόνο στάδιο αποσύνθεσης αλλά σε αυτήν την περίπτωση το οργανικό μέρος είναι αυξημένο στο 22% ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία αποσύνθεσης, T_d , εμφανίζεται ελαφρώς μικρότερη

στους 450°C. Η αλλαγή αυτή πιθανότατα οφείλεται στις σουλφονομάδες καθώς από την μελέτη του HNT-Im, οι ιμιδαζολίνες δεν φάνηκε να επηρεάζουν ιδιαίτερα την θερμική αποδόμηση.



Διάγραμμα 9. Μετρήσεις TGA των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών

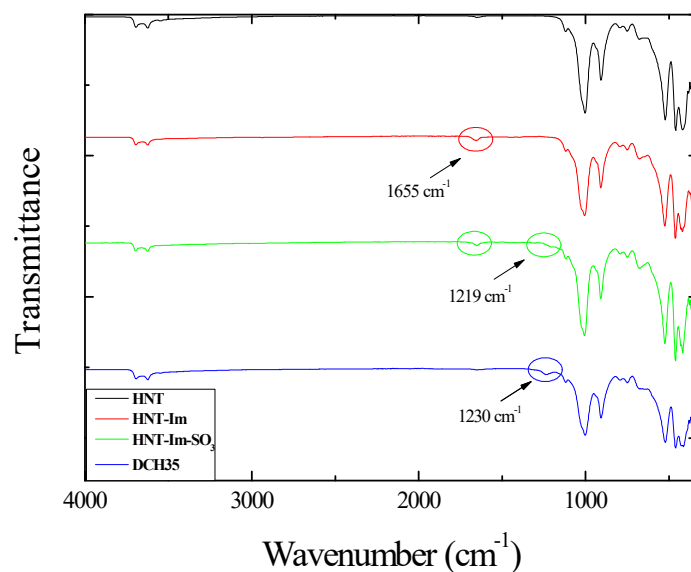
Από την άλλη, στην περίπτωση του DCH35 που περιέχει ως πλευρικές ομάδες αλυσίδες Nafion, το ποσοστό του οργανικού μέρους είναι ελαφρώς μεγαλύτερο σε σύγκριση με του HNT1 (~21%). Εμφανίζονται όμως δύο στάδια αποδόμησης ίσων περίπου ποσοστών, με το πρώτο να βρίσκεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 310°C – 400°C και το δεύτερο μεταξύ 480°C – 570°C. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες αποδόμησης είναι $T_{d1} = 345^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 527^{\circ}\text{C}$. Οι μεταβολές αυτές είναι απόδειξη παρουσίας των αλυσίδων Nafion στα φύλλα του αλλοϋσίτη, καθώς όπως θα αναλυθεί και στην επόμενη ενότητα, το δεύτερο στάδιο είναι χαρακτηριστικό στάδιο της αποδόμησης του Nafion. Όσον αφορά το πρώτο στάδιο που εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες του HNT1, αναφέρεται ότι στην ίδια περιοχή, το Nafion εμφανίζει ακόμη ένα στάδιο αποδόμησης (μικρότερο αυτού που συζητήθηκε παραπάνω) που πιθανώς συμβαίνει ταυτόχρονα με την αποδόμηση του οργανικού μέρους του αλλοϋσίτη, με αποτέλεσμα την χαμηλότερη θερμοκρασία αποδόμησης T_{d1} .



Διάγραμμα 10. Μετρήσεις TGA του αλλοϋσίτη μετά από χημική τροποποίηση αφαίρεση αλούμινας και επεξεργασίας με πλάσμα

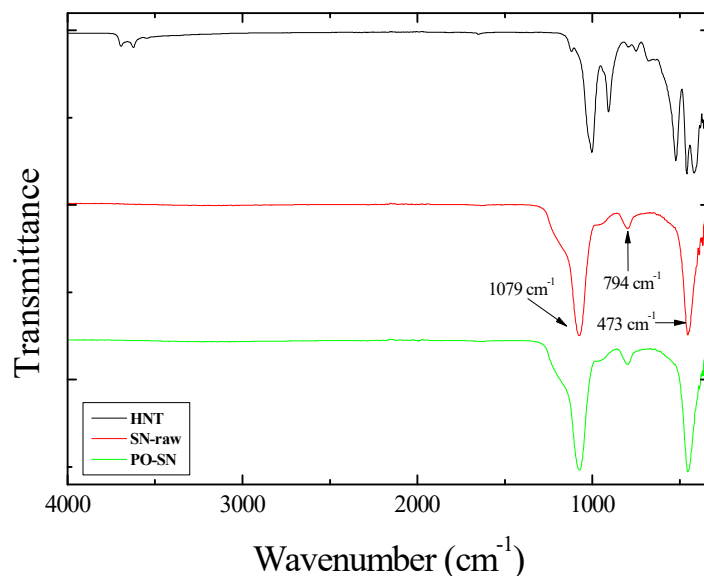
Στην περίπτωση των αλλοϋσιτών από την επιφάνεια των οποίων έχουν αφαιρεθεί οι ομάδες αλούμινας (**Διάγραμμα 10**), η συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική. Εκτός από την απώλεια υγρασίας στους 100°C, καμία άλλη απώλεια μάζας δεν παρατηρείται, γεγονός που σημαίνει ότι η απώλεια μάζας στους αλλοϋσίτες προέρχεται κυρίως από την καύση των υδροξυλίων αλουμινίου. Εδώ θα πρέπει να επισημανθεί ότι εφόσον στο TGA δεν παρατηρείται απομάκρυνση τέτοιων ομάδων, οι κρυσταλλικές κορυφές που παρατηρήθηκαν σε αυτά τα δείγματα στο XRD αναφέρονται σε πολύ μικρό αριθμό ομάδων αλουμινίου που το TGA δεν μπορεί να ανιχνεύσει.

Τέλος, στους χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες έγινε μελέτη με φασματοσκοπία IR, προκειμένου, μετά την σύγκριση με τον HNT1, να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη δεσμών που οφείλονται στην παρουσία των πλευρικών ομάδων. Όντως όπως φαίνεται στα φάσματα του **Διαγράμματος 11**, στο δείγμα HNT-Im αλλά και στο δείγμα HNT-Im-SO₃ εμφανίζεται επιπλέον μία κορυφή στους 1655 cm⁻¹ που οφείλεται το δεσμό C=N της μιδαζολίνης. Μάλιστα στη περίπτωση του HNT-Im-SO₃ εμφανίζεται και μια δεύτερη πολύ μικρής έντασης κορυφή στους 1219 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στην έκταση του δεσμού στην ομάδα SO₃⁻. Η παρουσία των διαφορετικών κορυφών στο φάσμα του HNT-Im είναι πολύ σημαντική καθώς επιβεβαιώνει την παρουσία της πλευρικής ομάδας, κάτι που δεν ήταν εφικτό να γίνει από τις μετρήσεις με τις τεχνικές που έχουν περιγραφεί παραπάνω. Όσον αφορά τον αλλοϋσίτη DCH35, το φάσμα του εμφανίζει μία μικρή κορυφή στους 1230 cm⁻¹ η οποία αποδίδεται στην έκταση του δεσμού C – F του Nafion.



Διάγραμμα 11. Φάσματα ATR-FTIR των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια.

Παρόμοια μελέτη έγινε και στην περίπτωση των αλλοϋσιτών από την επιφάνεια των οποίων έχουν αφαιρεθεί οι ομάδες αλουμινίου και από το **Διάγραμμα 12** βλέπουμε ότι τα συγκεκριμένα δείγματα έχουν αρκετά διαφορετικά φάσματα από αυτό του HNT1. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται μια σχετικά ευρεία κορυφή στους 473 cm^{-1} η οποία είναι δόνηση κάμψης του δεσμού O – Si – O καλύπτοντας την τριπλή κορυφή που εμφάνιζε ο HNT1 στους $418 - 522\text{ cm}^{-1}$, ενώ ο δεσμός στους 794 cm^{-1} που αναφέρεται κι αυτός στη δόνηση κάμψης του δεσμού Si – O αυξήθηκε σε ένταση. Όσον αφορά τον δεσμό στους 1003 cm^{-1} , που αναφέρεται στα σιλοξάνια (έκτασης-ασύμμετροι), μετακινήθηκε στους 1079 cm^{-1} καθώς ο δεσμός στους 908 cm^{-1} (κάμψης) που αναφερόταν στον δεσμό Al-O-OH, εξαφανίστηκε. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε και για τις κορυφές στους 3623 cm^{-1} και στους 3695 cm^{-1} , οι οποίες εξαφανίστηκαν, καθώς αναφέρονταν σε δεσμούς Al-OH (έκτασης).⁶



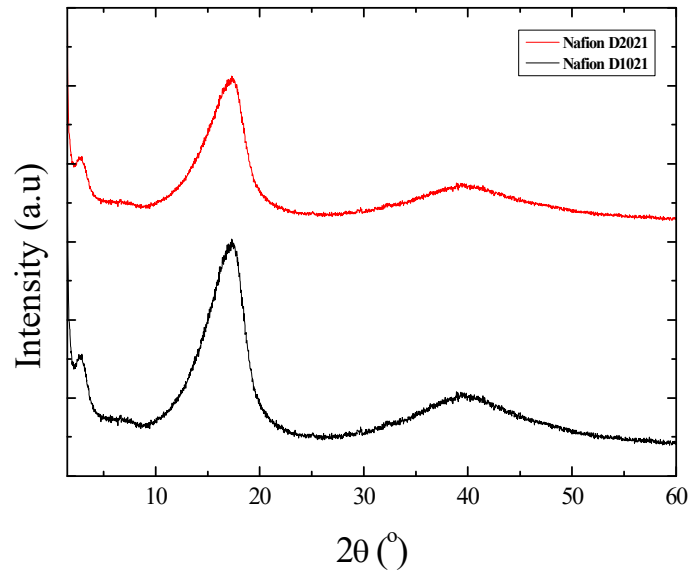
Διάγραμμα 12. Φάσματα ATR-IR του αλλοϋσίτη μετά από χημική τροποποίηση για αφαίρεση της αλούμινας και επεξεργασία με πλάσμα

Επομένως, σε όλες τις περιπτώσεις των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών τα φάσματα IR επιβεβαιώνουν την παρουσία πλευρικών ομάδων και άρα την επιτυχημένη χημική τους τροποποίηση.

3.1.2 Nafion

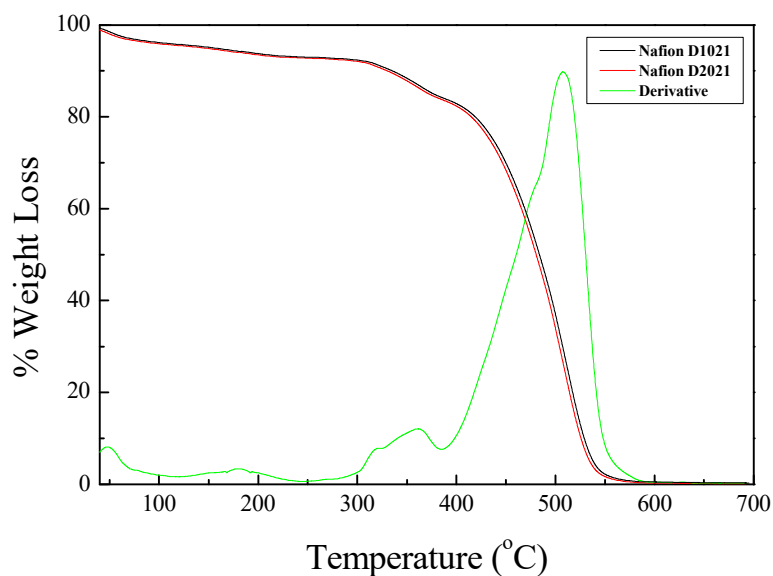
Στην παρούσα εργασία, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, χρησιμοποιήθηκαν δύο διασπορές του πολυμερούς Nafion με τις ονομασίες Nafion D1021 και Nafion D2021 στις οποίες το πολυμερές είναι σταθεροποιημένο με διαφορετικούς διαλύτες (νερό στο πρώτο και μίγμα νερού/προπανόλης στο δεύτερο). Ο βασικός χαρακτηρισμός έγινε στο τήγμα του πολυμερούς και αναλύεται παρακάτω.

Στο **Διάγραμμα 13** παρουσιάζονται οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X του Nafion D1021 και του Nafion D2021. Φαίνεται ότι το Nafion εμφανίζει δύο κορυφές περίθλασης, μία πολύ ευρεία στις 39° και μία πιο στενή στις 17,4°. Οι κορυφές αυτές είναι χαρακτηριστικές του Nafion και οφείλονται στην ημικρυσταλλική δομή των υπερφθοριωμένων κεντρικών αλυσίδων (backbone) του ιονομερούς.^{7,8} Επίσης, όπως ήταν αναμενόμενο, οι μετρήσεις των δύο πολυμερών είναι πανομοιότυπες.



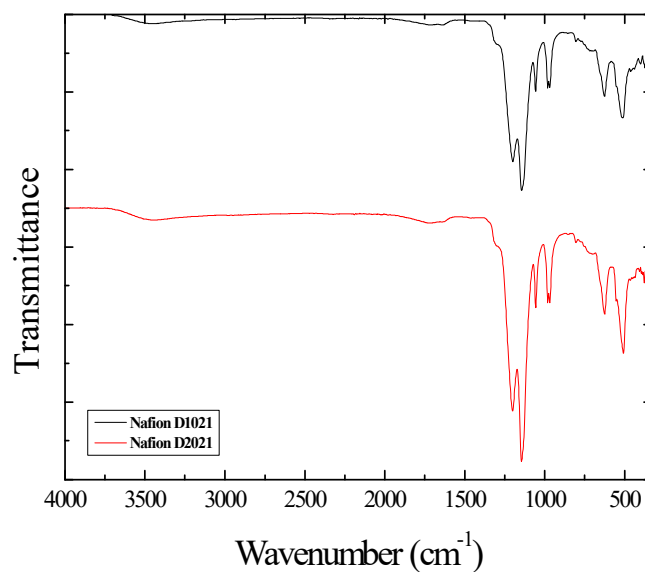
Διάγραμμα 13. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των Nafion D1021 και Nafion D2021

Στο **Διάγραμμα 14** παρουσιάζεται η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών Nafion μέσω Θερμοσταθμικής Ανάλυσης. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το πολυμερές αποσυντίθεται σε δύο κυρίως στάδια, αν εξαιρέσει κανείς την απώλεια υγρασίας στους 100°C (~5%) και ένα μικρό στάδιο στους 200°C (~2%) το οποίο πιθανόν να οφείλεται στο νερό που είναι πιο ισχυρά συνδεδεμένο μέσα στα κανάλια του Nafion. Το πρώτο κύριο στάδιο ξεκινάει στους ~300°C και ολοκληρώνεται λίγο πριν τους 400°C. Είναι το πιο μικρό, καθώς είναι της τάξης του 7% και η θερμοκρασία αποδόμησης είναι $T_d = 360^\circ\text{C}$. Πιθανότατα οφείλεται στην αποδόμηση του σουλφονικού οξέος και των υπερφθοριωμένων ομάδων του μορίου λόγω διάσπασης των πλευρικών αλυσίδων. Το δεύτερο και κυριότερο στάδιο αποδόμησης ξεκινάει στους ~380°C και ολοκληρώνεται στους 580°C με $T_d = 510^\circ\text{C}$. Είναι περίπου το 80% του πολυμερούς και αναφέρεται στην αποσύνθεση των υπερφθοριωμένων μορίων $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ της κεντρικής αλυσίδας.^{9,10} Σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν παρατηρείται κανένα οργανικό υπόλειμμα και άρα το πολυμερές αποσυντίθεται πλήρως. Ακριβώς ίδια θερμογράμματα μετρήθηκαν και για τα δύο διαφορετικά Nafion που μελετήθηκαν.



Διάγραμμα 14. Μέτρηση TGA του Nafion D2021

Ο χαρακτηρισμός συνεχίστηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας ATR-FTIR (**Διάγραμμα 15**) για τα δύο πολυμερή Nafion και στον **Πίνακα 2** αναφέρονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρήθηκαν αλλά και οι δεσμοί που αντιστοιχούν.



Διάγραμμα 15. Φάσματα υπέρυθρου των Nafion D1021 και Nafion D2021

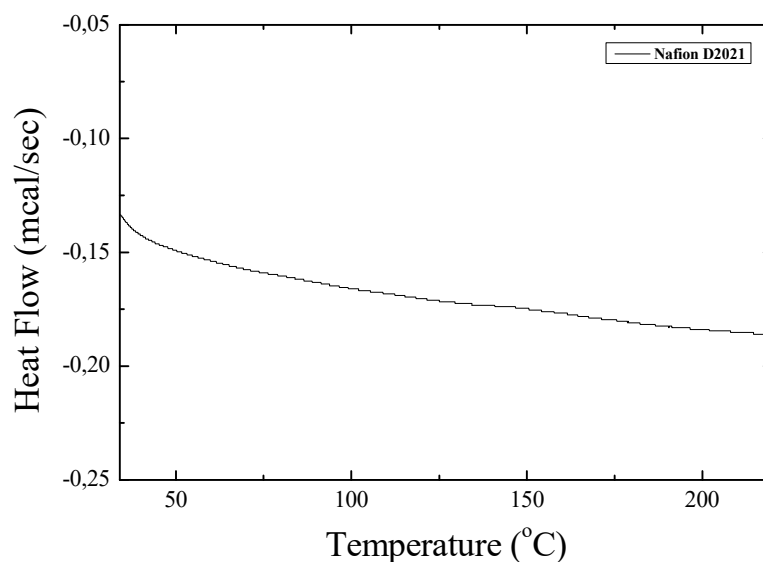
Σύμφωνα λοιπόν με το παραπάνω διάγραμμα, οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται, αναφέρονται στους δεσμούς του S με το O ή τον C στο σουλφονικό οξύ (515 cm^{-1} , 632 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1638 cm^{-1}), στους δεσμούς του C με το F στις υπερφθοριωμένες αλυσίδες (1148 cm^{-1} , 1210 cm^{-1}) και στους δεσμούς του C με το O στον βινυλαιθέρα των πλευρικών ομάδων (947 cm^{-1}). Όσον αφορά την ευρεία κορυφή στους 3457 cm^{-1} , αναφέρεται είτε στα υδροξύλια

του σουλφονικού οξέος είτε στην υγρασία.¹¹ Για μια ακόμη φορά τα φάσματα για τα δύο Nafion ταυτίζονται.

Πίνακας 2. Ταυτοποίηση των κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα IR του Nafion

Συχνότητα (cm ⁻¹)	Είδος δόνησης	Δεσμός
515	κάμψης	O – S – O
632	έκτασης	C – S
947	έκτασης (συμμετρική)	C – O – C
1055	έκτασης (συμμετρική)	S – O
1148	έκτασης (συμμετρική)	C – F
1210	έκτασης (ασύμμετρη)	C – F
1638	κάμψης	SO ₃ ⁻
3457	έκτασης	O – H (-SO ₃ H, H ₂ O)

Τέλος, η μελέτη του Nafion ολοκληρώθηκε με μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) (**Διάγραμμα 16**). Φαίνεται λοιπόν ότι το συγκεκριμένο πολυμερές σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 30°C έως 220°C δεν εμφανίζει καμία θερμική μετάβαση (τήξη ή υαλώδη μετάβαση).



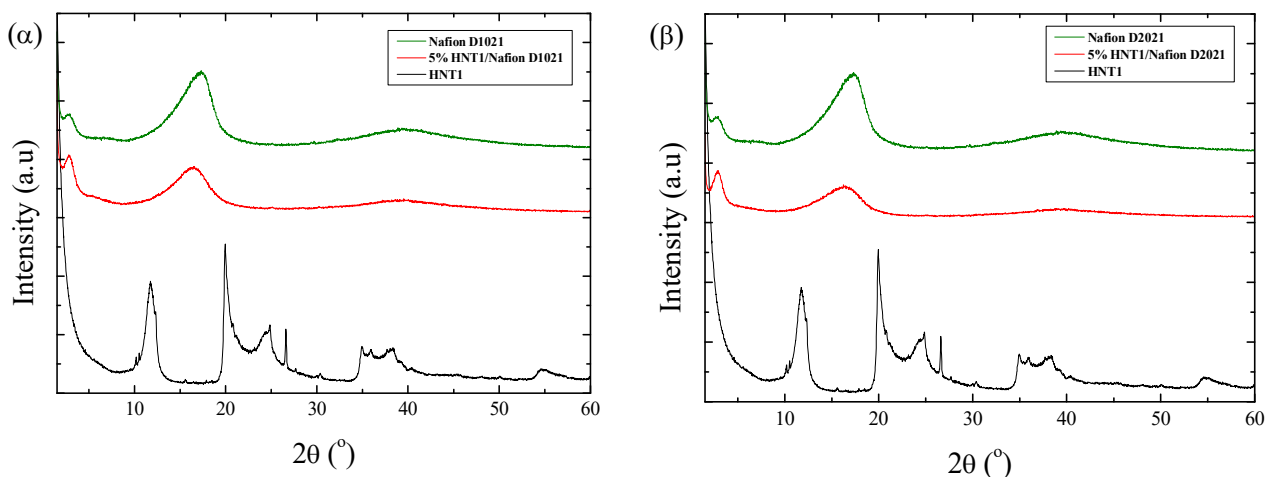
Διάγραμμα 16. Θερμόγραμμα DSC του Nafion D2021

3.2 Νανοςύνθετα υλικά Nafion/Αλλοϋσίτη

Η μελέτη συνεχίστηκε με τα νανοςύνθετα υλικά του Nafion με τον αλλοϋσίτη, η παρασκευή των οποίων περιγράφηκε στην ενότητα 2.2, και των οποίων ο χαρακτηρισμός ως προς τη δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες αναφέρεται παρακάτω. Οι συστάσεις που μελετήθηκαν εκτενώς, ήταν αυτές για νανοςύνθετα που περιέχουν 5% και 20% κ.β. αλλοϋσίτη, επομένως το Nafion είναι σε ποσοστά 95% και 80% κ.β., αντίστοιχα.

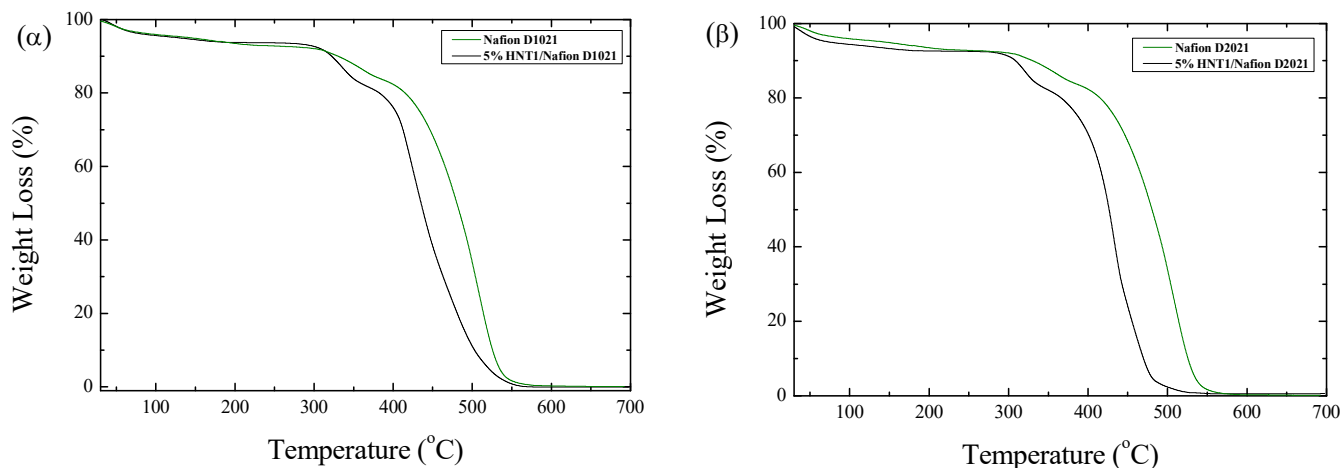
3.2.1 Νανοςύνθετα υλικά που αποτελούνται από Nafion και μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη

Για τα νανοςύνθετα υλικά που περιέχουν τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη χρησιμοποιήθηκαν και τα δύο πολυμερή Nafion που είχαμε στη διάθεσή μας (D1021 & D2021) και η μελέτη ξεκίνησε από τη δομή αυτών που περιέχουν 5% κ.β. αλλοϋσίτη.



Διάγραμμα 17. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοςύνθετων υλικών που περιέχουν 5% HNT1 και με (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021. Οι καμπύλες είναι μετατοπισμένες κατακόρυφα για καλύτερη ευκρίνεια

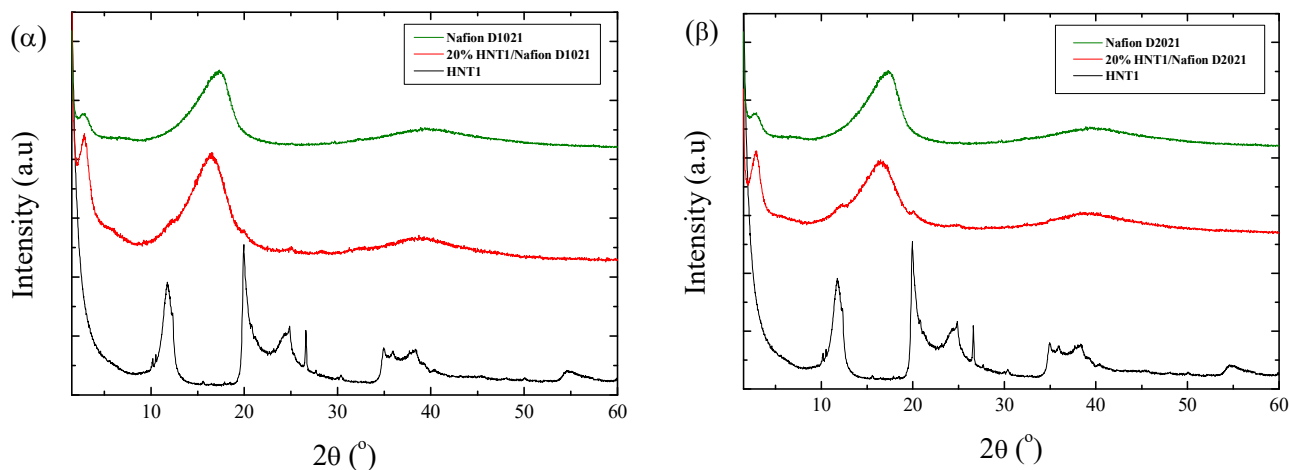
Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X στο **Διάγραμμα 17**, και στις δυο περιπτώσεις, τα νανοςύνθετα υλικά πολυμερών Nafion με συγκέντρωση 95% σε πολυμερές δεν εμφανίζουν καμία κορυφή του αλλοϋσίτη, αλλά μόνο τις κορυφές που είναι χαρακτηριστικές του πολυμερούς. Το συγκεκριμένο γεγονός πιθανότατα οφείλεται στο μικρό ποσοστό του αλλοϋσίτη που κάνει τον εντοπισμό του πολύ δύσκολο. Στα δύο δείγματα έγινε και μελέτη θερμοσταθμικής ανάλυσης, η οποία παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 18**.



Διάγραμμα 18. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιείχαν 5% HNT1 με (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Στην περίπτωση του νανοσύνθετου με το Nafion D1021 βλέπουμε ότι το μοτίβο αποσύνθεσης είναι ίδιο με του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι έχουμε 2 στάδια αποσύνθεσης με παρόμοια ποσοστά απώλειας μάζας με του πολυμερούς, αλλά και παρόμοιο ποσοστό υγρασίας. Επίσης, φαίνεται ότι παρόλη τη παρουσία του αλλοϋσίτη, το στερεό υπόλειμμα είναι σχεδόν μηδενικό, δείχνοντας και πάλι ότι η μάζα του ανόργανου δεν είναι στην πραγματικότητα αυτή που αρχικά σχεδιάστηκε αλλά μία ποσότητα που είναι πολύ μικρή για την ευαισθησία της τεχνικής. Παρόλα αυτά, εκείνο που κάνει εντύπωση είναι οι θερμοκρασίες αποδόμησης που είναι πιο μικρές από τις αντίστοιχες του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, οι δύο θερμοκρασίες αποσύνθεσης είναι $T_{d1} = 330^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$ που είναι σαφώς χαμηλότερες από του Nafion ($T_{d1} = 360^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 510^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα) και η αποσύνθεση ολοκληρώνεται στους 570°C . Αυτή η διαφορά προφανώς οφείλεται στην παρουσία του αλλοϋσίτη που έχει κι αυτός ένα στάδιο αποδόμησης κοντά στους 470°C το οποίο όμως φαίνεται να επηρεάζει και τα δύο στάδια αποδόμησης του Nafion. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και στην περίπτωση του νανοσύνθετου με το Nafion D2021, όπου η διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των θερμοκρασιών αποσύνθεσης στο νανοσύνθετο υλικό και στο πολυμερές είναι ίδια, $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$, με τη διαφορά ότι ολοκληρώνεται σε μικρότερη θερμοκρασία ($\sim 530^{\circ}\text{C}$) η αποσύνθεση του νανοσύνθετου υλικού.

Για να διερευνηθεί το τι συμβαίνει στα νανοσύνθετα υλικά όπου δεν μπορεί να προσδιοριστεί η ύπαρξη του ανόργανου υλικού αλλά είναι εμφανής η επίδρασή του στην αποσύνθεση των τελικών υλικών, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά με σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα ανοργάνου δηλ. με 20% κ.β. ανόργανο αλλοϋσίτη.

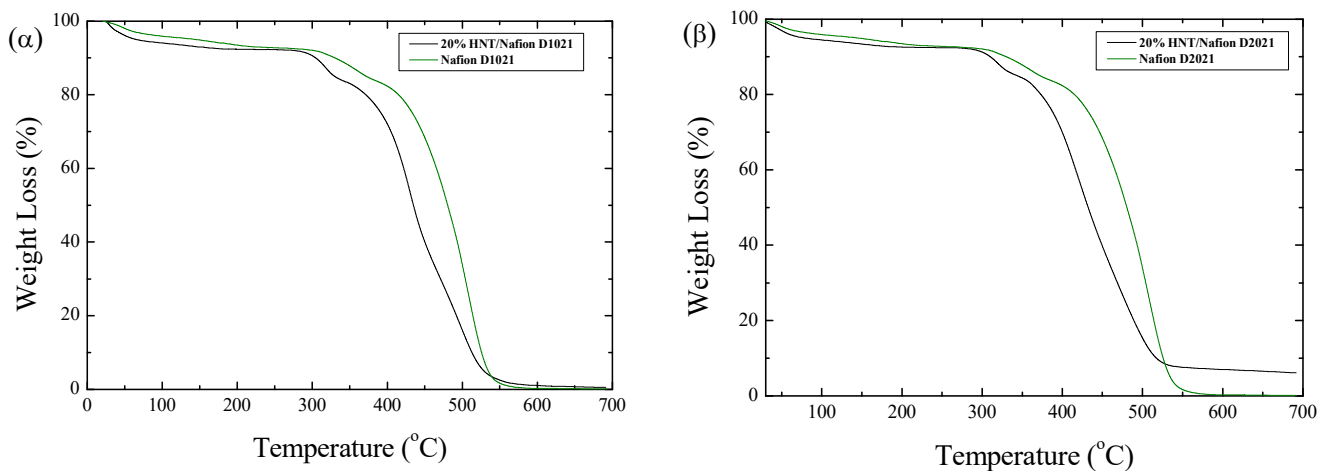


Διάγραμμα 19. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοσύνθετων που περιέχουν 20% HNT1 με (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Από τα **Διαγράμματα 19α και 19β**, στα οποία παρουσιάζονται οι μετρήσεις XRD των νανοσύνθετων με 20% HNT1 και Nafion D1021 ή Nafion D2021 αντίστοιχα, φαίνεται ότι σε γωνίες $2\theta = 11.8^\circ$ και 20° , στις οποίες εμφανίζονται κορυφές που είναι χαρακτηριστικές του αλλοϋσίτη, αρχίζουν να φαίνονται κορυφές και στην μέτρηση του νανοσύνθετου υλικού. Επίσης το γεγονός ότι η κορυφή σε $2\theta = 11,8^\circ$, παραμένει σταθερή και δεν μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες, σημαίνει ότι τα δείγματα εμφανίζουν δομή φασικού διαχωρισμού. Παρόλο όμως το σχετικά υψηλό ποσοστό του πηλού, και πάλι οι κορυφές δεν είναι ξεκάθαρες. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ξανά ότι, κατά την διαδικασία παρασκευής, αυτό που εδώ ονομάζεται νανοσύνθετο έχει προκύψει από το υπερκείμενο της αρχικής διασποράς, το οποίο ξηράνθηκε και ομογενοποιήθηκε. Η ομογενοποίηση του επαληθεύτηκε από την επανάληψη μετρήσεων σε κάποια δείγματα. Επομένως, είναι προφανές ότι ένα ποσοστό της αρχικής ποσότητας του HNT1 καταβυθίζεται και το τελικό σύστημα έχει σημαντικά λιγότερη ποσότητα από 20% κ.β. αλλοϋσίτη. Το ίδιο προφανώς συμβαίνει και στα συστήματα με το 5% HNT1, όπου εκεί υπάρχει μεγαλύτερη δυσκολία μελέτης λόγω και της μικρής ποσότητας του ανόργανου. Με μελέτη του ιζήματος από κάθε σύστημα φάνηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος του είναι ποσοστό αλλοϋσίτη αλλά υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό πολυμερούς, το οποίο αποδεικνύει ότι η διασπορά δεν είναι πολύ σταθερή.

Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης του ποσοστού του οργανικού μέρους μέσω μετρήσεων TGA (**Διάγραμμα 20**), όπου μπορεί να υπολογιστεί η πραγματική σύσταση του νανοσύνθετου, λαμβάνοντας υπόψιν το στερεό υπόλειμμα που οφείλεται στον HNT1 αλλά και

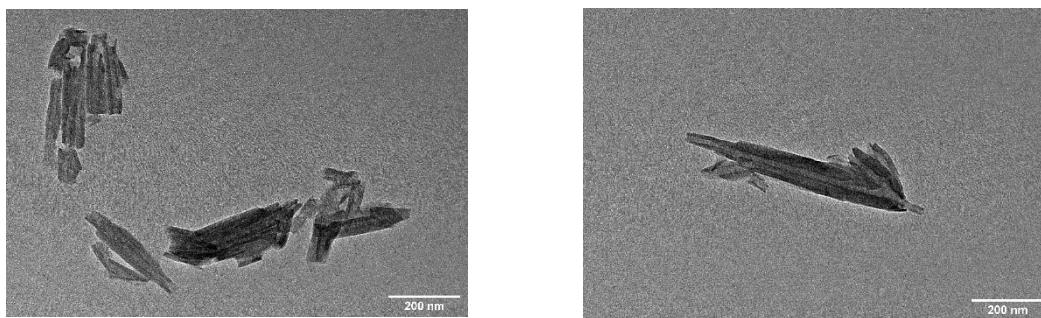
το γεγονός ότι ένα μικρό ποσοστό του οργανικού μέρους ανήκει και αυτό στον HNT1 (Ενότητα 3.1-Διάγραμμα 2).



Διάγραμμα 20. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων που περιέχουν 20% HNT1 με (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Φαίνεται λοιπόν από τα παραπάνω ότι αρχικά στην περίπτωση του Nafion D1021 έχουμε πλήρη αποσύνθεση όλης της μάζας του νανοσύνθετου υλικού, γεγονός που μας οδηγεί να συμπεράνουμε ότι αυτό περιέχει ελάχιστη και μη ανιχνεύσιμη ποσότητα πηλού. Στην περίπτωση του Nafion D2021 παρατηρούμε ότι μένει ένα υπόλειμμα ~ 6,2% όποτε το νανοσύνθετο περιέχει 8% αλλοϋσίτη, αφαιρώντας την υγρασία και το ποσοστό οργανικού μέρους του HNT1. Επομένως φαίνεται ότι η διασπορά του αλλοϋσίτη στο διάλυμα του D2021 που είναι σε μείγμα προπανόλης/νερού είναι πιο σταθερή, αφού το νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό του HNT1. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες αποδόμησης, και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζονται μικρότερες από αυτές του πολυμερούς συγκεκριμένα για το Nafion D1021 είναι $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$ και για το Nafion D2021 είναι $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 420^{\circ}\text{C}$ ενώ εμφανίζεται και ένα πολύ μικρό τρίτο στάδιο με θερμοκρασία αποδόμησης $T_{d3} = 480^{\circ}\text{C}$ και στις δύο περιπτώσεις. Οπότε συμπεραίνουμε ότι το πρώτο και το τρίτο στάδιο αναφέρονται στην αποδόμηση του πολυμερούς ενώ το δεύτερο στο αλλοϋσίτη και ότι λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του ανόργανου, παρόλο που στο τελικό νανοσύνθετο είναι αρκετά μικρότερη, παρατηρείται το τρίτο στάδιο αποσύνθεσης.

Για να αποτυπωθεί η διασπορά του ανόργανου στην πολυμερική μήτρα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) στο σύστημα HNT1/Nafion D2021. Χαρακτηριστικές εικόνες εμφανίζονται στην **Εικόνα 1**.

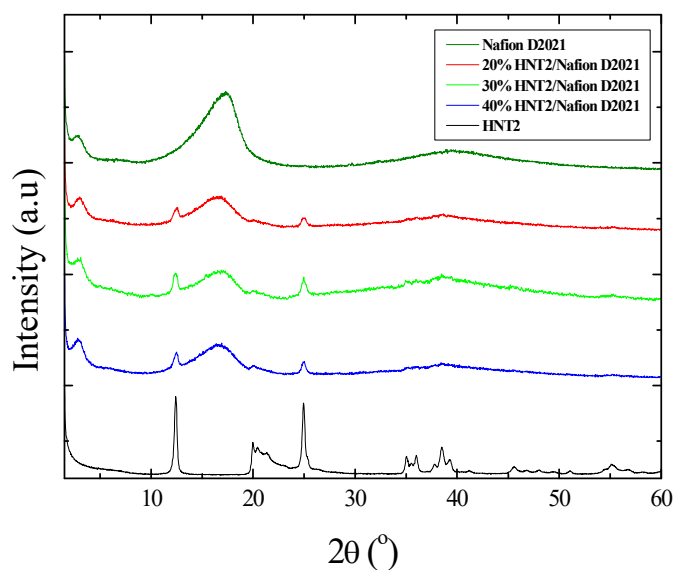


Εικόνα 2. Εικόνες TEM του HNT1/Nafion D2021 με συγκέντρωση 20% σε αλλοϋσίτη

Παρατηρούμε ότι τα μήκη των κυλίνδρων του αλλοϋσίτη κυμαίνονται από 100nm έως 600nm και είναι μερικώς διεσπαρμένοι στην πολυμερική μήτρα, καθώς εμφανίζονται πολλά συσσωματώματα.

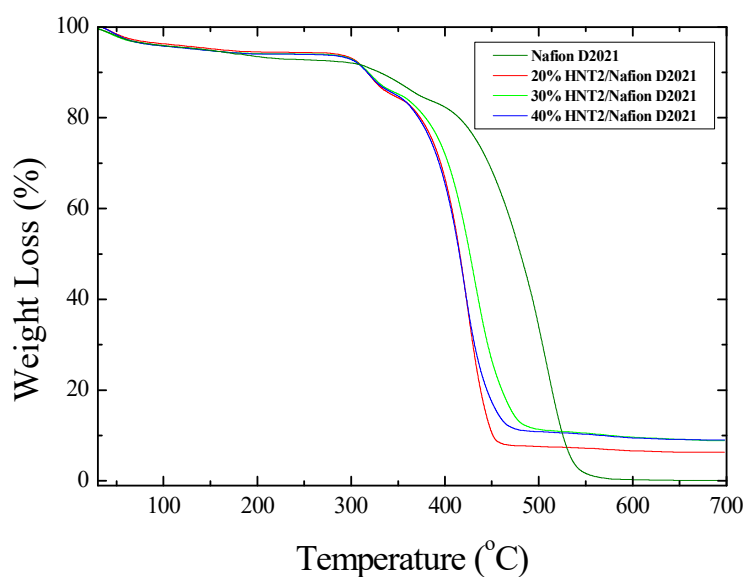
Από τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν φυσικό, μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη με Nafion, γίνεται αντιληπτό ότι οι αρχικές διασπορές που παρασκευάζονται δεν είναι πολύ σταθερές, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του υλικού πέφτει σε ίζημα. Επίσης φάνηκε ότι η διασπορά του αλλοϋσίτη είναι ελαφρά καλύτερη στην περίπτωση του Nafion D2021 το οποίο βρίσκεται σε μίγμα προπανόλης/νερού.

Η μελέτη του μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη ολοκληρώθηκε με τη παρασκευή νανοσύνθετων σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις HNT2 (30% και 40%) για να ερευνησουμε τη συμπεριφορά με το Nafion D2021, το οποίο είναι το πολυμερές με το οποίο παρασκευάζονται πιο σταθερές διασπορές. Στο **Διάγραμμα 21** φαίνονται οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X για τα νανοσύνθετα υλικά με τις δύο αυτές συγκεντρώσεις μαζί με την αντίστοιχη μέτρηση του υλικού που περιέχει 20% HNT2. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι κορυφές του αλλοϋσίτη είναι πλέον ευδιάκριτες παρόλο που δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια εμφανής συσχέτιση της έντασης τους με το ποσοστό του πηλού στο νανοσύνθετο.



Διάγραμμα 21. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ νανοσύνθετων υλικών του μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη (HNT2) με το Nafion D2021 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Στο **Διάγραμμα 22** παρουσιάζονται οι μετρήσεις TGA για τα νανοσύνθετα που περιέχουν τον αλλοϋσίτη HNT2 σε μεγάλα ποσοστά. Βλέπουμε ότι, για αρχική προσθήκη 20%, 30% και 40% αλλοϋσίτη, το τελικό ποσοστό στο νανοσύνθετο είναι 8% και ~11% για τα μεγαλύτερα ποσοστά, αντίστοιχα. Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα τελικά ποσοστά είναι παρόμοια μεταξύ τους γεγονός που σημαίνει ότι το μέγιστο ποσοστό αλλοϋσίτη που μπορεί να διασπαρεί στο διάλυμα του Nafion D2021 είναι ~11% HNT2.

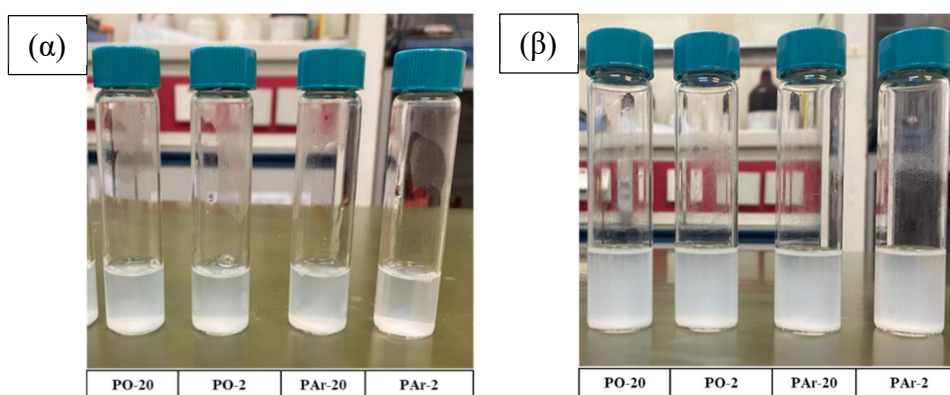


Διάγραμμα 22. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν αλλοϋσίτη (HNT2) με Nafion D2021 σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ανόργανο υλικό

3.2.2 Νανοςύνθετα υλικά που περιέχουν Nafion και αλλοϋσίτη τροποποιημένο με πλάσμα

Ακολούθως παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα υλικά με τους αλλοϋσίτες που είχαν τροποποιηθεί με πλάσμα είτε με χρήση αερίου αργού είτε οξυγόνου τα οποία χαρακτηρίστηκαν και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα νανοςύνθετα υλικά που περιείχαν τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη.

Και σε αυτή την περίπτωση παρασκευάστηκαν νανοςύνθετα υλικά που περιείχαν 5% αλλοϋσίτη και με τα δύο Nafion και παρακάτω στην **Εικόνα 2** φαίνονται οι διασπορές 24 ώρες μετά την παρασκευή τους.

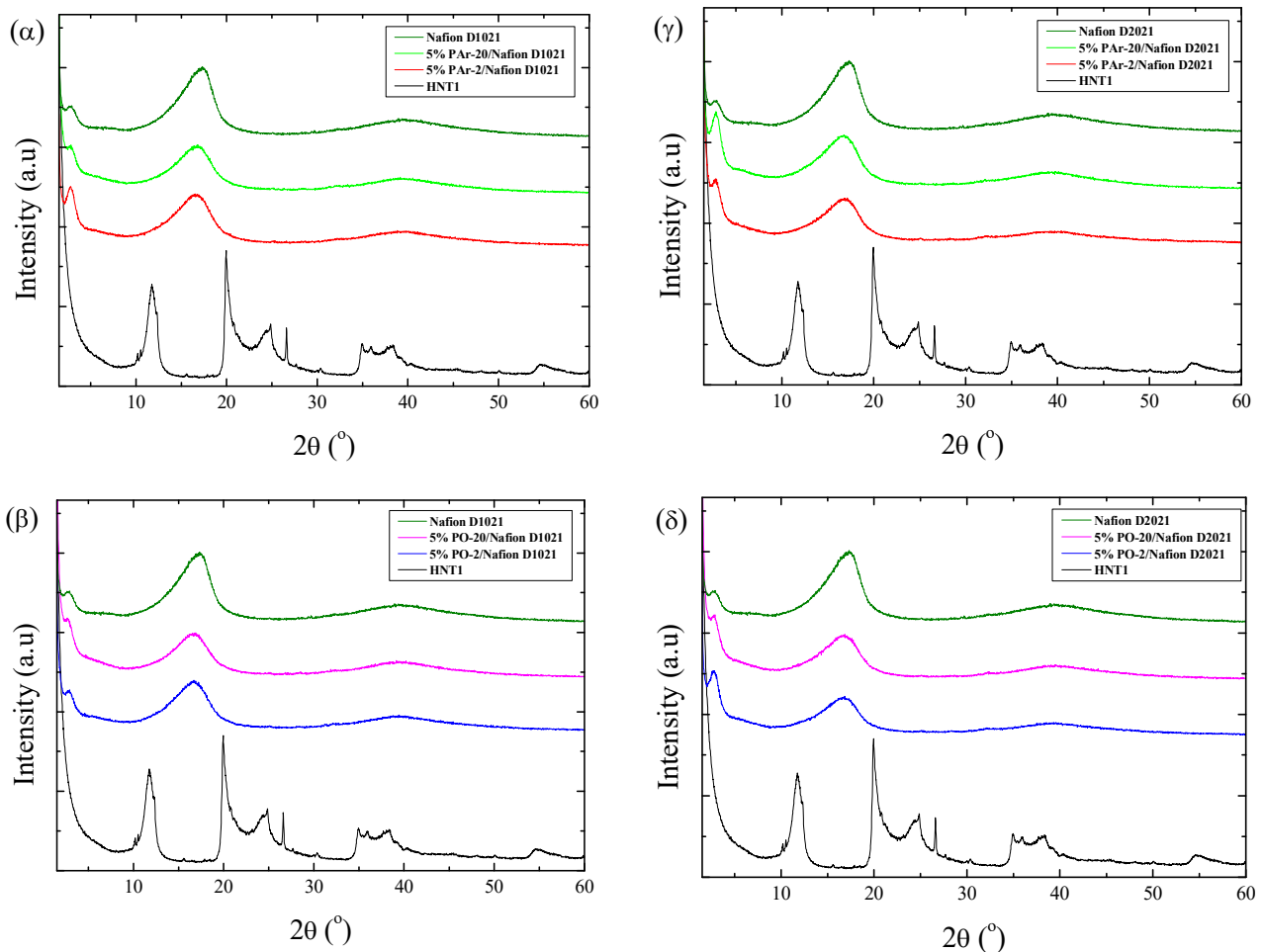


Εικόνα 3. Διασπορές νανοςύνθετων υλικών που περιέχουν 5% αλλοϋσιτών που έχουν τροποποιηθεί με πλάσμα (Ar και O₂) και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Παρατηρούμε από τις εικόνες ότι στις διασπορές με το Nafion D1021 έχει πέσει σε ίζημα σχετικά περισσότερη ποσότητα πηλού, συγκριτικά με του Nafion D2021. Υπενθυμίζεται ξανά ότι και στην περίπτωση των τροποποιημένων υλικών, ο όρος νανοςύνθετο υλικό θα αναφέρεται στο υλικό που προκύπτει από το υπερκείμενο της κάθε διασποράς, το οποίο ξηράνθηκε και ομογενοποιήθηκε για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις. Επιπλέον για έλεγχο της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων κάποιες μετρήσεις έγιναν περισσότερες από μία φορές και σε μερικές περιπτώσεις παρασκευάστηκαν ξανά οι αρχικές διασπορές.

Παρόλη την οπτική διαφορά όμως ανάμεσα στις διασπορές του Nafion D1021 και D2021, στα φάσματα περίθλασης (**Διάγραμμα 23**) για τα νανοςύνθετα 5% τροποποιημένου αλλοϋσίτη με πλάσμα αργού και οξυγόνου δεν καταφέραμε να εντοπίσουμε κορυφές σε κανένα νανοςύνθετο, καθώς για μια ακόμη φορά είναι προφανές ότι το ποσοστό του αλλοϋσίτη είναι πολύ μικρό για

να δώσει κορυφή, αφού σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται μόνο οι ευρείες κορυφές του Nafion.

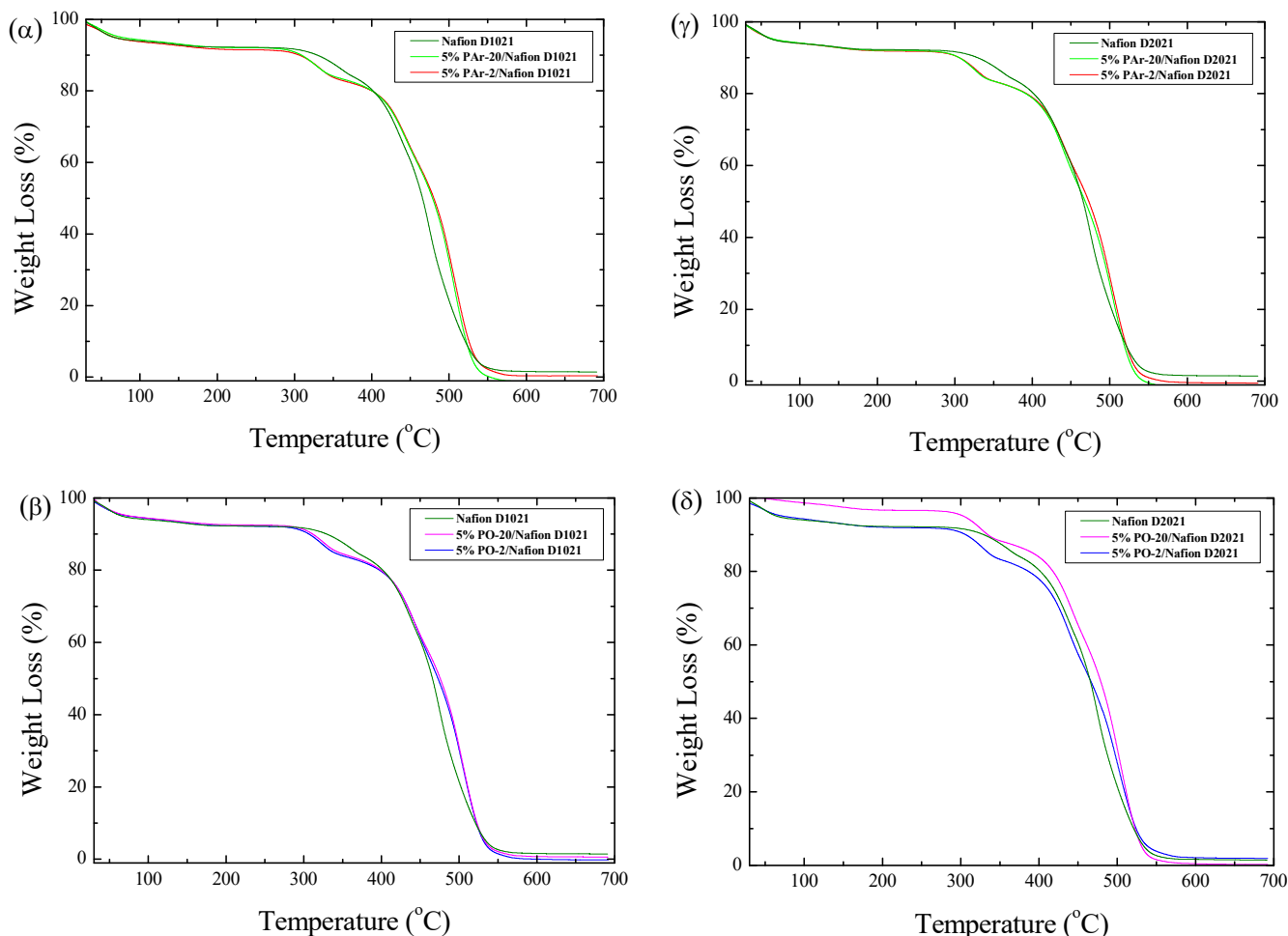


Διάγραμμα 23. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοςύνθετων υλικών που περιέχουν 5% αλλοϋσιτών τροποποιημένων με πλάσμα (Ar και O₂) και Nafion D1021 (α,β) και το Nafion D2021 (γ,δ)

Παρόμοια αποτελέσματα εξάγονται και από τις μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 24**), οι οποίες επιβεβαιώνουν τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X, καθώς υποδεικνύουν την ύπαρξη ελάχιστης ποσότητας αλλοϋσίτη στα νανοςύνθετα υλικά είτε με το Nafion D1021 είτε με το Nafion D2021. Την απουσία του αλλοϋσίτη μπορούμε να την συμπεράνουμε έμμεσα και από το μοτίβο αποσύνθεσης των νανοϋβριδίων καθώς σε αντίθεση με το τι συνέβαινε στα νανοςύνθετα υλικά που περιείχαν μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη, σε αυτά τα συστήματα δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική επίδραση στις θερμοκρασίες αποσύνθεσης του Nafion.

Στα νανοςύνθετα υλικά οι θερμοκρασίες που προσδιορίζονται από τις παρακάτω μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω **Πίνακα 3** και παρατηρείται ότι ιδιαίτερα για το κύριο μεγάλο στάδιο αποδόμησης (κοντά στους 500°C), οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης είναι πολύ κοντά

στην αντίστοιχη του καθαρού πολυμερούς ενώ στην περίπτωση του μικρού σταδίου (κοντά στους 350°C), υπάρχει μια διαφορά της τάξης των 20°C σε όλα τα δείγματα.



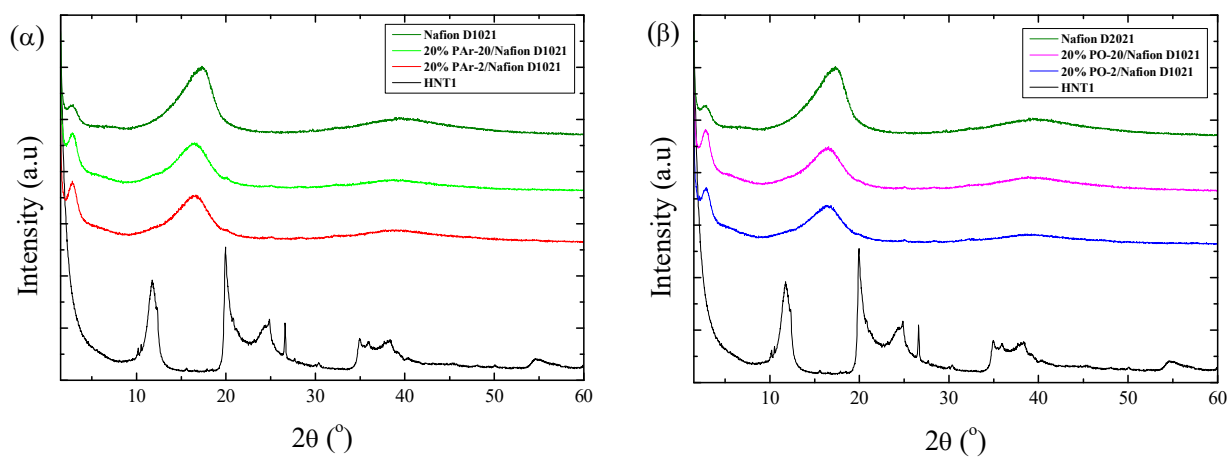
Διάγραμμα 24. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων 5% αλλοϋσιτών τροποποιημένων με πλάσμα (Ar και O₂) με Nafion D1021 (α,β) και το Nafion D2021 (γ,δ)

Πίνακας 5. Θερμοκρασίες Αποδόμησης των νανοσύνθετων με 5% αλλοϋσιτών τροποποιημένων με πλάσμα (Ar και O₂)

Πολυμερές Πηλοί	Nafion D1021		Nafion D2021	
	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)
PAr-2	335	505	330	500
PAr-20	330	500	325	500
PO-2	325	505	330	500
PO-20	325	500	335	505

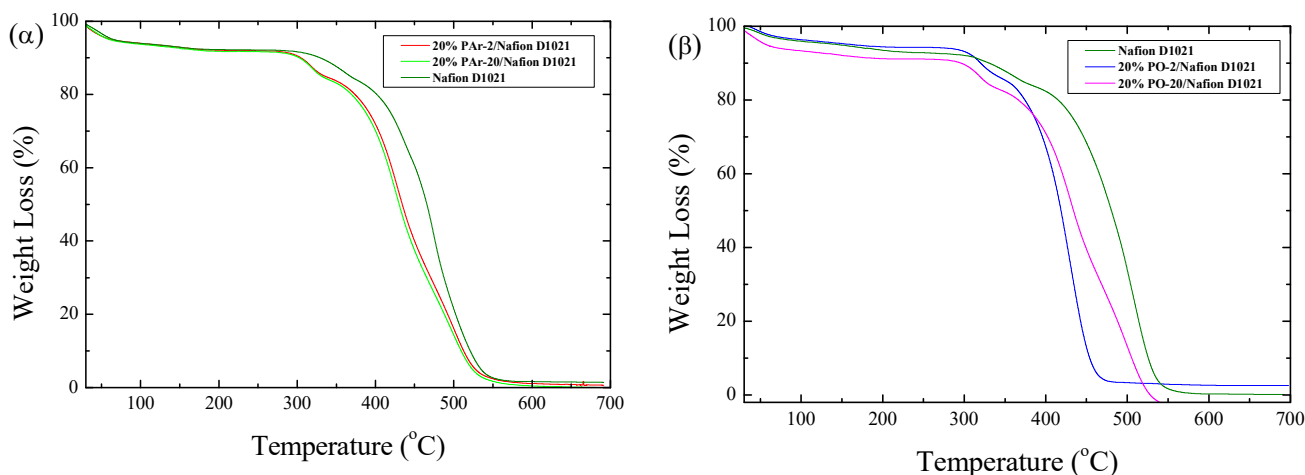
Στην προσπάθεια και πάλι να αυξηθεί το πραγματικό ποσοστό του ανόργανου στην διασπορά και άρα στο τελικό νανοσύνθετο υλικό, δημιουργήθηκαν νανοϋβρίδια με 20% αλλοϋσίτη. Σε πρώτη φάση παρατίθενται μόνο τα υλικά που περιέχουν το Nafion D1021.

Στο **Διάγραμμα 25** παρουσιάζονται οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοσύνθετων αυτών υλικών όπου σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να εντοπιστεί ξεκάθαρη κορυφή αλλοϋσίτη, παρά μόνο υποψία αυτών, λόγω κάποιων αμυδρών μεταβολών του περιθλασιογραφήματος στα σημεία που τις αναμένουμε. Υπενθυμίζεται εδώ, ότι στην περίπτωση του HNT1 εμφανίζονταν χαμηλής έντασης κορυφές για ανάλογα ποσοστά.



Διάγραμμα 25. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% αλλοϋσίτες τροποποιημένους με πλάσμα ((α) Ag και (β) O₂) και Nafion D1021

Επειδή όμως το XRD δεν είναι τόσο ευαίσθητο σε τόσο χαμηλά ποσοστά ανόργανου, έγινε προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί η περιεκτικότητα των νανοσύνθετων υλικών σε ανόργανο μέσω του TGA. Από τα θερμογράμματα του **Διαγράμματος 26** φαίνεται ότι στα νανοσύνθετα που περιέχουν τους αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με πλάσμα Ag αλλά και αυτόν με πλάσμα O₂ για 20 λεπτά, η περιεκτικότητά τους είναι γύρω στο 1%. Αντίθετα, μόνο στην περίπτωση του αλλοϋσίτη PO-2 φαίνεται να υπάρχει ποσοστό ανόργανου υλικού, κοντά στο 3%. Όσον αφορά το μοτίβο αποδόμησης, όμοια με τα νανοσύνθετα παραπάνω, δεν φαίνεται σημαντική επίδραση στα στάδια αποσύνθεσης του πολυμερούς από τους αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με πλάσμα λόγω του χαμηλού ποσοστού τους. Δηλαδή οι θερμοκρασίες αποσύνθεσής τους είναι για όλα τα υλικά είναι $T_{d1} = 330^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 500^{\circ}\text{C}$ εκτός τον PO-2 που έχει $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$ που είναι σημαντική μείωση στην θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς (περίπου 90°C).

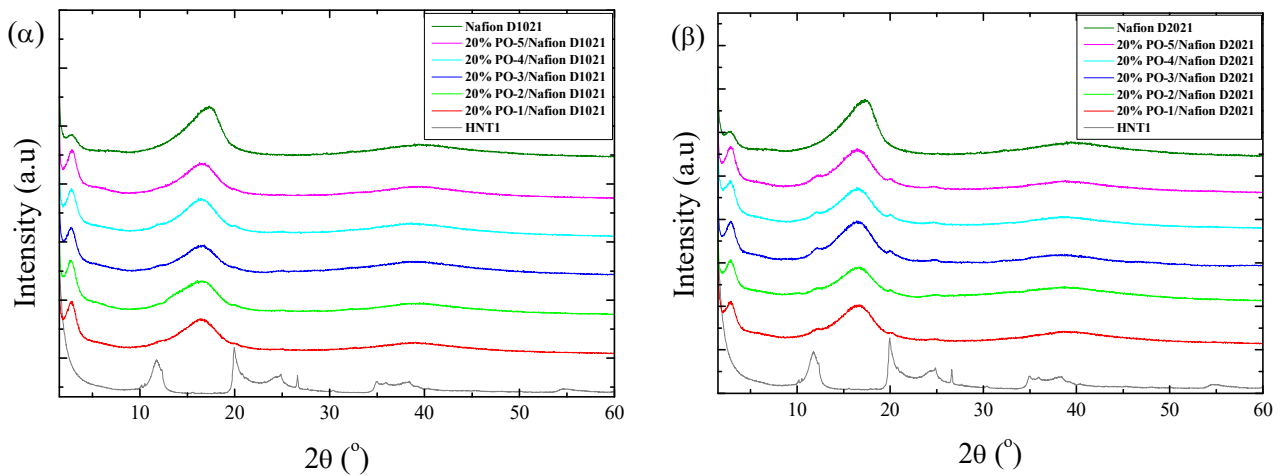


Διάγραμμα 26. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% αλλοϋσίτες που έχουν τροποποιηθεί με πλάσμα ((α) Ar και (β) O₂) και Nafion D1021

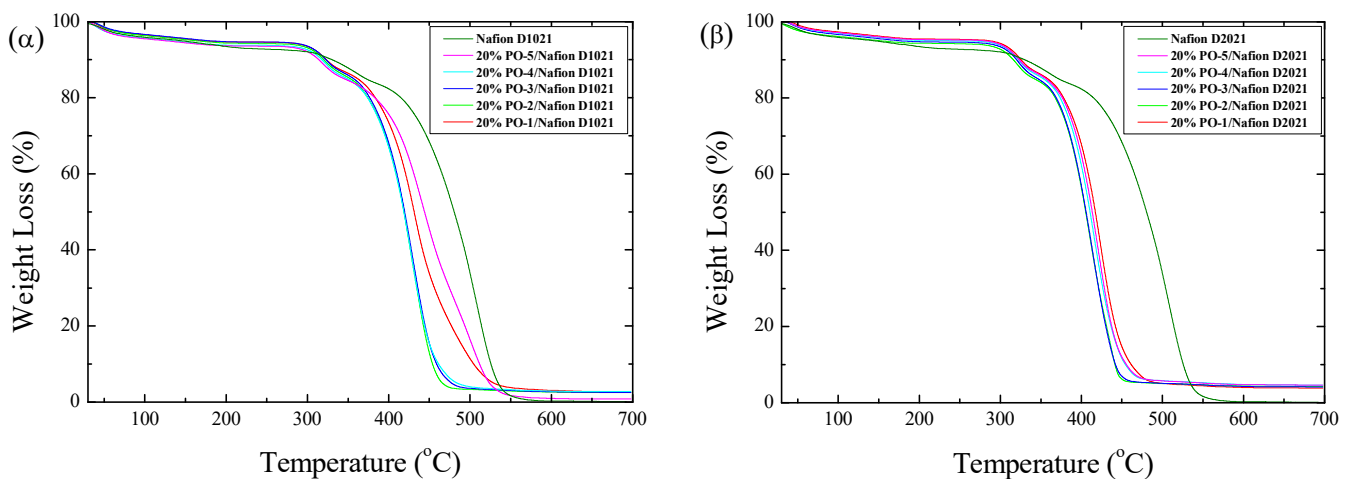
Παρατηρούμε λοιπόν ότι ο PO-2 είναι ο μόνος πηλός που εμφάνισε στερεό υπόλειμμα, έστω και μικρή ποσότητα, συγκριτικά με όλους τους αλλοϋσίτες που έχουν τροποποιηθεί με πλάσμα. Επομένως, επικεντρωθήκαμε στην τροποποίηση με πλάσμα οξυγόνου και για χρόνους κοντά στα 2 λεπτά. Συγκεκριμένα, έγινε τροποποίηση του αλλοϋσίτη με πλάσμα παρουσία αερίου οξυγόνου σε χρόνους 1 έως 5 λεπτά και φτιάχτηκαν με αυτούς νανοσύνθετα υλικά με 20% αλλοϋσίτη και για τα δύο Nafion. Εδώ βέβαια θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα ποσοστά του PO-2 στο νανοσύνθετο δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτά του HNT1, για την περίπτωση αρχικής προσθήκης 20%, αντίθετα είναι ελαφρώς μικρότερα (3% έναντι 8% για το Nafion D2021). Αυτό δείχνει ότι, μέχρι στιγμής, η τροποποίηση με πλάσμα δεν φαίνεται να επιδρά θετικά στην σταθεροποίηση της διασποράς αλλοϋσίτη/Nafion.

Αφού λοιπόν περιοριστήκαμε στις συνθήκες της τροποποίησης με πλάσμα που αναφέραμε παραπάνω, τα νανοσύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν με τους συγκεκριμένους πηλούς, μελετήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους. Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (**Διάγραμμα 27α**) παρατηρούμε ότι, για το Nafion D1021, οι κορυφές περίθλασης φαίνονται και πάλι ως μια αμυδρή μεταβολή της έντασης, σε όλες τις περιπτώσεις. Από την άλλη, στην περίπτωση του Nafion D2021 (**Διάγραμμα 27β**) τα πράγματα είναι σαφώς καλύτερα καθώς υπάρχουν ευδιάκριτες κορυφές του αλλοϋσίτη στις γωνίες $2\theta = 11,8^\circ$ και 20° στα νανοσύνθετα υποδηλώνοντας φασικά διαχωρισμένη δομή σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης θα πρέπει να τονίσουμε ότι η κορυφή σε $2\theta = 2,8^\circ$, που αναφέρεται στο Nafion, φαίνεται σε όλα τα νανοσύνθετα να έχει αυξημένη ένταση. Όσον αφορά την θερμική σταθερότητα των παραπάνω νανοσύνθετων υλικών, οι σχετικές μετρήσεις παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 28** όπου αρχικά

φαίνεται ότι τα ποσοστά πηλού στα νανοσύνθετα με D2021 είναι πιο μεγάλα από τα αντίστοιχα του D1021.



Διάγραμμα 27. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% αλλοϋσίτες τροποποιημένους με πλάσμα O₂ και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

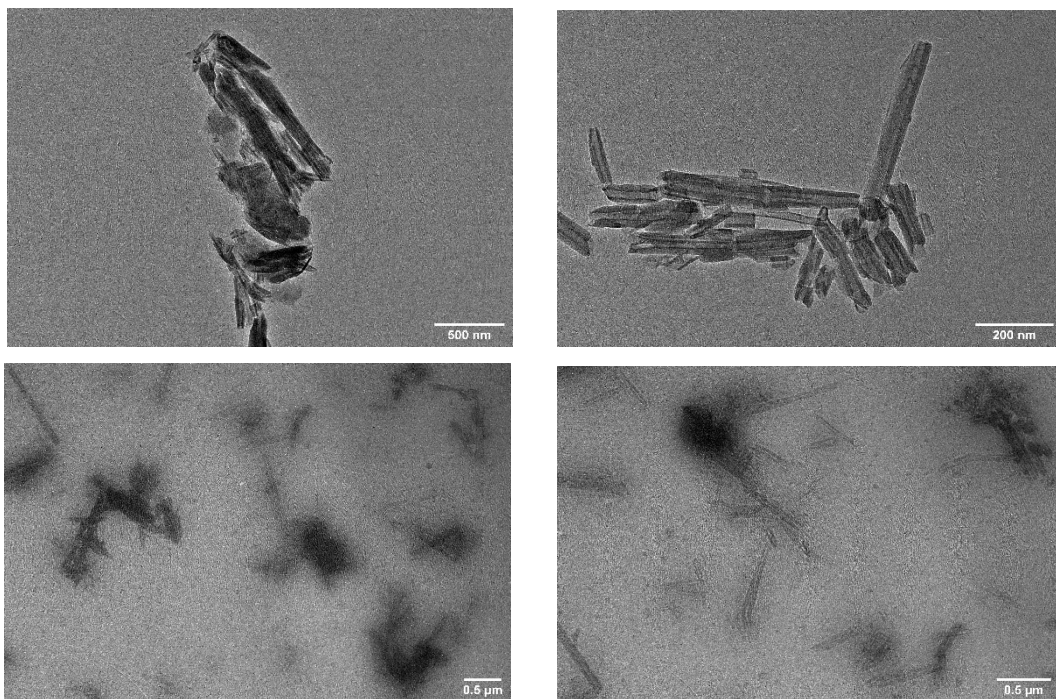


Διάγραμμα 28. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων που περιέχουν 20% αλλοϋσίτες τροποποιημένους με πλάσμα O₂ και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Πιο συγκεκριμένα, για το Nafion D1021 τα ποσοστά του πηλού είναι από 1% έως 5% χωρίς να υπάρχει κάποια τάση αύξησης ή μείωσης με τον χρόνο του πλάσματος. Από την άλλη, στα νανοσύνθετα του Nafion D2021 τα ποσοστά των πηλών είναι από 4.5% έως 5.5%, δηλαδή σταθερά αυξημένα σε σχέση με του D1021. Σε αυτά τα συστήματα όπου η παρουσία του αλλοϋσίτη είναι σε μετρήσιμα ποσοστά, φαίνεται και η επίδραση στις θερμοκρασίες αποδόμησης, που είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές του πολυμερούς αποδεικνύοντας ότι οι αλλοϋσίτες που τροποποιήθηκαν με πλάσμα έχουν και αυτοί επίδραση στην διαδικασία αποσύνθεσης του πολυμερούς. Μάλιστα, στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών με το

Nafion D2021, όπου υπάρχει η πιο σημαντική παρουσία αλλοϋσίτη, σε σχέση με αυτά του Nafion D1021, η επίδραση είναι πολύ πιο ξεκάθαρη, αφού η αποδόμηση του δεύτερου σταδίου ολοκληρώνεται έως και 90°C χαμηλότερα, $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$, από την αντίστοιχη θερμοκρασία αποσύνθεσης του καθαρού πολυμερούς . Πιθανότατα λοιπόν αυτή η επίδραση από τον αρχικό ακόμη HNT να είναι λόγω της παρουσίας των πολλών οξυγόνων στην επιφάνεια του αλλοϋσίτη, τα οποία δρουν ως ελεύθερες ρίζες και επιταχύνουν την αποδόμηση των υπερφθοριομένων μορίων $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ της κεντρικής αλυσίδας του Nafion σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Στην **Εικόνα 3** φαίνονται ενδεικτικά εικόνες TEM από το νανοσύνθετο υλικό που περιέχει 20% PO-3/Nafion D2021 (5% αλλοϋσίτη σύμφωνα με το TGA). Παρατηρούμε ότι οι ράβδοι του αλλοϋσίτη έχουν διάφορα μεγέθη από 100nm έως 500nm και ότι, παρόμοια με την περίπτωση του HNT1, δεν είναι αρκετά διασπαρμένοι αλλά μάλλον συσσωματωμένοι μεταξύ τους. Ακόμη, από τις πιο μακρινές φωτογραφίες δεν φαίνεται οι ράβδοι να δημιουργούν κάποιο δίκτυο μεταξύ τους.

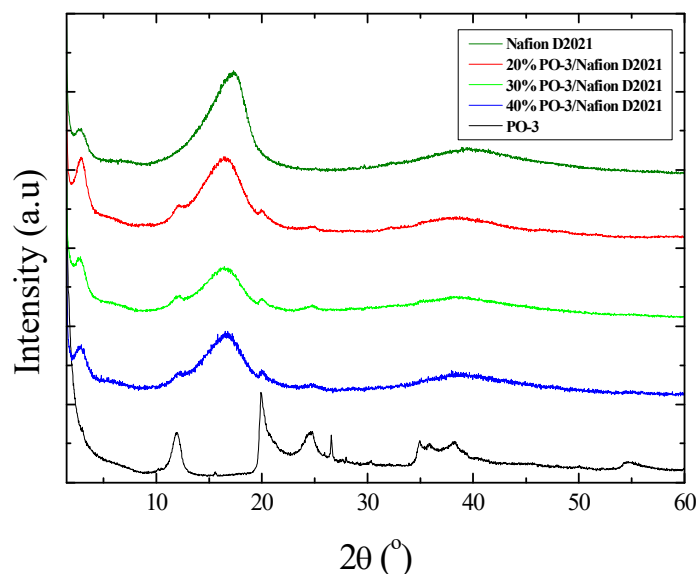


Εικόνα 4. Εικόνες TEM του νανοσύνθετου υλικού που περιέχει 20% PO-3/και Nafion D2021

Η μελέτη των αλλοϋσιτών που τροποποιήθηκαν με πλάσμα, ολοκληρώθηκε με την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών του PO-3 με το Nafion D2021, σε αρχικές συστάσεις ανόργανου 30% και 40%. Όπως και στην περίπτωση του HNT1, σκοπός αυτών των συστημάτων είναι να

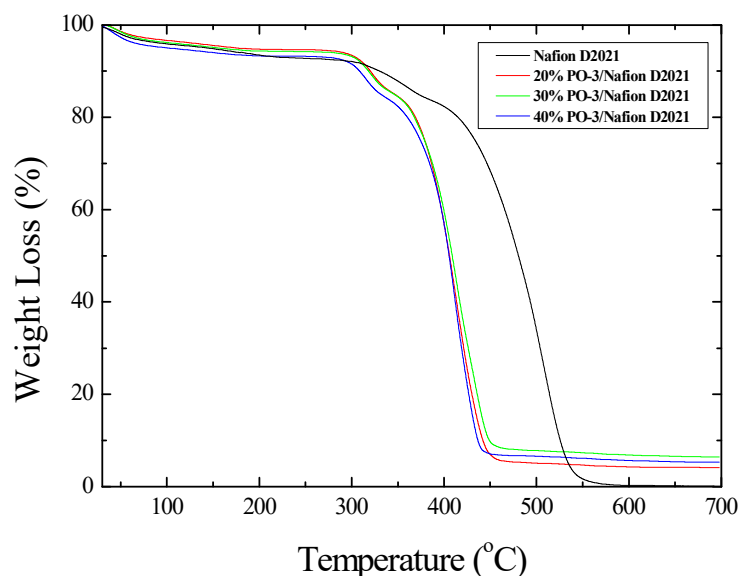
μελετηθεί αν υπάρχει δυνατότητα αύξησης του τελικού ποσοστού αλλοϋσίτη που παραμένει στην διασπορά.

Όπως παρατηρούμε από τις μετρήσεις περίθλασης αυτών των νανοςύνθετων στην περίπτωση που τονανουβρίδιο περιέχει 30% και 40% PO-3, όντως οι κορυφές περίθλασης του αλλοϋσίτη είναι ορατές, όπως και στο αντίστοιχο σύστημα που είχε συγκέντρωση 20%, αλλά λίγο εντονότερες ενώ η δομή παραμένει φασικά διαχωρισμένη (**Διάγραμμα 29**).



Διάγραμμα 29. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοςύνθετων υλικών που περιέχουν PO-3 και Nafion D2021 σε διαφορετικές υψηλές συγκεντρώσεις

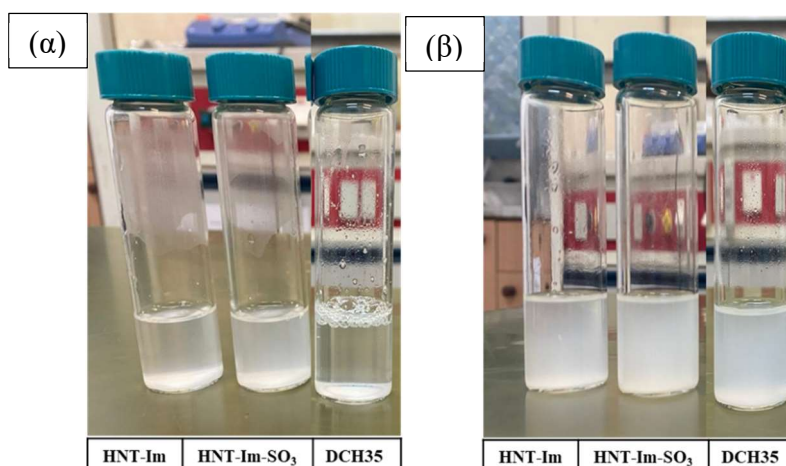
Η μεγαλύτερη ένταση των κορυφών επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 30**) όπου τα ποσοστά του ανόργανου υλικού για τα νανοςύνθετα με συγκέντρωση 30% και 40% είναι 8% και 7%, αντίστοιχα, δηλαδή ελαφρώς αυξημένα σε σχέση με την πραγματική συγκέντρωση του 20% που είναι στο 5% και με θερμοκρασίες αποσύνθεσης ίδιες σε όλες τις περιπτώσεις ($T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 420^{\circ}\text{C}$). Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να πούμε ότι η συγκεκριμένη αύξηση είναι τέτοια ώστε να θεωρήσουμε πως η μεγαλύτερη ποσότητα αρχικού πηλού, αυξάνει το ποσοστό του στο νανοςύνθετο.



Διάγραμμα 30. Μετρήσεις TGA των νανوسύνθετων του PO-3 με Nafion D2021 σε διάφορες συγκεντρώσεις. Με βάση λοιπόν την παραπάνω μελέτη, καταλήγουμε στο γεγονός ότι από τους αλλοϋσίτες που είναι τροποποιημένοι με πλάσμα, καλύτερη διασπορά στο Nafion έχουν αυτοί που έχουν τροποποιηθεί με πλάσμα παρουσία οξυγόνου και ο χρόνος της διαδικασίας τροποποίησής τους είναι λιγότερος από 5 λεπτά. Παρόλα αυτά, συγκριτικά με τον καθαρό αλλοϋσίτη δεν φαίνεται το πλάσμα να έχει καμία θετική επίδραση στην σταθεροποίηση της διασποράς, αφού τα ποσοστά αλλοϋσίτη στο τελικό νανوسύνθετο, είναι σχεδόν τα ίδια.

3.2.3 Νανوسύνθετα Nafion με χημικά τροποποιημένο αλλοϋσίτη

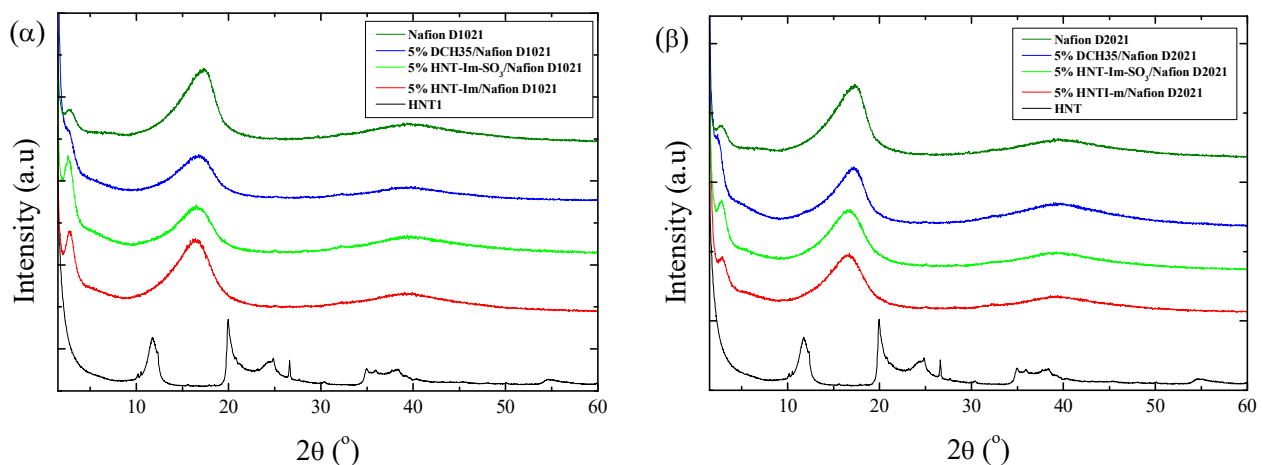
Η μελέτη συνεχίστηκε με τους χημικά τροποποιημένους πηλούς και συγκεκριμένα με νανوسύνθετα που αρχικά περιείχαν 5% χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και τα 2 Nafion.



Εικόνα 5. Διασπορές νανوسύνθετων υλικών που περιέχουν 5% χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

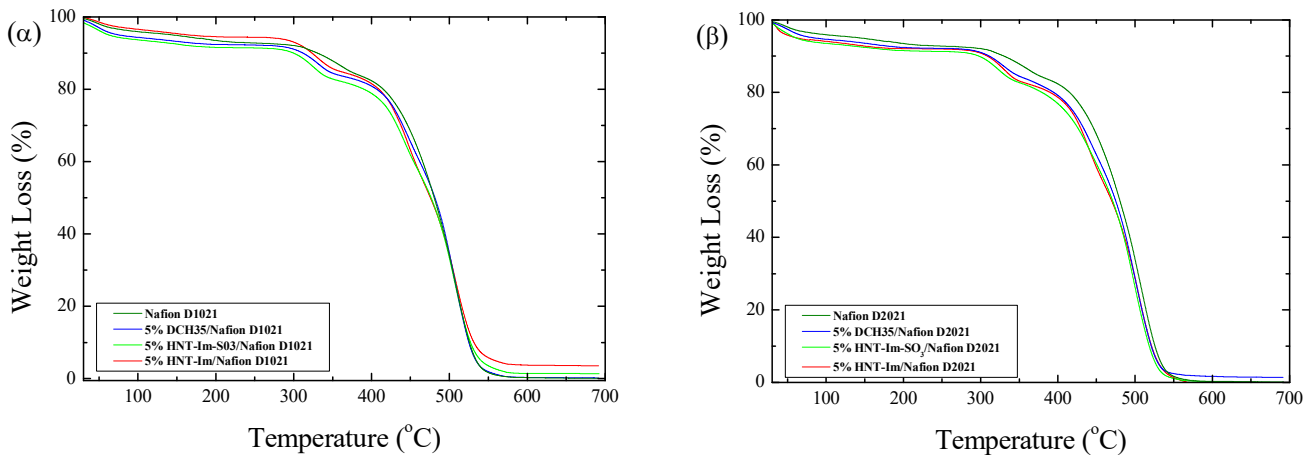
Στην **Εικόνα 4** φαίνονται οι διασπορές των νανοσύνθετων υλικών 24 ώρες μετά την παρασκευή τους από τις οποίες παρατηρείται και πάλι ότι στην περίπτωση των νανοσύνθετων του D2021 οι διασπορές είναι πολύ πιο σταθερές, έστω οπτικά.

Για τα συγκεκριμένα συστήματα, όπου υπενθυμίζουμε ότι αναφέρονται σε αλλοϋσίτες που έχουν στην επιφάνειά τους ομάδες ιμιδαζολίνης και σουλφονομάδες και αλυσίδες Nafion, έγινε μελέτη της δομής τους και στο **Διάγραμμα 31** παρουσιάζονται οι σχετικές μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X. Για μια ακόμη φορά παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζεται καμιά κορυφή που να αντιστοιχεί σε κορυφή του ανόργανου νανοπρόσθετου σε κανένα από τα δείγματα καταλήγοντας και πάλι στο συμπέρασμα ότι το πραγματικό ποσοστό του αλλοϋσίτη είναι πολύ μικρό για να ανιχνευτούν κορυφές περίθλασης.



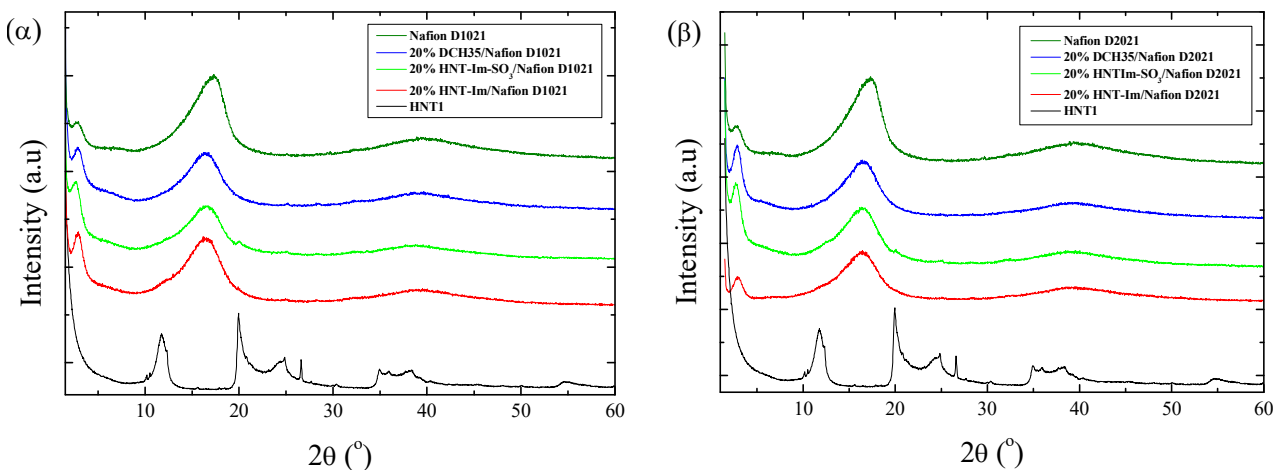
Διάγραμμα 31. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 5% από τους χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και(α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Οι αντίστοιχες μετρήσεις TGA των υλικών που περιέχουν το Nafion D1021 και χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες που παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 32α**, δείχνουν ότι τα νανοσύνθετα με HNT-Im και HNT-Im-SO₃ περιέχουν 4.7% και 1.8% αντίστοιχα ανόργανο υλικό. Επίσης το νανοσύνθετο με τον DCH35 εμφανίζει μηδενικό υπόλειμμα, πράγμα που είναι προφανές και από την **Εικόνα 5**. Αυτό όμως που προκαλεί μεγάλη εντύπωση είναι τα θερμογράμματα των νανοσύνθετων υλικών με το D2021, που παρά τις οπτικά καλές διασπορές που φαίνονται στην **Εικόνα 5**, δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου ανόργανο (εξαιρέση αυτό με τον DCH35 που περιέχει 2%). Όσον αφορά τα μοτίβα αποσύνθεσης, όλα τα δείγματα εμφανίζουν σχεδόν ίδια συμπεριφορά με αυτήν του πολυμερούς, αποδεικνύοντας ότι στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών, δεν υπάρχουν παρόμοιες επιδράσεις όπως στην περίπτωση των υλικών που έχουν τροποποιηθεί με πλάσμα και του καθαρού αλλοϋσίτη, μια και πολλές ομάδες οξυγόνου έχουν αντικατασταθεί από άλλες χημικές ομάδες.



Διάγραμμα 32. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 5% χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

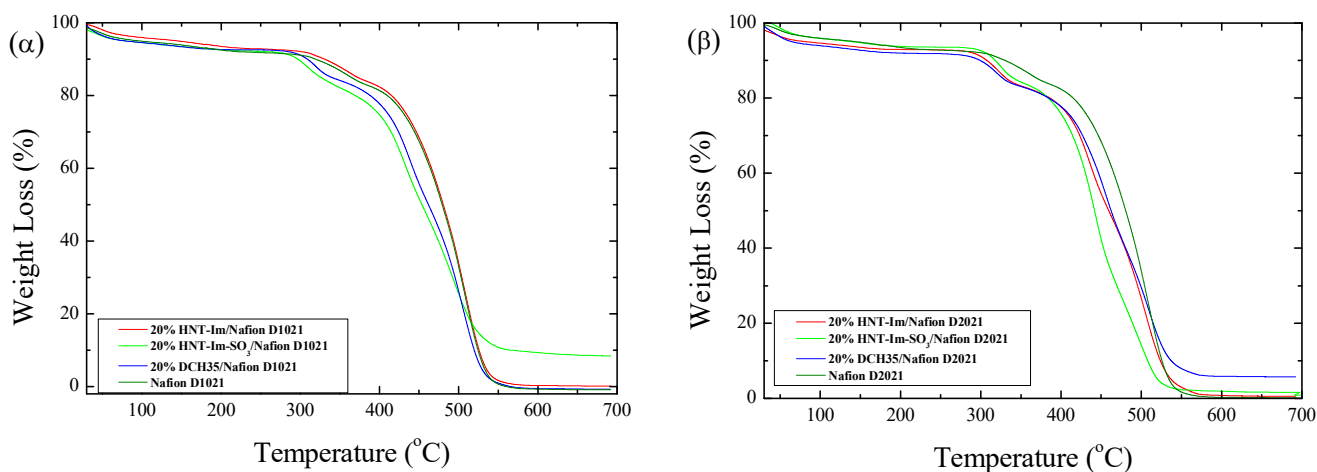
Έτσι λοιπόν, αφού επιβεβαιώθηκε και σε αυτήν την περίπτωση η ακαταλληλότητα των συστημάτων με 5% ανόργανο και για αυτό το είδος πηλών, περάσαμε στα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν 20% ανόργανο συστατικό. Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (**Διάγραμμα 33**) φαίνεται ότι τόσο στα δείγματα με το D1021 όσο και σε αυτά με το D2021, μόνο στα περιθλασιογραφήματα του υβριδίου με τον HNT-Im-SO₃ εμφανίζονται αμυδρά οι κορυφές του αλλοϋσίτη, υποδηλώνοντας και πάλι μικρά ποσοστά ανόργανου στα δείγματα.



Διάγραμμα 33. Μετρήσεις περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Παρόλα αυτά οι μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 34**) εμφανίζουν πιο θετική εικόνα. Στα δείγματα με το Nafion D1021, ο HNT-Im-SO₃ φαίνεται να μένει σε ένα ποσοστό 11.8% που είναι το μεγαλύτερο που έχει παρατηρηθεί μέχρι τώρα. Αντίθετα τα άλλα δύο ανόργανα υλικά φαίνεται να μην υπάρχουν στην διασπορά. Όσον αφορά το Nafion D2021, παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά με τα νανοσύνθετα του 5%, εκτός από αυτό που περιέχει τον DCH35 (φαίνεται

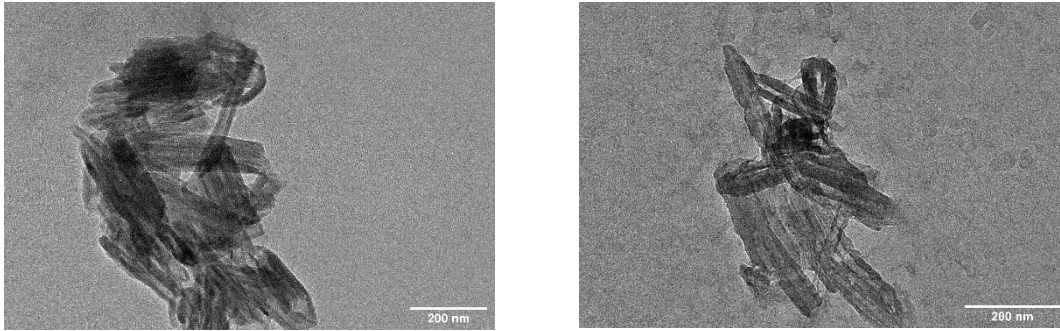
να μένει στο νανοσύνθετο σε ποσοστό 7.8%). Οι άλλες δύο περιπτώσεις δεν ξεπερνάνε το ποσοστό του 2%. Επίσης, όλα τα νανοσύνθετα υλικά έχουν παρόμοια στάδια αποσύνθεσης και θερμοκρασίες αποδόμησης με το πολυμερές εμφανίζοντας όμως και ένα μικρό τρίτο στάδιο που οφείλεται στον αλλοϋσίτη δηλαδή έχουν $T_{d1} = 315^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$, $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$ και $T_{d3} = 495 - 500^{\circ}\text{C}$. Σε όλες τις περιπτώσεις το δεύτερο στάδιο οφείλεται στον αλλοϋσίτη και τα άλλα δύο στο πολυμερές και πιθανόν οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του αλλοϋσίτη. Παρατηρούμε ότι εξαίρεση αποτελεί το νανοσύνθετο 20% HNT-Im-SO₃/Nafion D2021 στο οποίο παρατηρούμε ότι ενώ έχει παρόμοιες θερμοκρασίες αποδόμησης με τα υπόλοιπα, το τρίτο στάδιο αποσύνθεσης του διαφοροποιείται και τελειώνει σε μικρότερη θερμοκρασία (~520°C).



Διάγραμμα 34. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών, η καλύτερη διασπορά δημιουργείται όταν χρησιμοποιείται ο αλλοϋσίτης που περιέχει τις ομάδες ιμιδαζολίνης και τις σουλφονομάδες. Μάλιστα το συγκεκριμένο ανόργανο φαίνεται να λειτουργεί καλύτερα στην διασπορά του D1021 που είναι σε νερό. Επίσης, είναι η πρώτη φορά που το ποσοστό που μένει στην διασπορά είναι ελαφρώς καλύτερο από αυτό που παραμένει όταν χρησιμοποιείται ο αρχικός αλλοϋσίτης (11.8% έναντι 8%).

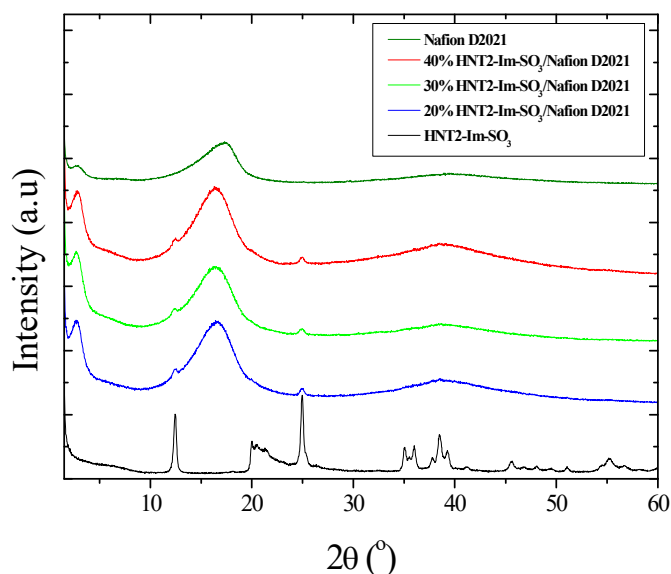
Στην συνέχεια, έγινε προσπάθεια να αποτυπωθεί η εικόνα της διασποράς του ανόργανου υλικού μέσα στην πολυμερική μήτρα για το σύστημα στο οποίο φαίνεται να υπάρχει το μεγαλύτερο ποσοστό χημικά τροποποιημένου αλλοϋσίτη, δηλαδή στο υβριδικό υλικό Nafion D1021/ HNT-Im-SO₃, για το οποίο έγιναν μετρήσεις TEM οι οποίες φαίνονται στην **Εικόνα 5**.



Εικόνα 6. Εικόνες TEM του νανοσύνθετου υλικού HNT-Im-SO₃/Nafion D1021 συγκέντρωσης 20% σε ανόργανο πρόσθετο

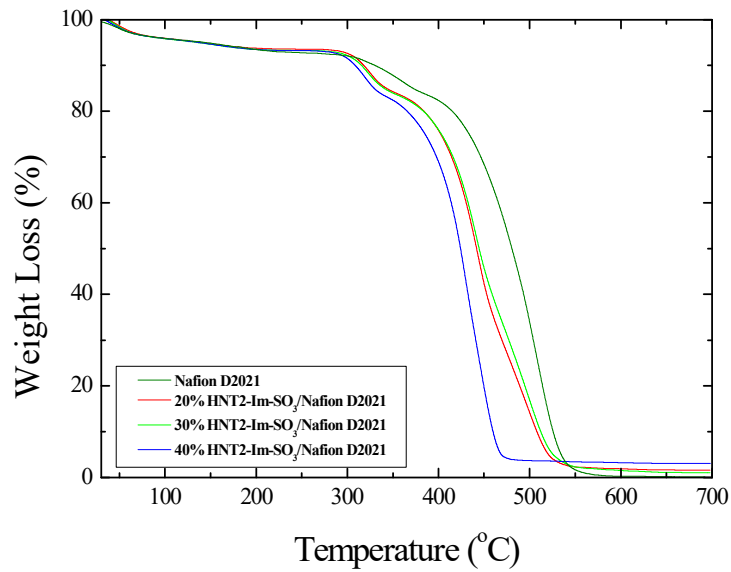
Από τις εικόνες φαίνεται ότι και σε αυτή τη περίπτωση τα μήκη των ράβδων του αλλοϋσίτη κυμαίνονται σε διάφορα μεγέθη και ότι είναι αρκετά συσσωματωμένοι μεταξύ τους, χωρίς να διασπείρονται στο πολυμερές και χωρίς να σχηματίζουν κάποιο δίκτυο.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, μεγάλη εντύπωση προκαλεί η περίπτωση του νανοσύνθετου υλικού που περιέχει τον HNT-Im-SO₃ σε διασπορά με το Nafion D2021. Όπως φάνηκε και στην Εικόνα 4, η συγκεκριμένη διασπορά φαίνεται η πιο σταθερή και μάλιστα ήταν πολύ δύσκολο ακόμη και να παρατηρηθεί η παρουσία ιζήματος. Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις έδειξαν ότι το υβρίδιο αυτό δεν περιέχει πάνω από 2% ανόργανο. Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ξανά ότι τα υπερκίμενα που συλλέχθηκαν, ξηράνθηκαν και ομογενοποιήθηκαν, με την ομογενοποίηση να επαληθεύεται από επανάληψη μετρήσεων σε μερικά δείγματα. Ακόμη σε μερικές περιπτώσεις παρασκευάστηκαν από την αρχή κάποιες διασπορές για να ελεγχθούν τα αποτελέσματα. Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω αυτό το παράδοξο παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά με τον HNT2-Im-SO₃, όπου ως αρχικό αλλοϋσίτη χρησιμοποιήθηκε ο HNT2, σε συγκέντρωση 20% αλλά και σε μεγαλύτερες (30% και 40%) με το Nafion D2021. Από τα φάσματα περίθλασης των υλικών αυτών (**Διάγραμμα 35**), παρατηρούμε ότι και στα τρία νανοσύνθετα φαίνονται οι κορυφές του αλλοϋσίτη, αποδεικνύοντας την παρουσία του. Βέβαια η παρουσία των συγκεκριμένων κορυφών ($2\theta = 25^\circ$) και η μορφή τους (στενές) οφείλεται στην χρήση του HNT2 και σε αυτή την περίπτωση η δομή των νανοσύνθετων είναι φασικά διαχωρισμένη.



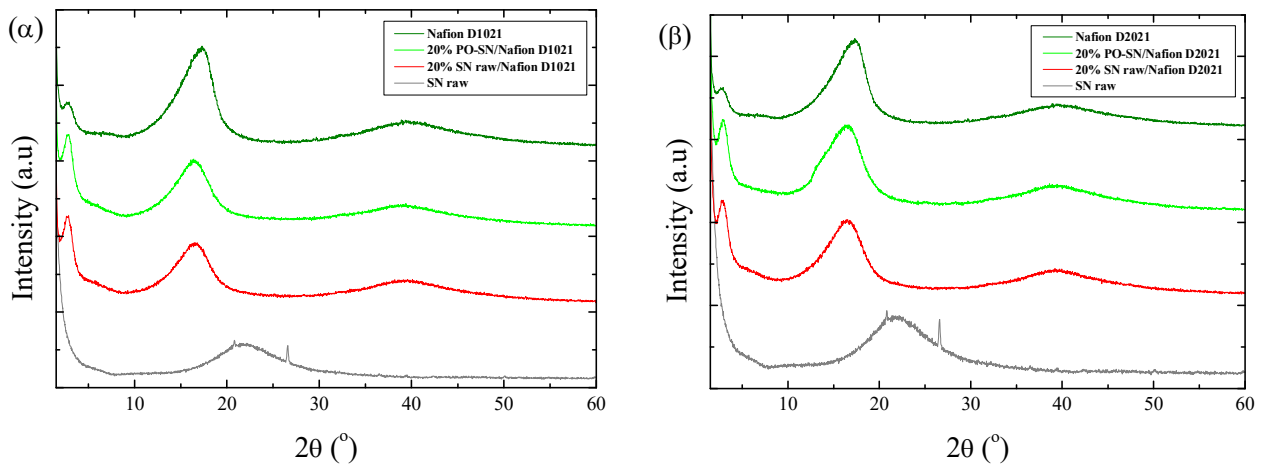
Διάγραμμα 35. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοσύνθετων υλικών που περιλαμβάνουν τον HNT2-Im-SO₃ με Nafion D2021 σε διάφορες συγκεντρώσεις

Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 36**) επιβεβαιώνουν πλήρως τα παραδοξο που επισημάναμε παραπάνω, καθώς για τα νανούνθετα με αρχικό ποσοστό αλλοϋσίτη 20%, 30% και 40% αυτό που έμεινε στην διασπορά ήταν 2%, 1.5% και 2.5% αντίστοιχα. Δηλαδή παρ' όλη την εικόνα της διασποράς τους, τα νανοσύνθετα περιέχουν ελάχιστο ανόργανο. Επίσης όσον αφορά τα στάδια αποσύνθεσης παρατηρείται ότι για 20% ανόργανο υλικό έχουμε $T_{d1} = 325^{\circ}\text{C}$, $T_{d2} = 435^{\circ}\text{C}$ και $T_{d3} = 500^{\circ}\text{C}$, για 30% ανόργανο υλικό είναι $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$, $T_{d2} = 440^{\circ}\text{C}$ και $T_{d3} = 500^{\circ}\text{C}$ ενώ για 40% ανόργανο υλικό έχουμε $T_{d1} = 320^{\circ}\text{C}$, $T_{d2} = 430^{\circ}\text{C}$ και $T_{d3} = 450^{\circ}\text{C}$ το οποίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο του πολυμερούς. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πολύ μικρή αύξηση του ποσοστού του αλλοϋσίτη αφού για παράδειγμα, το σύστημα 40% HNT2-Im-SO₃/Nafion D2021 περιέχει 2.5% ανόργανο και το 30% HNT2-Im-SO₃/Nafion D2021 περιέχει 1.5%. Παρόλα αυτά το πρώτο έχει ~50°C πιο χαμηλή θερμοκρασία αποδόμησης από το δεύτερο. Καθώς παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στο σύστημα 20% HNT-Im-SO₃/Nafion D2021 με βάση της μετρήσεις που φαίνονται στο **Διάγραμμα 34**, πιθανολογείται ότι μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη των οξυγόνων των σουλφονομάδων.



Διάγραμμα 36. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν HNT-Im-SO₃ και Nafion D2021 σε διάφορες συγκεντρώσεις

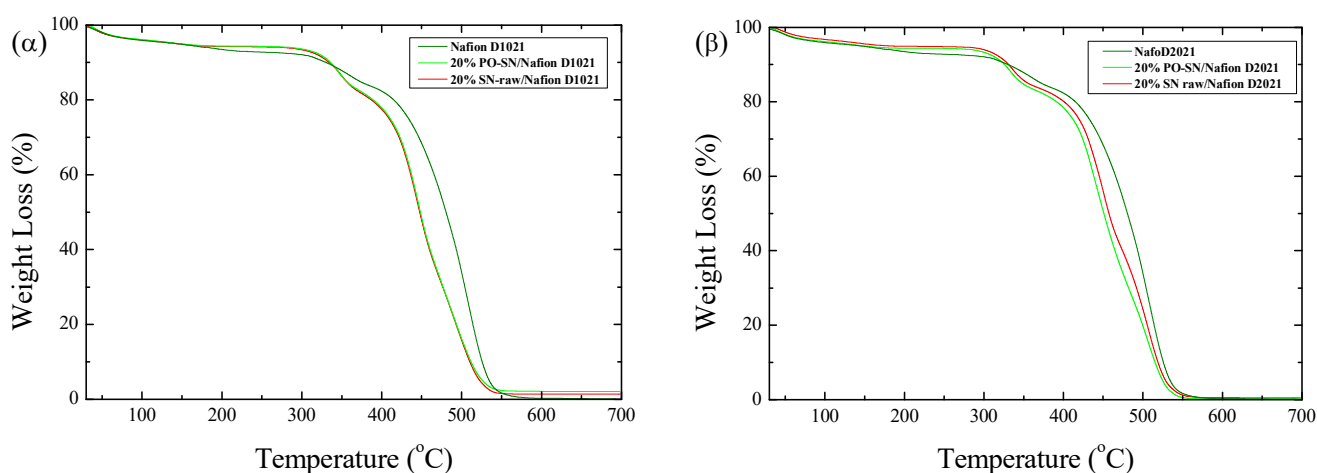
Η μελέτη της χρήσης των χημικά τροποποιημένων αλλοϋσιτών για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών ολοκληρώθηκε με τον χαρακτηρισμό των συστημάτων που περιέχουν τον αλλοϋσίτη (SN-raw) που του έχουν αφαιρεθεί οι ομάδες αλουμινίου και τον αντίστοιχό του (PO-SN) που έχει υποβληθεί σε τροποποίηση με πλάσμα παρουσία οξυγόνου για 2 λεπτά.



Διάγραμμα 37. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% PO-SN ή SN-raw και Nafion D1021 ή Nafion D2021

Όπως βλέπουμε από το **Διάγραμμα 37** στα φάσματα περίθλασης των συστημάτων με 20% ανόργανο δεν εμφανίζονται οι κορυφές του πυριτίου αλλά μόνο το Nafion. Υπενθυμίζεται ότι σε αυτούς τους πηλούς λόγω αφαίρεσης του αλουμινίου, έχουν χαθεί οι κορυφές που αναφέρονταν στην περιοδική του δομή και εμφανίζονται μόνο φαρδιές κορυφές των άμορφων πυριτιούχων ομάδων.

Από τις μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 38**) επιβεβαιώνονται και οι μετρήσεις του XRD αφού φαίνεται ότι σε όλα τα δείγματα παραμένει μηδενικό το ποσοστό του τροποποιημένου αλλοϋσίτη. Πράγμα που σημαίνει ότι στις αντίστοιχες διασπορές με το D1021 το D2021 δεν περιέχεται καθόλου αλλοϋσίτης.

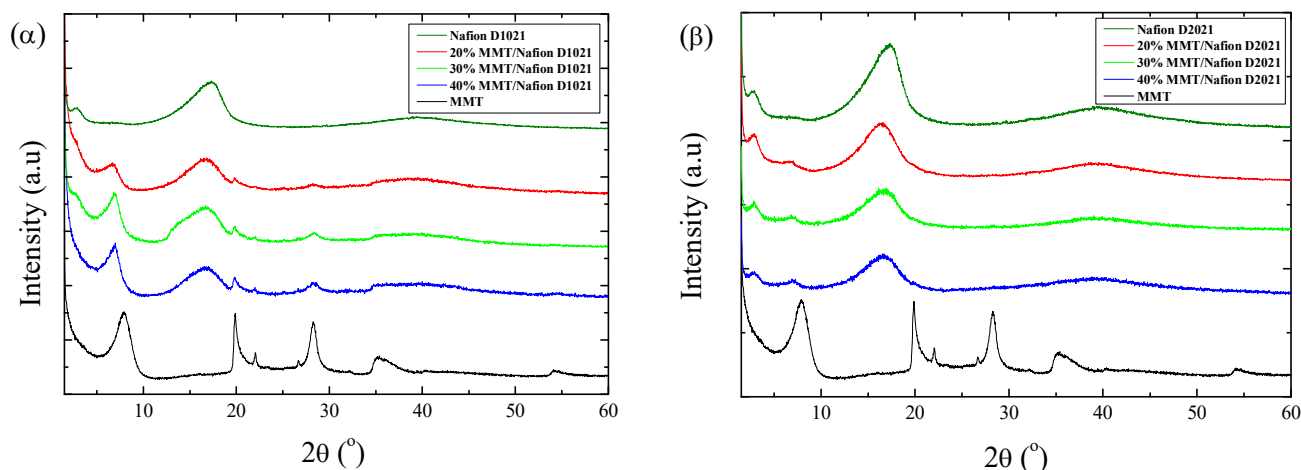


Διάγραμμα 38. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν 20% PO-SN ή SN-raw και Nafion D1021 ή Nafion D2021

3.3 Νανοσύνθετα υλικά Nafion με μοντμοριλλονίτη

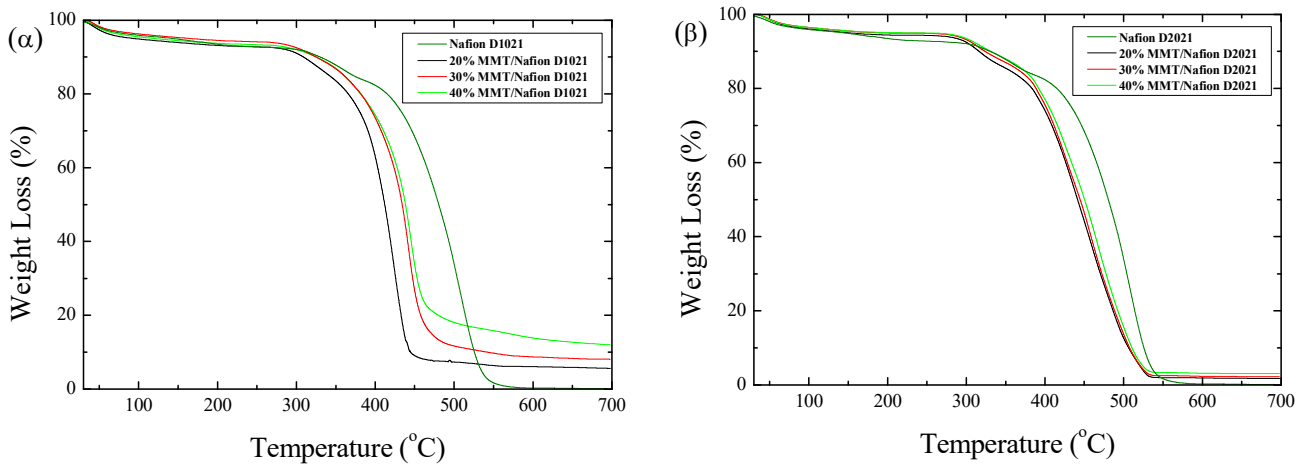
Μετά την ολοκλήρωση της μελέτη των νανοσύνθετων που περιείχαν Nafion με αλλοϋσίτη είτε χωρίς καμία τροποποίηση είτε μετά την επιφανειακή τροποποίησή του, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν νανοσύνθετα υλικά με το ίδιο πολυμερές και ένα άλλο ανόργανο υλικό. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο φυσικός μοντμοριλλονίτης νατρίου (Na^+MMT) ο οποίος είναι υδρόφιλος πολυστρωματικός πυριτιούχος πηλός και ανήκει στην κατηγορία των 2D υλικών καθώς έχει φυλλάδη δομή. Έγινε χρήση του συγκεκριμένου πηλού επειδή από προηγούμενες έρευνες γνωρίζουμε τη συμπεριφορά του δηλαδή ότι διασπείρεται και είναι σταθερός σε υδατικά διαλύματα¹², οπότε θα ήταν πιο εύκολη η σύγκριση με τα παραπάνω νανοσύνθετα για να διερευνήσουμε τη συμπεριφορά του πολυμερούς.

Αρχικά έγινε παρασκευή νανοσύνθετων υλικών του Na^+MMT τόσο με το D1021 όσο και με το D2021, με ποσοστό ανοργάνου 20%, 30% και 40% τα οποία χαρακτηρίστηκαν στην συνέχεια ως προς τη δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες.



Διάγραμμα 39. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοσύνθετων υλικών που περιείχαν μοντμοριλλονίτη (Na^+MMT) και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Από τις μετρήσεις περίθλασης (**Διάγραμμα 39**) μπορούμε να μελετήσουμε την δομή των συγκεκριμένων υλικών. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα με το Nafion D1021, βλέπουμε την παρουσία των κορυφών του MMT σε $2\theta = 7,9^\circ$, $19,8^\circ$ και 28° αλλά και την ευρεία κορυφή του Nafion στις $17,4^\circ$. Παρατηρούμε λοιπόν ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό του πηλού, οι κορυφές του αυξάνονται σε ένταση σε σχέση με αυτή του Nafion. Επίσης παρατηρούμε ότι η κύρια κορυφή του πηλού από τις $2\theta = 7,9^\circ$ ($11,2 \text{ \AA}$) έχει μετακινηθεί στις $2\theta = 6,9^\circ$ ($12,8 \text{ \AA}$), που σημαίνει αύξηση της διαστρωματικής απόστασης των στρωμάτων του πηλού κατά $1,6 \text{ \AA}$. Η αύξηση στην διαστρωματική απόσταση θα μπορούσε να σημαίνει δομή παρεμβολής και είσοδο του πολυμερούς στις γαλαρίες του πηλού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση όμως η αύξηση στην διαστρωματική απόσταση είναι πολύ μικρή και πιθανότατα οφείλεται σε μόρια νερού που εισήλθαν στις γαλαρίες λόγω της υδροφιλικότητας του και δεν ήταν εύκολο να απομακρυνθούν ακόμη και μετά την ξήρανση του υλικού. Επομένως, θεωρούμε ότι η δομή είναι φασικά διαχωρισμένη. Όσο για τα νανοσύνθετα με Nafion D2021, η δομή είναι παρόμοια με μόνη διαφορά να είναι η χαμηλότερη ένταση των κορυφών του πηλού. Κάτι τέτοιο πιθανότατα σημαίνει ότι το ποσοστό του πηλού είναι λιγότερο απ' ό,τι στα νανοσύνθετα του D1021, άρα οι διασπορές είναι λιγότερο σταθερές και ένα μεγαλύτερο μέρος του πηλού πέφτει σε ίζημα.

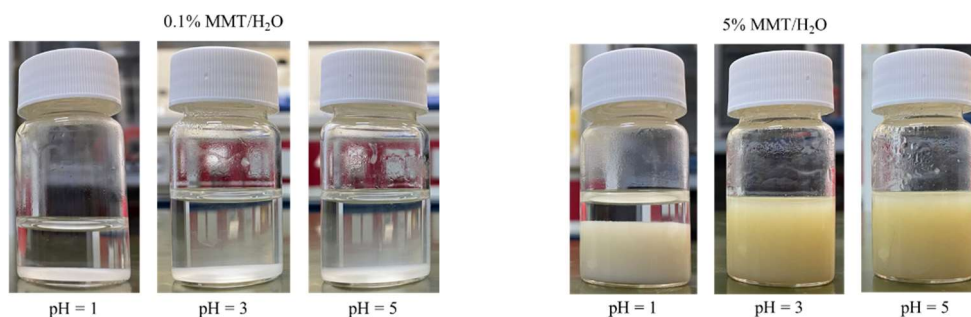


Διάγραμμα 40. Μετρήσεις TGA των νανოსύνθετων υλικών που περιείχαν μοντμοριλλονίτη (Na^+MMT) και (α) Nafion D1021 και (β) Nafion D2021 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Από τις μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 40**) επιβεβαιώνονται όλα τα παραπάνω. Αρχικά για τα νανοσύνθετα του D1021, βλέπουμε ότι για τα υλικά που σχεδιάστηκαν να έχουν 20%, 30% και 40% πηλό στην πραγματικότητα υπάρχει μόνο 6%, 8,2% και 12,6% αντίστοιχα στερεό υπόλειμμα. Έχοντας υπόψιν ότι το TGA του Na^+MMT δεν εμφανίζει απώλεια μάζας και ότι τα ποσοστά του στερεού υπολείμματος δεν ταυτίζονται με τα ποσοστά του πηλού που προστέθηκαν αρχικά, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει καταβύθιση κατά την παρασκευή του νανοσύνθετου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω, τα νανοσύνθετα που εξετάζονται προκύπτουν από τις υπερκείμενες διασπορές που ξηράνθηκαν μετά από 24 ώρες σε ηρεμία. Το στερεό υπόλειμμα αυξάνεται με την αύξηση του αρχικού πηλού που προστίθεται αλλά τα δύο νούμερα (θεωρητικό και πειραματικό) δεν ταυτίζονται σε κανένα νανοσύνθετο υλικό. Χειρότερη είναι η κατάσταση για τα νανοσύνθετα που έχουν παρασκευασθεί με το Nafion D2021 όπου τα αντίστοιχα ποσοστά ανόργανου υλικού που φαίνεται να παραμένουν στην διασπορά είναι μόνο 1,6%, 2,1% και 3% για τα υλικά που θεωρητικά θα περιείχαν 20%, 30% και 40% πηλό, αντίστοιχα. Η διαφορά που εμφανίζεται μεταξύ των δύο πολυμερικών συστημάτων είναι λογική καθώς ο μοντμοριλλονίτης είναι υδρόφιλος και διασπείρεται καλύτερα σε υδατική διασπορά αντί αυτής που περιέχει μείγμα νερού/προπανόλης. Όσο για τις κύριες θερμοκρασίες αποδόμησης, παρατηρείται σε όλα τα υλικά μια μείωση από 50°C έως 90°C, ανάλογα την διασπορά και το ποσοστό του πηλού. Οι πυριτιούχοι πηλοί είναι γνωστό ότι γενικά αυξάνουν την θερμική σταθερότητα των πολυμερών όταν συνήθως τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν δομή παρεμβολής ή διεσπαρμένη δομή.¹³ Στην συγκεκριμένη περίπτωση που έχουμε φασικά διαχωρισμένη δομή θα αναμέναμε να μην υπάρχει καμία επίδραση και όχι η

επίδραση να είναι αρνητική. Επιπλέον, ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι παρά την δεδομένη υδροφιλικότητα του Na^+MMT , δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί η πλήρης διασπορά του στο πλήρως υδατικό διάλυμα του Nafion D1021.

Για να κατανοηθεί η συγκεκριμένη συμπεριφορά, στην συνέχεια έγινε προσπάθεια να ερευνηθεί ο λόγος που ο MMT καταβυθίζεται στα διαλύματα του Nafion, ακόμη και σε νερό. Από προηγούμενη μας εμπειρία γνωρίζουμε ότι ο Na^+MMT είναι σταθερός σε υδατικές διασπορές με υδατοδιαλυτά πολυμερή, όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλενοξείδιο, PEO.¹⁴ Μια σημαντική διαφορά που εμφανίζουν τα διαλύματα του Nafion σε σχέση με τις υδατικές διασπορές του μοντμοριλλονίτη είναι η τιμή του pH που εμφανίζουν. Συγκεκριμένα, το διάλυμα του Nafion είναι έντονα όξινο με $\text{pH} = 1.25$ ενώ η διασπορά του μοντμοριλλονίτη έχει $\text{pH} = 8$. Στην συνέχεια, για να μελετηθεί η σταθερότητα των διασπορών του Na^+MMT σε διαφορετικά pH παρασκευάστηκαν υδατικές διασπορές με μοντμοριλλονίτη σε pH 1, 3 και 5. Στην **Εικόνα 6** φαίνονται διασπορές με 0.1% και 5% μοντμοριλλονίτη σε νερό με $\text{pH} = 1, 3,$ και 5 όπου παρατηρείται ότι μείωση του pH (είτε για μικρή είτε για μεγαλύτερη συγκέντρωση ανόργανου υλικού) οδηγεί σε σημαντική καταβύθιση. Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο μοντμοριλλονίτης δεν σχηματίζει σταθερές διασπορές στα διαλύματα του Nafion λόγω του πολύ χαμηλού pH του.



Εικόνα 7. Διασπορές μοντμοριλλονίτη σε νερό με $\text{pH} = 1, 3$ και 5

Από την άλλη δεν είναι εφικτή η αύξηση του pH στα διαλύματα του Nafion (σε $\text{pH} = 3$ ο MMT φτιάχνει σταθερές διασπορές) καθώς με οποιαδήποτε πεχαμετρική μεταβολή τους σχηματίζονται συσσωματώματα στη διασπορά γεγονός που οφείλεται στην αποσταθεροποίησή της. Τα παραπάνω μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι λόγω των πολύ διαφορετικών pH δεν είναι εφικτή η δημιουργία σταθερών διασπορών του Nafion με τον MMT, για την παρασκευή νανοςύνθετων. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι μετά από έλεγχο του pH του αλλοιούσιτη βρέθηκε ότι η διασπορά του είχε $\text{pH} = 7,2$ αρκετά διαφορετικό από του Nafion και σε αυτή τη περίπτωση. Οπότε πιθανά, το πολύ χαμηλό pH των υδατικών διασπορών του Nafion είναι ο λόγος και της

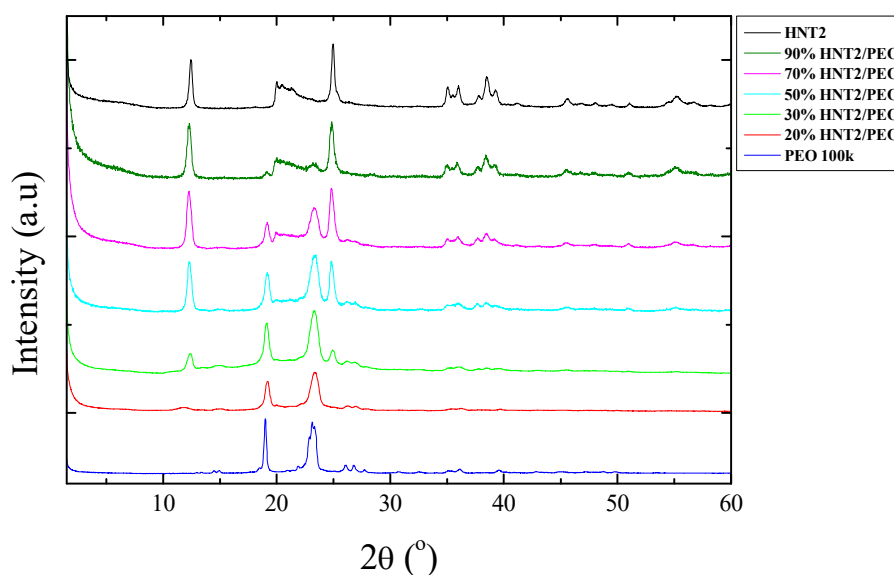
αδυναμίας παρασκευής νανοσύνθετων υλικών και με τον αλλοϋσίτη ανεξάρτητα της τροποποίησής του ή/και των ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνειά του.

3.4 Νανοσύνθετα υλικά αλλοϋσίτη/PEO

Η παρούσα εργασία ολοκληρώθηκε με την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών του αλλοϋσίτη με ένα διαφορετικό υδατοδιαλυτό πολυμερές, το PEO. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο πολυμερές γιατί γνωρίζουμε από προηγούμενες μελέτες ότι δημιουργεί ένα υδρόφιλο σύστημα το οποίο θα μπορούσε να μας βοηθήσει να διερευνήσουμε και να καταλάβουμε την συμπεριφορά του αλλοϋσίτη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το PEO με τρεις διαφορετικούς αλλοϋσίτες (HNT2, HNT-Im-SO₃ και PO-3) σε διάφορες συστάσεις.

3.4.1 Νανοσύνθετα PEO με μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη (HNT2)

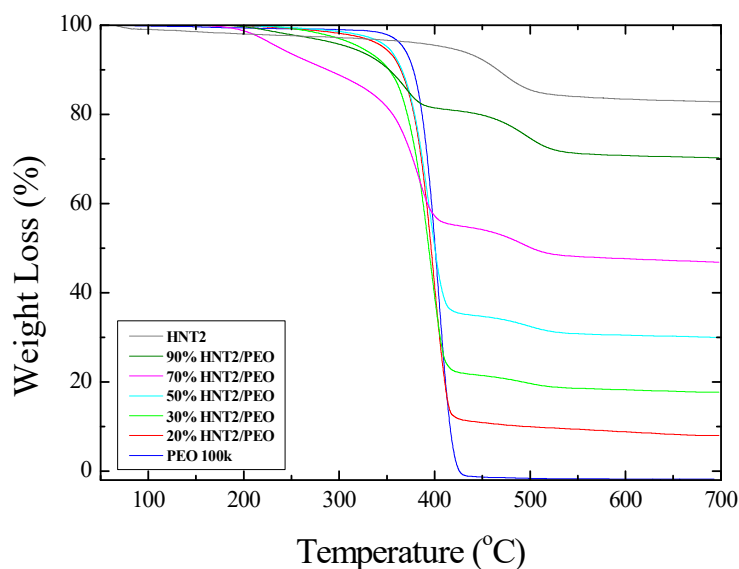
Η μελέτη ξεκίνησε με την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών με τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πηλού (20%, 30%, 50%, 70% και 90%). Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X για τα συγκεκριμένα υλικά φαίνονται στο **Διάγραμμα 41**.



Διάγραμμα 41. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X των νανοσύνθετων που περιέχουν μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη και PEO σε διάφορες συγκεντρώσεις

Στα περιθλασιογραφήματα των νανοσύνθετων υλικών εμφανίζονται τόσο οι κορυφές του HNT2 όπως τις έχουμε αναλύσει παραπάνω (κυρίως η κορυφή σε $2\theta=11.8^\circ$) όσο και οι δυο κορυφές του ημικρυσταλλικού PEO ($2\theta = 19^\circ$ & 23°). Παρατηρούμε λοιπόν ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του αλλοϋσίτη αρχίζουν να εμφανίζονται πιο έντονα οι κορυφές του και να μειώνεται η ένταση των κορυφών του πολυμερούς. Ακόμη η κύρια κορυφή του αλλοϋσίτη στις

$2\theta = 11,8^\circ$ παρόλο που γίνεται πιο έντονη δεν φαίνεται να μετακινείται σε χαμηλότερες γωνίες, γεγονός που σημαίνει ότι δεν αλλάζει η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των κυλινδρικών φύλλων του αλλοϋσίτη για να μπει μέσα το πολυμερές, όποτε έχουμε φασικά διαχωρισμένη δομή σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

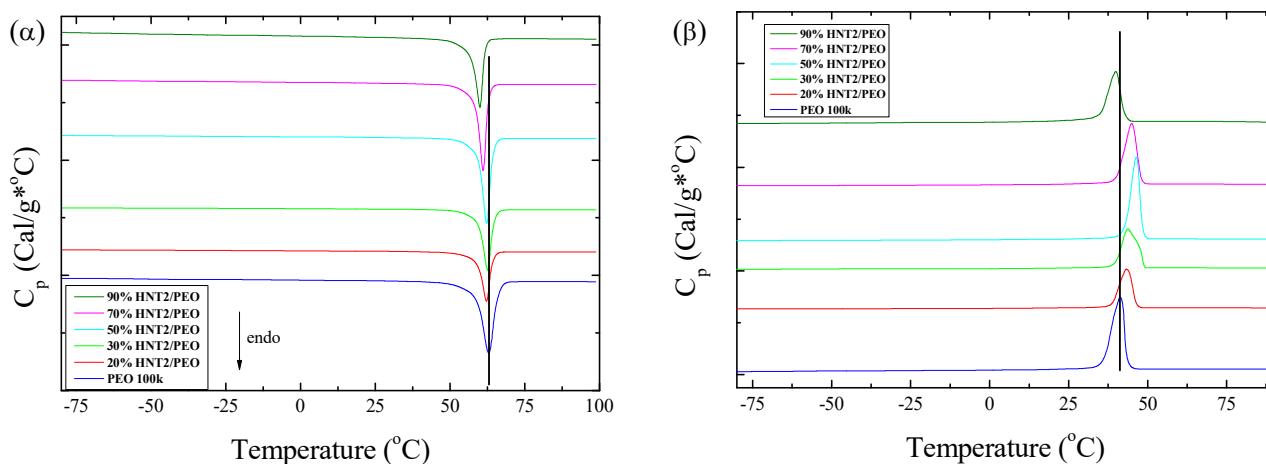


Διάγραμμα 42. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων του μη τροποποιημένου αλλοϋσίτη με PEO σε διάφορες συγκεντρώσεις

Προχωρώντας στις μετρήσεις TGA (**Διάγραμμα 42**) μπορούμε να προσδιορίσουμε τα ακριβή ποσοστά του αλλοϋσίτη για κάθε νανοσύνθετο. Εφόσον τα δείγματα δεν έχουν καθόλου υγρασία (δεν υπάρχει καμία απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C) και εφόσον το πολυμερές καίγεται ολοκληρωτικά, το στερεό υπόλειμμα αναφέρεται εξ ολοκλήρου στην ποσότητα του HNT2. Τα ποσοστά αυτά λοιπόν, για τα νανοσύνθετα με αρχική προσθήκη 20%, 30%, 50%, 70% και 90% HNT2, είναι 10%, 21,2%, 39%, 56,4% και 87%, αντίστοιχα. Είναι λοιπόν προφανές ότι και σε αυτό το σύστημα υπάρχει κάποιο ποσοστό καταβύθισης του αλλοϋσίτη, αφού τα πειραματικά ποσοστά του TGA δεν συμφωνούν με τα θεωρητικά, και η οποία τελικά οφείλεται στην διασπαρτότητα του HNT στο νερό. Παρόλα αυτά η δυνατότητα διασποράς στο σύστημα με το PEO είναι πολύ καλύτερη από ότι στο σύστημα HNT/Nafion, αφού στο σύστημα με το 20%, που υπάρχει άμεση σύγκριση, στο Nafion μένει 8% HNT και στο PEO μένει 10%. Επιπροσθέτως, σε όλα τα υπόλοιπα συστήματα του PEO ο λόγος του θεωρητικού προς το πειραματικό ποσοστό είναι κοντά στο ένα, υποδηλώνοντας ότι η καταβύθιση είναι σε χαμηλό ποσοστό. Τώρα, όσον αφορά το μοτίβο αποσύνθεσης των συγκεκριμένων νανοσύνθετων, λόγω της φασικά διαχωρισμένης δομής, τα πράγματα είναι

ξεκάθαρα. Υπάρχει ένα στάδιο αποδόμησης γύρω στους 400°C (με $T_d = 390^\circ\text{C}$) και αναφέρεται στην αποδόμηση του PEO ενώ το δεύτερο στάδιο που ξεκινάει μετά τους 430°C και ολοκληρώνεται κοντά στους 550°C (με $T_d = 490^\circ\text{C}$) αναφέρεται στην αποδόμηση του HNT2. Η μόνη επίδραση που μπορεί να παρατηρηθεί είναι ότι, σε νανοσύνθετα με μεγάλη ποσότητα αλλοϋσίτη (πάνω από 70%) η αποσύνθεση του πολυμερούς ξεκινάει λίγο πάνω από τους 200°C, δηλαδή περίπου 150°C πιο νωρίς. Σε χαμηλότερα ποσοστά όμως δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια επίδραση. Πιθανότατα το ποσοστό πολυμερούς που καίγεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, να αναφέρεται σε αυτό που αλληλεπιδρά με την επιφάνεια του αλλοϋσίτη, η οποία είναι πλούσια σε οξυγόνα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο θα χρειαστεί περισσότερη διερεύνηση, με την μελέτη και άλλων συστάσεων νανοσύνθετων.

Τέλος, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του ανόργανου υλικού στις θερμικές μεταβάσεις του PEO έγιναν μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), οι οποίες παρουσιάζονται στο **Διάγραμμα 43**. Από τις θερμοκρασίες τήξης που εμφανίζονται στα θερμογράμματα των νανοσύνθετων υλικών παρατηρείται ότι η T_m διατηρείται σταθερή στους 62,4°C στα συστήματα που είναι πλούσια σε PEO ενώ παρατηρείται μία μικρή μείωση κατά 2°C στα συστήματα που περιέχουν 70% και 90% ανόργανο υλικό, συγκεκριμένα μειώνεται στους 61,2°C και 60,2°C αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία του αλλοϋσίτη οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης όσο αυξάνει το ποσοστό του δηλαδή για τα ποσοστά 20%, 30%, 50% πηγαίνει στους 43,4°C, 43,8°C και 46,5°C αντίστοιχα έναντι του καθαρού πολυμερούς που είναι 41,1°C. Για ποσοστά αλλοϋσίτη 70% και 90% όμως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αρχίζει να μειώνεται, για 70% ανόργανο υλικό πηγαίνει στους 45°C, και να επιστρέφει σε αυτήν του καθαρού πολυμερούς φτάνοντας και σε χαμηλότερες τιμές (40°C) για 90% ανόργανο υλικό. Όσον αφορά τις κρυσταλλικότητες των υλικών, εμφάνισαν μια μικρή αύξηση του 6% περίπου κατά μέσο όρο σε σχέση με αυτήν του καθαρού PEO (77%). Λαμβάνοντας όμως υπόψιν το γεγονός ότι η σύσταση του νανοσύνθετου έχει μεταβληθεί λόγω της έστω και μικρής καταβύθισης του αλλοϋσίτη αλλά και ότι οι μεταβολές αυτές ήταν τυχαίες και δεν είχαν μια τάση αύξησης ή μείωσης με την ποσότητα του πηλού, καταλήγουμε ότι αυτές οι διαφορές δεν είναι σημαντικές.

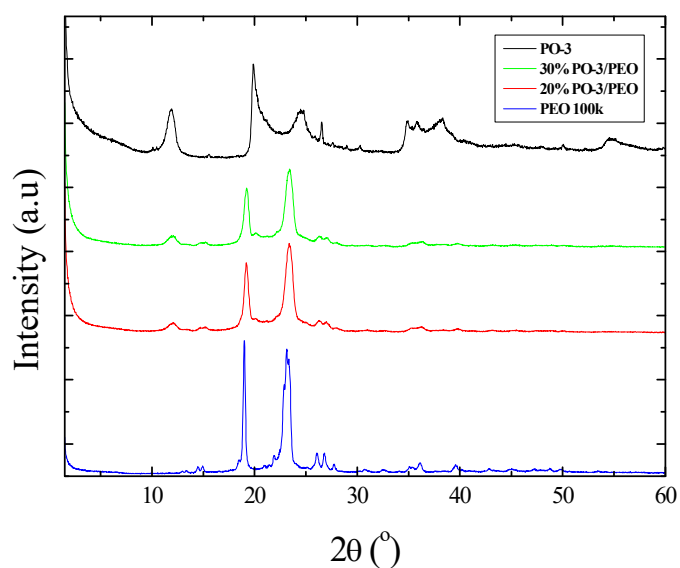


Διάγραμμα 43. Μετρήσεις DSC για τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν PEO και τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη κατά την (α) θέρμανση και (β) ψύξη

3.4.2 Νανοσύνθετα PEO με αλλοϋσίτη που έχει τροποποιηθεί με πλάσμα

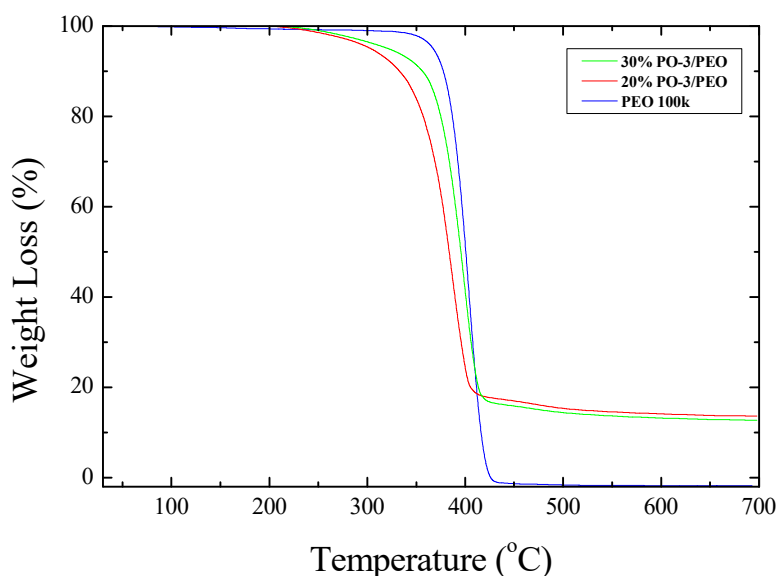
Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν υλικά που περιείχαν PEO με τον τροποποιημένο με πλάσμα αλλοϋσίτη, PO-3 σε δύο συγκεντρώσεις (20% και 30% ανόργανο).

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (**Διάγραμμα 44**) παρατηρείται ότι και σε αυτήν την περίπτωση η κύρια κορυφή του αλλοϋσίτη σε $2\theta = 11,8^\circ$ παραμένει σταθερή. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε μια φασικά διαχωρισμένη δομή (phase-separated) και το πολυμερές δεν έχει μπει ανάμεσα στον πηλό.



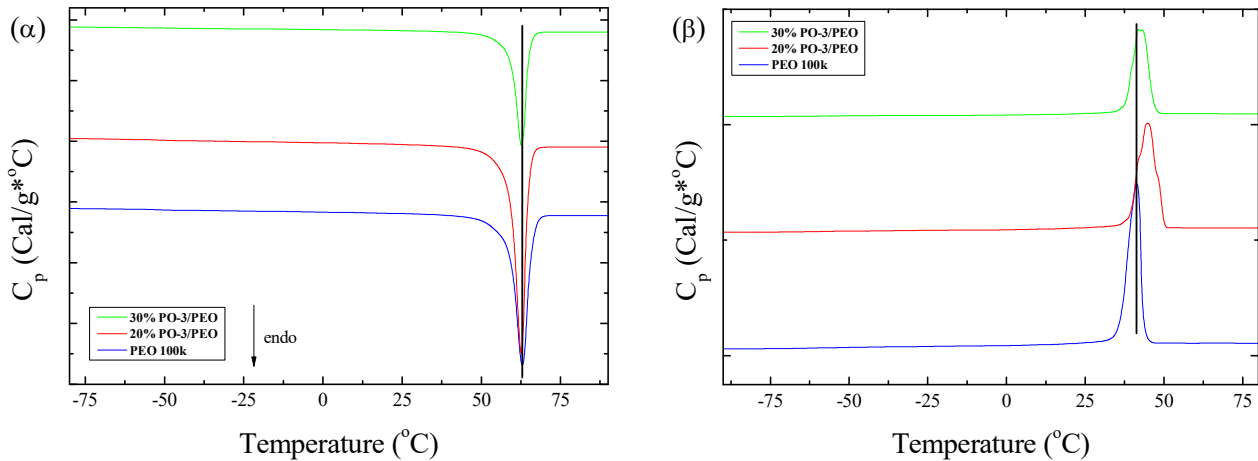
Διάγραμμα 44. Μετρήσεις περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών του PO-3 με PEO σε διάφορες συγκεντρώσεις

Από τα θερμογράμματα TGA (**Διάγραμμα 45**) βλέπουμε ότι τα πραγματικά ποσοστά αλλοϋσίτη είναι 15% και 16% (για 20% και 30% αντίστοιχα θεωρητικά), που σημαίνει ότι για ποσοστά πάνω από 20% διασπείρεται καλύτερα ο HNT2 στο διάλυμα PEO. Όσον αφορά την διαδικασία αποδόμησης, φαίνεται και πάλι ένα στάδιο που ανήκει στο πολυμερές με θερμοκρασία αποδόμησης περίπου 400°C και ένα στάδιο που ανήκει στο οργανικό κομμάτι του PO-3 με θερμοκρασία αποδόμησης περίπου 500°C. Το συγκεκριμένο μοτίβο είναι και πάλι αποτέλεσμα της δομής των νανοσύνθετων ενώ άξιο αναφοράς είναι και το γεγονός ότι η παρουσία του PO-3 με το πλήθος οξυγόνων στην επιφάνειά του, μειώνει ελαφρώς την T_d του πολυμερούς κατά 5 – 15°C ανάλογα το νανοσύνθετο.



Διάγραμμα 45. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν τον τροποποιημένο αλλοϋσίτη με πλάσμα, PO3, και PEO σε διάφορες συγκεντρώσεις

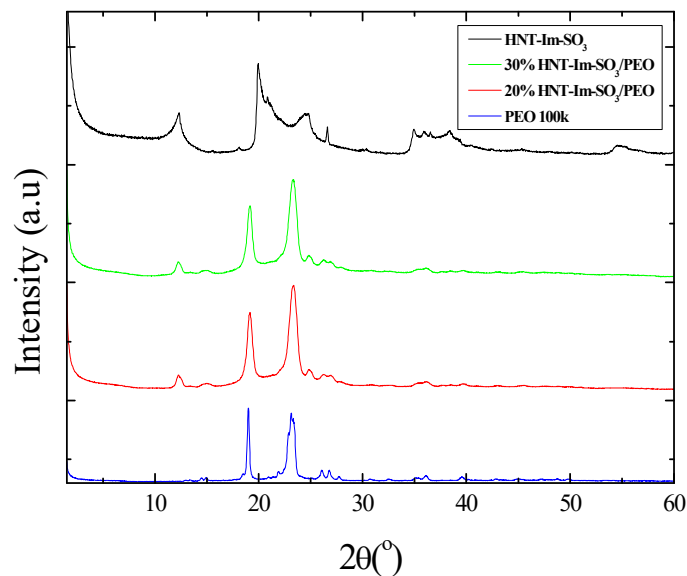
Επίσης, οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας (**Διάγραμμα 46**) έδειξαν ότι η παρουσία του PO-3, στα συγκεκριμένα ποσοστά, ουδεμία επίδραση έχει στην θερμοκρασία τήξης, στην και στο ποσοστό κρυσταλλικότητας του PEO, τα οποία παραμένουν αμετάβλητα ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης εμφανίζεται ελαφρά αυξημένη, για 20% και 30% ανόργανο ανέρχεται στους 44,8°C και 42,1°C αντίστοιχα.



Διάγραμμα 46. Μετρήσεις DSC για τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν PO-3 και PEO κατά την (α) θέρμανση και (β) ψύξη

3.4.3 Νανοσύνθετα PEO με χημικά τροποποιημένο αλλοϋσίτη

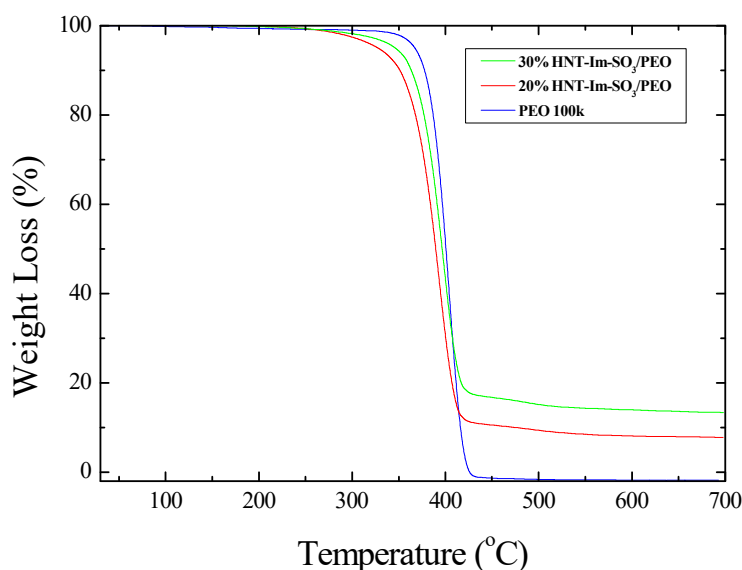
Για να ολοκληρωθεί η μελέτη με το PEO παρασκευάσαμε και νανοσύνθετα υλικά που περιείχαν τον αλλοϋσίτη που είχε τροποποιηθεί χημικά με ομάδες ιμιδαζολίνης και σουλφονομάδες (HNT-Im-SO₃) σε ποσοστό 20% και 30% ανόργανου. Στο **Διάγραμμα 47** παρουσιάζονται οι μετρήσεις XRD των νανοσύνθετων υλικών, φαίνεται ότι και στην περίπτωση του HNT-Im-SO₃ τα υλικά είναι φασικά διαχωρισμένα με την κύρια κορυφή του αλλοϋσίτη να παραμένει σε $2\theta = 11,8^\circ$.



Διάγραμμα 47. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X νανοσύνθετων υλικών HNT-Im-SO₃ / PEO σε διάφορες συγκεντρώσεις

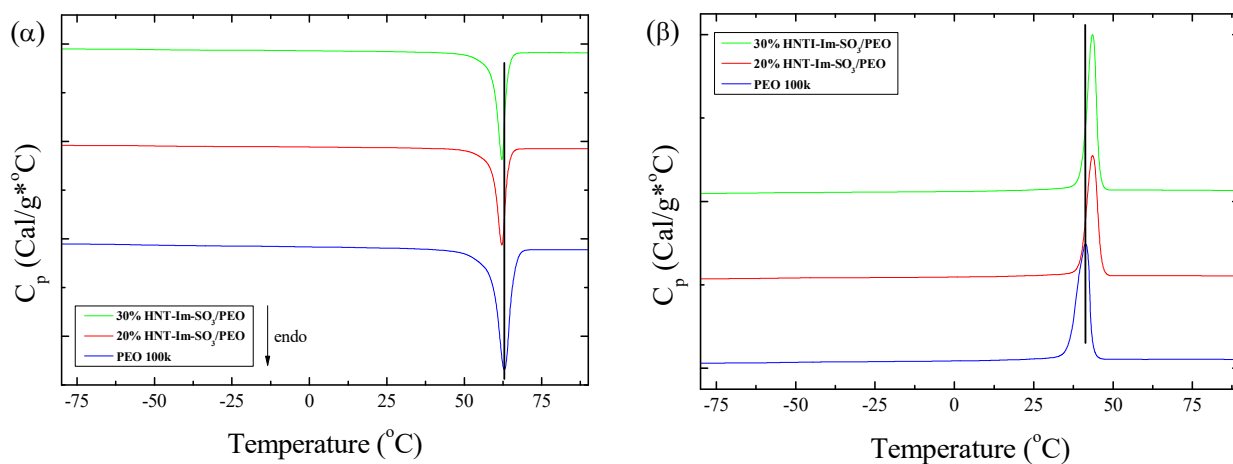
Αντίστοιχα, τα θερμογράμματα TGA (**Διάγραμμα 48**) όπου το πολυμερές και το οργανικό κομμάτι του αλλοϋσίτη αποσυντίθενται σε δύο διακριτά στάδια με θερμοκρασίες αποδόμησης

$T_{d1} = 395^{\circ}\text{C}$ και $T_{d2} = 490^{\circ}\text{C}$ περίπου, και για τα δύο νανοσύνθετα. Μάλιστα, στην περίπτωση του σταδίου αποδόμησης του πολυμερούς οι θερμοκρασίες είναι πολύ κοντά σε αυτές του καθαρού (μείωση μόλις 10°C), μιας και στην επιφάνεια του HNT-Im-SO₃ δεν κυριαρχούν τα οξυγόνα. Όσον αφορά τώρα το στερεό υπόλειμμα, βλέπουμε και πάλι ότι έχει υπάρξει καταβύθιση του πηλού και μάλιστα εδώ τα ποσοστά είναι ακόμη μικρότερα απ' ό τι στον PO-3, αφού για αρχικό ποσοστό HNT-Im-SO₃ 20% και 30%, το τελικό ποσοστό στο νανοσύνθετο είναι 10% και 17,2% αντίστοιχα αποδεικνύοντας ότι ο συγκεκριμένος πηλός κάνει λίγο χειρότερες διασπορές με το PEO.



Διάγραμμα 48. Μετρήσεις TGA των νανοσύνθετων υλικών HNT-Im-SO₃ / PEO σε δύο συγκεντρώσεις

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μελέτη, στα νανοσύνθετα έγιναν μετρήσεις DSC (**Διάγραμμα 49**) από τις οποίες προέκυψε ότι και στην περίπτωση του HNT-Im-SO₃ δεν υπάρχει καμία επίδραση στην θερμοκρασία τήξης αλλά και στο ποσοστό κρυσταλλικότητας του PEO από την παρουσία του αλλοϋσίτη ενώ υπάρχει μία μικρή αύξηση στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης αφού για 20% και 30% ανόργανο υλικό αυξάνεται στους $43,4^{\circ}\text{C}$ και στις δύο περιπτώσεις.



Διάγραμμα 49. Μετρήσεις DSC για τα νανοσύνθετα υλικά HNT-Im-SO₃ / PEO κατά την (α) θέρμανση και (β) ψύξη

Επομένως, φαίνεται ότι οι καλύτερες διασπορές επιτυγχάνονται στα νανοσύνθετα HNT/PEO αφού, παρόλο την φασικά διαχωρισμένη δομή, οι μετρήσεις έδειξαν ότι στα συγκεκριμένα υλικά υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο υλικών που μπορεί να επηρεάσουν κυρίως τις θερμικές ιδιότητες του PEO.

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

1. Ba T Le, Alkurdi AQ, Lukács IE, et al. A novel experimental study on the rheological properties and thermal conductivity of halloysite nanofluids. *Nanomaterials*. 2020;10(9):1-14. doi:10.3390/nano10091834
2. Lázaro BB. Halloysite and kaolinite: Two clay minerals with geological and technological importance. Published online 2015.
3. Lun H, Ouyang J, Yang H. Enhancing dispersion of halloysite nanotubes via chemical modification. *Phys Chem Miner*. 2014;41(4):281-288. doi:10.1007/s00269-013-0646-9
4. Rawtani D, Pandey G, Tharmavaram M, Pathak P, Akkireddy S, Agrawal YK. Development of a novel ‘nanocarrier’ system based on Halloysite Nanotubes to overcome the complexation of ciprofloxacin with iron: An in vitro approach. *Appl Clay Sci*. 2017;150(August):293-302. doi:10.1016/j.clay.2017.10.002
5. Lim S, Park S, Sohn D. Modification of Halloysite Nanotubes for Enhancement of Gas-Adsorption Capacity. *Clays Clay Miner*. 2020;68(3):189-196. doi:10.1007/s42860-019-00059-4
6. Zhang Y, Fu L, Yang H. Insights into the physicochemical aspects from natural halloysite to silica nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2012;414:115-119. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.003
7. Starkweather HW. Crystallinity in Perfluorosulfonic Acid Ionomers and Related Polymers. *Macromolecules*. 1982;15(2):320-323. doi:10.1021/ma00230a023
8. Herrera Alonso R, Estevez L, Lian H, Kellarakis A, Giannelis EP. Nafion-clay nanocomposite membranes: Morphology and properties. *Polymer (Guildf)*. 2009;50(11):2402-2410. doi:10.1016/j.polymer.2009.03.020
9. Mollá S, Compañ V. Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications. *J Memb Sci*. 2011;372(1-2):191-200. doi:10.1016/j.memsci.2011.02.001
10. Krasnova AO, Glebova N V., Nechitailov AA. Kinetics of Nafion Degradation in the Presence of Carbon Nanotubes and Thermally Expanded Graphite. *Russ J Appl Chem*. 2022;95(8):1153-1160. doi:10.1134/S1070427222080109
11. Laporta M, Pegoraro M, Zanderighi L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR

- study of the state of water with increasing humidity. *Phys Chem Chem Phys*. 1999;1(19):4619-4628. doi:10.1039/a904460d
12. Fotiadou S, Karageorgaki C, Chrissopoulou K, et al. Structure and dynamics of hyperbranched polymer/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 2013;46(7):2842-2855. doi:10.1021/ma302405q
 13. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R Reports*. 2000;28(1):1-63. doi:10.1016/S0927-796X(00)00012-7
 14. Chrissopoulou K, Andrikopoulos KS, Fotiadou S, et al. Crystallinity and chain conformation in PEO/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 2011;44(24):9710-9722. doi:10.1021/ma201711r

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα πολυμερούς/ανόργανου, όπου ως πολυμερές χρησιμοποιήθηκαν το Nafion (σε νερό ή σε μείγμα προπανόλης/νερού) και το PEO, ενώ σαν ανόργανα νανοπρόσθετα χρησιμοποιήθηκαν είτε ο φυσικός και ο τροποποιημένος με διαφορετικές μεθόδους αλλοϋσίτης είτε ο φυσικός μοντμοριλλονίτης νατρίου. Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές συστάσεις, με σκοπό τη μελέτη της δομής, των θερμικών ιδιοτήτων τους αλλά και της ικανότητας διασποράς του εκάστοτε ανόργανου στο διάλυμα του πολυμερούς και στο τελικό νανοϋβρίδιο.

Ξεκινώντας από τα αρχικά υλικά, μελετήθηκαν αλλοϋσίτες που είχαν τροποποιηθεί επιφανειακά είτε με την χρήση ψυχρού πλάσματος είτε με χημικές μεθόδους. Οι αλλοϋσίτες οι οποίοι τροποποιήθηκαν με πλάσμα παρουσία αερίου αργού ή οξυγόνου, ανεξαρτήτως χρόνου τροποποίησης, δεν είχαν καμία διαφορά στην δομή αλλά και στο ποσοστό και την θερμική τους σταθερότητα (συμπεριλαμβανομένου το ποσοστού οργανικού που περιείχαν), από τον φυσικό αλλοϋσίτη. Καμία ιδιαίτερη διαφορά δεν εντοπίστηκε ούτε στις φασματοσκοπικές μετρήσεις υπερέθρου υποδηλώνοντας ότι οι ομάδες που δημιουργήθηκαν στην επιφάνειά τους ήταν δύσκολο να εντοπιστούν. Από την άλλη, στους χημικά τροποποιημένους αλλοϋσίτες η ύπαρξη των νέων ομάδων στην εξωτερική επιφάνεια των κυλίνδρων του ανόργανου υλικού επιβεβαιώθηκε από φασματοσκοπία IR σε όλες τις περιπτώσεις. Μάλιστα σε κάποιον από αυτούς παρατηρήθηκε διαφορετικό μοτίβο αποσύνθεσης (DCH35) ενώ σε κάποιον άλλο είχε χαθεί και η περιοδική δομή (SN-raw και PO-SN).

Προχωρώντας στα νανοσύνθετα αλλοϋσίτη με Nafion, έγιναν διασπορές στοχεύοντας σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις 5% και 20% ποσοστό αλλοϋσίτη. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι υπάρχει σημαντική καταβύθιση του ανόργανου σε όλες τις περιπτώσεις, με αποτέλεσμα οι διασπορές που θα έπρεπε να περιέχουν 5% αλλοϋσίτη να περιέχουν τελικά αμελητέα ποσότητα και να μη είναι κατάλληλες για την μελέτη των τελικών νανοσύνθετων υλικών. Για τα νανοσύνθετα με 20% αρχικό ποσοστό ανόργανου, τα συστήματα με τον μη τροποποιημένο αλλοϋσίτη (HNT) έδωσαν φασικά διαχωρισμένα δείγματα όπου υπάρχει μερική καταβύθιση του αλλοϋσίτη και στα δύο διαλύματα του Nafion. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του Nafion D2021 σε μείγμα νερό/προπανόλης το ποσοστό που παραμένει στην διασπορά είναι πιο μεγάλο (8%) από την περίπτωση του Nafion D1021 το οποίο βρίσκεται σε νερό αποδεικνύοντας ότι ο HNT έχει πιο ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με το πρώτο διάλυμα.

Παρασκευή δειγμάτων με μεγαλύτερες ποσότητες HNT έδειξε να μην αυξάνει ιδιαίτερα το ποσοστό του μη καταβυθισμένου πηλού (11%). Επίσης, φάνηκε ότι η διαδικασία αποσύνθεσης του πολυμερούς επηρεάζεται από την παρουσία του ανόργανου, καθώς αυτή συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (έως και 80°C) πιθανά λόγω των ομάδων οξυγόνου τα οποία σε υψηλές θερμοκρασίες φεύγουν από την επιφάνεια του ανόργανου υλικού και υποβαθμίζουν την σταθερότητα των πολυμερικών αλυσίδων.

Στην περίπτωση των νανოსύνθετων υλικών που περιείχαν αλλοϋσίτη ο οποίος είχε τροποποιηθεί με πλάσμα οξυγόνου ή αργού, παρατηρήθηκε σημαντική καταβύθιση του νανοπροσθέτου με αποτέλεσμα οι διασπορές να μην περιέχουν τελικά ανόργανο υλικό. Η μόνη περίπτωση που έδειξε να δουλεύει ήταν η περίπτωση πλάσματος οξυγόνου με χρόνο τροποποίησης στα 2 λεπτά. Σε αντίστοιχα νανοςύνθετα που παρασκευάστηκαν με παρόμοιες συνθήκες (χρόνος τροποποίησης λιγότερο από 5 λεπτά), όλα τα νανοςύνθετα εμφάνισαν ποσοστό αλλοϋσίτη από 1% έως 5% με αυτά που περιείχαν το D2021 (στο μείγμα διαλυτών) να έχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά. Σε όλες τις περιπτώσεις είχαμε φασικά διαχωρισμένη δομή ενώ και πάλι οι θερμοκρασίες αποδόμησης του πολυμερούς φάνηκαν να μειώνονται με την παρουσία των τροποποιημένων πηλών. Εικόνες TEM έδειξαν ότι οι ράβδοι του ανόργανου που υπάρχουν στο υλικό είναι συσσωματωμένοι, ενώ όμοια με τον HNT, η αύξηση της σύστασης του υβριδίου σε πηλό δεν αυξάνει το ποσοστό του στην διασπορά. Επομένως η τροποποίηση του αλλοϋσίτη με πλάσμα, δεν φάνηκε να επιδρά θετικά στην ικανότητα διασποράς του στα διαλύματα του Nafion.

Από την άλλη, οι χημικά τροποποιημένοι πηλοί έδωσαν στην πλειοψηφία τους ακόμη χειρότερα αποτελέσματα αφού το σύνολο σχεδόν του αλλοϋσίτη καταβυθίστηκε. Εξαίρεση αποτέλεσε το νανοςύνθετο με τον HNT-Im-SO₃ για το Nafion D1021 (11,8% ποσοστό) και το νανοςύνθετο με τον DCH35 για το Nafion D2021 (7,8% ποσοστό), αντίστοιχα. Για τους χημικά τροποποιημένους πηλούς, η παρουσία τους φάνηκε να μην έχει καμία επίδραση στην θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς. Αυτό αποδεικνύει ότι η αντίστοιχη μείωση που παρατηρήθηκε για τον HNT και τους τροποποιημένους από πλάσμα πηλούς, οφείλεται στην παρουσία πολλών ομάδων οξυγόνου οι οποίες προφανώς δρουν ως ελεύθερες ρίζες και επιταχύνουν την αποδόμηση των υπερφθοριομένων μορίων -CF₂-CF₂- της κεντρικής αλυσίδας του Nafion.

Στην προσπάθεια να κατανοηθεί η συμπεριφορά, έγινε προσπάθεια να παρασκευαστούν νανοςύνθετα υλικά είτε με άλλο πρόσθετο (μοντμοριλλονίτη νατρίου) είτε με ένα ξεκάθαρο

υδρόφιλο πολυμερές (πολυαιθυλενοξείδιο). Τα νανοσύνθετα υλικά με μοντμοριλλονίτη/Nafion φάνηκε να έχουν φασικά διαχωρισμένη δομή αλλά παρατηρήθηκε ότι και πάλι υπάρχει καταβύθιση του MMT, η οποία μάλιστα είναι μεγαλύτερη όταν χρησιμοποιείται σαν πολυμερές το D2021 το οποίο βρίσκεται σε μείγμα νερού/προπανόλης, πράγμα λογικό καθώς ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα υλικό που διασπείρεται στο νερό. Αποδείχθηκε ότι η καταβύθιση του MMT οφείλεται στο πολύ χαμηλό pH των διαλυμάτων του Nafion (1,25) επομένως, λόγω των πολύ διαφορετικών pH δεν είναι εφικτή η δημιουργία σταθερών διασπορών του Nafion με τον μοντμοριλλονίτη για την παρασκευή νανοσύνθετων.

Τέλος, η μελέτη για τα νανοσύνθετα αλλοϋσίτη/PEO έδειξε πολύ καλύτερη διασπορά του ανοργάνου μέσα στο υδατικό διάλυμα του πολυμερούς με μικρά ποσοστά καταβύθισης και άρα και σαφώς μεγαλύτερη περιεκτικότητα του στα τελικά νανοσύνθετα υλικά. Επιπλέον, ο αλλοϋσίτης δεν επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς αφού δεν επέρχεται κάποια σημαντική αλλαγή στις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσής του. Από τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας των νανοσύνθετων παρατηρήσαμε δύο διακριτά στάδια αποσύνθεσης, ένα για το πολυμερές και ένα για το οργανικό μέρος του αλλοϋσίτη, και ότι η αύξηση του ποσοστού του ανόργανου μπορεί να επηρεάσει την καμπύλη αποσύνθεσης του PEO, καθώς αυτή μπορεί να ξεκινήσει έως και 150°C πιο νωρίς. Τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα έδειξαν να έχουν πολύ καλύτερες διασπορές από τις αντίστοιχες του Nafion με HNT, καθώς τα ποσοστά καταβύθισης ήταν μικρά.

Ως μελλοντική εργασία προτείνεται η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών με χρήση ανόργανων συστατικών των οποίων η διασπορά να έχει χαμηλό pH ώστε να επιτευχθεί ευκολότερα η ανάμειξη τους με το Nafion και ακολούθως η σταθεροποίηση των συστημάτων αυτών. Έπειτα θα μπορούσε να ακολουθήσει παρασκευή μεμβρανών ηλεκτρόλυσης από τα προαναφερόμενα νανοσύνθετα υλικά και περαιτέρω μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων τους για τη βελτίωση του χρόνου ζωής τους και της ανθεκτικότητάς τους.