

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΝΕΑ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΟΥΜΕΝΑ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ
ΣΤΕΡΕΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΠΙΝΑΣ Δ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2010

UNIVERSITY OF CRETE
FACULTY OF SCIENCES AND ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**NOVEL NANOPOROUS MATERIALS FOR
ADSORPTION AND CATALYTIC
APPLICATIONS**

PhD THESIS

BINAS D. VASSILIOS
CHEMIST

HERAKLION 2010

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΝΕΑ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΟΥΜΕΝΑ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ
ΣΤΕΡΕΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας Υλικών, Τομέας Ανόργανης Χημείας,
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΜΠΙΝΑΣ Δ. ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Τρικαλίτης Ν. Παντελής, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (επιβλέπων).
2. Κουτσολέλος Αθανάσιος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
3. Δημάδης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
4. Φρουδάκης Ε. Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
5. Αρματάς Γεράσιμος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης.
6. Αναστασιάδης Σπύρος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
7. Πομώνης Φίλιππος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2010

*Αφιερώνεται στους γονείς μου,
Δημήτρη και Ιωάννα
και τον αδερφό μου Κωνσταντίνο*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους εκείνους χωρίς τους οποίους θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε στο Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, και την τεχνική υποστήριξη που μου παρείχε κατά το διάστημα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής αλλά και όλα τα μέλη τα οποία το αποτελούν.

Βαθύτατες ευχαριστίες οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πάντελη Τρικαλίτη τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα εργασία όσο και για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου προσέφερε καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Πομώνη Φίλιππο, γιατί μετά το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας το 2005 στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων μου έδωσε μαζί με τον κ. Τρικαλίτη την ευκαιρία να έρθω στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και να συνεχίσω εδώ τις Μεταπτυχιακές μου Σπουδές και φυσικά που δέχτηκε να κρίνει την παρούσα εργασία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Κουτσολέλο Αθανάσιο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημάδη Κωνσταντίνο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Φρουδάκη Ε. Γεώργιο, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αρματά Γεράσιμο, και τον Καθηγητή κ. Αναστασιάδη Σπύρο που δέχτηκαν να κρίνουν την παρούσα εργασία.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τα ταρινά και παλαιότερα μέλη του εργαστηρίου Χημείας Υλικών Κυριάκου Μαρία, Τσαμουριτζή Κωνσταντίνα, Νεοφώτιστου Ελευθερία, Φιλιππίδη Άγγελο, Παπαδάκη Γιάννα και Μπάκα Ένη για το καλό κλίμα συνεργασίας και τις όμορφες στιγμές εντός και εκτός εργαστηρίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και ιδιαίτερα την Σάντρα και την Έυα για την βοήθεια και την υπομονή που είχαν όταν πήγα να μετρήσεις. Επίσης το Εργαστήριο Πολυμερών στο ΙΤΕ και τον Λάμπρο Παπουτσάκη ο οποίος με βοήθησε όποτε είχα κάποιο πρόβλημα στις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων – Χ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τα μέλη του Εργαστηρίου Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Δρ. Κλώντζα Εμανουήλ, Δρ Δημητρακάκη Γεώργιο και Βογιατζή Κωνσταντίνο τόσο για τις ουσιαστικές

συζητήσεις που είχα μαζί τους στα διάφορα επιστημονικά θέματα τις διατριβής όσο και για το κλίμα φιλίας που αναπτύχθηκε όλα αυτά τα χρόνια

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τους φίλους μου Ν. Κοντογεώργο, Χ. Φάππη, Α. Ορφανάκη, Α. Ντρισιτέλα, Ε. Κωστομοίρη, Ε. Ιωάννου, Γ. Παναγάκου, Δ. Ζαούρη, Μ. Κουλουκάκου, Α. Αγιομυργιανάκη, Κ. Κανελλοπούλου, τις κουμπάρες μου Α. Αναστασιάδου και Χριστίνα Ορφανού, και Κ. Χαρίκη για το ευχάριστο κλίμα και τις ωραίες στιγμές που περάσαμε μαζί.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Τσαμουρτζή Κωνσταντίνα για την στήριξη και την υπομονή της όλα αυτά τα χρόνια, και για την δύναμη και θετική ενέργεια που μου μετέφερε όποτε το είχα ανάγκη.

Εκτός από τους φίλους που με στήριξαν και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια οφείλω να ευχαριστήσω και κάποια άτομα που με βοήθησαν με τον τρόπο τους από μικρό παιδί και είναι πάντα δίπλα μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον θείο μου Περικλή Ζαχόπουλο έναν υπέροχο άνθρωπο, ο οποίος λειτουργούσε και λειτουργεί όλα αυτά τα χρόνια σαν πρότυπο για μένα και με έβαλε στην λογική να ασχολούμαι με πολλά πράγματα, και φυσικά για την καθοδήγηση και την στήριξη που μου παρέχει όποτε το έχω ανάγκη. Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στον θείο μου Δημήτρη Πούλιο ο οποίος ήταν και είναι σαν μεγάλος αδερφός όλα αυτά τα χρόνια και με στήριζε όποτε χρειαζόταν.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον ξάδερφο – αδερφό μου Αποστόλη Ζαχόπουλο για τις πολλές όμορφες στιγμές που έχουμε περάσει από παιδιά και που πάντα είναι κοντά μου στις δύσκολες.

Ευχαριστώ τους παπούδες μου Βασίλειο – Μαγδαλήνη και Βασίλειο – Αγαθή και ιδιαίτερα τον παππού μου Βασίλειο Μαρέδη ο οποίος είναι ένας απίστευτος άνθρωπος πάντα γεμάτος χαμόγελο και όρεξη για πλάκα ακόμη και στις δύσκολες στιγμές, για τις πολύ όμορφες παιδικές αναμνήσεις.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου τους γονείς μου Δημήτρη και Ιωάννα και τον αδερφό μου Κωνσταντίνο για την υποστήριξη και υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αν δεν τους είχα δίπλα μου δεν θα είχα καταφέρει τίποτα και για αυτόν τον λόγο τους αφιερώνω την παρούσα εργασία.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΑ 2003 της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης. Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

- 1. 80 % της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο*
- 2. 20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας*
- 3. και από τον Ιδιωτικό Τομέα*

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ' Κοινωνικό Πλαίσιο Στήριξης.

Περιεχόμενα

	Σελ.
Βιογραφικό Σημείωμα.....	I
Περίληψη.....	VII
ABSTRACT.....	IX
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	
1.1 Πορώδη Υλικά.....	1
1.2 Ταξινόμηση πορωδών υλικών.....	4
1.2.1 Μικροπορώδη Στερεά (Ζεόλιθοι, Χαλκογονίδια, MOFs, COFs).....	4
1.2.2 Μεσοπορώδη Στερεά (M41S, Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, Οργανοπυριτικά).....	11
1.2.3 Μακροπορώδη Στερεά.....	23
1.2.4 Υλικά βασισμένα σε άνθρακα.....	25
1.3 Εφαρμογές.....	27
1.3.1 Κατάλυση.....	27
1.3.2 Ενεργειακές Εφαρμογές.....	28
1.3.2.1 Υδρογόνο.....	30
1.3.2.2 Διοξείδιο του άνθρακα.....	37
1.3.2.3 Μεθάνιο.....	38
1.4 Σκοπός Ερευνητικής Εργασίας.....	39
Βιβλιογραφία.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μεσοδομημένων και Μεσοπορωδών Βαναδο-Πυριτικών Στερεών	
Εισαγωγή.....	49
2.1 Σχεδιασμός Πειραματικής Μεθοδολογίας.....	57
2.2 Βελτίωση Πειραματικής Μεθοδολογίας και Σύνθεση Μεσοπορώδους Βαναδοπυριτικού Στερεού.....	60
2.3 Επαναληψιμότητα της Μεθόδου.....	64
2.4 Συστηματικός έλεγχος της ποσότητας βαναδίου στην τελική δομή με ρύθμιση του pH.....	65
2.4.1 Σύνθεση με χρήση HCl 2N.....	65
2.4.2 Σύνθεση με χρήση HCl 0.2N.....	68
2.4.3 Σύνθεση με χρήση H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ και HNO ₃ οξέως.....	77

2.5 Μελέτη θερμικής σταθερότητας πορωδών στερεών με πειράματα in-situ περίθλασης ακτίνων-X μεταβλητής θερμοκρασίας (Variable Temperature Powder X-Ray Diffraction, VT-PXRD).....	82
2.6 Χαρακτηρισμός της ατομικής δομής με Φασματοσκοπία Raman και διάχυτης ανακλαστικότητας ορατού-υπερύθρου.....	83
2.7 Χαρακτηρισμός των στερεών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	88
2.8 Χαρακτηρισμός των στερεών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)...	89
2.9 Εφαρμογές : Κατάλυση.....	90
2.10 Συμπεράσματα – Σύνοψη.....	91
Βιβλιογραφία.....	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : Νανοπορώδη Υβριδικά Οργανοπυριτικά Στερεά Periodic Nanoporous Organosilicate (PNOs)

Εισαγωγή.....	95
3.1 Σχεδιασμός Πειραματικής Μεθοδολογίας.....	101
3.2 Σύνθεση Νανοπορωδών Φαίνυλο – Πυριτικών Στερεών	
Benzenesilica based porous materials.....	103
3.2.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Φαίνυλο-Πυριτικών στερεών.....	103
3.2.2 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του alkyl – pyridinium C _n PyBr.....	110
3.2.3 Τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο και σουλφονικές ομάδες.....	127
3.2.3.1 Τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο ομάδες.....	127
3.2.3.2 Τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας σουλφονικές ομάδες.....	135
3.3 Σύνθεση Νανοπορωδών Διφαίνυλο – Πυριτικών Στερεών	
Biphenyl-Silica Based Porous Materials	136
3.3.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Διφαίνυλο – Πυριτικών Στερεών.....	136
3.3.2 Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του alkyl – pyridinium C _n PyBr.....	137
3.3.3 Τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο ομάδες.....	147

3.4 Συμπεράσματα – Σύνοψη.....	152
Βιβλιογραφία.....	154

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: Υλικά Βασισμένα σε άνθρακα

Εισαγωγή

4.1 Άμορφο Οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide).....	157
4.1.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Άμορφου Οξειδίου του γραφενίου....	160
4.1.2 Προσρόφηση αερίων H ₂ , CO ₂ και CH ₄	170
4.1.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου – Τροποποίηση του χρόνου και του ρυθμού πυρόλυσης.....	176
4.2 Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	186
Βιβλιογραφία.....	187

Παράρτημα

Παράρτημα I : Τεχνικές Χαρακτηρισμού

1. Περίθλαση Ακτίνων – X σε δείγματα σκόνης (Powder – XRD).....	189
2. Χαρακτηρισμός πορώδους με προσρόφηση N ₂ στους 77K.....	192
3. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).....	198
4. Φασματοσκοπία Raman.....	200
5. Φασματοσκοπία (FT – IR).....	201
6. Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους – ορατού – υπερύθρου (diffuse reflectance UV vis/near IR spectroscopy).....	201
7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) και υψηλής διακριτικής ικανότητας ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (HR – TEM).....	201
8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας EDS.....	204

Παράρτημα II : Μονάδα Αξιολόγησης Κατάλυσης.....206

Παράρτημα III: Isosteric Heat of adsorption.....209

Παράρτημα IV: Gas Selectivity using the IAST model.....209

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο **ΜΠΙΝΑΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ**
Διεύθυνση **ΙΩΝΙΑΣ 1, ΗΡΑΚΛΕΙΟ**
Τηλέφωνο **6972645436, 2810545021**
Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο **binasbill@chemistry.uoc.gr**
Ημερομηνία γέννησης **20/03/1983**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΚΑΙ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2008-
ΣΗΜΕΡΑ

- Υποψήφιος Διδάκτωρ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

Τίτλος Διδακτορικού διπλώματος: ΝΕΑ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΟΥΜΕΝΑ ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΣΤΕΡΕΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ
(Εργαστήριο Χημείας Υλικών. Επιβλέπων καθηγητής κ.Τρικαλίτης)

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2005 –
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2008

- Μεταπτυχιακός Φοιτητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (με βαθμό “**Άριστα**”)

Τίτλος μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης:

«Νέα Αυτοοργανούμενα Μεσοδομημένα και Μεσοπορώδη Οξειδία του Βαναδίου ως Καταλύτες Οξειδοαναγωγικών Αντιδράσεων»
(Εργαστήριο Χημείας Υλικών. Επιβλέπων καθηγητής κ.Τρικαλίτης)

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2000 –
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2005

- Πτυχιούχος του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. (με γενικό βαθμό “**Λίαν καλώς**”)
- Διπλωματική εργασία με τίτλο “*Επίδραση της συνδεσιμότητας (connectivity) των πόρων σε μεσοπορώδεις καταλύτες στην θερμοκρασία αλλαγής του ρυθμιστικού βήματος της διεργασίας από την χημική αντίδραση στην εσωτερική διάχυση*” Βαθμός Διπλωματικής 10

ΙΟΥΝΙΟΣ 2000

- Αποφοίτησε από το 2^ο Ενιαίο Λύκειο Βόλου. Βαθμός Απολυτηρίου 18

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

ΑΓΓΛΙΚΑ

**ΓΝΩΣΗ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗ**

- Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον Windows
- Fortan 77
- Προγράμματα: Ms-Office (Word, Excel, Power Point), Origin
- Photoshop
- Corel Draw
- Pinnacle

**ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ
ΕΜΠΕΙΡΑ**

**Σεπτέμβριος 2009 – Ιανουάριος
2010**

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας Ι» 8^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ιανουάριος 2009 – Ιούνιος 2009

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας Ι» 8^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σεπτέμβριος 2008 – Ιανουάριος 2009

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας Ι» 8^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σεπτέμβριος 2007 – Ιούνιος 2008

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Γενικής Χημείας» 1^{οο} και 2^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Φεβρουάριος 2007 – Ιούνιος 2007

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας ΙΙ» 8^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Σεπτέμβριος 2006 – Ιανουάριος 2007

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας Ι» 7^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Φεβρουάριος 2006 – Ιουνίου 2006

- Επικουρικό έργο στα εργαστήρια «Ανόργανης Χημείας Ι» 8^{οο} Εξαμήνου Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Φεβρουάριος 2005 – Απρίλιος 2005

- Εκπόνηση βιβλιογραφικής έρευνας για την εταιρία ΝΙΚΙ ΜΕΠΕ με θέμα “*Βιοϋλικά στην ορθοπεδική*”.

Ιούλιος 2003 – Αύγουστος 2003

- Πρακτική άσκηση στο Γενικό Χημείο του Κράτους Χημική Υπηρεσία Βόλου.
- Αναλύσεις τροφίμων, ποτών, λιπασμάτων και αποβλήτων.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ –WORKSHOPS

10/9/2009 – 11/9/2009

ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΜΕΝΟ ΣΕΜΙΝΑΡΙΟ (WORKSHOP) ΜΕ ΘΕΜΑ : «ΔΙΑΠΙΣΤΕΥΣΗ ΕΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ISO17025:2005» διάρκεια σεμιναρίου (2μέρες x 6 ώρες) που διοργάνωσε και υλοποίησε η FOOD ALLERGENS LABORATORY στο Ηράκλειο Κρήτης

5/1/2009 – 31/1/2009

“EMAT – ESTEEM Winter Workshop on Transmission Electron Microscopy 2009” with option “High Resolution TEM” The duration of the course was 100 hours, consisting of both theoretical courses and practical sessions. The following topics were covered : Specimen preparation / Principles of Image formation / Theory of electron diffraction / Diffraction contrast / Convergent beam electron diffraction / High resolution transmission electron microscopy / Reconstruction methods / Image simulation / Quantitative high resolution transmission electron microscopy / Aberration correction / Electron tomography / Scanning transmission electron microscopy / Practical use of the electron microscope

8/7/2008 – 10/7/2008

Interreg IIIA Greece – Cyprus, workshop on ‘NANO – Materials and Engineering (NANO-MAT) Department of Mechanical and Manufacturing Engineering, University of Cyprus

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

1/8/2008 – 31/10/2008

Απασχόληση ως χημικός με σύμβαση ανάθεσης έργου στο ερευνητικό πρόγραμμα (ΚΑ: 2416) με τίτλο «Εκπαίδευση και Έρευνα σε θέματα Νανο υλικών και Νανο Τεχνολογίας : Σχεδιασμός, Ανάπτυξη και Εφαρμογές – INTERREG IIIA ΕΛΛΑΔΑ – ΚΥΠΡΟΣ», με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Τρικαλίτη Παντελή.

1/2/2008 – 14/3/2008

Απασχόληση ως χημικός με σύμβαση ανάθεσης έργου στο ερευνητικό πρόγραμμα (ΚΑ: 2613) με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων νανοδομημένων στερεών για αποθήκευση υδρογόνου», με επιστημονικά υπεύθυνο τον κ. Τρικαλίτη Παντελή.

1/1/2006 – 31/12/2008

Απασχόληση ως χημικός με σύμβαση ανάθεσης έργου στο ερευνητικό πρόγραμμα (ΚΑ:2292) με τίτλο «Νέα αυτο – οργανούμενα μεσοδομημένα και μεσοπορώδη οξειδία του βαναδίου ως καταλύτες οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων » με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Τρικαλίτη Παντελή

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Ομιλίες

- 1 **4^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Πάτρα 22-23 Οκτωβρίου 2009.** Ανάπτυξη άμορφου οξειδίου του Γραφενίου και μελέτη προσρόφησης αερίων (N₂, H₂, CO₂, CH₄). Μπίνας Δ. Βασίλειος
- 2 **2ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου, Πλατανιάς Χανίων 16 – 20 Σεπτεμβρίου 2009.** Ανάπτυξη άμορφου οξειδίου του Γραφενίου και μελέτη προσρόφησης αερίων (N₂, H₂, CO₂, CH₄). Μπίνας Δ. Βασίλειος
- 3 **Διημερίδα Συλλόγου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Τμήματος Χημείας, Αθήνα, 27 – 28 Μαρτίου 2009.** Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου 2009 (*Προσκεκλημένη Ομιλία*)
- 4 **10ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Μέτσοβο 3 -4 Οκτωβρίου 2008.** Μεσοπορώδη Οργανοπυριτικά Υλικά για Αποθήκευση Υδρογόνου. Β.Δ. Μπίνας και Π.Ν. Τρικαλίτης.
- 5 **1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Κύπρος 3 – 7 Ιουλίου 2008.** Μεσοπορώδη Οργανοπυριτικά Υλικά για Αποθήκευση Υδρογόνου. Β.Δ. Μπίνας, και Π.Ν. Τρικαλίτης.
- 6 **XXIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, Αθήνα 23-26 Σεπτεμβρίου, 2007.** Νέα Αυτό-Οργανούμενα Νανοπορώδη Οξείδια του Βαναδίου Χρησιμοποιώντας Συμπυκνώσιμα Επιφανειοδραστικά Μόρια. Β.Δ. Μπίνας, Κ. Τριανταφυλλίδης και Π.Ν. Τρικαλίτης
- 7 **13ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Σαντορίνη, 6-9 Ιουλίου, 2007.** Νέα Αυτό-Οργανούμενα Νανο – Πορώδη Οξείδια του Βαναδίου Χρησιμοποιώντας Συμπυκνώσιμα Επιφανειοδραστικά Μόρια. Β.Δ. Μπίνας, και Π.Ν. Τρικαλίτης.
- 8 **12ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Σαντορίνη, 7-10 Ιουλίου, 2006.** Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νέων Αυτό-Οργανούμενων Πορωδών Βάναδο – Πυριτικών Υλικών. Β.Δ. Μπίνας, και Π.Ν. Τρικαλίτης.

Posters

- 1 **Solid Storage Properties of Hydrogen – International Perspectives Workshop, Crete, 10-11 June 2009,** Hydrogen Storage Properties of High Surface Area, Amorphous, Carbon Nanosheets Binas Vassilios, Philippidis A., Tsamourtzki K., Trikalitis P.
- 2 **1st International Conference on Metal –Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Kongresshalle Augsburg 8 -10 October, 2008.** Functionalized Organosilicas for Gas Storage Applications. Vassilios D. Binas
- 3 **3ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη 1-2 Νοεμβρίου, 2007.** Νέα Αυτό-οργανούμενα Νανο-Πορώδη Βάναδο-Πυριτικά Στερεά χρησιμοποιώντας Συμπυκνώσιμα Επιφανειοδραστικά

Μόρια. Β.Δ. Μπίνας, Κ. Τριανταφυλλίδης και Π.Ν. Τρικαλίτης.

- 4 **20^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας «Χημεία : Εκπαίδευση, Έρευνα και Εφαρμογές», Ιωάννινα 20-23 Σεπτεμβρίου, 2005.** Επίδραση της συνδεσιμότητας των πόρων σε μεσοπορώδεις καταλύτες στην θερμοκρασία αλλαγής του ρυθμιστικού βήματος της διεργασίας από την χημική αντίδραση στην εσωτερική διάχυση. Β.Δ.Μπίνας, Φ.Πομώνης.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- 1 **Hydrogen Storage Properties of High Surface Area, Amorphous, Carbon Nanosheets** Vassilios D. Binas, Aggelos Philippidis, Konstantina Tsamourtzis and Pantelis N. Trikalitis manuscript in preparation
- 2 **A New Microporous Organosilicate Material with Enhanced Gas Sorption Properties.** Vassilios D. Binas, and Pantelis N. Trikalitis manuscript in preparation
- 3 **Periodic Nanoporous Organosilicate Materials and Gas Sorption Properties.** Vassilios D. Binas, and Pantelis N. Trikalitis manuscript in preparation
- 4 **One-step Synthesis of Borderline Supermicroporous/Mesoporous V-MCM-41 Solids with Tunable Vanadium Content, Directed by a Long-Chain Amphiphilic Organosilane.** V. Binas, K. Triantafyllidis and P.N. Trikalitis *in preparation*

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

Πλήθως τεχνικών χαρακτηρισμού στερεών όπως:

Περίθλαση Ακτίνων Χ σε δείγματα σκόνης (powder X-ray diffraction), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία UV σε διάλυμα και στερεά, Φασματοσκοπία FT-IR και RAMAN, Θερμική ανάλυση (TGA), Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας (BET). Μετρήσεις προσρόφησης αερίων N₂, H₂, CO₂, CH₄. Χρήση αερίων και υγρών χρωματογράφων (GC-MS), Στοιχειακή Ανάλυση (C, N, O, S)

**ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΗ ΚΑΙ
ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- Μέλος της Ε.Ε.Χ.
- Πρόεδρος Οργανωτικής Επιτροπής 3^{ου} Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου 2010. Πρωταράς, Ιούλιος 2010
- Πρόεδρος Οργανωτικής Επιτροπής 2^{ου} Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου 2009. Πλατανιάς, Σεπτέμβριος 2009
- Πρόεδρος Οργανωτικής Επιτροπής 1^{ου} Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου 2008. Κύπρος Ιούλιος 2008
- Πρόεδρος Οργανωτικής Επιτροπής 13^{ου} Συνεδρίου Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης. Σαντορίνη Ιούλιος 2007
- Εμπειρία στην Οργάνωση εκδηλώσεων και Συνεδρίων.
- Συντάκτης του ηλεκτρονικού περιοδικού εκλαϊκευμένης επιστήμης (www.atmitos.gr)

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ Διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν

Περίληψη

Η σύνθεση νέων μικρο- και μέσο-πορωδών στερεών αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα πορώδη στερεά λόγω της χημικής σύστασης του ανόργανου ή ανόργανου – οργανικού σκελετού, της δομής, του πορώδους, της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους πόρων που διαθέτουν εμφανίζουν σημαντικές εφαρμογές σε ένα μεγάλο εύρος πεδίων.

Ιδιαίτερα, η κατάλυση και οι ενεργειακές εφαρμογές αποτελούν ίσως δύο από τα σημαντικότερα πεδία στα οποία βρίσκουν χρήση τα πορώδη στερεά. Η *κατάλυση* κατέχει σήμερα κυρίαρχη θέση τόσο σε επίπεδο βασικής διεπιστημονικής έρευνας όσο και σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών παίζοντας ένα σημαντικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή. Ταυτόχρονα, η καθημερινή μας ζωή είναι άμεσα συνδεδεμένη με την κατανάλωση *ενέργειας*. Η κατανάλωση όμως ενέργειας, καθώς και συγκεκριμένες συμβατικές μέθοδοι παραγωγής της, έχουν οδηγήσει σε φαινόμενα όπως στην υπερθέρμανση της ατμόσφαιρας (φαινόμενο θερμοκηπίου) με τις γνωστές πλέον συνέπειες τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία του ανθρώπου (ρύπανση, έντονα και ακραία καιρικά φαινόμενα, κλπ).

Στα πλαίσια αυτά και έχοντας σα κύριο στόχο την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νέων νανοπορωδών στερεών για προσροφητικές και καταλυτικές διεργασίες πραγματοποιήθηκε η παρούσα διατριβή.

Η παρούσα διατριβή αποτελείται από 4 κεφάλαια και ένα παράρτημα με πληροφορίες για τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν. Το πρώτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την βιβλιογραφική ανασκόπηση. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μεσοδομημένων και μεσοπορωδών βαναδοπυριτικών στερεών και έχει κύριο στόχο την χρήση τους στο πεδίο της κατάλυσης. Στα πλαίσια της μείωσης των εκπομπών CO₂ πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αποθήκευσης υδρογόνου (*πράσινος εναλλακτικός φορέας ενέργειας*) καθώς επίσης και μελέτη της αποθήκευσης CO₂ και της εκλεκτικότητας μεταξύ CO₂ και CH₄ σε δύο διαφορετικές οικογένειες νανο-υλικών (οργανοπυριτικά νανοπορώδη στερεά και υλικά βασισμένα σε άνθρακα). Έτσι λοιπόν, στο 3^ο κεφάλαιο αναφέρεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοδομημένων υβριδικών οργανοπυριτικών στερεών (PNO) και πραγματοποιείται η μελέτη των προσροφητικών τους ιδιοτήτων. Τέλος στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων του άμορφου οξειδίου του γραφενίου.

Όλα τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών συμπεριλαμβανομένων ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης, μέτρηση ειδικής επιφάνειας και κατανομής των πόρων, θερμική ανάλυση (TGA/DSC), στοιχειακή ανάλυση (C,H,N), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), Raman, ανακλαστικότητα ορατού–υπεριώδους-υπερύθρου (UV-vis/near IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Λέξεις κλειδιά: πορώδη στερεά, επιφανειοδραστικό μόριο, οξείδια μετάλλων μετάπτωσης, οργανοπυριτικά στερεά, γραφένιο, κατάλυση, αποθήκευση υδρογόνου, εκλεκτικότητα CO₂ και CH₄.

Abstract

The synthesis of new micro- and meso-porous solids is an important field of research worldwide. The diversity in their chemical and physical properties originating from the chemical composition of inorganic or inorganic-organic framework, structure and porosity is responsible for their wide range of technologically important applications.

In particular, catalysis and energy related applications are considered the most important. Catalysis, either homogeneous or heterogeneous, plays an important role to our modern society, because valuable products ranging from high value chemicals, to polymers and gasoline are accessible at an industrial scale through catalytic processes. At the same time, energy consumption in our modern society is a real concern because conventional energy sources (petroleum, natural gas and coal) are directly associated with climate change including global warming among others.

The present thesis, deals with the synthesis and characterization of new porous materials for application in heterogeneous catalysis (vanadium based catalysts) as well as in selective hydrogen and CO₂ storage (organo-silicates and graphene-based materials).

The thesis includes four (4) chapters and an annex with information on the techniques that were used. The first chapter includes the bibliographic review. In the second chapter, the synthesis and characterization of mesostructure and mesoporous vanadosilicates solid are reported, as well as a preliminary catalytic evaluation. Chapter three and four deals with the synthesis and characterization of nanoporous organosilica solids and carbon based materials, respectively. For these materials, extensive hydrogen, CO₂ and CH₄ sorption studies were conducted.

All solids were fully characterized with a variety of experimental techniques, including powder X-ray diffraction (PXRD), specific surface area and distribution of porous, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (C, N, H), Raman and FT-IR spectroscopy, UVvis/near IR diffuse reflectance spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM).

Key words: porous materials, surfactants, transition metal oxides, organosilicates, graphene, catalysis, adsorption of hydrogen, selectivity CO₂ και CH₄.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Πορώδη Υλικά

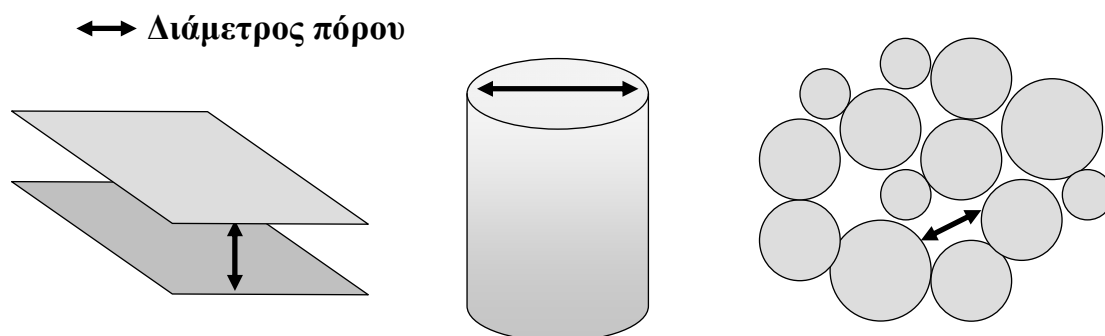
Τα πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, υποστηρικτικά καταλυτών, προσροφητικά υλικά, φίλτρα και για αποθήκευση αερίων (H_2 , CO_2 , CH_4). Στις διεργασίες αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο όχι μόνο οι χημικές τους ιδιότητες αλλά η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και η γεωμετρία των πόρων, καθώς τα μεγέθη αυτά ρυθμίζουν την διάχυση των αντιδρώντων προς τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, καθώς επίσης και την προσρόφηση και διαχωρισμό των μορίων ανάλογα με το μέγεθος και τη γεωμετρία τους.

Σε πολύ γενικές γραμμές ένα στερεό καλείται πορώδες όταν διαθέτει προσβάσιμες κοιλότητες, κανάλια, ρωγμές ή σχισμές οι οποίες έχουν μεγαλύτερο βάθος απ' ότι πλάτος. Σε αυτό το σημείο, κρίνεται σκόπιμο να οριστούν κάποιοι όροι που σχετίζονται με την περιγραφή και τον χαρακτηρισμό των πορωδών στερεών σύμφωνα με την IUPAC^{1,2}, και δίνονται στον πίνακα 1.1 παρακάτω.

Πίνακας 1.1. Ορισμοί σχετικοί με τον χαρακτηρισμό των πορώδων στερεών.

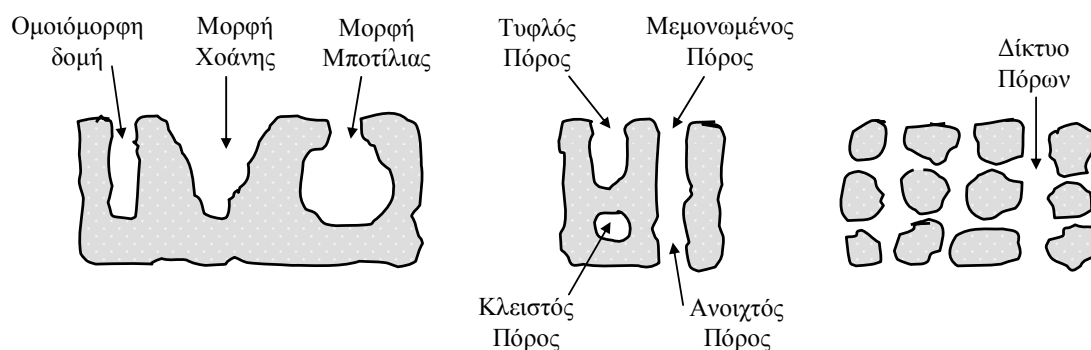
Όρος	Ορισμός
Πορώδες Στερεό	Στερεό με ευρείες κοιλότητες ή κανάλια
Ανοιχτός πόρος	Κοιλότητα ή κανάλι με πρόσβαση στην επιφάνεια
Διασυνδεδεμένος πόρος	Πόρος ο οποίος επικοινωνεί με άλλον
Κλειστός πόρος	Κενότητα που δε συνδέεται με την επιφάνεια
Κενότητα χώρου	Διάκενο μεταξύ των σωματιδίων
Μικροπόροι	Πόροι με διάμετρο μικρότερη από 2 nm
Μεσοπόροι	Πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 nm και 50 nm
Μακροπόροι	Πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη από 50 nm
Μέγεθος πόρου	Διάμετρος πόρου - μικρότερη διάσταση
Όγκος πόρου	Όγκος των πόρων σύμφωνα με καθορισμένες μεθόδους
Πορώδες (κλάσμα κενού χώρου)	Λόγος του όγκου πόρων προς τον φαινομενικό όγκο του σωματιδίου
Αληθινή πυκνότητα	Πυκνότητα του στερεού εξαιρουμένων των πόρων και του κενού χώρου που σχηματίζεται μεταξύ των σωματιδίων
Φαινόμενη πυκνότητα	Πυκνότητα του στερεού συμπεριλαμβανομένων κλειστών και μη προσβάσιμων πόρων
Bulk πυκνότητα	Πυκνότητα του στερεού συμπεριλαμβανομένων των πόρων και των κενοτήτων μεταξύ των σωματιδίων
Ειδική επιφάνεια	Συνολική επιφάνεια ανά μονάδα μάζας υλικού
Εξωτερική επιφάνεια	Επιφάνεια εξωτερική του σωματιδίου
Εσωτερική επιφάνεια	Επιφάνεια στα τοιχώματα των πόρων

Οι πόροι απεικονίζονται συχνά να έχουν ιδανικές κυλινδρικές γεωμετρικές δομές, σχισμές ή ακόμη ως κενά μεταξύ διασυνδεδεμένων σφαιρικών σωματιδίων (σχήμα 1.1).³ Τέτοια πρότυπα είναι κατάλληλα για την εκτίμηση των μορφολογικών παραμέτρων των στερεών όπως είναι η ειδική επιφάνεια, ο ειδικός όγκος πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων.



Σχήμα 1.1. Τυπικά πρότυπα της δομής των πόρων.

Στα πραγματικά υλικά ωστόσο οι πόροι μπορεί να συνδέονται μεταξύ τους με ακανόνιστο τρόπο και με κανάλια διαφορετικής διαμέτρου σχηματίζοντας περίπλοκα πορώδη δίκτυα. Τυπικές μορφές τέτοιων πραγματικών πόρων φαίνονται στο σχήμα 1.2.³

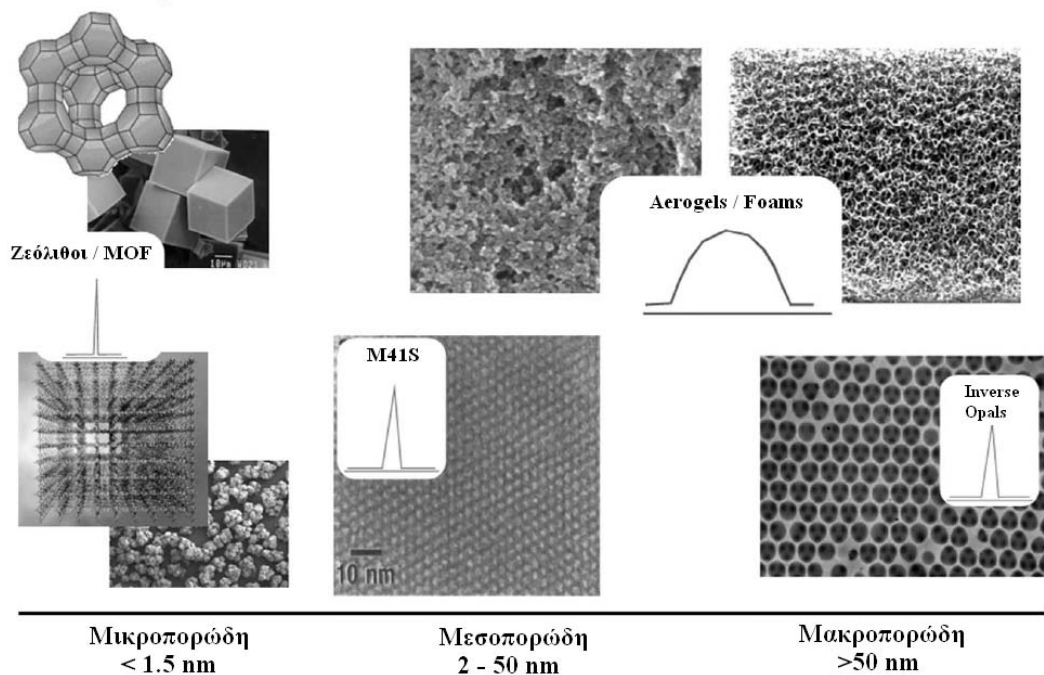


Σχήμα 1.2. Τυπικές μορφές πραγματικών πόρων.

Οι πόροι ανάλογα με τις διαστάσεις τους ταξινομούνται κατά IUPAC, ως εξής:

- Μικροπόροι, με διάμετρο μικρότερη από 2 nm
- Μεσοπόροι, με διάμετρο μεταξύ 2 nm και 50 nm
- Μακροπόροι, με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm.

Κατά αντιστοιχία, τα σχετικά στερεά χαρακτηρίζονται ως **μικροπορώδη**, **μεσοπορώδη**, και **μακροπορώδη** (βλέπε σχήμα 1.3). Αυτές οι 3 κατηγορίες μπορούν να περιγραφούν με τον όρο « **νανοπορώδη στερεά** ». Χαρακτηριστικά παραδείγματα μικροπορωδών στερεών αποτελούν οι ζεόλιθοι και ένας σημαντικός αριθμός πολυμερών συναρμογής (coordination polymers) που διαθέτουν ανόργανο-οργανικό ανοικτό σκελετό (MOF's: Metal-Organic Frameworks).



Σχήμα 1.3. Ταξινόμηση πορωδών στερεών με βάση το μέγεθος των πόρων και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων.

Αντιπροσωπευτικά μεσοπορώδη υλικά εντοπίζονται σε πυριτικά (SiO_2) και αργιλοπυριτικά στερεά καθώς και σε υποστηριγμένους αργίλους (pillared clays), ενώ χαρακτηριστικό παράδειγμα μακροπορώδων στερεών αποτελούν οι αφροί (foams).⁴

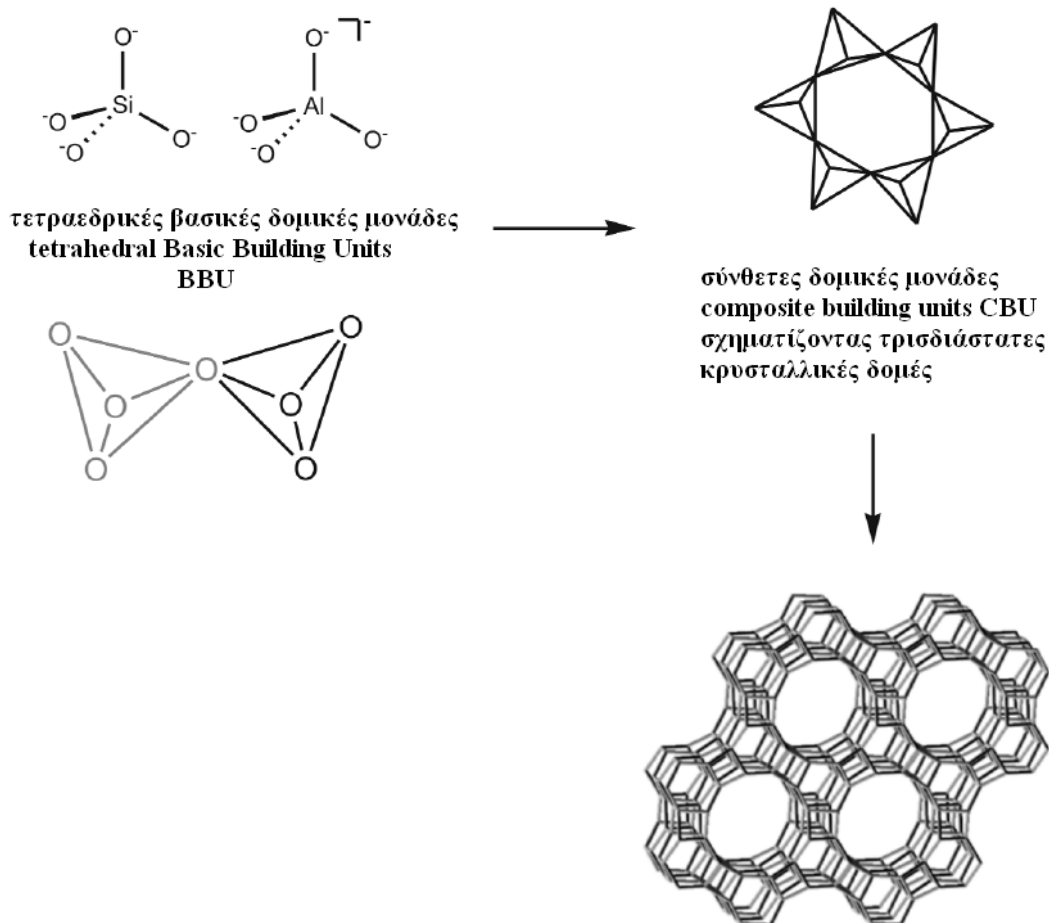
1.2 Ταξινόμηση πορωδών υλικών

1.2.1 Μικροπορώδη Στερεά (Ζεόλιθοι, Χαλκογονίδια, MOFs, COFs)

Τα μικροπορώδη στερεά έχοντας μέγεθος πόρων μικρότερο από 20\AA ^{1,5,6,7}, έχουν βρει σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές στην προσρόφηση και στο διαχωρισμό αερίων.⁸ Σε πολλές περιπτώσεις τα συγκεκριμένα στερεά είναι κρυσταλλικά όπως οι ζεόλιθοι αλλά υπάρχουν και αντίστοιχα άμορφα όπως οι ενεργοί άνθρακες.⁹

Τα πιο γνωστά και αντιπροσωπευτικά μικροπορώδη στερεά είναι οι ζεόλιθοι. Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ορυκτά ή προκύπτουν συνθετικά στο εργαστήριο και παρασκευάζονται εμπορικά. Εμφανίζονται ως αργιλοπυριτικά ορυκτά με γενικό μοριακό τύπο $A_{x/n}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2]$. Η ανάπτυξη των κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών ξεκίνησε την δεκαετία του 1940 με την σύνθεση του πρώτου συνθετικού ζεόλιθου από τους Breck, Milton, Barrer και τους συνεργάτες τους και στην συνέχεια συντέθηκαν και άλλοι εξίσου σημαντικοί ζεόλιθοι όπως οι A, X και Y.^{10,11}

Παραδοσιακά οι ζεόλιθοι ανήκουν στην οικογένεια των άργιλο-πυριτικών στερεών. Τα τετραεδρικός διευθετημένα άτομα Si ή και Al ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου σχηματίζοντας κυκλικές δομές με την μορφή τέτρα-, εξα- ή οκταμελών δακτυλίων (σχήμα 1.4). Με επανάληψη των τετραέδρων σχηματίζονται ομοιόμορφα κανάλια, κελιά και κοιλότητες. Λόγω του χαμηλότερου σθένους του αργιλίου ως προς το πυρίτιο, υπάρχει έλλειμμα θετικού φορτίου. Για την αντιστάθμισή του, ενυδατωμένα ανόργανα κατιόντα ή οργανικά μόρια βρίσκονται μέσα στις κοιλότητες του ανόργανου ή υβριδικού ανόργανου-οργανικού σκελετού και μπορούν να ανταλλάγουν εύκολα με άλλα χωρίς να αλλοιωθεί ο σκελετός του ζεολίθου.¹² Τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορεί να είναι αυτά των αλκαλίων (Li^+ , Na^+ , K^+) ή αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου, πρωτόνια καθώς επίσης και σπάνιες γαίες.



Σχήμα 1.4. Γενική συνθετική πορεία ζεολίθων για τον σχηματισμό τρισδιάστατων δικτύων.

Η ισομερής υποκατάσταση των τετραεδρικών μονάδων $[AlO_4]^{5-}$ και $[SiO_4]^{4-}$ από την $[PO_4]^{3-}$ τετραεδρική μονάδα, οδήγησε στην ανάπτυξη και τη σύνθεση των αργυλοφωσφορικών AIPOs και των πυριτοφωσφορικών SAPOs ζεολιθικών μορφών.^{13,14,15,16,17} Αυτοί οι ζεόλιθοι αποτελούν μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά, με μέγεθος πόρων στην περιοχή 10-15Å, των οποίων η σύνθεση είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε για τους αργυλοπυριτικούς ζεολίθους παρουσία φωσφορικών ιόντων.^{18,19} Η χρήση οργανικών κατιόντων (τέτρα-αιθυλαμμώνιο TEA⁺, τετρα-προπυλαμμώνιο TPA⁺)^{20,21} ουδέτερων μόριων (π.χ. αιθέρες, αλκοόλες και αμίνες)^{22,23} ή ιοντικών ζευγών (π.χ. αλκαλικά ιόντα)²⁴, η παρουσία μεταλλικών ιόντων καθώς και οι συνθήκες σύνθεσης (pH, θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης) καθορίζουν την τρισδιάστατη δομή του ζεολίθου και κατά συνέπεια τις μορφολογικές του ιδιότητες.

Παρόλο που τα μικροπορώδη οξειδικά υλικά όπως οι ζεόλιθοι βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές σε καταλυτικές και άλλες διεργασίες δεν εμφανίζουν όμως ενδιαφέρουσες οπτικές, ηλεκτρονικές και φωτονικές ιδιότητες. Η απουσία αυτών των ιδιοτήτων εντοπίζεται στο γεγονός ότι ο ανόργανος οξειδικός σκελετός είναι μονωτής. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με σύνθεση μια σειράς μη-οξειδικών υλικών τα οποία περιέχουν χαλκογονίδια (Q = S, Se, Te) στην θέση του οξυγόνου. Στην περίπτωση των μικροπορωδών χαλκογονιδίων έγινε χρήση ιοντικών ομάδων από μέταλλο-χαλκογονίδιο όπως για παράδειγμα τα ανιόντα $[MQ_4]^{4-}$, $[M_2Q_6]^{4-}$, $[M_4Q_{10}]^{4-}$, $[M^+Q_3]^{3-}$ όπου M = Ge, Sn, M' = Ga, In, Sb και Q = S, Se, Te τα οποία συνδέονται με κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης (Fe(II), Zn(II), Cu, Ag, Cd, κ.α.).^{25,26,27,28,29} Οι δομές που προκύπτουν φέρουν αρνητικό φορτίο και σταθεροποιούνται από πρωτονιωμένες αμίνες ή τεταρτοταγή κατιόντα αμμωνίου.

Όλες αυτές οι κατηγορίες μικροπορωδών κρυσταλλικών στερεών που έχουν αναφερθεί αποτελούνται από καθαρά ανόργανο σκελετό. Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση μιας νέας κατηγορίας πορωδών υλικών έχει δημιουργήσει ένα νέο και πολύ ενεργό ερευνητικό πεδίο. Η κατηγορία των υλικών αυτών είναι ευρύτερα γνωστή σαν μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (MOF, Metal-Organic Frameworks), όπως και με την ονομασία πολυμερή συναρμογής (Coordination Polymers).³⁰ Ένα υλικό για να χαρακτηριστεί μέταλλο-οργανικό στερεό θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- ισχυρούς δεσμούς που θα προσδίδουν σταθερότητα (robustness),
- υποκαταστάτες γέφυρας (linking units),
- και να έχει υψηλή κρυσταλλικότητα

Σε αντίθεση με τους διάφορους τύπους κρυσταλλικών μικροπορωδών οξειδικών υλικών και των αντίστοιχων χαλκογονιδίων των οποίων ο σκελετός είναι καθαρά ανόργανος, στα MOF (ανεξαρτήτως αν η δομή τους αποτελείται από μονοδιάστατο, δυσδιάστατο ή τρισδιάστατο σκελετό) η συνδεσιμότητα πραγματοποιείται μέσω μεταλλικών κατιόντων ή συσσωματωμάτων αυτών που ενώνονται με διδοντικούς ή πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Τα σκελετικά υλικά που προκύπτουν είναι υβριδικά και αποτελούνται από ανόργανες και οργανικές δομικές μονάδες και δεν έχουν καμία σχέση με ανόργανα μικροπορώδη υλικά που φιλοξενούν στις κοιλότητες τους οργανικά μόρια αμινών.

Η παρασκευή υλικών της οικογένειας MOF ξεκίνησε στις αρχές του 1990, σαν επέκταση προηγούμενων εργασιών πάνω σε τρισδιάστατα σκελετικά υλικά που είχαν σαν υποκαταστάτες κυανιούχα ανιόντα, γνωστά και ως **Prussian Blue**. Ένα παράδειγμα του τύπου των υλικών αυτών είναι το $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, όπου οκταεδρικά συναρμοσμένα κατιόντα Fe^{2+} και τετραεδρικά συναρμοσμένα κατιόντα Zn^{2+} συνδέονται γραμμικά με ανιόντα CN^- .³¹ Αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός τρισδιάστατου σκελετικού υλικού που διαθέτει κοιλότητες, στις οποίες φιλοξενούνται κατιόντα K^+ και μόρια νερού. Θέλοντας να μεγαλώσουν τις κοιλότητες αυτές, διάφορες ερευνητικές ομάδες σκέφτηκαν να αντικαταστήσουν τα κυανιούχα συνδετικά κατιόντα με άλλα μεγαλύτερου μεγέθους, όπως νιτρίλια (nitriles),³² αμίνες (amines) και καρβοξυλικές ομάδες (carboxylates)³³. Υπάρχει μεγάλος αριθμός τέτοιων δομικών μονάδων για να πραγματοποιηθεί η παραπάνω μεθοδολογία, αλλά ειδικά στις πρώτες προσπάθειες παρασκευής αυτών των υλικών η κατασκευή τους αντιμετώπιζε προβλήματα όπως της αλληλοδιείσδυσης των σκελετών (lattice interpenetration) και της χαμηλής τους σταθερότητας με την απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη από τα κανάλια της δομής.

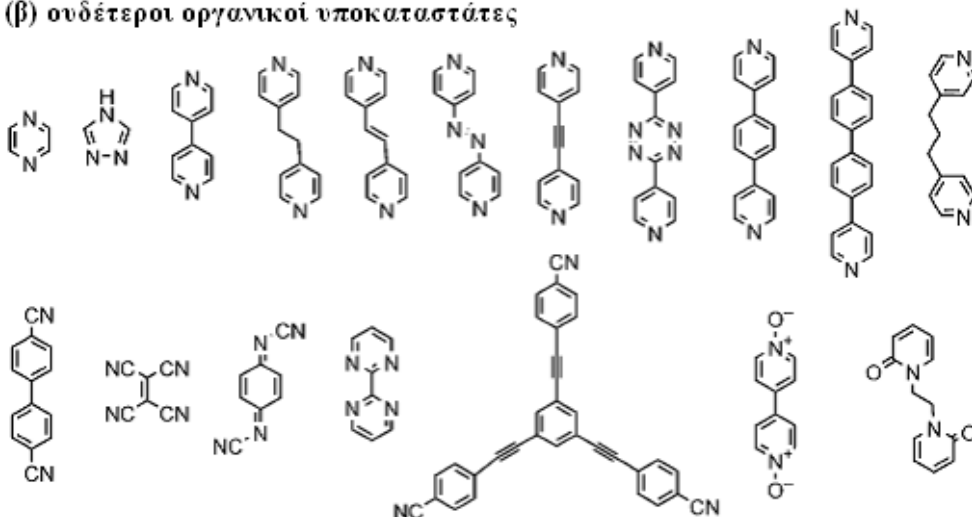
Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην συστηματική παρασκευή αυτών των υλικών, η οποία οδηγεί σε σύνθεση ενός μεγάλου αριθμού μέταλλο-οργανικών σκελετικών δομών. Μελέτη της προσρόφησης αερίων πιστοποιεί την ύπαρξη μικροπορώδους δομής. Η επιτυχία αυτή, οφείλεται αφενός στην χρήση δύσκαμπτων δι- και τρι- καρβοξυλικών ομάδων και αφετέρου στις προσεκτικά επιλεγμένες πειραματικές συνθήκες.

Ένα μεγάλο πλήθος οργανικών μορίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες γέφυρας στη σύνθεση μεταλλο-οργανικών υλικών (σχήμα 1.5).^{4,34,35} Ένας υποκαταστάτης για να θεωρηθεί κατάλληλος θα πρέπει να είναι πολυδοντικός

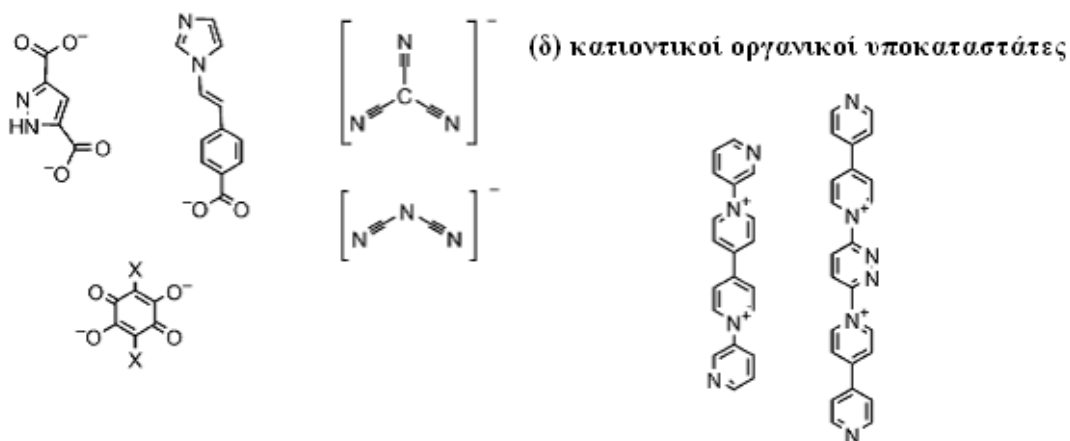
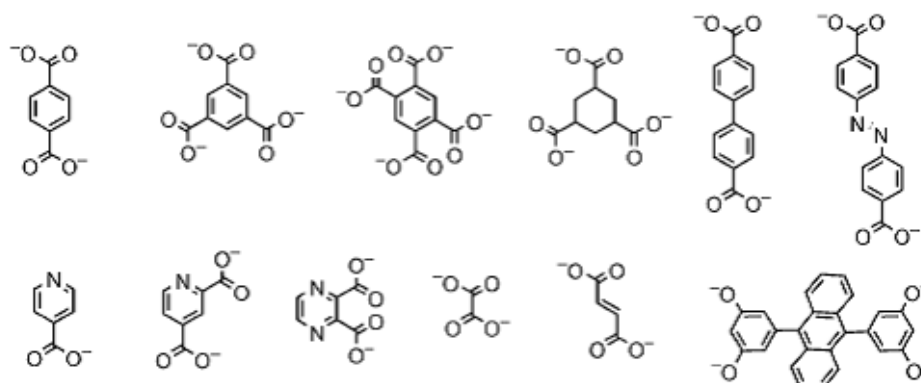
(α) ανόργανοι υποκαταστάτες



(β) ουδέτεροι οργανικοί υποκαταστάτες



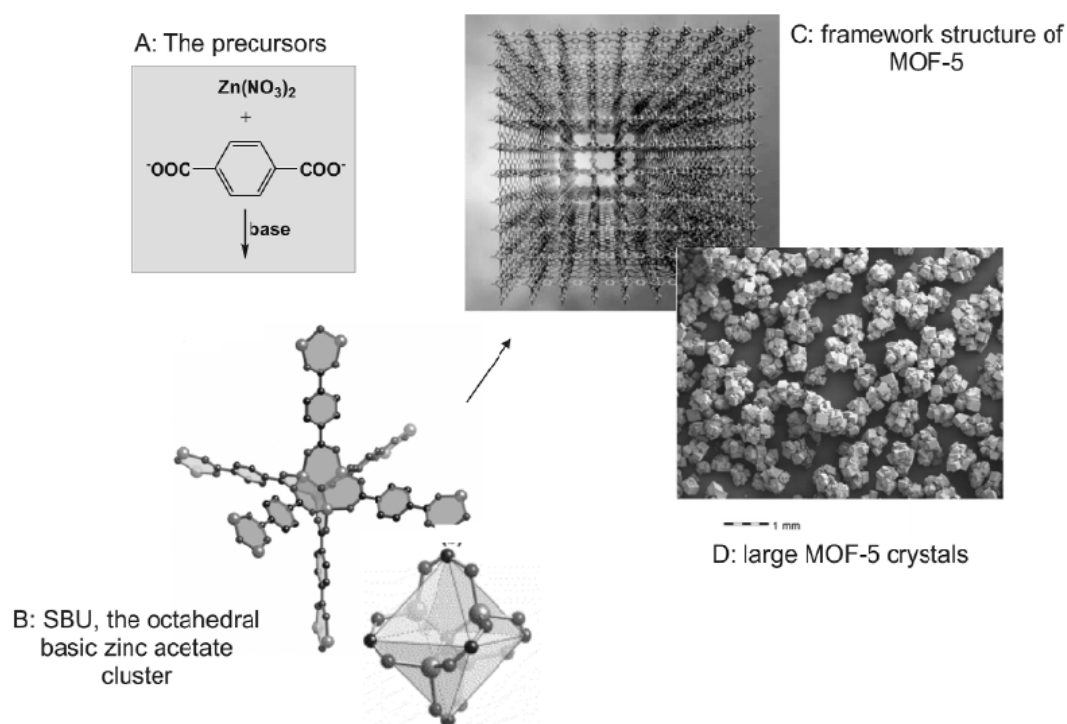
(γ) ανιοντικοί οργανικοί υποκαταστάτες



Σχήμα 1.5. Είδη οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των MOFs.

με δύο ή περισσότερα άτομα δότες για συναρμογή και να είναι εύκαμπτος συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στην σταθερότητα του σκελετού της δομής. Οι διαθέσιμοι υποκαταστάτες ποικίλουν στο είδος των ατόμων μέσω των οποίων συνδέονται με το μέταλλο και συνηθέστερα πρόκειται για μόρια με δότες οξυγόνου ή αζώτου, ενώ περιορισμένες είναι οι περιπτώσεις όπου η συνένωση πραγματοποιείται μέσω ατόμων θείου (σχήμα 1.5). Οι οργανικοί υποκαταστάτες δεν διαφοροποιούνται μόνο στο είδος του ατόμου μέσω του οποίου γεφυρώνεται με το μέταλλο, αλλά και στο φορτίο. Έτσι υπάρχουν οι ανιοντικοί, οι ουδέτεροι, ενώ ελάχιστοι είναι οι κατιοντικοί οργανικοί υποκαταστάτες. Επιπλέον τα οργανικά μόρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν στο προσανατολισμό των λειτουργικών ομάδων—γραμμικά ή τριγωνικά— καθώς και στο μήκος.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα των μέταλλο–οργανικών σκελετών (MOF) είναι η σύνθεση του MOF-5 που συντέθηκε με βάση το μεταλλικό κατιόν Zn^{2+} (οκταεδρικό $Zn_4O(CO_2)_6$ –cluster) και την οργανική δομική μονάδα 1,4 – benzenedicarboxylate BDC. Μια τυπική σύνθεση του MOF-5 πραγματοποιείται με θέρμανση διαλύματος νιτρικού ψευδαργύρου σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και 1,4 – benzenedicarboxylate (BDC) σε κλειστό δοχείο στους 373K (σχήμα 1.6). Κάνοντας χρήση ως συνδέσμου της μονάδας $[Zn_4O]^{6+}$ και ως γέφυρας το τереφθαλικό ιόν ($^-OOC-C_6H_4-COO^-$) προκύπτει μια κυβική διάταξη (3D).



Σχήμα 1.6. Συνθετική πορεία και δομικά χαρακτηριστικά MOF-5.

Οι κρύσταλλοι έχουν πολύ χαμηλή πυκνότητα (0.59 g cm^{-3}) και ο σκελετός είναι σταθερός σε θερμοκρασίες $>300 \text{ }^\circ\text{C}$.³⁶ Η ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων είναι πολύ υψηλός σε σχέση με τους πιο γνωστούς ζεόλιθους.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα μέταλλο – οργανικά σκελετικά υλικά είναι η δυνατότητα να σχηματίζουν μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 10 \AA , μεταβάλλοντας το μέγεθος είτε των ανόργανων δομικών μονάδων είτε το μέγεθος των οργανικών δομικών μονάδων του σκελετού.

Μια νέα οικογένεια πορωδών υλικών που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, σχεδόν παράλληλα με την σύνθεση κρυσταλλικών πορωδών τύπου MOF, είναι πορώδη υλικά πολύ χαμηλής πυκνότητας. Τα υλικά αυτά συνοπτικά ταξινομούνται στις οικογένειες των hypercrosslinked polymers (HCPs)^{37,38,39,40,41,42,43,44}, των polymers of intrinsic microporosity (PIMs)^{45,46,47,48}, των conjugated microporous polymers (CMPs)^{49,50,51,52,53,54,55,56}, των element – organic materials (EOFs)⁵⁷, των crystalline triazine – organic frameworks (CTFs)^{58,59} και των covalent – organic framework materials (COFs)^{60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73}. Στις δομές όλων των παραπάνω οικογενειών υλικών, συμμετέχουν άτομα από την πρώτη και δεύτερη σειρά του περιοδικού πίνακα με κυρίαρχο το άτομο του άνθρακα, ενώ σε μερικές περιπτώσεις συνυπάρχουν στις δομές άτομα Si και αλογόνων. Οι δομές τους απαρτίζονται από ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων που τις αποτελούν. Τα υλικά αυτά είναι πολύ χαμηλής πυκνότητας, το COF-108 έχει πυκνότητα 0.17 g cm^{-3} (οι αντίστοιχες τιμές πυκνότητας για τα κρυσταλλικά υλικά IRMOF-1 και το διαμάντι είναι 0.59 g cm^{-3} και 3.5 g cm^{-3} αντίστοιχα). Η σύνθεση των υλικών αυτών έχει επιτευχθεί κυρίως μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού πολυπροσθήκης ή πολύ συμπίκνωσης ενός ή περισσότερων τύπων μονομερών υπό κατάλληλες συνθήκες. Τα υλικά που έχουν προκύψει παρουσιάζουν υψηλή χημική, θερμική σταθερότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια με εύρος των παρατηρούμενων τιμών κυμαίνεται από $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ έως και $4200\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Ανάλογα με τα αρχικά μονομερή και τις συνθήκες αντίδρασης, μπορεί να είναι μικροπορώδη ($< 20\text{\AA}$) ή μεσοπορώδη ($> 20\text{\AA}$) ή να παρουσιάζουν ταυτόχρονα και τα δύο είδη πορώδους. Οι δομές των περισσότερων οικογενειών είναι άμορφες, εκτός των οικογενειών CTF και COF που έχουν παρατηρηθεί κυρίως κρυσταλλικές δομές.

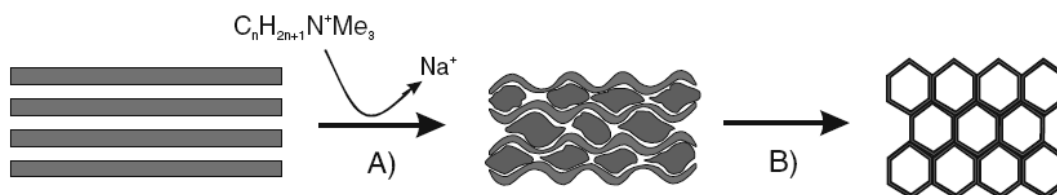
Όλες αυτές οι εξωτικές δομές που ανήκουν στην κατηγορία μικροπορωδών στερεών έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών ανάλογα με τις ιδιότητες και την χημική σύσταση που εμφανίζουν στον ανόργανο σκελετό. Το μοναδικό μειονέκτημα που

παρουσιάζουν είναι το μικρό μέγεθος των καναλιών που περιορίζει το εύρος των εφαρμογών τους και η σχετικά μικρή θερμική σταθερότητα σε σχέση με τα κλασσικά πορώδη στερεά όπως οι ζεόλιθοι.

1.2.2 Μεσοπορώδη Στερεά (M41S, οξείδια Μετάλλων Μετάπτωσης, Οργανοπυριτικά)

Τα μεσοπορώδη στερεά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας εξαιτίας της άρσης των περιορισμών σε σημαντικές διεργασίες που επιβάλλει το μικρό μέγεθος πόρων των κλασσικών μικροπορωδών στερεών όπως είναι οι ζεόλιθοι. Συγκεκριμένα, τα μικροπορώδη στερεά επιτρέπουν την προσρόφιση/διάχυση μικρού μεγέθους μορίων της τάξης συνήθως του 1nm. Ο σημαντικός αυτός περιορισμός αποτέλεσε το έναυσμα για την ανάπτυξη μεσοπορωδών στερεών τα οποία θα διέθεταν φυσικοχημικές ιδιότητες ανάλογες με αυτές των μικροπορωδών στερεών αλλά μεγαλύτερη και ελεγχόμενη διάμετρο πόρων.

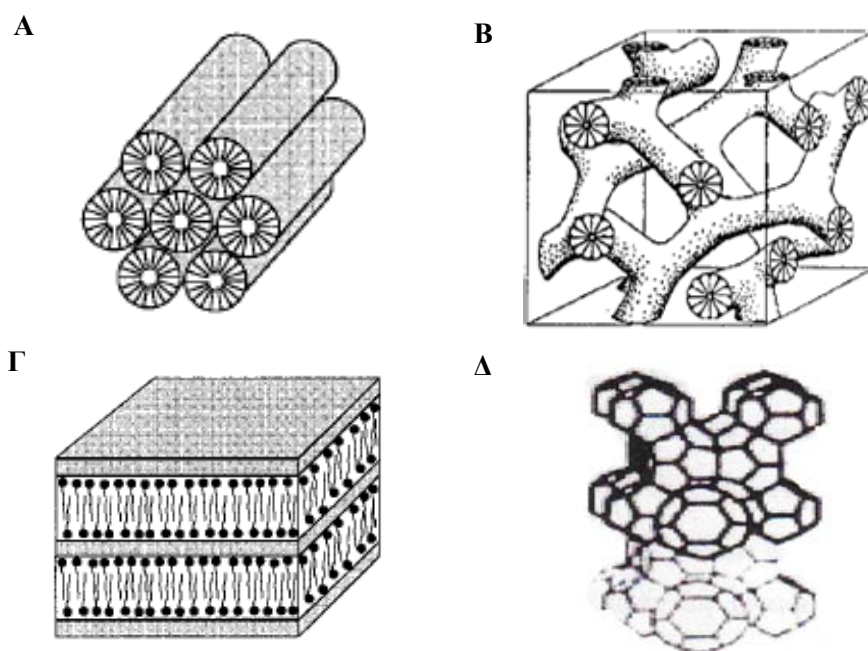
Το 1992 δημοσιεύθηκαν εξαγωνικά οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά από δύο διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Οι ερευνητές Kuroda και Inagaki με τους συνεργάτες τους συνέθεσαν εξαγωνικά οργανωμένο μεσοπορώδες στερεό με το όνομα FSM-16 (FSM, Folder sheet materials) από ένα φυλλόμορφο αργυλοπυριτικό στερεό με την χρήση κατιοντικών επιφανειοδραστικών μορίων μετά από κατάλληλη υδροθερμική κατεργασία (σχήμα 1.7)⁷⁴.



Σχήμα 1.7. Συνθετική πορεία εξαγωνικά οργανωμένου μεσοπορώδους στερεού σύμφωνα με τους Kuroda και Inagaki, (A) ιον-ανταλλαγή, (B) θερμική κατεργασία.

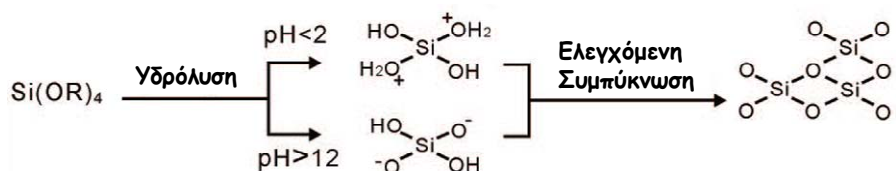
Από την άλλη οι ερευνητές της Mobil δημοσίευσαν για πρώτη φορά την σύνθεση μιας οικογένειας νέων μεσοπορωδών στερεών με το όνομα M41S^{75,76}. Τα συγκεκριμένα, πρόκειται για πυριτικά στερεά που διαθέτουν στενή και ελεγχόμενη κατανομή πόρων στην περιοχή 15–100 Å, υψηλό βαθμό οργάνωσης των μεσοπόρων

(εξαγωνική, κυβική) και μεγάλη ειδική επιφάνεια ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Η καινοτομία της ομάδας της Mobil εντοπίζεται στην χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες (διαλύτης, συγκέντρωση, θερμοκρασία) έχουν την ιδιότητα να αυτοοργανώνονται σε μικκύλια τα οποία δρουν ως δομικό καλούπι (template) για την ανάπτυξη του ανόργανου σκελετού. Το συγκεκριμένο συνθετικό πρωτόκολλο έχει εφαρμοστεί τα τελευταία 15 χρόνια με αξιοσημείωτη επιτυχία για την ανάπτυξη πληθώρας διαφορετικών μεσοπορωδών πυριτικών στερεών. Τις πιο αντιπροσωπευτικές δομές αποτελούν τα στερεά τύπου MCM-41 τα οποία διαθέτουν 2D εξαγωνική δομή πόρων (σχήμα 1.8α), τα στερεά MCM-48 τα οποία έχουν τρισδιάστατη κυβικά οργανωμένη δομή πόρων (σχήμα 1.8β) με ομάδα χώρου συμμετρίας $Ia-3d$ (space group #230), και τα στερεά τύπου SBAs (Santa Barbara Amorphous) με τρισδιάστατη οργανωμένη δομή, συνήθως κυβική (SBA-1, Pm-3n, βλέπε σχήμα 1.8δ). Η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και οι ιδιότητες των ανωτέρω στερεών έχει αποτελέσει αντικείμενο αρκετών άρθρων ανασκόπησης^{77,78,79,80,81}. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί μια πολύ σημαντική διαφορά μεταξύ των μεσοπορωδών και των μικροπορωδών ζεολιθικών στερεών, εκτός του μεγέθους των πόρων, η οποία εντοπίζεται στο γεγονός ότι στο σύνολό τους τα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά διαθέτουν άμορφο σκελετό σε αντίθεση με τον κρυσταλλικό σκελετό των ζεολίθων.



Σχήμα 1.8. Οργάνωση πόρων σε τυπικά μεσοπορώδη στερεά: Α) MCM-41, Β) MCM-48, Γ) MCM-50, και Δ) SBA-1.

Η σπουδαιότητα της συγκεκριμένης ανακάλυψης εντοπίζεται, όχι τόσο στις ιδιότητες των λαμβανόμενων στερεών, αλλά στην πρωτοποριακή μέθοδο σύνθεσής τους. Η συνθετική πορεία των MCM είναι παρόμοια με αυτή των ζεολίθων. Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων να σχηματίζουν μικκύλια σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό. Τα μικκύλια αυτά υπό ορισμένες συνθήκες αποκτούν ραβδοειδές σχήμα και είναι οργανωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε η υδρόφοβη οργανική αλυσίδα να βρίσκεται προς το κέντρο του μικκυλίου και το υδρόφιλο άκρο εξωτερικά, προς τον διαλύτη. Η σύνθεση των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών περιλαμβάνει αρχικά την αλληλεπίδραση επιφανειοδραστικών ομάδων (π.χ. αλάτων τεταρτοταγών αμινών όπως το cetyltrimethylammonium bromide C_n TAB, cetyltrimethylammonium chloride C_n TAC, cetyltrimethylammonium hydroxide C_n TAOH όπου $n = 10-18$) με μονομερής ή ολιγομερής πυριτικές ομάδες προερχόμενες από μερική υδρόλυση στερεών όπως sodium metasilicate Na_2SiO_3 , tetrabutyl orthosilicate TBOS, tetraethyl orthosilicate TEOS, tetramethyl orthosilicate TMOS. Οι πυριτικές ομάδες συμπυκνώνονται μεταξύ τους παρουσία κάποιου καταλύτη, οξέως (HCl) ή βάσης (NaOH), σύμφωνα με το παρακάτω γενικό σχήμα:



Το διάλυμα των αντιδρώντων υφίσταται ωρίμανση στους $70 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ για 24–144 ώρες. Το στερεό διηθείται, εκπλένεται και ξηραίνεται. Τελικά, η πορώδης δομή αυτών των υλικών προκύπτει είτε μετά από προσεκτική θέρμανση συνήθως στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ σε αέρα ώστε να πραγματοποιηθεί η καύση του οργανικού μέρους είτε με ιονανταλλαγή σε ηπιότερες συνθήκες.

Η επιλογή του επιφανειοδραστικού μορίου καθώς και οι συνθήκες παρασκευής επηρεάζουν σημαντικά τόσο τις φυσικοχημικές όσο και τις μορφολογικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Ήδη το 1994 οι ερευνητές της Mobil διαπίστωσαν πως η σχετική συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών μορίων στο διάλυμα επηρεάζει σημαντικά την δομή του τελικού προϊόντος⁸². Επίσης παρατήρησαν ότι η διάμετρος των πόρων των MCM-41 αυξάνεται αν χρησιμοποιηθούν αντίστοιχα στη σύνθεση τεταρτοταγής αμίνες με μεγαλύτερο μήκος ανθρακικής αλυσίδας ($C_{12}\text{TAB} < C_{14}\text{TAB} < C_{16}\text{TAB}$).

Η επίδραση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του επιφανειοδραστικού μορίου στη δομή του τελικού υλικού περιγράφεται από την αδιάστατη παράμετρο g η οποία ορίζεται από την σχέση:

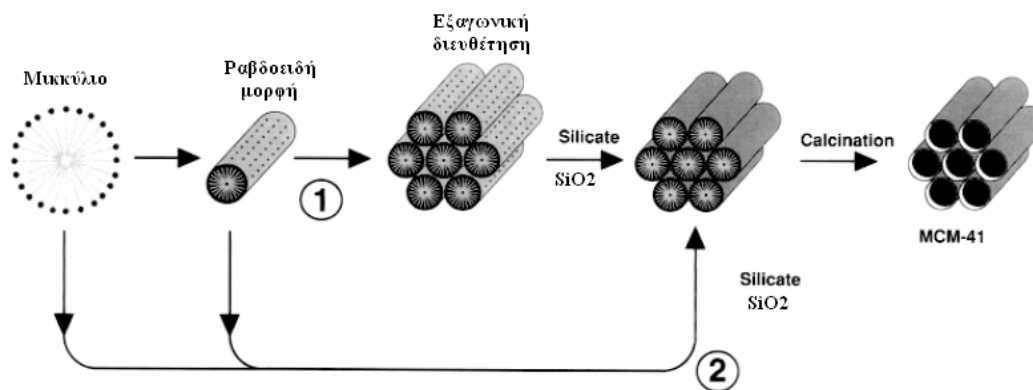
$$g \equiv \frac{V}{a_o l_c}$$

όπου V – είναι ο αποτελεσματικός όγκος της υδρόφοβης αλυσίδας, a_o – είναι η μέση τιμή της επιφάνειας της υδρόφιλης ομάδας και l_c – είναι το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας⁸³.

Η παράμετρος g εξαρτάται από την μοριακή γεωμετρία του επιφανειοδραστικού μορίου, όπως είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην υδρόφοβη αλυσίδα, ο βαθμός κορεσμού αυτής καθώς και το μέγεθος και το φορτίο της πολικής ομάδας. Η επίδραση του διαλύτη καθώς και η ιοντική ισχύ, το pH, η χρήση συν-επιφανειοδραστικών μορίων καθώς και η θερμοκρασία επηρεάζουν τις παραμέτρους V , a_o και l_c ^{84,85,86,87}. Καθώς αυξάνει η τιμή του g προκύπτει μείωση της επιφανειακής καμπυλότητας των μικκυλίων με αποτέλεσμα να προκύπτει μετάπτωση της δομής από κυβική σε εξαγωνική και τέλος σε φυλλόμορφη δομή. Στον πίνακα 1.2 δίνονται οι κρίσιμες τιμές παραμέτρου g καθώς και οι αναμενόμενες δομές που προκύπτουν για κάθε τιμή^{88,89}.

Πίνακας 1.2. Παράμετρος g επιφανειοδραστικών μορίων, αναμενόμενες δομές και τυπικά μεσοπορώδη στερεά που προκύπτουν.

Παράμετρος g	Αναμενόμενες δομές	Τυπικά Υλικά
< 1/3	3D – Εξαγωνική (P6 ₃ /mmc)	SBA – 2
1/3	Κυβική (Pm-3n)	SBA – 1
1/2	2D – Εξαγωνική (p6mm)	MCM – 41, FSM – 16, SBA – 3
1/2 – 2/3	Κυβική (Ia-3d)	MCM – 48
1	Φυλλόμορφη	MCM – 50



Σχήμα 1.9. Μηχανισμός πρότυπου υγρού–κρυστάλλου (LCT) για την ανάπτυξη μεσοπορωδών δομών σύμφωνα με τον Beck και τους συνεργάτες του.⁷⁶

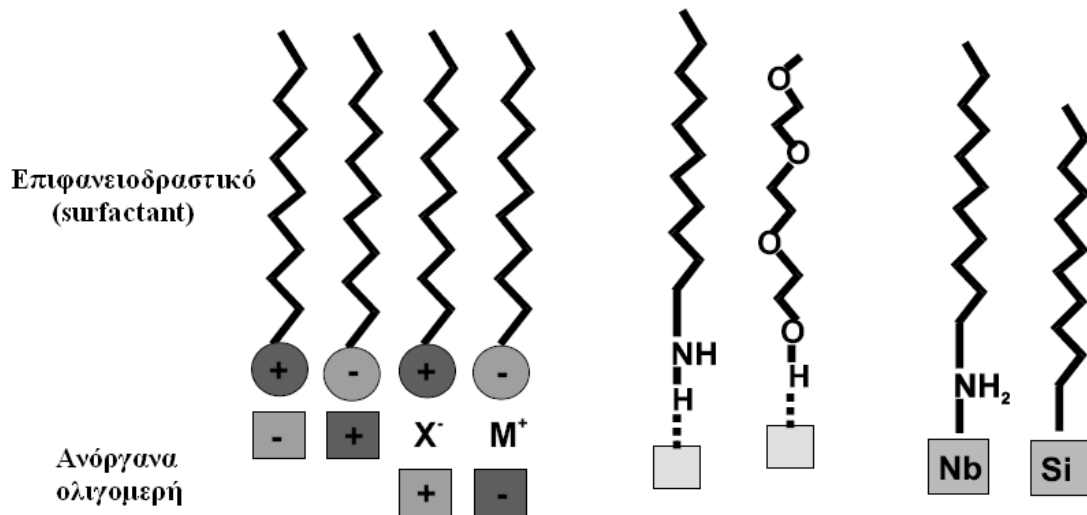
Η σχηματιζόμενη ανόργανη–οργανική μεσοφάση συγκρατείται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της θετικά φορτισμένης ομάδας του επιφανειοδραστικού και του αρνητικά φορτισμένου πυριτικού σκελετού. Διάφορες μελέτες έχουν γίνει όσον αφορά τον μηχανισμό σχηματισμού αυτών των μικκυλίων χωρίς όμως να δίνουν έναν ξεκάθαρο αποτέλεσμα. Ωστόσο, ο μηχανισμός “υγρού–κρυστάλλου” (Liquid – Crystal Templating, LCT) ο οποίος προτάθηκε από τον Beck και τους συνεργάτες του⁷⁶ αμέσως μετά την ανακάλυψη των MCM–41 φαίνεται πως δεν είναι η πιθανότερη διαδικασία (σχήμα 1.9) και η επικρατέστερη είναι αυτή της συνεργιστικής αυτό-οργάνωσης, σύμφωνα με την οποία η δημιουργία των μικκυλίων γίνεται ταυτόχρονα με την διεργασία συμπίκνωσης των πυριτικών ομάδων όπως περιγράφεται παρακάτω.

Οι ερευνητές της Mobil πρότειναν δύο βασικές συνθετικές πορείες σχηματισμού των MCM – 41. Στην πρώτη πορεία αρχικά σχηματίζεται η υγρή κρυσταλλική φάση η οποία στην συνέχεια αλληλεπιδρά με τα πυριτικά ανιόντα (πορεία 1, σχήμα 1.9). Στην δεύτερη πορεία η οργανωμένη φάση είναι απόρροια της ταυτόχρονης αλληλεπίδρασης των πυριτικών ανιόντων και του σχηματισμού του μικκυλίου (πορεία 2, σχήμα 1.9). Η πρώτη συνθετική πορεία δεν μπορεί να ερμηνεύσει τον σχηματισμό εξαγωνικά οργανωμένων μεσοπορωδών στερεών τύπου MCM–41 για συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικού μορίου μικρότερες του 1 wt%, το οποίο είναι πολύ χαμηλό ποσοστό για τον σχηματισμό υγρών κρυστάλλων^{90,91}. Η δεύτερη συνθετική πορεία αναπτύχθηκε περαιτέρω από τον Monnier και τους συνεργάτες του, σε έναν γενικότερο μηχανισμό συνεργιστικής αυτό-οργάνωσης (cooperative assembly mechanism)⁹². Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ανόργανων

ολιγομερών με επιφανειοδραστικά μόρια είναι ηλεκτροστατικής φύσεως, Van der Waals και αλληλεπιδράσεις με δεσμούς υδρογόνου^{93,94}. Η φύση των αλληλεπιδράσεων που οδηγούν στον σχηματισμό οργανωμένων μεσοφάσεων εξαρτάται από το φορτίο τόσο των επιφανειοδραστικών μορίων όσο και των πυριτικών ολιγομερών το οποίο και καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Ανάλογα με την τιμή του pH τα πυριτικά ολιγομερή μπορεί να είναι με την μορφή αρνητικά φορτισμένων ανιόντων SiO_4^{4-} (I^-) σε αλκαλικό διάλυμα είτε με την μορφή θετικά φορτισμένων κατιόντων σε όξινο διάλυμα (I^+) με $\text{pH} < 2$.

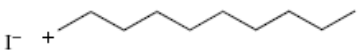
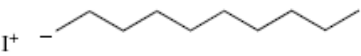
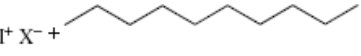
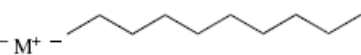



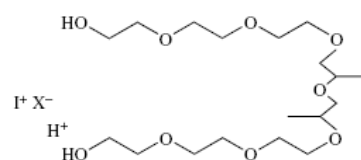
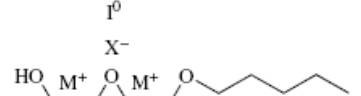
Σε **αλκαλικό διάλυμα ($\text{pH} > 7$)** τα αρνητικά φορτισμένα πυριτικά ολιγομερή (I^-) αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (S^+) (συνθετική πορεία S^+I^- , πίνακας 1.3) ή με ανιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (S^-) όπου για τον σχηματισμό μεσοδομής χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα, θετικά φορτισμένα αντισταθμιστικά κατιόντα (M^+) (συνθετική πορεία $S^-M^+I^-$, πίνακας 1.3). Σε **όξινο διάλυμα ($\text{pH} < 2$)** τα θετικά φορτισμένα πυριτικά ολιγομερή (I^+) αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά είτε με ανιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (S^-) (συνθετική πορεία S^-I^+) είτε με κατιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια (S^+) όπου για τον σχηματισμό μεσοδομών χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα, αρνητικά φορτισμένα αντισταθμιστικά ανιόντα (X^-) (συνθετική πορεία $S^+X^-I^+$, πίνακας 1.3).

Οι αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου έχουν πρωτεύοντα ρόλο στον σχηματισμό των μεσοφάσεων όταν πυριτικά ολιγομερή αλληλεπιδρούν με ουδέτερες επιφανειοδραστικές ενώσεις S^0 . Στο σχήμα 1.10 φαίνονται συνοπτικά οι τύποι αλληλεπιδράσεων και στον πίνακα 1.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τύποι αλληλεπιδράσεων και οι σχηματιζόμενες δομές που έχουν προκύψει σύμφωνα με τον μηχανισμό της συνεργιστικής αυτό-οργάνωσης.



Σχήμα 1.10. Πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόργανων ολιγομερών και επιφανειοδραστικών μορίων, ηλεκτροστατικά S^+I^- , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$, με δεσμούς υδρογόνου S^oI^o , N^oI^o και με ομοιοπολικούς δεσμούς $S-I$.

Πίνακας 1.3. Τύποι αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιφανειοδραστικών μορίων και ανόργανων ολιγομερών.

Συνθετική πορεία	Αλληλεπιδράσεις	Σχηματική Απεικόνιση	pH	Παραδείγματα, Σχηματιζόμενες Δομές	Βιβλιογραφία
$S^+I^-^a$	Ηλεκτροστατικές	$I^- +$ 	11-13	MCM -41, MCM-48, MCM-50	Mobil, 1992 ^{4,5}
S^-I^+	Ηλεκτροστατικές	$I^+ -$ 	< 5	Φυλλόμορφα Οξειδία μετάλλων	Stucky, 1994 ^{22,23}
$S^+X^-I^+$	Ηλεκτροστατικές	$I^+ X^- +$ 	< 2	SBA-1(Pm3a), SBA-2, SBA-3	Stucky, 1994 ^{22,23}
$S^-M^+I^-$	Ηλεκτροστατικές	$I^- M^+ -$ 	> 8	ZnO, Al2O3, φυλλόμορφες δομές	Stucky, 1994 ^{22,23}
S^oI^o	Δεσμοί H	I^oH_2N 	~ 9	HMS, worm - like	Pinnavaia, 1995 ²⁴
N^oI^o	Δεσμοί H	I^oHO 	≤ 7	MSU, worm - like	Pinnavaia, 1995 ²⁵
$LAT(S-I)$	Ομοιοπολικοί δεσμοί	I^- 		Nb-TMS, ανάλογο των M41S	Ying, 1996 ²⁶
$(S^oH^+)(X^-I^+)$	Ηλεκτροστατικές + Δεσμοί H	$I^+ X^-$ 	< 1	SBA-15, εξαγωνική δομή πόρων	Stucky, 1998 ^{27,28}
$(N^oM^{n+})I^o$	Ηλεκτροστατικές + Δεσμοί H	I^o 	~ 7	εξαγωνική και κυβική δομή πόρων	Pinnavaia, 1999 ²⁹

^a S = επιφανειοδραστική ένωση, I = ανόργανα ολιγομερή, M^{n+} = κατιόντα μετάλλων, X^- = ανιόντα αλογόνων, N = μη ιοντικές επιφανειοδραστικές ενώσεις.

Η επιστημονική κοινότητα κάνοντας χρήση της συνθετικής πορείας της Mobil κατάφεραν να συνθέσουν πλήθος νέων μεσοφάσεων πυριτίου όπως τα στερεά τύπου SBA-1 (Santa Barbara Amorphous) και SBA-6 ($Pm \bar{3}n$), SBA-2 και SBA-12 ($P6_3/mmc$), SBA-8 (cmm), SBA-11($Pm \bar{3}m$), SBA-16 και FDU-1 ($Im \bar{3}m$), τα άμορφα HMS, MSU-n, MSU-V, MSU-G και πολλά άλλα⁹⁵. Παρόλο την σημαντική ιδιότητα της ύπαρξης οργανωμένων μεσοπόρων, από άποψη χημικής δραστηριότητας τα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά είναι φτωχά λόγω του χημικά αδρανούς πυριτικού σκελετού τους. Δεν εμφανίζουν δηλαδή ενδιαφέρουσες όξινο-βασικές ή οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Στο τεχνολογικά σημαντικό πεδίο της κατάλυσης, είναι πολύ σημαντικό ο ανόργανος σκελετός να εμφανίζει όξινο/βασικές ή και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες. Τέτοιου είδους ιδιότητες εμφανίζουν τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο την τελευταία δεκαετία γίνονται πολλές προσπάθειες σε διεθνές επίπεδο για την ανάπτυξη τέτοιων στερεών. Σε πολλές όμως περιπτώσεις η εφαρμογή του συνθετικού πρωτόκολλου των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών απέτυχε. Ο βασικός λόγος είναι η αδυναμία πολλών διαλυτών οξειδικών ανιόντων των μετάλλων μετάπτωσης $[MO_x]^{y-}$ να συμμετέχουν σε αντιδράσεις αυτό-πολυμερισμού και συμπύκνωσης κατά αναλογία με τα πυριτικά ανιόντα $[SiO_4]^{4-}$. Σύντομα έγινε φανερό ότι απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες και νέα συνθετικά πρωτόκολλα. Μελετώντας τις συνθετικές πορείες για τον σχηματισμό μεσοπορωδών στερεών ο Huo και οι συνεργάτες του το 1994, ανέφεραν μία σειρά από μεσοδομημένα οξείδια με βάση το Sb (S^+I^-), W (S^+I^-), και Mo (S^-I^+) με χρήση κατιονικών και ανιονικών επιφανειοδραστικών μορίων^{93,96}. Παρατηρήθηκε εξαγωνική διαμόρφωση στην περίπτωση WO_3 και SbO_2 ενώ στις περιπτώσεις του Mo, Fe^{2+} και Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} και Al^{3+} παρατηρήθηκαν φυλλόμορφες δομές^{93,96}.

Ο Luka και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας την συνθετική πορεία S^+I^- συνθέσαν για πρώτη φορά μεσοδομημένο οξείδιο του βαναδίου⁹⁷. Στην συνέχεια η ερευνητική ομάδα του Sayari⁹⁸, χρησιμοποιώντας ισοπροποξείδιο του βαναδίου παρουσία δωδεκυλαμίνης, παρασκεύασε φυλλόμορφο και εξαγωνικά οργανωμένο μεσοδομημένο οξείδιο του βαναδίου (σχήμα 1.6α). Ο Rao ανέφερε την σύνθεση φυλλόμορφων, εξαγωνικά και κυβικά οργανωμένων αλουμινοβορονικών στερεών με χρήση της συνθετικής πορείας S^-I^+ ⁹⁹. Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις το

κύριο πρόβλημα ήταν η αδυναμία απομάκρυνσης των οργανικών μορίων από τα κανάλια της δομής χωρίς την κατάρρευση του ανόργανου σκελετού. Πιθανές αιτίες για τη κατάρρευση του σκελετού είναι είτε η ύπαρξη μετάλλων κέντρων τα οποία μπορούν να απαντούν σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες με αποτέλεσμα την οξείδωση ή αναγωγή τους κατά την θέρμανση⁹⁶, είτε στην ατελή συμπύκνωση των δομικών ομάδων που αποτελούν τον ανόργανο σκελετό.⁹³

Το 1995 επιτεύχθηκε η σύνθεση του πρώτου μεσοπορώδους οξειδίου μετάλλου μετάπτωσης από τους Antonelli και Ying, οι οποίοι ανέφεραν την σύνθεση εξαγωνικά οργανωμένου μεσοπορώδους TiO_2 με υδρόλυση ισοπροποξειδίου του τιτανίου παρουσία του τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος CTAB. Τονίζεται ότι TiO_2 έχει πολύ καλές καταλυτικές, φωτοχημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το μεσοδομημένο υλικό μετά από θέρμανση στους 350°C εμφάνισε ειδική επιφάνεια της τάξης των $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και διάμετρο πόρων 3.2 nm . Εντούτοις, η θερμική σταθερότητα αυτού του στερεού δεν ήταν πολύ υψηλή.

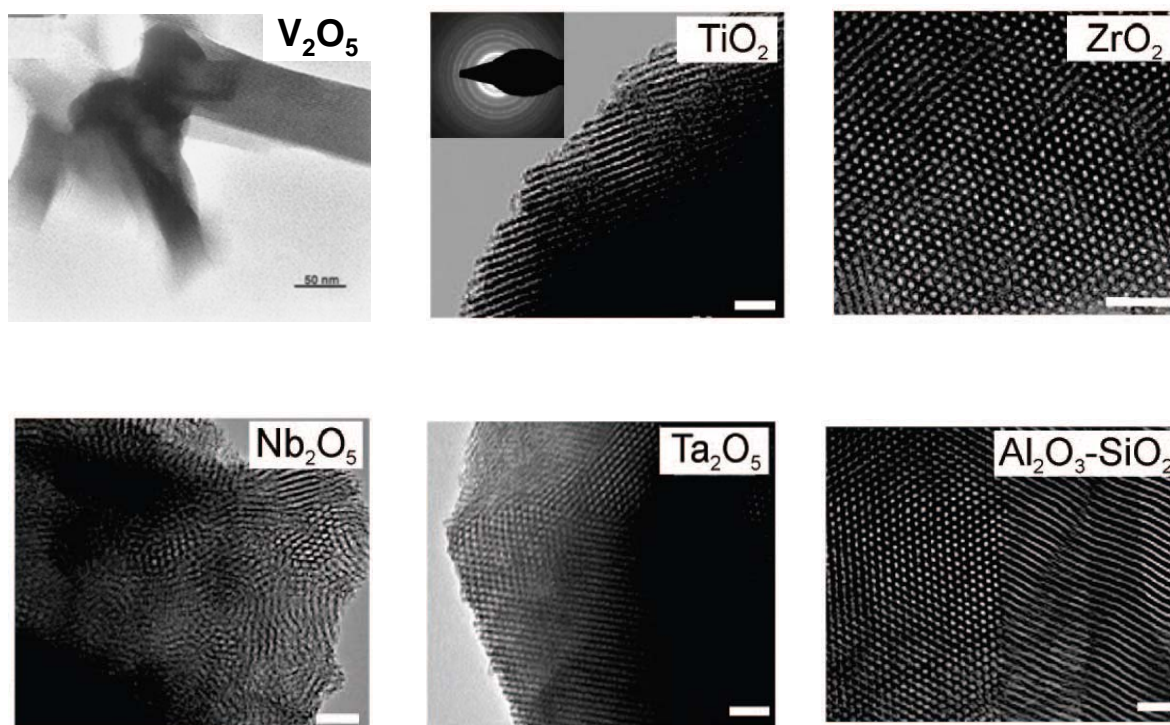
Πολλές προσπάθειες έγιναν για να παρασκευαστεί μεσοπορώδης αλούμινα με οργανωμένη δομή και αυτό γιατί χρησιμοποιείται ευρέως ως φορέας σε υποστηριζόμενους καταλύτες. Το 1996 έγινε η πρώτη επιτυχής σύνθεση μεσοπορώδους αλουμίνας με ειδική επιφάνεια $400 - 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενοξειδίο (συνθετική πορεία $N^\circ I^\circ$)¹⁰⁰. Επίσης μεσοπορώδη αλούμινα με ακανόνιστο πορώδες (wormhole), έχει συντεθεί από κατιονικά¹⁰¹ ή ανιονικά¹⁰² επιφανειοδραστικά μόρια ως δομικά περιγράμματα. Μεσοπορώδης αλούμινα με υψηλή ειδική επιφάνεια ($710 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) συνέθεσαν ο Davis και οι συνεργάτες του με τη χρήση αλκοξειδίων του αλουμινίου με καρβοξυλικά οξέα παρουσία ελεγχόμενης ποσότητας νερού¹⁰².

Το οξείδιο του ζirkονίου βρίσκει πολλές εφαρμογές σε χημικές και πετροχημικές διεργασίες επειδή διαθέτει όξινες, βασικές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες^{103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115}. Οι Hudson και Knowles χρησιμοποιώντας την μέθοδο που εφάρμοσε ο Ciesla και οι συνεργάτες του για την σύνθεση WO_3 , συνέθεσαν μεσοπορώδη ZrO_2 ¹⁰³. Ως επιφανειοδραστικά μόρια χρησιμοποιήθηκαν τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα με ανθρακικές αλυσίδες των 8, 10, 12, 14, 16, 18 ατόμων άνθρακα¹⁰⁴. Μετά από οξειδωτική θέρμανση στους 450°C η ειδική επιφάνεια των υλικών προσδιορίστηκε μεταξύ των $238 - 329 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Χρησιμοποιώντας θειικό ζirkόνιο παρασκευάστηκε μεσοδομημένο φυλλόμορφο και

εξαγωνικά οργανωμένο οξείδιο του ζirkονίου η δομή του οποίου κατέρρευσε με θέρμανση¹⁰⁵. Η δυσκολία αυτή ξεπεράστηκε χρησιμοποιώντας φωσφορικό οξύ ή μειώνοντας τη ποσότητα του θειικού ζirkονίου^{106,107}. Το τελικό προϊόν είχε δομή παρόμοια με αυτή του MCM – 41 και ήταν σταθερό μέχρι τους 500 °C. Με την ίδια μεθοδολογία, χρήση φωσφορικού οξέως παρασκευάστηκαν οξείδια του αφνίου (Hf), με ειδική επιφάνεια της τάξεως των 200m²g⁻¹¹¹⁶. Ο Kim κατεργάστηκε με χρωμικό διάλυμα τα υλικά που προήλθαν με την παραπάνω μέθοδο και παρασκεύασε οξειδικό υλικό Zr – Cr το οποίο είχε επιφάνεια 374 m²g⁻¹¹¹⁷.

Οι Antonelli και Ying ανέφεραν την σύνθεση θερμικά σταθερών μεσοπορωδών εξαγωνικά οργανωμένων οξειδίων του Νιοβίου (Nb₂O₅)¹¹⁸ και του Τανταλίου (Ta₂O₅)¹¹⁹. Το μεσοπορώδες οξείδιο του Νιοβίου παρασκευάστηκε με υδρόλυση αιθυλενοξειδίου του Νιοβίου παρουσία τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος. Η ειδική επιφάνεια του στερεού είναι ίση με 434 m²g⁻¹, ενώ αντίστοιχα η ειδική επιφάνεια του οξειδίου του τανταλίου είναι 500 m²g⁻¹.

Τέλος, έχουν συντεθεί οξείδια του μαγγανίου με εξαγωνικά ή κυβικά οργανωμένη δομή πόρων τα οποία διαθέτουν χαμηλή επιφάνεια¹²⁰, καθώς επίσης και ένα πλήθος μεσοδομημένων και μεσοπορωδών στερεών με μεικτά οξείδια όπως Nb-Ta, Nb-V, Mg-V, Y-Zr, Zr-Ti, Zr-W κ.α.^{121,122,123}.



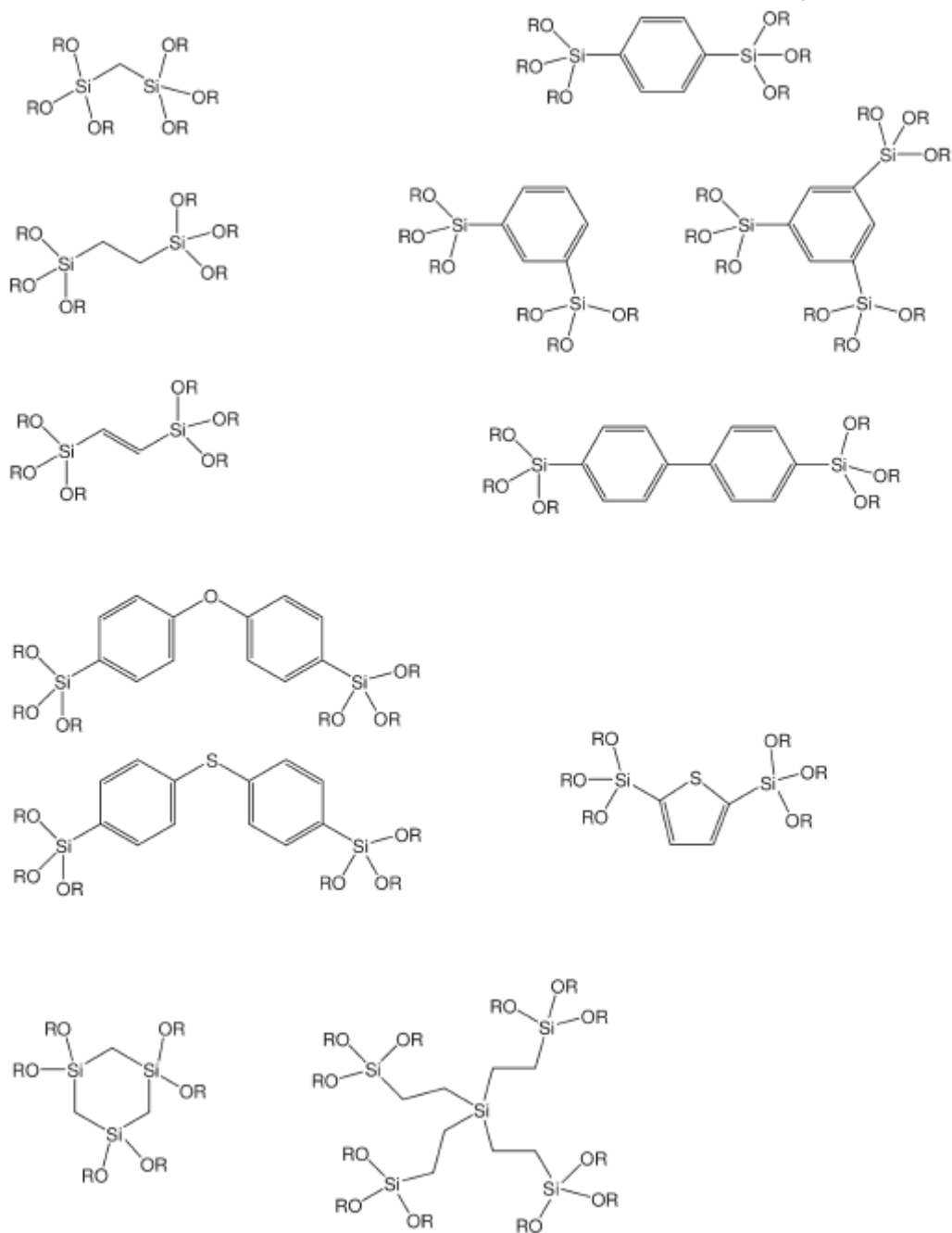
Σχήμα 1.11. Τυπικές φωτογραφίες μεσοδομημένων και μεσοπορωδών στερεών από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM).

Όπως και στα μικροπορώδη στερεά έτσι και για τα μεσοπορώδη, ενώ διαθέτουν σημαντικές εφαρμογές σε καταλυτικές και άλλες διεργασίες, λόγω του ανόργανου οξειδικού σκελετού τους, που είναι μονωτής, δεν εμφανίζουν οπτικές, ηλεκτρονικές και φωτονικές ιδιότητες. Τα πρώτα μεσοδομημένα στερεά με χαλκογονίδια συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Ozin^{124,125} και του Kanatzidis^{126,127,128}.

Μια νέα κατηγορία υλικών που εμφανίστηκε το 1999 από τρεις διαφορετικές ομάδες είναι τα νανοδομημένα υβριδικά οργανοπυριτικά υλικά που παρασκευάζονται με χρήση της μεθόδου εκμαγείου και έχουν σαν βασική μονάδα αλκόξυ-πυριτικές αρωματικές πρόδρομες ενώσεις $X_3Si-R-SiX_3$ ($n=2$ ή 3 , $X =$ μεθόξυ ή αϊθόξυ). Παραδείγματα τέτοιων πρόδρομων ενώσεων φαίνονται στο σχήμα 1.12. Τα PMOs έχουν τα παρακάτω ιδιαίτερα χαρακτηριστικά:

- Υψηλά ποσοστά οργανικών ομάδων
- Χημικά ενεργές θέσεις στο τοίχωμα
- Ομογενώς κατανεμημένες οργανικές ομάδες
- Δυνατότητα χημικής τροποποίησης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του στερεού μέσω τροποποίησης του οργανικού μέρους
- Υψηλή ειδική επιφάνεια, ομοιόμορφο μέγεθος πόρων και καναλιών σε νάνο κλίμακα.

Τα υλικά αυτά εμφανίζουν οπτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, καταλυτικές και μηχανικές ιδιότητες^{129,130,131}. Λόγω των ιδιοτήτων που εμφανίζουν, τα υλικά αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσο αποθήκευσης υδρογόνου και ως στερεά κατάλληλα για διαχωρισμούς αερίων, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων, ενώ επιπλέον μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί το εσωτερικό των τοιχωμάτων των πόρων τους και παρασκευάζονται από σχετικά φτηνά αντιδραστήρια σε κανονικές συνθήκες και μεγάλες ποσότητες.

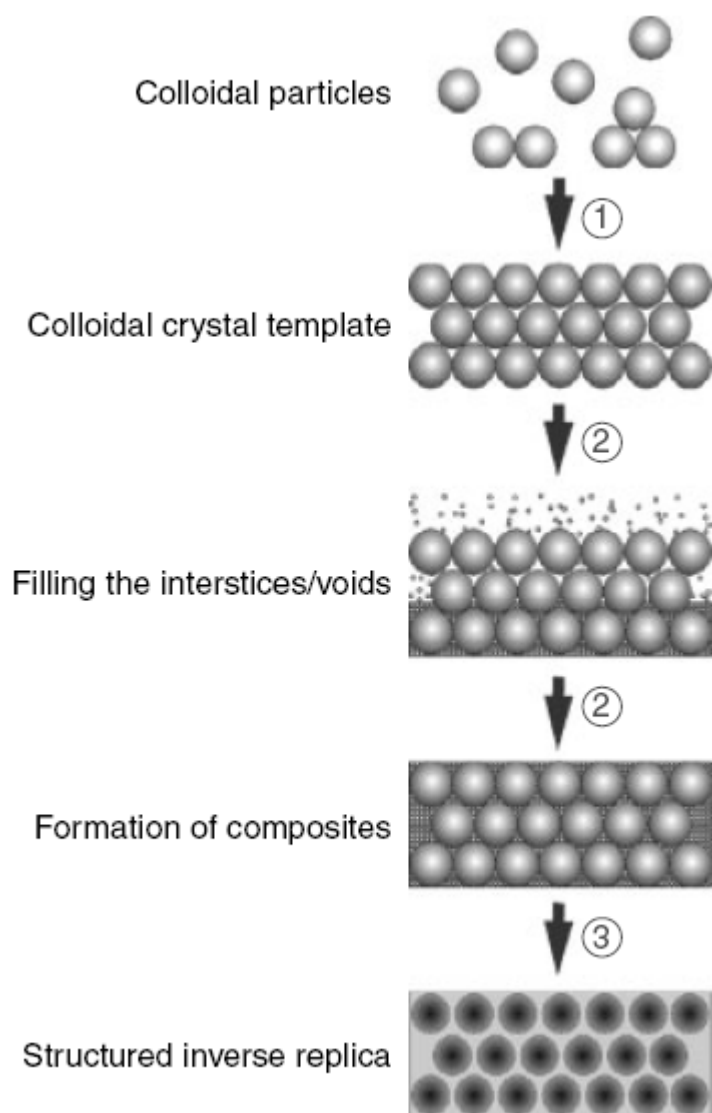


Σχήμα 1.12. Παραδείγματα οργανοπυριτικών πρόδρομων ενώσεων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό μικροπορώδων και μεσοπορώδων σκελετών.

1.2.3 Μακροπορώδη Στερεά

Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC η τελευταία κατηγορία πορώδων στερεών είναι τα μακροπορώδη στερεά. Οργανωμένα μακροπορώδη στερεά προκύπτουν από κολλοειδής κρυστάλλους (colloidal crystals)^{132,133} ή emulsions^{134,135}. Η συνθετική πορεία των μακροπορώδων στερεών είναι σχετικά απλή σε αντίθεση με

τα μικροπορώδη και τα μεσοπορώδη στερεά. Η μέθοδος colloidal crystal templating όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13 αποτελείται από 3 στάδια. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται η σύνθεση κολλοειδών σωματιδίων (π.χ. latex και silica spheres) τα οποία συσσωματώνονται σε οργανωμένες 3D ή 2D διατάξεις. Στο δεύτερο στάδιο, τα διάκενα μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων γεμίζουν με πρόδρομες ουσίες οι οποίες στην συνέχεια στερεοποιούνται με πολυμερισμό¹³⁶ ή υδρόλυση¹³⁷. Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο, τα σφαιρικά σωματίδια απομακρύνονται με θερμική κατεργασία με διάλυση χρησιμοποιώντας κατάλληλους διαλύτες ή με φωτοδιάσπαση δημιουργώντας έναν πορώδη σκελετό. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν πορώδη στερεά με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων που εξαρτάται από το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων. Τα στερεά αυτά αναφέρονται ως **inverse opals**.



Σχήμα 1.13. Συνθετική πορεία με χρήση της μεθόδου colloidal crystal templating. (1) συσσωμάτωση κολλοειδών σωματιδίων, (2) γέμισμα των διάκενων με πρόδρομες ουσίες, (3) απομάκρυνση των σωματιδίων.¹²⁹

Τα μακροπορώδη στερεά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων και τα φυσικο – χημικά χαρακτηριστικά του ανόργανου σκελετού εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως στην κατάλυση^{138,139}, την φωτονική (photonics)^{140,141}, και την μηχανική ιστών^{142,143}. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση και το έντονο ενδιαφέρον για την σύνθεση πορωδών στερεών με συνδυασμό διαφορετικού πορώδους (π.χ. συνδυασμός μικροπορώδους με μακροπορώδες)^{144,145}. Τέλος, εμφανίζουν ένα μεγάλο πλήθος βιο-εφαρμογών όπως βιοδιαχωρισμοί (bioseparation), βιοαισθητήρες (biosensing), μεταφορά φαρμάκων (drug delivery), και η ελεγχόμενη επεξεργασία πηγμένου αίματος^{146,147,148,149}.

1.2.4 Υλικά βασισμένα σε άνθρακα

Τα πορώδη στερεά βασισμένα σε άνθρακα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής κοινότητας όσο και της βιομηχανίας λόγω των ιδιοτήτων τους όπως η υψηλή ειδική επιφάνεια, η χημική αδράνεια (chemical inertness) και η πολύ καλή μηχανική σταθερότητα που εμφανίζουν.¹⁵⁰ Το πλήθος των ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα καθιστά κατάλληλα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως η κατάλυση, η προσρόφηση και ο διαχωρισμός αερίων (διαχωρισμός N₂ από αέρα). Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την σύνθεση οργανωμένων μεσοπορωδών στερεών βασισμένα σε άνθρακα¹⁵¹ τα οποία χρησιμοποιούνται ως στερεά σε ηλεκτρόδια, για μπαταρίες λιθίου (Li ion batteries)^{152,153,154,155,156,157,158}, αισθητήρες^{159,160}, κυψέλες καυσίμων (στοιχεία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική)^{161,162,163,164}, ως προσροφητικά υλικά για διαδικασίες διαχωρισμών^{165,166} και αποθήκευση αερίων^{167,168,169,170,171} και ως στήριγμα για πολλές καταλυτικές διαδικασίες^{172,173,174,175,176,177}. Τα πορώδη στερεά βασισμένα σε άνθρακα ταξινομούνται ανάλογα με το μέγεθος πόρων σε *μικροπορώδη* (με διάμετρο μικρότερη από 2.0 nm), *μεσοπορώδη* (με διάμετρο μεταξύ 2.0 nm και 50.0 nm), και *μακροπορώδη* (με διάμετρο μεγαλύτερη των 50.0 nm). Τυπικά στερεά όπως άνθρακας και μοριακά κόσκινα βασισμένα σε άνθρακα συνθέτονται με πυρόλυση και φυσικο χημική ενεργοποίηση οργανικών πρόδρομων μορίων, (by pyrolysis and physical or chemical activation of organic precursors, such as coal, wood, fruit shell, or polymers at elevated temperatures) όπως γαιάνθρακας, ξύλο, πολυμερή σε διαφορετικές θερμοκρασίες^{178,179,180}.

Υπάρχουν πολλές συνθετικές μέθοδοι για τον σχηματισμό στερεών βασισμένα σε άνθρακα. Μια από τις σημαντικότερες είναι το hard template synthesis. Η συνθετική μεθοδολογία αυτή αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: α) παρασκευή πυριτικών στερεών (silica gel) με ελεγχόμενη διάμετρο πόρων, β) εμποτισμός/διείσδυση (impregnation/infiltration) πρόδρομων μονομερών ή πολυμερών μορίων στους άδειους πόρους των στερεών, γ) cross – linking και carbonization των πρόδρομων οργανικών μορίων και δ) διάλυση των πυριτικών ομάδων που χρησιμοποιούνται ως δομικό περίγραμμα για την σύνθεση υλικών βασισμένα σε άνθρακα^{181,182}.

Το 1990 πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση οργανωμένων στερεών βασισμένα σε άνθρακα τα οποία έχουν ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και οργανωμένες δομές χρησιμοποιώντας ως δομικούς παράγοντες (structure directing agents) ιοντικά επιφανειοδραστικά μόρια, συμπολυμερούς, και ουδέτερες αμίνες^{183,184,185,186,187}. Το 1994 ο Wu και οι συνεργάτες του¹⁸⁸ συνέθεσαν το πρώτο οργανωμένο στερεό βασισμένο σε άνθρακα σε οργανωμένους πόρους πυριτικών και μελέτησαν τις ιδιότητες του άνθρακα στο εσωτερικό εξαγωνικά οργανωμένων κυλινδρικών μεσοπόρων τύπου MCM-41. Το 1999, ο Ryoo και οι συνεργάτες του συνέθεσαν για πρώτη φορά μεσοπορώδες στερεό βασισμένο σε άνθρακα με οργανωμένους μεσοπόρους χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα αλουμινο-πυριτικά στερεά τύπου MCM-48 (Ia-3d) και διάλυμα εμποτισμού (διάλυμα σουκρόζης και θεικού οξέος), το οποίο αναφέρεται ως CMK-1¹⁸⁹. Το θεικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης κατά την διάρκεια του carbonization σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1073-1373K. Ο ανόργανος πυριτικός σκελετός απομακρύνεται με κατεργασία με θερμό διάλυμα NaOH ή HF. Την ίδια χρονική περίοδο ο Hyeon και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν την σύνθεση οργανωμένου στερεού βασισμένο σε άνθρακα το οποίο αναφέρεται ως SNU-1 χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα το MCM-48 και ως πηγή άνθρακα phenolic resin¹⁹⁰. Οι Lee και Hyeon συνέθεσαν μεσοπορώδες στερεό άνθρακα (SNU-2) χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα μεσοπορώδες αργιλοπυριτικό στερεό με εξαγωνική οργάνωση πόρων (Al-HMS) και πηγή άνθρακα phenolic resin¹⁹¹. Μετά την σύνθεση του SNU-2, ακολούθησε η σύνθεση υψηλά εξαγωνικά οργανωμένου μεσοπορώδους άνθρακα, CMK-3, από την ερευνητική ομάδα του Ryoo¹⁹², χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα εξαγωνικό πυριτικό στερεό τύπου SBA-15. Ανάλογα με τις συνθετικές αναλογίες, το μέγεθος των πόρων των οργανωμένων στερεών άνθρακα εξαρτάται από το πάχος του ανόργανου τοιχώματος (δομικό περίγραμμα). Η ερευνητική ομάδα του Ryoo συνέθεσε μία σειρά

εξαγωνικά οργανωμένων πυριτικών στερεών τύπου SBA-15 με ελεγχόμενο πάχος τοιχώματος της τάξης 1.4 -2.2 nm και χρησιμοποιώντας αυτά τα στερεά ως δομικά περιγράμματα συνέθεσαν στερεά CMK-3 με μέγεθος πόρων 2.2 - 3.3 nm¹⁹³. Ο Yu και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν την σύνθεση ραβδοειδούς εξαγωνικά οργανωμένων μεσοπορωδών στερεών άνθρακα τύπου CMK-3 χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα το SBA-15¹⁹⁴. Χρησιμοποιώντας ως δομικό περίγραμμα το MSU-H, Ο Kim και ο Pinnavaia συνέθεσαν το C-MSU-H με μέγεθος πόρων 4nm¹⁹⁵.

Η ερευνητική ομάδα του Ryoo χρησιμοποιώντας furfuryl alcohol ως πηγή άνθρακα και ως δομικό περίγραμμα Al-SBA-15 το οποίο διαθέτει όξινες θέσεις που λειτουργούν ως καταλύτης για τον πολυμερισμό της furfuryl alcohol, συνέθεσαν εξαγωνικά οργανωμένο άμορφο άνθρακα το CMK-5^{196,197}.

1.3 Εφαρμογές

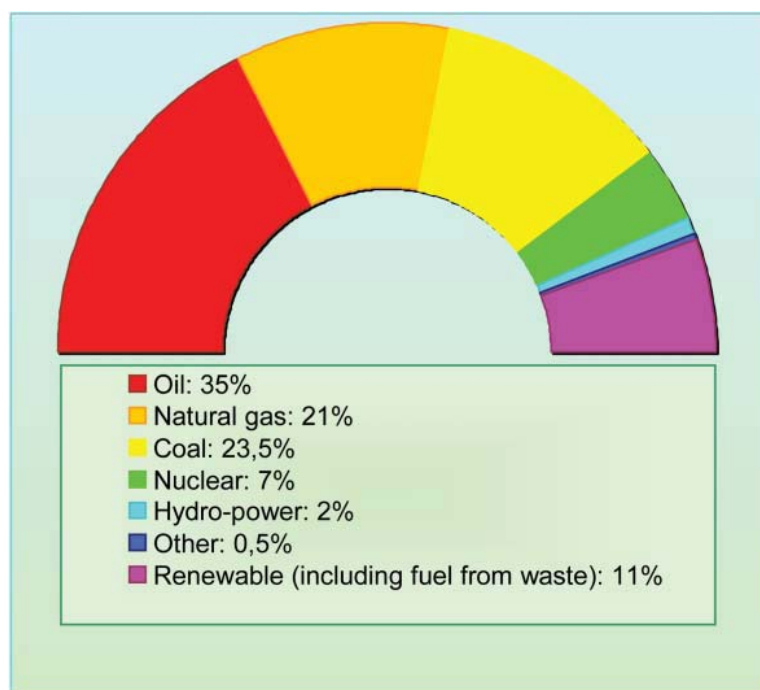
Τα πορώδη στερεά λόγω της χημικής τους σύστασης, της δομής, του πορώδους, της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους πόρων που διαθέτουν εμφανίζουν σημαντικές εφαρμογές σε ένα μεγάλο εύρος.

1.3.1 Κατάλυση

Η κατάλυση κατέχει σήμερα κυρίαρχη θέση τόσο σε επίπεδο βασικής διεπιστημονικής έρευνας όσο και σε επίπεδο βιομηχανικών εφαρμογών παίζοντας ένα σημαντικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή. Χαρακτηριστικό είναι ότι στις μέρες μας, το 80%-90% της βιομηχανικής παραγωγής χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών υλών και υλικών όπως επίσης το 100% όλων των υγρών καυσίμων συντελείται με καταλυτικές διεργασίες. Το φάσμα της κατάλυσης είναι ευρύτατο και απλώνεται στον τομέα της ενέργειας, διατροφής, παραγωγής βιομηχανικών ουσιών σε μεγάλης κλίμακας (bulk chemicals), υψηλής προστιθέμενης αξίας (ultra fine chemicals), φαρμακευτικών υλών (pharmaceuticals), εξειδικευμένων χημικών (specialty chemicals), στα νέα υλικά, την πληροφορική, βιοιατρική, βιοτεχνολογία. Αποτελεί επίσης το θεμέλιο λίθο της Πράσινης – Βιώσιμης Χημείας (Green Chemistry – Sustainable Chemistry) για την πρόληψη και την προστασία του περιβάλλοντος. Μια μεγάλη οικογένεια υλικών που μελετώνται διεξοδικά και χρησιμοποιούνται στο ευρύ φάσμα της κατάλυσης είναι τα πορώδη στερεά.

1.3.2 Ενεργειακές εφαρμογές

Μέχρι σήμερα η κύρια πηγή ενέργειας ήταν τα ορυκτά καύσιμα όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.14¹⁹⁸. Υπάρχουν μεγάλα αποθέματα ανθράκων, που μπορούν να μας τροφοδοτούν για 200 ακόμη χρόνια. Ως τώρα το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο ρέουν άφθονα. Τα τελευταία 30 χρόνια περίπου εμφανίστηκαν οι εξής δυσάρεστες προοπτικές : πρώτον, φάνηκε πως τα αποθέματα του πετρελαίου δεν θα ήταν αιώνια, συγκεκριμένα υπολογίζεται ότι θα εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες λόγω της συνεχούς αύξησης του πληθυσμού του πλανήτη και την συνεχή μεγέθυνση της βιομηχανίας στις αναπτυσσόμενες ανατολικές χώρες, που έχει σαν αποτέλεσμα την συνεχόμενη αύξηση της κατανάλωσης αυτών των πηγών. Δεύτερο και σοβαρότερο, η μόλυνση του περιβάλλοντος έχει ανέβει σε επικίνδυνα όρια.



Σχήμα 1.14. Ποσοστιαία κατανομή των κύριων πηγών ενέργειας ανάλογα με την χρήση τους.

Άμεσα η υγεία μας βλάπτεται από τις εκπομπές καπνού και δηλητηριωδών αερίων, διοξειδίου του θείου, οξειδίων του αζώτου, μονοξείδιο του αζώτου, μονοξείδιο του άνθρακα και όζοντος, αλλά και η θερμοκρασία της γης ανεβαίνει από την αυξανόμενη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (φαινόμενο του θερμοκηπίου). Η καθαρή ενέργεια που δίνουν οι υδατοπτώσεις δεν καλύπτει παρά μόνο ένα μικρό ποσοστό των αναγκών. Η πυρηνική ενέργεια, που δεν παράγει εκπομπές ρυπογόνων ουσιών, εκτός από τα πιθανά ολέθρια ατυχήματα, δημιουργεί μεγάλες ποσότητες πυρηνικών αποβλήτων, που δεν υπάρχει τρόπος να

εξουδετερωθούν ασφαλώς και υπάρχει μεγάλος κίνδυνος διαρροών μεγάλων ποσοτήτων ραδιενέργειας. Εμπρός σε αυτά τα τεράστια προβλήματα οι επιστήμονες στράφηκαν στην ανεύρεση καθαρών, ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Έτσι, αναπτύχθηκαν πολύ οι ανεμογεννήτριες και τα φωτοβολταϊκά στοιχεία, για την εκμετάλλευση της αιολικής και της ηλιακής ενέργειας. Η τεχνολογία τους συνεχώς εξελίσσεται και ενώ αρχικά το κόστος τους ήταν απαγορευτικό, τώρα η απόδοσή τους μεγαλώνει και οι τιμές ολοένα και πέφτουν. Σε περιοχές με δυνατούς ανέμους εγκαθίστανται ανεμογεννήτριες που διοχετεύουν την ηλεκτρική ενέργεια που παράγουν στα δίκτυα ηλεκτροδότησης, και σε πολλά μέρη εγκαθίστανται φωτοβολταϊκά πάρκα, κυρίως για ηλεκτροδότηση απομονωμένων περιοχών. Το πρόβλημα με αυτές τις λύσεις είναι ότι δεν υπάρχει συνεχής παραγωγή ενέργειας. Γι' αυτό είναι απαραίτητο να υπάρχει η δυνατότητα αποθήκευσης της ενέργειας η οποία πραγματοποιείται κυρίως σε μπαταρίες. Για την αποθήκευση όμως μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας απαιτούνται μεγάλες και βαριές μπαταρίες που κοστίζουν αρκετά ακριβά και καταλαμβάνουν μεγάλο χώρο.

Όλα τα παραπάνω οδηγούν στην ανάγκη μετάβασης σε μια νέα ενεργειακή οικονομία, με ευρεία διαθεσιμότητα των πηγών ενέργειας και φιλική προς το περιβάλλον. Το υδρογόνο έχει προταθεί να διαδραματίσει κεντρικό ρόλο σε αυτή την νέα οικονομία καλούμενη και ως «οικονομία υδρογόνου».

Οι σημαντικές ιδιότητες των πορωδών στερεών οι οποίες εντοπίζονται στην χημική σύσταση του ανόργανου ή του ανόργανου οργανικού σκελετού, στην μεγάλη τους ειδική επιφάνεια και το ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον για την μελέτη προσρόφησης αερίων με στόχο την πιθανή εφαρμογή τους σε σημαντικά τεχνολογικά πεδία όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων.

Αν και σχετικά μεγάλες ειδικές επιφάνειες είναι ήδη γνωστές σε στερεά όπως οι ενεργοποιημένοι άνθρακες και οι ζεόλιθοι, η απουσία πυκνών (dense) τοιχωμάτων στα MOFs αποτελεί έναν βασικό λόγο για την εμφάνιση υψηλής προσροφητικής ικανότητας και τεραστίων ειδικών επιφανειών. Τονίζεται ότι τα MOFs κατέχουν το ρεκόρ της ειδικής επιφάνειας σε ολόκληρη την οικογένεια των πορωδών στερεών που έχει μέχρι τώρα καταγραφεί. Για παράδειγμα τα στερεά MOF-177 και MIL-101 έχουν ειδική επιφάνεια που προσεγγίζει τα 5040 m²/g και 5900 m²/g αντίστοιχα.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εντοπίζεται σήμερα στη μελέτη της προσρόφησης και διαχωρισμού των αερίων H₂, CO₂ και CH₄.

1.3.2.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο ήταν το πρώτο στοιχείο που σχηματίστηκε μετά το Big Bang και είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο και μη-τοξικό αέριο αλλά παράλληλα και το απλούστερο στοιχείο του σύμπαντος που υπάρχει σε αφθονία. Αποτελεί περισσότερο από το 90% των ατόμων του σύμπαντος και το 75% της μάζας του. Είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στην Γή, παρόλο που είναι το ελαφρύτερο και βρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή του οξειδίου του – το νερό. Επί πλέον βρίσκεται σε αφθονία στους υδρογονάνθρακες που έχουν γενικό τύπο C_xH_y , στα φυτά και στην βιομάζα.

Ως καθαρό στοιχείο βρίσκεται μόνο σε ίχνη (0,00001%) στην ατμόσφαιρα αφού λόγω της ελαφρότητας του έχει την τάση να ανεβαίνει γρήγορα ψηλά και να διαφεύγει από την ατμόσφαιρα προς το διάστημα. Αυτό γίνεται γιατί έχει πυκνότητα 0,0899 g/l (14.4 φορές μικρότερη από τον αέρα), και βράζει στους -257.77° . Το υγρό υδρογόνο έχει πυκνότητα 70,99 g/l. Με αυτές τις ιδιότητες, το υδρογόνο περιέχει το μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά κιλό σε σχέση με το πετρέλαιο ή άλλα καύσιμα, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.4¹⁹⁹. Ένα κιλό υδρογόνου καιγόμενο δίνει 119.972 kJ και περιέχει την ίδια ποσότητα ενέργειας με 2.1 kg φυσικού αερίου ή 2.8 kg βενζίνης ενώ κατά την καύση του παράγεται μόνο νερό και θερμότητα, διαδικασία που είναι εντελώς φιλική προς το περιβάλλον.

Πίνακας 1.4. Οι ιδιότητες του υδρογόνου σε σύγκριση με κάποια κοινά καύσιμα¹⁹⁶.

	Υδρογόνο	Βενζίνη	Μεθάνιο	Μεθανόλη
Σημείο βρασμού/Κ	20.3	350-400	111.7	337
Πυκνότητα σε υγρή κατάσταση/ Kg m ⁻³	70.8	~700	425	797
Πυκνότητα σε αέρια κατάσταση ^a /Kg m ⁻³	0.08	~4.7	0.66	-
Θερμότητα εξάτμισης ^b /Kj Kg ⁻¹	444	~300	577	1168
Θερμότητα καύσης ^c /kJ Kg ⁻¹	120	44.5	50.0	20.1
Θερμότητα καύσης ^d /kJ Kg ⁻¹	8960	31170	21250	16020
Θερμότητα ανάφλεξης ^e /Κ	858	495	807	658

^aστο σημείο βρασμού, ^bσε STP, ^cπαραλείποντας την ενέργεια των αερίων καύσης, ^dαναφέρεται σε καύσιμο σε υγρή μορφή, ^eστον αέρα.

Το υδρογόνο μπορεί να χαρακτηριστεί σαν το απόλυτο καύσιμο διότι δεν έχει καθόλου αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Έτσι πρέπει όλοι να κατανοήσουμε ότι ο 21^{ος} αιώνας, εν αντιθέσει με τον 20ο αιώνα, που εισήχθησαν τα ορυκτά καύσιμα, είναι ο **αιώνας του υδρογόνου**, ενός μηδενικής εκπομπής ρύπων καυσίμου, είναι ο αιώνας της σταδιακής εγκατάλειψης των ορυκτών καυσίμων και των προβλημάτων που συσσώρευαν στο περιβάλλον μας.

Η μετάβαση σε μια ενεργειακή οικονομία που θα βασίζεται στο υδρογόνο απαιτεί την δημιουργία και την βελτίωση μιας σειράς διαδικασιών μέχρι το υδρογόνο να μπορέσει να καλύψει τις ενεργειακές μας απαιτήσεις. Η πορεία προς την οικονομία υδρογόνου περιλαμβάνει κάποια πολύ βασικά στάδια, όπως την παραγωγή υδρογόνου, την διανομή του παραγόμενου υδρογόνου, την αποθήκευσή του και την καύση του σε κυψελίδες καυσίμου. Σημαντικές προσπάθειες καταβάλλονται ταυτόχρονα για την βελτίωση των διαδικασιών σε όλα τα στάδια τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από την βιομηχανία. Το πιο κρίσιμο στάδιο από αυτά που απαρτίζουν την οικονομία υδρογόνου είναι η αποθήκευση υδρογόνου. Η αποθήκευση υδρογόνου σχετίζεται άμεσα τόσο με τη διανομή του όσο και με τη διακίνηση και την αποθήκευσή του για φορητές εφαρμογές. Στις μέρες μας υπάρχουν τρεις διαδεδομένοι τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου. Ο πρώτος τρόπος είναι η

αποθήκευση υπό μορφή συμπιεσμένου αερίου σε δεξαμενές υψηλής πίεσης. Ο δεύτερος τρόπος είναι η αποθήκευση του υπό μορφή υγρού σε κρυογονικές συνθήκες. Ο τρίτος τρόπος είναι η αποθήκευσή του σε νανουλικά, είτε σε μοριακή είτε σε ατομική μορφή.

Η αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε υδρογόνο κρίνεται με κάποια κριτήρια που έχουν θεσπιστεί αρχικά από τον Αμερικανικό Οργανισμό Ένέργειας DOE και εν συνεχεία από τους αντίστοιχους οργανισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, που συσχετίζουν το πώς σημερινά οχήματα θα μπορούσαν να τροφοδοτηθούν από μεγαλύτερης αποδοτικότητας μελλοντικές κυψελίδες καυσίμων. Αξίζει να σημειωθεί ότι το 1/3 της χρήσης των ορυκτών καυσίμων χρησιμοποιείται στα μέσα μεταφοράς.

Τα αυτοκίνητα που θα σχεδιαστούν και θα χρησιμοποιούν την τεχνολογία H₂ θα πρέπει να είναι ανταγωνιστικά των συμβατικών, καλύπτοντας αντίστοιχα μήκη διαδρομών (~500 Km), να λειτουργούν κοντά στις συνθήκες περιβάλλοντος και επιπλέον να είναι εύκολος, σύντομος και ασφαλής ο ανεφοδιασμός τους. Το υδρογόνο επειδή έχει περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο κατά βάρος από το πετρέλαιο, μια ικανή ποσότητα για την κάλυψη απαιτήσεων είναι 5-10 Kg. Το στερεό που θα λειτουργεί ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου πρέπει να έχει τις εξής βασικές προδιαγραφές: α) να προσροφά το υδρογόνο σε αποδεκτές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, β) να το αποδίδει επίσης εύκολα σε ήπιες συνθήκες, γ) ο χρόνος «φόρτισης» να είναι σύντομος και δ) να είναι σταθερό για πολλές χρήσεις (πολλοί κύκλοι προσρόφησης-εκρόφησης)²⁰⁰.

Η αποθήκευση του υδρογόνου σε ένα απλό ντεπόζιτο εμφανίζεται εύκολη, αλλά για να αποθηκευτούν ικανά ποσά αερίου υδρογόνου ανά όγκο αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με την αποθήκευση του ως υγρό, που γίνεται μέσω υγροποίησης του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες είτε ως συμπιεσμένο αέριο, όπως στις φιάλες αερίων, με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων. Οι κρυογονικές μέθοδοι και οι μέθοδοι συμπίεσης μπορούν από τη μια να επιτυγχάνουν αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων, από την άλλη όμως ο απαιτούμενος εξοπλισμός αποτελεί το 90% της συνολικής μάζας του συστήματος σε μέσα μαζικής μεταφοράς (π.χ. αυτοκίνητα), μειώνοντας με τον τρόπο αυτό σημαντικά την κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο (σχήμα 1.15)²⁰¹.



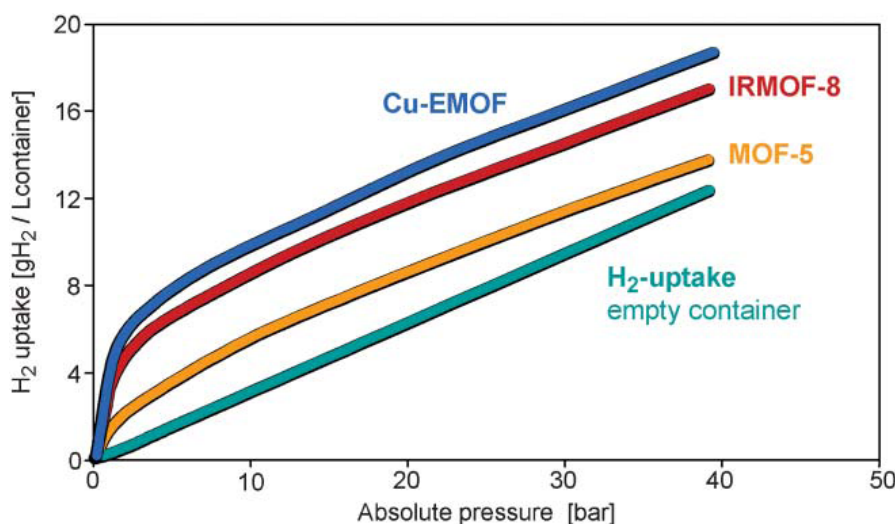
Σχήμα 1.15. Όγκος των 4kg υδρογόνου αποθηκευμένα με διάφορους τρόπους, σε μέγεθος σχετικό με το μέγεθος του αυτοκινήτου.

Δεύτερος τρόπος στην αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί η δέσμευσή του σε προσροφητικά υλικά με χημικό τρόπο, όπου λαμβάνει χώρα διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό όπως στα υδρίδια μετάλλων ή αμέταλλων^{198,202,203}.

Στο μηχανισμό αυτό μετά την επιφανειακή προσρόφηση το μοριακό υδρογόνο διασπάται σε άτομα, τα οποία αντιδρούν με το μέταλλο δημιουργώντας το υδρίδιο του μετάλλου. Παραδείγματα μεταλλικών υδριδίων²⁰⁴ που έχουν μελετηθεί στην αποθήκευση υδρογόνου είναι το MgH_2 , αλλά και υδρίδια κραμάτων μετάλλων²⁰⁵ όπως Mg_2Ni . Άλλη μια κατηγορία υδριδίων που λειτουργούν ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου αποτελούν τα περίπλοκα υδρίδια όπως $AlBH_4$, γνωστά και ως χημικά υδρίδια²⁰⁶. Η δέσμευση υδρογόνου σε τέτοια συστήματα γίνεται σε σταθερές πιέσεις, μέχρι να σχηματιστεί η καθαρή φάση του υδριδίου, που μπορεί να φτάσει μέχρι 150 Kg H_2 ανά m^3 (ογκομετρική πυκνότητα). Το πρόβλημα για την χρήση των υδριδίων ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου εντοπίζεται στην λήψη του υδρογόνου από τα συγκεκριμένα στερεά η οποία σε ιδανική περίπτωση θα πρέπει να είναι αντιστρεπτή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (< 200 °C) και πιέσεις (1-10bar). Δυστυχώς όμως, η λήψη του υδρογόνου από τα συγκεκριμένα στερεά λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις επιθυμητές, με συνέπεια να μειώνεται η απόδοση του συστήματος, αφού σημαντικό μερίδιο της αποθηκευμένης ενέργειας θα δαπανηθεί στην αποδέσμευση των ατόμων υδρογόνου από το υλικό.

Η τρίτη εναλλακτική περίπτωση για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι η φυσιορόφηση του σε νανοπορώδη υλικά. Ζεόλιθοι, MOFs και υλικά άνθρακα έχουν

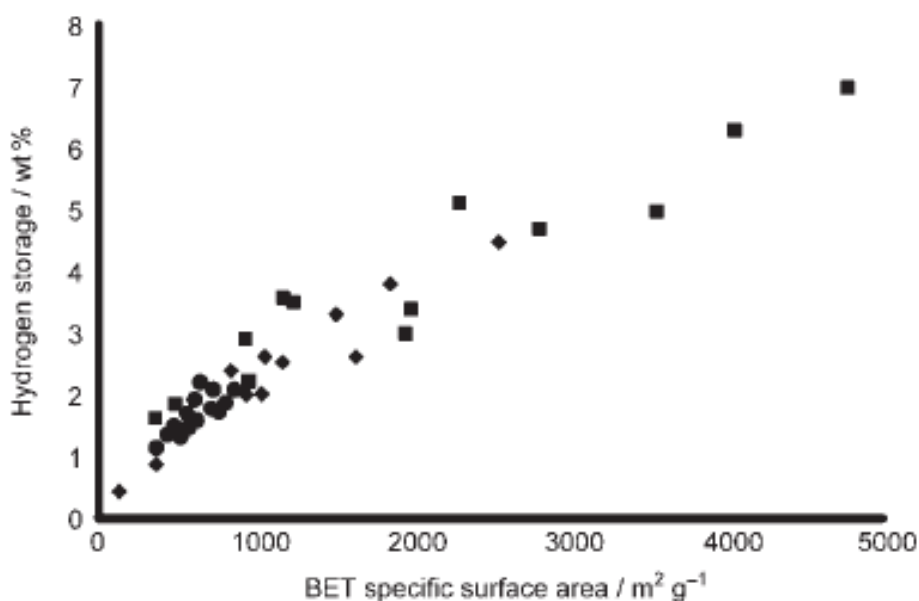
μελετηθεί εκτεταμένα στην προσρόφηση υδρογόνου. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα φυσιοροφημένα μόρια υδρογόνου και της δομής του πορώδους στερεού είναι αρκετά ασθενής, με τη μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης (ΔH_{ads}) να είναι λιγότερη των 10 kJ/mol και για τον λόγο αυτό η διεργασία της εκρόφησης είναι αντιστρεπτή. Δυστυχώς όμως οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις στα συγκεκριμένα στερεά, επιβάλλουν χαμηλές θερμοκρασίες (77 K) προκειμένου να προσροφηθεί ικανοποιητική ποσότητα. Τέτοιες εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες προσρόφησης αποτελούν σοβαρό μειονέκτημα για την συγκεκριμένη εφαρμογή (μέσα μεταφοράς), γιατί επιβαρύνουν το σύστημα αποθήκευσης με επιπλέον κρυογονικό εξοπλισμό. Επομένως, με στόχο την εφαρμογή των MOFs ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου είναι σημαντικό να αυξηθεί η προσροφητική ικανότητα σε θερμοκρασία κοντά σε αυτές του περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα, ακόμα και στους 77 K, μεγάλες τιμές προσρόφησης καταγράφονται μόνο σε υψηλές πιέσεις (~100 bar). Για παράδειγμα, η προσθήκη μέταλλο-οργανικού στερεού σε μια τυπική φιάλη για αποθήκευση αερίου συμβάλει στην αύξηση των ποσών υδρογόνου που μπορούν να εισαχθούν σε μια ίδια φιάλη που δεν περιέχει MOF όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.16^{207,208}, μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Muller στην εταιρεία BASF..



Σχήμα 1.16. Διαγράμματα ισοθέμων προσρόφησης H₂ στους 77K σε άδεια φιάλη και σε φιάλες με MOFs.

Μέσα από το πλήθος των διαφορετικών υλικών που έχουν εξετασθεί ως προς την προσρόφηση υδρογόνου, έχει προκύψει μια σειρά χαρακτηριστικών που πρέπει να υπάρχουν στα υποψήφια υλικά, ώστε να εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου. Τα χαρακτηριστικά που θα συμβάλλουν στη βελτίωση των νέων υλικών με στόχο την προσέγγιση της προοπτικής αποθήκευσης του υδρογόνου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σε λογικές πιέσεις είναι: α) η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (specific surface area), β) η ύπαρξη πόρων κατάλληλων διαστάσεων (pore size) και γ) η ύπαρξη θέσεων στον σκελετό της δομής με αυξημένη ενέργεια προσρόφησης (high energy binding sites)^{209,210,211}.

Οι δύο πρώτοι παράγοντες σχετίζονται με την συνολική ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί, αφού η φυσιορόφηση σχετίζεται με την επιφάνεια, όπου μεγάλες επιφάνειες ευνοούν μεγαλύτερη εισαγωγή υδρογόνου στο στερεό όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.17²¹². Το μέγεθος πόρων επίσης εμπλέκεται στο βαθμό της προσρόφησης. Υπολογισμοί σε ιδανικά ομογενή υλικά όπως γραφίτες και νανοσωλήνες άνθρακα προβλέπουν ότι μικροπορώδη στερεά με πόρους 7Å, θα



Σχήμα 1.17. Μέγιστο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου ως συνάρτηση της ειδικής επιφάνειας για ζεόλιθους (●), MOFs (■), και υλικά βασισμένα σε άνθρακα (♦).

εμφανίζουν μέγιστη προσρόφηση υδρογόνου. Κατ' ουσία αυτό το μέγεθος πόρων μεγιστοποιεί τις Van der Waals αλληλεπιδράσεις, επιτρέποντας ακριβώς σε ένα στρώμα μορίων H₂ να προσροφηθεί στις απέναντι επιφάνειες, χωρίς να μένει χώρος ανάμεσα.

Βέβαια οι πολύ μεγάλοι πόροι στα πορώδη στερεά δεν είναι κατάλληλοι στην αποθήκευση υδρογόνου, γιατί τα μόρια H_2 κοντά στο κέντρο του πόρου δεν δέχονται καμία επίδραση από την επιφάνεια του τοιχώματος του πόρου. Τέτοιου τύπου πορώδη υλικά χαμηλής πυκνότητας έχουν χαμηλή προσροφητική ικανότητα, με συνέπεια να γίνεται αντιληπτό ότι είναι ευνοϊκότερο ο μεγάλος όγκος να αποτελείται από πολλούς μικρούς πόρους (microporous materials). Τα υλικά αυτά, θα διατηρούν τη μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν, αλλά κατανεμημένη σε μικρούς πόρους και θα προσροφούν H_2 πιο ισχυρά. Η μείωση των μεγάλων πόρων σε μια δομή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πορώδη στερεά με την εισαγωγή κατάλληλων λειτουργικών ομάδων ή με την αλληλοδιείσδυση των σκελετών (catenation), ένα φαινόμενο συχνό στις δομές MOFs. Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η εκμετάλλευση του κενού χώρου μέσα στους πόρους του στερεού.

Σε θερμοκρασία 77K και πίεση 1 atm, οι ζεολίθοι παρουσιάζουν μέγιστη τιμή προσροφούμενης ποσότητας υδρογόνου με εύρος τιμών μεταξύ 1-2% wt²¹³. Το μεγάλο μειονέκτημα των ζεολίθων είναι ότι δεν είναι ελαφρά υλικά. Τα υλικά βασισμένα σε άνθρακα και τα MOFs εμφανίζουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες και έχουν μεγάλες τιμές προσροφούμενης ποσότητας υδρογόνου, για παράδειγμα το MOF-177 σε 77 K και 77 bar, προσροφά 7 wt %^{214,215}.

Ο παράγοντας των θέσεων υψηλής ενέργειας προσρόφησης υδρογόνου (high energy binding sites) σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ σκελετού και μορίου υδρογόνου και εκφράζεται με το μέγεθος της ενθαλπίας προσρόφησης ΔH_{ads} . Μεταξύ H_2 και των περισσοτέρων σκελετών υπάρχουν μόνο αλληλεπιδράσεις Van der Waals, οι οποίες ευθύνονται για την πολύ μικρή αποθηκευτική ικανότητα που παρατηρείται στους 298K. Πράγματι το H_2 με τα δύο μόνο ηλεκτρόνια που έχει σχηματίζει εξαιρετικά ασθενείς Van der Waals δεσμούς, καταλήγοντας σε ΔH_{ads} στη περιοχή 4-7 kJ/mol. Η αύξηση της ενέργειας προσρόφησης στα ~20 kJ/mol αποτελεί στόχο για την ενίσχυση της φυσιορόφησης υδρογόνου σε επίπεδα που επιτρέπουν πραγματοποίηση εφαρμογών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Ένας τρόπος αύξησης της ενθαλπίας προσρόφησης H_2 είναι η εισαγωγή/ύπαρξη ακόρεστων μεταλλικών κέντρων πάνω στην επιφάνεια του υλικού.

1.3.2.2 Διοξείδιο του άνθρακα

Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που συμβάλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη (φαινόμενο του θερμοκηπίου) είναι οι εκπομπές του CO₂. Έτσι λοιπόν είναι αναγκαία η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών οι οποίες θα οδηγήσουν σε μείωση των εκπομπών CO₂. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους, είτε με την χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας που δεν θα παράγουν CO₂ όπως το υδρογόνο που αναφέρθηκε παραπάνω, είτε με την δέσμευση και αποθήκευσή του.

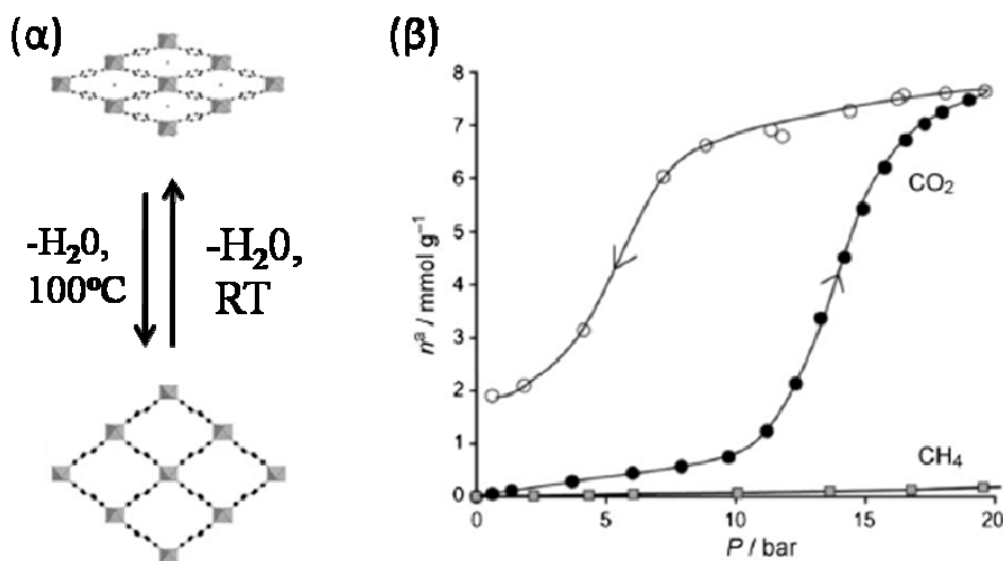
Η απομάκρυνση του CO₂ από τις καμινάδες βιομηχανιών, επιτυγχάνεται είτε με ψύξη και συμπύεση των καυσαερίων είτε με πέρασμά τους από αμμωνιακά διαλύματα. Και οι δύο τρόποι έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος. Εκτός από το υψηλό κόστος η τεχνολογία αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα μέσα μεταφοράς, τα οποία είναι υπεύθυνα για το 1/3 των εκπομπών CO₂. Άλλοι τρόποι για την δέσμευση και αποθήκευση του CO₂, οι οποίοι είναι πιο εύκολο να χρησιμοποιηθούν σε μέσα μεταφοράς είναι η χημειορόφηση του CO₂ σε επιφάνειες και η προσρόφηση σε πορώδη πυριτικά υλικά ή πορώδη υλικά βασισμένα σε άνθρακα^{216,217}.

Για την προσρόφηση CO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες έχουν μελετηθεί πολλά νανοπορώδη στερεά όπως αμιγή πυριτικά, ζεόλιθοι, υλικά βασισμένα σε άνθρακα, οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και MOFs με τα αποτελέσματα να ποικίλουν ανάλογα με τις ιδιότητες του κάθε στερεού²¹⁸. Το CO₂ εμφανίζει τετραπολική ροπή (-1.4 x 10⁻³⁵ C.m) που επάγει ειδικές αλληλεπιδράσεις με κάθε διαθέσιμη θέση πρόσδεσης. Αυτό δεν συμβαίνει με το H₂ και το CH₄ για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς. Επιπλέον το CO₂ όπως και το CH₄ προσροφώνται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά το CO₂ εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφηση.

Υλικά βασισμένα σε άνθρακα²¹⁹ μπορούν να προσροφήσουν CO₂ με ενθαλπία προσρόφησης της τάξης 16-26kJ mol⁻¹. Το Maxisorb είναι ένα υλικό βασισμένο σε άνθρακα με ειδική επιφάνεια 3250 m²g⁻¹ και όγκο πόρων 1.79 cm³g⁻¹, και προσροφά μια μεγάλη ποσότητα CO₂ 13 mmolg⁻¹ σε 10 bar και 24 mmol g⁻¹ σε 50 bar.

Το πρώτο MOF που μελετήθηκε για προσρόφηση CO₂ ήταν το MOF-2²²⁰, το οποίο μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερο από 2 mmol/g στους 195 K και 1 atm. Μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά η οποία έχει παρατηρηθεί κατά την προσρόφηση CO₂ σε μια οικογένεια μεταλλο-οργανικών στερεών, χωρίς αυτή να συνοδεύεται από υψηλές τιμές προσρόφησης, είναι το «breathing effect» στα υλικά MIL-n από την ομάδα του Férey. Πολλά από αυτά τα υλικά όπως το MIL-53²²¹ MIL-88²²² δείχνουν

έντονες δομικές αλλαγές κατά την είσοδο ή την απομάκρυνση μορίων CO₂ όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.18.



Σχήμα 1.18. (α) Εύκαμπτες δομές του MIL-53 και (β) ισόθερμος προσρόφησης (●)/εκρόφησης (○) CO₂ σε στεγνό MIL-53.

Το MIL-96²²³ προσροφά 4.4mmol g⁻¹ σε 10bar με ενθαλπία προσρόφησης 32kJ mol⁻¹, και το MIL-102²²⁴ που είναι ένα μέταλλο οργανικό στερεό με χρώμιο προσροφά 3.1mmol g⁻¹ σε 10bar.

1.3.2.3 Μεθάνιο

Το μεθάνιο, κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, είναι άλλος ένας ενεργειακός φορέας, που συγκεντρώνει το ενδιαφέρον να αποθηκευτεί μέσω διαδικασιών φυσιορόφησης, ώστε να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση ενεργειακών αναγκών. Σε αντίθεση με το υδρογόνο το μεθάνιο προσροφάται σε ικανοποιητικό βαθμό σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσροφημένη ποσότητα μεθανίου σε νανοπορώδη στερεά πρέπει να είναι συγκρίσιμη με αυτή του συμπιεσμένου φυσικού αερίου, οπότε ο αποθηκευτικός στόχος για το μεθάνιο βρίσκεται περίπου στο 35 %wt. Η ενέργεια φυσιορόφησης μεθανίου κυμαίνεται μεταξύ 10-20 kJ/mol και από τις πρώτες έρευνες φάνηκε η άμεση συσχέτιση επιφάνειας και ποσοστού προσρόφησης, ανεξάρτητα από τη φύση του προσροφητικού μέσου. Η απαίτηση για υψηλές επιφάνειες έφερε στο

προσκήνιο τα MOFs, που έχουν χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτα μεγάλες επιφάνειες. Αν και με το μεθάνιο ξεκίνησε η μελέτη προσρόφησης αερίων στα MOFs, οι περαιτέρω μελέτες είναι λίγες, με αξιοσημείωτη εκείνη από την ομάδα του Yaghi, που για το IRMOF-6 έδειξαν εξαιρετικά υψηλή προσρόφηση μεθανίου.

Από υπολογιστικές μελέτες προέκυψε ότι τα σημαντικά σημεία που ελέγχουν την προσρόφηση μεθανίου είναι πρώτα η επιφάνεια, ακολουθεί ο ελεύθερος όγκος, η πυκνότητα του σκελετού και η ενέργεια προσρόφησης.

Οι προκλήσεις για τους συνθετικούς χημικούς να δημιουργήσουν υλικά για την αποθήκευση μεθανίου είναι όμοιες με αυτές του υδρογόνου, ιδίως η ανάγκη για μεγαλύτερες επιφάνειες. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των δύο αερίων προέρχεται από το γεγονός ότι στο μεθάνιο η υπάρχουσα ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου και επιφάνειας του υλικού είναι ήδη αρκετή για να δώσει ικανοποιητική προσρόφηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η επίτευξη του ογκομετρικού στόχου είναι αρκετά κοντά. Παρ' όλα αυτά η αντιμετώπιση των μηχανικών και οικονομικών απαιτήσεων των υλικών αυτών πρέπει να ξεπεραστούν πριν γίνει πραγματικότητα η εφαρμογή τους σε βιομηχανικό επίπεδο.

1.4 Σκοπός ερευνητικής εργασίας

Έχοντας σαν κύριο στόχο την ανάπτυξη νανοπορωδών στερεών τα οποία θα εμφανίζουν τις κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως η κατάλυση και η αποθήκευση αερίων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση **α) μεσοπορωδών βαναδοπυριτικών στερεών, β) νανοπορωδών οργανοπυριτικών και γ) πορωδών στερεών βασισμένα σε άνθρακα.**

Για το πεδίο της κατάλυσης επιλέξαμε την σύνθεση μεσοπορωδών βαναδοπυριτικών στερεών. Συγκεκριμένα, η συγκεκριμένη μελέτη έχει σαν στόχο την ανάπτυξη μιας πρωτότυπης και αποτελεσματικής μεθόδου για την σύνθεση νέων, οργανωμένων μεσοπορωδών βαναδο-πυριτικών στερεών με ελεγχόμενο και υψηλό ποσοστό διεσπαρμένου οξειδίου του βαναδίου στον ανόργανο σκελετό. Για την επίτευξη του στόχου αναπτύχθηκαν νέα συνθετικά πρωτόκολλα, χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά συμπυκνώσιμα επιφανειοδραστικά μόρια ως περιγράμματα δομής (templates). Στην συνέχεια, με στόχο την διάνοιξη των πόρων μελετήθηκε ο τρόπος

απομάκρυνσης των οργανικών μορίων από τα μεσοδομημένα στερεά χωρίς την καταστροφή του ανόργανου σκελετού.

Για το πεδίο της αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων όπως H₂, CO₂ και CH₄ πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη μιας νέας οικογένειας στερεών, τα νανοπορώδη οργανοπυριτικά στερεά καθώς επίσης και στερεά βασισμένα σε άνθρακα. Τα συγκεκριμένα στερεά επιλέχθηκαν γιατί διαθέτουν τα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες και είναι πολύ ελαφριά.

Όλα τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών συμπεριλαμβανομένων ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης, μέτρηση ειδικής επιφάνειας και κατανομής των πόρων, θερμική ανάλυση (TGA/DSC), στοιχειακή ανάλυση (C,H,N), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), Raman, ανακλαστικότητας ορατού-υπεριώδους-υπερύθρου (UV-vis/near IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Βιβλιογραφία

- ¹ J. Rouquerol, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.
- ² Handbook of porous Solids
- ³ G. Leofantia, M. P., G. Tozzolac, B. Venturelli, *Catalysis Today* **1998**, 41, 207.
- ⁴ Guido Kickelbick, *Hybrid materials*, Wiley, **2007**.
- ⁵ McCusker L. B., Liebau F. and Engelhardt G. *Pure Applied Chem.*, **2001**, 73, 381-394.
- ⁶ Barton T. J., Bull L. M., Klemperer W. G., Loy D. A. McEnaney B., Misono M., Monson P. A., Pez G., Scherer B., Vartuli J. C. and Yaghi O. M., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2633-2656.
- ⁷ Weitkamp J., *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175-188.
- ⁸ Foley, H. C., *Micro. Mater.* **1995**, 4, 407-433.
- ⁹ Harry Marsh, Francisco Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, **2006**, 143-24.
- ¹⁰ Barrer R. M., *J. Chem. Soc.* **1948**, 127-132.
- ¹¹ Milton R. M., *ACS Symposium Series*, **1989**, 398, 1-10.
- ¹² “Atlas of zeolite framework types”, Walter M. Meier, David Olson, *Elsevier*, **2001**
- ¹³ Wilson S. T, Lok B. M., Messina C. A., Flaminigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1146-1147.
- ¹⁴ Wilson S. T, Lok B. M., Messina C. A. Flaminigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 218, 79-106.
- ¹⁵ Lok B.M., Messina R.L., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flaminigen E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6092.
- ¹⁶ Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J., Crwoder C., *Nature* **1988**, 331, 698-699.
- ¹⁷ Davis M.E., Li H-X. *Catal. Today*, **1994**, 19, 61.
- ¹⁸ Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M., *Appl. Catal. A*, **1998**, 170, 139.
- ¹⁹ Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M., *Appl. Catal. A*. **2000**, 192, 85.
- ²⁰ Yang S.N., Wu S., Lin S.S., *J. Chin. Chem. Soc.*, **1988**, 315, 199.
- ²¹ “Catalysis and Adsorption by Zeolites”, Vaughan D.E.W., Amsterdam, *Elsevier*, **1991**, 275.
- ²² Valyocsik E.W., Rollamn L.D., *Zeolites*, **1985**, 5, 123.
- ²³ Danumah Ch., Zaidi S.M.J., *Microp. and Mesop. Materials*, **2000**, 37, 21.
- ²⁴ Barrer R.M., *Zeolites*, **1981**, 1, 130.
- ²⁵ O.M. Yaghi, Z.Sun, D.A.Richardson, T.L. Groy , *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 807-808.
- ²⁶ P.V.Braun, P. Osenar, S.I. Stupp, *Nature* **1996**, 380, 325-328.
- ²⁷ C.L. Bowes, G A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13-28.
- ²⁸ Ahari, H.; Garcia, A.; Kirkby, S.; Ozin, G. A.; Young, D.; Lough, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1998**, 2023–2027.
- ²⁹ Tsamourtzzi K., Song J-H, Bakas T., Freeman A., Trikalitis N. P., Kanatzidis G. M. *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, 24, 11920-11929.
- ³⁰ Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- ³¹ Gravereau P. P. and Hardy E. G. A., *Acta Cryst.*, **1979**, 2843-2848.

- ³² Gardner G. B., Venkataraman D., Moore J. S., Lee S., *Nature*, **1995**, 374, 792-795.
- ³³ Yaghi O. M. Li G. and Li H., *Nature* **1995**, 378, 703-706.
- ³⁴ G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191.
- ³⁵ Gerard Ferey, *Dalton Trans.*, **2009**, 4400–4415.
- ³⁶ Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nathaniel Rosi, David Vodak, Joseph Wachter, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469
- ³⁷ Weder, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2.
- ³⁸ Lee, J. Y.; Wood, C. D.; Bradshaw, D.; M. J.; Cooper, A. I. *Chem. Commun.* **2006**, 25, 2670.
- ³⁹ Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Niu, H. J.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Campbell, N. L.; Kirk, R.; Stockel E.; Cooper, A.I. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2034.
- ⁴⁰ Germain, J.; Hradil, J.; Frechet, J. M. J.; Svec, F. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4430.
- ⁴¹ Spoto, G.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Zecchina, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 4992.
- ⁴² Germain, J.; Frechet, J. M. J.; Svec, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4989.
- ⁴³ Germain, J.; Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2008**, 7069.
- ⁴⁴ Germain, J.; Frechet, J. M. J.; Svec, F. *Chem. Commun.* **2009**, 1526.
- ⁴⁵ McKeown, N. B.; Gahnem, B.; Msayib, K. J.; Budd, P. M.; Tattershall, C. E.; Mahmood, K.; Tan, S.; Book, D.; Langmi, H. W.; Walton, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1804.
- ⁴⁶ Gahnem, B. S.; Msayib, K. J.; McKeown, N. B.; Harris, K. M. D.; Pan, Z.; Budd, P. M.; Butler, A.; Selbie, J.; Book, D.; Walton, A. *Chem. Commun.*, **2007**, 67.
- ⁴⁷ Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Macromolecules* **2008**, 41, 2880.
- ⁴⁸ Weber, J.; Thomas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6334.
- ⁴⁹ Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8574.
- ⁵⁰ Kobayashi, N.; Kijima, M. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4289.
- ⁵¹ Jiang, J.-X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7710.
- ⁵² Trewin, A.; Willock, D. J.; Cooper, A. I. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 20549.
- ⁵³ Stockel E.; Wu, X.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Clowes, R.; Campbell, N. L.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A.I. *Chem. Commun.* **2009**, 212.
- ⁵⁴ Trewin, A.; Darling, G. R.; Cooper, A. I. *New J. Chem.* **2008**, 32, 17.
- ⁵⁵ Jiang, J. X.; Su, F.; Niu, H.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- ⁵⁶ Jiang, J.-X.; Trewin, A.; Su, F.; Wood, C. D.; Niu, H.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Macromolecules* **2009**, 42, 2658.
- ⁵⁷ Rose, M.; Bohlmann, W.; Sabo, M; Kaskel, S. *Chem. Commun.*, **2008**, 2462.
- ⁵⁸ Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1.
- ⁵⁹ Kuhn, P.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2009**, 42, 319.
- ⁶⁰ Maly, K. E. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1781.

- ⁶¹ Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2.
- ⁶² Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klock, C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570.
- ⁶³ Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204.
- ⁶⁴ El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortes, J. L.; Cote, A. P.; Taylor, R. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268.
- ⁶⁵ Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9095.
- ⁶⁶ Hunt, J. R.; J. D.; Cote, A. P.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872.
- ⁶⁷ Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- ⁶⁸ Cote, A. P.; El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914.
- ⁶⁹ Tilford, R. W.; Gemmill, W. R.; zur Loye, H.-C.; Lavigne, J. J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296.
- ⁷⁰ Tilford, R. W.; Mugavero III, S. J.; Pellechia, P. J.; Lavigne, J. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741.
- ⁷¹ Srepusharawoot, P.; Scheicher, R. H.; Araujo, C. M.; Blomqvist, A.; Pinsook, U.; Ahuja, R. J. *Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8498.
- ⁷² Yang, Q.; Zhong, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 2302.
- ⁷³ Garberoglio, G.; Vallauri, R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 540.
- ⁷⁴ S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 680–681.
- ⁷⁵ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.S. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- ⁷⁶ Beck J.S., Vartuli J.S., Roth W.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- ⁷⁷ Corma A., *Chem. Review*, **1997**, *97*, 2373.
- ⁷⁸ Biz S., Occelli M.L., *Catal. Review*, **1998**, *40*, 329.
- ⁷⁹ Ciesla U., Schuth F., *Micropor. And Mesoporous Material*, **1999**, *27*, 131.
- ⁸⁰ Oye G., Sjoblom J., Stocker M., *Adv. In Coll. and Interf. Sci.*, **2001**, *89*, 439.
- ⁸¹ Raimondi M.E., Seddon J.M., *Liq. Crystal*, **1999**, *26*, 305.
- ⁸² Vartuli J.C., Schmitt K.D., Kresge C.T., *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 2317.
- ⁸³ Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, *72*, 1525.
- ⁸⁴ Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Force*, Academic Press, **1991**.
- ⁸⁵ Zhao D., Goldfarb D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *8*, 875.
- ⁸⁶ Koyano K.A., Tatsumi T., *Chem. Commun.* **1996**, 145.
- ⁸⁷ Ulagappan N., Rao C.N.R., *Chem. Commun.* **1996**, 1685.
- ⁸⁸ Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G.D. Stucky, *Science*, **1995**, 268, 1324.
- ⁸⁹ Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1147.
- ⁹⁰ F. Schuth, S. Schacht, M. Linder, *Journal of Porous Solids*, **1998**, *5*, 177.
- ⁹¹ G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, and B.F. Chmelka, *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, **1994**, *240*, 187.
- ⁹² A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299.

- ⁹³ Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317.
- ⁹⁴ Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176.
- ⁹⁵ Peidong Yang, *The Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific Co., **2003**.
- ⁹⁶ U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1387.
- ⁹⁷ V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2220.
- ⁹⁸ P. Liu, I. L. Moudrakouski, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2513.
- ⁹⁹ S. Ayyappan, C.N.R. Rao, *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 575.
- ¹⁰⁰ S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1180 – 1183, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1102 – 1105.
- ¹⁰¹ S. Cabrera, J. El Haskouri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos, and P. Amoros, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 379.
- ¹⁰² F. J. P. Vaudry, S. Khodabandeh, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1451.
- ¹⁰³ J. A. Knowles and M. J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2083.
- ¹⁰⁴ M. J. Hudson and J. A. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 89.
- ¹⁰⁵ J. S. Reddy and A. Sayari, *Catal. Lett.*, **1996**, 38, 219.
- ¹⁰⁶ U. Ciesla, S. Scacht, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 597.
- ¹⁰⁷ U. Ciesla, G. D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 541.
- ¹⁰⁸ W. S. Postula, Z. Feng, C. V. Philip, A. Akgerman, R. G. Anthony, *J. Catal.* **1994**, 145, 126.
- ¹⁰⁹ Z. Feng, W. S. Postula, C. V. Philip, R. G. Anthony, *J. Catal.* **1994**, 148, 84.
- ¹¹⁰ A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Catal.* **1998**, 176, 448.
- ¹¹¹ C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, *J. Catal.* **1994**, 149, 181.
- ¹¹² F. R. Chen, G. Coudurier, J. F. Joly, J. C. Vedrine, *J. Catal.* **1993**, 143, 616.
- ¹¹³ M. A. Risch, E. E. Wolf, *Appl. Catal. A* **1998**, 172, L1.
- ¹¹⁴ C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, *J. Catal.* **1995**, 157, 109.
- ¹¹⁵ K. Arata, *Adv. Catal.* **1990**, 37, 165.
- ¹¹⁶ P. Liu, J. Liu, A. Sayari, *Chem. Commun.* **1997**, 577.
- ¹¹⁷ J.M. Kim, C.H. Shin, R. Ryoo, *Catal. Today*, **1997**, 38, 221.
- ¹¹⁸ D.M. Antonelli and J.Y. Ying, *Angewandte Chemie*, **1995**, 108, 461.
- ¹¹⁹ D.M. Antonelli and J.Y. Ying, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8, 874.
- ¹²⁰ Z.-R. Tian, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V.V. Krishnan, and S.L. Suib, *Science*, **1997** 276, 926.
- ¹²¹ M. A. Carreon, V.V. Gulians, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 27–43.
- ¹²² U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 131–149.
- ¹²³ J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56 – 77.
- ¹²⁴ M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, **1999**, 397, 681.
- ¹²⁵ G.A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 121, 12005.

- ¹²⁶ M. Wachhold, K.K.Rangan, M.G. Kanatzidis, *Adv.Mater.*, **2000**, 12, 85
- ¹²⁷ M.G. Kanatzidis, *J.Solid State Chem.*, **2000**, 152, 21.
- ¹²⁸ P.N.Trikalitis, M.G. Kanatzidis, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122,10230-10231.
- ¹²⁹ T. Asia, G. A. Ozin, H. Grundy, M. Kruk, and M. Jaroniec, in ‘Nonporous Materials III, Studies in Surface Science and Catalysis’, eds. A. Sayari and M. Jaroniec, *Elsevier*, Amsterdam, **2002**, 141, 1.
- ¹³⁰ M. J. Mac Lachlan, T. Asia, and G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2507.
- ¹³¹ T. Asia, C. Yeshiva-Ishii,, and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1751.
- ¹³² O. D. Velev and A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 5, 56.
- ¹³³ A. Stein, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44/45, 227.
- ¹³⁴ A. Imhof and D. J. Pine, *Nature*, **1997**, 389, 948.
- ¹³⁵ A. Imhof and D. J. Pine, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 697.
- ¹³⁶ O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*, **1997**, 389, 447.
- ¹³⁷ B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Science*, **1998**, 281, 538.
- ¹³⁸ Chai, G.S., Yoon, S.B., Yu, J.H., Sung, Y.E., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7074–7079.
- ¹³⁹ Yoon, S.B., Chai, G.S., Kang, S.K., Yu, J.S., Gierszal, K.P., Jaroniec, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4188–4189.
- ¹⁴⁰ Norris, D.J., Vlasov, Y.A., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 371–376.
- ¹⁴¹ Vlasov, Y.A., Bo, X.Z., Sturm, J.C., Norris, D.J., *Nature*, **2001**, 414, 289–293.
- ¹⁴² Liu, Y.F., Wang, S.P., Lee, J.W., Kotov, N.A., *Chem. Mater.*, **2005b**, 17, 4918–4924.
- ¹⁴³ Zhang, Y.J., Wang, S.P., Motamedi, M., Kotov, N.A., *Adv. Func. Mater.*, **2005**, 15, 725–731.
- ¹⁴⁴ Yang, P.D., Deng, T., Zhao, D.Y., Feng, P.Y., Pine, D., Chmelka, B.F., Whitesides, G.M., Stucky, G.D., *Science*, **1998**, 282, 2244–2246.
- ¹⁴⁵ Yoon, S.B., Sohn, K., Kim, J.Y., Shin, C.H., Yu, J.S., Hyeon, T., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 19–21.
- ¹⁴⁶ Blumen, S.R., Cheng, K., Ramos-Nino, M.E., Taatjes, D.J., Weiss, D.J., Landry, C.C., Mossman, B.T., *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, **2007**, 36, 333–342.
- ¹⁴⁷ Lee, J., Kim, J., Hyeon, T., *Adv. Mater.*, **2006b**, 18, 2073–2094.
- ¹⁴⁸ Ostomel, T.A., Shi, Q.H., Stucky, G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006a**, 128, 8384–8385.
- ¹⁴⁹ Ostomel, T.A., Shi, Q.H., Tsung, C.K., Liang, H.J., Stucky, G.D., *Small 2*, **2006b**, 1261–1265.
- ¹⁵⁰ R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677.
- ¹⁵¹ R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743.
- ¹⁵² T. Wang, X. Liu, D. Zhao, Z. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 389, 327.
- ¹⁵³ W. Xing, Z. F. Yan, G. Q. Lu, R. Ryoo, in Oz Nano 03. Proceedings of the Asia Pacific Nanotechnology Forum (Ed.: J. Schulte), World Scientific, Singapore **2004**, p. 45.
- ¹⁵⁴ H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, M. Ichihara, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 2107.
- ¹⁵⁵ Y. Wang, F. Su, J. Y. Lee, X. S. Zhao, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1347.
- ¹⁵⁶ F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 4413.
- ¹⁵⁷ Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 329.

- ¹⁵⁸ Q. Pan, H. Wang, Y. Jiang, *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 754.
- ¹⁵⁹ D. Lee, J. Lee, J. Kim, J. Kim, H. B. Na, B. Kim, C.-H. Shin, J. H. Kwak, A. Dohnalkova, J. W. Grate, T. Hyeon, H.-S. Kim, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2828.
- ¹⁶⁰ C. Z. Lai, M. A. Fierke, A. Stein, P. Bühlmann, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 4621.
- ¹⁶¹ J. Ding, K.-Y. Chan, J. Ren, F.-S. Xiao, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 3131.
- ¹⁶² T. C. Deivaraj, J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **2005**, 142, 43.
- ¹⁶³ M.-L. Lin, C.-C. Huang, M.-Y. Lo, C.-Y. Mou, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 867.
- ¹⁶⁴ H. Du, B. Li, F. Kang, R. Fu, Y. Zeng, *Carbon*, **2007**, 45, 429.
- ¹⁶⁵ J. A. Harnisch, D. B. Gazda, J. W. Anderegg, M. D. Porter, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3954.
- ¹⁶⁶ A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8297.
- ¹⁶⁷ J. Pang, J. E. Hampsey, Z. Wu, Q. Hu, Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 4887.
- ¹⁶⁸ R. Gadiou, S.-E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier, C. Vix-Guterl, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 79, 121.
- ¹⁶⁹ Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1673.
- ¹⁷⁰ A. Pacula, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 2764.
- ¹⁷¹ T. Roussel, R. J. M. Pellenq, M. Bienfait, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, F. Beguin, M. Johnson, *Langmuir*, **2006**, 22, 4614.
- ¹⁷² L. R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, *Chem. Phys. Carbon*, **1997**, 25, 243.
- ¹⁷³ E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl. Catal. A*, **1998**, 173, 259.
- ¹⁷⁴ K.-I. Min, J.-S. Choi, R. Ryoo, P. K. Lim, *Appl. Catal. A*, **2008**, 337, 97.
- ¹⁷⁵ E. Sipos, G. Fogassy, P. V. Samant, J. L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 212, 245.
- ¹⁷⁶ M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2955.
- ¹⁷⁷ M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, **2005**, 438, 178.
- ¹⁷⁸ R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, New York, **1988**.
- ¹⁷⁹ R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley - Interscience, **2003**.
- ¹⁸⁰ T. R. Gaffney, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1996**, 1, 69.
- ¹⁸¹ J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr.* **1986**, 352, 3.
- ¹⁸² J. H. Knox, K. K. Unger, H. Mueller, *J. Liq. Chromatogr.* **1983**, 6, 1.
- ¹⁸³ J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- ¹⁸⁴ D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548.
- ¹⁸⁵ D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
- ¹⁸⁶ P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865.
- ¹⁸⁷ P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1996**, 271, 1267.

- ¹⁸⁸ C. G. Wu, T. Bein, *Science*, **1994**, 266, 1013.
- ¹⁸⁹ R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7743.
- ¹⁹⁰ J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.*, **1999**, 2177.
- ¹⁹¹ J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 359.
- ¹⁹² S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10712.
- ¹⁹³ J. S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1156.
- ¹⁹⁴ C. Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1742.
- ¹⁹⁵ S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, **2001**, 2418.
- ¹⁹⁶ S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **2001**, 412, 169.
- ¹⁹⁷ M. Kruk, M. Jaroniec, T. W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2815.
- ¹⁹⁸ <http://www.rsc.org/ej/CC/2008/b712576n/b712576n-f1.gif>
- ¹⁹⁹ US DOE website, <http://www.eere.energy.gov>.
- ²⁰⁰ Leslie J. Murray, Mircea Dinca and Jeffrey R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1294–1314.
- ²⁰¹ Louis Schlapbach & Andreas Züttel, *Nature*, **2001**, 414, 353-358.
- ²⁰² Jason Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 73 – 82.
- ²⁰³ Tapas K. Mandal and Duncan H. Gregory, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **2009**, 105, 21–54
- ²⁰⁴ W.Luo, *J. Alloys Compd*, **2004**, 381, 284.
- ²⁰⁵ G.Sandrock *J. Alloys Comp*, **1999**, 29-295, 877.
- ²⁰⁶ Shin-ichi Orimo, Yuko Nakamori, Jennifer R. Eliseo, Andreas Züttel, and Craig M. Jensen, *Chemical Reviews*, **2007**, 104, 4111.
- ²⁰⁷ Alexander U. Czaja, and Ulrich Muller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284–1293.
- ²⁰⁸ U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626–636.
- ²⁰⁹ D.J. Collins and Hong-Cai Zhou, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3154-3160
- ²¹⁰ Tina Duren, Youn-Sang Bae and Randall Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1237–1247.
- ²¹¹ Russell E. Morris, Paul S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 27, 4966-4981.
- ²¹² Russell E. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2–20
- ²¹³ A. Zecchina, S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjorgen, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6361 – 6366.
- ²¹⁴ A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3494 – 3495.
- ²¹⁵ J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5666 – 5667.
- ²¹⁶ Krista S. Walton, Andrew R. Millward, David Dubbeldam, Houston Frost, John J. Low, Omar M. Yaghi, and Randall Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 406–407.
- ²¹⁷ Andrew R. Millward and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17998–17999.
- ²¹⁸ Z. Yong, V. Mata, A. E. Rodrigues, *Sep. Purif. Technol.*, **2002**, 26, 195 – 205.
- ²¹⁹ S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, 50, 369 – 376.
- ²²⁰ H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8571-8572

- ²²¹ C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13519 – 13526.
- ²²² C. Serre, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Ferey, *Science*, **2007**, 315, 1828 – 1831.
- ²²³ T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. FNrey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 10223 – 10230.
- ²²⁴ S. SurblN, F. Millange, C. Serre, T. DJren, M. Latroche, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 14889 – 14896.

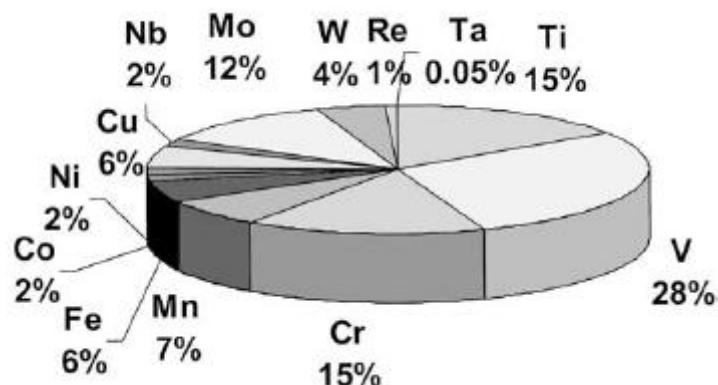
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μεσοδομημένων και Μεσοπορωδών Βαναδοπυριτικών Στερεών

Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο επικεντρωθήκαμε στην σύνθεση στερεών για καταλυτικές εφαρμογές. Τα οξειδία του βαναδίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην κατάλυση τα οποία με τη μορφή κυρίως V_2O_5 αποτελούν την βάση πολλών εμπορικών καταλυτών για μερική και εκλεκτική οξείδωση υδρογονανθράκων^{1,2} όπως για παράδειγμα η μετατροπή του μεθανίου σε μεθανόλη ή φορμαλδεύδη, και η εκλεκτική καταλυτική μετατροπή οξειδίων του αζώτου (NO_x) (ρύποι από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας).^{3,4,5,6,7,8,9} Οι συγκεκριμένες διεργασίες αποτελούν στρατηγικούς στόχους στην μοντέρνα βιομηχανία τόσο για την παραγωγή χημικών, μονομερών και ενδιάμεσων τα οποία με την σειρά τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πληθώρας εμπορικών προϊόντων όπως πλαστικά, διαλύτες, χρώματα, φάρμακα, μεταξύ άλλων, όσο και στην απορρύπανση του περιβάλλοντος.

Το βανάδιο είναι το πιο διαδεδομένο μέταλλο που χρησιμοποιείται στην κατάλυση βασιζόμενη σε μεταλλικά οξειδία όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, όπου συνοψίζεται ο αριθμός των άρθρων που αναφέρονται σε διάφορα μεταλλικά οξειδία ως καταλύτες (εκφράζεται το ποσοστό επί του συνολικού αριθμού των άρθρων).¹⁰

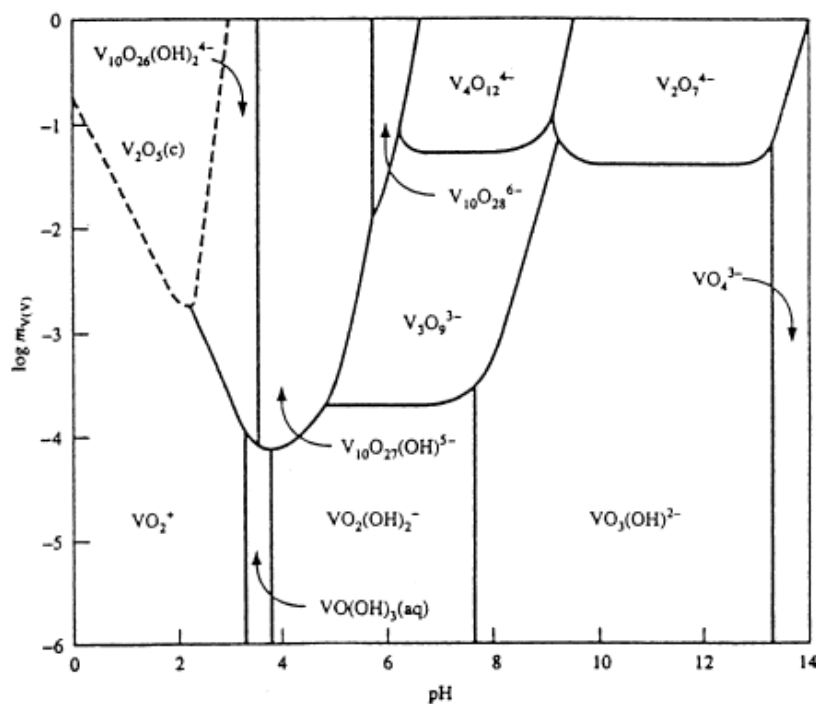


Σχήμα 2.1. Σχετικά ποσοστά άρθρων που αναφέρονται στην χρήση οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στην ετερογενή κατάλυση. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στην βιβλιογραφία κατά την περίοδο 1967–2000.

Τα οξείδια του βαναδίου συχνά είναι υποστηριζόμενα σε SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και ZrO_2 , και εμφανίζουν χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν από εκείνες που απαντώνται στα αντίστοιχα μη-υποστηριζόμενα οξείδια. Η ηλεκτρονιακή δομή του βαναδίου είναι : $[\text{Ar}] : 3d^3 4s^2$. Οι κύριες οξειδωτικές καταστάσεις είναι +2, +3, +4, +5 από τις οποίες οι σταθερότερες είναι αυτές του V^{5+} και V^{4+} . Το V^{5+} (d^0) εμφανίζεται με τετραεδρική (VO_4), τετραγωνικής πυραμίδας (VO_5), και οκταεδρική (VO_6) ένταξη και έχει την τάση να σχηματίζει πολυόξοανιόντα. Η οξειδωτική κατάσταση V^{4+} (d^1) εμφανίζει τετραγωνική πυραμίδα ή ψεύδο-οκταεδρική συναρμογή.

Σε υδατικό διάλυμα οι πιο σημαντικές οξειδωτικές καταστάσεις είναι αυτές του V^{5+} και V^{4+} . Οι δομές του οξειδίου του βαναδίου εξαρτώνται από το pH διαλύματος και από την συγκέντρωση του οξειδίου του βαναδίου. Στο σχήμα 2.1 εμφανίζονται οι σταθερές δομές V^{5+} που επικρατούν ανάλογα με το pH του διαλύματος και την συγκέντρωση. Το σχήμα αυτό είναι γνωστό ως διάγραμμα Pourbaix. Η ύπαρξη αυτών των δομών μπορεί να ερμηνευτεί από την ισορροπία πρωτονίωσης και συμπύκνωσης όπως φαίνεται στον πίνακα 2.1.

Το ιόν του βαναδυλίου (VO^{2+}) με οξειδωτική κατάσταση V^{4+} είναι ένα από τα πιο σταθερά ιόντα ενώ οι οξειδωτικές καταστάσεις V^{2+} και V^{3+} είναι ασταθείς και οξειδώνονται σε νερό και αέρα αντίστοιχα.



Σχήμα 2.2. Σταθερές δομές οξειδικών ομάδων του βαναδίου που επικρατούν σαν συνάρτηση του pH και της συγκέντρωσης.

Πίνακας 2.1 Αντιδράσεις πρωτονίωσης και συμπύκνωσης σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες.

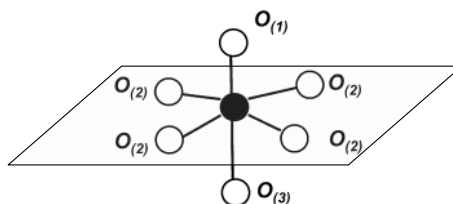
Αλκαλικές Συνθήκες	Όξινες Συνθήκες
$[VO_4]^{3-} + H^+ \longrightarrow [HVO_4]^{2-}$	$10[V_3O_9]^{3-} \longrightarrow 3[HV_{10}O_{28}]^{5-} + 6H_2O$
$2[HVO_4]^{2-} \longrightarrow [V_2O_7]^{4-} + H_2O$	$[H_2VO_4]^- + H^+ \longrightarrow H_3VO_4$
$[HVO_4]^{2-} + H^+ \longrightarrow [H_2VO_4]^-$	$[HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+ \longrightarrow [H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$
$3[H_2VO_4]^- \longrightarrow [V_3O_9]^{3-} + 3H_2O$	$H_3VO_4 + H^+ \longrightarrow VO_2^+ + 2H_2O$
$4[H_2VO_4]^- \longrightarrow [V_4O_{12}]^{4-} + 4H_2O$	$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \longrightarrow 10VO_2^+ + 8H_2O$

Στην στερεά κατάσταση τα κύρια οξειδία του βαναδίου είναι V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO , με την οξειδωτική κατάσταση να μειώνεται από +5 σε +2, αντίστοιχα (πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2. Βασικές ιδιότητες οξειδίων του βαναδίου.

Οξείδια	Οξειδωτική Κατασταση (3d)	Κρυσταλλική δομή
V ₂ O ₅	V ⁵⁺ (3d ⁰)	Ορθορομβική
VO ₂	V ⁴⁺ (3d ¹)	Ρουτηλίου
V ₂ O ₃	V ³⁺ (3d ²)	Κορουνδίου
VO	V ²⁺ (3d ³)	Κυβική (τύπου rocksalt)

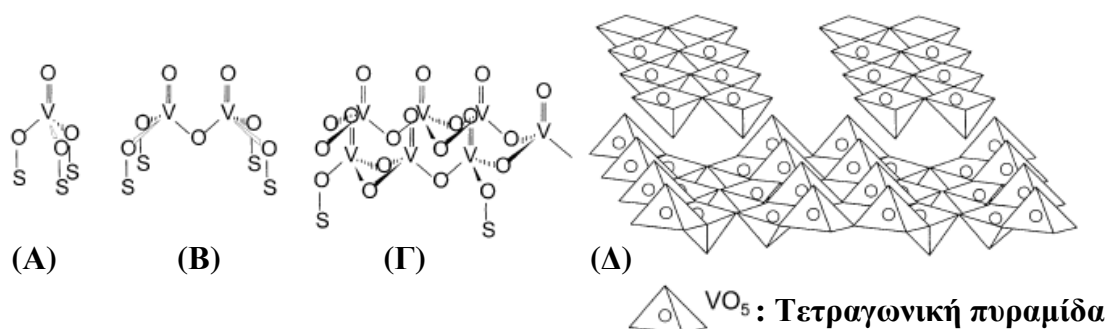
Το πεντοξείδιο του βαναδίου (V₂O₅) είναι όξινο οξείδιο χρώματος πορτοκαλί, όπου τα ιόντα του βαναδίου έχουν διαμόρφωση στρεβλωμένων οκταέδρων. Η δομή του V₂O₅ συχνά προσεγγίζεται με zigzag ταινίες από τετραγωνικές πυραμίδες VO₅. Κάθε ένα άτομο βαναδίου έχει γύρω του πέντε (5) γειτονικά οξυγόνα τα οποία μοιράζονται της γωνίες τους σχηματίζοντας πυραμίδες τύπου VO₅ δημιουργώντας διπλές αλυσίδες κατά μήκος του άξονα b. Αυτές οι αλυσίδες συνδέονται με τις άκρες τους και τα στρώματα που προκύπτουν συσσωρεύονται κατά μήκος του άξονα c. Μία μονάδα οξειδίου του βαναδίου συνίσταται από οκταεδρικά συναρμοσμένα VO₆, με τρεις διαφορετικές αποστάσεις δεσμών βαναδίου – οξυγόνου. (σχήμα 2.3 και 2.4) Το ιόν του βαναδίου μετατοπίζεται ελαφρώς από το βασικό επίπεδο προς την κορυφή της πυραμίδας, στην οποία δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός V=O₍₁₎ της τάξης των 1.58Å. Στην αντίθετη κατεύθυνση ο δεσμός V-O₍₃₎ είναι πιο μακρύτες (2.79 Å). Τέλος, οι τέσσερις δεσμοί που βρίσκονται στο επίπεδο έχουν μήκος της τάξης 1.83 Å.



Σχήμα 2.2. Περιβάλλον V⁵⁺ σε κρύσταλλο πεντοξειδίου του βαναδίου. Διακρίνονται τα τρία διαφορετικά είδη δεσμών.

Το V₂O₅ είναι αδιάλυτο στο νερό και διαλύεται σε NaOH δίνοντας άχρωμα διαλύματα τα οποία περιέχουν ορθοβαναδικά ανιόντα VO₄³⁻. Όσο το pH μειώνεται λαμβάνει χώρα μία σειρά αντιδράσεων που επιτρέπουν την δημιουργία υδρόξυ-ανιόντων και πολυανιόντων (σχήμα 2.2). Σε όξινα διαλύματα (pH < 2) εμφανίζονται μόνο pervanadyl ion (VO₂⁺). Το σκούρο μπλε VO₂ λαμβάνεται με ήπια αναγωγή του

V_2O_5 και έχει δομή –στρεβλωμένου ρουτιλίου (rutile). Το V_2O_3 είναι βασικό οξείδιο μαύρου χρώματος και έχει δομή κορουνδίου (corundum). Λαμβάνεται με αναγωγή του V_2O_5 με υδρογόνο ή μονοξείδιο του άνθρακα. Το V_2O_3 είναι διαλυτό σε υδατικά διαλύματα οξέων και δίνει μπλε ή πράσινα διαλύματα V^{3+} . Το γκρι χρώματος VO έχει κυβική δομή τύπου NaCl (rocksalt), (Πίνακας 2.2).



Σχήμα 2.4. Διαμορφώσεις υποστηριζόμενου οξειδίου του βαναδίου (S: υποστηριζόμενη επιφάνεια) (A) απομονωμένες ομάδες βαναδίου, (B) διμερές ομάδες, (C) αλυσίδες ομάδων βαναδίου σε 2 κατευθύνσεις και (D) κρυσταλλική δομή V_2O_5 .

Για τον επιτυχή χαρακτηρισμό της μοριακής δομής των οξειδίων του βαναδίου υποστηριζόμενα σε SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και ZrO_2 απαιτείται η χρήση πολλών τεχνικών όπως η περίθλαση ακτίνων-X, η φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR, η φασματοσκοπία Raman, η διάχυτης ανακλαστικότητας ορατού-υπεριώδους (UV-vis/near-IR), και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός στερεάς κατάστασης, μεταξύ άλλων.

Μέθοδοι Σύνθεσης Καταλυτών με βάση το Οξείδιο του Βαναδίου

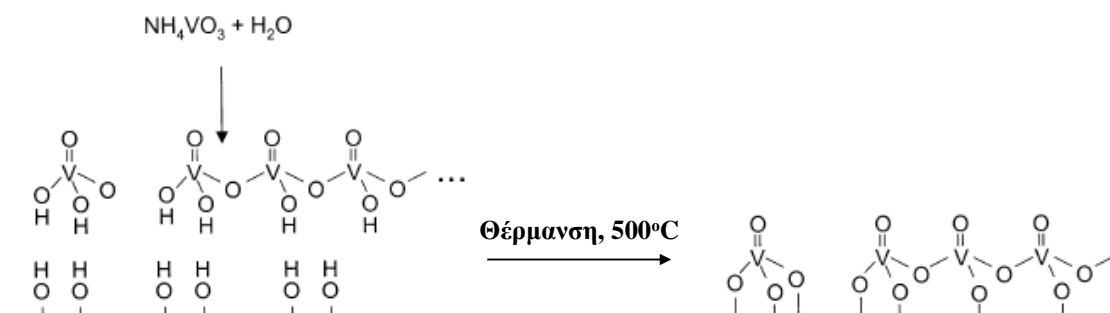
Οι σημαντικότερες μέθοδοι σύνθεσης καταλυτών με βάση το οξείδιο του βαναδίου υποστηριζόμενο σε SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και ZrO_2 είναι:

- I. Υδατικός και μη υδατικός εμποτισμός.
 - Μέθοδος μοσχεύματος (Grafting)
 - Χημική εναπόθεση Ατμών (CVD)

- II. Συγκαταβύθιση, (Τεχνική sol-gel).

I. Υδατικός και μη υδατικός εμποτισμός

Ο εμποτισμός αποτελεί μια απλή μέθοδο σύνθεσης κατά την οποία ορισμένη ποσότητα όγκου ενός υδατικού ή μη υδατικού διαλύματος ιόντων βαναδίου προσροφάται στους πόρους του ανόργανου οξειδίου που χρησιμοποιείται ως πορώδη μήτρα. Διακρίνονται δύο μέθοδοι εμποτισμού, ο *υγρός* και ο *ξηρός εμποτισμός*. Ο *υγρός εμποτισμός* πραγματοποιείται όταν η πορώδη μήτρα βυθίζεται σε μεγάλη ποσότητα διαλύματος ιόντων βαναδίου. Ο *ξηρός εμποτισμός* επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της εναπόθεσης του ποσοστού των ιόντων του βαναδίου. Η πορώδης μήτρα έρχεται σε επαφή με διάλυμα συγκεκριμένης συγκέντρωσης ιόντων βαναδίου, η οποία αντιστοιχεί στον όγκο πόρων της πορώδους μήτρας ή ελαφρώς μικρότερης συγκέντρωσης. Έτσι λοιπόν με αυτόν τον τρόπο υπάρχει πλήρης έλεγχος της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων πάνω στην πορώδη μήτρα.



Σχήμα 2.5. Συνθετική πορεία υδατικού εμποτισμού για την σύνθεση οξειδίων του βαναδίου υποστηριζόμενα σε SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και ZrO_2 .

Η μέθοδος του εμποτισμού ολοκληρώνεται με θέρμανση του στερεού στους 500°C όπου το σχηματιζόμενο οξείδιο του βαναδίου προσδένεται χημικά στην επιφάνεια της πορώδους μήτρας (σχήμα 2.5).

- *Μέθοδος μοσχεύματος (Grafting)*. Σε αυτή την μέθοδο σύνθεσης, οι πρόδρομες ενώσεις του βαναδίου αλληλεπιδρούν με τις ελεύθερες υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστηρικτικού στερεού. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει διάλυμα VOCl_3 σε διαλύτη CCl_4 ή βενζόλιο για να διασπείρουν τα είδη VO_x σε όλη την επιφάνεια της πορώδους μήτρας.¹¹
- *Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)* Είναι μία μέθοδος σύνθεσης παρόμοια με το grafting κατά την οποία πτητικές οργανικές και οργανομεταλλικές ενώσεις αλληλεπιδρούν με τις υδροξυλικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια της

πορώδους μήτρας. Σε αυτή την μέθοδο έχει αναφερθεί η χρήση πρόδρομων βαναδικών ενώσεων όπως VCl_4 και $VOCl_3$ και η αλληλεπίδρασή τους με SiO_2 , TiO_2 και Al_2O_3 .^{12,13,14,15}

II. Συγκαταβύθιση, (sol-gel)

Με χρήση αυτής της μεθόδου σύνθεσης έχουμε πλήρη διασπορά του οξειδίου του βαναδίου πάνω στην επιφάνεια της πορώδους μήτρας. Έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος σύνθεσης δεν επηρεάζει την γεωμετρία ένταξης του βαναδίου στην επιφάνεια, αλλά επηρεάζει το ποσοστό εναπόθεσης και διασποράς του. Το μέγιστο ποσοστό απομονωμένων ομάδων ($\equiv SiO$)₃-V=O στην επιφάνεια της πορώδους μήτρας χωρίς τον σχηματισμό V_2O_5 είναι 0.5 – 1 V/nm² για καταλύτη V/SiO₂ και 5 – 10 V/nm² για καταλύτες V/ZrO₂, V/TiO₂ και V/Al₂O₃. Η επιφανειακή πυκνότητα για τον σχηματισμό δισδιάστατου πολύ-βαναδικού οξειδικού μονοστρώματος είναι 10 V/nm² ή 5 μόρια V_2O_5 , ενώ για την κάλυψη με απομονωμένες ομάδες βαναδικών VO_4^{3-} είναι 2.5 V/nm².¹⁶

Στόχος της Ερευνητικής Εργασίας

Η καταλυτική απόδοση υποστηριζόμενων οξειδίων του βαναδίου σχετίζεται με το ποσοστό των απομονωμένων ομάδων $-VO_4$ (ορθοβαναδικές ομάδες) στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως νέες μέθοδοι που επιτρέπουν την ανάπτυξη πορωδών πυριτικών στερεών με υψηλό ποσοστό απομονωμένων ομάδων βαναδίου, είναι επιθυμητές. Το μειονέκτημα του μικρού ποσοστού ορθοβαναδικών ομάδων στην επιφάνεια πορωδών στερεών διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλή ειδική επιφάνεια και στενή κατανομή πόρων έρχεται να αντιμετωπίσει η παρούσα εργασία.

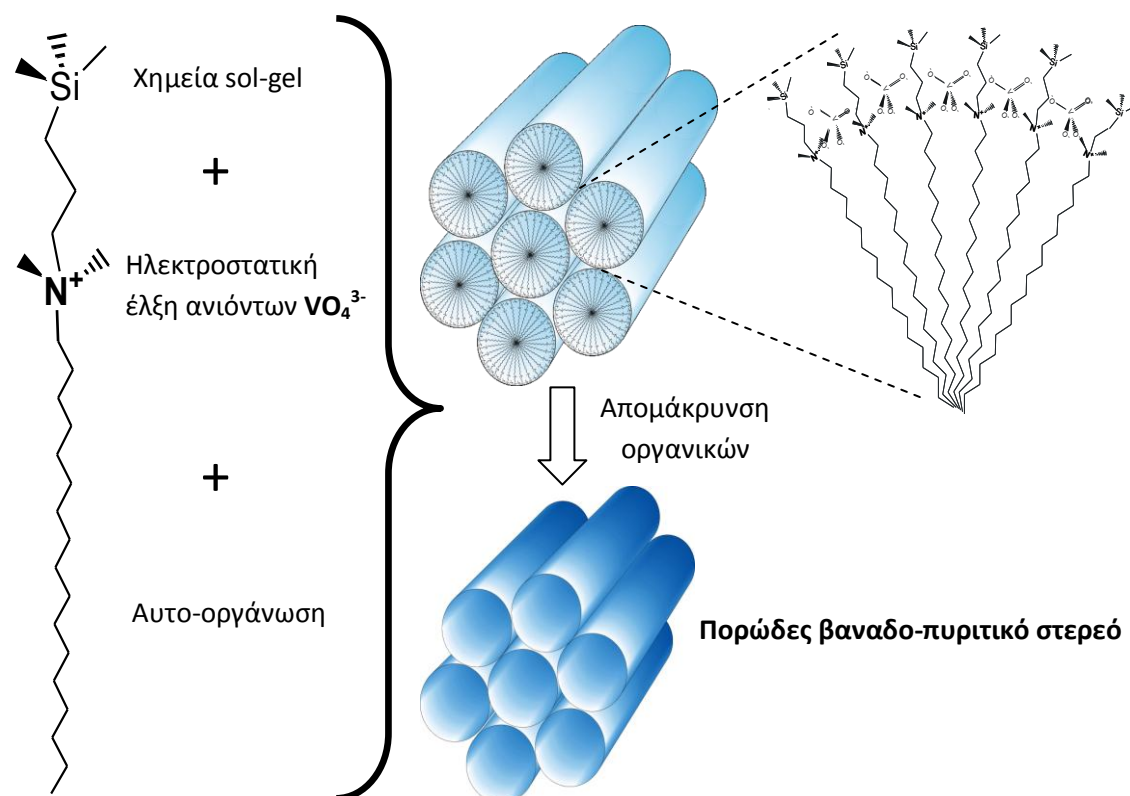
Συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία έχει σαν στόχο την ανάπτυξη μιας πρωτότυπης και αποτελεσματικής μεθόδου για την σύνθεση νέων, οργανωμένων μεσοπορωδών βαναδο-πυριτικών στερεών με ελεγχόμενο και υψηλό ποσοστό διεσπαρμένου οξειδίου του βαναδίου στον ανόργανο σκελετό. Για την επίτευξη του στόχου αναπτύχθηκαν νέα συνθετικά πρωτόκολλα, χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά συμπυκνώσιμα επιφανειοδραστικά μόρια ως περιγράμματα δομής (templates). Στην

συνέχεια, με στόχο την διάνοιξη των πόρων μελετήθηκε ο τρόπος απομάκρυνσης των οργανικών μορίων από τα μεσοδομημένα στερεά χωρίς την καταστροφή του ανόργανου σκελετού.

Όλα τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών συμπεριλαμβανομένων ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης, μέτρηση ειδικής επιφάνειας και κατανομής των πόρων, θερμική ανάλυση (TGA/DSC), στοιχειακή ανάλυση (C,H,N), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), Raman, διάχυτης ανακλαστικότητας ορατού-υπεριώδους-υπερύθρου (UV-vis/near IR), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Επίσης μελετήθηκε η καταλυτική δραστηριότητα των στερεών σε αντίδραση μετατροπής προπανίου σε προπένιο. Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (catalytic oxidative dehydrogenation, ODH) αποτελεί μία εναλλακτική πορεία για την παραγωγή προπενίου, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως πρώτη ύλη στην χημική και πετροχημική βιομηχανία.

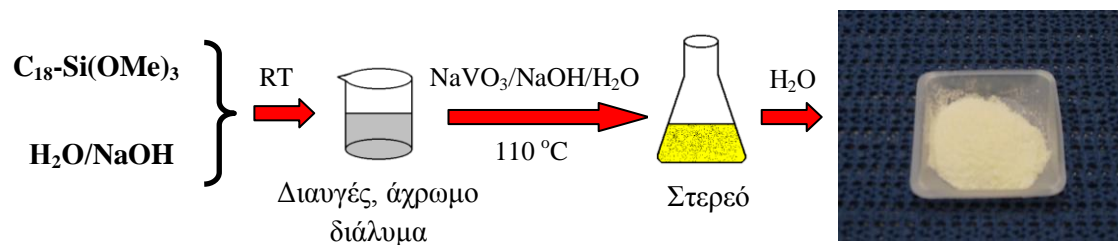
Με στόχο την ανάπτυξη νέων μεσοδομημένων και μεσοπορωδών στερεών βασισμένων σε οξείδιο του βαναδίου, επιλέχθηκε το κατιονικό σιλάνιο *n-octadecyldimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride*. Το συγκεκριμένο μόριο είναι εμπορικά διαθέσιμο και η ιδέα για την χρήση του ως επιφανειοδραστικό μόριο σε διεργασίες αυτό-οργάνωσης για την ανάπτυξη των επιθυμητών στερεών, βασίζεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που διαθέτει. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6, το μόριο εμπεριέχει α) μια συμπυκνώσιμη ομάδα $[-Si(OCH_3)_3]$ η οποία είναι ικανή για την πραγματοποίηση αντιδράσεων τύπου sol-gel, β) ένα τεταρτοταγές (θετικά φορτισμένο) άζωτο ικανό να αλληλεπιδράσει ηλεκτροστατικά με ανιονικές ομάδες όπως τα ορθοβαναδικά ιόντα VO_4^{3-} και γ) μια κορεσμένη ανθρακική αλυσίδα (**C-18**) ικανή για διεργασίες αυτό-οργάνωσης (δημιουργία μικκυλίων μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων). Υπό κατάλληλες συνθήκες, αναμένεται πως η υδρόλυση και συμπύκνωση των ομάδων $[-Si(OCH_3)_3]$, παρουσία των ορθοβαναδικών ανιόντων VO_4^{3-} θα οδηγήσει σε μεσοδομημένα στερεά με υψηλό ποσοστό οξειδίου του βαναδίου στον ανόργανο σκελετό, από τα οποία μετά την καύση του οργανικού θα ληφθούν τα αντίστοιχα μεσοπορώδη στερεά (σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6. Σχεδιασμός πειραματικής μεθοδολογίας για την ανάπτυξη νέων πορώδων βαναδο-πυριτικών στερεών, χρησιμοποιώντας το κατιονικό σιλάνιο *n*-octadecyldimethyl (3-trimethoxysilylpropyl) ammonium chloride.

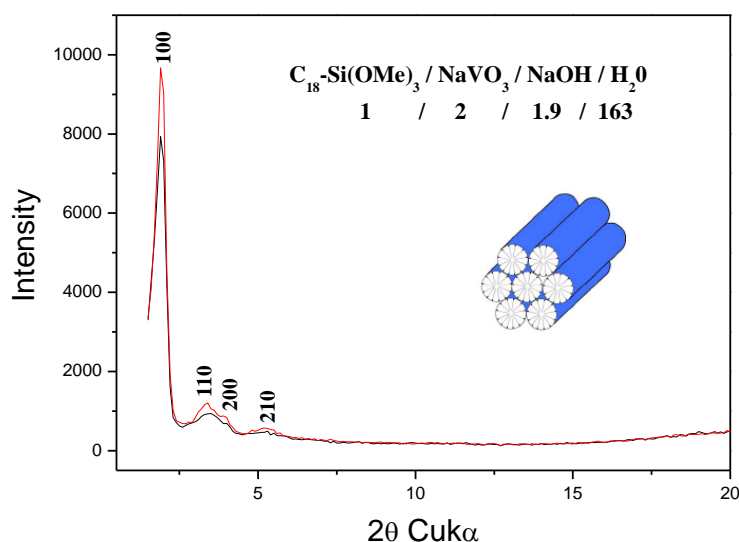
2.1 Σχεδιασμός Πειραματικής Μεθοδολογίας

Σε πρώτη φάση, βασικό στόχο αποτέλεσε η εύρεση των πειραματικών παραμέτρων που οδηγούν στον σχηματισμό πρόδρομων μεσοδομημένων στερεών με υψηλή οργάνωση πόρων χρησιμοποιώντας το μοντέλο σύνθεσης που περιγράψαμε στο σχήμα 2.6. Η γενική συνθετική πορεία περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.7. Γενική συνθετική πορεία πρόδρομων μεσοδομημένων στερεών.

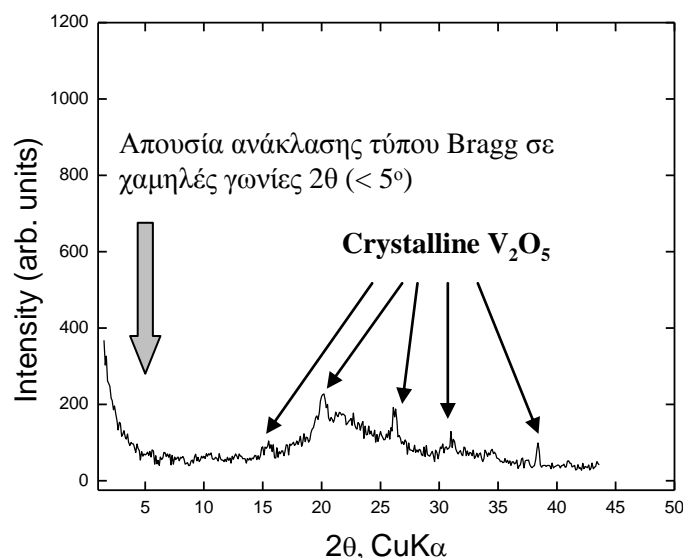
Το σιλάνιο $C_{18}-Si(OMe)_3$ είναι πλήρως διαλυτό σε αλκαλικό περιβάλλον. Αρχικά πειράματα έδειξαν ότι προσθήκη διαλύματος βαναδικών ανιόντων VO_4^{3-} (προκύπτουν από την διάλυση της ένωσης $NaVO_3$ σε αλκαλικό περιβάλλον) οδηγεί στον σχηματισμό μεσοδομημένου στερεού. Ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα ακτίνων – X ενός τέτοιου στερεού φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 2.8. Διαγράμματα ακτίνων-X μεσοδομημένων στερεών με εξαγωνική συμμετρία πόρων.

Η μέθοδος έχει μεγάλη επαναληψιμότητα όπως φαίνεται από τα διαγράμματα ακτίνων-X δυο διαφορετικών στερεών που παρασκευάστηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο (Σχήμα 2.8). Τονίζεται, ότι οι παραπάνω αναλογίες προέκυψαν μετά από πληθώρα πειραμάτων μεταβάλλοντας κυρίως την αναλογία **σιλάνιου προς $NaVO_3$** και την **θερμοκρασία ωρίμανσης** του στερεού στο μητρικό διάλυμα μετά την καταβύθιση. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι αναλογίες $C_{18}-Si(OMe)_3 : NaVO_3 < 1$ οδηγούν σε στερεά με *φυλλόμορφη δομή (lamellar)* και πολλές φορές σε μικτές φάσεις, ενώ **αναλογίες >1** οδηγούν σε μονοφασικά στερεά στα οποία διακρίνεται σημαντικός βαθμός *εξαγωνικής οργάνωσης*. Στερεά με αναλογίες 1.5 και 2 (παρόμοιας ποιότητας) έδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα, όπου στα αντίστοιχα διαγράμματα ακτίνων-X εμφανίζεται μια ισχυρή ανάκλαση τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες $<3^\circ$ η οποία ακολουθείται από τρεις ανακλάσεις αρκετά μικρότερης έντασης στην περιοχή γωνίας 2θ 4-6°. Οι ανακλάσεις αυτές ταιριάζουν σε εξαγωνική κυψελίδα με δείκτες Miller (100), (110), (200) και (210) και υποδηλώνουν την ύπαρξη περιοδικότητας στην meso-περιοχή ($>20 \text{ \AA}$) με εξαγωνική οργάνωση τύπου MCM-41 (σχήμα 2.8). Σε επόμενο στάδιο επιχειρήθηκε η απομάκρυνση του οργανικού μέρους του

σιλιανίου από τους πόρους της δομής, με έψηση του πρόδρομου μεσοδομημένου στερεού στους 500 °C. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλο φούρνο υπό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 1°C/min. Το λαμβανόμενο στερεό είχε χρώμα πορτοκαλί και το αντίστοιχο διάγραμμα ακτίνων-Χ φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.9. Διάγραμμα ακτίνων-Χ του στερεού που προέκυψε μετά την έψηση του πρόδρομου στερεού στους 500 °C.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9, οι ακτίνες-Χ του στερεού μετά την απομάκρυνση (καύση) του οργανικού δεν εμφανίζουν καμία ανάκλαση σε χαμηλές γωνίες $2\theta (< 5^\circ)$ υποδηλώνοντας την απουσία οποιαδήποτε περιοδικότητας σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Με άλλα λόγια, ο ανοικτός σκελετός της πρόδρομης μεσοδομημένης δομής έχει καταρρεύσει. Ταυτόχρονα, στο ίδιο διάγραμμα στην περιοχή υψηλών γωνιών ($> 10^\circ$) εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του κρυσταλλικού V_2O_5 . Επομένως γίνεται φανερό πως με το συγκεκριμένο πειραματικό πρωτόκολλο παρόλο που οδηγεί σε πολύ-καλά οργανωμένα πρόδρομα στερεά, δεν είναι ικανό να οδηγήσει σε αντίστοιχα πορώδη στερεά. Εξετάζοντας με λεπτομέρεια τα πειραματικά αποτελέσματα και τις συνθήκες, μια πιθανή εξήγηση για την κατάρρευση του σκελετού μετά την καύση του οργανικού, είναι ίσως ο μικρός βαθμός συνεκτικότητας (cross-linking) του ανόργανου σκελετού. Εάν αυτός είναι ο λόγος τότε η επιπλέον προσθήκη πηγής πυριτικών υπό την μορφή του αντιδραστηρίου **tetraethylorthosilicate (TEOS)** στο μίγμα της αντίδρασης, ίσως αποτελεί την λύση του προβλήματος.

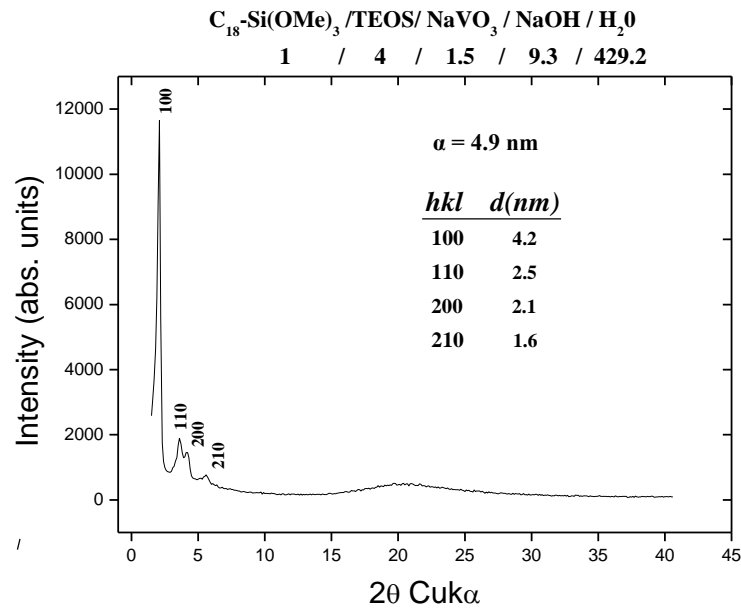
Σύμφωνα με τα παραπάνω, σχεδιάστηκε μια νέα πειραματική διαδικασία στην οποία όλα τα αρχικά αντιδραστήρια $C_{18}\text{-Si}(\text{OMe})_3$, NaVO_3 και TEOS διαλυτοποιήθηκαν σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον χρησιμοποιώντας NaOH . Στην συνέχεια σταδιακή προσθήκη διαλύματος HCl 2N οδηγεί στον σχηματισμό λευκού στερεού. Η ποσότητα του HCl 2N ήταν μεταβαλλόμενη ανάλογα με το επιθυμητό τελικό pH του μίγματος. Παρασκευάστηκε μία σειρά στερεών σε διαφορετικές τιμές pH (14, 10, 8 και 7). Σε κάθε περίπτωση, πριν την απομόνωση του στερεού, γίνεται ωρίμανση του μίγματος στους 80°C για 12 ώρες. Τα στερεά απομονώθηκαν και εκπλύθηκαν με καυτό H_2O , και ακολούθησε ξήρανση σε θερμοκρασία 80°C . Ακολούθως, έγινε έψηση των πρόδρομων στερεών για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των πρόδρομων στερεών και των αντίστοιχων μετά την έψηση παρουσιάζονται παρακάτω.

2.2 Βελτίωση Πειραματικής Μεθοδολογίας και Σύνθεση Μεσοπορώδους Βαναδοπυριτικού Στερεού

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω όλα τα αρχικά αντιδραστήρια $C_{18}\text{-Si}(\text{OMe})_3$, NaVO_3 και TEOS διαλυτοποιήθηκαν σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον χρησιμοποιώντας NaOH . Στην συνέχεια σταδιακή προσθήκη 15ml HCl 2N οδηγεί στον σχηματισμό λευκού στερεού. Η τιμή του pH στο μίγμα είναι ~ 13 . Σε κάθε περίπτωση, πριν την απομόνωση του στερεού, γίνεται ωρίμανση του μίγματος στους 80°C για 12 ώρες. Τα στερεά απομονώθηκαν και εκπλύθηκαν με καυτό H_2O και ακολούθησε ξήρανση σε θερμοκρασία 80°C . Κατά την έκλυση πραγματοποιήθηκε τεστ με AgNO_3 στο διήθημα μέχρι την πλήρη απομάκρυνση των ιόντων νατρίου από το στερεό. Ακολούθως, έγινε έψηση των πρόδρομων στερεών για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων.

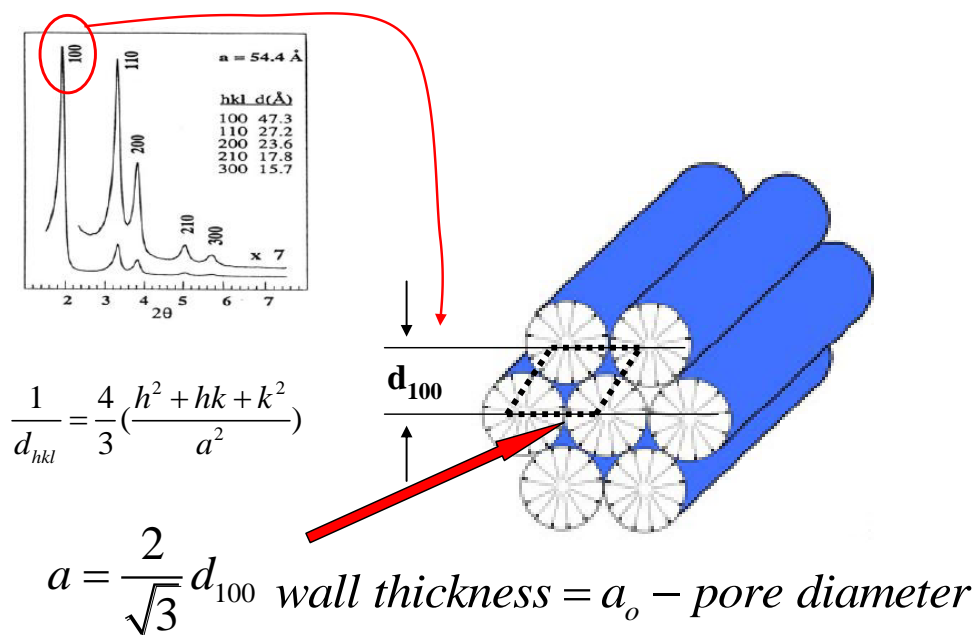
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10, στο διάγραμμα ακτίνων-X εμφανίζονται τέσσερις ανακλάσεις τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες οι οποίες αντιστοιχούν σε εξαγωνική συμμετρία. Ταυτόχρονα, οι υψηλής τάξης ανακλάσεις (110), (200) και (210) έχουν σχετικά υψηλή ένταση και είναι αρκετά ευδιάκριτες, υποδηλώνοντας ότι το στερεό είναι υψηλής ποιότητας εξαγωνικού τύπου MCM-41. Επομένως, η

προσθήκη του TEOS βελτιώσε σημαντικά την ποιότητα του πρόδρομου μεσοδομημένου στερεού.



Σχήμα 2.10. Διάγραμμα ακτίνων-X στερεού που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτικών το σιλάνιο και TEOS σε τελικό pH ~ 13.

Το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας (a_0) που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα στα στερεά που παρουσιάζουν εξαγωνική διεύθυνση πόρων, αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο πόρων του μεσοδομημένου στερεού όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11 και περιλαμβάνει εκτός από τις ακτίνες των

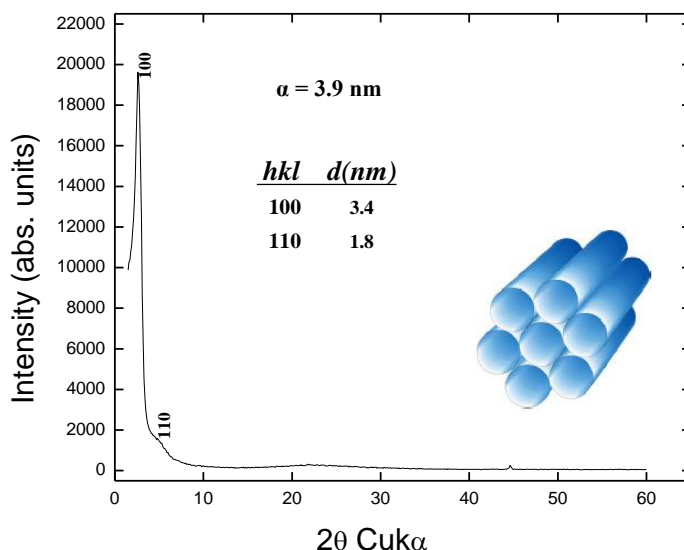


Σχήμα 2.11. Μοναδιαία κυψελίδα σε στερεό με εξαγωνική οργάνωση πόρων.

πόρων και το ανόργανο τοίχωμα που βρίσκεται ενδιάμεσα. Έτσι συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-X με αυτά από την προσρόφηση N₂ μπορούμε εύκολα να έχουμε τον υπολογισμό του πάχους του ανόργανου σκελετού.

Το συγκεκριμένο υλικό υπέστη θερμική κατεργασία, για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων που υπάρχουν μέσα στους πόρους, στους 500°C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 2°C/min και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 4h. Το στερεό είχε χρώμα αχνό κίτρινο και έχασε 47% του βάρους του. Με φασματοσκοπία FT-IR διαπιστώσαμε ότι στο τελικό στερεό δεν έχουμε καθόλου οργανικό λόγω της απουσίας δονήσεων κάμψης ομάδων (-CH₂-) της ανθρακικής αλυσίδας που εμφανίζονται στους 2926cm⁻¹ και 2854 cm⁻¹ αντίστοιχα.

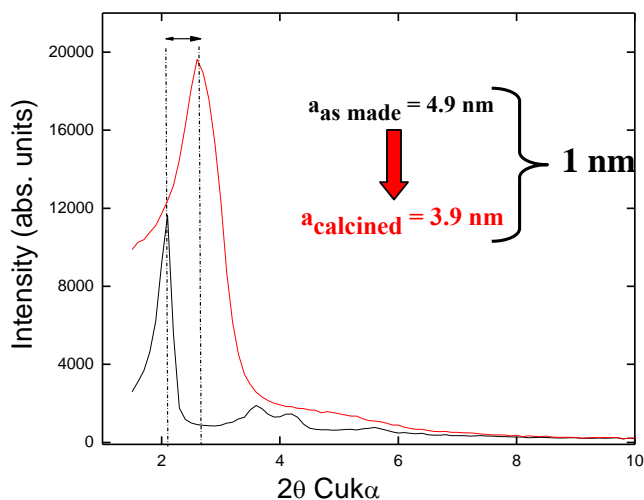
Το διάγραμμα ακτίνων-X εμφανίζει μια έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες υποδηλώνοντας ξεκάθαρα ότι ο ανόργανος σκελετός **δεν έχει καταρρεύσει, διατηρώντας το πορώδες του** (σχήμα 2.12).



Σχήμα 2.12. Διάγραμμα ακτίνων-X στερεού μετά την καύση του οργανικού.

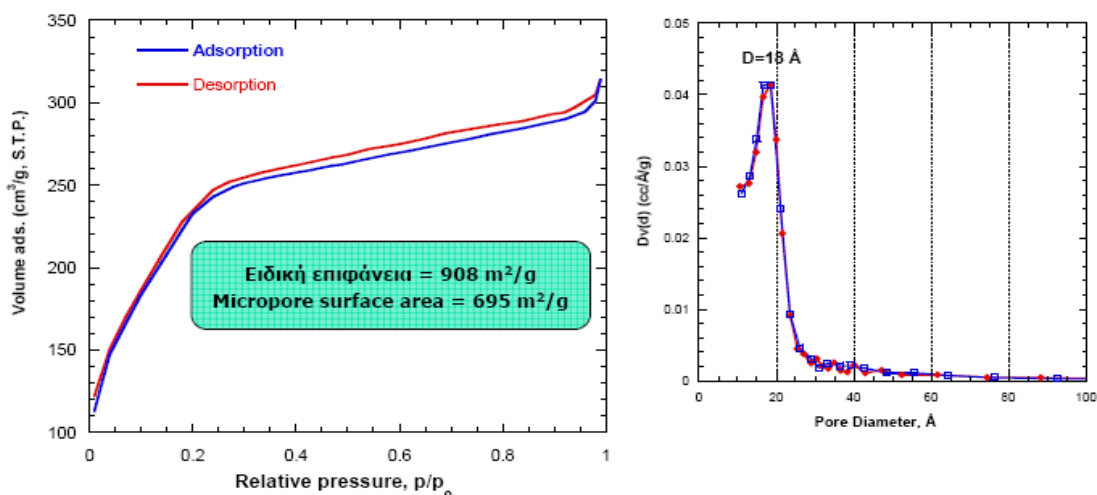
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των ακτίνων-X πριν και μετά την απομάκρυνση του οργανικού, παρατηρείται σημαντική μετατόπιση της ισχυρής ανάκλασης (100) προς μικρότερες γωνίες 2θ το οποίο μεταφράζεται σε αντίστοιχη συρρίκνωση του ανόργανου σκελετού (σχήμα 2.13). Η συρρίκνωση αυτή είναι της τάξης του 1 nm.

Το ποσοστό του βαναδίου στην τελική δομή που προσδιορίστηκε με την τεχνική ICP-AES είναι **3% κ.β.**



Σχήμα 2.13. Διαγράμματα ακτίνων-X πρόδρομου στερεού (μαύρη γραμμή) και του αντίστοιχου μετά την καύση του οργανικού (κόκκινη γραμμή).

Ο χαρακτηρισμός του πορώδους του στερεού (ειδική επιφάνεια και κατανομή πόρων) πραγματοποιήθηκε καταγράφοντας την ισόθερμο προσρόφησης/εκρόφησης αερίου αζώτου σε θερμοκρασία 77K χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμο όργανο (σχήμα 2.14). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το υλικό έχει **μεγάλη ειδική επιφάνεια (908 m²/g)** με ταυτόχρονα **στενή κατανομή πόρων μεγέθους 18 Å** η οποία υπολογίστηκε με την χρήση του μοντέλου BJH (Barrett-Joyher-Halenda). Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι τα στερεά με μέγεθος πόρων στην περιοχή 10-20 Å παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή αφενός η σύνθεσή τους δεν είναι εύκολη και αφετέρου διότι καλύπτουν την ενδιάμεση περιοχή μεγέθους μεταξύ των μικροπορώδων στερεών όπως οι ζεόλιθοι (< 10 Å) και των τυπικών μεσοπορώδων



Σχήμα 2.14. Ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K και κατανομή πόρων.

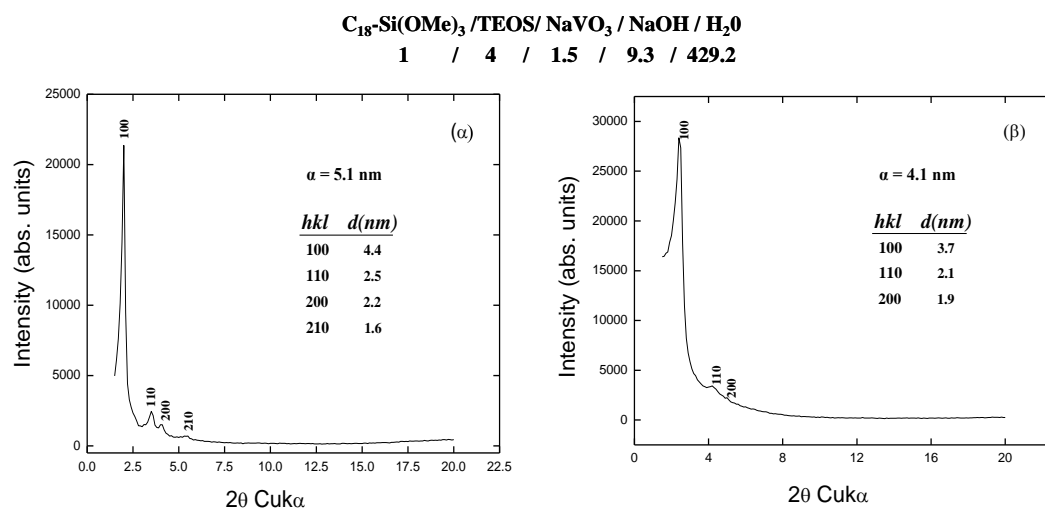
στερεών (>20 Å).

Από τα δεδομένα των ακτίνων-X και της προσρόφησης N₂ το πάχος του ανόργανου τοιχώματος που υπολογίζεται είναι **21 Å**.

Μετά την σύνθεση αυτού του υλικού ακολούθησαν ορισμένες συνθέσεις με στόχο τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Επίσης συντέθηκαν μια σειρά από στερεά στα οποία έγινε καταβύθιση με διαφορετική ποσότητα HCl καθώς επίσης και πειραμάτων αναφοράς (τυφλό) και συγκεκριμένα χωρίς την προσθήκη βαναδικών ή πηγής πυριτικών (TEOS). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

2.3 Επαναληψιμότητα της Μεθόδου

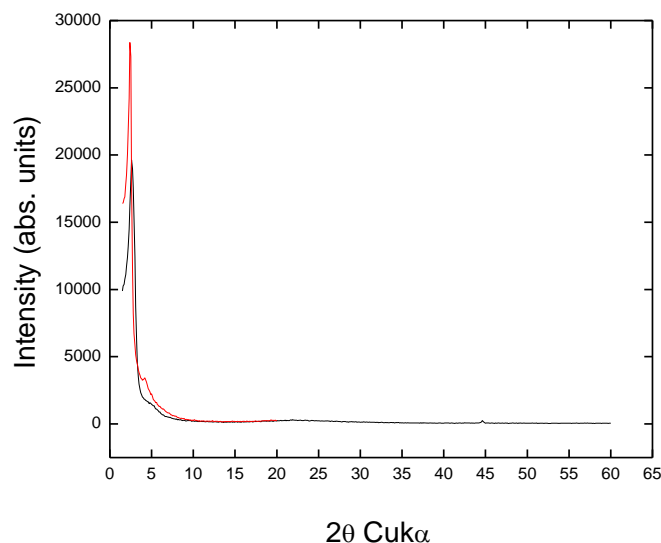
Σε διάλυμα C₁₈-Si(OMe)₃, NaVO₃, και TEOS σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον έγινε η καταβύθιση στερεού με 15ml HCl 2N. Η τιμή στο pH του δείγματος είναι ~ 13. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στους 80°C και αφέθηκε overnight. Ακολούθησε διήθηση με Δ. H₂O και ξήρανση στους 80°C όπου αφέθηκε overnight. Προέκυψε ένα άσπρο ίζημα το οποίο χαρακτηρίστηκε από περίθλαση ακτίνων X.



Σχήμα 2.15. Διαγράμματα ακτίνων – X (α) μεσοδομημένου και (β) μεσοπορώδους στερεού.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα ακτίνων – X (σχήμα 2.15α), πρόκειται για υψηλής ποιότητας εξαγωνικά μεσοδομημένο στερεό. Το στερεό υπέστη θερμική κατεργασία στους 500°C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 2°C/min και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 4h. Το λαμβανόμενο στερεό έχει χρώμα αχνό κίτρινο, έχασε 55% του βάρους του, και μετρήθηκε με περίθλαση ακτίνων X όπου φαίνετε η εξαγωνική διευθέτηση του τελικού μεσοπορώδους στερεού (σχήμα 2.15β).

Συγκρίνοντας τις ακτίνες – X του πρόδρομου στερεού και του αντίστοιχου μετά την καύση, παρατηρείται το ίδιο μέγεθος συρρίκνωσης της τάξης του 1 nm, όπως και στο πείραμα που περιγράψαμε στην ενότητα 2.2. Στο επόμενο διάγραμμα (σχήμα 2.16) συγκρίνονται τα διαγράμματα ακτίνων – X των τελικών πορωδών στερεών που προέκυψαν από τις δύο συνθέσεις. Φαίνεται καθαρά ότι πρόκειται για σχεδόν όμοια στερεά πιστοποιώντας με τον τρόπο αυτό την **πολύ καλή επαναληψιμότητα της μεθόδου**.



Σχήμα 2.16. Διαγράμματα ακτίνων-X πορωδών στερεών που προέκυψαν από διαφορετικές συνθέσεις.

2.4 Συστηματικός έλεγχος της ποσότητας βαναδίου στην τελική δομή με ρύθμιση του pH.

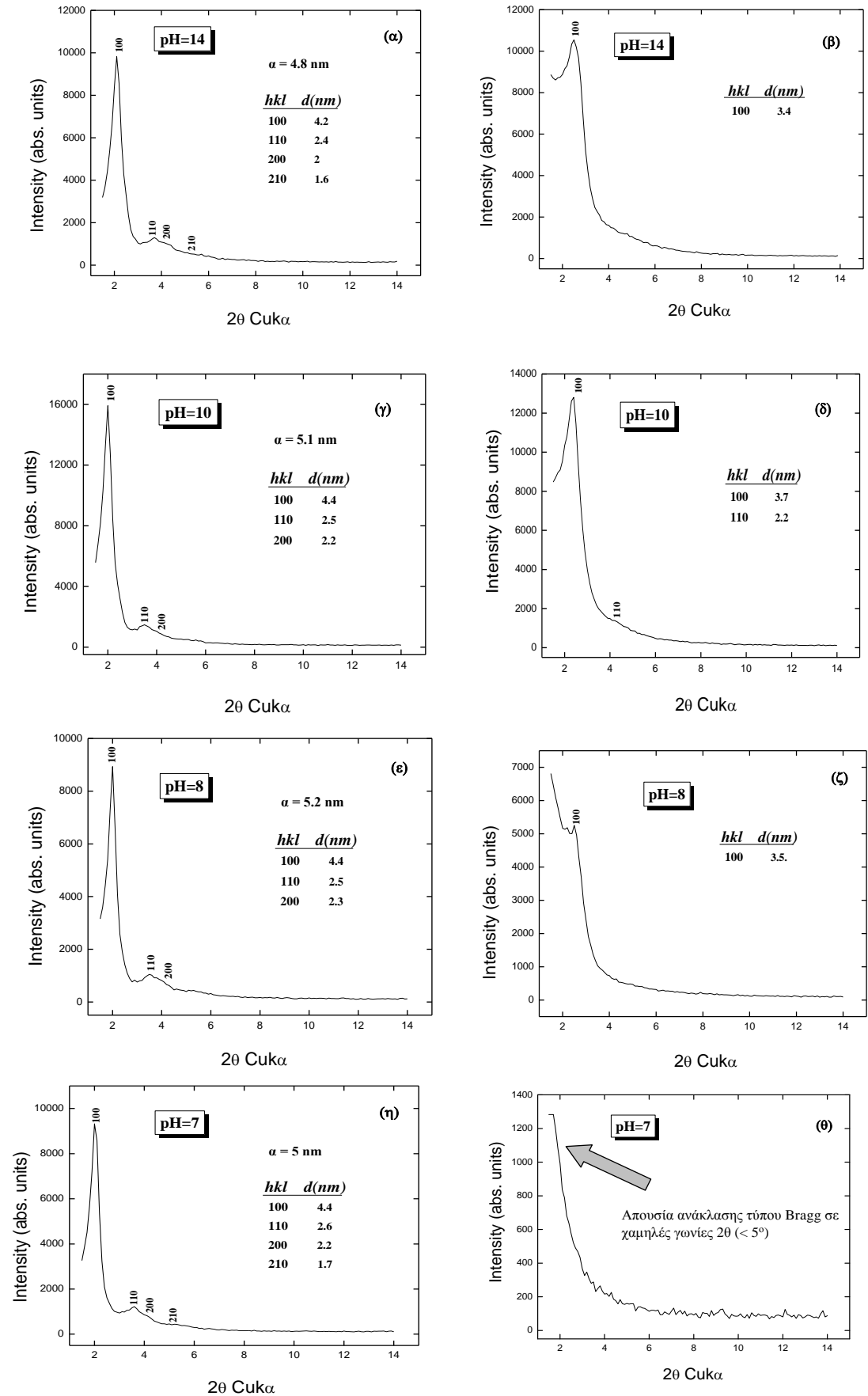
2.4.1 Σύνθεση με χρήση HCl 2N

Το ποσοστό του βαναδίου στην τελική δομή βρέθηκε ότι εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το τελικό pH του μίγματος. Επειδή ακριβώς το τελικό pH μπορεί να ρυθμιστεί συστηματικά από την ποσότητα του HCl 2N που προστίθεται, γίνεται φανερό ότι η μέθοδος επιτρέπει πολύ εύκολα την σύνθεση supramicroporous βαναδο-πυριτικών στερεών με ελεγχόμενο ποσοστό βαναδίου. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.17, όλα τα μεσοδομημένα στερεά (α, γ, ε, η) που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά pH εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις εξαγωνικής διάταξης πόρων. Τα αντίστοιχα στερεά που προέκυψαν μετά την έψηση,

εμφανίζουν μια ισχυρή ανάκλαση σε χαμηλές γωνίες, πιστοποιώντας την διατήρηση του πορώδους της δομής τους (β, δ, ζ). Εξάιρεση αποτελεί το στερεό που παρασκευάστηκε σε pH 7 (θ), για το οποίο το διάγραμμα ακτίνων-X έδειξε κατάρρευση του ανόργανου σκελετού λόγω της απουσίας ανακλάσεως σε χαμηλές γωνίες και σχηματισμού κρυσταλλικού V₂O₅ όπου οι αντίστοιχες κορυφές του εμφανίζονται σε υψηλές γωνίες.

Στον πίνακα 2.3 φαίνονται συγκεντρωτικά η αναλογία των αντιδραστηρίων, τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης καθώς επίσης και το ποσοστό του βαναδίου στη τελική δομή των πορωδών στερεών όπως προσδιορίστηκε με ICP-AES. Όπως φαίνεται και στον πίνακα τα αποτελέσματα ICP-AES συμφωνούν με την μείωση της απώλειας βάρους μετά την έψηση γιατί έχουμε αύξηση του ποσοστού του βαναδίου στον ανόργανο σκελετό και αντίστοιχα μείωση της ποσότητας του επιφανειοδραστικού μορίου.

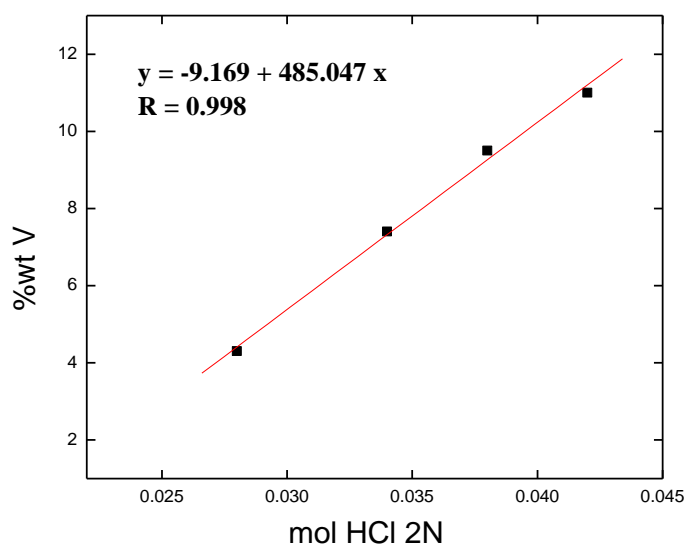


Σχήμα 2.17. Διαγράμματα ακτίνων – Χ μεσοδομημένων (α, γ, ε, η) και αντίστοιχων μεσοπορωδών στερεών (β, δ, ζ, θ), σε διαφορετικά pH.

Πίνακας 2.3. Αναλογία σύνθεσης και αποτελέσματα % V, και απώλειας βάρους.

ΑΝΑΛΟΓΙΑ $C_{18}\text{-Si(OMe)}_3 : \text{TEOS} : \text{NaOH} : \text{HCl} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$	mol HCl	pH	% V	Απώλεια βάρους μετά την έμφιση (%)
1 : 4 : 9.3 : 5.8 : 0.75 : 358	0.028	14	4.3	57.2 %
1 : 4 : 9.3 : 7.08 : 0.75 : 393.5	0.034	10	7.4	54 %
1 : 4 : 9.3 : 7.9 : 0.75 : 417	0.038	8	9.5	52 %
1 : 4 : 9.3 : 8.75 : 0.75 : 439.8	0.042	7	11	49 %

Στο σχήμα 2.18 φαίνεται η γραφική παράσταση του ποσοστού του βαναδίου ως συνάρτηση των mol HCl 2N που χρησιμοποιήθηκε, από την οποία προκύπτει ότι υπάρχει σχεδόν μια γραμμική σχέση μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, το ποσοστό του βαναδίου στην τελική δομή των στερεών ελέγχεται συστηματικά.



Σχήμα 2.18. Γραφική παράσταση ποσοστού βαναδίου σαν συνάρτηση των mol HCl 2N.

2.4.2 Σύνθεση με χρήση HCl 0.2N

Σε όλες τις προηγούμενες συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε ποσότητα HCl 2N. Παρόλο που η προσθήκη του γίνεται αργά (σταγόνα-σταγόνα), στα αρχικά στάδια της προσθήκης παρατηρείται τοπική καταβύθιση στερεού και επαναδιάλυση του. Με στόχο την αποφυγή σημαντικής τοπικής διαφοροποίησης της συγκέντρωσης η οποία μπορεί να επηρεάζει την ατομική δομή του ανόργανου σκελετού και κυρίως την ομοιομορφία στην χημική του σύσταση, σχεδιάστηκαν πειράματα στα οποία το HCl

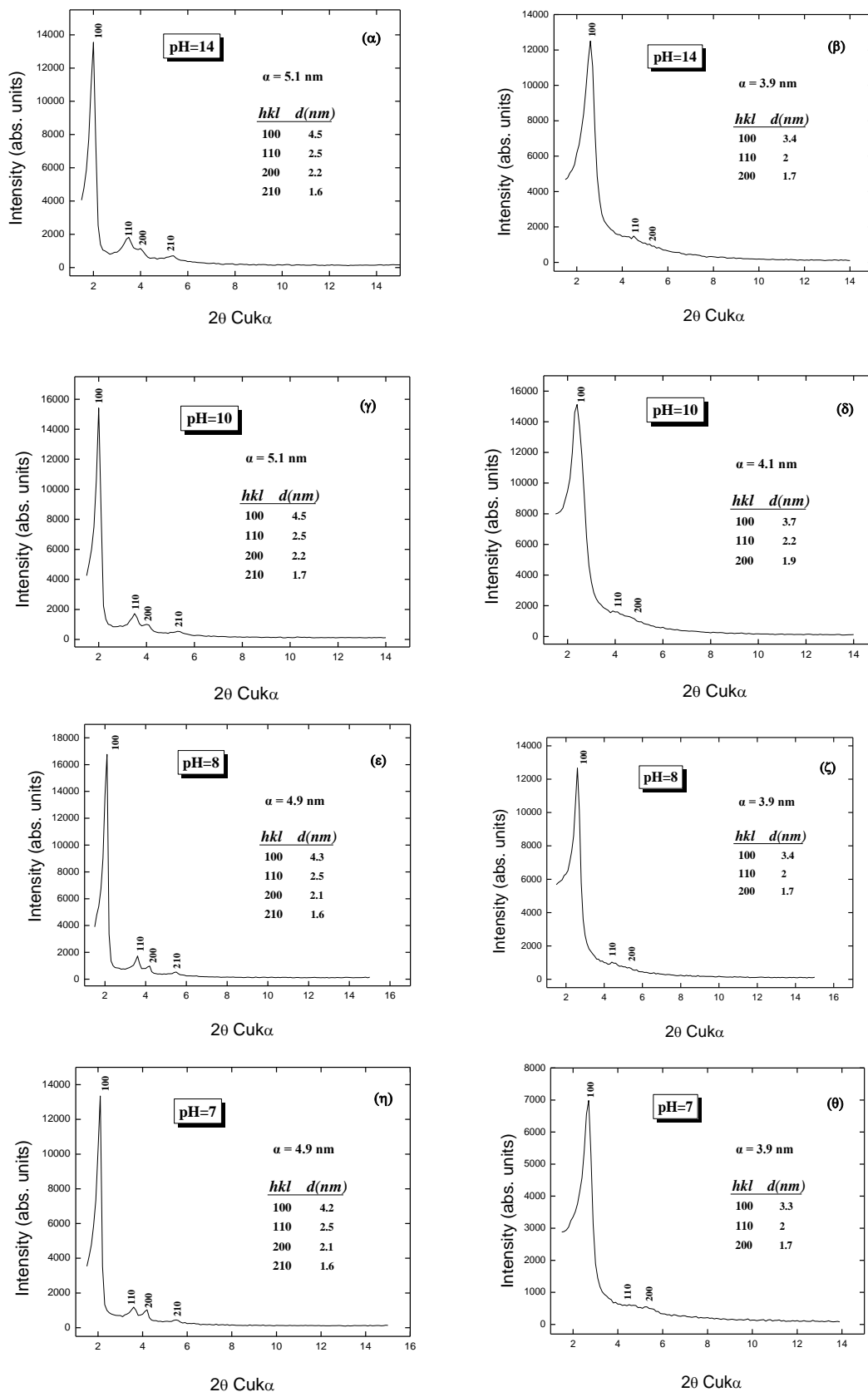
ήταν σημαντικά πιο αραιά και συγκεκριμένα συγκέντρωσης 0.2N. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική βελτίωση της ποιότητας τόσο των πρόδρομων στερεών όσο και των αντιστοιχών πορωδών στερεών. Επίσης, το στερεό που παρασκευάστηκε σε pH=7, σε αντίθεση με το αντίστοιχο χρησιμοποιώντας HCl 2N, διατήρησε το πορώδες.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.19, τα πρόδρομα μεσοδομημένα στερεά (α, γ, ε, η) εμφανίζουν σημαντική εξαγωνική οργάνωση πόρων (τέσσερις ανακλάσεις Bragg), η οποία σε σημαντικό βαθμό διατηρείται και στα αντίστοιχα πορώδη (σχήμα 2.19 β, δ, ζ, θ).

Πίνακας 2.4. Αναλογία σύνθεσης και αποτελέσματα % V, και απώλειας βάρους.

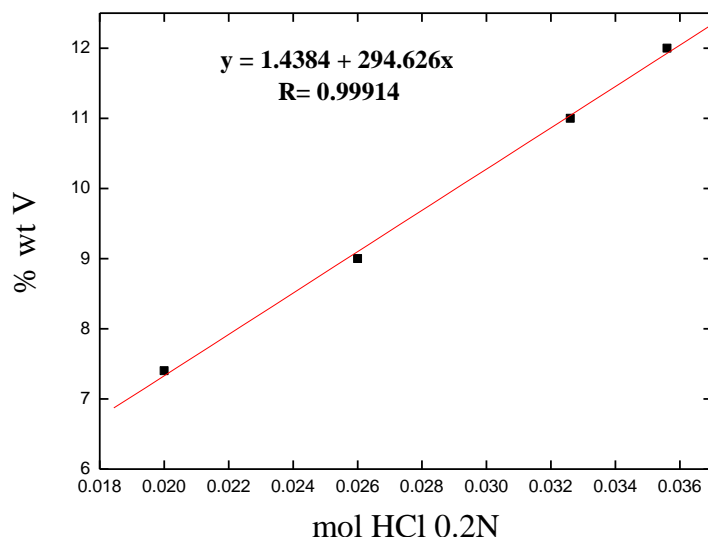
ΑΝΑΛΟΓΙΑ C ₁₈ -Si(OMe) ₃ : TEOS : NaOH : HCl : V ₂ O ₅ : H ₂ O	mol HCl	pH	% V	Απώλεια βάρους μετά την έψηση (%)
1 : 4 : 9.3 : 4.2 : 0.75 : 1360	0.02	14	7.4	59.3. %
1 : 4 : 9.3 : 5.5 : 0.75 : 1736	0.0264	10	8.98	53.6 %
1 : 4 : 9.3 : 6.8 : 0.75 : 2100	0.0326	8	11	51.2 %
1 : 4 : 9.3 : 7.4 : 0.75 : 2269	0.0356	7	11.8	50.2 %

Στον πίνακα 2.4 φαίνονται συγκεντρωτικά η αναλογία των αντιδραστηρίων, τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης καθώς επίσης και το ποσοστό του βαναδίου στη τελική δομή των πορωδών στερεών όπως προσδιορίστηκε με ICP-AES. Από τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (πίνακας 2.4) βγαίνει το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του βαναδίου τόσο λιγότερο οργανικό έχουμε στο μεσοδομημένο στερεό.



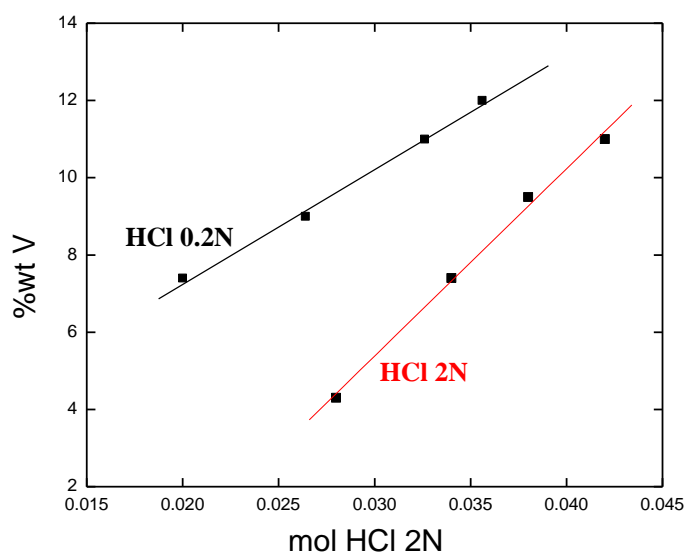
Σχήμα 2.19. Διαγράμματα ακτίνων-X μεσοδομημένων (α, γ, ε, η) και αντίστοιχων μεσοπορώδων στερεών (β, δ, ζ, θ), σε διαφορετικά pH.

Στο σχήμα 2.20 φαίνεται η γραφική παράσταση του ποσοστού του βαναδίου ως συνάρτηση των mol HCl 0.2N που χρησιμοποιήθηκε, **από την οποία προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ τους**. Το παραπάνω αποτέλεσμα επιβεβαιώνει την δυνατότητα σύνθεσης πορωδών στερεών με ελεγχόμενο ποσοστό βαναδίου, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση παρασκευής δειγμάτων με HCl 2N (βλέπε σχήμα 2.18).



Σχήμα 2.20. Γραφική παράσταση ποσοστού βαναδίου σαν συνάρτηση των mol HCl 0.2N.

Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να γίνει μια σύγκριση μεταξύ των δύο μεθόδων. Στο σχήμα 2.21 φαίνεται η γραφική παράσταση του ποσοστού βαναδίου σαν συνάρτηση των mol HCl σε 2N και 0.2N αντίστοιχα.

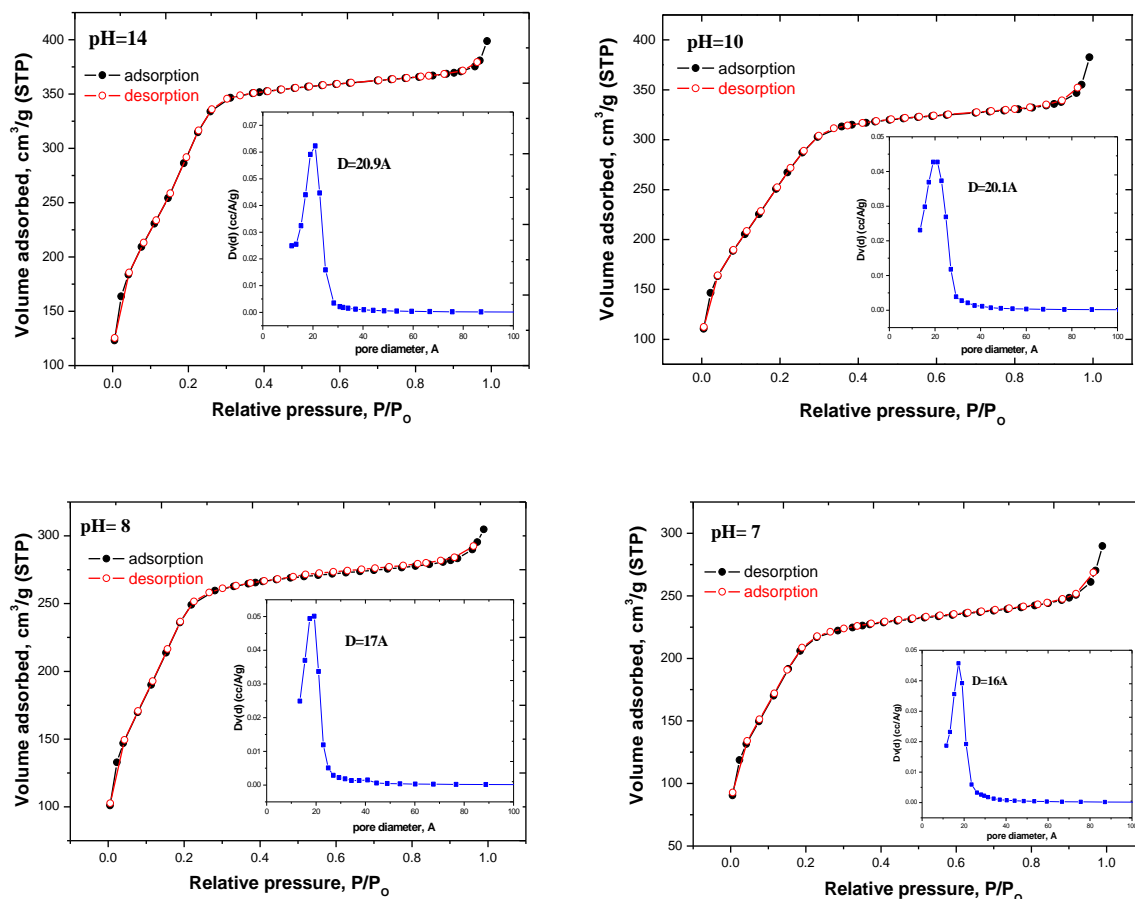


Σχήμα 2.21. Γραφική παράσταση του ποσοστού βαναδίου σαν συνάρτηση των mol HCl σε 2N και 0.2N αντίστοιχα.

Κατά τον σχηματισμό μεσοδομημένων στερεών πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο αντιδράσεις οι οποίες έχουν διαφορετική κινητική. Η μία είναι η υδρόλυση των ομάδων πυριτίου SiO_4^{4-} και η άλλη η συμπύκνωση των ομάδων βαναδίου VO_4^{3-} . Η κινητική των δύο αντιδράσεων εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος. Στην περίπτωση που η μείωση του pH γίνεται με χρήση πυκνού οξέως τα αποτελέσματα δείχνουν πως η ταχύτητα της υδρόλυσης των πυριτικών είναι πιο γρήγορη (μεγαλύτερη κλίση της ευθείας) από την υδρόλυση των βαναδικών λόγω της απότομης αλλαγής στην τιμή του pH. Με χρήση αραιού οξέως η κινητική των πυριτικών ομάδων είναι αργή με αποτέλεσμα το σύστημα να έχει χρόνο για την αλληλεπίδραση με τις ομάδες βαναδίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι για την ίδια ποσότητα mol HCl στην περίπτωση που έγινε χρήση αραιού οξέως παίρνουμε στερεά με πολύ υψηλότερα ποσοστά σε βανάδιο σε σχέση με τα στερεά που λαμβάνονται με χρήση πυκνού οξέως (βλέπε σχήμα 2.21).

Η κινητική των αντιδράσεων είναι σημαντικός παράγοντας τόσο για τον έλεγχο του ποσοστού του βαναδίου στον ανόργανο σκελετό όσο και για την οργάνωση της δομής των τελικών στερεών.

Το στερεό που παρασκευάστηκε με χρήση HCl 2N σε pH 7 και έχει 11% βανάδιο μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X όπου και διαπιστώθηκε η κατάρρευση του ανόργανου σκελετού. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μάλλον οι ομάδες του βαναδίου δεν έχουν συμπολυμεριστεί (co-polymeric) με τις ομάδες του πυριτίου (γρήγορη κινητική). Έτσι ο ανόργανος σκελετός δεν είναι σταθερός λόγω της μερικής σύνδεσης αυτών των δύο ομάδων οδηγώντας στην κατάρρευση της δομής και στον σχηματισμό V_2O_5 .



Σχήμα 2.22. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K και αντίστοιχες κατανομές πόρων, σε διαφορετικά pH χρησιμοποιώντας HCl 0.2N.

Οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου (77K) των πορωδών στερεών VO_x-MCM-41 φαίνονται στο σχήμα 2.22. Στο ίδιο σχήμα δίνονται οι κατανομές μεγέθους πόρων σύμφωνα με την μέθοδο BJH, όπου σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε στενή κατανομή πόρων. Οι ισόθερμες προσρόφησης των στερεών σε pH=14, 10, 8, 7 (σχήμα α, β, γ, δ) είναι τύπου IV. Καμία ισόθερμος δεν παρουσιάζει φαινόμενα υστέρησης, όπως συμβαίνει και στα καλά οργανωμένα στερεά τύπου MCM. Στον πίνακα 2.5 δίνονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας BET, του ειδικού όγκου των στερεών καθώς και το πάχος του τοιχώματος του ανόργανου σκελετού.

Παρατηρείται ότι με αύξηση του ποσοστού βαναδίου στο τελικό στερεό, προκύπτουν στερεά με μικρότερη διάμετρο πόρων και μεγαλύτερο πάχος ανόργανου σκελετού.

Πίνακας 2.5. Αποτελέσματα XRD και πειραμάτων προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K για τα στερεά VO_x-MCM-41.

pH	BET, ειδική επιφάνεια m ² g ⁻¹	Διάμετρος πόρων, nm	Όγκος πόρων, cm ³ g ⁻¹	a _o , nm	Wall thickness*
14	1350	2.1	0.64	3.9	1.8
10	1100	2	0.6	4.1	2.1
8	980	1.7	0.5	3.9	2.2
7	830	1.6	0.45	3.9	2.3

* wall thickness = a_o – pore diameter

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα και σε μια προσπάθεια να παρασκευαστούν στερεά με μικρότερο ποσοστό βαναδίου (<7%) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του σχήματος 2.20 για τον υπολογισμό των σχετικών ποσοτήτων HCl 0.2N και εκτελέστηκαν τα αντίστοιχα πειράματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 2.6.

Παρασκευάστηκαν στερεά με αναμενόμενο ποσοστό βαναδίου 3%, 4%, 5%, 6%, και 7% αντίστοιχα. Τα στερεά χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X από όπου και πιστοποιείται η πολύ καλή εξαγωνική οργάνωση των μεσοπόρων. Με έψηση απομακρύνθηκαν τα οργανικά μόρια από το εσωτερικό των πόρων δίνοντας εξαγωνικά οργανωμένα μεσοπορώδη στερεά με ποσοστά 5%, 6% και 7%. Ενώ αντίστοιχα στα στερεά με μικρότερο ποσοστό βαναδίου 3% και 4% παρατηρήθηκε από τα διαγράμματα ακτίνων-X ακανόνιστη οργάνωση πόρων. Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα στερεών της σειράς αυτής δίνονται στο σχήμα 2.23.

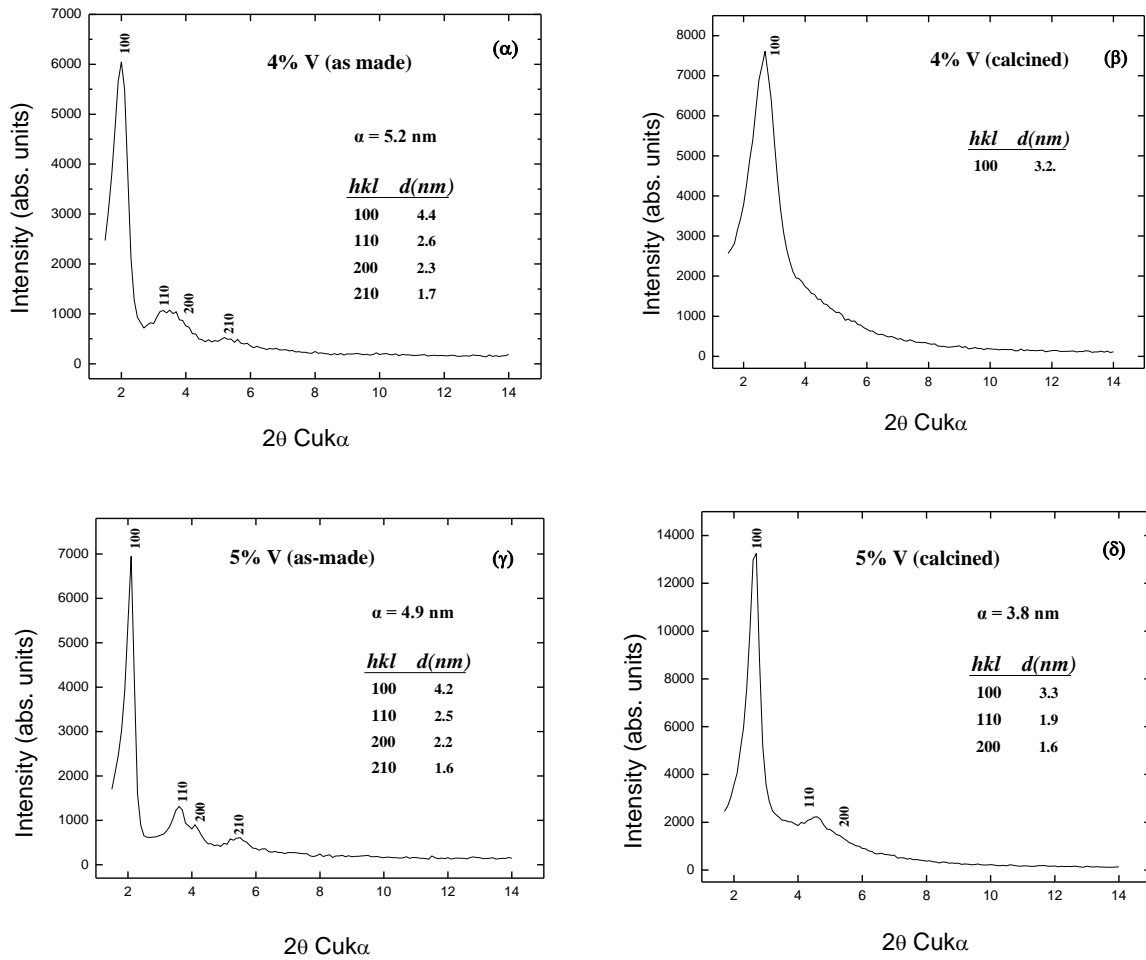
Τα αποτελέσματα προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε 77K φαίνονται στο σχήμα 2.24 και τον πίνακα 2.6 και δείχνουν ότι τα στερεά έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια (1300m²/g) και στενή κατανομή πόρων.

Πίνακας 2.6. Αποτελέσματα ακτίνων-X, προσρόφησης N₂ στα 77K, και αναλογία Si/V με EDS

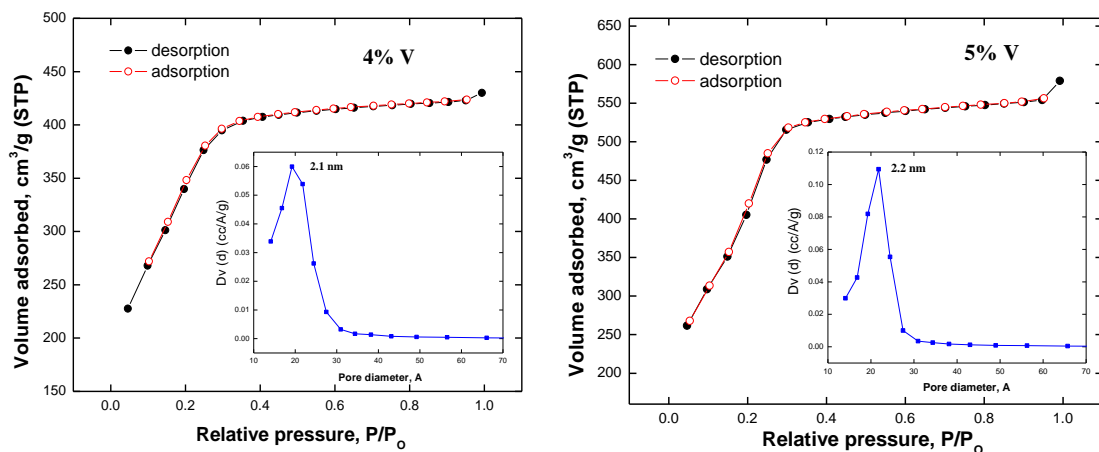
Αναλογία C ₁₈ -Si(OMe) ₃ : TEOS : NaOH : HCl : V ₂ O ₅ : H ₂ O	Phase Quality	mol HCl	Αναμενόμενο ποσοστό βαναδίου (wt% V) ^a	EDS (Si/V)	BET, ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹)	Διάμετρος πόρων, (nm)	Όγκος πόρων, cm ³ g ⁻¹	a _o , nm	Wall thickness ^b	Απώλεια βάρους μετά την έψηση (%)
1 : 4 : 9.3: 1.25 : 0.75 : 463	MCM-41	0.006	3.3	11.05	1187	1.7	0.47	3.6	1.9	70%
1 : 4 : 9.3: 1.78 : 0.75 : 602	MCM-41	0.0084	4	10.6	1349	2.1	0.65	3.8	1.7	68.6%
1 : 4 : 9.3: 2.48 : 0.75 : 802	MCM-41	0.0119	5	21.8	1343	2.2	0.92	3.9	1.7	64.7%
1 : 4 : 9.3: 3.27 : 0.75 : 1024	MCM-41	0.0157	6	13.4	1446	2.2	0.76	4	1.8	60.5%
1 : 4 : 9.3: 3.96 : 0.75 : 1215	MCM-41	0.019	7	9.5	1329	2.2	0.7	3.9	2.1	58.3%

^a υπολογίσθηκε από την εξίσωση $y = 1.4384 + 294.626x$ όπου x : η ποσότητα mol HCl, και y : το ποσοστό βαναδίου στο τελικό στερεό

^b $wall\ thickness = a_o - pore\ diameter$

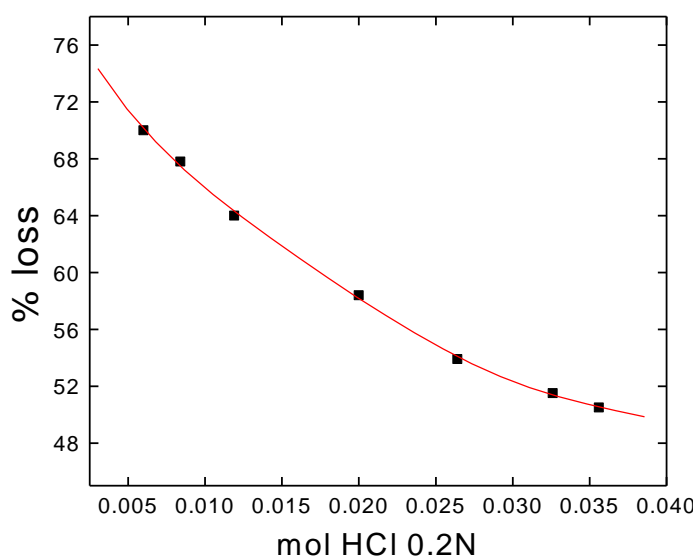


Σχήμα 2.23. Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα ακτίνων-X μεσοδομημένων (α, γ) και μεσοπορωδών (β, δ) στερεών με ποσοστό βαναδίου 4 και 5% αντίστοιχα.



Σχήμα 2.24. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N_2 στους 77K και αντίστοιχες κατανομές πόρων, σε στερεά με ποσοστό βαναδίου 4% και 5% αντίστοιχα.

Λόγω της αδυναμίας της τεχνικής EDS σε στερεά με χαμηλό ποσοστό βαναδίου εξηγούνται τα αποτελέσματα της αναλογίας Si/V (βλέπε πίνακα 2.6) που δεν είναι σε συμφωνία με τα αναμενόμενα ποσοστά βαναδίου. Παρόλα αυτά μια σημαντική ένδειξη για την συστηματική αύξηση του ποσοστού βαναδίου στα τελικά στερεά προκύπτει από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης στα οποία έχουμε συστηματική μείωση του οργανικού μέρους (μεγαλύτερο τοίχωμα ανόργανου σκελετού) με αύξηση της ποσότητας HCl 0.2N (βλέπε σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.25. Γραφική παράσταση της απώλειας βάρους κατά την έψηση σαν συνάρτηση της ποσότητας mol HCl 0.2N.

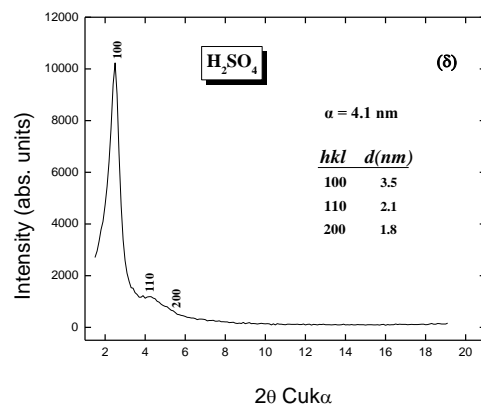
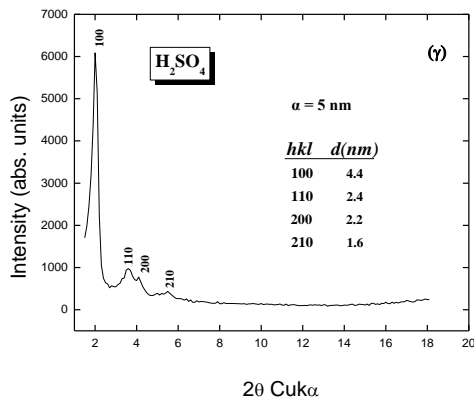
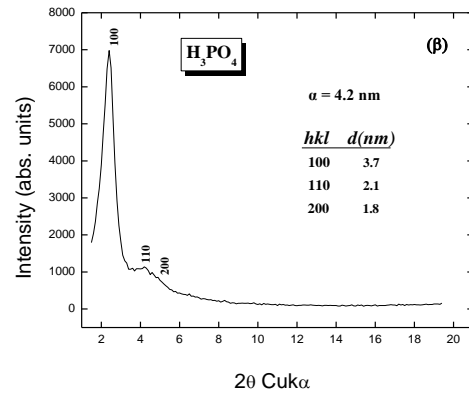
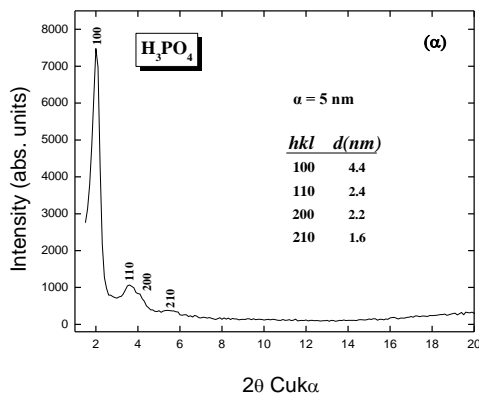
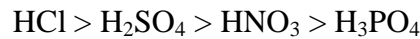
2.4.3 Σύνθεση με χρήση H_3PO_4 , H_2SO_4 και HNO_3 οξέως

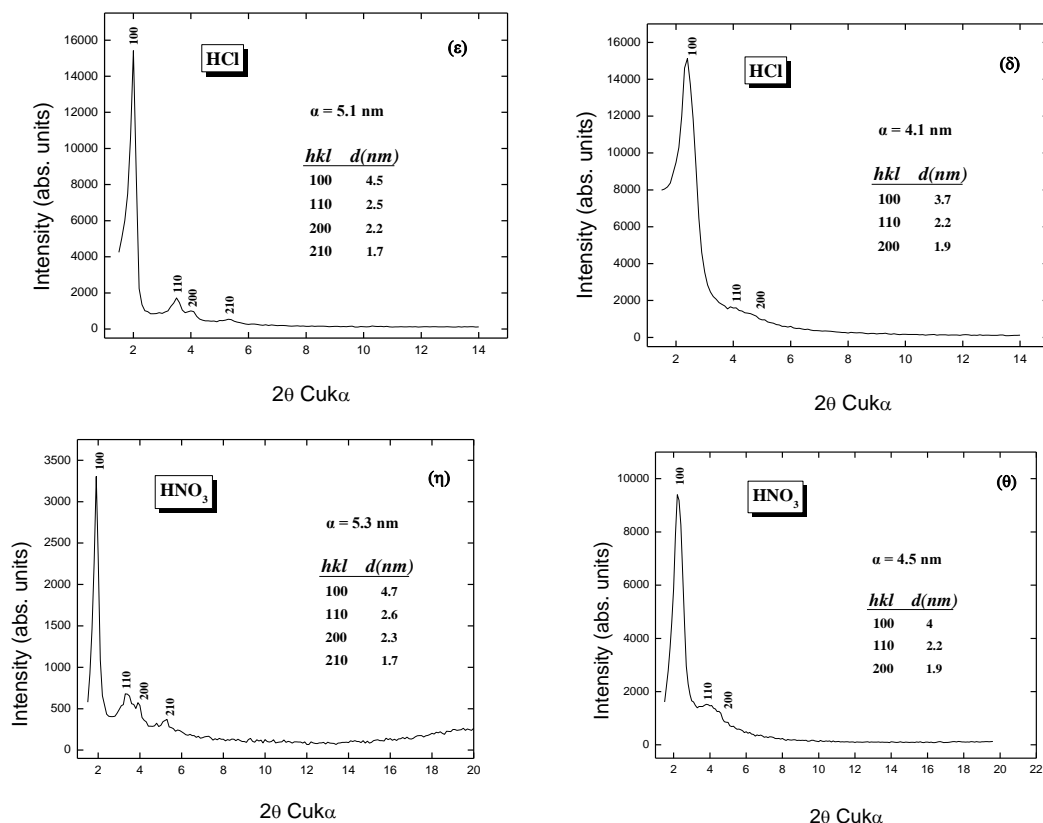
Σε όλες τις προηγούμενες συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε ποσότητα HCl 0.2N για την καταβύθιση των στερεών. Στην συγκεκριμένη ενότητα αναφέρεται η χρήση άλλων οξέων και η επίδραση αυτών τόσο στο ποσοστό βαναδίου όσο και στην μορφολογία των πορωδών στερεών που προκύπτουν. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα οξέα H_3PO_4 , H_2SO_4 και HNO_3 . Το τελικό pH του μίγματος σε όλες τις περιπτώσεις ήταν 10.

Στο σχήμα 2.26 φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων-X των πρόδρομων μεσοδομημένων στερεών και των αντίστοιχων που προκύπτουν μετά την καύση του οργανικού. Όλα τα στερεά η καταβύθιση των οποίων έγινε με διάφορα οξέα εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις εξαγωνικής διάταξης των πόρων.

Από την σχετική ανάλυση που έγινε με EDS σε κανένα από τα στερεά με θειϊκό ή με φωσφορικό δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη P ή S γεγονός που υποδηλώνει την απουσία φωσφορικών και θειϊκών ανιόντων αντίστοιχα, στα τελικά στερεά.

Στον πίνακα 2.7 φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ακτίνων-X, της θερμικής ανάλυσης, της αναλογίας Si/V και της προσρόφησης N₂ (77K). Από τον πίνακα 2.7 προκύπτει ότι το στερεό με το μεγαλύτερο ποσοστό βαναδίου είναι αυτό στο οποίο για την καταβύθισή του έγινε χρήση HCl 0.2N. Στα υπόλοιπα παρατηρούνται μικρές διαφορές. Η σειρά μείωσης του ποσοστού βαναδίου ακολουθεί την σειρά:





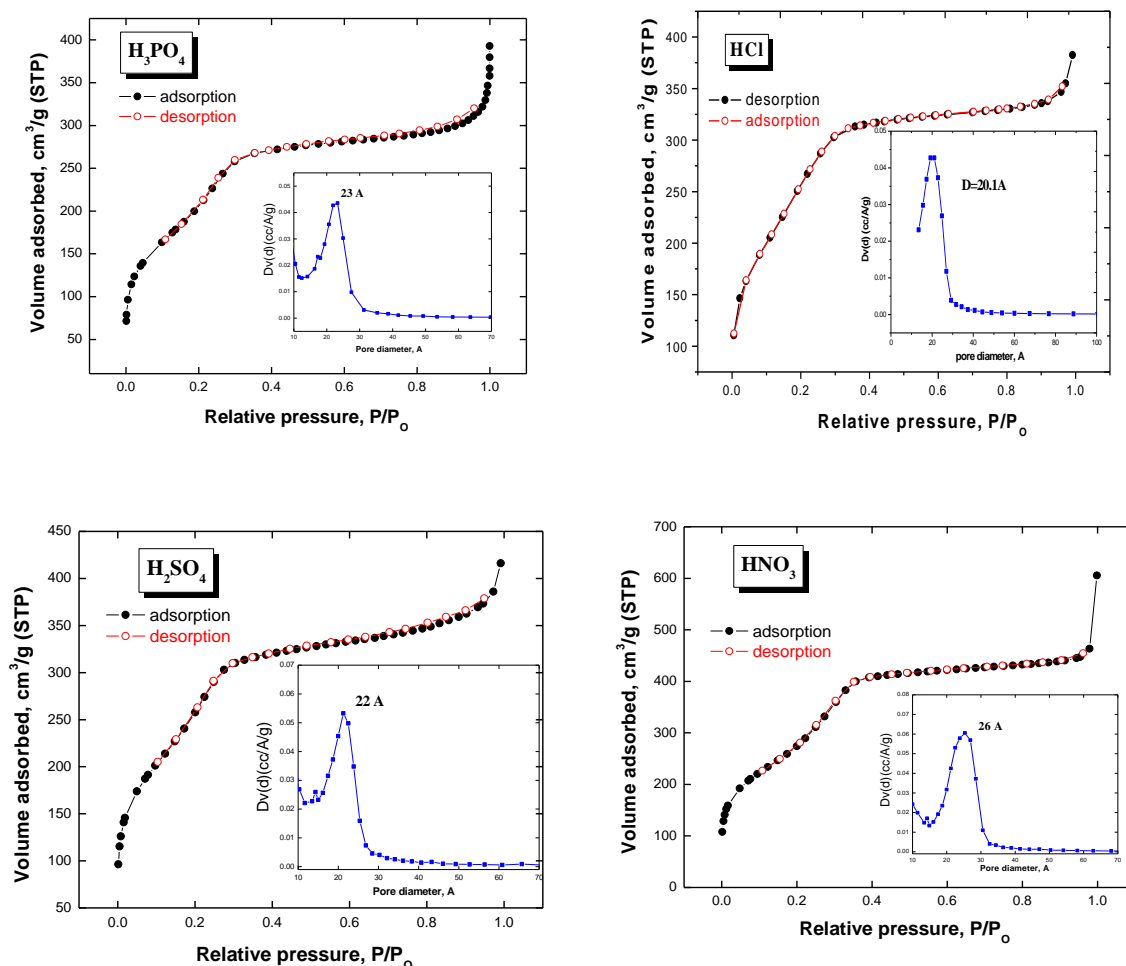
Σχήμα 2.26. Διαγράμματα ακτίνων-Χ μεσοδομημένων (α, γ, ε, η) και αντίστοιχων μεσοπορωδών στερεών (β, δ, ζ, θ).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι τα ανιόντα του οξέως που χρησιμοποιούμε παρόλο που δεν συμμετέχουν στην τελική δομή του στερεού έχουν σημαντική επίδραση κυρίως στο ποσοστό του βαναδίου. Η διαφορετική φύση των ανιόντων Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} η οποία σχετίζεται τόσο με το **μέγεθος** όσο και με την **ηλεκτραρνητικότητα**, φαίνεται πως επηρεάζει την αλληλεπίδραση με τα κατιονικά επιφανειοδραστικά μόρια, δρώντας ανταγωνιστικά με τα πυριτικά και βαναδικά ανιόντα. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα Cl^- είναι περισσότερο ευκίνητα (μικρό μέγεθος, μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα) και επιτρέπουν την ανάπτυξη στερεών με αυξημένο ποσοστό βαναδίου.

Τα στερεά έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και στενές κατανομές πόρων όπως φαίνεται στο σχήμα 2.27. Οι ισόθερμες προσρόφησης των στερεών είναι τύπου IV και δεν παρουσιάζουν φαινόμενα υστέρησης.

Πίνακας 2.7. Αποτελέσματα περιθλάσης ακτίνων-X, αναλογίας Si/V, προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε 77K, και απώλειας βάρους.

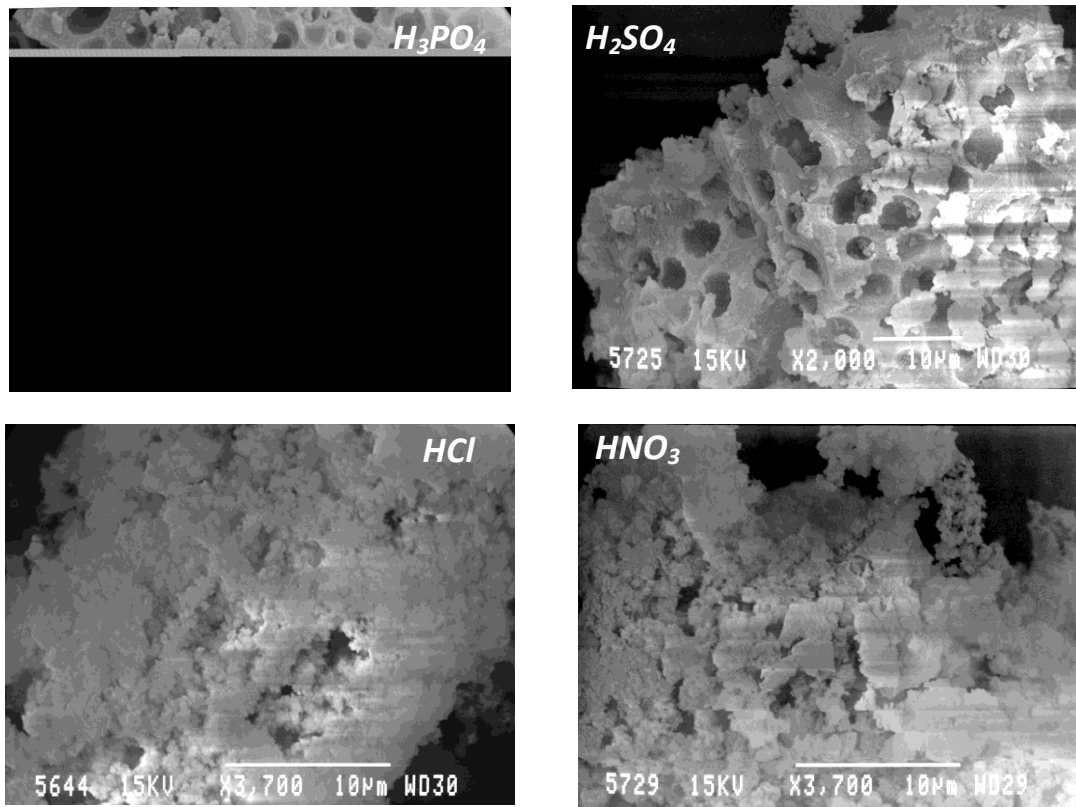
ΟΞΥ	Si/V (EDS)	BET, ειδική επιφάνεια m ² g ⁻¹	Διάμετρος πόρων, (nm)	Όγκος πόρων, cm ³ g ⁻¹	a ₀ , nm	Wall thickness	Απώλεια βάρους(%)
H ₃ PO ₄	12.1	797	2.3	0.57	4.2	1.9	55.5
H ₂ SO ₄	9.01	1094	2.2	0.6	4.1	1.9	53.2
HCl	6.1	1100	2	0.6	4.1	2.1	53.6
HNO ₃	9.95	1044	2.6	0.71	4.5	1.9	55.2



Σχήμα 2.27. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K και αντίστοιχες κατανομές πόρων.

Στο σχήμα 2.28 φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM στις οποίες μπορούμε να διακρίνουμε την μορφολογία των σωματιδίων που προκύπτουν ανάλογα με το οξύ που πραγματοποιείται η καταβύθιση H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl και HNO_3 .

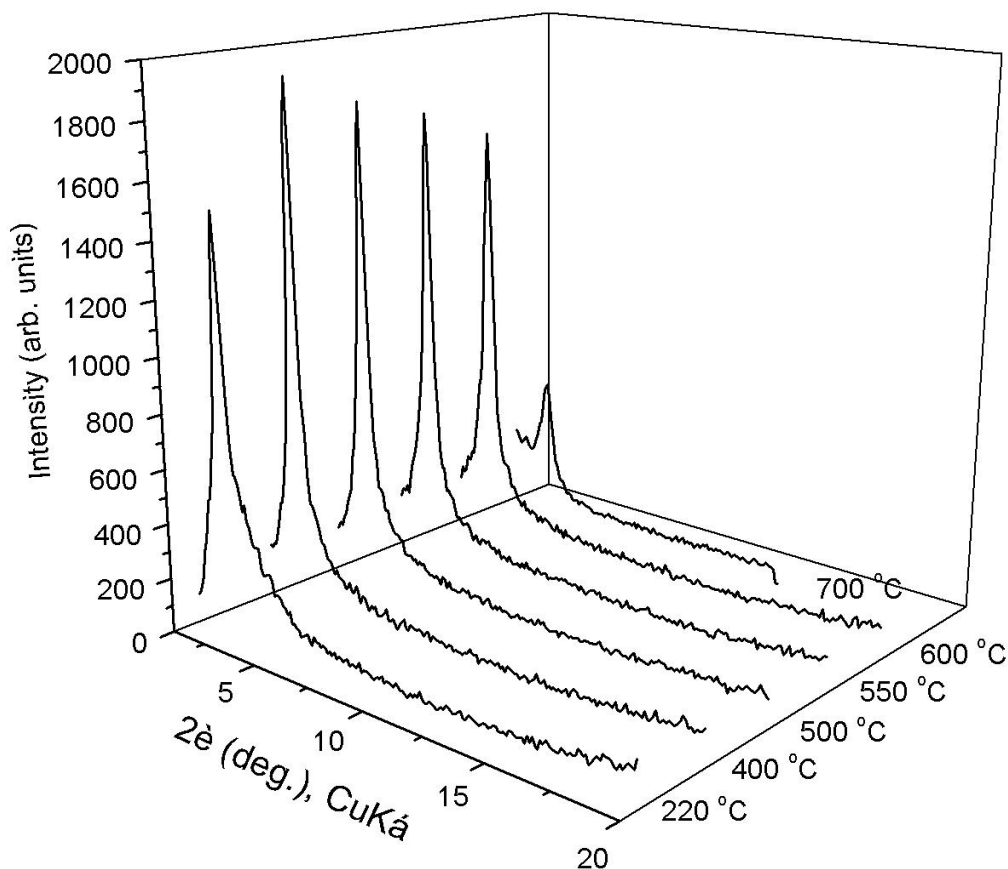
Στην περίπτωση που έχουμε καταβύθιση με H_3PO_4 και H_2SO_4 έχουμε τον σχηματισμό και μακροπόρων οι οποίοι δεν εμφανίζονται στη περίπτωση του HCl και του HNO_3 .



Σχήμα 2.28. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM πορωδών στερεών που προέκυψαν με καταβύθιση με διάφορα οξέα.

2.5 Μελέτη θερμικής σταθερότητας πορώδων στερεών με πειράματα *in-situ* περίθλασης ακτίνων-X μεταβλητής θερμοκρασίας (Variable Temperature Powder X-Ray Diffraction, VT-PXRD).

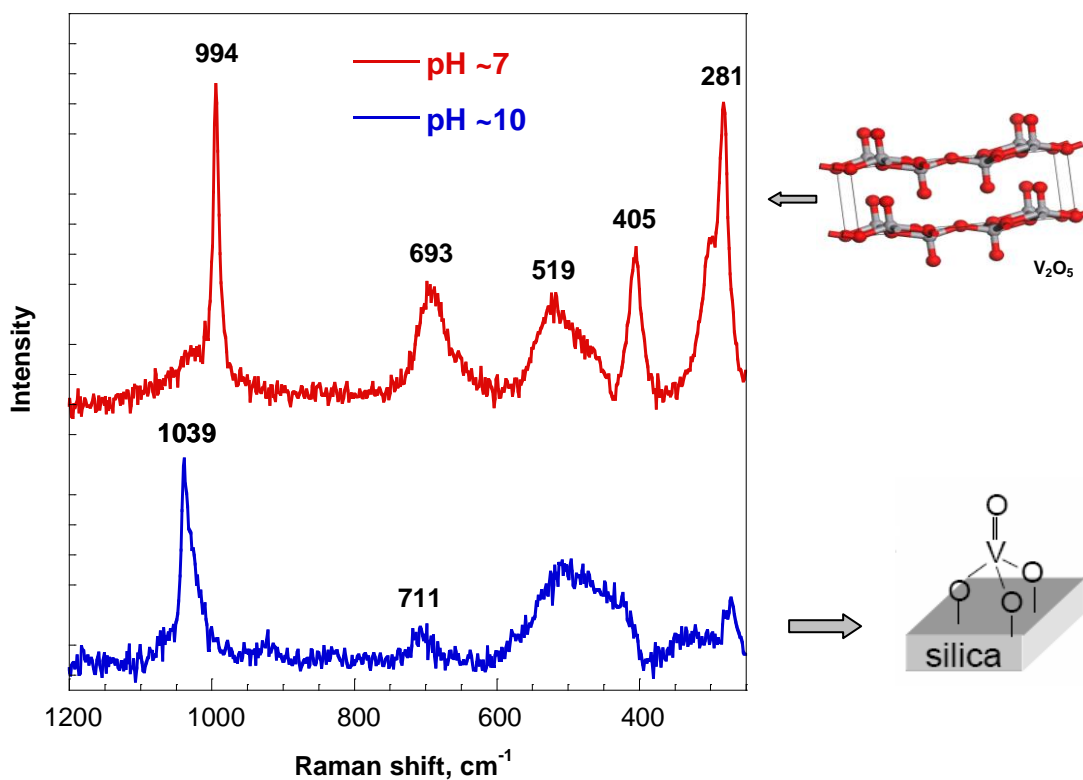
Η θερμική σταθερότητα του πορώδους ανόργανου σκελετού είναι μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες κυρίως για την εφαρμογή και χρήση των παραπάνω στερεών σε καταλυτικές διεργασίες που απαιτούν σχετικά υψηλή θερμοκρασία (~500 °C) όπως απαιτούν οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης μικρών ακλανίων (π.χ. προπάνιο). Στο σχήμα 2.29 φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων-X ενός αντιπροσωπευτικού στερεού (11% V κ.β. pH 8, με HCl 0.2N) σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα στερεά εμφανίζουν σημαντική θερμική σταθερότητα, διατηρώντας αμετάβλητη την πορώδη δομή τους, μέχρι τους 650 °C.



Σχήμα 2.29. Διαγράμματα ακτίνων-X πορώδους στερεού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

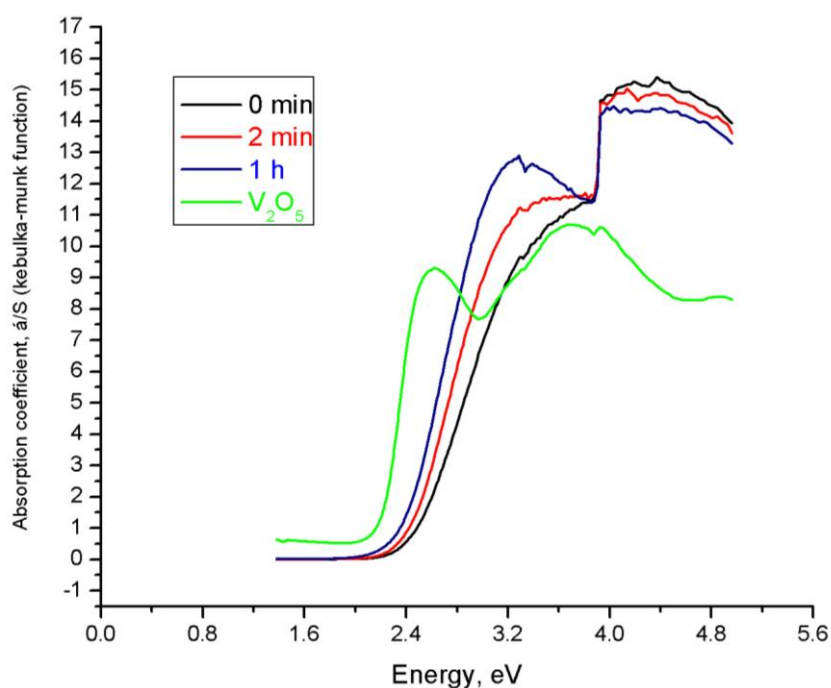
2.6 Χαρακτηρισμός της ατομικής δομής με Φασματοσκοπία Raman και διάχυτης ανακλαστικότητας ορατού-υπερύθρου.

Με στόχο την διερεύνηση της ατομικής δομής του ανόργανου σκελετού και κυρίως την εύρεση της δομής του βαναδίου στον πυριτικό σκελετό, έγιναν προκαταρκτικές μετρήσεις των φασμάτων Raman, διάχυτης ανακλαστικότητας (UV-vis diffuse reflectance) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (solid state NMR). Οι συγκεκριμένες τεχνικές είναι πολύ ευαίσθητες στην τοπική συμμετρία του βαναδίου, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό σημαντικές πληροφορίες για την δομή του. Στο σχήμα 2.30 παρουσιάζεται το φάσμα Raman αντιπροσωπευτικού στερεού (9% V κ.β., pH 10, HCl 2N) συγκριτικά με το φάσμα του στερεού που περιέχει κρυσταλλικό V_2O_5 (pH 7, HCl 2N, η δομή έχει καταρρεύσει και εμφανίζεται κρυσταλλικό V_2O_5). Η διαφορά μεταξύ των δυο φασμάτων είναι εμφανείς υποδηλώνοντας τελείως διαφορετική γεωμετρία και δομή του βαναδίου στα δυο στερεά. Η κορυφή στα 1039 cm^{-1} στο φάσμα του πορώδους στερεού είναι χαρακτηριστική για την ύπαρξη απομονωμένων ομάδων $-VO_4$, πιστοποιώντας ότι το βανάδιο είναι σε μέγιστο βαθμό διεσπαρμένο στον ανόργανο σκελετό.



Σχήμα 2.30. Φάσματα Raman αντιπροσωπευτικών στερεών. Το δείγμα σε pH=7 (HCl 2N) δεν είναι πορώδες και οι ακτίνες-X δείχνουν την ύπαρξη κρυσταλλικού V_2O_5 .

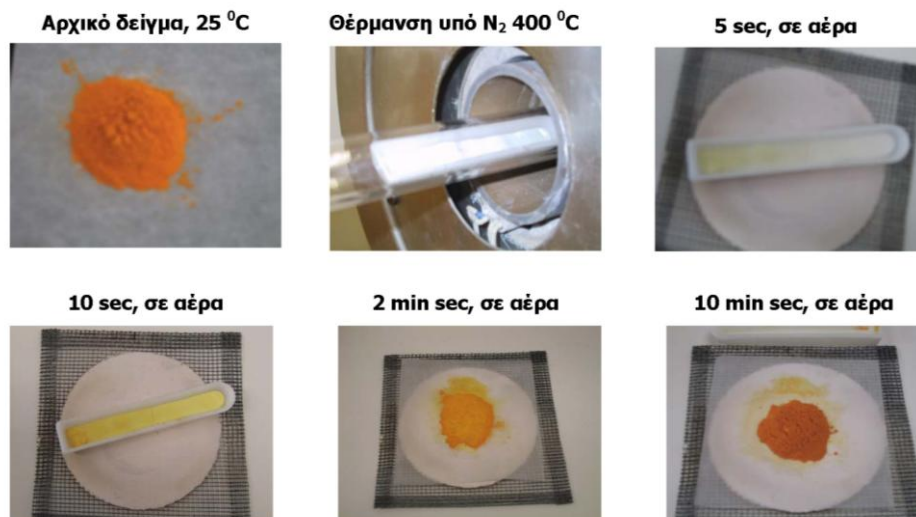
Αντιπροσωπευτικά φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού από ένα στερεό φαίνονται στο σχήμα 2.31. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα στερεά μετά την έψηση στους 500°C για την απομάκρυνση των οργανικών έχουν χρώμα άσπρο. Με την έκθεση τους στην ατμόσφαιρα αμέσως προσροφούν υγρασία και το χρώμα τους γίνεται κίτρινο και σταδιακά πορτοκαλί. Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στην αλλαγή της γεωμετρίας ένταξης του βαναδίου λόγω μερικής υδρόλυσης των δεσμών Si-O-V και την μετατροπή του βαναδίου από τετραεδρικό σε οκταεδρικό (συναρμοσμένο και με μόρια νερού). Το ποσοστό της υγρασίας που προσροφάτε είναι ~25% κ.β. Με θέρμανση, το στερεό αποκτά πάλι άσπρο χρώμα (βλέπε σχήμα 2.32). Η μεταβολή του χρώματος κατά την έκθεση του δείγματος στον αέρα για την πραγματοποίηση της μέτρησης καταγράφεται στα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης UV-vis που φαίνονται στο σχήμα 2.31. Σε χρόνο 0 min το φάσμα εμφανίζει έντονη απορρόφηση στα ~2.4 eV ενώ με την πάροδο μιας ώρας η απορρόφηση εμφανίζεται στα 2.2 eV.



Σχήμα 2.31. Ηλεκτρονικά φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας αντιπροσωπευτικού πορώδους βαναδο-πυριτικού στερεού. Για λόγους σύγκρισης δίνεται το φάσμα απορρόφησης του κρυσταλλικού V_2O_5 στο οποίο το βανάδιο είναι ενταγμένο οκταεδρικά.

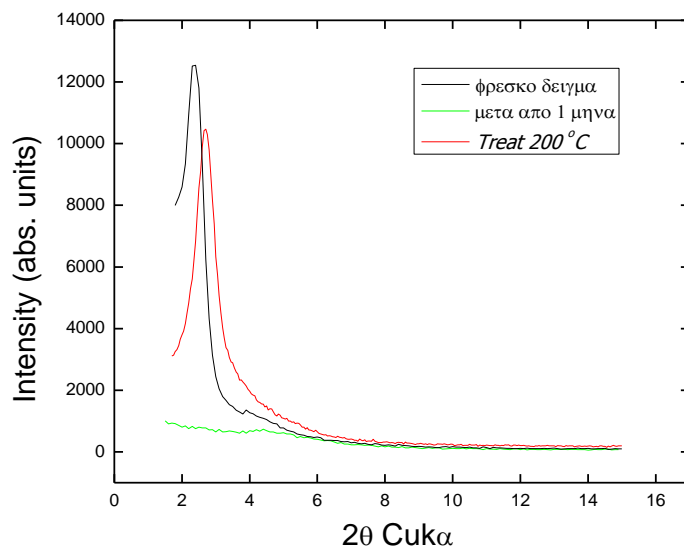
Η παρατηρούμενη ελάττωση στην ενέργεια απορρόφησης συμφωνεί με την ύπαρξη απομονωμένων ομάδων βαναδίου οι οποίες υδρολύονται μερικώς με έκθεση του στερεού σε ατμοσφαιρική υγρασία.

Μία πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα που παρατηρήθηκε στα συγκεκριμένα μεσοπορώδη στερεά είναι η σημαντική αλλά ταυτόχρονα αντιστρεπτή επίδραση της υγρασίας στα δομικά τους χαρακτηριστικά.



Σχήμα 2.32. Επίδραση της ατμοσφαιρικής υγρασίας στο χρώμα των πορωδών στερεών.

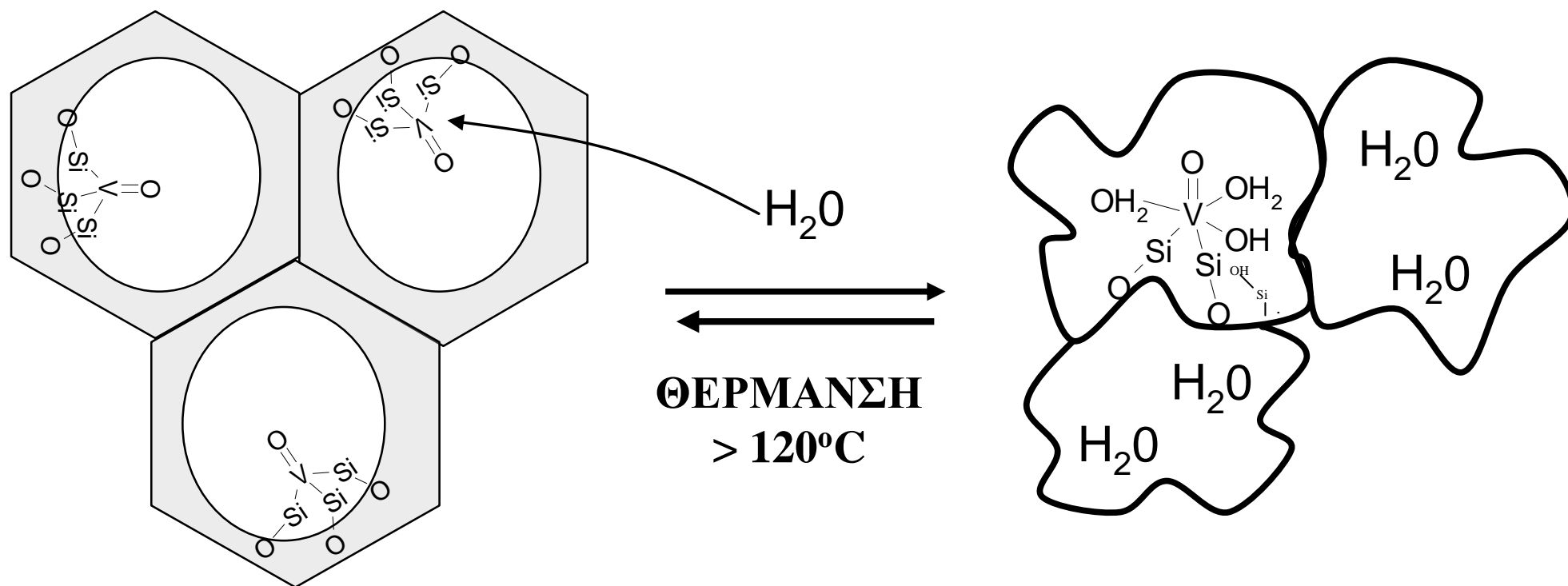
Συγκεκριμένα, εάν ένα στερεό παραμείνει εκτεθειμένο σε υγρασία για διάστημα περίπου ενός μήνα τότε η περιοδικότητά του σε μεσοσκοπικό επίπεδο χάνεται και αυτό πιστοποιείται με την απουσία ανακλάσεων σε χαμηλές γωνίες. Μόλις το στερεό επαναθερμανθεί στους $\sim 200^{\circ}\text{C}$ τότε έχουμε και πάλι την εμφάνιση των αντιπροσωπευτικών ανακλάσεων τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες (σχήμα 2.33).



Σχήμα 2.33. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X πορώδους στερεού με 9.6% βαναδίο (φρέσκο δείγμα), που έχει εκτεθεί σε υγρασία (μετά από 1 μήνα) και του ίδιου του στερεού με απομάκρυνση της υγρασίας (θέρμανση στους 200 °C).

Τα αποτελέσματα που φαίνονται στο σχήμα 2.33 είναι ισχυρή ένδειξη της ύπαρξης ομάδων VO_4^{3-} στον ανόργανο σκελετό της δομής. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι υδρολύονται μερικώς ομάδες Si-O-V δημιουργώντας $-\text{Si}-\text{OH}$. Εξαιτίας, του υψηλού ποσοστού βαναδίου ο ανόργανος σκελετός χάνει σημαντικά βαθμό της συνεκτικότητάς του με αποτέλεσμα την δημιουργία ακανόνιστα οργανωμένων πόρων. Το 25% υγρασίας που προσροφάται από τα στερεά αντιστοιχεί σε 0.25ml/g υγρασίας. Από πειράματα προσρόφησης/εκρόφησης N_2 σε 77K βλέπουμε ότι τα στερεά έχουν όγκους πόρων (pore volume) της τάξεως 0.7-0.45 ml/g, με μείωση του όγκου των πόρων όσο αυξάνεται το ποσοστό του βαναδίου. Αυτό δείχνει ότι οι πόροι σχεδόν γεμίζουν και η διαφορά μεταξύ της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ανόργανου σκελετού και των πόρων (περιέχουν H_2O) οδηγούν στην ελάττωση της έντασης της χαρακτηριστικής ανακλάσεως Bragg που εμφανίζεται σε χαμηλές γωνίες και αντιστοιχεί σε ακανόνιστα οργανωμένες δομές.

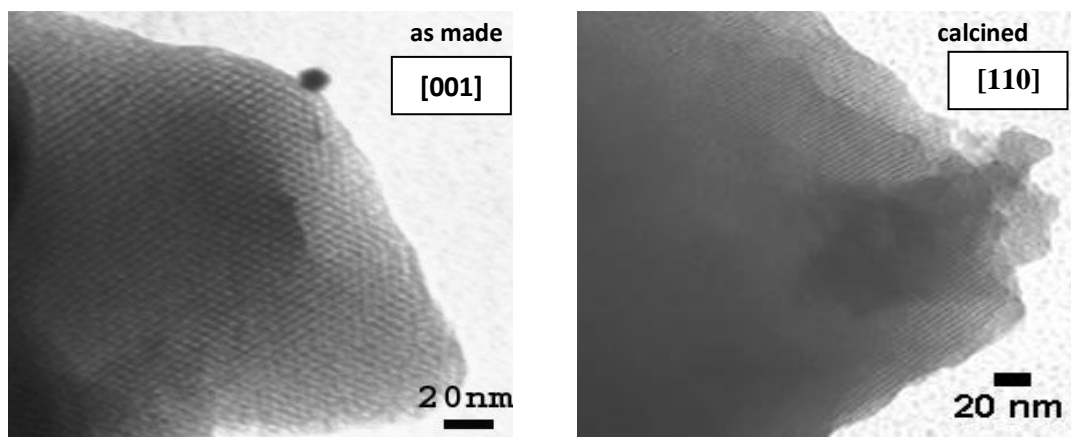
Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι με απομάκρυνση της υγρασίας με θέρμανση, τα μεσοπορώδη βαναδοπυριτικά στερεά που συνθέσαμε επιστρέφουν σχεδόν στην αρχική τους κατάσταση. Με περίθλαση ακτίνων-X διακρίνουμε της χαρακτηριστικές ανακλάσεις Bragg που αντιστοιχούν σε εξαγωνικά και ακανόνιστα οργανωμένα πορώδη στερεά. (βλέπε σχήμα 2.34).



Σχήμα 2.34. Επίδραση της υγρασίας στον ανόργανο σκελετό πορώδους βαναδο-πυριτικού

2.7 Χαρακτηρισμός των στερεών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

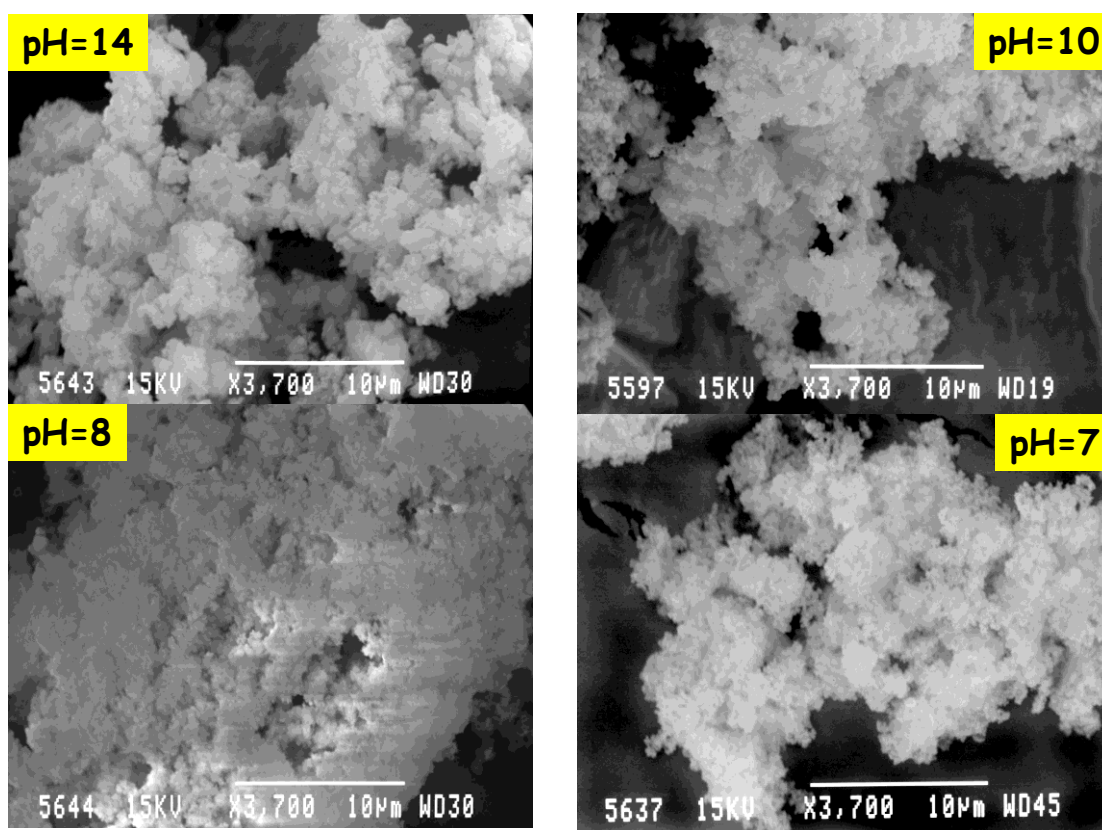
Μελέτη των πορώδων στερεών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) επιτρέπει την άμεση οπτική παρατήρηση των πόρων του στερεού οι οποίοι είναι στην κλίμακα των νανομέτρων. Στο σχήμα 2.35 φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM μεσοδομημένου και πορώδους βαναδο-πυριτικού στερεού κοιτάζοντας κάθετα και παράλληλα με την διεύθυνση των πόρων αντίστοιχα ([001] και [110] κρυσταλλογραφική κατεύθυνση). Το μέγεθος των πόρων είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-Χ για το συγκεκριμένο στερεό.



Σχήμα 2.35. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες TEM μεσοδομημένου (as-made) και πορώδους βαναδο-πυριτικού στερεού (calcined).

2.8. Χαρακτηρισμός των στερεών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Μελέτη της υφής των πορωδών στερεών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης επιτρέπει την παρατήρηση του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων. Στο σχήμα 2.36 φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM μεσοπορωδών στερεών σε διαφορετικά pH σύνθεσης. Από τις φωτογραφίες παρατηρείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων με μέγεθος σωματιδίων τις τάξης των 0.5-0.7 μm χωρίς να σχηματίζουν ή να έχουν κάποια ιδιαίτερη μορφολογία.



Σχήμα 2.36. Αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM πορωδών στερεών, σε διάφορα pH.

2.9 Εφαρμογές : Οξειδωτική Αφυδρογόνωση του Προπανίου

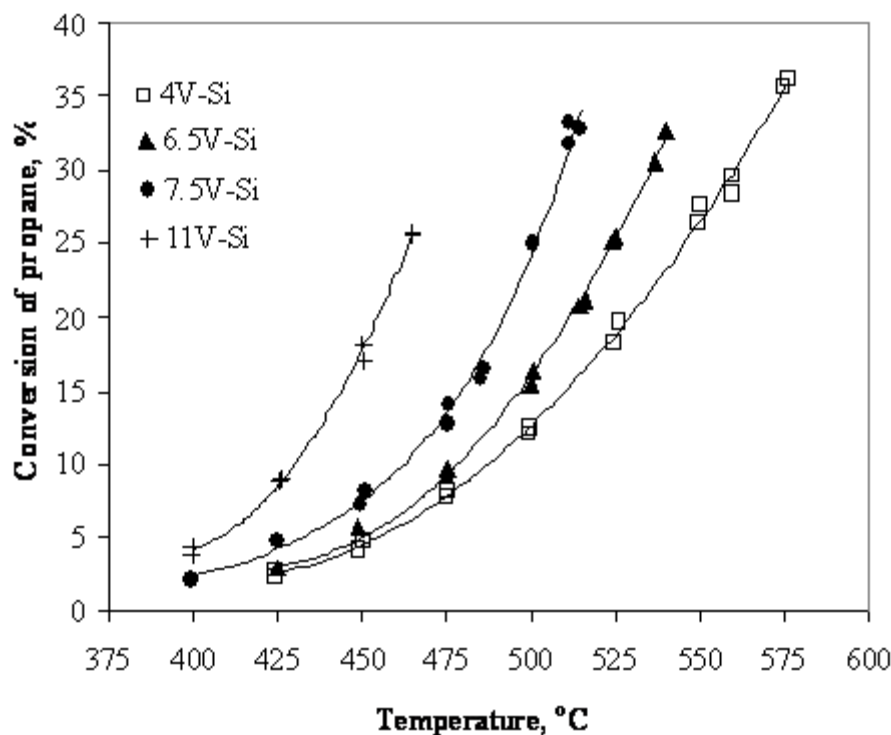
Οι καταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε 2 γενικές κατηγορίες: στις όξινο – βασικές (acid – based) ή ιοντικές και στις οξειδοαναγωγικές (redox) ή ηλεκτρονιακές. Κατά τις όξινο–βασικές αντιδράσεις λαμβάνει χώρα μεταφορά πρωτονίου ή εμφανίζεται ζεύγος θέσεων δότη–δέκτη ηλεκτρονίου. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται η αφυδάτωση και η προσθήκη νερού, το ‘cracking’ των υδρογονανθράκων, ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων πολυμερισμού και ισομερίωσης καθώς και πλήθος άλλων αντιδράσεων της οργανικής σύνθεσης που καταλύονται από την παρουσία ‘όξινων’ ή ‘βασικών’ κέντρων.

Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται από μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το αντιδρών ή και αντίστροφα. Οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται από στερεά τα οποία περιέχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια ή από μέταλλα και ημιαγωγούς που περιέχουν εύκολα αποσπώμενα ηλεκτρόνια. Τέτοιες αντιδράσεις είναι η υδρογόνωση, η οξείδωση και η αναγωγή.

Στο παρόν κεφάλαιο, εξετάζεται η καταλυτική δραστηριότητα των μεσοπορώδων βαναδοπυριτικών στερεών που συνθέσαμε. Επειδή τα στερεά που συντέθηκαν έχουν σημαντικές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες (λόγω ύπαρξης του V^{5+} το οποίο εύκολα μπορεί να αναχθεί σε V^{4+}), πραγματοποιήθηκε μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης προπανίου.

Η οξειδωτική αφυδρογόνωση του προπανίου (catalytic oxidative dehydrogenation, ODH) αποτελεί μία εναλλακτική πορεία για την παραγωγή προπενίου, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως ως πρώτη ύλη στην χημική και πετροχημική βιομηχανία. Το οξείδιο του βαναδίου υποστηριζόμενο σε SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 και MgO_2 έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για την οξειδωτική αφυδρογόνωση μικρών αλκανίων που οδηγούν στην παραγωγή αλκενίων.¹⁷ Ένας σημαντικός παράγοντας για την καταλυτική δραστηριότητα είναι η διασπορά του οξειδίου του μετάλλου και η σταθερότητα των υποστηριζόμενων στερεών. Μεσοπορώδη στερεά με υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως το MCM-41, το HMS και ultra – μεσοπορώδη πυριτικά (SBA-15, MCF) οδηγούν σε καλύτερη διασπορά και υψηλότερα ποσοστά μετάλλων σε σχέση με μη πορώδη ή χαμηλής ειδικής επιφάνειας οξειδικά υποστρώματα (όπως SiO_2).

Λεπτομέρειες σχετικά με την οξειδωτική αφυδρογόνωση προπανίου φαίνονται στο παράρτημα II.



Σχήμα 2.37. Ολικός βαθμός μετατροπής για στερεά με διαφορετικό ποσοστό βαναδίου.

Στο σχήμα 2.37 φαίνεται ο βαθμός μετατροπής του προπανίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης για τους καταλύτες με διαφορετικά ποσοστά βαναδίου. Είναι φανερό ότι ο βαθμός μετατροπής ή αλλιώς η ταχύτητα της αντίδρασης για δεδομένη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερος σε στερεά με υψηλό ποσοστό βαναδίου.

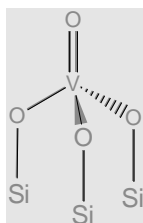
Τα κύρια προϊόντα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις το προπένιο και τα ανεπιθύμητα CO και CO₂ που προέρχονται κυρίως από την υπεροξείδωση του προπενίου.

2.10 Συμπεράσματα – Σύνοψη

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση μιας νέας και πρωτότυπης μεθόδου για την σύνθεση **super-microporous βαναδο-πυριτικών στερεών, με διάμετρο πόρων ~20 Å**. Τονίζεται ότι τέτοιου είδους super-microporous στερεά με ελεγχόμενο ποσοστό βαναδίου δεν έχουν αναφερθεί έως σήμερα και η σύνθεση τους οφείλεται στην χρήση του επιφανειοδραστικού σιλανίου **C₁₈-Si(OMe)₃**. Το σημαντικό ενδιαφέρον για super-microporous στερεά εντοπίζεται στο γεγονός ότι δεν είναι εύκολο να παρασκευασθούν (ακόμα και για απλά πυριτικά στερεά) ενώ ταυτόχρονα η διάμετρος των πόρων τους είναι μεταξύ της περιοχής που καλύπτουν οι ζεόλιθοι (microporous) και τυπικά μεσοπορώδη στερεά.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω:

- Η μέθοδος περιλαμβάνει ένα και μόνο στάδιο σύνθεσης.
- Τα λαμβανόμενα στερεά διαθέτουν σημαντική ειδική επιφάνεια ($>800\text{m}^2/\text{g}$) με στενή κατανομή πόρων όπως προέκυψε από τις σχετικές μετρήσεις προσρόφησης αζώτου στους 77K.
- Η μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X και TEM έδειξε μερικώς εξαγωνική διάταξη μεσοπόρων.
- Το ποσοστό του βαναδίου ελέγχεται με απλή ρύθμιση του pH στο μίγμα της σύνθεσης και κυμαίνεται μεταξύ **3 και 12% κ.β.**
- Υψηλά ποσοστά βαναδίου στην τελική δομή (12% κ.β.) χωρίς την εμφάνιση κρυσταλλικού V_2O_5 .
- Τα στερεά δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα σε ατομικό επίπεδο.
- Ύπαρξη απομονωμένων ομάδων βαναδίου στον ανόργανο σκελετό με την μορφή που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Απομονωμένες ομάδες βαναδίου
“ VO_4 ” στον ανόργανο σκελετό.

- Τα στερεά είναι σταθερά μέχρι τους 650 °C διατηρώντας την υψηλή ειδική επιφάνεια και την στενή κατανομή πόρων.
- Τα στερεά είναι οξειδοαναγωγικοί καταλύτες και με αύξηση του ποσοστού του βαναδίου συνεπάγεται αύξηση των καταλυτικών θέσεων και κατ' επέκταση την αύξηση της καταλυτικής δραστηρότητας του καταλύτη.

Βιβλιογραφία

- ¹ M. M. Lin, *Appl. Catal.* **2001**, 207, 1.
- ² G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Fundamental and Applied Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
- ³ J. L. G. Fierro, L. A. Arrua, J. M. Lopez Nieto, G. Kremenec, *Appl. Catal.* **1988**, 37, 323.
- ⁴ D. A. Bulushev, L. Kiwi-Minsker, V. I. Zaikovskii, A. Renken, *J. Catal.* **2000**, 193, 145.
- ⁵ G. S. Wong, D. D. Kragten, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1366.
- ⁶ F. Arena, A. Parmaliana, *Accounts Chem. Res.* **2003**, 36, 867.
- ⁷ F. Trifiro, B. Grzybowska, *Appl. Catal. A Gen.*, **1997**, 157.
- ⁸ G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.*, **1991**, 71, 1.
- ⁹ G. Deo, I.E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, **1994**, 4, 141.
- ¹⁰ B.M. Weckhuysen, P. Van Der Voort, G. Catana (Eds.), *Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces*, Leuven University Press, **2000** (The literature search is based on a Chemical Abstract search in the period 1967–2000).
- ¹¹ A. Wokaun, M. Schraml-Marth, A. Baiker, *J. Catal.*, **1989**, 116, 595.
- ¹² V.I. Marshneva, E.M. Slavisnkaya, O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova, A.N. Salanov, *J. Catal.*, **1995**, 155, 171.
- ¹³ K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4826.
- ¹⁴ K. Inumaru, M. Misono, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1997**, 149, 133.
- ¹⁵ G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre, *J. Catal.*, **1991**, 130, 238.
- ¹⁶ B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, *Catalysis Today*, **2003**, 78, 25–46.
- ¹⁷ F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today*, **2007**, 127, 113.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Νανοπορώδη Υβριδικά Οργανοπυριτικά Υλικά Periodic Nanoporous Organosilicate (PNOs)

Εισαγωγή




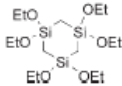
Έως σήμερα έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την εξεύρεση του κατάλληλου πορώδους νανουλικού το οποίο θα έδινε λύση στην αποθήκευση υδρογόνου, αλλά έως σήμερα δεν έχει γίνει δυνατόν να συντεθεί κάποιο υλικό που να πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις. Οι κύριες κατηγορίες πορωδών υλικών που εξετάζονται σήμερα για αποθήκευση υδρογόνου με φυσιορόφηση είναι τέσσερις: υλικά που βασίζονται στον άνθρακα, όπως οι ενεργοποιημένοι άμορφοι άνθρακες και διάφορες νανοδομές του άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες (κυρίως), τα νανοπορώδη υβριδικά μέταλλο-οργανικά πολυμερή συναρμογής γνωστά ως Metal-Organic Frameworks (MOF), εμπλουτισμένα με μέταλλα νανοπορώδη πολυμερικά υλικά και υλικά που δομικά παρουσιάζουν δομή ζεολίθων. Κανένα υλικό που ανήκει στις παραπάνω κατηγορίες δεν έχει καταφέρει ακόμα να προσεγγίσει τα κριτήρια που έχουν καθοριστεί από τον Αμερικανικό Οργανισμό Ενέργειας DOE.


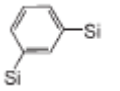

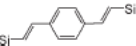
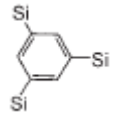
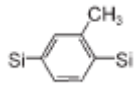
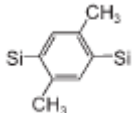
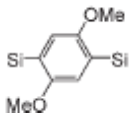
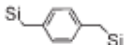
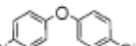
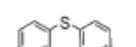
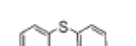
Μια νέα κατηγορία υλικών εμφανίστηκε το 1999 από τρεις διαφορετικές ερευνητικές ομάδες ταυτόχρονα, τα νανοδομημένα υβριδικά οργανοπυριτικά υλικά. Τα νανοδομημένα υβριδικά οργανοπυριτικά υλικά (Periodic Mesoporous Organosilicates) παρασκευάζονται με χρήση της μεθόδου εκμαγείου και έχουν σαν βασική μονάδα αλκόξυ-πυριτικές αρωματικές πρόδρομες ενώσεις [(RO)₃Si-R-Si(OR)₃] όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.12¹.

Η ερευνητική ομάδα του Inagaki² ανέφερε την σύνθεση ενός νέου οργανικού – ανόργανου υβριδικού στερεού με χρήση του 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane (BTME) και του επιφανειοδραστικού OTAC σε βασικές συνθήκες. Πραγματοποίησαν πειράματα σε διαφορετικές αναλογίες μίγματος συστατικών και προέκυψαν στερεά με 2D εξαγωνική διάταξη πόρων (2D hex) και 3D εξαγωνική διάταξη πόρων (3D hex). Το 2D-hex έχει ειδική επιφάνεια 750 m²g⁻¹ και μέγεθος πόρων 3.1 nm, ενώ το 3D-hex έχει ειδική επιφάνεια 1170 m²g⁻¹ και μέγεθος πόρων 2.7 nm. Και τα δύο στερεά αποσυντίθενται στους 400 °C.

Την ίδια χρονιά η ερευνητική ομάδα του Ozin³ δημοσίευσε την σύνθεση ενός περιοδικού μεσοπορώδους οργανοπυριτικού στερεού (PMOs) με χρήση του 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane και του επιφανειοδραστικού CTABr σε βασικές συνθήκες. Το ethene-bridged οργανοπυριτικό στερεό με 2D εξαγωνική διάταξη πόρων με ειδική επιφάνεια 640 m²g⁻¹ και μέγεθος πόρων 3.9 nm.

Την ίδια περίοδο, ο Stein και οι συνεργάτες⁴ του δημοσίευσαν την σύνθεση ethene-bridged οργανοπυριτικού στερεού με υψηλή ειδική επιφάνεια 1200 m²g⁻¹ και διάμετρο πόρων 2.2-2.4 nm, χρησιμοποιώντας παρόμοιες συνθήκες και τα ίδια πρόδρομα και επιφανειοδραστικά μόρια. Στον πίνακα 3.1 φαίνονται αναλυτικά ένα μεγάλο μέρος περιοδικά οργανωμένων μεσοπορωδών στερεών και οι συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι συνθέσεις.

Πρόδρομες ενώσεις (precursor)	Επιφανειοδραστικά μόρια (surfactant)	pH	Μεσοδομές (mesophase)	Διάμετρος πόρων (pore size) nm	Βιβλιογραφία
	CTABr	basic	2D hex	3.1	5
	Brij 76	acidic	2D hex	5.0	6
	OTAC	basic	a) 3D hex b) 2D hex	3.1 2.7-3.3	7,8
	CTACl	basic	cubic	2.9-4.0	8,9
	C ₁₀ -C ₁₈ TMACl	basic	2D hex C16:cubic	3.0-4.4	10
	CPB	acidic	wormlike	2.8-3.1	11
	CTABr	acidic basic	2D hex/wormlike	2.2	12
	P123	acidic	2D hex/wormlike	6.0-20.0	13,14,15,16,17,18,19
	F127	acidic	cubic	5.6 9.8	20,21
	LGE53	acidic	2D hex	7.9	22
	B50-6600	acidic	FDU-1-like	10.0	23
	Brij 76	acidic	2D hex	4.3-5.5	8,24,25,26
		neutral	2D hex	3.9-4.7	27
		NiCl ₂ /NH ₄ F			
	Brij 56	acidic	2D hex	3.6-4.5	24,28
	Brij 30/OTAC	basic	cubic	2.8	29
	CTABr	basic	2D HEX	3.9	30
	CTABr	acidic basic	N.D.	2.4	12
	OTAC	basic	2D hex	3.3	31
	P123	acidic	2D hex	8.0-8.6	32
	Brij 76	acidic	2D hex	3.9-5.1	6,32
	Brij 56	acidic	2D hex	4.0	32
	CTACl	basic	n.d.	2.2	33
	CPC	acid	2D hex	2.0	34

Πρόδρομες ενώσεις (precursor)	Επιφανειοδραστικά μόρια (surfactant)	pH	Μεσοδομές (mesophase)	Διάμετρος πόρων (pore size) nm	Βιβλιογραφία
	OTAC	basic	2D hex cryst.	3.8	35
	C14-C18 TMABr/TMACl	basic	2D hex cryst.	3.2-3.9	36
	P123	acidic	2D hex	7.4	37
	Brij76	acidic	2D hex	3.5-3.9	6,38
	Brij 56	acidic	2D hex	3.5	38
	OTAC	basic	2D hex cryst.	3.0	39
	OTAC	basic	2D hex cryst.	3.5	40
	OTAC	basic	2D hex cryst.	2.7-3.1	41,42
	CPC	acidic	2D hex	<2.2	43
	CPC	acidic neutral	2D hex	2.3	44
	CPC	acidic neutral	2D hex	2.3	44
	CPC	acidic neutral	Low order	2.3	44
	Brij 56	acidic	Low order	2.9	45
	Brij 56	acidic	Low order	2.4	45
	Brij76	acidic	wormlike	2.0-3.0	46
	Brij76	acidic	wormlike	2.0-3.0	46

Πρόδρομες ενώσεις (precursor)	Επιφανειοδραστικά μόρια (surfactant)	pH	Μεσοδομές (mesophase)	Διάμετρος πόρων (pore size) nm	Βιβλιογραφία
	CPC	acid	2D hex	n.d	34
	P123	acidic	2D hex	5.0-6.0	47
	P123	acidic	2D hex	6.2	48
	P123	acidic	2D hex	5.8	48
	OTAC	basic	n.d	2.5	49
	P123	acidic	n.d	8.2	49
	P123	acidic	n.d	9.1	49

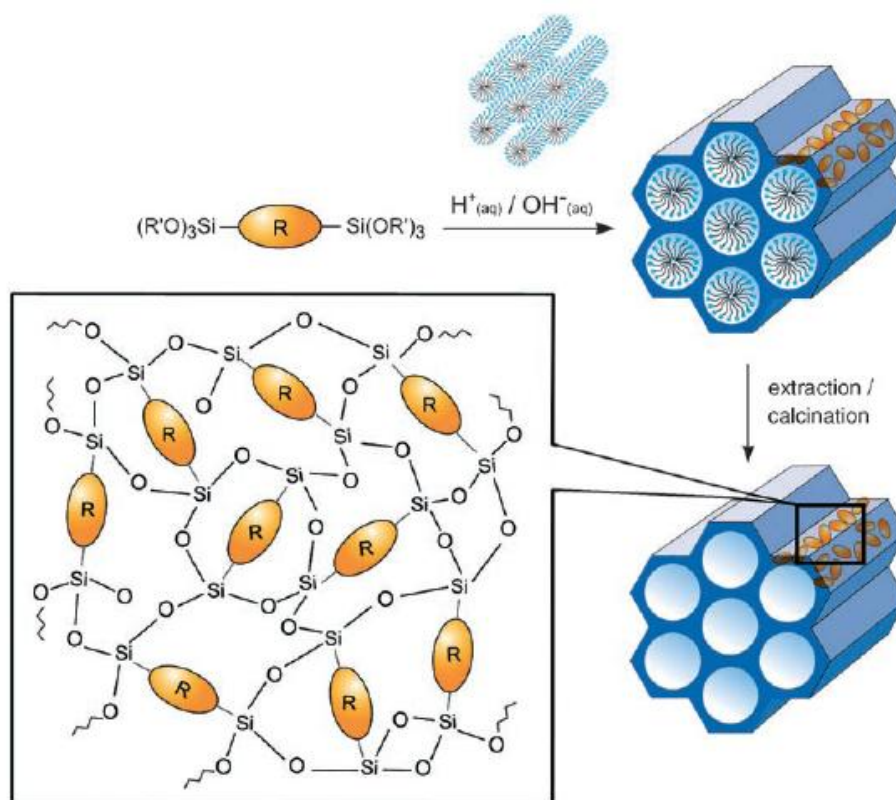
[a] τερματικά Si: Si=Si(OR)₃ (n.d.= not determined, hex = hexagonal, cryst = crystal like pore walls, TMABr/Cl = trimethylammonium bromide/chloride)

Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν όλες τις επιθυμητές ιδιότητες για ένα υλικό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο αποθήκευσης υδρογόνου και ως στερεό κατάλληλο για διαχωρισμούς αερίων, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων, ενώ επιπλέον μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί το εσωτερικό των τοιχωμάτων των πόρων τους και παρασκευάζονται από σχετικά φτηνά αντιδραστήρια σε κανονικές συνθήκες και μεγάλες ποσότητες.

Λαμβάνοντας υπόψη τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου ενός προσροφητικού στερεού (νανο-πορώδες, αρωματικότητα, ακόρεστα μεταλλικά κέντρα και σημειακά φορτία), είναι πολύ φυσικό να θεωρηθούν τα πορώδη οργανοπυριτικά ως ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά γι' αυτόν τον σκοπό. Στην πραγματικότητα αυτά τα υλικά ήδη εκπληρώνουν τα κριτήρια

του νανοπορώδους και της πολωμένης αρωματικότητας. Επιπλέον, τα πορώδη οργανοπυριτικά υλικά είναι πολύ ελαφριά και επομένως αναμένεται να έχουν βελτιωμένη βαρυμετρική χωρητικότητα (gravimetric capacity) αποθήκευσης υδρογόνου.

Με βάση τα παραπάνω στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η ανάπτυξη περιοδικών (Periodic Nanoporous Organosilicates, PNOs) και μη περιοδικών οργανοπυριτικών υλικών (Disordered Nanoporous Organosilicate, DNOs). Τα νανοδομημένα υβριδικά οργανοπυριτικά υλικά (PNO) παρασκευάστηκαν με χρήση της μεθόδου εκμαγείου και έχουν σαν βασική δομική μονάδα αλκόξυ-πυριτικές αρωματικές πρόδρομες ενώσεις ($X_3Si-R-SiX_3$), καθώς και τροποποιημένα παράγωγα αυτών όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο sol-gel, χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδραστήρια σαν μέσα ανάπτυξης της δομής.



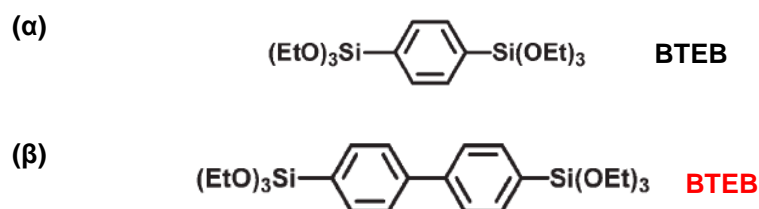
Σχήμα 3.1. Συνθετική πορεία PMOs που συντέθηκαν από δις-υποκατεστημένα οργανοσιλάνια. R=οργανικοί υποκαταστάτες.

Στην παρούσα μελέτη συντέθηκε ένας μεγάλος αριθμός νανοπορωδών υλικών με καλά καθορισμένα χημικά και δομικά χαρακτηριστικά, τα οποία προκύπτουν από την σύσταση των τοιχωμάτων, το μέγεθος των πόρων και τη δομική μορφολογία τους. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νανοδομημένων υβριδικών οργανοπυριτικών υλικών (PNO) με χρήση της μεθόδου εκμαγείου και χρησιμοποιώντας μόνο υποκατεστημένες (X_3Si-L) και δι-υποκατεστημένες ($X_3Si-L-SiX_3$) οργανοσιλανικές πρόδρομες ενώσεις οι οποίες είχαν σαν στόχο την κατάλληλη τροποποίηση του εσωτερικού των πόρων.

Τα πορώδη υλικά PNOs και DNOs χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X, φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR, Raman, μέτρηση ειδικής επιφάνειας και μεγέθους πόρων (ποροσιμετρία), στοιχειακή ανάλυση C, H, N, S, θερμική ανάλυση (TGA), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

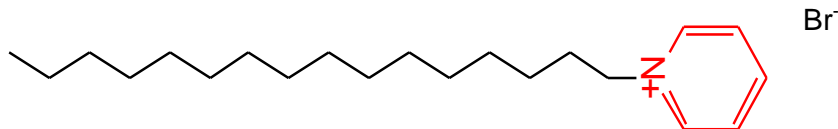
3.1 Σχεδιασμός Πειραματικής Μεθοδολογίας

Σε πρώτη φάση, βασικό στόχο αποτέλεσε ο σχεδιασμός της κατάλληλης πειραματικής μεθοδολογίας η οποία θα μας οδηγούσε σε νανοδομημένα υβριδικά οργανοπυριτικά υλικά (PNOs και DNOs) με υψηλή ειδική επιφάνεια, στενή κατανομή πόρων και διαφορετικές λειτουργικές ομάδες στα τοιχώματα των στερεών. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις, δύο αλκόξυ-πυριτικές αρωματικές ομάδες: α) 1,4 bis(triethoxysilyl) benzene και β) 1,1'-biphenyl, 4,4'-bis(trimethoxysilyl). Η διαφορά τους όπως φαίνετε και στο σχήμα 3.2 είναι στον αριθμό των φαινολικών δακτυλίων.



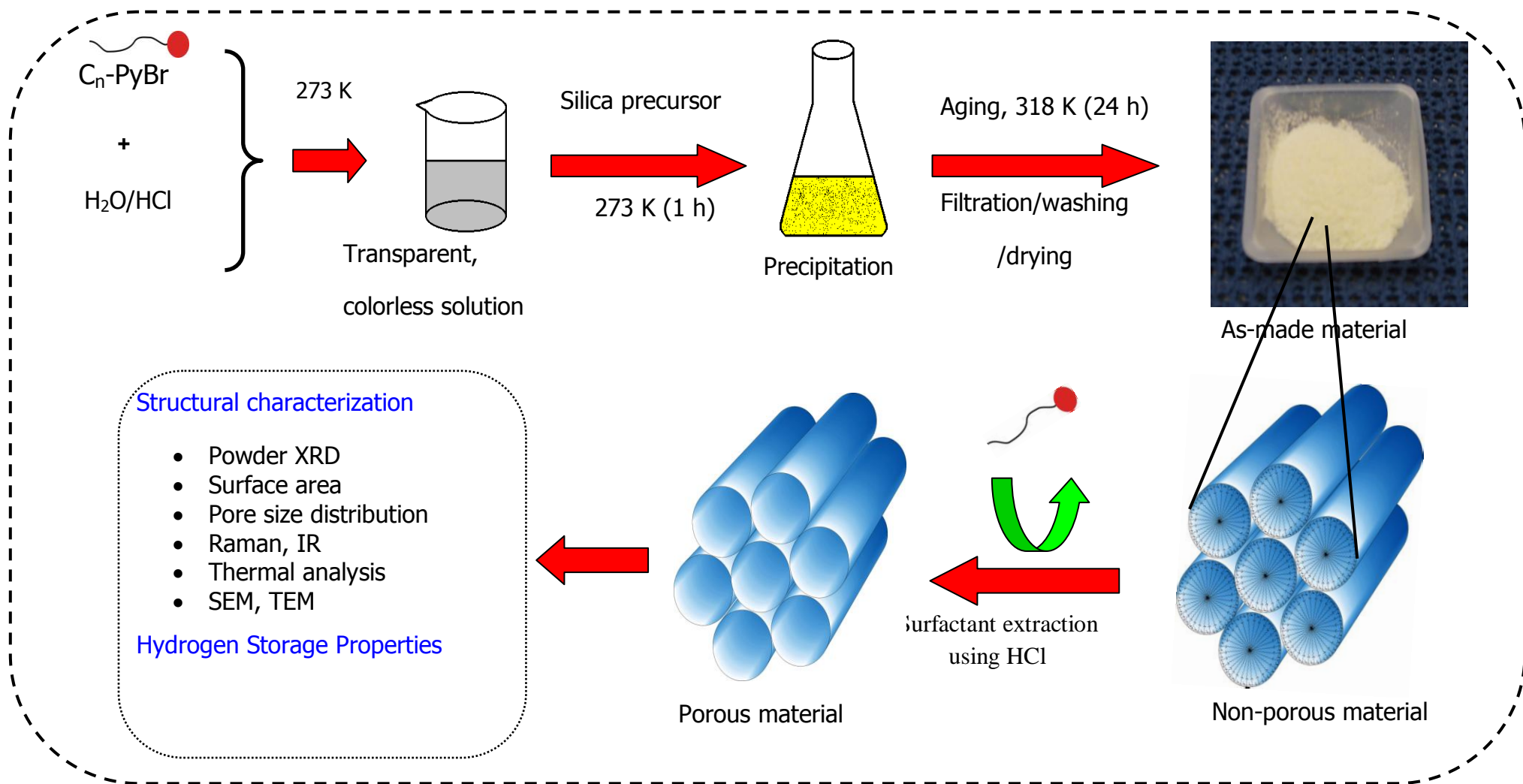
Σχήμα 3.2. Πρόδρομες αλκόξυ –πυριτικές ομάδες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Ως δομικό περίγραμμα χρησιμοποιήθηκαν επιφανειοδραστικά μόρια της σειράς alkyl-pyridinium bromides που αναφέρονται ως C_nPyBr όπου $n=12, 14, 16, 18$ και 20 . Η δομή αυτού του επιφανειοδραστικού μορίου φαίνεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Το επιφανειοδραστικό μόριο Alkyl – pyridinium bromide που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (template).

Η γενική συνθετική πορεία περιγράφεται στο σχήμα 3.4. Σε όξινες συνθήκες στους 273 K γίνεται η προσθήκη του επιφανειοδραστικού μορίου όπου και παραμένει υπό ανάδευση για 30 min. Στην συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη της πρόδρομης αλκόξυ-πυριτικής ομάδας, και το μίγμα παραμένει για 1h υπό ανάδευση. Ακολουθεί ωρίμανση του μίγματος στους 35 °C για 24 h, έκπλυση με άφθονο νερό και τέλος ιονανταλλαγή για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων. Η ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36 % wt σε 50 ml EtOH) και το στερεό που προέκυψε θερμάνθηκε υπό αέρα στους 573 K για 2h.

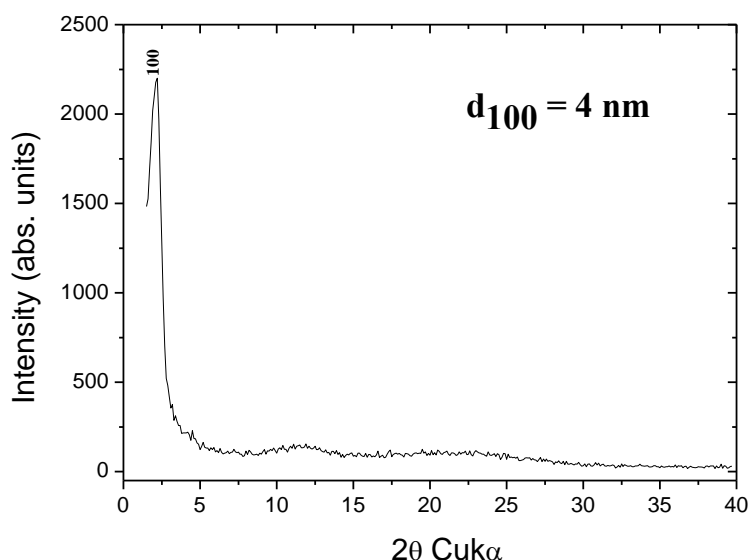


Σχήμα 3.4. Γενική συνθετική πορεία πρόδρομων μεσοδομημένων στερεών.

3.2 Σύνθεση Νανοπορωδών Φαίνυλο – Πυριτικών Στερεών (Benzenesilica based porous materials)

3.2.1. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Φαίνυλο – Πυριτικών Στερεών

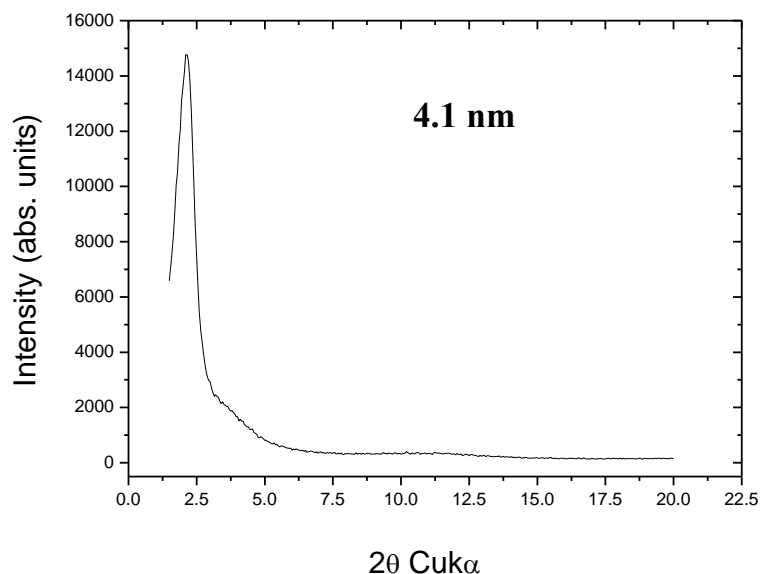
Σε μία τυπική σύνθεση, 0.4 g C₁₆PyBr διαλύθηκαν σε 53.2 g απεσταγμένου νερού και 23.1 ml υδροχλωρικού οξέως (36% wt). Ακολούθησε προσθήκη της πρόδρομης πηγής πυριτικών BTEB 1.0 g στο διάλυμα και στην συνέχεια το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1 h στους 273 K. Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 318 K και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 h. Ακολούθησε διήθηση με θερμό H₂O και ξήρανση στους 70 °C όπου και αφέθηκε για 12 h. Προέκυψε ένα στερεό με άσπρο χρώμα το οποίο χαρακτηρίστηκε από περίθλαση ακτίνων-X.



Σχήμα 3.5. Διάγραμμα ακτίνων-X μεσοδομημένου στερεού που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτικών το BTEB και το επιφανειοδραστικό μόριο C₁₆PyBr.

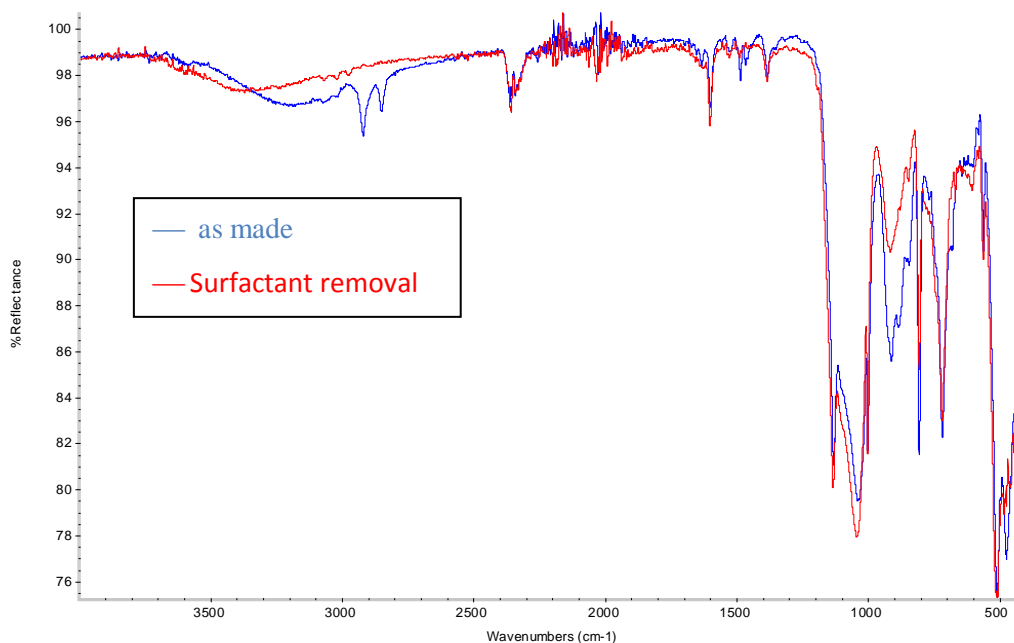
Στο σχήμα 3.5 φαίνεται το διάγραμμα ακτίνων-X το οποίο εμφανίζει μια έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες υποδηλώνοντας ότι το στερεό δεν εμφανίζει κάποια ιδιαίτερη περιοδικότητα σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Επόμενο βήμα ήταν η απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ιονανταλλαγή, με στόχο την δημιουργία πορώδους φαίνυλο-πυριτικού στερεού. Η ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36% wt σε 50 ml EtOH). Το στερεό που προέκυψε θερμάνθηκε υπό αέρα στους 573 K για 2h. Ακολούθησε χαρακτηρισμός με περίθλαση

ακτίνων-X. Στο σχήμα 3.6 φαίνεται το διάγραμμα ακτίνων-X στο οποίο εμφανίζεται μια έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες.



Σχήμα 3.6. Διάγραμμα ακτίνων-X μεσοπορώδους φαινυλο – πυριτικού στερεού.

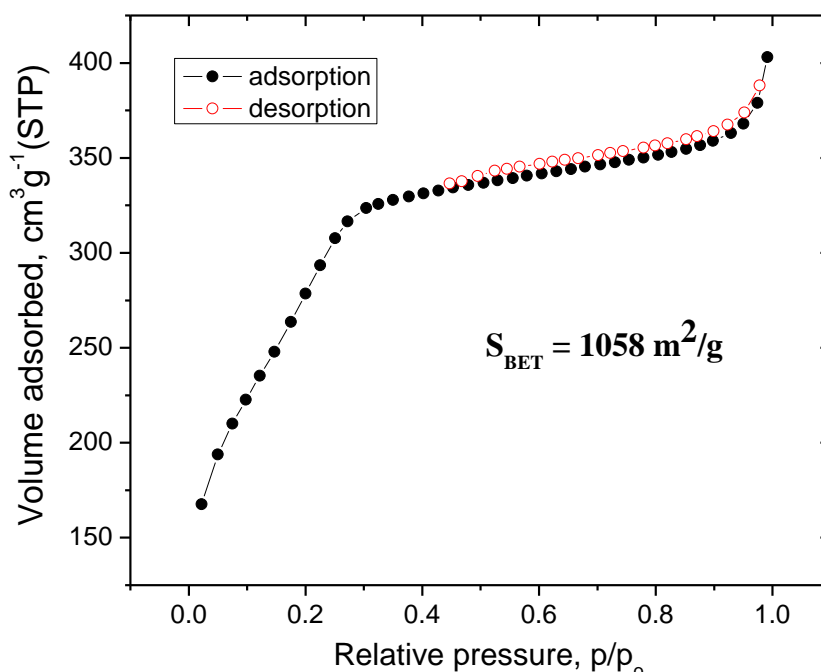
Σημαντικές πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό του στερεού λήφθηκαν με φασματοσκοπία υπερώθρου (FT-IR).



Σχήμα 3.7. Διάγραμμα φασματοσκοπίας FT-IR μεσοδομημένου (μπλέ) και μεσοπορώδους (κόκκινο) φαινυλο – πυριτικού στερεού.

Από το σχήμα 3.7 φαίνεται η απουσία κορυφών στους 3000 cm^{-1} στο διάγραμμα του μεσοπορώδους φαίνυλο πυριτικού στερεού οι οποίες αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης $-\text{CH}_2-$ του επιφανειοδραστικού μορίου.

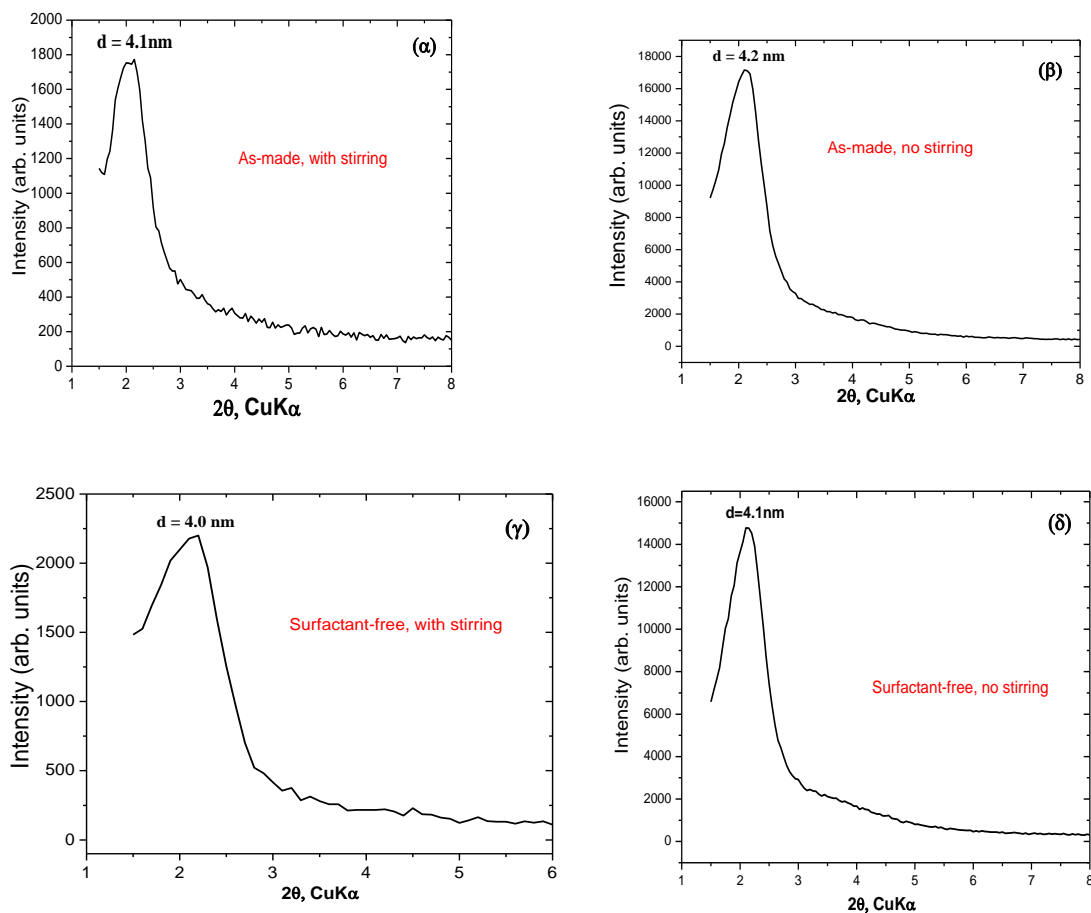
Η ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) για το μεσοπορώδες φαίνυλο–πυριτικό στερεό είναι τύπου IV και δεν παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης (σχήμα 3.8). Η ειδική επιφάνεια κάνοντας χρήση της μεθόδου Brunauer – Emmet – Teller (BET) υπολογίσθηκε και είναι ίση με $1058\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Σχήμα 3.8. Ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N_2 στους 77K του φαίνυλο – πυριτικού στερεού.

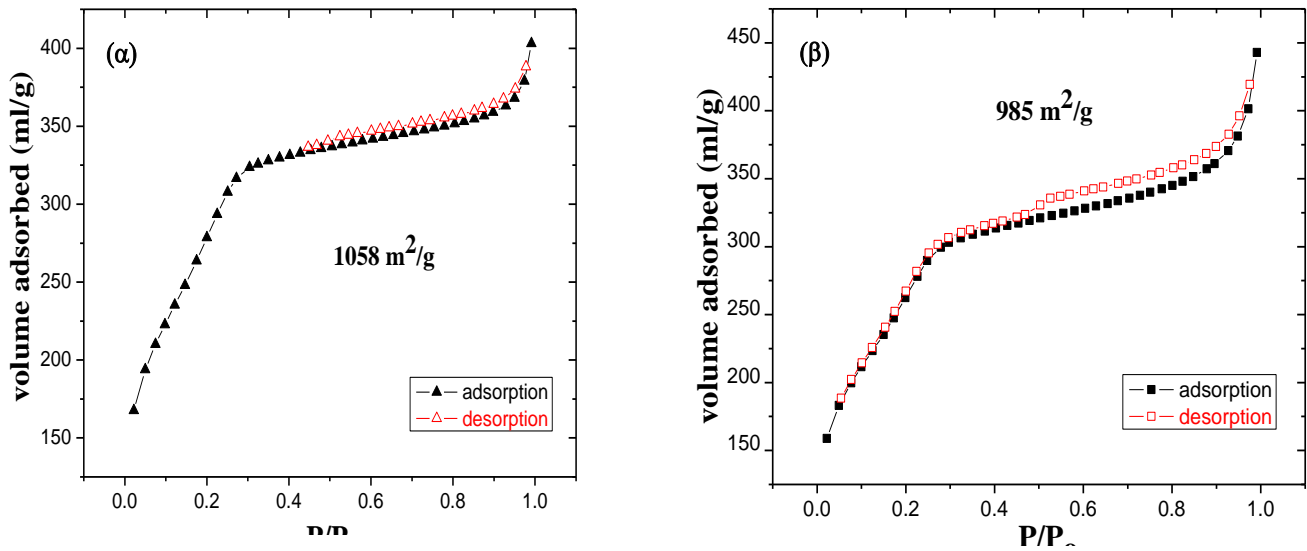
Για την βελτίωση της μεθοδολογίας σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της ανάδευσης στο στάδιο ωρίμανσης του μίγματος και η χρήση άλλων επιφανειοδραστικών μορίων όπως το cetyltrimethylammonium bromide.

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ένα σημαντικό σημείο στην αυτο-οργάνωση των επιφανειοδραστικών μορίων με τα ανόργανα μονομερή είναι η ανάδευση η οποία επηρεάζει την οργάνωση και την δομή του τελικού προϊόντος. Για την διερεύνηση αυτού του φαινομένου χρησιμοποιήσαμε το ίδιο επιφανειοδραστικό μόριο και την ίδια πειραματική μεθοδολογία αλλά χωρίς ανάδευση.

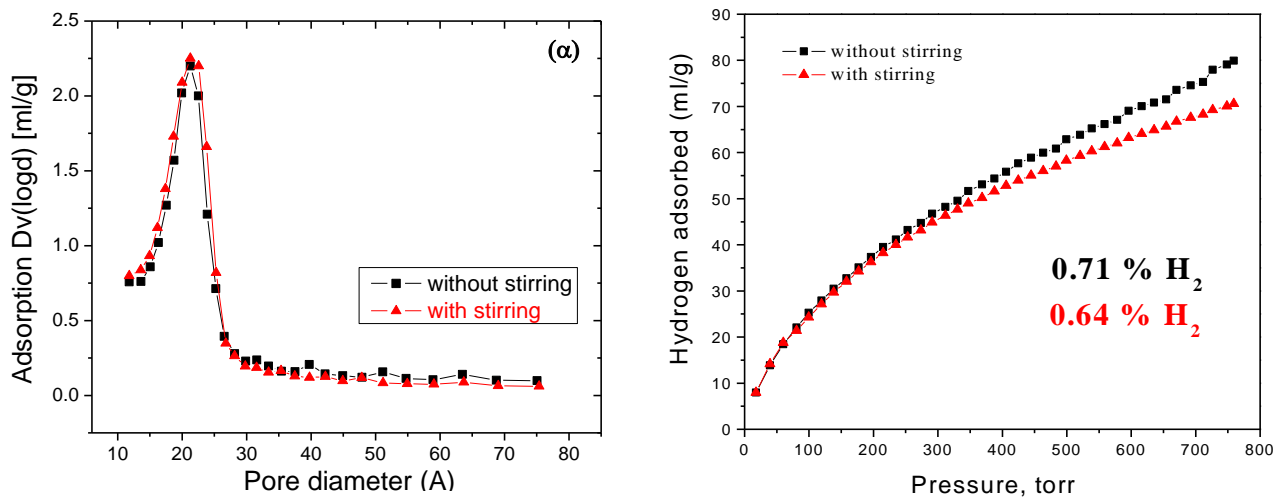


Σχήμα 3.9. Διάγραμμα ακτίνων-X μεσοδομημένων (α, β) και μεσοπορώδων φαινυλο – πυριτικών στερεών (γ, δ) με ανάδευση και χωρίς.

Στο σχήμα 3.9 φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων –X των μεσοδομημένων α, β και των αντίστοιχων μεσοπορωδών γ, δ, με ανάδευση(α, γ) και χωρίς (β, δ) αντίστοιχα. Στα διαγράμματα δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ούτε στα μεσοδομημένα στερεά ούτε στα αντίστοιχα μεσοπορώδη. Η ειδική επιφάνεια είναι λίγο μεγαλύτερη στο στερεό που προέκυψε με ανάδευση όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10. Στο σχήμα 3.11α φαίνεται η κατανομή μεγέθους πόρων για τα μεσοπορώδη φαινυλο πυριτικά στερεά η οποία δεν επηρεάζεται από την ανάδευση. Το στερεό που προκύπτει χωρίς ανάδευση έχει μία μικρή αύξηση στον όγκο των πόρων (πίνακας 3.2). Αυτό δίνει μια ικανοποιητική εξήγηση στην μικρή αύξηση υδρογόνου στους 77 K και 1atm όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.11β.



Σχήμα 3.10. Ισόθερμες προσρόφησης / εκρόφησης N₂ στους 77K των μεσοπορώδων φαίνυλο – πυρριτικών στερεών α) με ανάδευση και β) χωρίς ανάδευση.



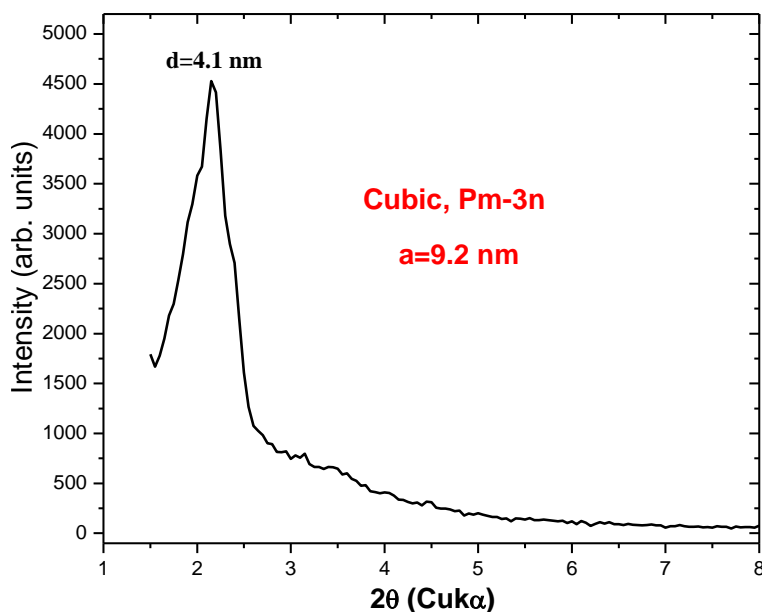
Σχήμα 3.11. (α) Κατανομές μεγέθους πόρων και (β) Ισόθερμες προσρόφησης H₂ στους 77K και 1atm των μεσοπορώδων φαίνυλο – πυρριτικών στερεών με ανάδευση και χωρίς ανάδευση αντίστοιχα.

Πίνακας 3.2. Δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα φαίνυλο πυρριτικά στερεά.

Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Διάμετρος πόρων(BJH), nm	Όγκος πόρων (ml/g)	Υδρογόνο % wt
C ₁₆ PyBr	1058	2.1	0.57	0.64
C ₁₆ PyBr	931	2.2	0.65	0.64

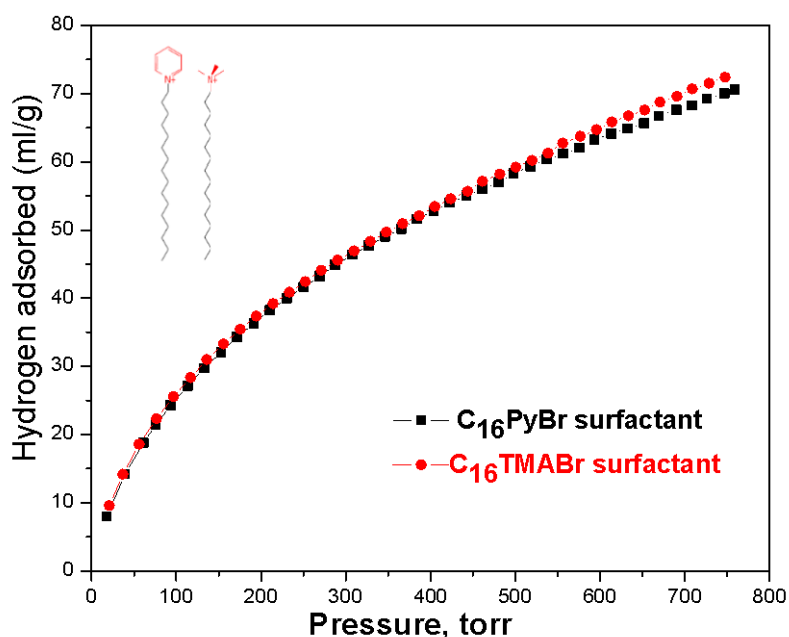
Τα alkyl-pyridinium επιφανειοδραστικά είναι πιο υδρόφοβα όταν τα συγκρίνουμε με ανάλογα επιφανειοδραστικά του alkyl-trimethylammonium. Έτσι λοιπόν θέλοντας να μελετήσουμε τον ρόλο της κεφαλής του επιφανειοδραστικού μορίου συνθέσαμε ένα φαίνυλο πυριτικό στερεό χρησιμοποιώντας ως επιφανειοδραστικό το cetyl-trimethylammonium bromide κάτω από ακριβώς τις ίδιες συνθήκες με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.

Στο σχήμα 3.12 φαίνεται το διάγραμμα ακτίνων-X του μεσοπορώδους φαίνυλο στερεού, όπου όπως φαίνεται από τις 3 χαρακτηριστικές ανακλάσεις τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες έχει κυβική συμμετρία πόρων με ομάδα χώρου Pm-3n. Σε αντίθεση με το στερεό που προέκυψε με την χρήση του επιφανειοδραστικού cetyl - pyridinium το οποίο εμφανίζει μία κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε μια ακανόνιστη μεσοπορώδης δομή χωρίς να εμφανίζει κάποια ιδιαίτερη οργάνωση (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.12. Διάγραμμα ακτίνων-X μεσοπορώδους φαίνυλο-πυριτικού στερεού που προκύπτει με χρήση του επιφανειοδραστικού μορίου cetyl-trimethylammonium bromide.

Στο σχήμα 3.13 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 1 atm για τα δύο μεσοπορώδη στερεά στα οποία δεν παρατηρείται αλλαγή στο ποσοστό προσρόφησης υδρογόνου. Ένα συμπέρασμα το οποίο θα μπορούσε να προκύψει είναι ότι το στερεό με κυβική συμμετρία πόρων και το στερεό με ακανόνιστη δομή δεν εμφανίζουν σημαντική διαφορά ως προς την αποθηκευτική του ικανότητα σε υδρογόνο στους 77 K και 1 atm.



Σχήμα 3.13. Ισόθερμες προσρόφησης H₂ στους 77 K και 1 atm για τα δύο μεσοπορώδη φαίνυλο πυριτικά στερεά που προκύπτουν με χρήση cetyl trimethylammonium και cetylpyridinium bromide.

3.2.2. Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του alkyl – pyridinium surfactant C_nPyBr (n= 12, 14, 16, 18, 20)

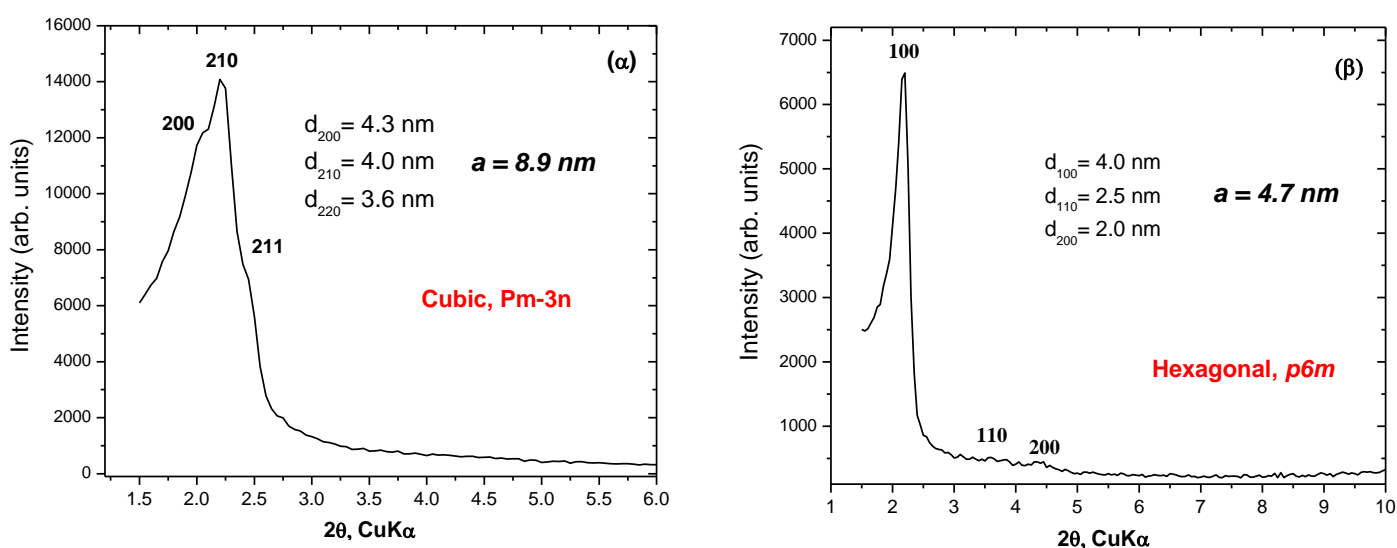
Η συνθετική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτήν που αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Αναλυτικά οι συνθετικές αναλογίες φαίνονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3. Αναλογίες σύνθεσης πορωδών φαίνυλο – πυριτικών στερεών.

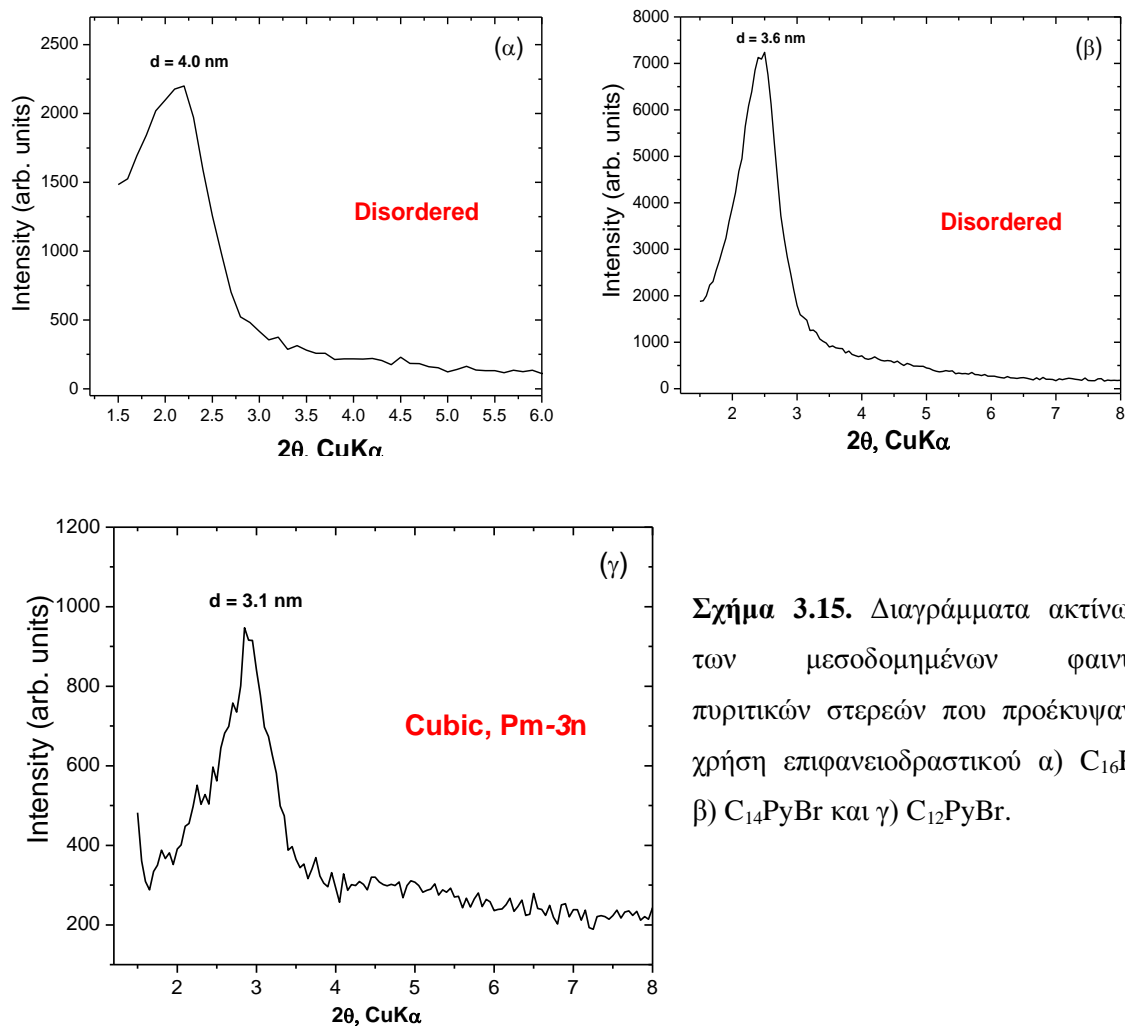
Επιφανειοδραστικό Μόριο (surfactant)	Πρόδρομη αλκόξυ – πυριτική ένωση (BTEB)	HCl	H ₂ O
C ₂₀ PyBr	0.4	1	1400
C ₁₈ PyBr	0.4	1	1400
C ₁₆ PyBr	0.4	1	1400
C ₁₄ PyBr	0.4	1	1400
C ₁₂ PyBr	0.4	1	1400

Τα μεσοδομημένα στερεά καθώς επίσης και τα αντίστοιχα μεσοπορώδη που προέκυψαν μετά την ιονανταλλαγή χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 3.14, 3.15 και 3.16 αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14α, το μεσοδομημένο στερεό που προέκυψε με την χρήση του C₂₀PyBr εμφανίζει τρεις ανακλάσεις τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες οι οποίες αντιστοιχούν σε κυβική μοναδιαία κυψελίδα με ομάδα χώρου Pm-3n. Στο σχήμα 3.14β, το στερεό προέκυψε με την χρήση του C₁₈PyBr και εμφανίζει τρεις ανακλάσεις τύπου Bragg σε χαμηλές γωνίες οι οποίες αντιστοιχούν σε εξαγωνική συμμετρία (όμοια του MCM-41). Τα διαγράμματα ακτίνων-Χ για τα μεσοδομημένα στερεά που προκύπτουν με χρήση του C₁₆PyBr και του C₁₄PyBr φαίνονται στο σχήμα 3.15α,β και εμφανίζουν μία κορυφή σε χαμηλές γωνίες η οποία αντιστοιχεί στον σχηματισμό ακανόνιστων μεσοδομών.



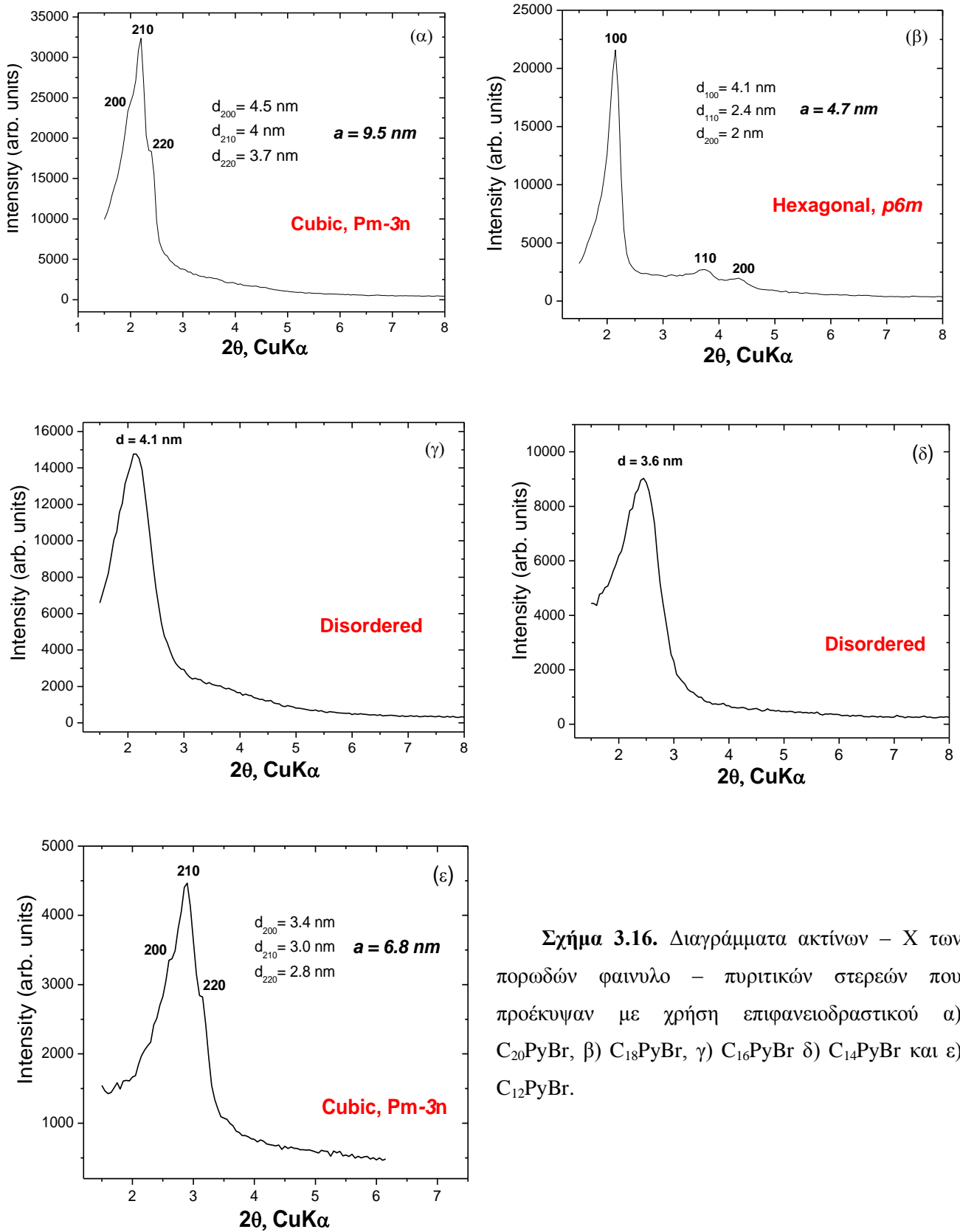
Σχήμα 3.14. Διαγράμματα ακτίνων-Χ των μεσοδομημένων φαίνυλο-πυριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού α) C₂₀PyBr και β) C₁₈PyBr.



Σχήμα 3.15. Διαγράμματα ακτίνων-Χ των μεσοδομημένων φαινυλοπυρριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού α) C₁₆PyBr β) C₁₄PyBr και γ) C₁₂PyBr.

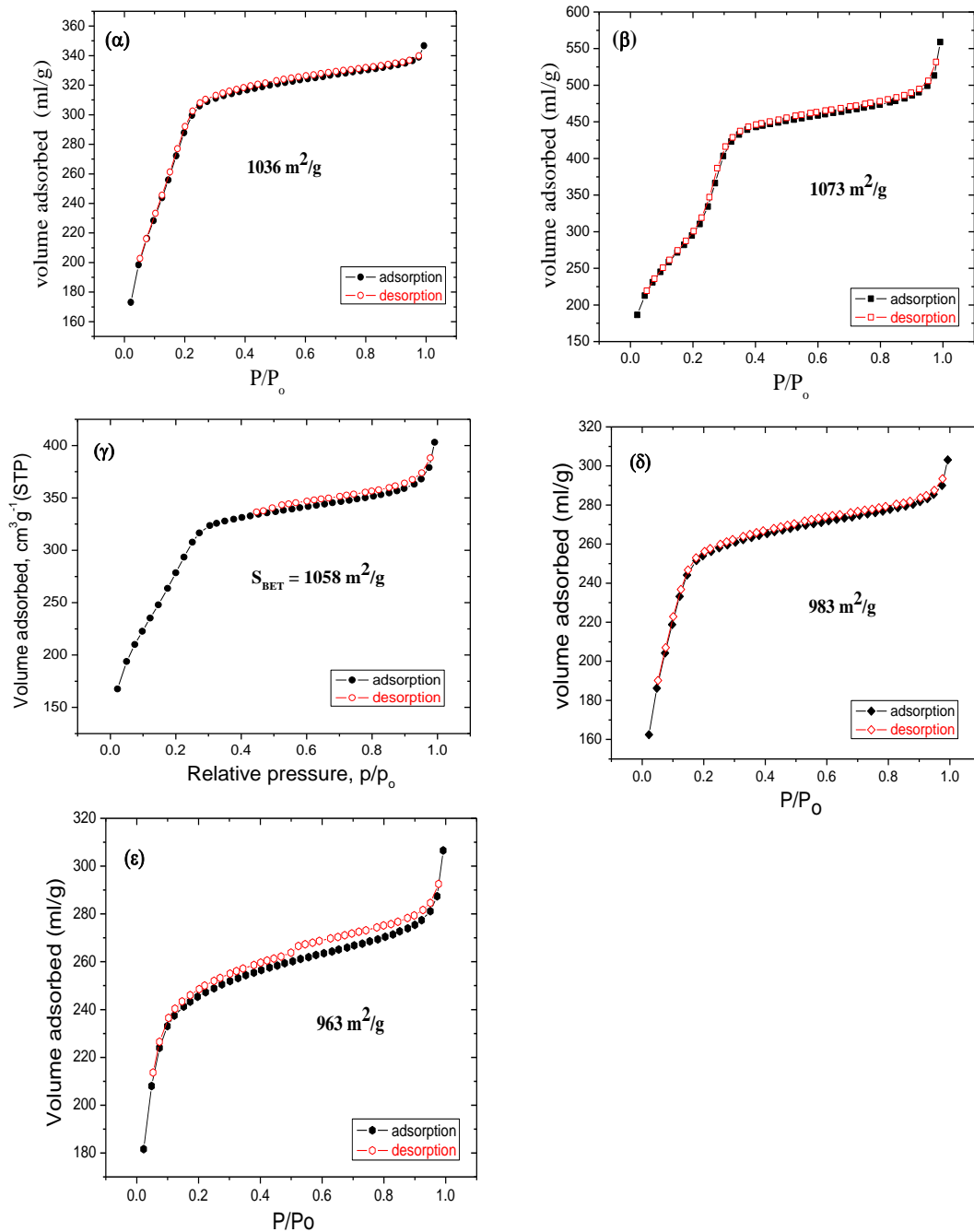
Κάνοντας χρήση επιφανειοδραστικού μορίου με μικρότερο αριθμό ανθράκων C₁₂PyBr οδηγούμαστε στον σχηματισμό μεσοδομημένου στερεού. Το διάγραμμα ακτίνων-Χ (σχήμα 3.15γ) δείχνει τρεις χαρακτηριστικές ανακλάσεις τύπου Bragg οι οποίες αντιστοιχούν σε κυβική συμμετρία με ομάδα χώρου Pm-3n.

Επόμενο βήμα ήταν η απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ιονανταλλαγή (όμοιο τρόπο με την ιονανταλλαγή που πραγματοποιήθηκε στην ενότητα 3.2.1). Τα μεσοπορώδη στερεά που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ και φαίνονται στο σχήμα 3.16. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα και στο σχήμα 3.16 έχουμε κυβική συμμετρία πόρων για τα (α) και (ε), για το (β) εξαγωνική συμμετρία και στα (γ), (δ) δεν εμφανίζεται καμία περιοδικότητα στην πορώδη δομή.



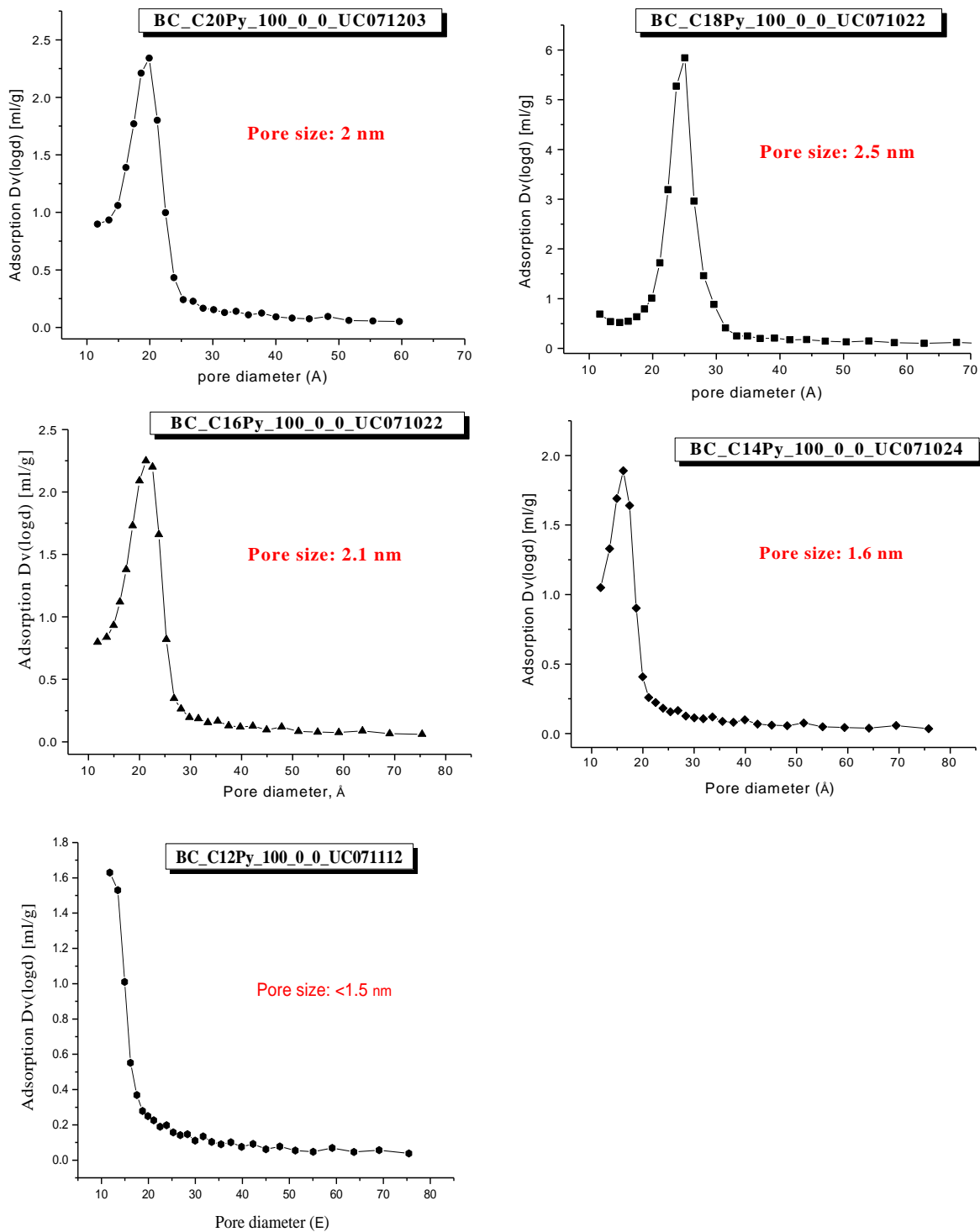
Σχήμα 3.16. Διαγράμματα ακτίνων - X των πορωδών φαινυλο - πυριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού α) $C_{20}PyBr$, β) $C_{18}PyBr$, γ) $C_{16}PyBr$ δ) $C_{14}PyBr$ και ε) $C_{12}PyBr$.

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός του πορώδους των στερεών (ειδική επιφάνεια και κατανομή πόρων) καταγράφοντας τις ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αερίου αζώτου σε θερμοκρασία 77 K. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα σχήματα 3.17 και 3.18 και συνοψίζονται στον πίνακα 3.4.



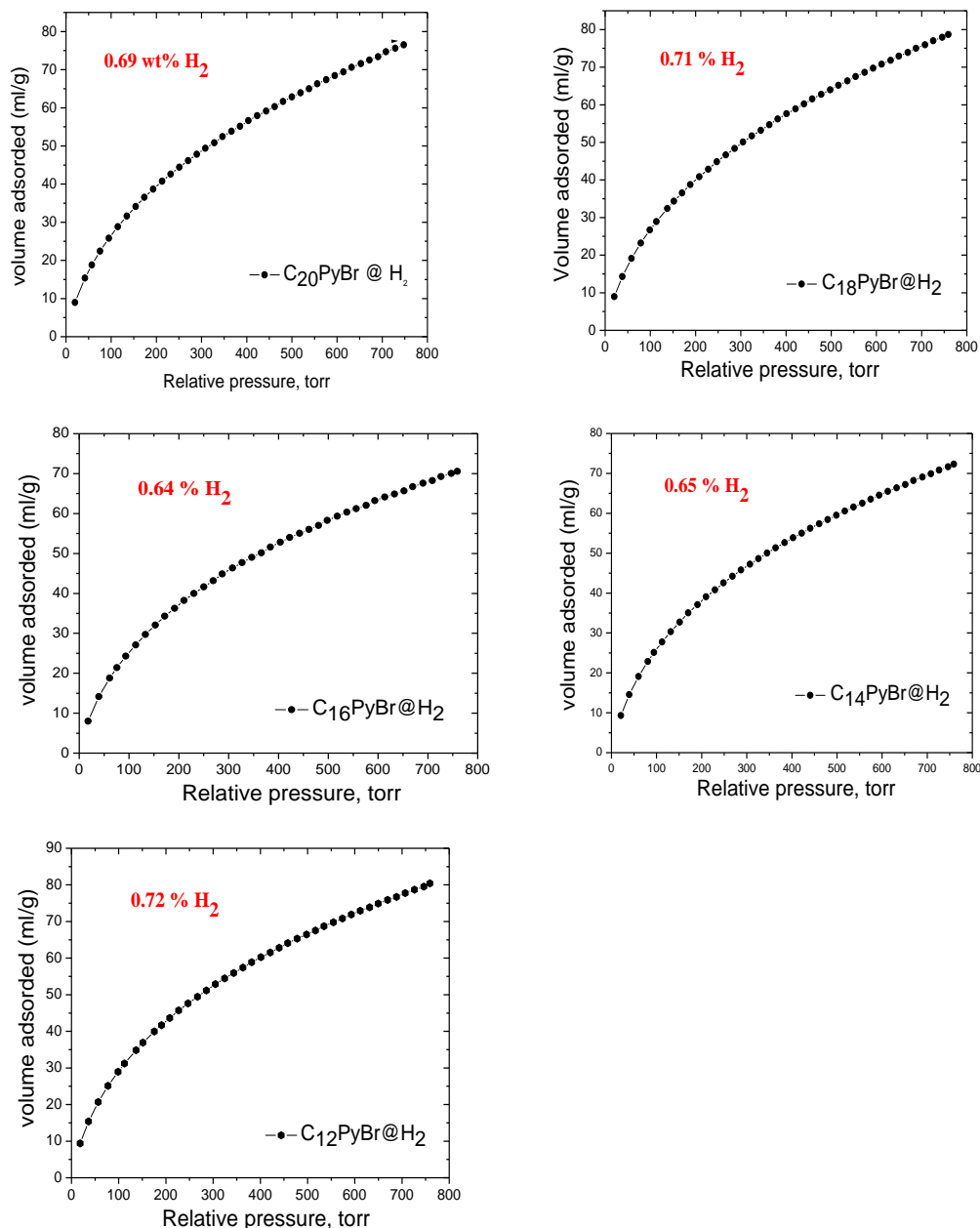
Σχήμα 3.17. Ισόθερμες προσρόφησης / εκρόφησης N₂ στους 77K των μεσοπορώδων φαίνυλο – πυριτικών στερεών α) C₂₀PyBr, β) C₁₈PyBr, γ) C₁₆PyBr δ) C₁₄PyBr και ε) C₁₂PyBr.

Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε με την χρήση της μεθόδου Brunauer – Emmet – Teller (BET), και είναι της τάξης των $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.13 τα στερεά εμφανίζουν στενές κατανομές πόρων.



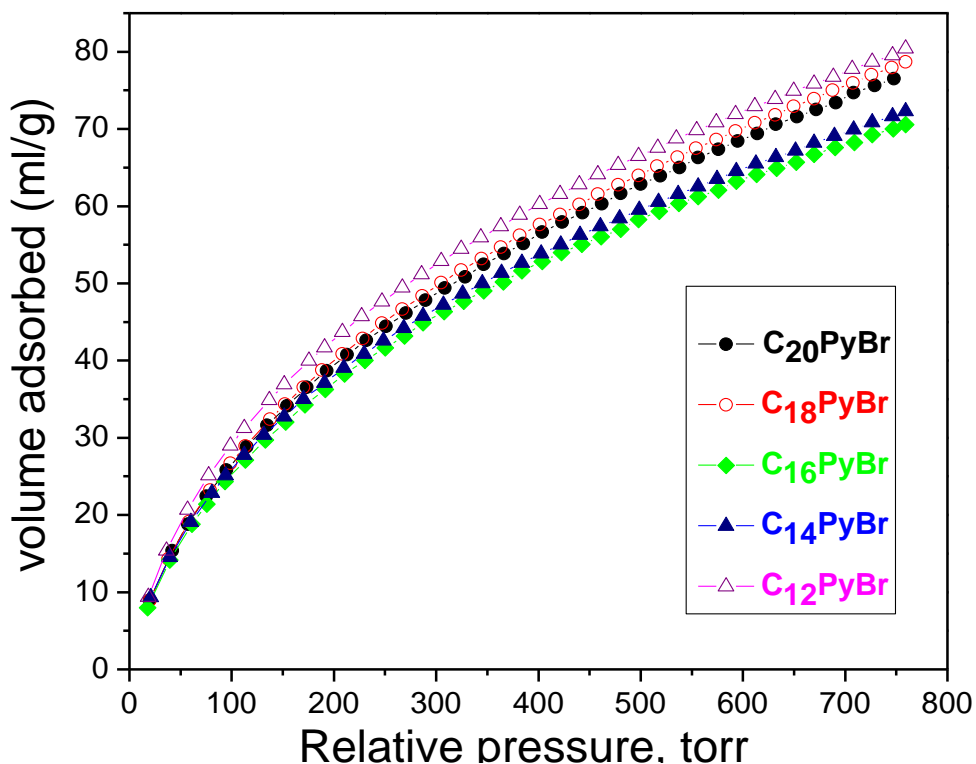
Σχήμα 3.18. Κατανομές πόρων των μεσοπορωδών φαίνυλο-πυριτικών στερεών υπολογισμένες κάνοντας χρήση του μοντέλου BJH (Barrett-Joyher-Halenda).

Μετά την επιτυχή σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των στερεών, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα μεσοπορώδη φαίνυλοπυρριτικά στερεά είναι πολλά υποσχόμενες δομές για την μελέτη προσρόφησης αερίων όπως H_2 , CO_2 , και CH_4 . Όπως έχει αναφερθεί ο κυριότερος στόχος για τον οποίο συνθέσαμε τα στερεά ήταν η μελέτη προσροφητικών ιδιοτήτων, όπου σε παρόμοιου τύπου στερεά δεν υπάρχουν δεδομένα στην βιβλιογραφία.



Σχήμα 3.19. Ισόθερμες προσρόφησης H_2 στους 77 K των μεσοπορωδών φαίνυλο – πυρριτικών στερεών.

Για σύγκριση, όλες οι ισόθερμες προσρόφησης συνοψίζονται στο σχήμα 3.20. Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι τα στερεά που συντίθενται από C₁₂PyBr και C₁₈PyBr παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές προσροφούμενου ποσοστού υδρογόνου (~0.71 wt% στους 77 K και 1 bar).



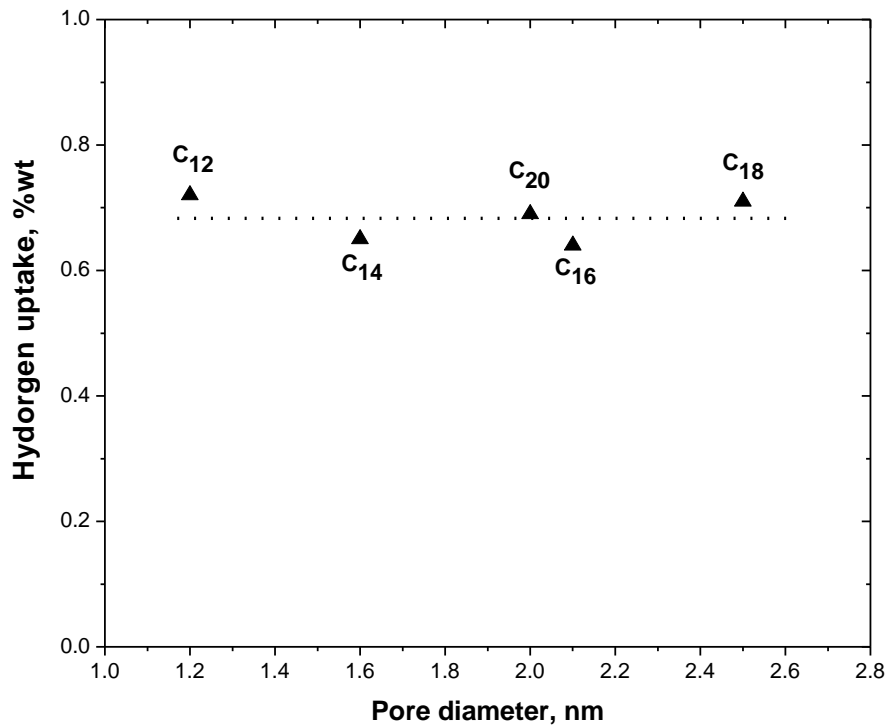
Σχήμα 3.20. Ισόθερμες προσρόφησης H₂ στους 77K και 1 bar των μεσοπορώδων φαίνυλο – πυριτικών στερεών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτά τα δύο στερεά έχουν οργανωμένους πόρους, το φαίνυλο στερεό με κυβική διάταξη πόρων (C₁₂PyBr) και με εξαγωνική διάταξη πόρων (C₁₈PyBr). Στον πίνακα 3.4, συνοψίζονται τα δεδομένα ποροσιμετρίας και προσρόφησης υδρογόνου για όλα τα στερεά.

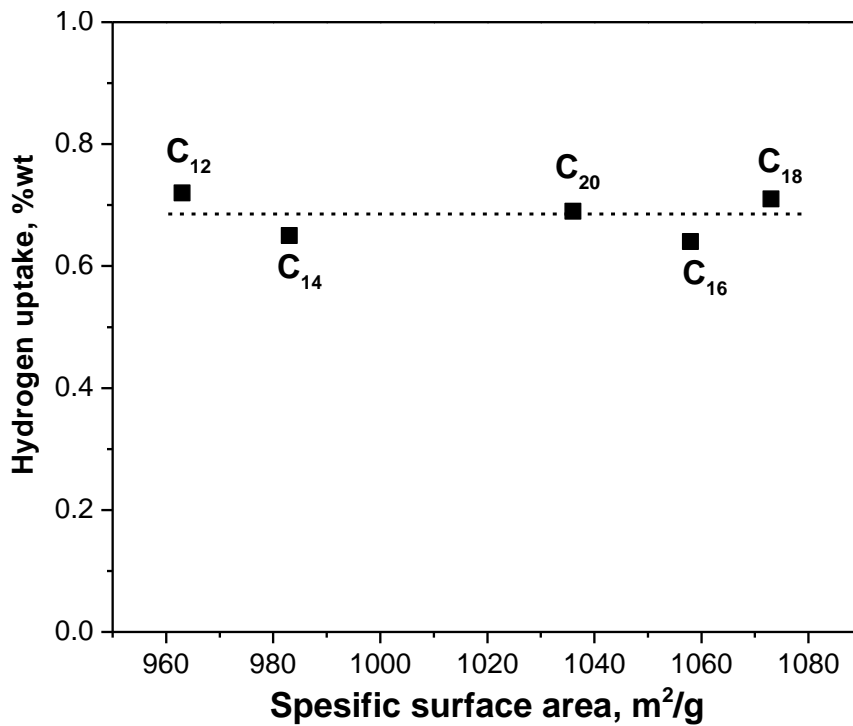
Πίνακας 3.4. Δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα φαίνυλο πυριτικά στερεά.

Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (ml/g)	Υδρογόνο % wt
C ₂₀ PyBr	1036	2.0	0.52	0.69
C ₁₈ PyBr	1073	2.5	0.77	0.71
C ₁₆ PyBr	1058	2.1	0.57	0.64
C ₁₄ PyBr	983	1.6	0.44	0.65
C ₁₂ PyBr	963	1.2	0.43	0.72

Στα σχήματα 3.21 και 3.22 παρουσιάζεται το ποσοστό υδρογόνου σαν συνάρτηση της ειδικής επιφάνεια και της διαμέτρου των πόρων, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.21. Ειδική επιφάνεια σαν συνάρτηση του ποσοστού υδρογόνου για φαίνυλο – πυριτικά στερεά.

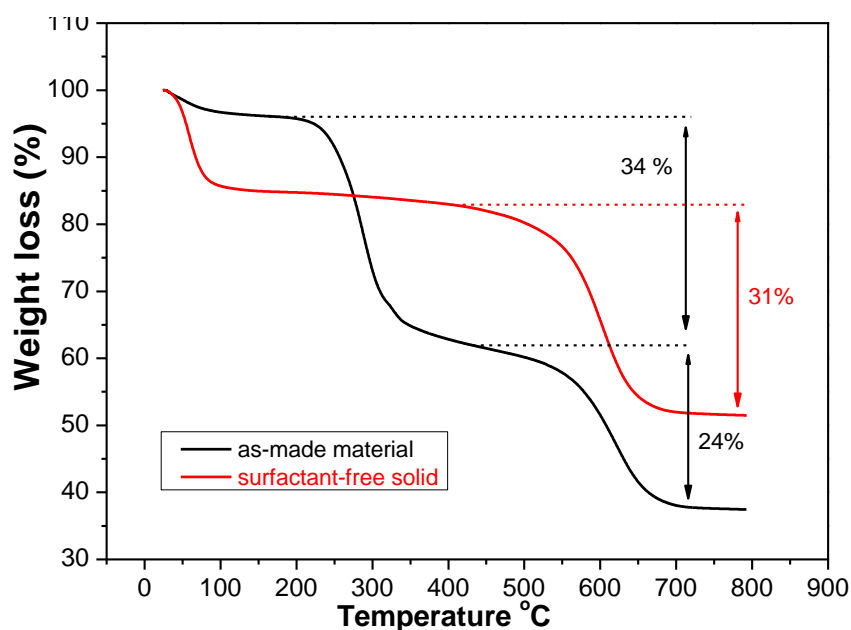


Σχήμα 3.22. Διάμετρος πόρων σαν συνάρτηση του ποσοστού υδρογόνου για φαίνυλο – πυριτικά στερεά.

Σε συνδυασμό με τα προηγούμενα αποτελέσματα αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τα φαίνυλο οργανοπυριτικά στερεά τα οποία εμφανίζουν οργανωμένους πόρους έχουν καλύτερες προσροφητικές ιδιότητες σε σχέση με τα μη οργανωμένα στερεά.

Θερμική σταθερότητα

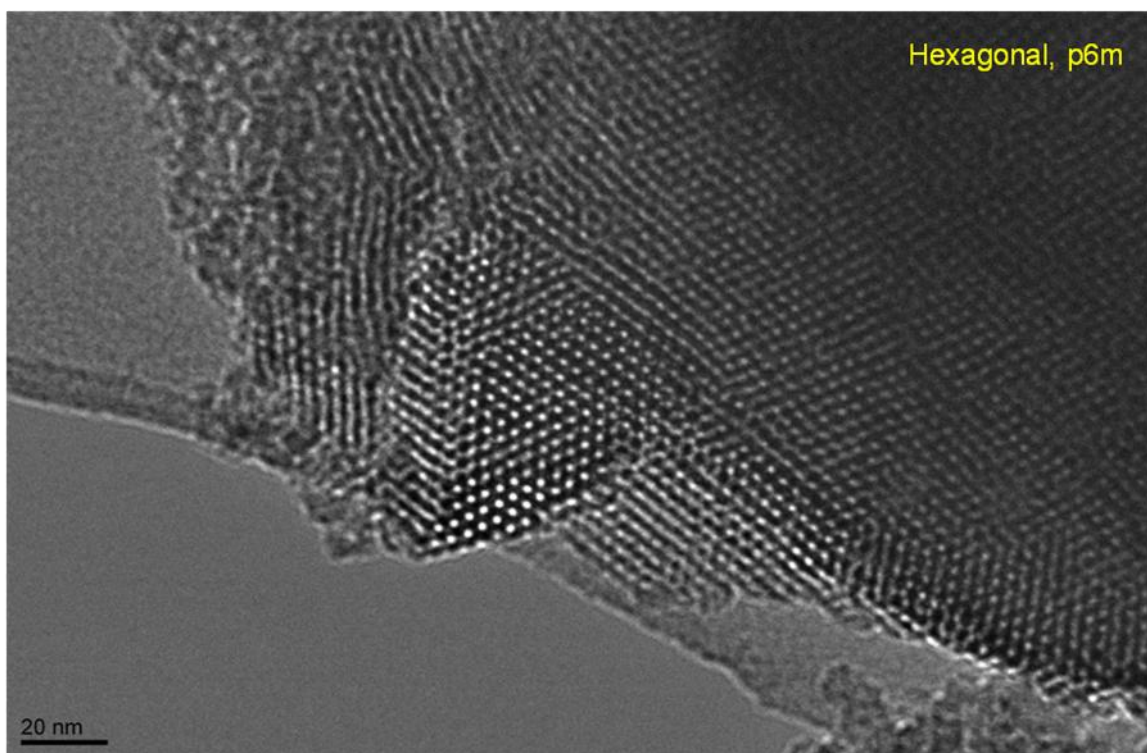
Η θερμική σταθερότητα των μεσοδομημένων στερεών και των πορωδών στερεών μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) υπό ροή αέρα. Σε μια τυπική σύνθεση ~20 mg από κάθε δείγμα τοποθετείται στον θερμοζυγό και θερμαίνεται στους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10° C /min, υπό ροή αέρα. Στο σχήμα 3.23 παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το στερεό που προκύπτει με χρήση του C₁₈PyBr. Στο μεσοδομημένο στερεό η απώλεια βάρους πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται απώλεια βάρους ~34% στο εύρος θερμοκρασιών 180-400°C το οποίο αντιστοιχεί στην διάσπαση του επιφανειοδραστικού (οργανικών μορίων). Στο δεύτερο στάδιο σε εύρος θερμοκρασιών 450-700 °C παρατηρείται απώλεια βάρους ~24%, η οποία αντιστοιχεί σε διάσπαση των αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται στο εσωτερικό του τοιχώματος. Στην περίπτωση του μεσοπορώδους στερεού η απώλεια βάρους πραγματοποιείται επίσης σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται απώλεια βάρους ~15% σε εύρος θερμοκρασιών 30-100 °C η οποία αντιστοιχεί σε προσροφημένο H₂O. Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών



Σχήμα 3.23. Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήση της θερμοκρασίας για το μεσοπορώδες φαίνυλο – πυριτικό στερεό με χρήση του C₁₈PyBr υπό ροή Αζώτου.

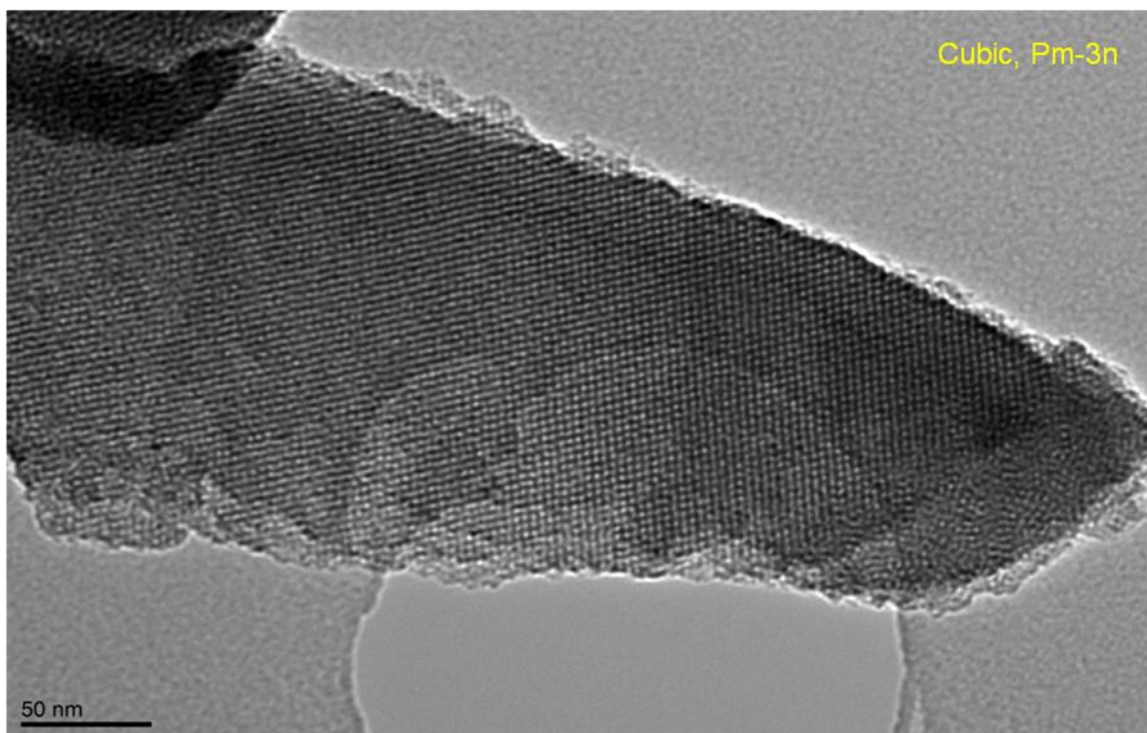
400-700 °C και η απώλεια βάρους είναι ~24% και αντιστοιχεί σε διάσπαση των αρωματικών δακτυλίων που βρίσκονται στο τοίχωμα του στερεού. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περιοχή 100-400 °C δεν παρατηρείται απώλεια βάρους που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν επιφανειοδραστικά μόρια.

Για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της δομής των μεσοπορωδών στερεών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Στο σχήμα 3.24 και 3.25 αντίστοιχα φαίνονται δύο χαρακτηριστικές φωτογραφίες για τα μεσοπορώδη στερεά που συντέθηκαν με την χρήση του C₁₈PyBr το οποίο έχει εξαγωνική συμμετρία πόρων και του C₂₀PyBr με κυβική συμμετρία πόρων.



Σχήμα 3.24. Αντιπροσωπευτική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του μεσοπορώδους φαίνυλο-πυρριτικού στερεού που προέκυψε με την χρήση του C₁₈PyBr.

Στο σχήμα 3.24, φαίνεται μία αντιπροσωπευτική εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) με εξαγωνική οργάνωση πόρων κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης [100] ενώ στο σχήμα 3.25 παρατηρούμε κυβική οργάνωση πόρων κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης [110].



Σχήμα 3.25. Αντιπροσωπευτική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του μεσοπορώδους φαίνυλο-πυριτικού στερεού που προέκυψε με την χρήση του C₂₀PyBr.

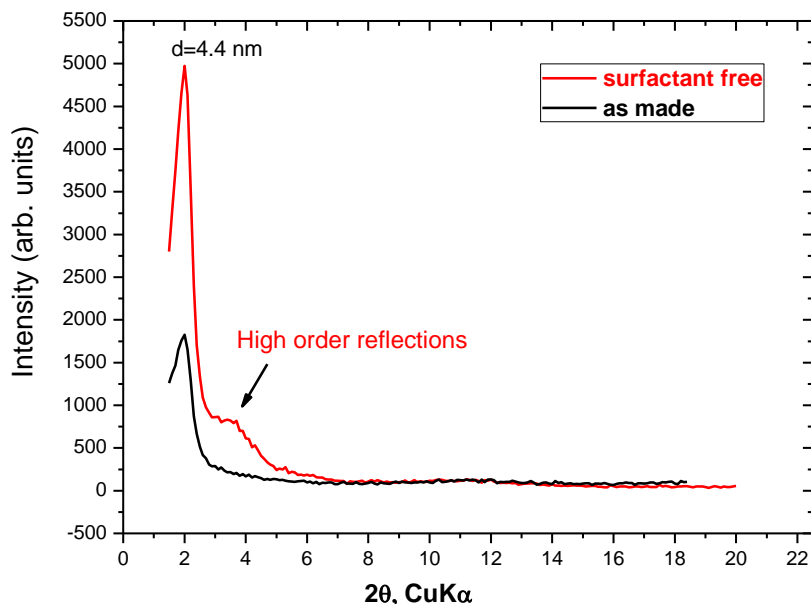
Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε μεσοπορώδη στερεά τα οποία προέκυψαν με την χρήση C₁₆PyBr και C₁₄PyBr δεν δείχνουν κάποια ιδιαίτερη μορφολογία και οργάνωση πόρων. Πράγμα το οποίο ήδη έχει αναφερθεί από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων $-X$ των δύο στερεών (σχήμα 3.16γ,δ).

Επόμενος στόχος, ήταν η προσπάθεια της σύνθεσης του στερεού σε μεγάλες ποσότητες (κλίμακα γραμμαρίων). Είναι πάρα πολύ σημαντικό, ένα στερεό να μπορεί να παρασκευασθεί σε μεγάλη κλίμακα και οι ιδιότητές του να παραμένουν ίδιες. Στην κατεύθυνση αυτή ακολουθήσαμε την ίδια συνθετική μεθοδολογία με την διαφορά ότι τριπλασιάσαμε τις ποσότητες των αντιδραστηρίων. Η τελική απόδοση σε στερεό που συλλέξαμε ήταν >1 g

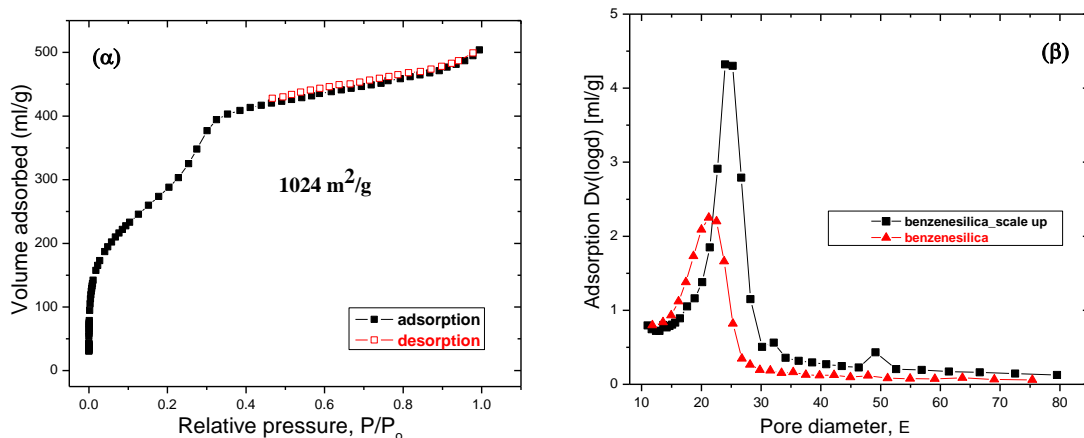
Πίνακας 3.5. Δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα φαίνυλο πυριτικά στερεά.

Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Σύσταση BTEB:surf:HCl:H ₂ O	Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Διάμετρος πόρων (BJH), nm	Όγκος πόρων ml/g	H ₂ % wt
C ₁₆ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	1058	2.1	0.57	0.64
C ₁₆ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	1024	2.4	0.75	0.84

Στον πίνακα 3.5, συνοψίζονται η μοριακές αναλογίες καθώς επίσης και τα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων.



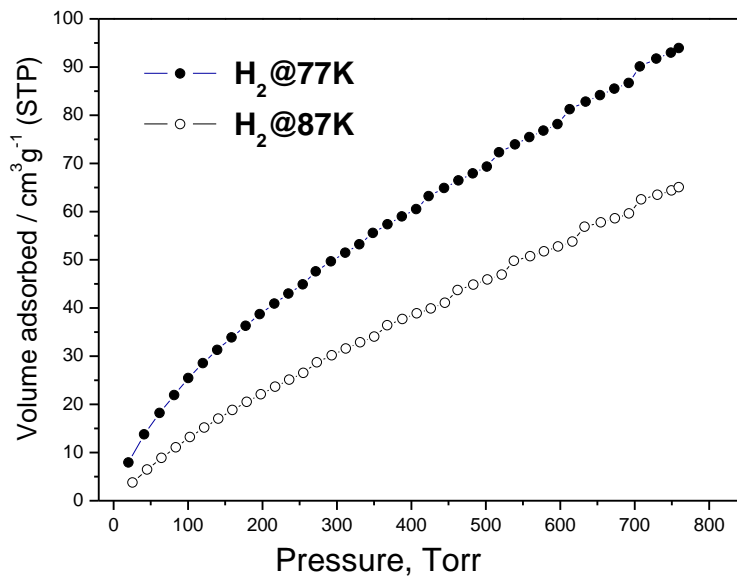
Σχήμα 3.26. Διαγράμματα ακτίνων-Χ μεσοδομημένου και μεσοπορώδους φαίνυλο-πυριτικού στερεού που παρασκευάστηκαν σε κλίμακα γραμμαρίων.



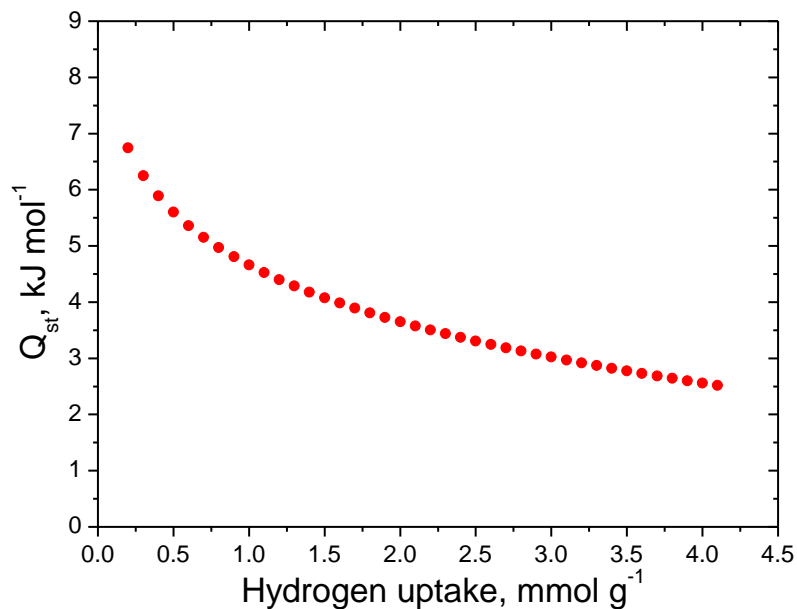
Σχήμα 3.27. (α) Ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K και (β) κατανομή μεγέθους πόρων για το μεσοπορώδες φαίνυλο πυριτικό στερεό.

Το μεσοπορώδες στερεό χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (σχήμα 3.26) και ποροσιμετρία N₂ στους 77 K (σχήμα 3.27α,β). Από τα αποτελέσματα αυτά σε συνδυασμό με τις τιμές του πίνακα 3.5, παρατηρούμε ότι το στερεό που παρασκευάστηκε σε μεγάλη κλίμακα έχει πιο στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες στο

διάγραμμα ακτίνων-X, πιο στενή κατανομή πόρων και ελαφρώς μεγαλύτερο όγκο πόρων πράγμα το οποίο οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου στους 77 K και 1 atm.

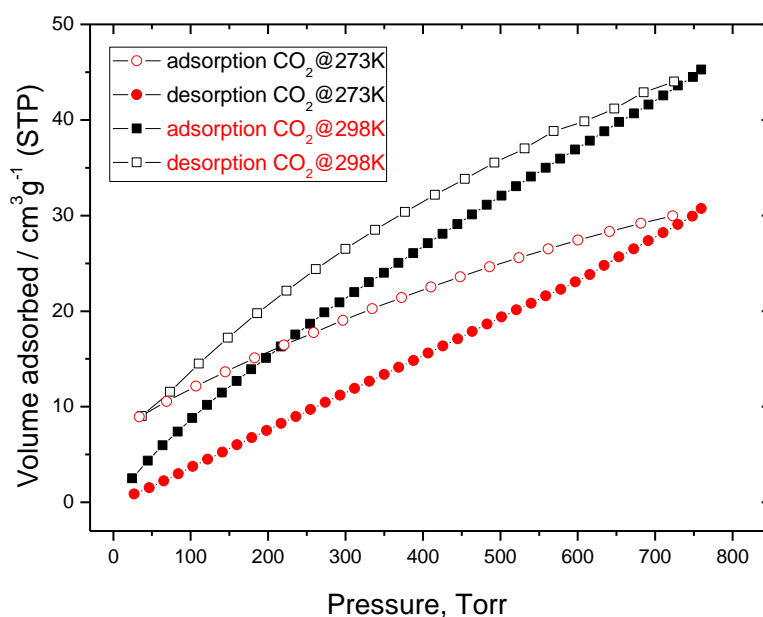


Σχήμα 3.28. Ισόθερμες προσρόφησης H₂ στους 77 K και 87K για το μεσοπορώδες φαίνυλο πυριτικό στερεό.



Σχήμα 3.29. Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

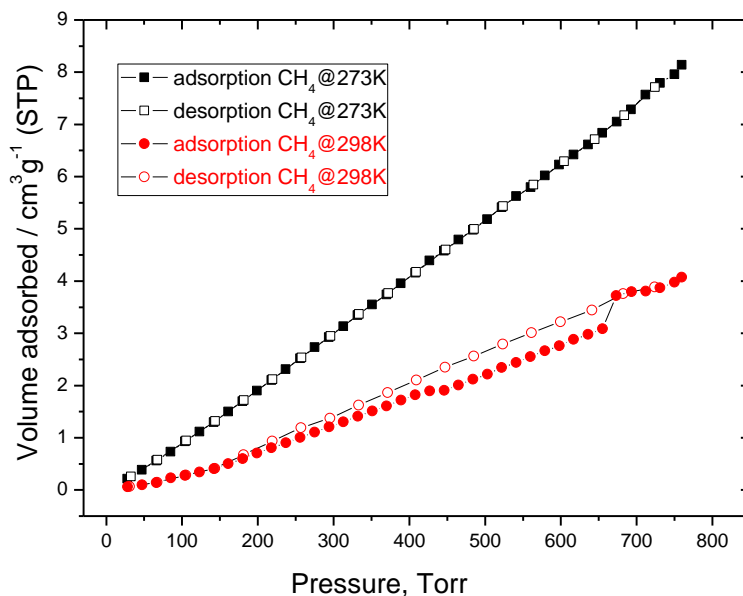
Οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 87 K φαίνονται στο σχήμα 3.28. Το μεσοπορώδες φαίνυλο πυριτικό στερεό σε θερμοκρασία 77 K και πίεση 1 atm προσροφά ~0.8% wt υδρογόνου και σε θερμοκρασία 87K ~0.55% wt. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας υδρογόνου δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις του προσροφούμενου υδρογόνου με την επιφάνεια του στερεού. Ειδικότερα η ενθαλπία προσρόφησης (isosteric heat of adsorption, Q_{st}) του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, υπολογίσθηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron και φαίνεται στο σχήμα 3.29 (λεπτομέρειες στο παράρτημα). Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~7 kJ mol⁻¹. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.29, ο ρυθμός πτώσης της ενθαλπίας προσρόφησης ως συνάρτηση της προσροφούμενης ποσότητας αερίου είναι μεγάλος φτάνοντας τα 2.5 kJ mol⁻¹ σε μεγάλες ποσότητες προσροφούμενου υδρογόνου.



Σχήμα 3.30. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ στους 273 K και 298 K αντίστοιχα.

Επόμενο βήμα, ήταν η μελέτη της προσρόφησης άλλων αερίων όπως CO₂ και CH₄ καθώς και ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας CO₂/CH₄. Οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (273 K και 298 K

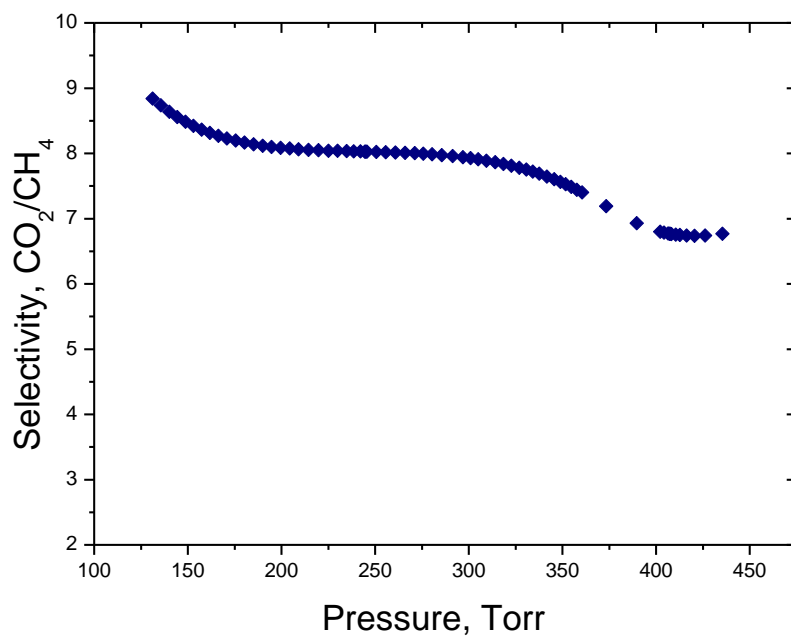
αντίστοιχα) φαίνονται στα σχήματα 3.30 και 3.31. Όπως φαίνεται στα δύο σχήματα οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης για τα δύο αέρια είναι αντιστρεπτές (reversible) και δεν εμφανίζουν φαινόμενα υστέρησης.



Σχήμα 3.31. Ισόθερμες προσρόφησης εκρόφησης CH₄ στους 273K και 298K αντίστοιχα.

Το CO₂ που προσροφάται σε πίεση 1 bar, και θερμοκρασία 273 K είναι 2 mmol g⁻¹ ενώ σε θερμοκρασία 298 K είναι 1.4 mmol g⁻¹. Η τιμή σε θερμοκρασία 298 K είναι κοντά σε αντίστοιχες τιμές αντιπροσωπευτικών MOFs και ZIFs, συμπεριλαμβάνοντας το MOF-5 (1.5 mmol/g) και ZIF-100 (1.7 mmol/g). Η προσρόφηση του μεθανίου σε συνθήκες όμοιες με του CO₂ είναι 0.36 mmol g⁻¹ στους 273 K και 0.18mmol g⁻¹ στους 298 K.

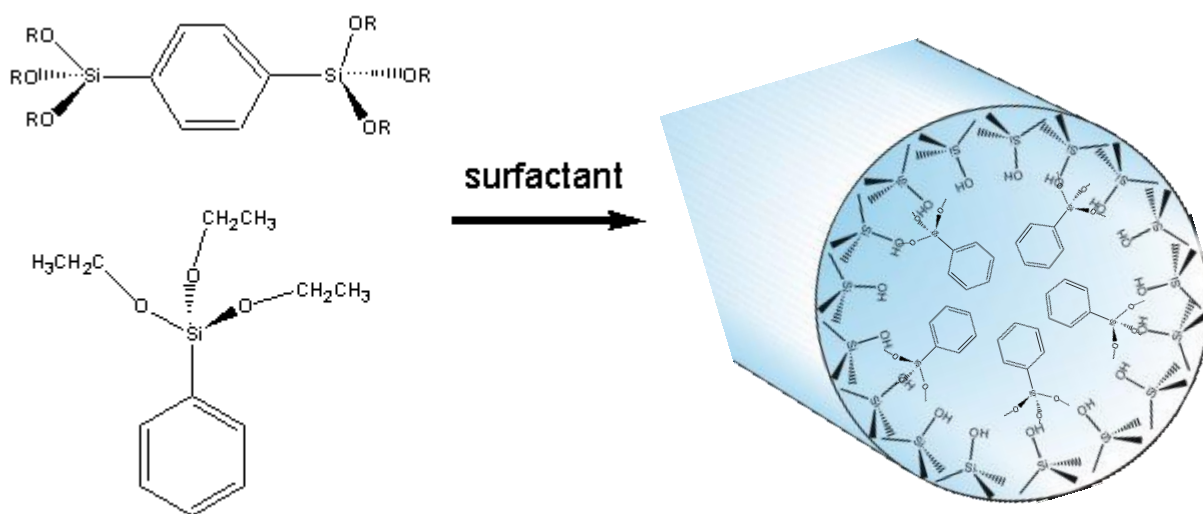
Για τις διαδικασίες διαχωρισμού είναι απαραίτητα τα δεδομένα προσρόφησης μίγματος αερίων (multi component adsorption equilibrium data). Δεδομένα για την συμπεριφορά μίγματος αερίων μπορούν να εξαχθούν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης του κάθε αερίου ξεχωριστά, εφαρμόζοντας το μοντέλο IAST (Ideal Adsorption Solution Theory). Συγκριμένα, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της πίεσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.32. Η εκλεκτικότητα στους 298 K στο όριο μηδενικής κάλυψης είναι ~9.



Σχήμα 3.32. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσεως όπως υπολογίστηκε από το μοντέλου IAST στους 298K.

3.2.3. Τροποποίηση ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο (phenyl) και σουλφονικές (sulfonic) ομάδες

Έχοντας σαν κύριο στόχο την σύνθεση στερεών τα οποία θα εμφανίζουν βελτιωμένες προσροφητικές ιδιότητες σε αέρια (H_2 , CO_2 , CH_4) πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο (phenyl) και σουλφονικές (sulfonic) ομάδες. Στην πρώτη περίπτωση επιλέξαμε ένα πρόδρομο σιλάνιο το phenyl-triethoxy silane, (σχήμα 3.33). Αυτό το μόριο περιέχει ένα αλκοξειδίο σιλανίου ικανό για υδρόλυση και ένα φαίνυλιο το οποίο μπορεί να εντοπίζεται μέσα στον άδειο πόρο. Ο κυρίως λόγος που χρησιμοποιήσαμε αυτό το αλκόξυ σιλάνιο ήταν για να ελαττώσουμε τον άδειο χώρο που υπάρχει μέσα στους πόρους τους στερεού έτσι ώστε να έχουμε μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με το υδρογόνο και κατ' επέκταση αύξηση στο ποσοστό αποθήκευσης.



Σχήμα 3.33. Συνθετική πορεία σύνθεσης τροποποιημένων φαίνυλο–πυριτικών στερεών με στόχο την αύξηση του ποσοστού υδρογόνου.

3.2.3.1 Τροποποίηση ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο-ομάδες

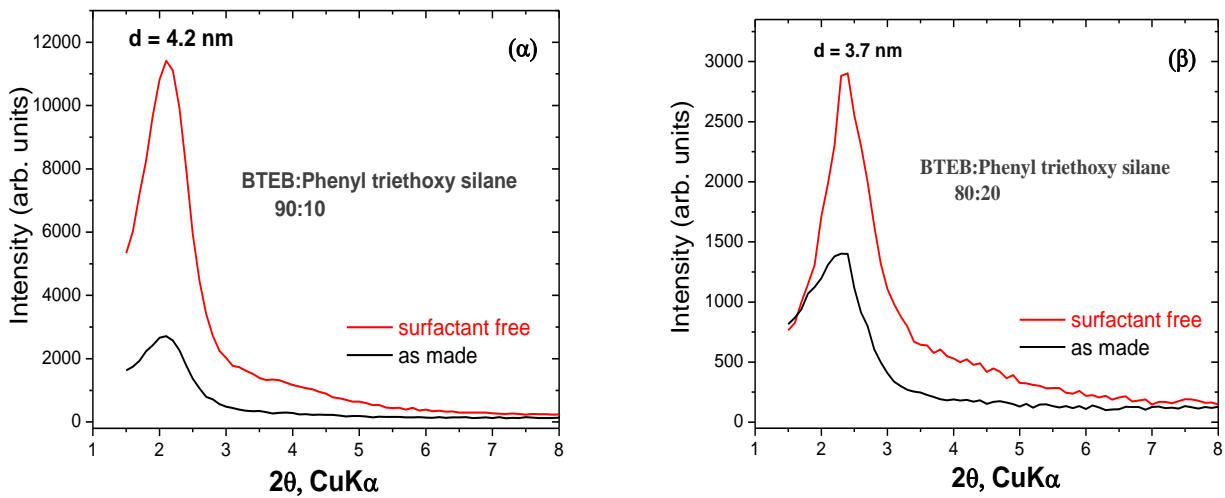
Στον πίνακα 3.6 συνοψίζονται η μοριακές αναλογίες καθώς επίσης και τα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων. Η συνθετική πορεία είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Σε μία τυπική σύνθεση, 0.4g

C₁₆PyBr διαλύθηκαν σε 53.2g απεσταγμένου νερού και 23.1ml υδροχλωρικού οξέως (36% wt). Ακολούθησε προσθήκη μίγματος της πρόδρομης πηγής πυριτικών BTEB (0.8-0.9g) και του phenyl trimethoxy silane (0.1-0.2g) σε αναλογίες mol 90:10 και 80:20 αντίστοιχα, στο διάλυμα και στην συνέχεια το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1 h στους 273 K. Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 318K και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 h. Ακολούθησε διήθηση με θερμό H₂O και ξήρανση στους 70 °C όπου και αφέθηκε για 12 h. Προέκυψαν δύο στερεά με άσπρο χρώμα το οποία χαρακτηρίστηκαν από περίθλαση ακτίνων-X, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.25 η απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36% wt σε 50 ml EtOH). Ακολούθησε χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων-X. Στο σχήμα 3.35 φαίνετε τα διαγράμματα ακτίνων-X των τροποποιημένων στερεών, στο σχήμα 3.35α εμφανίζεται μια έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες η οποία δηλώνει την ύπαρξη ενός μεσοδομημένου και μεσοπορώδους στερεού το οποίο δεν εμφανίζει καμία ιδιαίτερη οργάνωση πόρων. Στο σχήμα 3.35β φαίνονται τα διαγράμματα του μεσοδομημένου και μεσοπορώδους φαίνυλ-τροποποιημένου στερεού που προέκυψε με αναλογία 80:20, εμφανίζεται μία έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες.

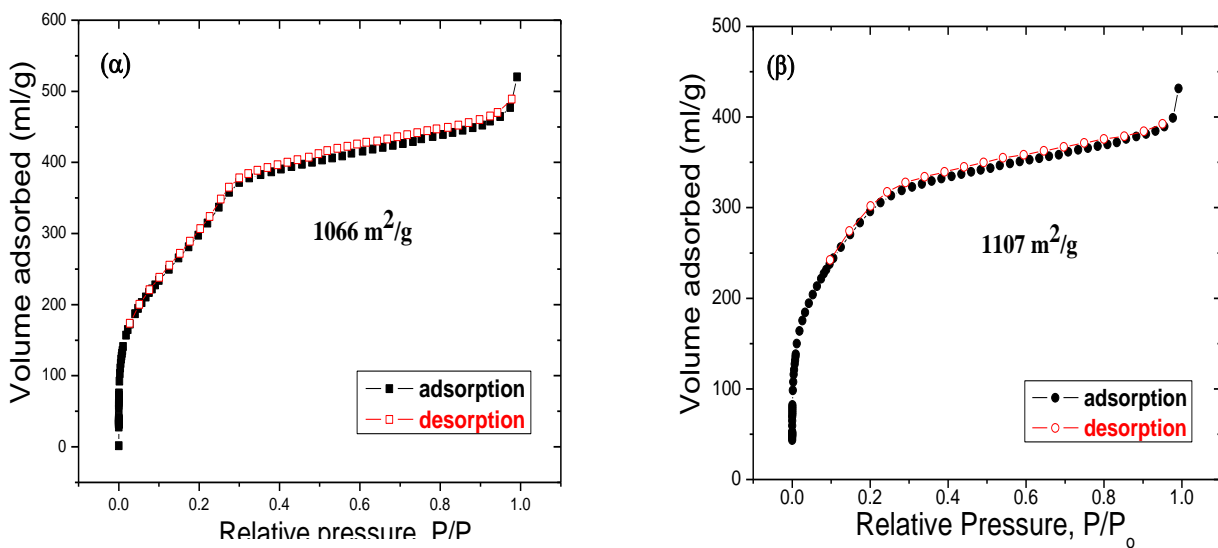
Πίνακας 3.6. Αναλογίες σύνθεσης, δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα τροποποιημένα φαίνυλο πυριτικά στερεά.

Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Σύσταση BTEB:phenyl:surf:HCl:H ₂ O	Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Διάμετρος πόρων (BJH), nm	Όγκος πόρων ml/g	H ₂ % wt
C ₁₆ PyBr	1 : 0 : 0.4 : 112 : 1400	1058	2.1	0.57	0.64
C ₁₆ PyBr	0.9 : 0.1 : 0.4 : 112 : 1400	1066	2.4	0.72	0.76
C ₁₆ PyBr	0.8 : 0.2 : 0.4 : 112 : 1400	1107	1.8	0.60	0.79

Οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για τα δύο στερεά είναι τύπου IV (χαρακτηριστική ισόθερμος για μεσοπορώδη στερεά) και δεν παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης (σχήμα 3.36). Η ειδική επιφάνεια των δύο στερεών είναι παρόμοια της τάξης των 1100 m²g⁻¹ όπως υπολογίσθηκε με χρήση της μεθόδου Brunauer – Emmet – Teller (BET).

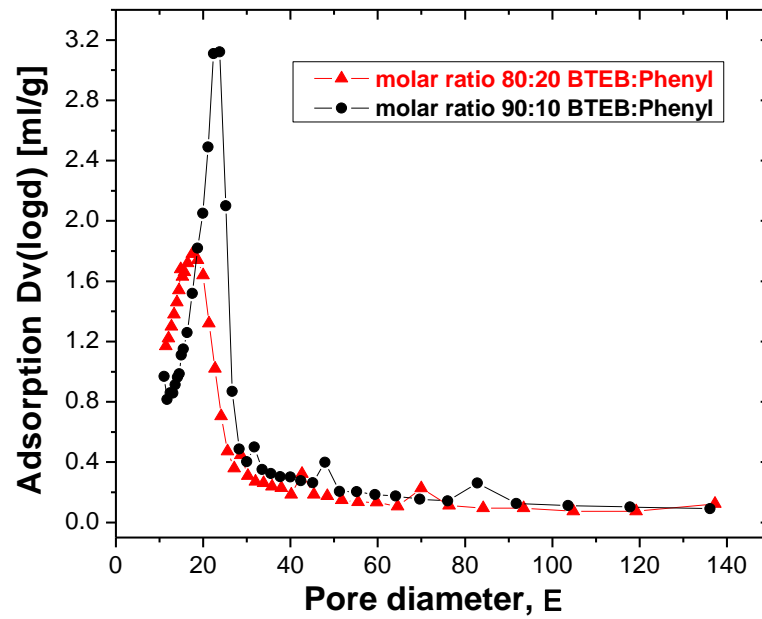


Σχήμα 3.35. Διάγραμμα περιήλασης ακτίνων – X για τα φαίνυλ-τροποποιημένα πυριτικά στερεά που προκύπτουν με διαφορετική αναλογία BTEB:phenyl-triethoxy silane (α)90:10 και (β)80:20.

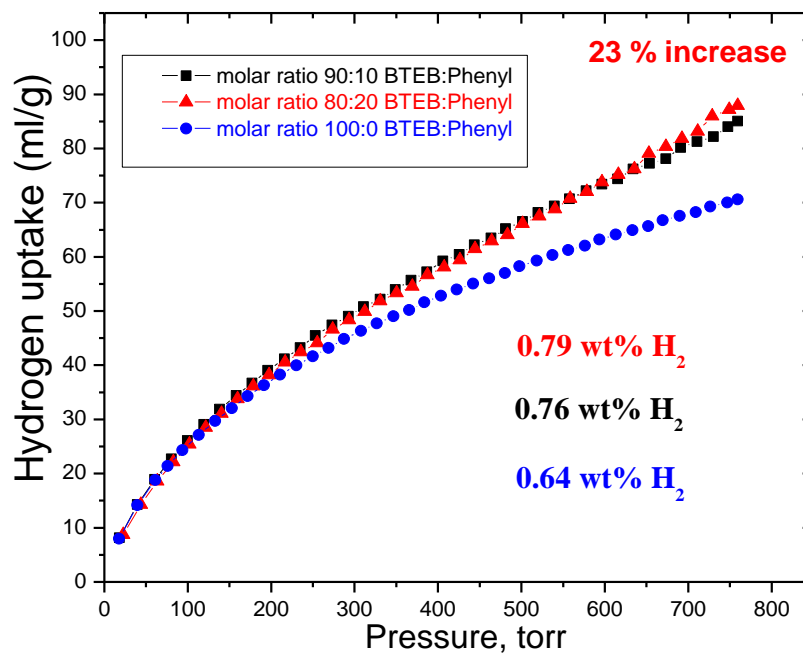


Σχήμα 3.36. Ισόθερμες προσρόφησης N₂ στους 77K για τα τροποποιημένα φαίνυλ – πυριτικό στερεά, (α) 90:10 και (β) 80:20 αντίστοιχα.

Από την κατανομή μεγέθους πόρων όπως φαίνεται στο σχήμα 3.37 παρατηρούμε μία πιο στενή κατανομή για το στερεό που προέκυψε με αναλογία 90:10 με διάμετρο πόρων 2.4 nm σε αντίθεση με το 80:20 που εμφανίζει μία ευρεία κατανομή πόρων και διάμετρο 1.8.



Σχήμα 3.37. Κατανομές μεγέθους πόρων για τα δύο στερεά όπως αυτές υπολογίσθηκαν από το μοντέλο BJH.

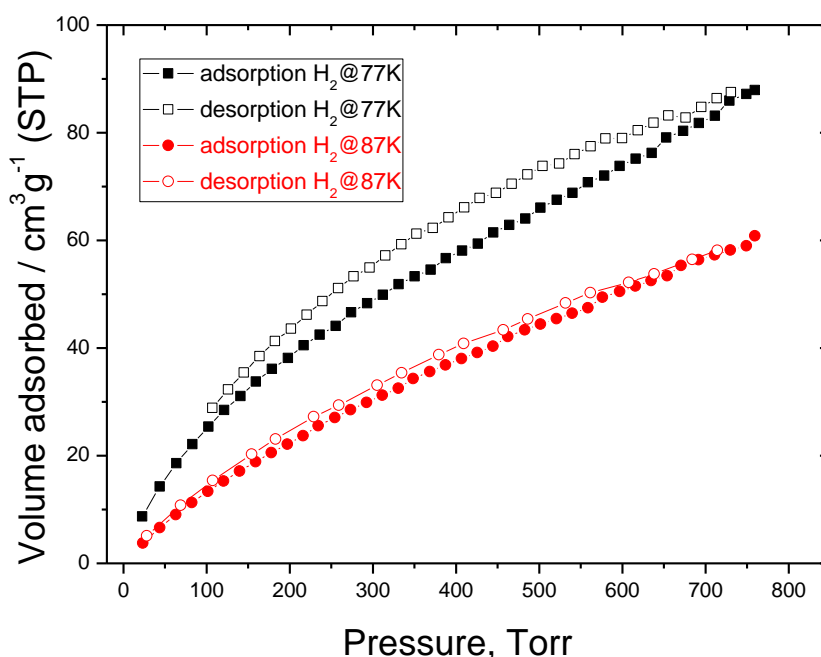


Σχήμα 3.38. Ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου σε 77K και 1 atm για το φαίνυλο πυρριτικό στερεό και τα τροποποιημένα με φαίνυλ ομάδες.

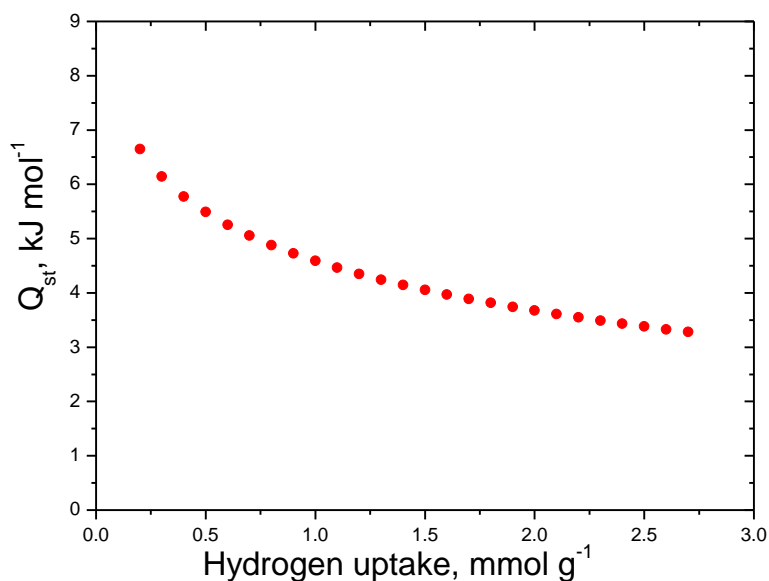
Στο σχήμα 3.38 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 1 atm για ένα απλό μη τροποποιημένο στερεό και για τα αντίστοιχα τροποποιημένα.

Το τροποποιημένο στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 80:20 (BTEB:Phenyl) σε θερμοκρασία 77 K και 1 atm προσροφά ~0.8% wt υδρογόνου, αν και έχει χαμηλό όγκο πόρων (βλέπε πίνακα 3.5) προσροφά 23% περισσότερο υδρογόνο στους 77 K και 1 bar σε σχέση με το μη-τροποποιημένο στερεό, ενώ το τροποποιημένο στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 90:10 (BTEB:Phenyl) σε θερμοκρασία 77 K και 1 atm προσροφά ~0.76%. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό αυξάνοντας το ποσοστό των φαίνυλο ομάδων μέσα στο εσωτερικό του πόρου αυξάνεται το ποσοστό του προσροφούμενου υδρογόνου.

Στο σχήμα 3.39 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης στους 77 K και 87 K αντίστοιχα για το τροποποιημένο φαίνυλο πυριτικό στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 80:20 (BTEB:Phenyl). Στους 87 K το στερεό προσροφά ~0.5% wt υδρογόνου. Από τις δύο ισόθερμες μπορεί να υπολογισθεί η ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.40. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~7 kJ mol⁻¹.

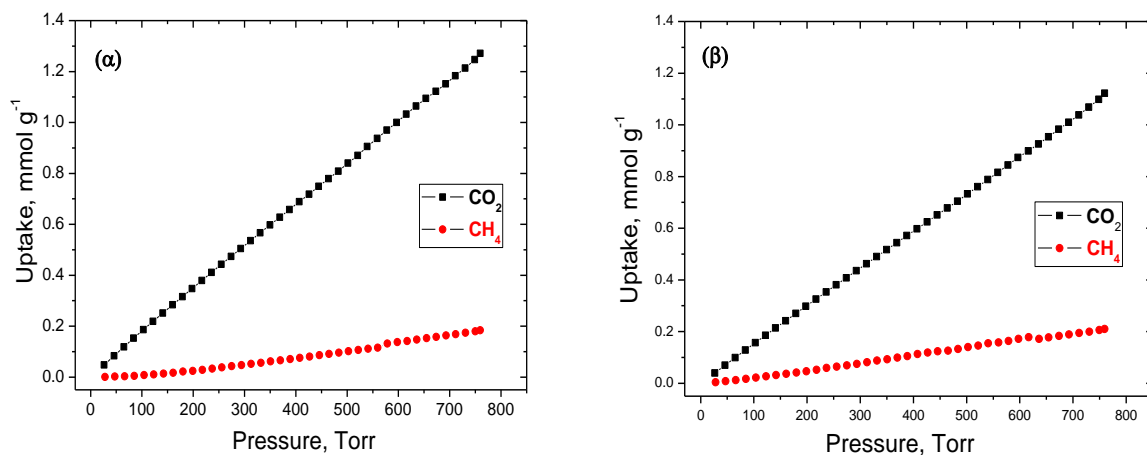


Σχήμα 3.39. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης H₂ στους 77 K και 87K για το μεσοπορώδες φαίνυλο πυριτικό στερεό.

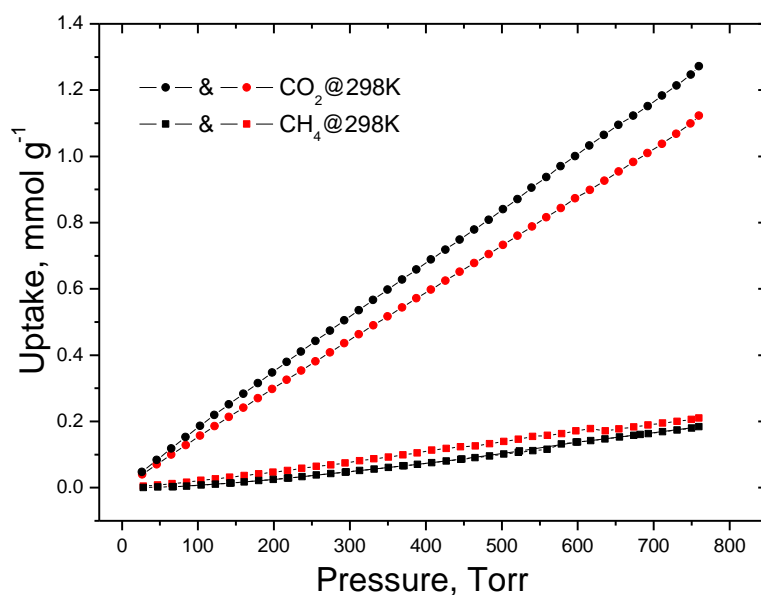


Σχήμα 3.40. Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

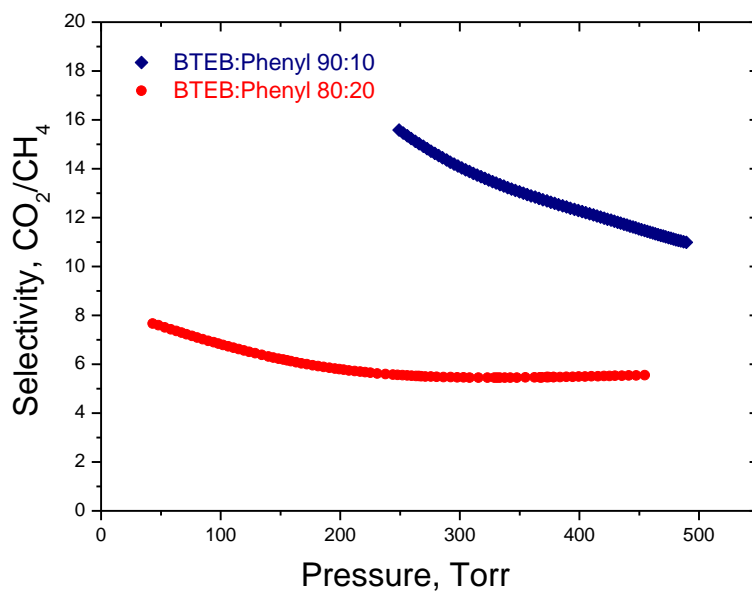
Στο σχήμα 3.41α,β φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ στους 298 K. Το CO₂ που προσροφάτε σε πίεση 760 torr είναι 1.28 mmol g⁻¹ και 1.12 mmol g⁻¹ αντίστοιχα για τα στερεά με αναλογία 90:10 και 80:20. Το CH₄ που προσροφάται είναι 0.18 mmol g⁻¹ και 0.21 mmol g⁻¹ αντίστοιχα.



Σχήμα 3.40. Ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ στους 298K (α) στερεό με μοριακή αναλογία ΒΤΕΒ:Phenyl 90:10 και (β) στερεό με μοριακή αναλογία 80:20.



Σχήμα 3.41. Ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ στους 298K για τα στερεά με αναλογίες BTEB:Phenyl 90:10 (μαύρο) και 80:20 (κόκκινο) αντίστοιχα.



Σχήμα 3.42. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσεως όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο IAST για τα στερεά με αναλογίες BTEB:Phenyl 90:10 και 80:20 (κόκκινο) αντίστοιχα στους 298K.

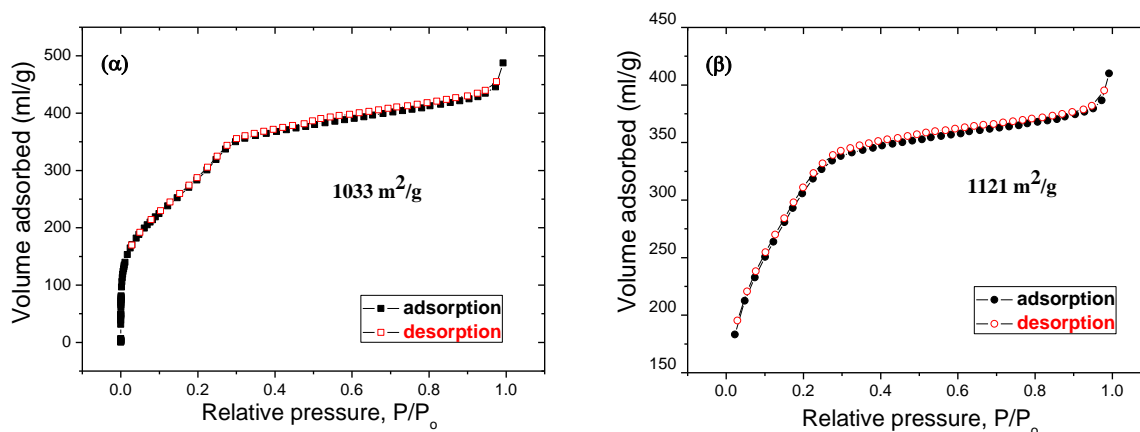
Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.42 υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της πίεσης με χρήση του μοντέλου IAST. Στην περίπτωση που έχουμε το στερεό με αναλογίες 80:20 προσροφά όπως είδαμε παραπάνω μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου αλλά προσροφά μικρότερη ποσότητα CO₂ στους 298 K. Η διαφορά της εκλεκτικότητας των δύο στερεών είναι μεγάλη και οφείλεται στο ότι το στερεό με αναλογία 90:10 δεν προσροφά αρκετή ποσότητα CH₄ σε σχέση με το άλλο.

3.2.3.2 Τροποποίηση ανόργανου σκελετού εισάγοντας σουλφονικές ομάδες

Χρησιμοποιώντας την συνθετική πορεία που φαίνεται στο σχήμα 3.33, συνθέσαμε στερεά στο εσωτερικό των οποίων εισάγαμε σουλφονικές ομάδες. Στον πίνακα 3.7 φαίνονται οι συνθήκες σύνθεσης και συνοψίζονται τα αποτελέσματα προσρόφησης N₂ (ειδική επιφάνεια, κατανομή πόρων) και προσρόφησης H₂ σε 77 K και 1 bar. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως. Σε μία τυπική σύνθεση, 0.4g C₁₆PyBr διαλύθηκαν σε 53.2 g απεσταγμένου νερού και 23.1 ml υδροχλωρικού οξέως (36% wt). Ακολούθησε προσθήκη μίγματος της πρόδρομης πηγής πυριτικών BTEB (0.8-0.9g) και του mercaptopropyl silane (0.1-0.2g) σε αναλογίες mol 90:10 και 80:20 αντίστοιχα, στο διάλυμα προστέθηκαν σταγόνες υπεροξειδίου του υδρογόνου έτσι ώστε οι ομάδες –SH να μετατραπούν σε –SO₃H. Τέλος, το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1h στους 273K. Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 318K και αφήνεται υπό ανάδευση για 24h. Ακολούθησε διήθηση με θερμό H₂O και ξήρανση στους 70 °C όπου και αφέθηκε για 12 h. Προέκυψαν δύο στερεά με άσπρο χρώμα τα οποία χαρακτηρίστηκαν από περιθλαση ακτίνων–X, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.25. Η απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36% wt σε 50 ml EtOH).

Πίνακας 3.7. Αναλογίες σύνθεσης, δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα τροποποιημένα φαινυλο πυριτικά στερεά.

Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Σύσταση BTEB:phenyl:surf:HCl:H ₂ O	Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Διάμετρος πόρων (BJH), nm	Όγκος πόρων ml/g	H ₂ % wt
C ₁₆ PyBr	1 : 0 : 0.4 : 112 : 1400	1058	2.1	1.3	0.64
C ₁₆ PyBr	0.9 : 0.1 : 0.4 : 112 : 1400	1033	2.2	1.37	0.7
C ₁₆ PyBr	0.8 : 0.2 : 0.4 : 112 : 1400	1121	1.9	-	-



Σχήμα 3.43. Ισόθερμες προσρόφησης N₂ στους 77K για τα τροποποιημένα φαινυλ – πυριτικά στερεά, (α) 90:10 και (β) 80:20 αντίστοιχα.

Παρά την επιτυχή σύνθεση, τα στερεά δεν εμφάνιζαν ιδιαίτερη αύξηση στην προσρόφηση υδρογόνου και του CO₂ αντίστοιχα.

3.3 Σύνθεση Νανοπορωδών Διφαίνυλο – Πυριτικών Στερεών (Biphenyl-Silica Based Porous Materials)

Στην προηγούμενη ενότητα πραγματοποιήθηκε η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα φαίνυλο-πυριτικά στερεά. Έγινε τροποποίηση του ανόργανου σκελετού με κύριο στόχο αρχικά την μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων και μετέπειτα την αύξηση στα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου, CO₂ και CH₄. Ένας από τους σημαντικούς παράγοντες για την αύξηση του ποσοστού υδρογόνου είναι η αύξηση της αρωματικότητας του ανόργανου σκελετού. Έτσι λοιπόν, χρησιμοποιήσαμε ως πρόδρομη πηγή πυριτικών το 1,1'-biphenyl-4,4'-bistriethoxysilane. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του διφαίνυλο πυριτικού στερεού φαίνεται στο σχήμα 3.4 και είναι όμοια με την σύνθεση του μόνο φαίνυλο-πυριτικού στερεού.

3.3.1. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Διφαίνυλο – Πυριτικών Στερεών

Σε μία τυπική σύνθεση, (0.4g) C₁₆PyBr διαλύθηκαν σε 53.2g απεσταγμένου νερού και 23.1ml υδροχλωρικού οξέως (36% wt). Ακολούθησε προσθήκη της πρόδρομης πηγής πυριτικών 1,1'-biphenyl-4,4'-bistriethoxysilane (1.0g) στο διάλυμα και στην συνέχεια το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1h στους 273K. Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 318K και αφήνεται υπό ανάδευση για 24h. Ακολούθησε διήθηση με Δ.H₂O και ξήρανση στους 70 °C όπου και αφέθηκε overnight. Προέκυψε ένα στερεό με άσπρο χρώμα το οποίο χαρακτηρίστηκε από περίθλαση ακτίνων – X. Η ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36% wt σε 50 ml EtOH). Το στερεό που προέκυψε, θερμάνθηκε υπό αέρα στους 573K για 2h. Ακολούθησε χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων–X.

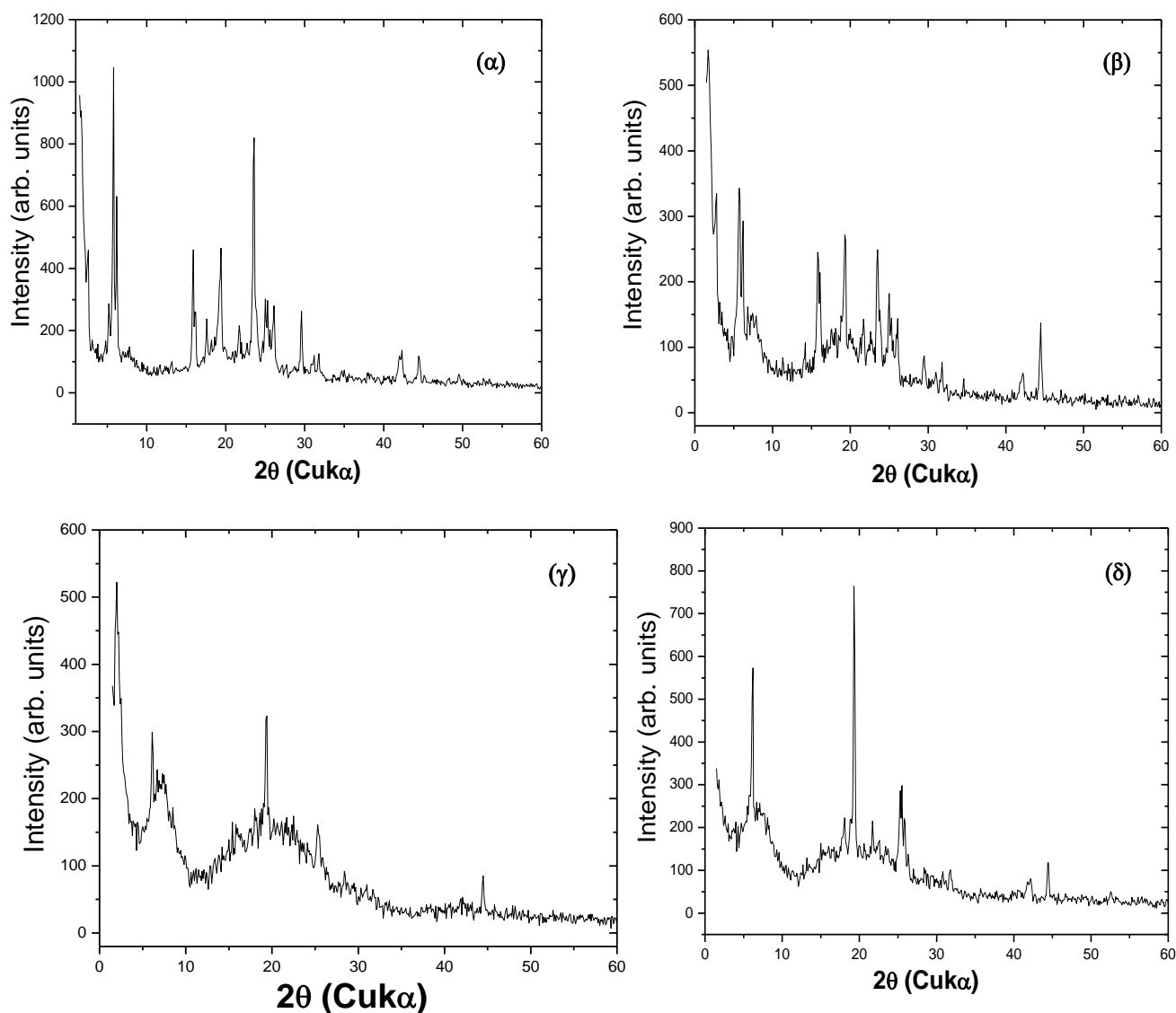
3.2.2. Επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του alkyl – pyridinium surfactant C_nPyBr (n= 12, 16, 18, 20)

Όπως έγινε και στην περίπτωση του μόνο φαινυλο-πυριτικού στερεού έτσι και στο διφαινυλο-πυριτικό στερεό μελετήθηκε η επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου. Στον πίνακα 3.8 συνοψίζονται οι μοριακές αναλογίες καθώς επίσης και τα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων.

Πίνακας 3.8. Αναλογίες σύνθεσης, δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα τροποποιημένα φαινυλο πυριτικά στερεά.

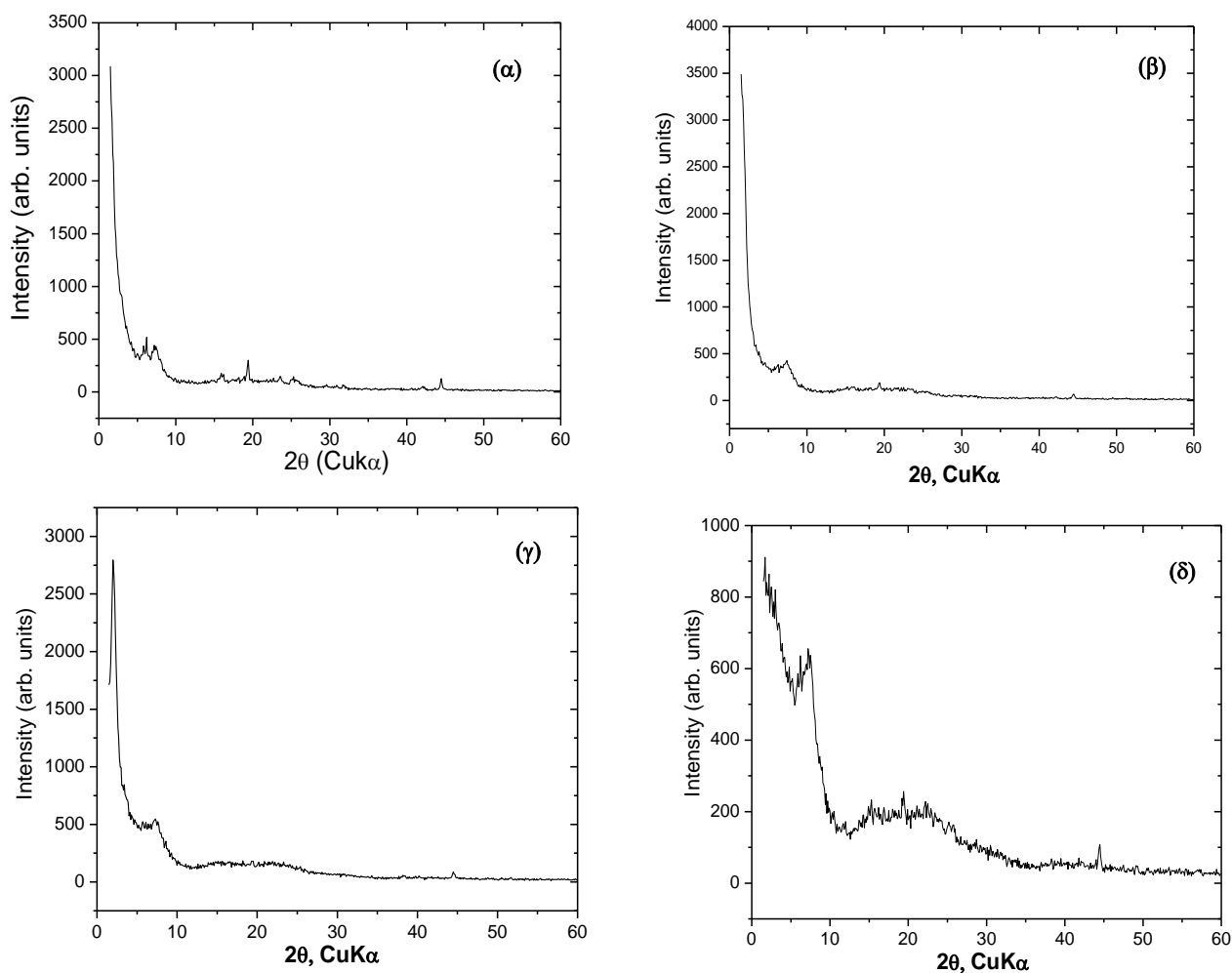
Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Σύσταση Biphenyl:surf:HCl:H ₂ O	Ειδική επιφάνεια(BET), m ² /g	Διάμετρος πόρων (BJH), nm	Όγκος πόρων ml/g	H ₂ % wt
C ₂₀ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	-	-	-	-
C ₁₈ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	-	-	-	-
C ₁₆ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	1003	-	1.7	1.12
C ₁₂ PyBr	1 : 0.4 : 112 : 1400	754	-	1.4	0.9

Τα μεσοδομημένα στερεά καθώς επίσης και τα αντίστοιχα μεσοπορώδη που προέκυψαν μετά την ιονανταλλαγή χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.45 και 3.46 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.45. Διαγράμματα ακτίνων – X των μεσοδομημένων φαινυλο – πυριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού (α) C₂₀PyBr, (β) C₁₈PyBr, (γ) C₁₆PyBr, και (δ) C₁₂PyBr.

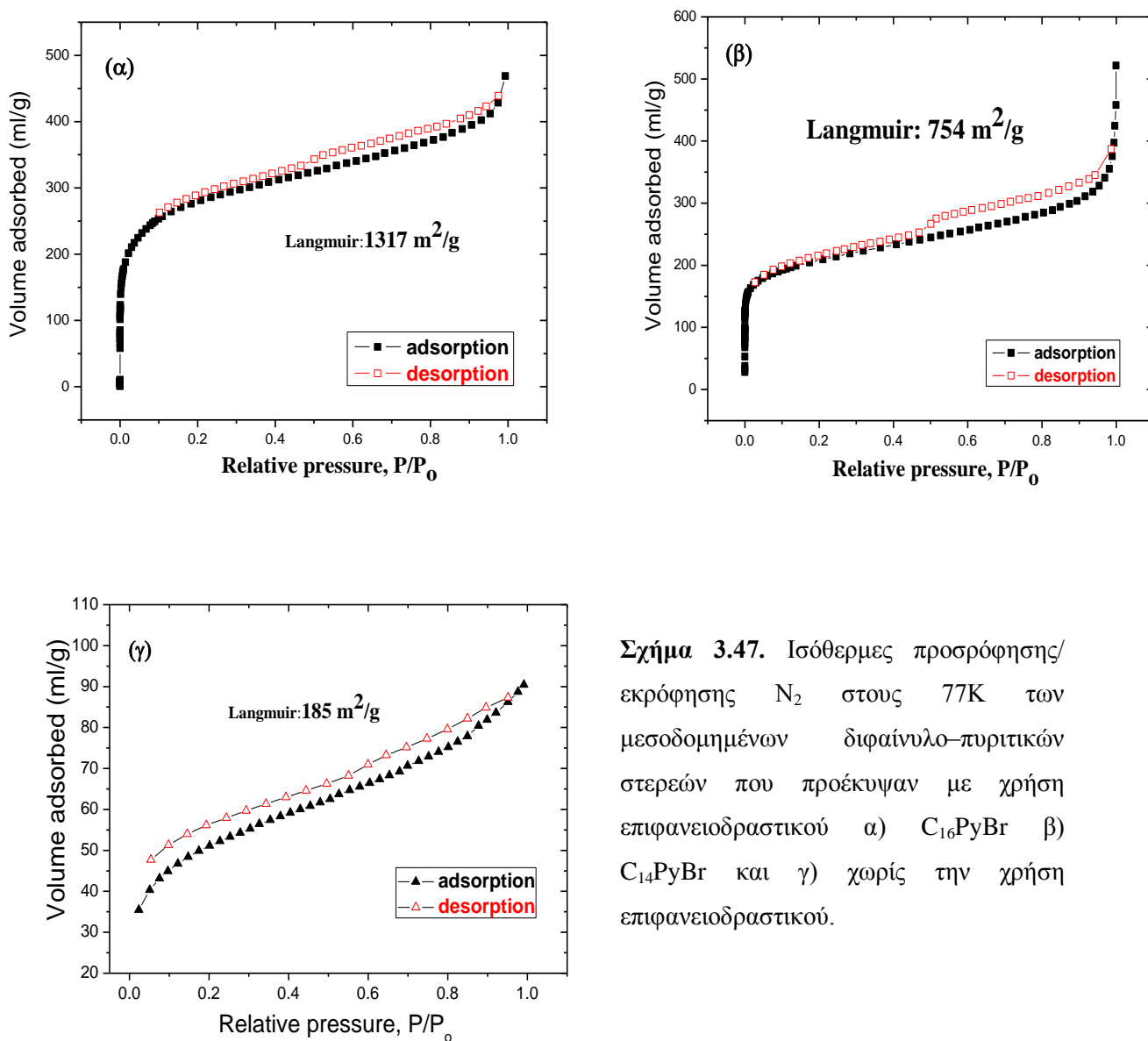
Στο σχήμα 3.45, φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων–X για τα μεσοδομημένα διφαινυλο-πυριτικά στερεά, στα οποία εμφανίζονται κορυφές Bragg σε υψηλές γωνίες οι οποίες αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό στερεό. Σε σύγκριση με τα ανάλογα των φαινυλο-πυριτικών στερεών τα οποία είναι σε ατομικό επίπεδο άμορφα, τα διφαινυλο-πυριτικά στερεά εμφανίζουν μια οργάνωση σε ατομικό επίπεδο όμοια των ζεολίθων.



Σχήμα 3.46. Διαγράμματα ακτίνων – X των μεσοπορωδών διφαινυλο – πυριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού (α) C₂₀PyBr, (β) C₁₈PyBr, (γ) C₁₆PyBr, και (δ) C₁₂PyBr.

Τα διαγράμματα ακτίνων – X των μεσοπορωδών διφαινυλοπυριτικών στερεών φαίνονται στο σχήμα 3.46. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό στο σχήμα 3.46α, δ η κρυσταλλικότητα στα στερεά έχει μειωθεί ενώ στο σχήμα 3.46 β, γ σε υψηλές γωνίες δεν υπάρχουν κορυφές και τα στερεά ατομικά είναι άμορφα. Εντούτοις, στην περίπτωση του στερεού που προκύπτει με χρήση του C₁₆PyBr (σχήμα 3.46γ) σε χαμηλές γωνίες παρατηρούμε την ύπαρξη μιας στενής κορυφής η οποία αντιστοιχεί σε περιοδικότητα σε μέσο κλίμακα. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις παρατηρούμε απουσία ανάκλασης σε χαμηλές γωνίες.

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός του πορώδους των στερεών (ειδική επιφάνεια και κατανομή πόρων) καταγράφοντας τις ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αερίου αζώτου σε θερμοκρασία 77 K όπως φαίνονται στο σχήμα 3.47.

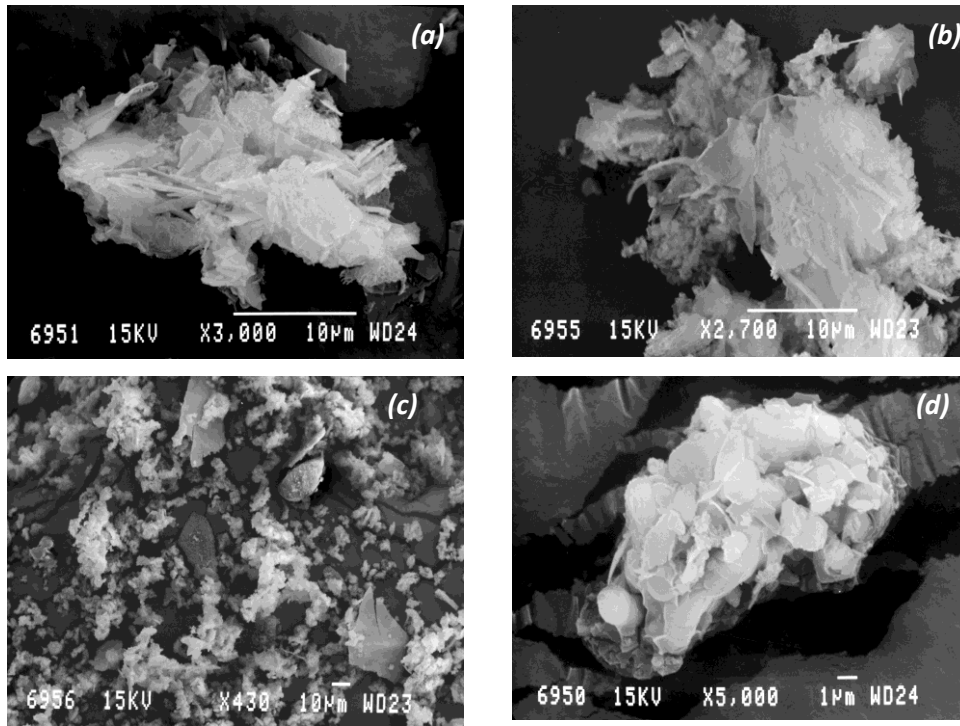


Σχήμα 3.47. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K των μεσοδομημένων διφαίνυλο-πυριτικών στερεών που προέκυψαν με χρήση επιφανειοδραστικού α) C₁₆PyBr β) C₁₄PyBr και γ) χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικού.

Η ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου των διφαίνυλο-πυριτικών στερεών είναι τύπου I και εμφανίζουν μία μικρή υστέρηση (σχήμα 3.47α, β). Η ειδική επιφάνεια των στερεών υπολογίστηκε εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir. Το στερεό που προέκυψε με την χρήση του C₁₆PyBr εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή επιφάνειας της τάξης 1300 m²/g ενώ στο στερεό που προέκυψε με την χρήση C₁₂PyBr είναι 750 m²/g.

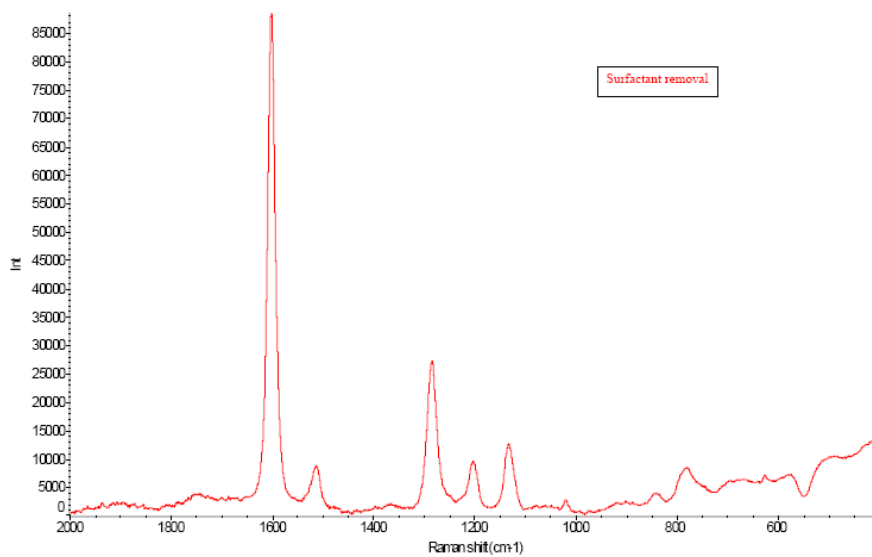
Για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των διφαίνυλο-πυριτικών στερεών που προκύπτουν μετά την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στο σχήμα 3.48,

παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) των στερεών.



Σχήμα 3.48. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM των διφαίνυλο-πυριτικών στερεών που συντέθηκαν με χρήση a) C₂₀Py-, b) C₁₈Py-, c) C₁₆Py- and d) C₁₂Py-.

Για περαιτέρω χαρακτηρισμό του στερεού χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman. Το φάσμα Raman του στερεού στην περιοχή 500-2000 cm⁻¹ λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε δείγμα σκόνης και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.49.



Σχήμα 3.49. Φάσμα Raman του στερεού σε θερμοκρασία δωματίου.

Στον πίνακα 3.9 φαίνεται που ανήκουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος Raman που οφείλονται στους αρωματικούς δακτυλίους.

Πίνακας 3.9. Χαρακτηριστικές κορυφές Raman για διφαίνυλο-πυριτικό στερεό.

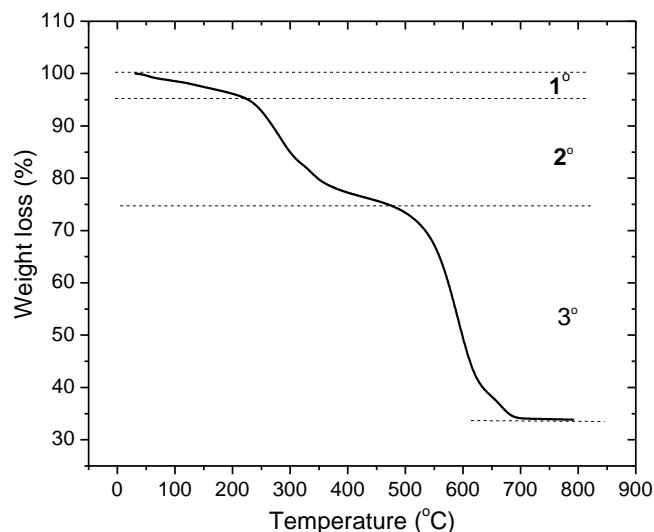
Band frequency (cm ⁻¹)	Assignment
1603	Ring C-C stretching, interring C-C stretching
1514	C-C stretching in biphenyl rings
1284	C-C stretching in biphenyl rings
1135	C-H bending in plane rings
784	C-H bending out of plane rings

^a(1) Hoffmann, F.; Gungerich, M.; Klark, P.J.; Fruba, M. *J.Phys.Chem. C* **2007**,111 , 5648

(2) Yu, K. H.;Rhee, J.M.;Lee, Y.; Lee, K.; Yu S. –*C. Langmuir* **2001**, 17 , 52.

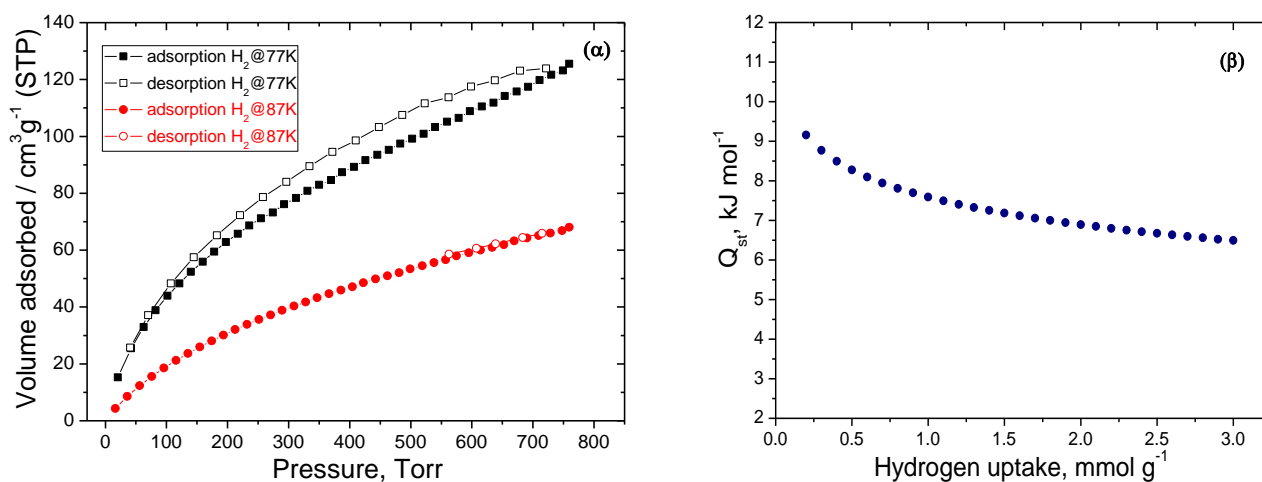
(3)Lee, C. W.; Pan, D.; Shoute, L.C.; Phillips, D.L. *Res. Chem. Intermed.* **2001**, 27, 485.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA για το διφαίνυλο-πυριτικό στερεό (που προέκυψε με χρήση του C₁₆PyBr) υπό ροή αζώτου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.50 δείχνει απώλεια βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 30 °C και 700 °C. Στο σχήμα 3.50, η απώλεια βάρους πραγματοποιείται σε 3 στάδια. Το πρώτο στάδιο στην περιοχή θερμοκρασιών 30-115 °C και οφείλεται σε υγρασία (μόρια νερού). Στο δεύτερο στάδιο, παρατηρείται μία απώλεια βάρους ~19.4% που οφείλεται σε απομάκρυνση των οργανικών μορίων στην περιοχή 205 - 417 °C. Τέλος, στο τελευταίο στάδιο η απώλεια βάρους ~40.8% οφείλεται στην διάσπαση των διφαίνυλο ομάδων του ανόργανου σκελετού στην περιοχή 490 - 700°C.



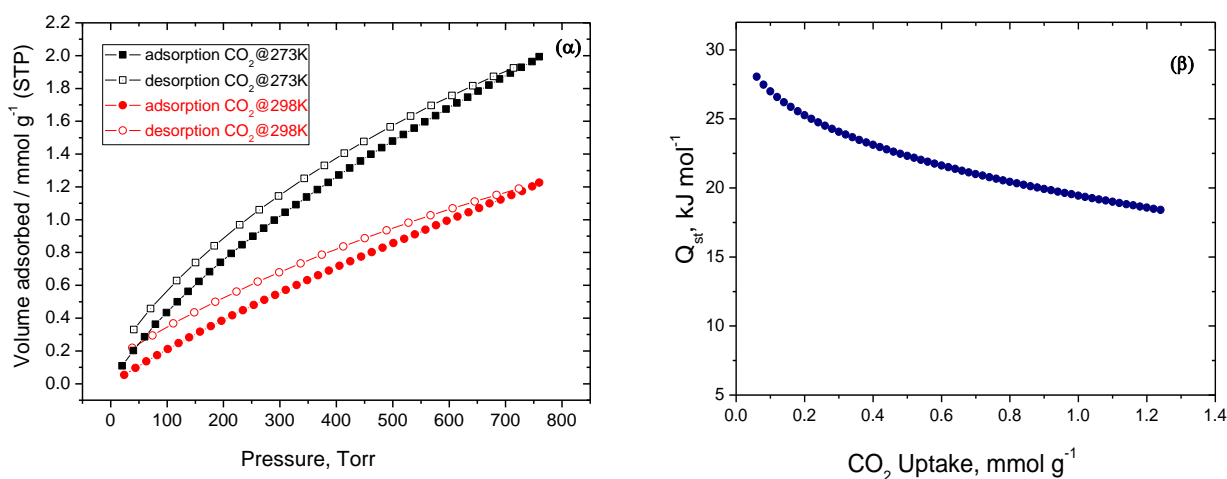
Σχήμα 3.50. Καμπύλη μεταβολής του βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το διφαίνυλο πυριτικό στερεό υπό ροή αέρα.

Μετά την επιτυχή σύνθεση του διφαίνυλο-πυριτικού στερεού που για πρώτη φορά πραγματοποιήθηκε σε βασικό διάλυμα και με χρήση cetyl-pyridinium bromide και τον πλήρη χαρακτηρισμό του στερεού, επόμενο βήμα ήταν η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων όπου αντίστοιχη μελέτη δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία.



Σχήμα 3.51. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης H_2 στους 77 K και 87K για το μικροπορώδες διφαίνυλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

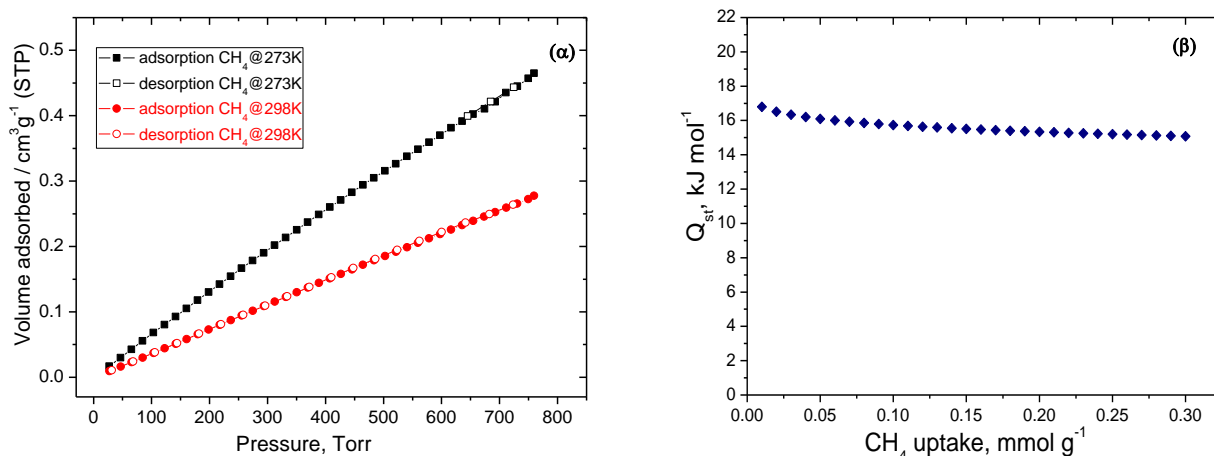
Οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77K και 87K αντίστοιχα φαίνονται στο σχήμα 3.51α. Το διφαίνυλο-πυριτικό στερεό σε θερμοκρασία 77K και σε πίεση 760 torr προσροφά 1.12% wt υδρογόνου και σε θερμοκρασία 87K ~0.6% wt. Συνδυασμός των δύο ισοθέρμων οδηγεί στον υπολογισμό της ενθαλπίας προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας με χρήση της εξίσωσης Clausius – Clapeyron και φαίνεται στο σχήμα 3.51β. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~ 9.2 kJ mol⁻¹ η οποία είναι από τις μεγαλύτερες τιμές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Ο λόγος για τον οποίο έχουμε τόσο υψηλή τιμή ενθαλπίας προσρόφησης οφείλεται στο ότι το στερεό είναι μικροπορώδες και έχει υψηλό ποσοστό αρωματικότητας στον ανόργανο σκελετό. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.51β, με αύξηση της ποσότητας του προσροφούμενου υδρογόνου, η ενθαλπία μειώνεται πέφτοντας στα 6.8 kJ mol⁻¹.



Σχήμα 3.52. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ στους 273 K και 298K για το μικροπορώδες διφαίνυλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του CO₂ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (273K και 298K αντίστοιχα) φαίνονται στα σχήματα 3.52α και 3.53α αντίστοιχα. Όπως φαίνετε στα δύο σχήματα οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης για τα δύο αέρια είναι αντιστρεπτές (reversible) και δεν εμφανίζουν έντονα φαινόμενα υστέρησης. Το CO₂ που προσροφάται σε πίεση 1bar, και θερμοκρασία 273K είναι 2 mmol g⁻¹ ενώ σε θερμοκρασία 298K είναι 1.2 mmol g⁻¹. Η προσρόφηση του μεθανίου σε συνθήκες όμοιες με του CO₂ είναι 0.5 mmol g⁻¹ στους 273 K και 0.3 mmol g⁻¹ στους 298 K. Το CO₂ προσροφάται πιο ισχυρά σε σχέση με το CH₄ το οποίο είναι

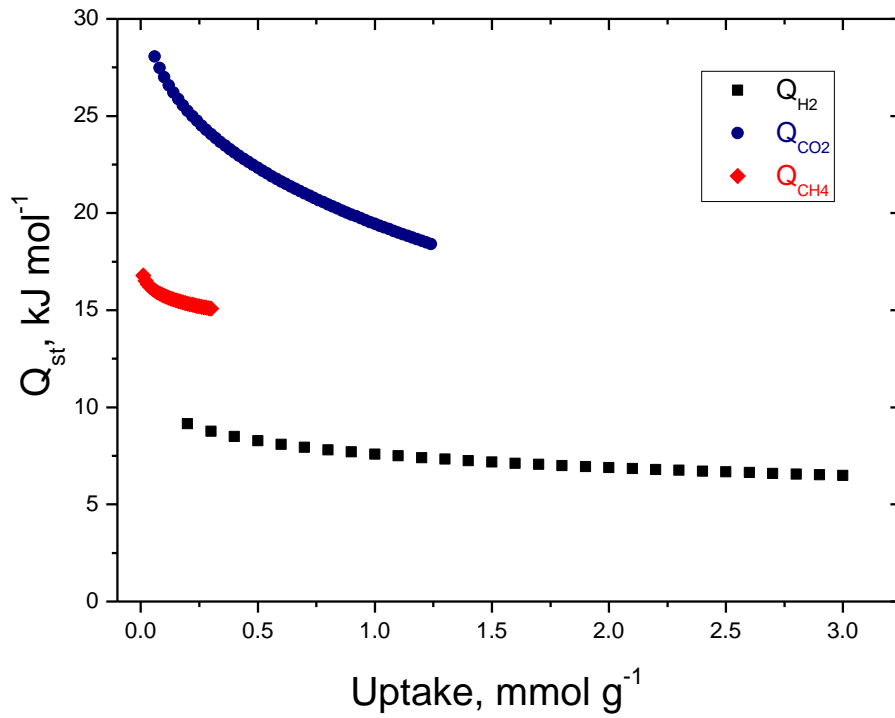
αναμενόμενο, επειδή το CO₂ εμφανίζει τετραπολική ροπή.



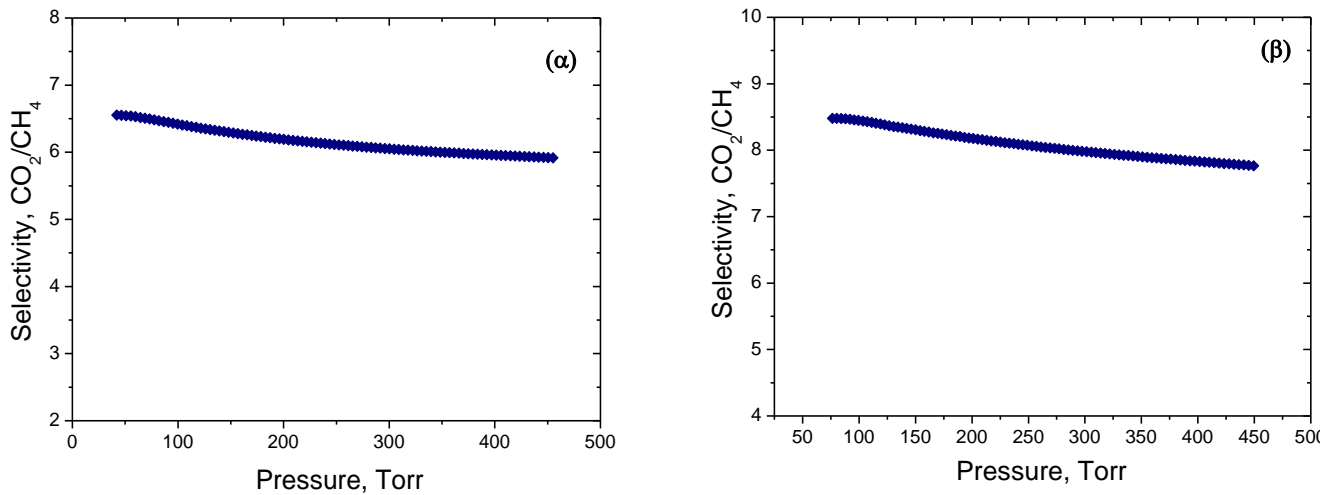
Σχήμα 3.52. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CH₄ στους 273 K και 298K για το μικροπορώδες διφαινίλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του CH₄ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Στο σχήμα 3.51β και 3.52β, φαίνονται οι ενθαλπίες προσρόφησης του CO₂ και του CH₄ αντίστοιχα, συναρτήσει του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, όπως αυτές υπολογίσθηκαν κάνοντας χρήση της εξίσωσης Clausius – Clapeyron. Η ενθαλπία προσρόφησης του CO₂ είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ενθαλπία του CH₄, επιβεβαιώνοντας την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του με την επιφάνεια του στερεού. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~28.1 kJ mol⁻¹ για το CO₂ ενώ για το CH₄ είναι ~16.8 kJ mol⁻¹.

Στο σχήμα 3.53 φαίνονται οι ενθαλπίες προσρόφησης των αερίων συναρτήσει του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.



Σχήμα 3.53. Ενθαλπίες προσρόφησης του H₂, CO₂, CH₄ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.



Σχήμα 3.54. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσεως όπως υπολογίστηκε από το μοντέλου IAST (α) 298K και (β) 273K.

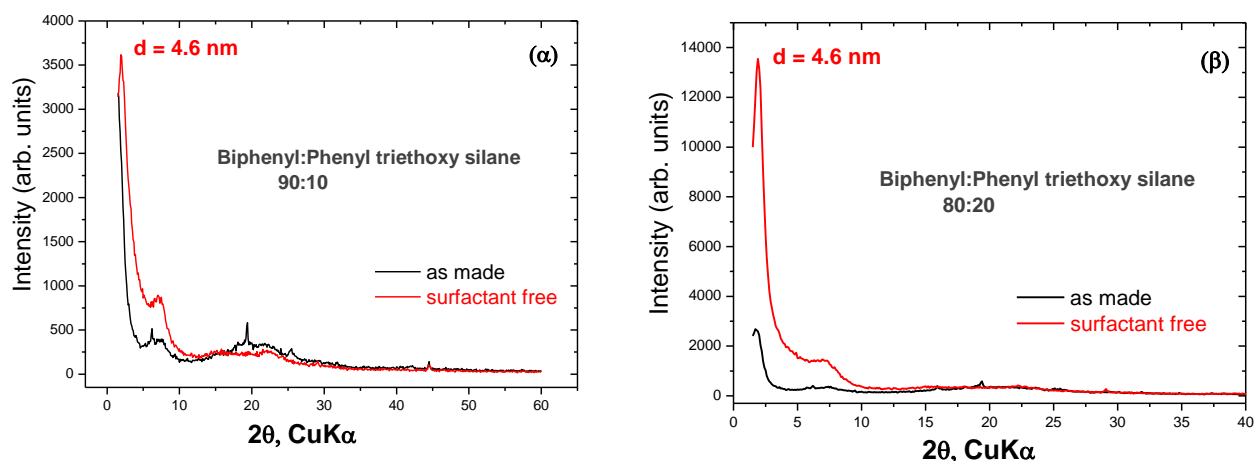
Για τις διαδικασίες διαχωρισμού είναι απαραίτητα τα δεδομένα προσρόφησης μίγματος αερίων (multi component adsorption equilibrium data). Δεδομένα για την συμπεριφορά μίγματος αερίων μπορούν να εξαχθούν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης του κάθε αερίου ξεχωριστά, εφαρμόζοντας το μοντέλο IAST (Ideal Adsorption Solution Theory). Συγκριμένα, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της πίεσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.54 για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 298K και 273K αντίστοιχα. Η εκλεκτικότητα στους 298K στο όριο μηδενικής κάλυψης είναι 6.6 και στους 273K είναι 8.5.

3.3.3 Τροποποίηση του ανόργανου σκελετού εισάγοντας φαίνυλο ομάδες

Στον πίνακα 3.10 συνοψίζονται οι μοριακές αναλογίες καθώς επίσης και τα δεδομένα ειδικής επιφάνειας και κατανομής πόρων. Η συνθετική πορεία είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένως και φαίνεται στο σχήμα 3.4 με την χρήση ως πηγής πρόδρομων πυριτικών το biphenyl. Σε μία τυπική σύνθεση, 0.4g C₁₆PyBr διαλύθηκαν σε 53.2g απεσταγμένου νερού και 23.1ml υδροχλωρικού οξέως (36% wt). Ακολούθησε προσθήκη μίγματος της πρόδρομης πηγής πυριτικών biphenyl triethoxysilane (0.8-0.9g) και του phenyl trimethoxy silane (0.1-0.2g) σε αναλογίες mol 90:10 και 80:20 αντίστοιχα, στο διάλυμα και στην συνέχεια το μίγμα έμεινε υπό ανάδευση για 1 h στους 273 K. Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 318K και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 h. Ακολούθησε διήθηση με θερμό H₂O και ξήρανση στους 70 °C όπου και αφέθηκε για 12 h. Προέκυψαν δύο στερεά με άσπρο χρώμα τα οποία χαρακτηρίστηκαν από περίθλαση ακτίνων-X, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.55 η απομάκρυνση των οργανικών μορίων με ιονανταλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση HCl σε αιθανόλη (3 ml HCl 36% wt σε 50 ml EtOH). Στο σχήμα 3.55 φαίνονται τα διαγράμματα ακτίνων-X των τροποποιημένων στερεών, στο σχήμα 3.55α εμφανίζεται μια κορυφή σε χαμηλές γωνίες η οποία δηλώνει την ύπαρξη ενός πορώδους στερεού το οποίο δεν εμφανίζει καμία ιδιαίτερη οργάνωση πόρων. Στο σχήμα 3.55β φαίνονται τα διαγράμματα του μεσοδομημένου και μεσοπορώδους διφαίνυλ-τροποποιημένου στερεού που προέκυψε με αναλογία 80:20, εμφανίζεται μία έντονη και στενή κορυφή σε χαμηλές γωνίες.

Πίνακας 3.10. Αναλογίες σύνθεσης, δεδομένα πορώδους και προσρόφησης υδρογόνου για τα τροποποιημένα φαινυλο πυριτικά στερεά.

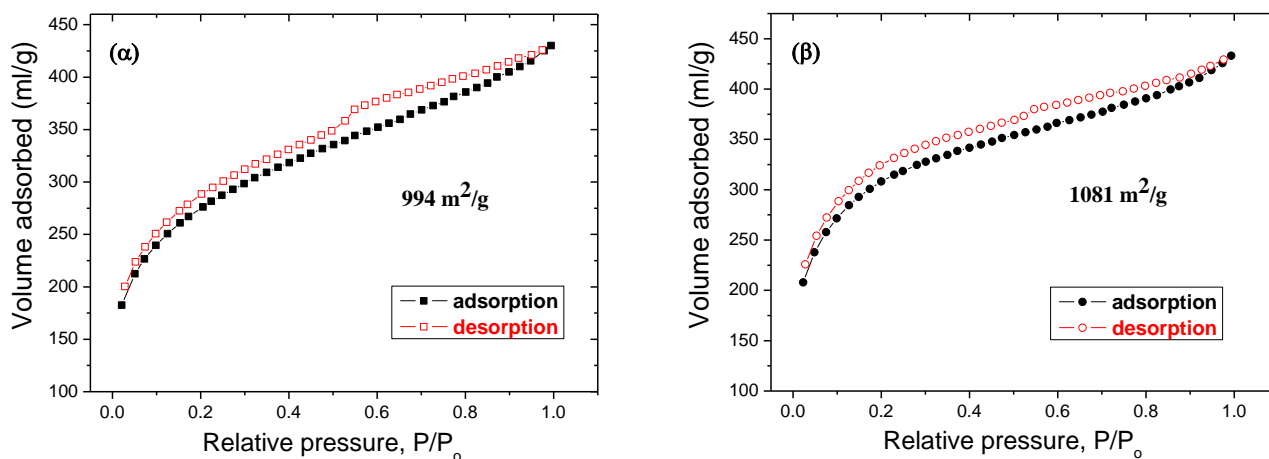
Επιφανειοδραστικό μόριο (surfactant)	Σύσταση BTEB:phenyl:surf:HCl:H ₂ O	Ειδική επιφάνεια, m ² /g	Διάμετρος πόρων (BJH), nm	Όγκος πόρων ml/g	H ₂ % wt
C ₁₆ PyBr	1 : 0 : 0.4 : 112 : 1400	1007	-	-	1.12
C ₁₆ PyBr	0.9 : 0.1 : 0.4 : 112 : 1400	994	-	-	0.8
C ₁₆ PyBr	0.8 : 0.2 : 0.4 : 112 : 1400	1081	-	-	1.33



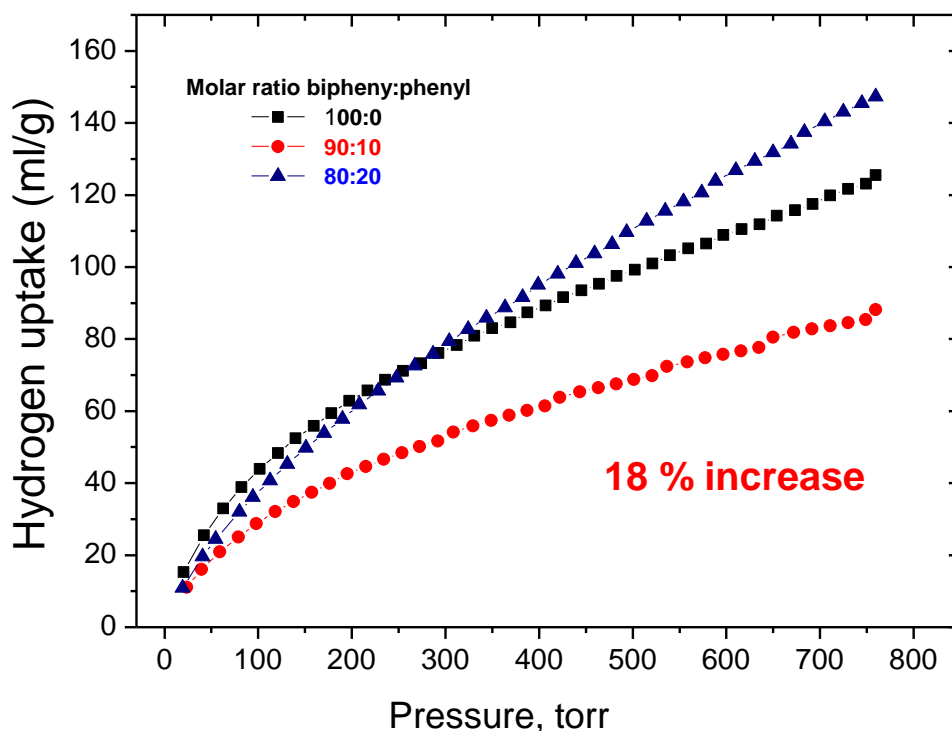
Σχήμα 3.55. Διάγραμματα περίθλασης ακτίνων – X για τα διφαίνυλ-τροποποιημένα πυριτικά στερεά που προκύπτουν με διαφορετική αναλογία Biphenyl:phenyl-triethoxy silane (α)90:10 και (β)80:20 αντίστοιχα.

Οι ανακλάσεις σε υψηλές γωνίες που εμφανίζονται στα μεσοδομημένα στερεά και υποδηλώνουν μία κρυσταλλικότητα του στερεού σε ατομικό επίπεδο δεν εμφανίζονται στα διαγράμματα των αντίστοιχων στερεών που προκύπτουν με την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών.

Οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για τα δύο στερεά φαίνονται στο σχήμα 3.56. Η ειδική επιφάνεια των δύο στερεών είναι παρόμοια της τάξης των 1000 m²g⁻¹ όπως υπολογίσθηκε με χρήση της μεθόδου Brunauer – Emmet – Teller (BET) με το στερεό το οποίο έχει μοριακή αναλογία biphenyl:phenyl 80:20 να εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή επιφάνειας.



Σχήμα 3.56. Ισόθερμες προσρόφησης N₂ στους 77K για τα τροποποιημένα διφαίνυλο – πυριτικά στερεά, (α) 90:10 και (β) 80:20 αντίστοιχα.

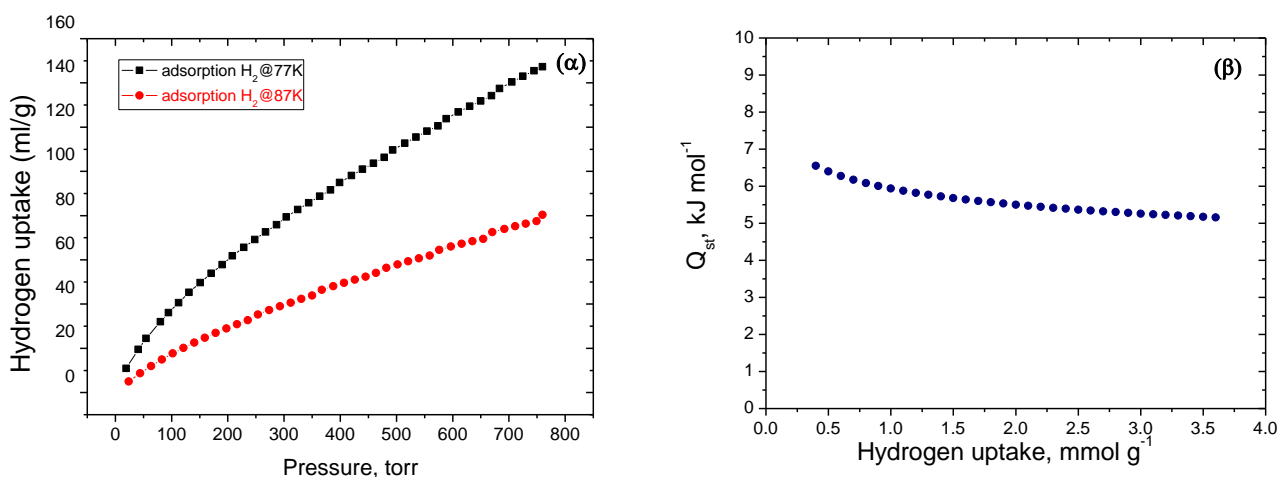


Σχήμα 3.57. Ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου σε 77K και 1 atm για το διφαίνυλο πυριτικό στερεό και τα τροποποιημένα με φαίνυλ ομάδες.

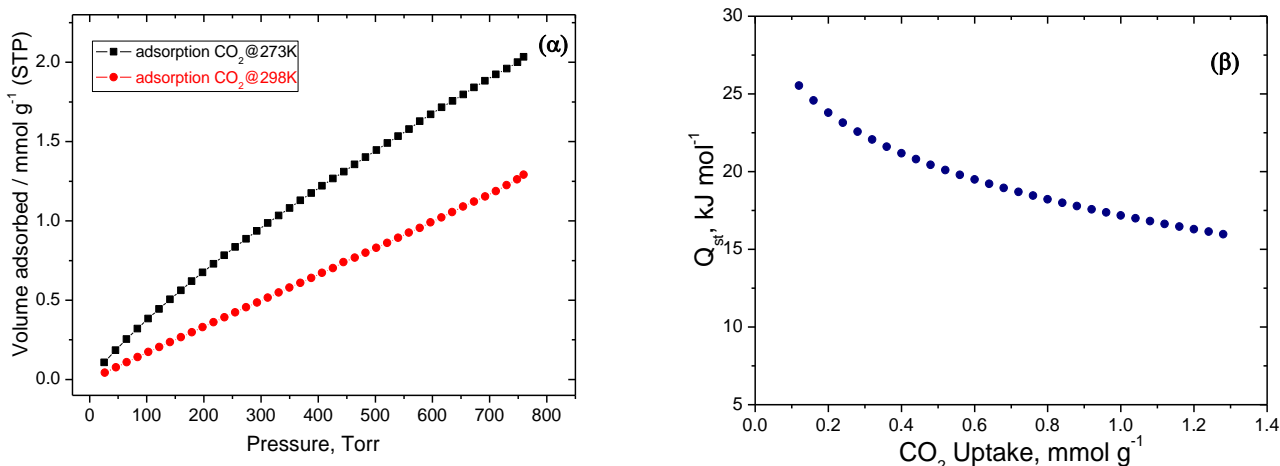
Στο σχήμα 3.57 φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 1 atm για ένα απλό μη τροποποιημένο στερεό και για τα αντίστοιχα τροποποιημένα. Το τροποποιημένο στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 80:20 (BTEB:Phenyl) σε θερμοκρασία 77 K και 1 atm προσροφά ~1.33% wt υδρογόνου. Παρατηρείται μία

αύξηση 18% σε σχέση με το μη τροποποιημένο διφαίνυλο πυριτικό στερεό το οποίο στους 77 K και 1 bar προσροφά 1.13%. Το τροποποιημένο στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 90:10 (Biphenyl:Phenyl) σε θερμοκρασία 77 K και 1 atm προσροφά ~0.8%.

Στο σχήμα 3.58α φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης στους 77 K και 87 K αντίστοιχα για το τροποποιημένο διφαίνυλο πυριτικό στερεό που προκύπτει με μοριακή αναλογία 80:20 (BTEB:Phenyl). Στους 87 K το στερεό προσροφά ~0.6% wt υδρογόνου. Από τις δύο ισόθερμες μπορεί να υπολογισθεί η ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.58β. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~7 kJ mol⁻¹.

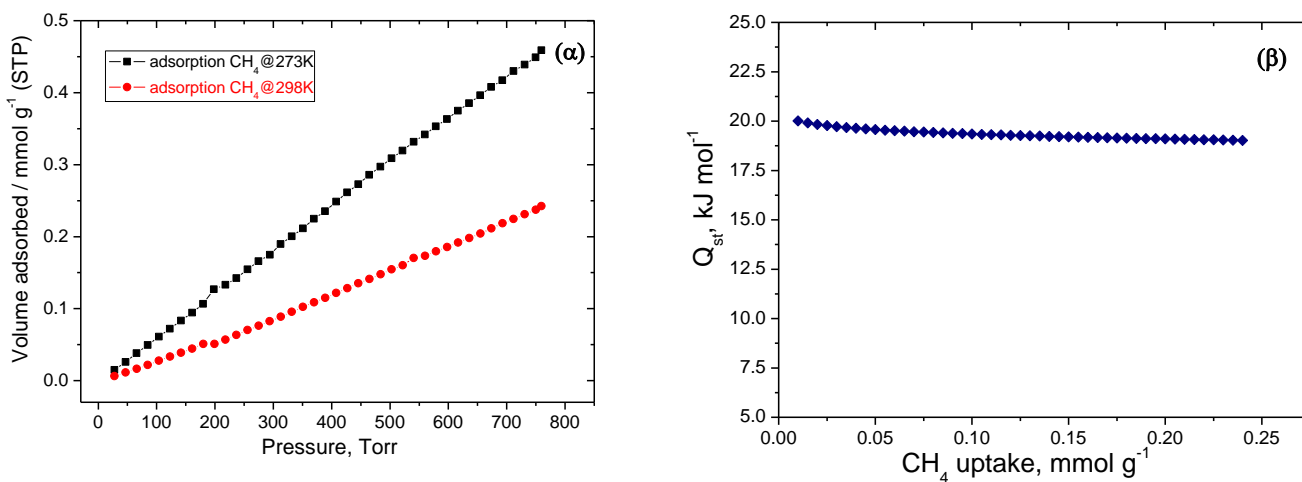


Σχήμα 3.58. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης H₂ στους 77 K και 87K για το τροποποιημένο διφαίνυλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.



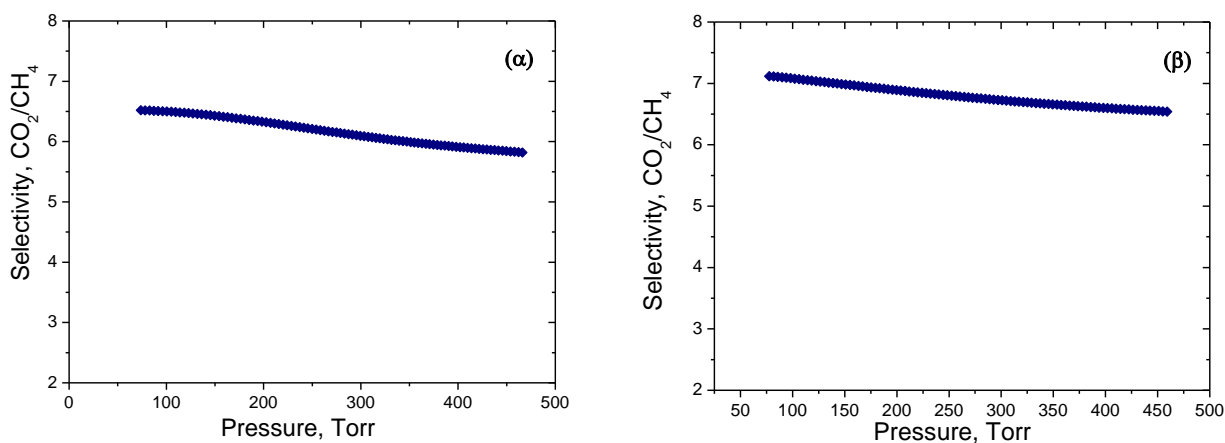
Σχήμα 3.59. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ στους 273 K και 298K για το τροποποιημένο διφαινίλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του CO₂ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (273K και 298K αντίστοιχα) φαίνονται στα σχήματα 3.59α και 3.60α αντίστοιχα. Το CO₂ που προσροφάται σε πίεση 1bar, και θερμοκρασία 273K είναι 2 mmol g⁻¹ ενώ σε θερμοκρασία 298K είναι 1.3 mmol g⁻¹. Η προσρόφηση του μεθανίου σε συνθήκες όμοιες με του CO₂ είναι 0.4 mmol g⁻¹ στους 273 K και 0.24 mmol g⁻¹ στους 298 K. Το CO₂ προσροφάται πιο ισχυρά σε σχέση με το CH₄ το οποίο είναι αναμενόμενο, επειδή το CO₂ εμφανίζει τετραπολική ροπή.



Σχήμα 3.60. (α) Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CH₄ στους 273 K και 298K για το μικροπορώδες διφαινίλο-πυριτικό στερεό, (β) Ενθαλπία προσρόφησης του CH₄ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Στο σχήμα 3.59β και 3.60β, φαίνονται οι ενθαλπίες προσρόφησης του CO₂ και του CH₄ αντίστοιχα, συναρτήσει του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, όπως αυτές υπολογίσθηκαν κάνοντας χρήση της εξίσωσης Clausius – Clapeyron. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~25.5 kJ mol⁻¹ για το CO₂ ενώ για το CH₄ είναι ~20 kJ mol⁻¹.



Σχήμα 3.61. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσεως όπως υπολογίστηκε από το μοντέλου IAST (α) 298K και (β) 273K.

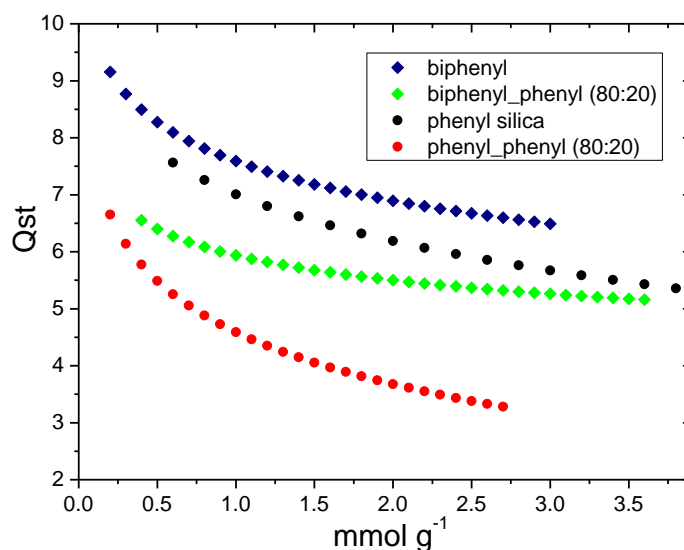
Με χρήση του μοντέλου IAST (Ideal Adsorption Solution Theory) όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της πίεσης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.61 για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 298K και 273K αντίστοιχα. Η εκλεκτικότητα στους 298K στο όριο μηδενικής κάλυψης είναι 6.5 και στους 273K είναι 7.1.

3.4 Συμπεράσματα – Σύνοψη

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση νέων νανοπορωδών οργανοπυριτικών στερεών χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα μόρια φαίνυλο και διφαίνυλο αλκόξυ πυριτικές ομάδες. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω:

- Έγινε για πρώτη φορά συγκριτική μελέτη της προσρόφησης αερίων H₂, CO₂, CH₄ σε διαφορετικές θερμοκρασίες στερεών τις οικογένειας των Νανοπορωδών Οργανοπυριτικών Στερεών.

- Πραγματοποιήθηκε σύνθεση του φαίνυλο-πυριτικού στερεού σε κλίμακα γραμματίων με βελτιωμένα δομικά χαρακτηριστικά και ακολούθησε πλήρης μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων σε H_2 , CO_2 , CH_4 .
- Το μικροπορώδες στερεό βασισμένο σε διφαίνυλο-σιλάνιο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά σε όξινο περιβάλλον με $C16PyBr$ και η προσροφητική του ικανότητα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με το στερεό βασισμένο σε φαίνυλο-σιλάνιο.
- Πραγματοποιήθηκε τροποποίηση του ανόργανου σκελετού με φαίνυλο-ομάδες στο εσωτερικό των πόρων του φαίνυλο-πυριτικού στερεού και του διφαίνυλο-στερεού, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο το ποσοστό του προσροφούμενου υδρογόνου (~23% και ~19% αντίστοιχα).
- Τα στερεά προσροφούν υδρογόνο από 0.6 έως **1.32 % wt σε 77K και 1 atm**. Οι ενθαλπίες προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας υπολογίστηκαν εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius – Clapeyron και κυμαίνονται από ~7 έως ~9 $kJ mol^{-1}$ σε μηδενική κάλυψη.



- Υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO_2/CH_4 για τα νανοπορώδη οργανοπυριτικά στερεά σαν συνάρτηση της πίεσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες στους 298K και 273K αντίστοιχα χρησιμοποιώντας το μοντέλο IAST, οι τιμές που βρέθηκαν είναι αρκετά υψηλές σε σχέση με υλικά όπως το ZIF-100 (5.9) και το BLP Carbon (2.5).

Βιβλιογραφία

- ¹ A. Monnier, F. SchEth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. Chmelka, *Science*, **1993**, 261, 1299 – 1303.
- ² S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611 – 9614.
- ³ T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867 – 871.
- ⁴ B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3302 – 3308.
- ⁵ T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1878 – 1881; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 1808 – 1811.
- ⁶ M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C. W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 282, 728 – 733.
- ⁷ S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9611 – 9614. [177] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 1878 – 1881; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 1808 – 1811.
- ⁸ A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3857 – 3863.
- ⁹ S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5660 – 5661.
- ¹⁰ S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, S. Lang, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9118 – 9123.
- ¹¹ T. Ren, X. Zhang, J. Suo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 54, 139 – 144.
- ¹² B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3302 – 3308.
- ¹³ O. Muth, C. Schellbach, M. Froba, *Chem. Commun.*, **2001**, 2032 – 2033.
- ¹⁴ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, E. M. Wong, J.-S. Lin, B. P. Gaber, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4411 – 4412.
- ¹⁵ W. Guo, J.-Y. Park, M.-O. Oh, H.-W. Jeong, W.-J. Cho, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2295 – 2298.
- ¹⁶ X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 4684 – 4689.
- ¹⁷ X. Bao, X. S. Zhao, X. Li, J. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 237, 380 – 386.
- ¹⁸ X. Y. Bao, X. S. Zhao, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 16 441 – 16450.
- ¹⁹ H. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Rozi`re, R. Dutartre, *Chem. Commun.*, **2001**, 2568 – 2569.
- ²⁰ W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Commun.*, **2003**, 2692 – 2693.
- ²¹ L. Zhao, G. Zhu, D. Zhang, Y. Di, Y. Chen, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 765 – 768.
- ²² E. B. Cho, K. Char, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 270 – 275.

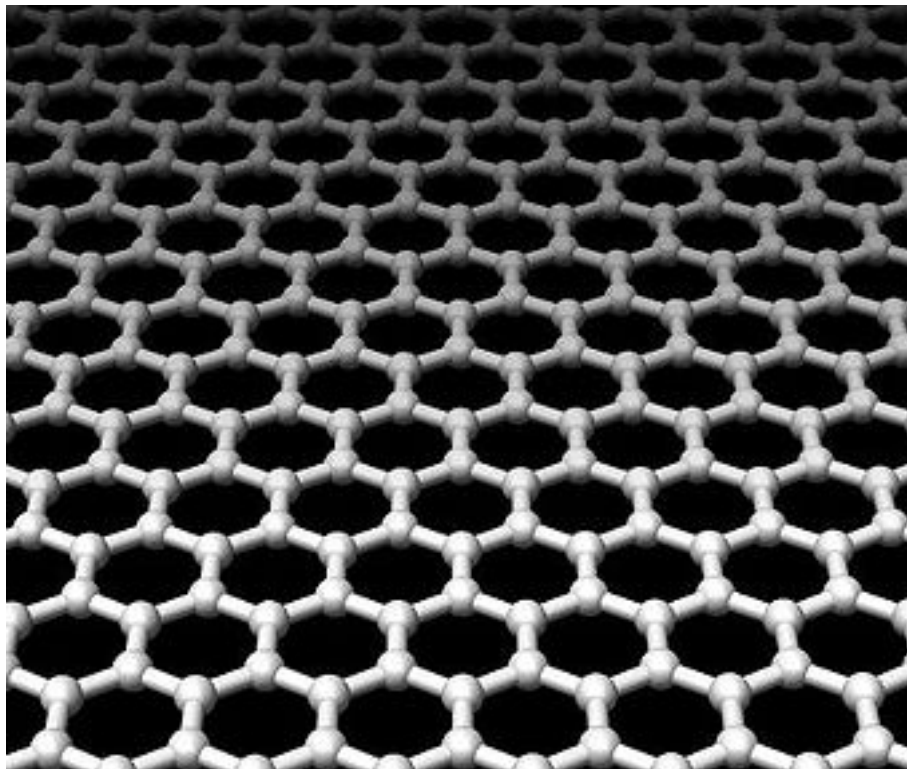
- ²³ J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G. A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1903 – 1905.
- ²⁴ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9712 – 9716.
- ²⁵ M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C. W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 282, 728 – 733.
- ²⁶ M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C.W. Thomas, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12628 – 12634.
- ²⁷ L. Zhang, Q. Yang, W.-H. Zhang, Y. Li, J. Yang, D. Jiang, G. Zhu, C. Li, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2562 – 2568.
- ²⁸ S. Hamoudi, S. Kaliaguine, *Chem. Commun.*, **2002**, 2118 – 2119.
- ²⁹ M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3509 – 3514.
- ³⁰ T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, 402, 867 – 871.
- ³¹ K. Nakajima, D. Lu, J. N. Kondo, I. Tomita, S. Inagaki, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 950 – 951.
- ³² W. Wang, S. Xie, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1756 – 1762.
- ³³ K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science*, **2003**, 302, 266 – 269.
- ³⁴ C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, **1999**, 2539 – 2540.
- ³⁵ S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **2002**, 416, 304 – 307.
- ³⁶ N. Bion, P. Ferreira, I. S. Goncalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1910 – 1913.
- ³⁷ Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2002**, 2410 – 2411.
- ³⁸ W. Wang, W. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4886 – 4889.
- ³⁹ M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1209 – 1213.
- ⁴⁰ M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15176 – 15177.
- ⁴¹ A. Sayari, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12194 – 12195.
- ⁴² M. Cornelius, F. Hoffmann, M. Froba, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6674 – 6678.
- ⁴³ M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13886 – 13895.
- ⁴⁴ G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 3202 – 3206.
- ⁴⁵ W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5465 – 5472.
- ⁴⁶ W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, **2004**, 2426 – 2427.
- ⁴⁷ J. Morell, G. Wolter, M. Froba, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 804 – 808.
- ⁴⁸ W. J. Hunks, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 259 – 266.
- ⁴⁹ K. Landskron, G. A. Ozin, *Science*, **2004**, 306, 1529 – 1532.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Υλικά βασισμένα σε άνθρακα

4.1 Άμορφο Οξείδιο του Γραφενίου

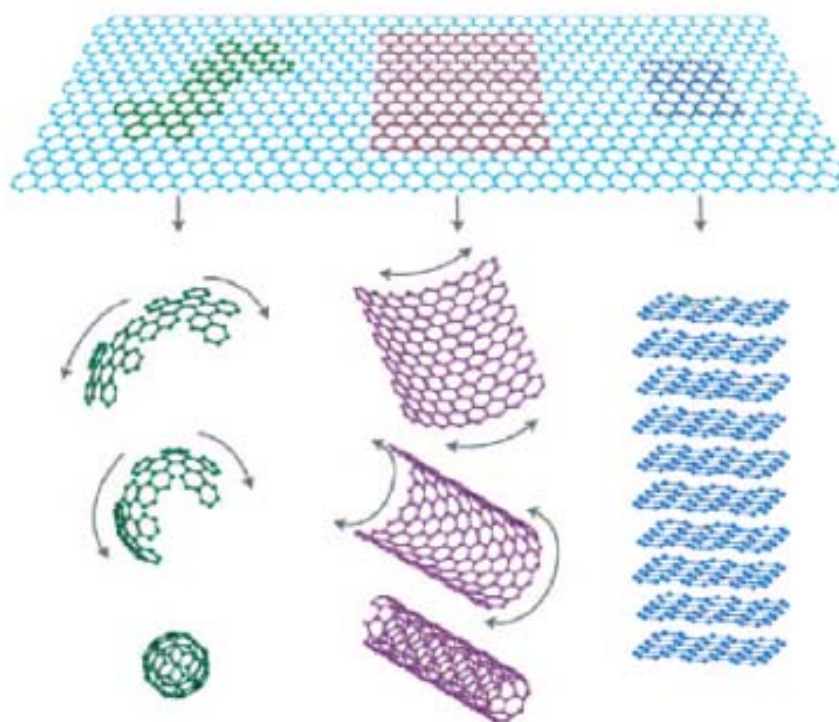
Αν και η δομή του γραφίτη είναι γνωστή πολλά χρόνια, το γραφένιο, μια αλλοτροπική μορφή sp^2 υβριδισμένου άνθρακα ανακαλύφθηκε μόλις πρόσφατα. Πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στην ονοματολογία, μιας και ο γραφίτης αφορά μια τρισδιάστατη δομή (3D). Από την άλλη, το γραφένιο δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα απομονωμένο φύλλο γραφίτη, με πάχος μόλις ένα άτομο. Μια κάτοψη του φύλλου παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Κάτοψη ενός φύλλου γραφενίου.

Το γραφένιο είναι η βασική δομική μονάδα όλων των γραφιτικών μορφών άνθρακα (σχήμα 4.2), και αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία έρευνας των τελευταίων 5 χρόνων.^{1,2,3,4} Έτσι λοιπόν, το γραφένιο, αποτελούμενο από απομονωμένα φύλλα γραφίτη, έχει προσελκύσει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον σε παγκόσμιο επίπεδο εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών του ιδιοτήτων^{5,6}.

Μερικές από τις σημαντικότερες ιδιότητες του γραφενίου είναι το κβαντισμένο φαινόμενο Hall σε θερμοκρασία δωματίου (quantum Hall effect at room temperature),^{7,8,9,10} το ελεγχόμενο ενεργειακό χάσμα (tunable band gap),¹¹ και η υψηλή αγωγιμότητα.¹²



Σχήμα 4.2. Το γραφένιο ως δομικός λίθος όλων των γραφιτικών μορφών άνθρακα.

Το φύλλο του γραφενίου αναμένεται να είναι ένα τέλειο επίπεδο, στην πραγματικότητα όμως παρουσιάζει μία κυματοειδή μορφή, η οποία οφείλεται σε θερμικές διακυμάνσεις.¹ Ένα ιδανικό γραφένιο αποτελείται από ένα απλό φύλλο, υπάρχουν όμως δείγματα γραφενίου με 2 ή περισσότερα φύλλα τα οποία είναι επίσης υπό διερεύνηση με εξίσου μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Τρεις διαφορετικοί τύποι γραφενίων μπορούν να ορισθούν με βάση των αριθμό των φύλλων που περιέχουν: το *απλό φύλλο γραφενίου* (single-layer graphene, SG), το *δύο φύλλων γραφένιο* (bilayer graphene, BG), και το *γραφένιο με λίγα φύλλα* (few – layer graphene, FG, με αριθμό φύλλων ≤ 10).¹³ Αν και αρχικά, γραφένια τα οποία αποτελούνταν από ένα ή δύο φύλλα λαμβάνονταν μηχανικά (micro-mechanical

cleavage),⁸ πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί αρκετές στρατηγικές για την σύνθεση γραφενίων.¹⁴

Ο γραφίτης είναι φτηνός και διαθέσιμος σε μεγάλες ποσότητες και ο διαχωρισμός του γραφίτη σε απομονωμένα φύλλα *μηχανικά*¹⁰ (top-down method), δίνει μικρές ποσότητες απομονωμένων φύλλων γραφενίου, ενώ ο διαχωρισμός του γραφίτη σε απομονωμένα φύλλα *χημικά*^{14,15,16,18,19} έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί αρκετές στρατηγικές για την σύνθεση απομονωμένων γραφενίων οι οποίες βασίζονται σε intercalation¹⁵, κατεργασία με υπέρηχους (sonication) σε διάφορους διαλύτες,^{16,17} bottom-up organic synthesis,¹⁸ και χημική αναγωγή του γραφίτη σε λίγα φύλλα οξειδίου του γραφίτη (chemical exfoliation of graphite).^{19,20,21,22,23,24,25,26,27} Ωστόσο, απλό γραφένιο και με λίγα φύλλα έχουν αναπτυχθεί επιταξιακά με χημική εναπόθεση ατμού (chemical vapour deposition) από υδρογονάνθρακες σε μεταλλικές και μη μεταλλικές επιφάνειες,^{28,29,30} σε υπόστρωμα ελεύθερο από απόθεση (substrate free deposition)³¹ και με θερμική διάσπαση του SiC (thermal decomposition).^{32,33}

Για τον χαρακτηρισμό του γραφενίου χρησιμοποιείτε ένα μεγάλο πλήθος μικροσκοπικών και άλλων φυσικών τεχνικών συμπεριλαμβανομένων της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (STM), Περίθλαση ακτίνων-X (XRD), και φασματοσκοπία FT-IR και Raman. Το AFM δείχνει τον αριθμό των φύλλων του στερεού,¹¹ ενώ από το STM³⁴ και το TEM^{35,36} λαμβάνονται εικόνες οι οποίες είναι χρήσιμες για τον καθορισμό της μορφολογίας και της δομής του γραφενίου. Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία για τον χαρακτηρισμό του γραφενίου.

Το γραφένιο εμφανίζει πολλές εφαρμογές λόγω του μεγάλου εύρους των ιδιοτήτων του, όπως μαγνητικές, ηλεκτρικές, ηλεκτροχημικές και επιφανειακές ιδιότητες.

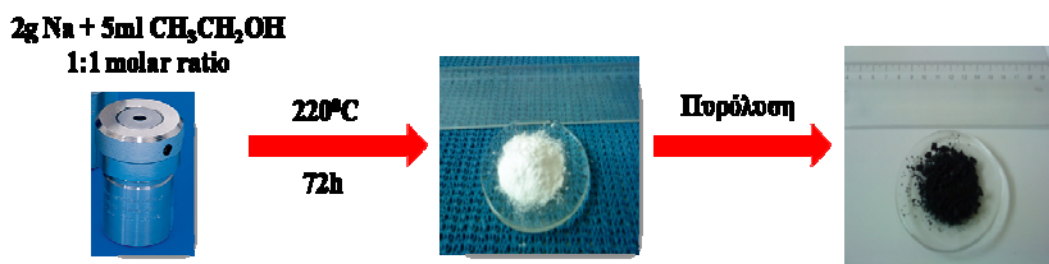
Παρόλα αυτά, η σύνθεση του γραφενίου σε καθαρή μορφή και μεγάλες ποσότητες (κλίμακα γραμμαρίων), με στόχο την μελέτη του συγκεκριμένου στερεού σε διεργασίες όπως η προσρόφηση και ο διαχωρισμός αερίων, αποτελεί σήμερα μια πρόκληση. Πρόσφατα αναφέρθηκε ένας νέος τρόπος για την παρασκευή κρυσταλλικού γραφενίου σε bulk μορφή που στηρίζεται στην πυρόλυση αιθοξειδίου του νατρίου.³⁷ Ακολουθώντας ανάλογη συνθετική μεθοδολογία και διαφοροποιώντας

τις συνθήκες πυρόλυσης, παρασκευάσαμε ένα νέο στερεό το οποίο μορφολογικά είναι όμοιο με το γραφένιο της σχετικής αναφοράς (φωτογραφίες TEM, SEM) αλλά παρόλα αυτά είναι άμορφο σε ατομικό επίπεδο. Επιπλέον, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) στο συγκεκριμένο στερεό, έδειξε την παρουσία υδροξυλομάδων, ενώ η ειδική επιφάνεια είναι σχεδόν τριπλάσια ($1708 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) από την αντίστοιχη του κρυσταλλικού στερεού ($612 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Όπως περιγράφεται παρακάτω στο συγκεκριμένο άμορφο στερεό, πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης αερίων H_2 , CO_2 , και CH_4 σε διαφορετικές θερμοκρασίες και προδριόριστηκε η εκλεκτικότητα του CO_2 σε σχέση με το CH_4 .

4.2.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Άμορφου Οξειδίου του Γραφενίου

Η σύνθεση του άμορφου οξειδίου του γραφενίου, πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο που προτάθηκε από τον Stride και τους συνεργάτες του,³⁷ εφαρμόζοντας μία διαφορετική μεθοδολογία πυρόλυσης του πρόδρομου στερεού.

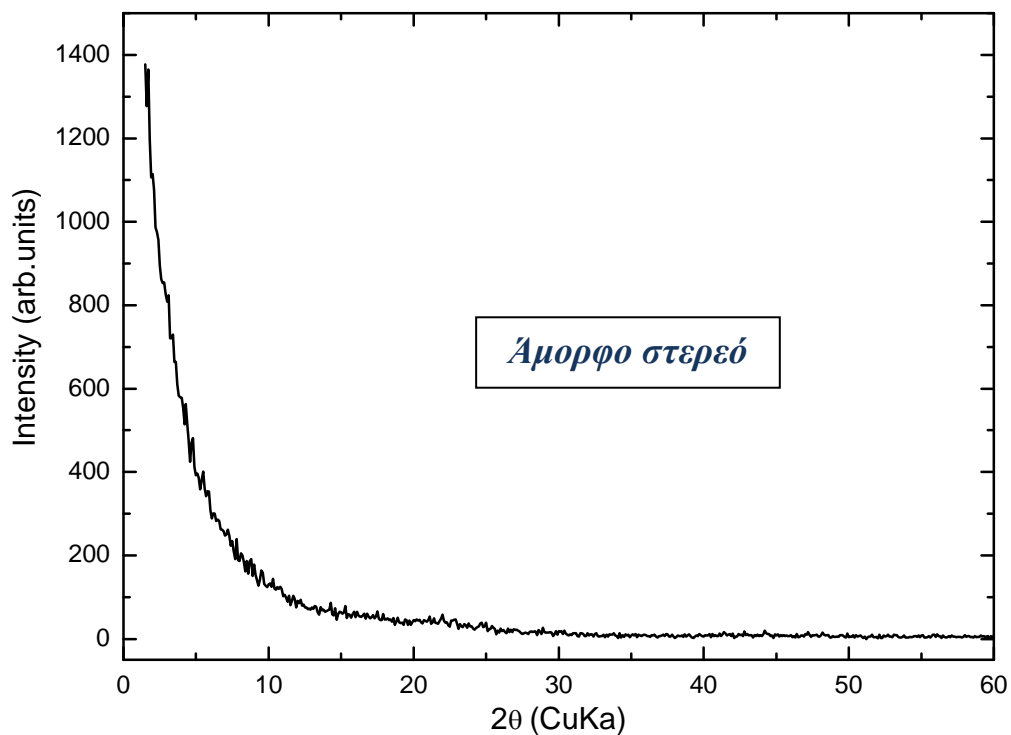
Στο σχήμα 4.3 φαίνεται η γενική συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε. Σε δοχείο Teflon χωρητικότητας 23ml, τοποθετήθηκαν σε αναλογία 1:1 μεταλλικό νάτριο (2g) και αιθανόλη (5ml). Η ανάμειξη των αντιδρώντων πραγματοποιήθηκε σε glove box υπό ατμόσφαιρα N_2 . Στην συνέχεια, το δοχείο τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου Parr (acid digestion bomb) και θερμάνθηκε στους $220 \text{ }^\circ\text{C}$ για 72h ώρες. Το πρόδρομο προϊόν (μίγμα αιθοξειδίου του νατρίου και αιθανόλης) που προκύπτει από την παραπάνω διαλυτο-θερμική αντίδραση, έχει άσπρο χρώμα. Ακολούθησε γρήγορη πυρόλυση του πρόδρομου στερεού σε quartz σωλήνα υπό κενό. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 2 στάδια: το 1^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας στους $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ρυθμό ανόδου $17.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και παραμονή για 10min και το 2^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας στους $850 \text{ }^\circ\text{C}$, ρυθμό ανόδου $4.4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και παραμονή σε αυτή την θερμοκρασία για 4h ώρες. Ακολούθησε ψύξη του σωλήνα. Το τελικό στερεό έχει μαύρο χρώμα και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως με αρκετή ποσότητα νερού για την εξουδετέρωση υπολειμμάτων μεταλλικού νατρίου. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλήθηκε με άφθονη ποσότητα νερού και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση είναι $\sim 0.1 \text{ g}$ στερεού ανά 2 ml αιθανόλης.



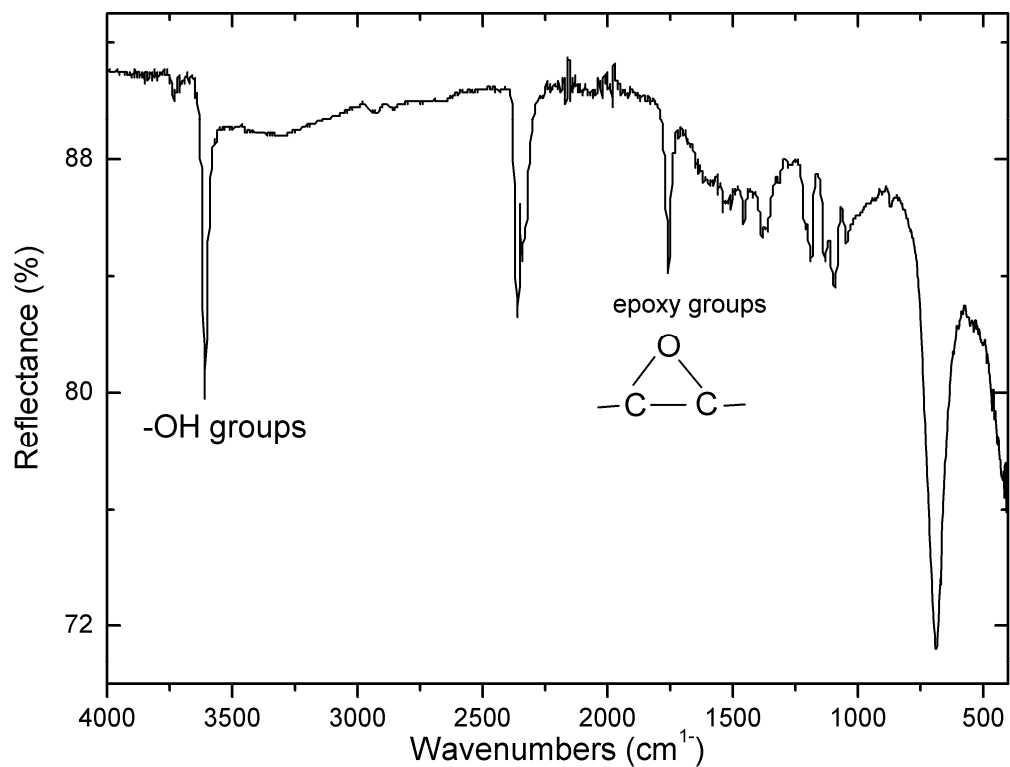
Σχήμα 4.3. Γενική συνθετική πορεία για την σύνθεση σε μεγάλη κλίμακα άμορφου οξειδίου του γραφενίου.

Το στερεό χαρακτηρίστηκε με τις ακόλουθες τεχνικές: περίθλαση ακτίνων- X σε δείγμα σκόνης (PXRD), φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR και RAMAN, μέτρηση ειδικής επιφάνειας (ποροσιμετρία N_2), θερμική ανάλυση (TGA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM).

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X του στερεού μετά την πυρόλυση στους $850\text{ }^\circ\text{C}$, φαίνεται στο σχήμα 4.4. Το διάγραμμα ακτίνων - X , τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές γωνίες δεν εμφανίζει κορυφές τύπου Bragg, υποδηλώνοντας έτσι την απουσία οποιασδήποτε περιοδικότητας σε μεσοσκοπικό και ατομικό επίπεδο. Φαίνεται λοιπόν από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων- X ότι το τελικό στερεό είναι *άμορφο*.



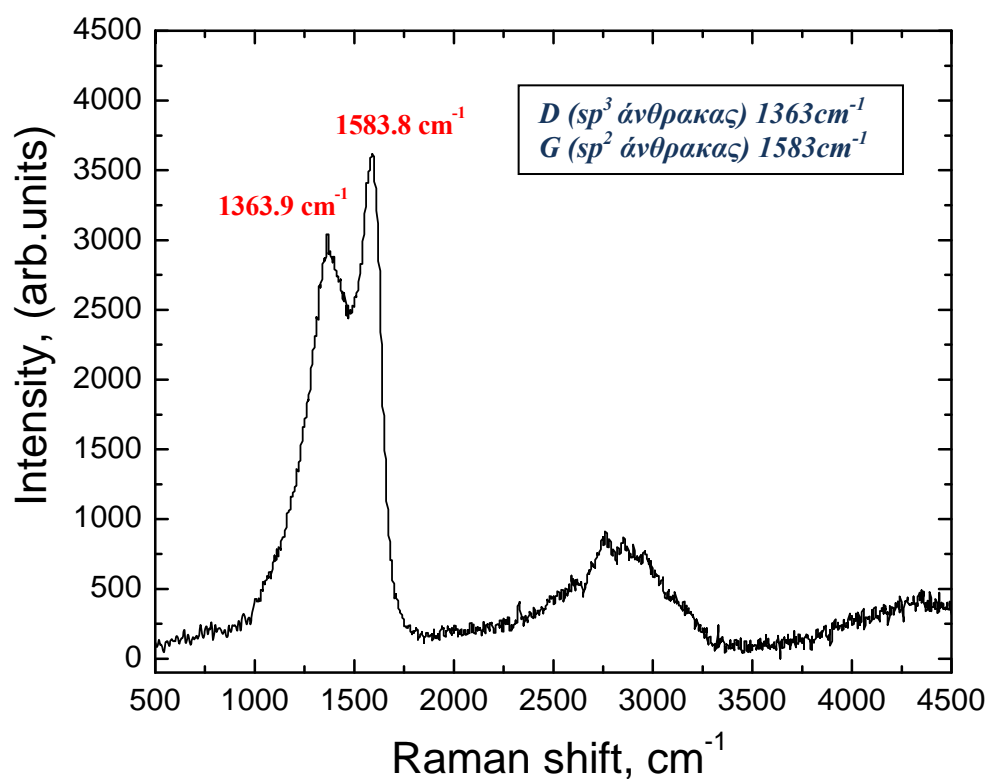
Σχήμα 4.4. Διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού που προέκυψε μετά την πυρόλυση του πρόδρομου στερεού.



Σχήμα 4.5. ATR-IR φάσμα οξειδίου του γραφενίου.

Σημαντικές πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό του στερεού ελήφθησαν από φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και RAMAN. Στο σχήμα 4.5, παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (IR) στο οποίο η έντονη και οξεία κορυφή στα 3610 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των ομάδων -OH (υδροξυλομάδων). Επίσης, η έντονη και οξεία κορυφή στα 1760 cm^{-1} αποδίδεται σε εποξειδικές ομάδες.

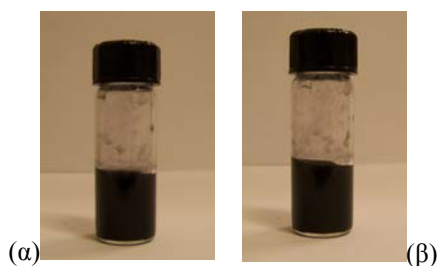
Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω χαρακτηρισμό του τελικού στερεού. Το φάσμα Raman του στερεού στην περιοχή $500\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε δείγμα σκόνης και παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6. Στο φάσμα Raman του στερεού διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές σε συχνότητα 1363 και 1588 cm^{-1} που αποδίδονται στις γραφιτικές D και G ζώνες αντίστοιχα. Η ζώνη G (G-band) αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η ζώνη D αντιστοιχεί είτε σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτύου των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), εκφράζει τον βαθμό των ατελειών του γραφιτικού πλέγματος.



Σχήμα 4.6. Φάσμα Raman του στερεού σε θερμοκρασία δωματίου.

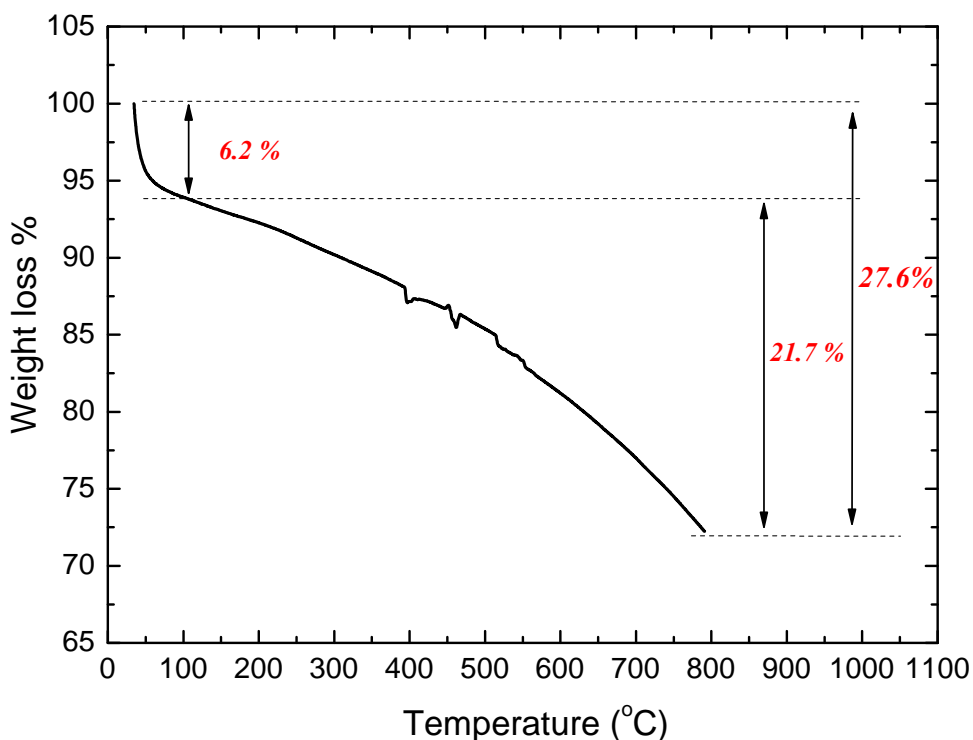
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, το λαμβανόμενο στερεό μπορεί να περιγραφεί ως *άμορφο οξείδιο του γραφενίου*.

Λόγο της ύπαρξης στο στερεό ομάδων $-OH$ (υδροξυλομάδων) και εποξειδικών ομάδων πραγματοποιήθηκε μελέτη της διασποράς του στερεού σε H_2O . Στο σχήμα 4.7 φαίνεται η διασπορά του στερεού μετά από 1h κατεργασίας με υπέρηχους και μετά από 3 βδομάδες. Το στερεό διασπείρεται στο H_2O (συγκέντρωση διαλύματος $1mg\ ml^{-1}$) και είναι σταθερό για αρκετές εβδομάδες. Η παρουσία των $-OH$ και των εποξειδικών ομάδων κάνουν την επιφάνεια του στερεού ισχυρά υδρόφυλλη, επιτρέποντας την πλήρη διασπορά του στερεού στο H_2O .



Σχήμα 4.7. Διασπορά του στερεού σε H_2O (α) μετά την κατεργασία με υπέρηχους και (β) μετά από 3 βδομάδες.

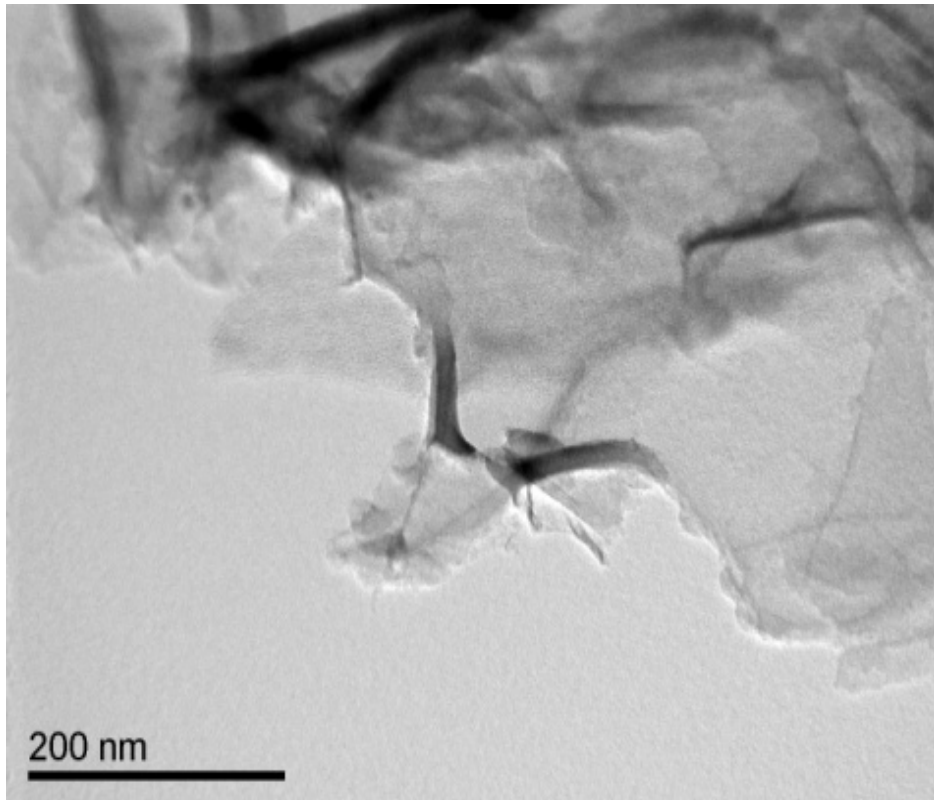
Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του άμορφου οξειδίου του γραφενίου υπό αέρα φαίνεται στο σχήμα 4.8.



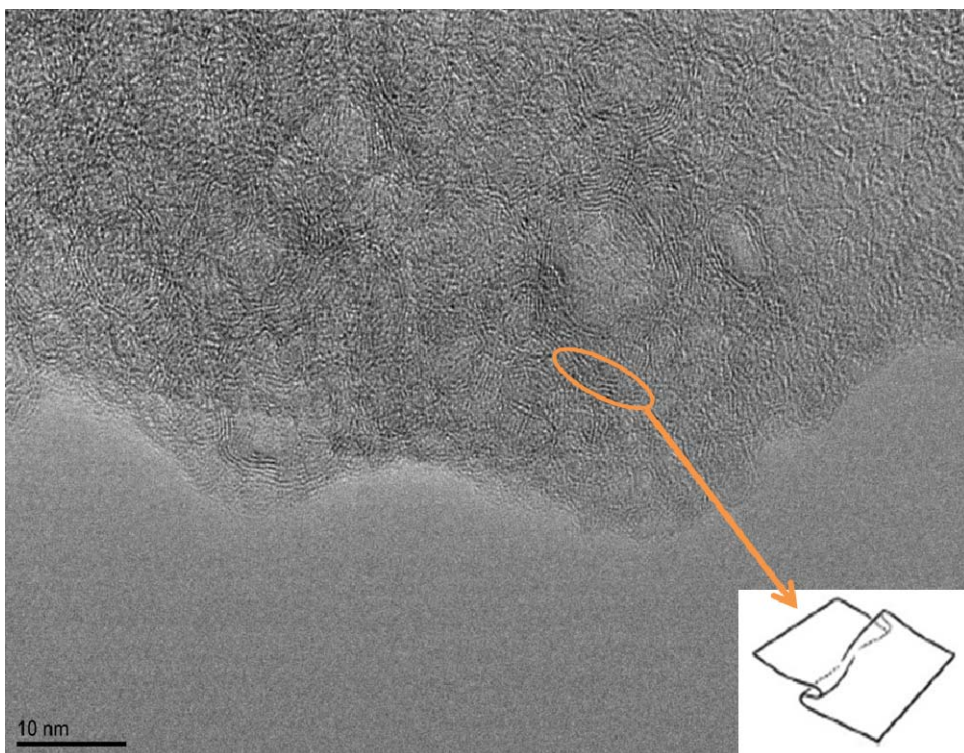
Σχήμα 4.8. Καμπύλη μεταβολής του βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το άμορφο οξείδιο του γραφενίου υπό ροή Αζώτου.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA για το άμορφο οξείδιο του γραφενίου υπό ροή αζώτου (σχήμα 4.8), έδειξε απώλεια βάρους στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 30 °C και 800 °C . Η απώλεια βάρους πραγματοποιείται σε 2 στάδια. Το πρώτο στάδιο στην περιοχή θερμοκρασιών 30-110 °C, και το δεύτερο πάνω από τους 110 °C (110 - 800 °C). Η πρώτη απώλεια βάρους 6.2 % οφείλεται σε υγρασία (μόρια νερού) τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του στερεού, ενώ η δεύτερη απώλεια βάρους οφείλεται σε διάσπαση του άμορφου οξειδίου του γραφενίου.

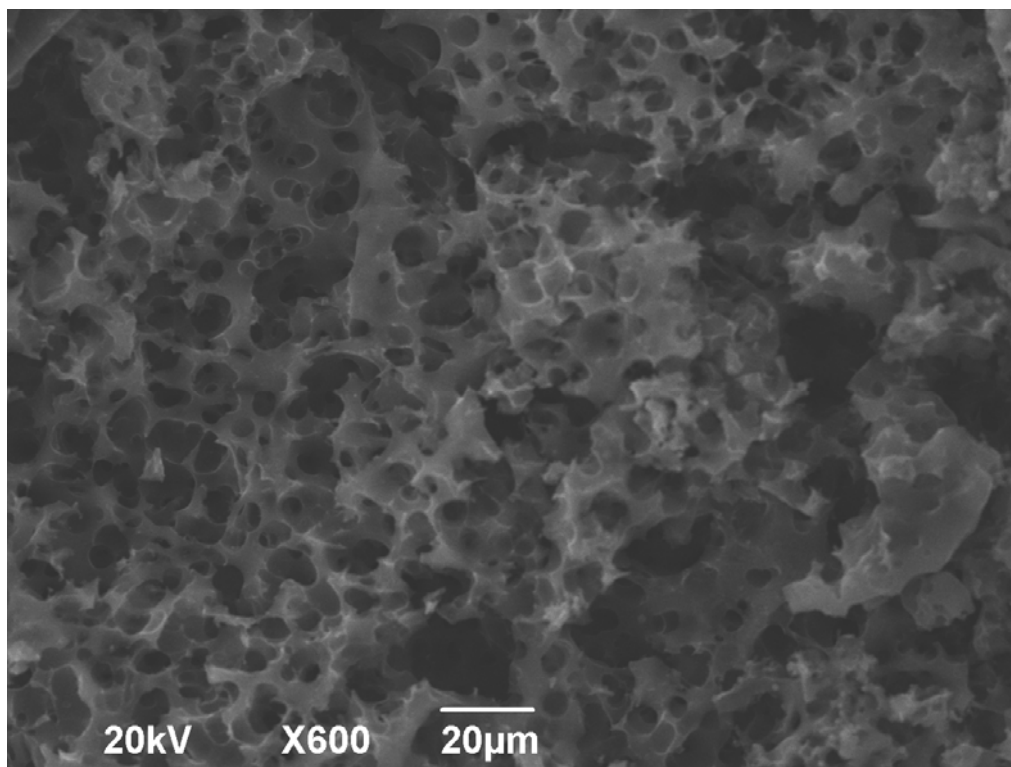
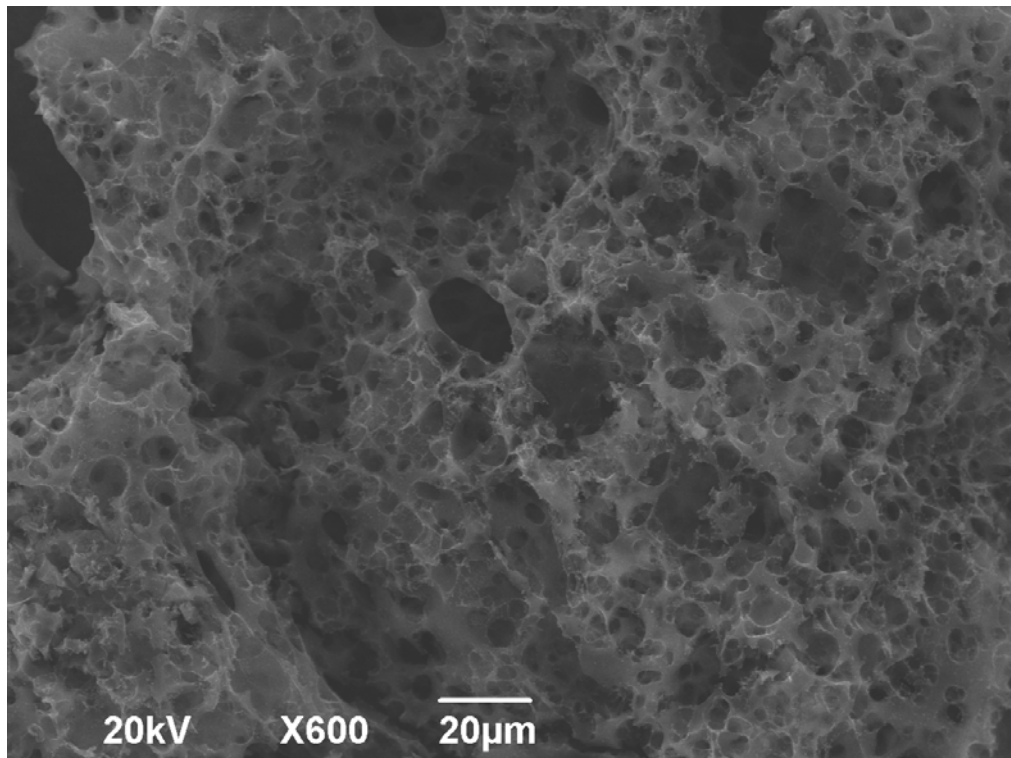
Για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας και της δομής του άμορφου οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σάρωσης (SEM). Στο σχήμα 4.9, παρουσιάζεται αντιπροσωπευτική εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) του στερεού, στην οποία παρατηρείται η ύπαρξη λεπτών φύλλων.



Σχήμα 4.9. Αντιπροσωπευτική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του άμορφου οξειδίου του γραφενίου που προέκυψε μετά από πυρόλυση στους 850°C.



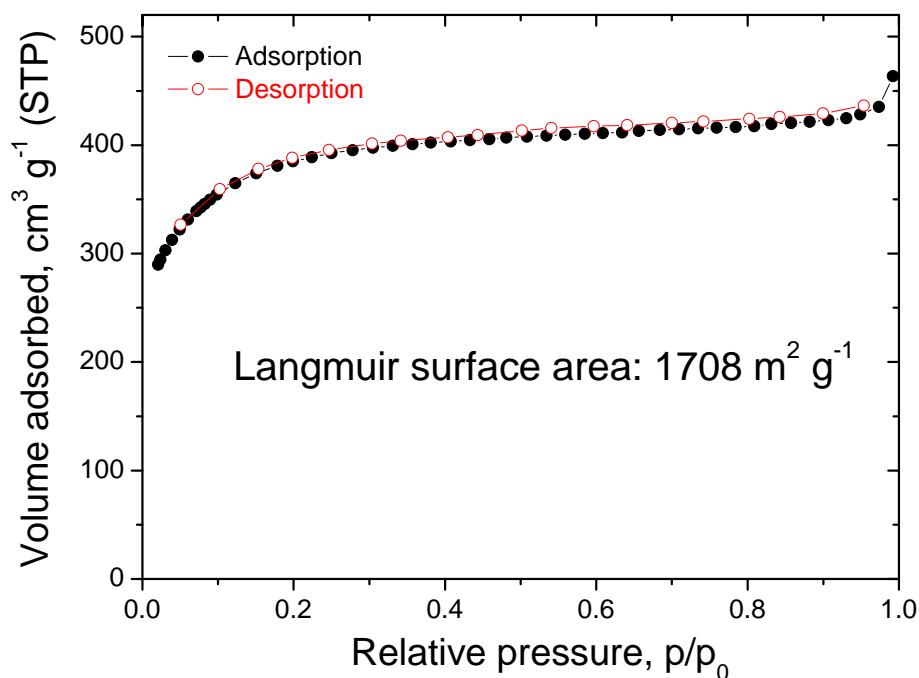
Σχήμα 4.10. Αντιπροσωπευτική φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας.



Σχήμα 4.12. Αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του άμορφου οξειδίου του γραφενίου.

Στο σχήμα 4.9, παρουσιάζεται αντιπροσωπευτική εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) στην οποία διακρίνεται ο σχηματισμός λεπτών φύλλων. Αντιπροσωπευτική φωτογραφία TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution TEM, HRTEM) φαίνεται στο σχήμα 4.10 και δείχνει ότι το λεπτό φύλλο σε κάποιες περιοχές αναδιπλώνεται μέσω π-π αλληλεπιδράσεων. Η απόσταση 3.7 Å που παρατηρείται στις περιοχές αναδίπλωσης είναι τυπική π-π αλληλεπιδράσεων, όπως ακριβώς εμφανίζονται στην δομή του γραφίτη. Επιπλέον, περίθλαση ηλεκτρονίων σε επιλεγμένες περιοχές (Selected Area Electron Diffraction, SAED) έδειξε την απουσία περιοδικότητας, επιβεβαιώνοντας τον σχηματισμό άμορφου στερεού.

Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) στις οποίες φαίνεται ο σχηματισμός ενός «αφρώδους» στερεού.



Σχήμα 4.12. Ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N₂ στους 77K του άμορφου οξειδίου του γραφενίου.

Η ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K) για το άμορφο οξείδιο του γραφενίου είναι τύπου I και δεν παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης (σχήμα 4.12). Η ειδική επιφάνεια του στερεού εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir είναι 1708 m²g⁻¹ ενώ ταυτόχρονα είναι εμφανής η απουσία μακροπορώδους.

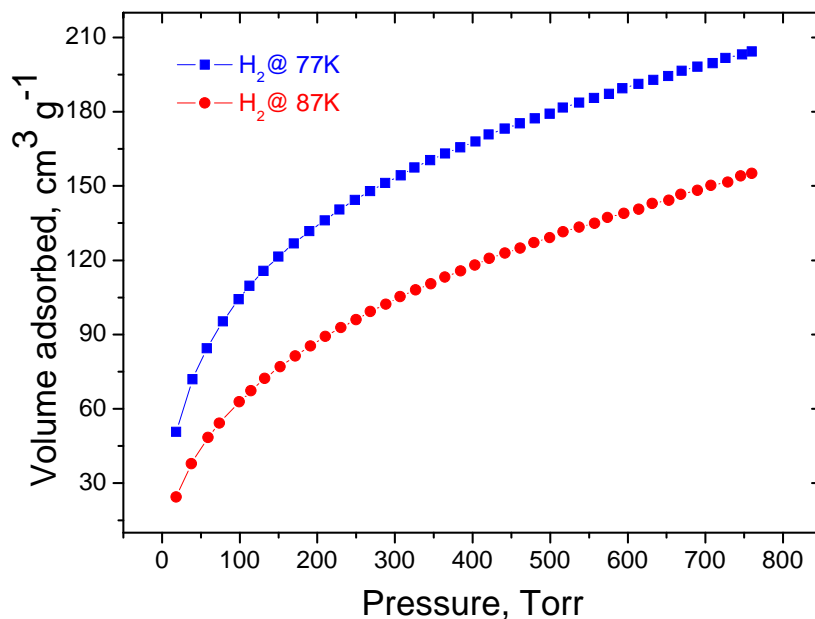
Η ειδική επιφάνεια ενός απλού φύλλου γραφενίου (Single – layer Graphene, SG) είναι 2600 m²g⁻¹ και υπολογίσθηκε γεωμετρικά από τον Peigney και τους συνεργάτες του.³⁸ Σε γραφένια τα οποία αποτελούνται από λίγα φύλλα (Few – layer Graphene, FG με αριθμό φύλλων ≤10) έχει υπολογισθεί η ειδική επιφάνεια με χρήση της μεθόδου Brunauer – Emmet – Teller (BET), οι τιμές της οποίας κυμαίνονται μεταξύ 270-1550m²g⁻¹. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας σε μερικά από αυτά, προσεγγίζουν την τιμή απλού φύλλου γραφενίου.

Στην περίπτωση του άμορφου οξειδίου του γραφενίου που συνθέσαμε, η ειδική επιφάνεια είναι 1436 m²g⁻¹ με χρήση του μοντέλου Brunauer – Emmet – Teller (BET) που είναι πολύ υψηλή τιμή σύμφωνα με τα παραπάνω.

Μετά την επιτυχή σύνθεση και τον χαρακτηρισμό του στερεού, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το άμορφο οξείδιο του γραφενίου είναι μια πολλά υποσχόμενη δομή για την μελέτη προσρόφησης αερίων όπως H_2 , CO_2 , και CH_4 .

4.2.2 Προσρόφηση Αερίων H_2 , CO_2 , και CH_4

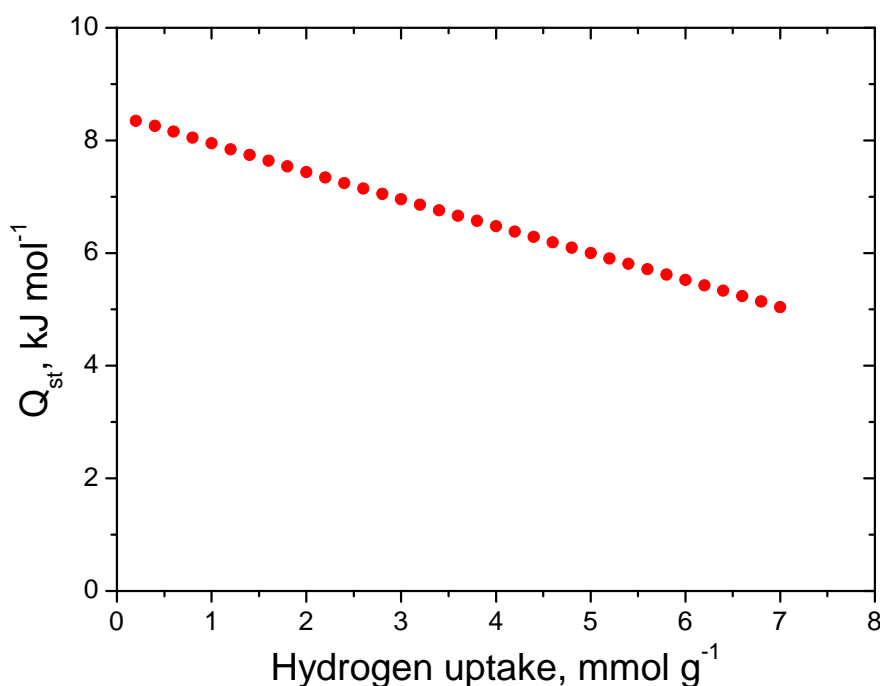
Ο κυριότερος στόχος για τον οποίο συνθέσαμε το άμορφο οξείδιο του γραφενίου ήταν η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων, όπου σε παρόμοιου τύπου στερεά δεν υπάρχουν δεδομένα στην βιβλιογραφία. Έχουν δημοσιευτεί από τον Rao και τους συνεργάτες του, δεδομένα προσρόφησης υδρογόνου στους 77K, καθώς επίσης και δεδομένα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα στους 195K για διάφορα δείγματα γραφενίου. Χαρακτηριστικά, τα ποσοστά προσρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 77 K και πίεση 1 atm κυμαίνονται μεταξύ 1 και 1.7 wt %³⁹



Σχήμα 4.13. Ισόθερμες προσρόφησης H_2 στους 77 K και 87 K.

Οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 87 K φαίνονται στο σχήμα 4.13. Το άμορφο οξείδιο του γραφενίου σε θερμοκρασία 77 K και σε πίεση 1 atm προσροφά 1.84% wt υδρογόνου και σε θερμοκρασία 87 K 1.4% wt. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας υδρογόνου δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις του προσροφούμενου υδρογόνου με την επιφάνεια του στερεού. Ειδικότερα, η ενθαλπία προσρόφησης (isosteric heat

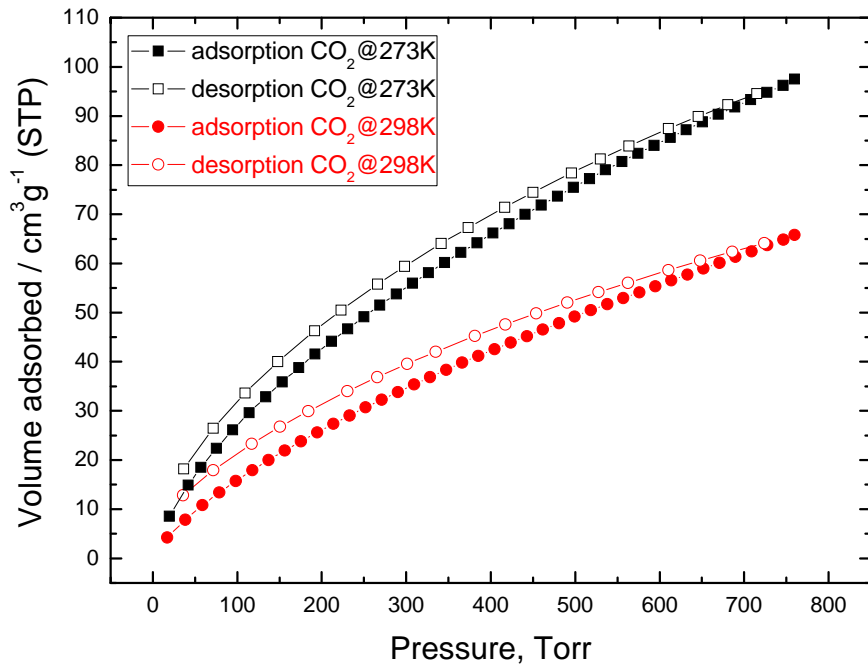
of adsorption, Q_{st}) του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius-Clapeyron και φαίνεται στο σχήμα 4.14 (λεπτομέρειες στο παράρτημα). Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι $\sim 8.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ η οποία είναι από τις μεγαλύτερες τιμές που έχουν αναφερθεί στην σχετική βιβλιογραφία.⁴⁰ Ο λόγος για τον οποίο έχουμε τόσο υψηλή τιμή ενθαλπίας προσρόφησης σε σχέση με άλλα υλικά βασισμένα σε άνθρακα, οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού (υδροξυλομάδες και επόξυ ομάδες) και στην υψηλή ειδική επιφάνεια. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14, ο ρυθμός πτώσης της ενθαλπίας προσρόφησης ως συνάρτηση της προσροφούμενης ποσότητας αερίου, είναι γραμμικός.



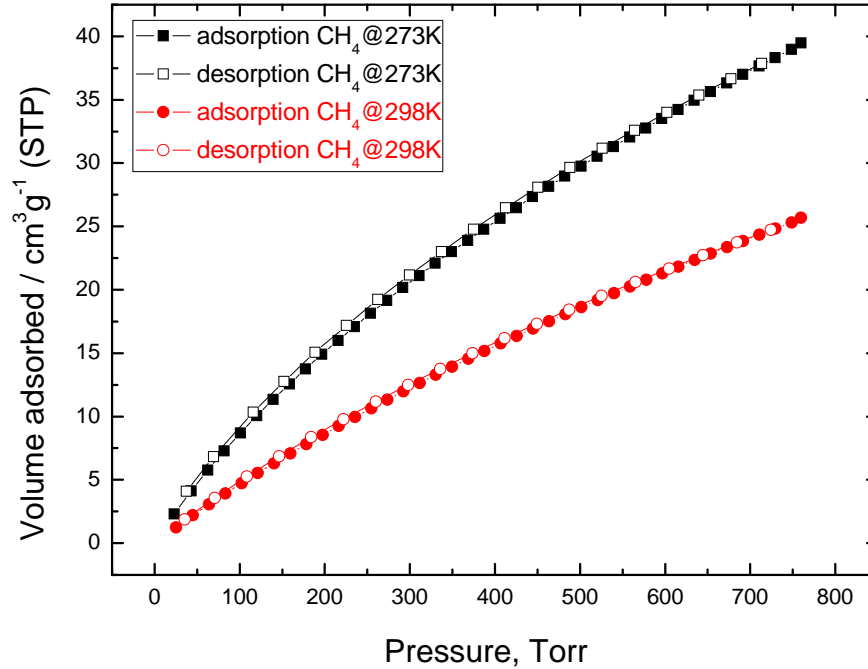
Σχήμα 4.14. Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Επόμενο βήμα, ήταν η μελέτη της προσρόφησης άλλων αερίων όπως CO₂ και CH₄ καθώς και ο υπολογισμός της εκλεκτικότητας CO₂/CH₄. Για τον έλεγχο της ικανότητας διαχωρισμού αερίων του άμορφου οξειδίου του γραφενίου επιλέχθηκε το μίγμα αερίων CO₂-CH₄. Ο διαχωρισμός των δύο αερίων είναι σχετικά δύσκολος και έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο για την βελτίωση του biogas όσο και για τον καθαρισμό του φυσικού αερίου.

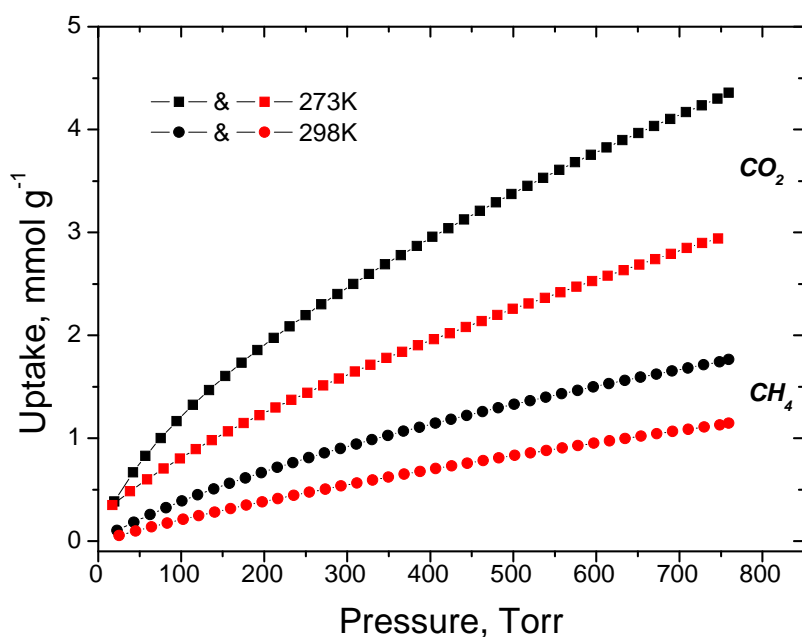
Οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (273K και 298K αντίστοιχα) φαίνονται στα σχήματα 4.15 και 4.16. Όπως φαίνεται στα δύο σχήματα οι ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης για τα δύο αέρια είναι αντιστρεπτές (reversible) και δεν εμφανίζουν φαινόμενα υστέρησης.



Σχήμα 4.15. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ στους 273K και 298K αντίστοιχα.



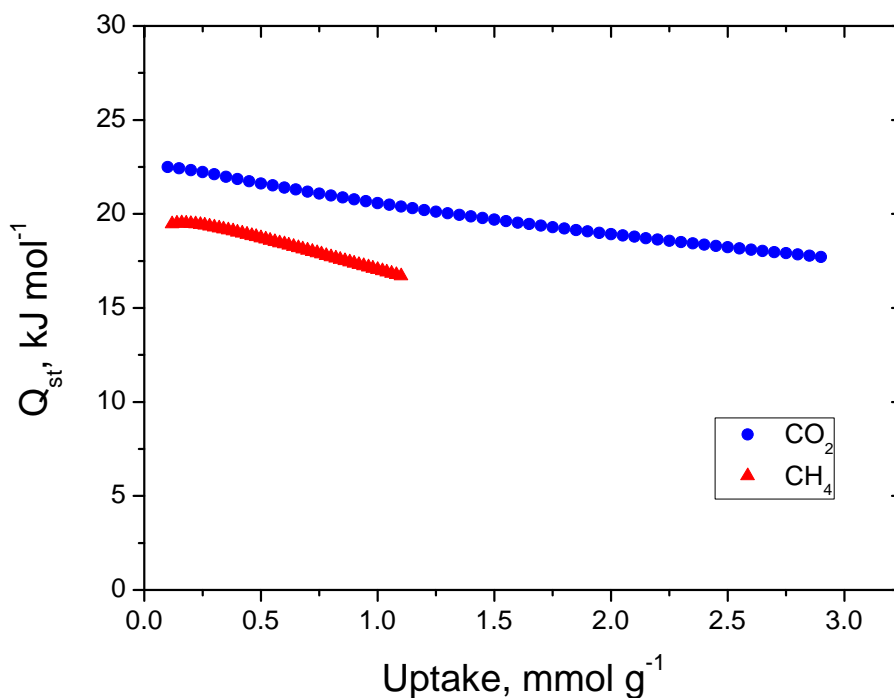
Σχήμα 4.16. Ισόθερμες προσρόφησης εκρόφησης CH₄ στους 273K και 298K αντίστοιχα.



Σχήμα 4.17. Ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ στους 273K και 298K αντίστοιχα.

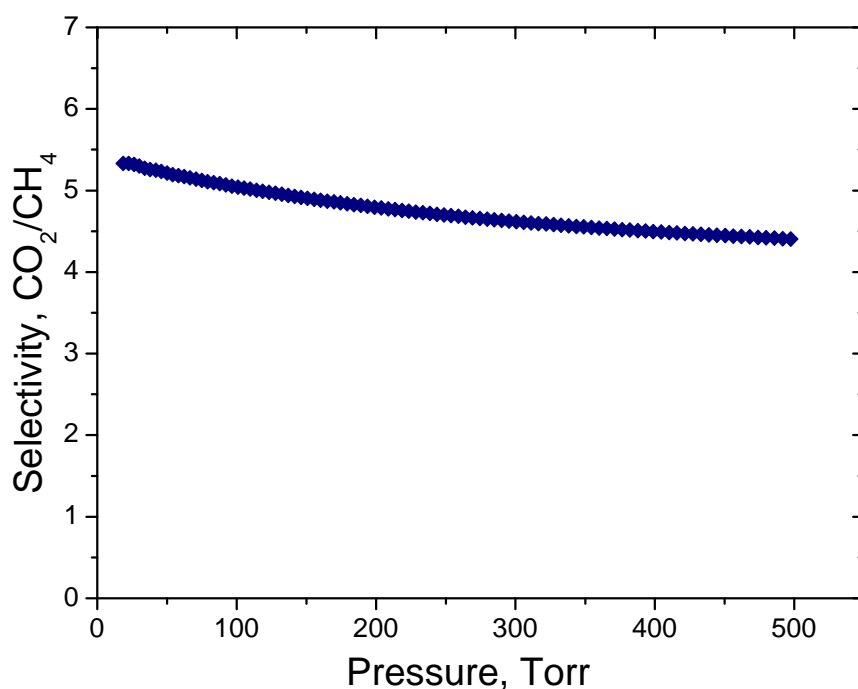
Στο σχήμα 4.17 φαίνονται συγκεντρωτικά οι ισόθερμες προσρόφησης CO₂ και CH₄ στους 273 K και 298 K αντίστοιχα, σε mmol g⁻¹ προσροφούμενου αερίου συναρτήσει της πίεσης. Το CO₂ που προσροφάται σε πίεση 1bar, και θερμοκρασία 273K είναι 4.4 mmol g⁻¹ ενώ σε θερμοκρασία 298K είναι 2.94 mmol g⁻¹. Η τιμή σε θερμοκρασία 298 K είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές αντιπροσωπευτικών MOFs και ZIFs, συμπεριλαμβάνοντας το MOF-5 (1.5 mmol/g) και ZIF-100 (1.7 mmol/g).⁴¹ Η προσρόφηση του μεθανίου σε συνθήκες όμοιες με του CO₂ είναι 1.8 mmol g⁻¹ στους 273 K και 1.1 mmol g⁻¹ στους 298 K. Το CO₂ προσροφάται πιο ισχυρά σε σχέση με το CH₄ το οποίο είναι αναμενόμενο, επειδή το CO₂ εμφανίζει τετραπολική ροπή.

Στο σχήμα 4.18, φαίνονται οι ενθαλπίες προσρόφησης του CO₂ και του CH₄ συναρτήσει του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, όπως αυτές υπολογίσθηκαν κάνοντας χρήση της εξίσωσης Clausius – Clapeyron. Η ενθαλπία προσρόφησης του CO₂ είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την ενθαλπία του CH₄, επιβεβαιώνοντας την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του με την επιφάνεια του στερεού. Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι ~22.5 kJ mol⁻¹ για το CO₂ ενώ για το CH₄ είναι ~19.5 kJ mol⁻¹.



Σχήμα 4.19. Ενthalπίες προσρόφησης του CO₂ και του CH₄ σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας.

Για τις διαδικασίες διαχωρισμού είναι απαραίτητα τα δεδομένα προσρόφησης μίγματος αερίων (multi component adsorption equilibrium data). Δεδομένα για την συμπεριφορά μίγματος αερίων μπορούν να εξαχθούν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης του κάθε αερίου ξεχωριστά, εφαρμόζοντας το μοντέλο IAST (Ideal Adsorption Solution Theory). Συγκριμένα, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της πίεσης όπως φαίνεται στο σχήμα 4.20. Η εκλεκτικότητα στους 298K στο όριο μηδενικής κάλυψης είναι 5.4. Για σύγκριση, η αντίστοιχη εκλεκτικότητα ενός πορώδους άνθρακα που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία (BLP carbon) είναι 2.5.⁴²



Σχήμα 4.20. Εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσεως όπως υολογίστηκε από το μοντέλου IAST.

Επομένως, η μεγάλη και υψηλή εκλεκτική προσρόφηση CO₂ που παρουσιάζει το υλικό σε σχέση με το CH₄ το καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικό για εφαρμογές εκλεκτικής δέσμευσης και αποθήκευσης CO₂.

4.2.3 Επαναληψιμότητα της μεθόδου - Τροποποίηση του χρόνου και του ρυθμού πυρόλυσης

Κατά την διαδικασία σύνθεσης του στερεού αντιμετωπίσαμε αρκετά προβλήματα, κυρίως στον τρόπο με τον οποίο γινόταν η πυρόλυση. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η πυρόλυση γινόταν σε quartz σωλήνα υπό κενό. Το πρόβλημα που αντιμετωπίσαμε σε όλες τις επαναληπτικές συνθέσεις ήταν η αντίδραση του πρόδρομου στερεού με τα τοιχώματα του σωλήνα το αποτέλεσμα της οποίας ήταν η καταστροφή του σωλήνα (glass attack λόγω της περίσσειας μεταλλικού Na). Στόχος μας, ήταν να βρεθεί ένας σωλήνας ο οποίος στις υψηλές θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση, δεν θα αντιδρούσε με το

μεταλλικό νάτριο. Ακολούθησαν πολλά πειράματα χρησιμοποιώντας σωλήνα ζirkονίας τα οποία όμως δεν μας οδήγησαν στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Την λύση την έδωσε ένας ειδικός σωλήνας ατσάλινου καρβιδίου με ψυχόμενα άκρα.

Έτσι λοιπόν, επόμενο βήμα ήταν η περαιτέρω διερεύνηση του τρόπου πυρόλυσης και κατά πόσο ήταν εφικτή η επαναληπτική σύνθεση του στερεού. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στόχο την μελέτη τόσο του χρόνου όσο και του ρυθμού πυρόλυσης.

Θα αναφερθούν τα αποτελέσματα από την σύνθεση δύο στερεών στα οποία είχαμε αλλάξει τόσο τον ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας όσο και του χρόνου παραμονής σε αυτές. Στην *πρώτη περίπτωση*, αναφέρεται αργός ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η πυρόλυση και παραμονή στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για αρκετή ώρα. Στην *δεύτερη περίπτωση*, αναφέρεται γρήγορος ρυθμός ανόδου της πυρόλυσης και παραμονής σε αυτές για μικρό χρονικό διάστημα. Έτσι λοιπόν, στην πρώτη περίπτωση η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 3 στάδια ενώ στην δεύτερη σε 2 στάδια.

Η συνθετική πορεία ήταν ακριβώς η ίδια όπως αυτή αναφέρθηκε στην ενότητα 4.2.1 και για τα δύο στερεά. Σε δοχείο Teflon χωρητικότητας 23 ml, τοποθετήθηκαν σε αναλογία 1:1 μεταλλικό νάτριο (2 g) και αιθανόλη (5 ml). Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε glove box υπό ατμόσφαιρα N₂. Το δοχείο Teflon τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου parr και θερμαίνεται στους 220°C για 72 ώρες. Το πρόδρομο προϊόν της διαλυτο-θερμικής αντίδρασης που προκύπτει έχει χρώμα άσπρο. Ακολουθεί η διαδικασία πυρόλυσης για τα δύο στερεά όπου, στην *πρώτη περίπτωση*, η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 3 στάδια : το 1^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας στους 320° C, ρυθμό ανόδου 2.46 °C/min και παραμονή για 30 min. Το 2^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας από τους 320 °C στους 500 °C με ρυθμό ανόδου 1.5° C/min και παραμονή για 30 min. Τέλος, στο 3^ο στάδιο, άνοδος της θερμοκρασίας στους 850 °C, με ρυθμό ανόδου 5.9 °C/min και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 3h.

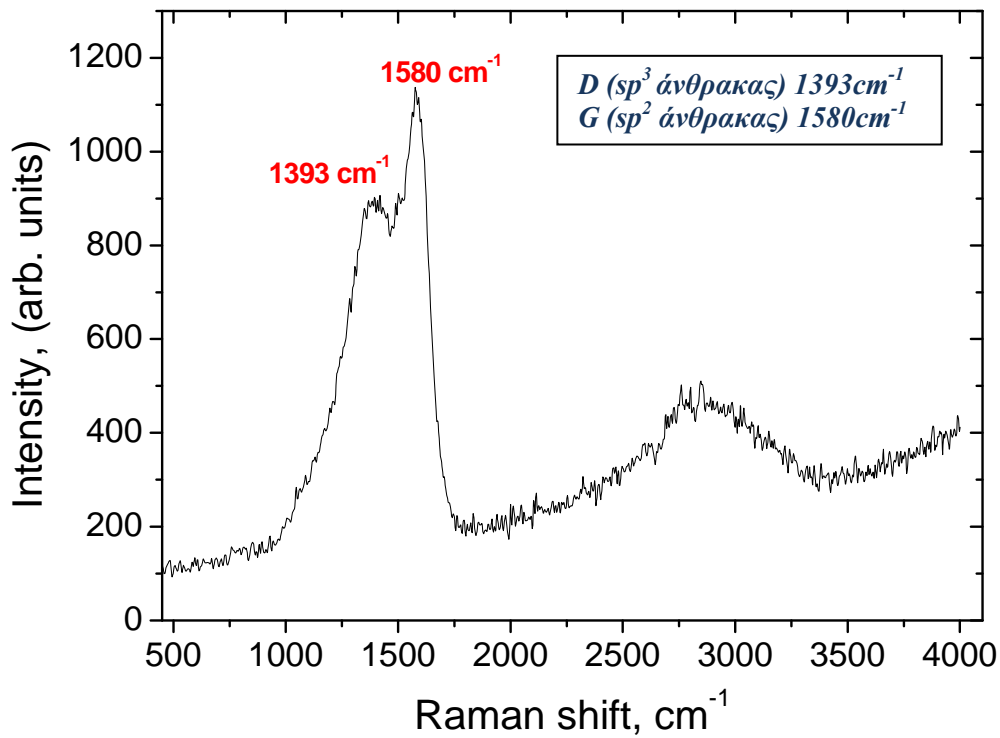
Στην δεύτερη περίπτωση, η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 2 στάδια: το 1^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας στους 200° C, ρυθμό ανόδου 2.5° C/min και παραμονή για 1h και το 2^ο στάδιο με άνοδο της θερμοκρασίας στους 850° C με ρυθμό ανόδου 10.8° C/min και παραμονή σε αυτήν την θερμοκρασία για 3h.

Για διαχωρισμό των δύο στερεών χρησιμοποιούνται τα ονόματα AGO-1 και AGO-2 (Amorphous Graphene Oxide), όπου AGO-1 είναι το στερεό που προέκυψε

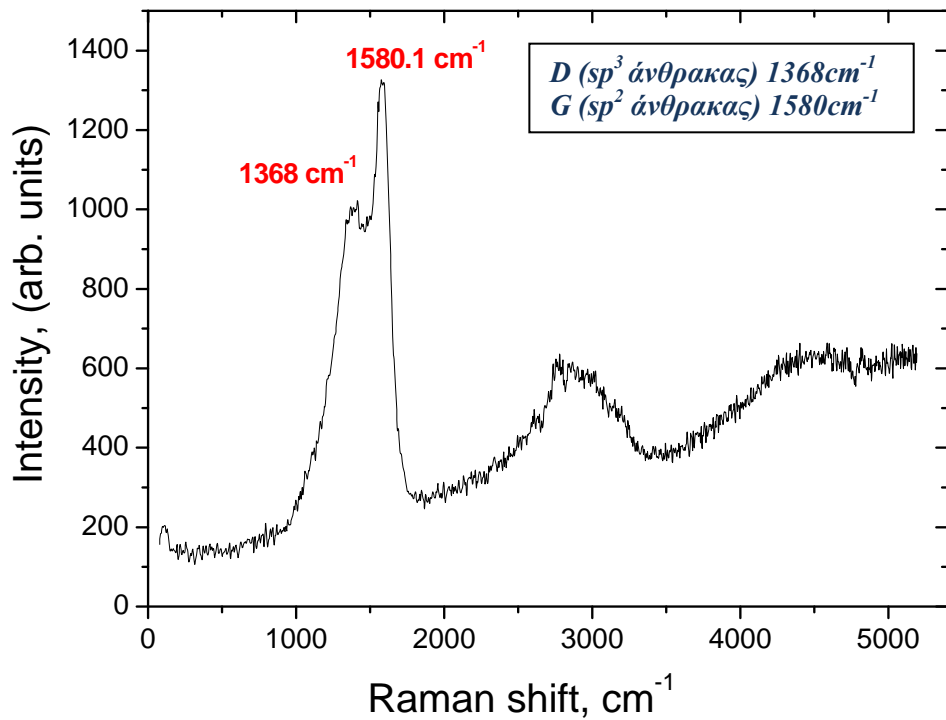
από την αργή πυρόλυση και το AGO-2 είναι το στερεό που προέκυψε από την γρήγορη πυρόλυση.

Ακολούθησε χαρακτηρισμός των στερεών με φασματοσκοπία FT-IR, Raman, και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (SEM) και σάρωσης (TEM). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία μελετήθηκε η διασπορά των στερεών σε διάφορους διαλύτες. Τέλος, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες των δύο στερεών σε διάφορα αέρια όπως N₂, H₂, CO₂, και CH₄.

Στα φάσματα υπερύθρου (IR) και για τα δύο στερεά παρατηρείται η έντονη και οξεία κορυφή στα 3610 cm⁻¹ η οποία είναι χαρακτηριστική των ομάδων -OH (υδροξυλομάδων). Επίσης, η έντονη και οξεία κορυφή στα 1760cm⁻¹ αποδίδεται σε επόξυ ομάδες.



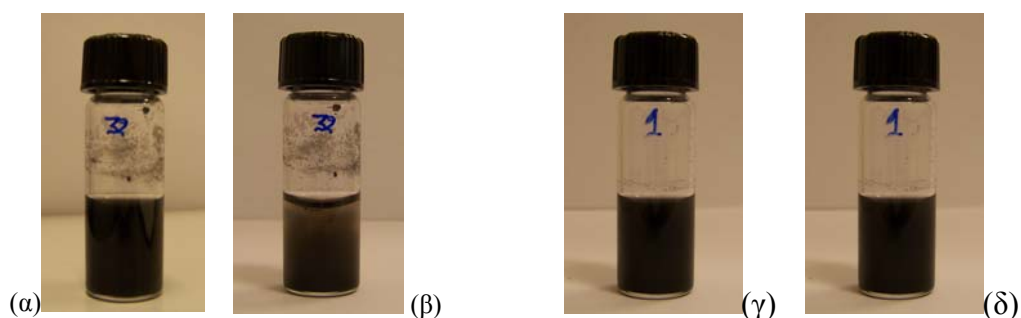
Σχήμα 4.21. Φάσμα Raman του στερεού AGO-1 σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 4.22. Φάσμα Raman του στερεού AGO-2 σε θερμοκρασία δωματίου.

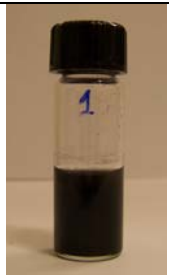































Περαιτέρω χαρακτηρισμός των δύο στερεών έγινε με φασματοσκοπία Raman. Τα φάσματα Raman των στερεών λήφθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε δείγματα σκόνης στην περιοχή $500-4500\text{cm}^{-1}$ και παρουσιάζονται στα σχήματα 4.21 και 4.22 αντίστοιχα. Στο φάσμα Raman του σχήματος 4.21, το οποίο αντιστοιχεί στο AGO-1 διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές κορυφές σε συχνότητα 1393 και 1580cm^{-1} , οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται και στο σχήμα 4.22 το οποίο αντιστοιχεί στο AGO-2 σε συχνότητες 1370 και 1580.2cm^{-1} . Όπως έχει αναφερθεί οι κορυφές αποδίδονται στις γραφιτικές D και G ζώνες αντίστοιχα. Η ζώνη G (G-band) όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.2.1, αντιστοιχεί στις ενεργές δονήσεις τύπου E_{2g} των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, ενώ η ζώνη D αντιστοιχεί είτε σε άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό είτε σε δομικές ατέλειες του δικτυώματος των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα. Η σχετική ένταση της D προς την G κορυφή (I_D/I_G), αποκαλύπτει τον βαθμό ατέλειας του γραφιτικού πλέγματος. Στην περίπτωση του AGO-1 η αναλογία I_D/I_G είναι 0.79 ενώ στο AGO-2 είναι 0.77 .

Λόγο της ύπαρξης στο στερεό, ομάδων $-OH$ και επόξειδίου πραγματοποιήθηκε μελέτη της διασποράς των AGO-1 και AGO-2 σε H_2O . Στο σχήμα 4.23, φαίνεται η διασπορά των στερεών μετά από 1h κατεργασία σε υπέρηχους και μετά από 2 βδομάδες. Όπως φαίνετε και το AGO-1 και το AGO-2 διασπείρονται στο H_2O (συγκέντρωση διαλύματος 1mg mL^{-1}) και είναι σταθερά για αρκετές εβδομάδες. Η παρουσία των $-OH$ και των εποξειδικών ομάδων κάνουν την επιφάνεια των στερεών ισχυρά υδρόφιλη, το οποίο προκαλεί διόγκωση και διασπορά στο H_2O .



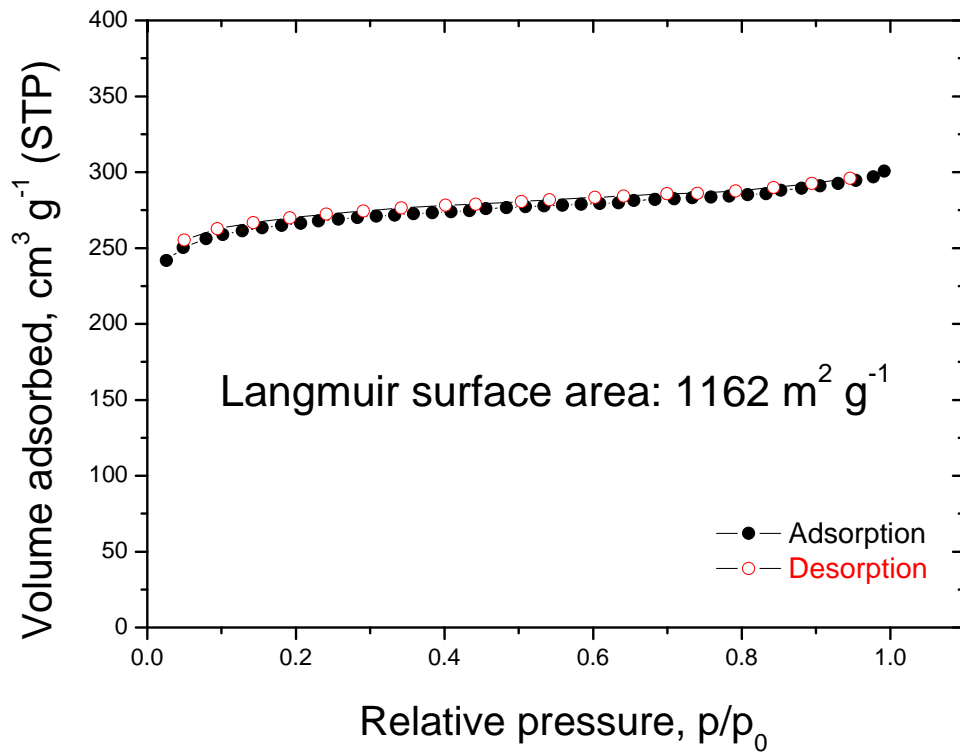
Σχήμα 4.23. Διασπορά των στερεών AGO-1 (α,β) και AGO-2 (γ,δ), μετά την κατεργασία με υπέρηχους (α,γ) και μετά από μία βδομάδα (β,δ).

Στην περίπτωση του AGO-2 πραγματοποιήθηκαν πειράματα διασποράς και σε άλλους διαλύτες όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.24.

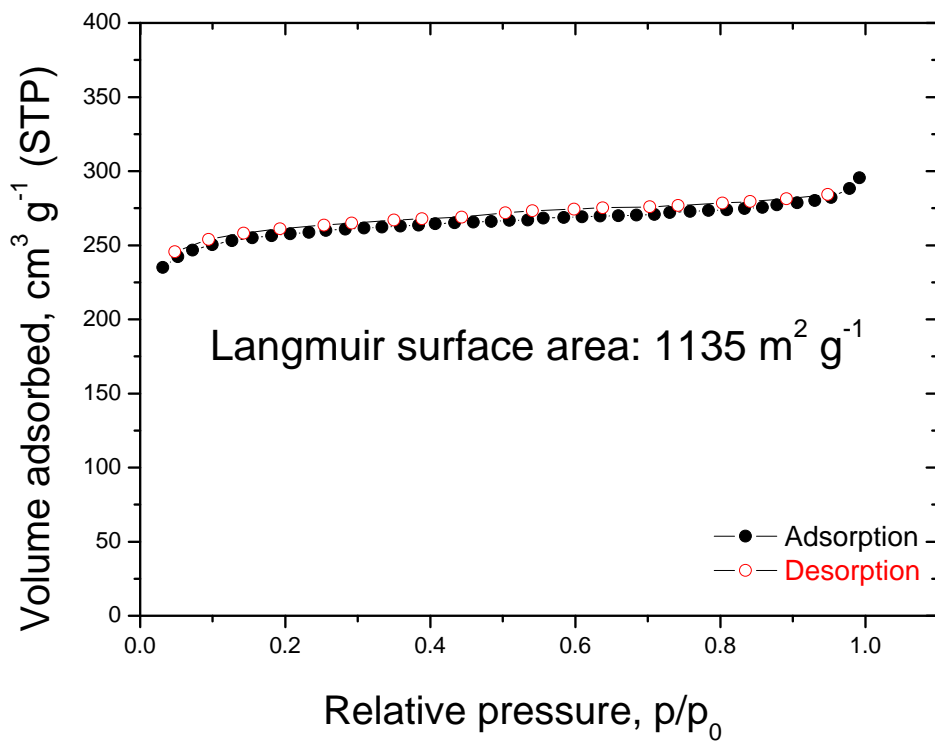
Διαλύτες	ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ							
1. H ₂ O								
2. Ακετόνη								
3. Μεθανόλη								
4. Αιθανόλη								
5. 2- προπανόλη								
6. Βουτανόλη								
7. Ethylene glycol								
8. DMSO	ΜΕΤΑ ΑΠΟ 1 ΒΛΟΜΑΔΑ							
9. DMF								
10. Πυριδίνη								
11. THF								
12. Τολουόλιο								
13. Βενζαλδεύδη								
14. Εξάνιο								
15. Χλωροφόρμιο								
16. Δίχλωρο μεθάνιο								

Στο σχήμα 4.24, φαίνεται η διασπορά του AGO-2 σε διάφορους διαλύτες μετά από 1h κατεργασία σε υπέρηχους (οι ψηφιακές φωτογραφίες λήφθηκαν 15 min μετά την κατεργασία) και μετά από 1 βδομάδα. Πολλές από αυτές τις διασπορές εμφανίζουν μικρή σταθερότητα και η καταβύθιση ολοκληρώνεται ανάλογα με τον διαλύτη σε λίγες ώρες ή μέρες. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν οι διαλύτες μεθανόλη, βουτανόλη, DMF, πυριδίνη, τολουόλιο, βενζαλδεύδη και εξάνιο. Μεγάλη σταθερότητα το AGO-2 εμφανίζει σε αιθανόλη, 2-προπανόλη, DMSO, THF, χλωροφόρμιο, και διχλωρομεθάνιο. Παρόμοια με του νερού σταθερότητα εμφανίζουν, οι παρακάτω οργανικοί διαλύτες αιθανόλη, ακετόνη και η αιθυλενογλυκόλη.

Η ισόθερμος προσρόφησης / εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) για το AGO-1 είναι τύπου I και δεν παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης (σχήμα 4.25). Η ειδική επιφάνεια του στερεού κάνοντας χρήση του μοντέλου Langmuir είναι $1162 \text{ m}^2/\text{g}$, ενώ δεν εμφανίζεται μέσο- ή μακροπορώδες. Αντίστοιχα για το AGO-2, η ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N_2 φαίνεται στο σχήμα 4.26. Η ειδική επιφάνεια υπολογισμένη με χρήση του μοντέλου Langmuir είναι $1135 \text{ m}^2/\text{g}$. Αυτό που προκύπτει είναι ότι κάνοντας σε δύο ακραίες συνθήκες πυρόλυση τα στερεά που προκύπτουν έχουν παρόμοιες τιμές ειδικής επιφάνειας. Σε σχέση με το στερεό που φτιάχτηκε σε quartz σωλήνα το οποίο εμφανίζει $1700 \text{ m}^2/\text{g}$, η ειδική επιφάνεια είναι αισθητά μικρότερη στο AGO-1 και AGO-2 αντίστοιχα.

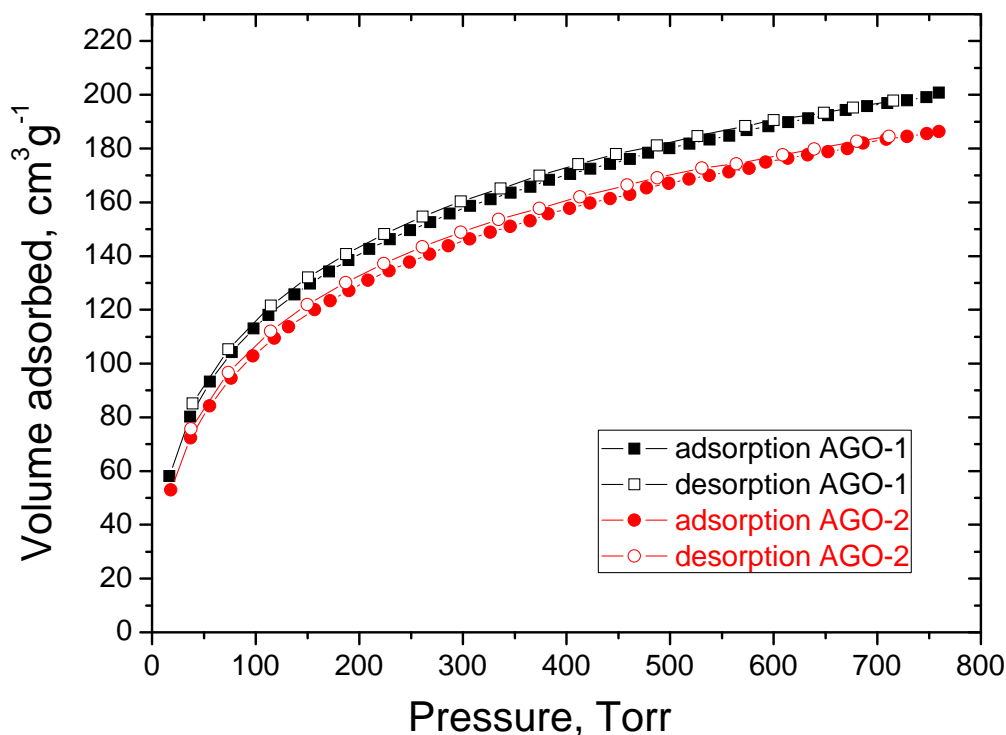


Σχήμα 4.25. Ισόθερμος προσρόφησης/εκρόφησης N_2 στους 77K του AGO-1.

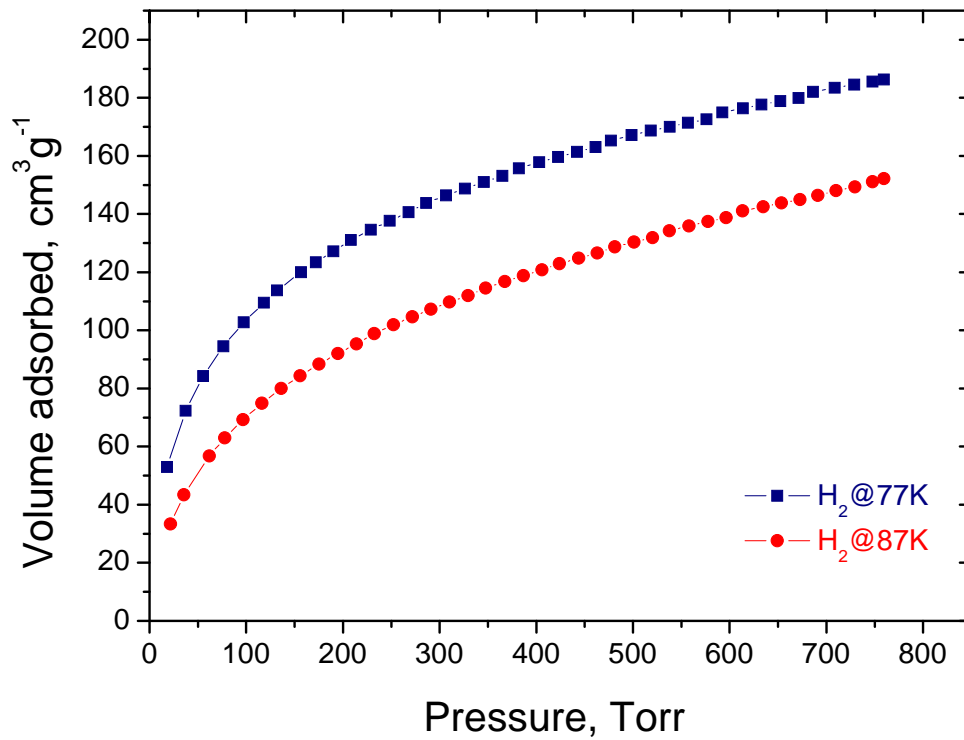


Σχήμα 4.26. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης N_2 στους 77K του AGO-2.

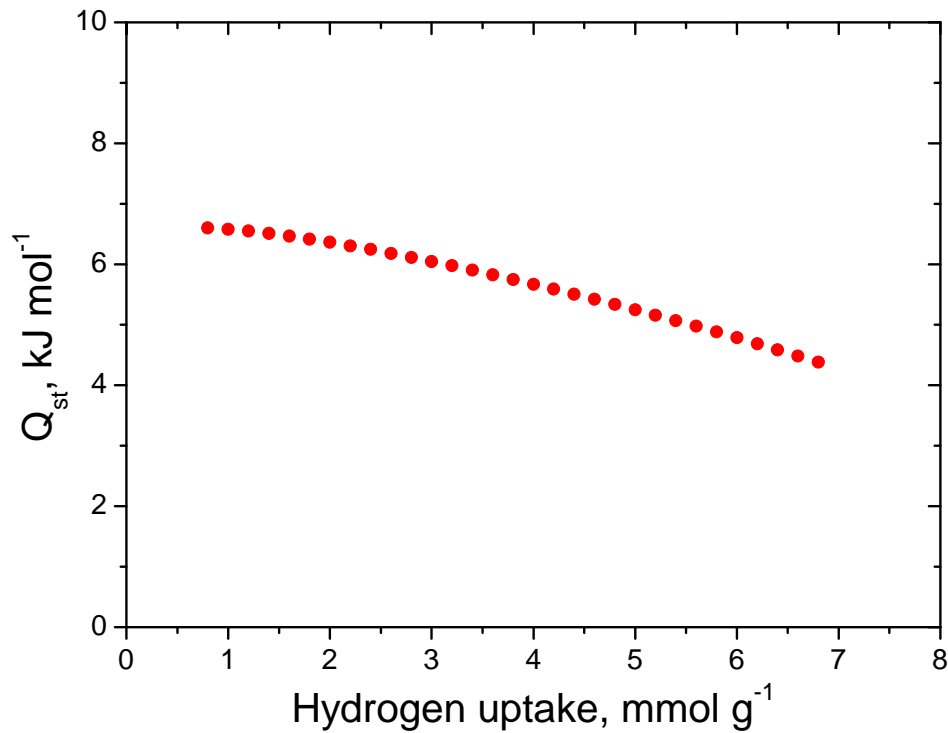
Οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K για τα δύο στερεά (AGO-1 και AGO-2) φαίνονται στο σχήμα 4.27. Το AGO-1 σε θερμοκρασία 77 K και σε πίεση 1 atm προσροφά 1.8% wt υδρογόνου, ενώ το AGO-2 σε ίδια θερμοκρασία και πίεση προσροφά 1.68% wt υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το AGO-1 παρότι προσροφά το ίδιο ποσοστό, εμφανίζει μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με το άμορφο οξείδιο του γραφενίου που συνθέσαμε και αναφέραμε στην προηγούμενη ενότητα. Δεδομένου του ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στο ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας υδρογόνου δίνει σημαντικές πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις του προσροφούμενου υδρογόνου με την επιφάνεια του στερεού, μετρήθηκε για το AGO-2 η ισόθερμος προσρόφησης υδρογόνου στους 87 K. Στο σχήμα 4.28, φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης υδρογόνου σε 77K και 87K, αντίστοιχα. Ειδικότερα η ενθαλπία προσρόφησης (isosteric heat of adsorption, Q_{st}) του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας, υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius – Clapeyron, κάνοντας χρήση των δεδομένων προσρόφησης των δύο θερμοκρασιών και φαίνεται στο σχήμα 4.29.



Σχήμα 4.27. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης στους 77 K για τα στερεά AGO-1 και AGO-2.

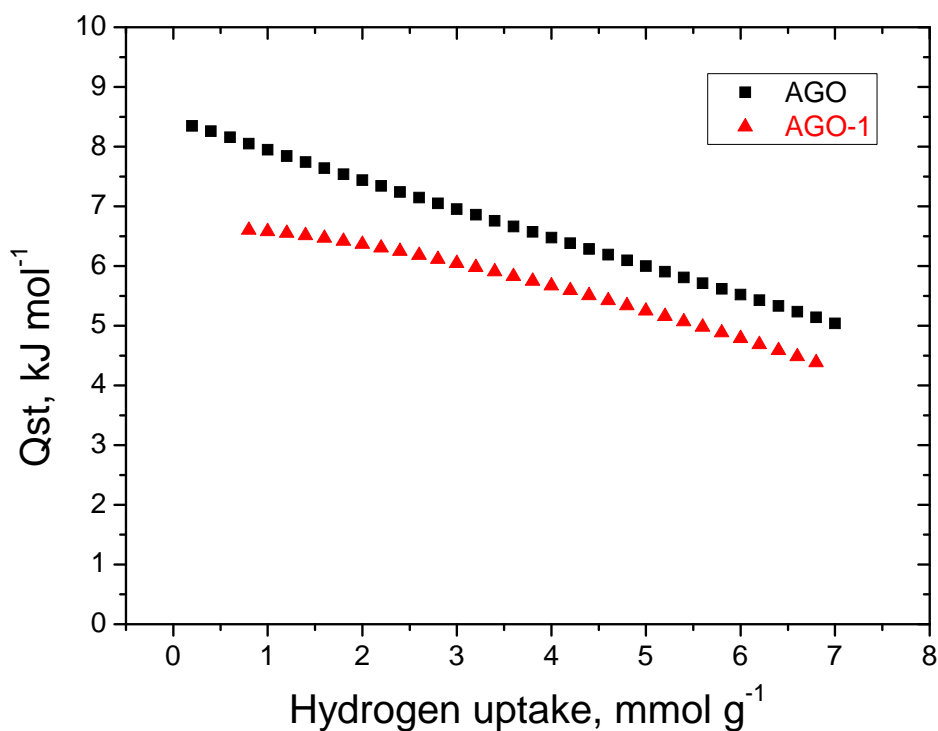


Σχήμα 4.28. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης στους 77 K και 87 K αντίστοιχα για το AGO-2.



Σχήμα 4.29. Ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας για το στερεό AGO-1.

Στο όριο μηδενικής κάλυψης, η ενθαλπία προσρόφησης είναι $\sim 6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ η οποία είναι μικρότερη από το άμορφο οξείδιο του γραφενίου που περιγράψαμε στην ενότητα 4.2.2 στο οποίο είναι 8.3 kJ mol^{-1} . Στο σχήμα 4.30, φαίνονται οι ενθαλπίες προσρόφησης για τα δύο στερεά.



Σχήμα 4.30. Ενθαλπίες προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφανείας για το άμορφο οξείδιο του γραφενίου και το AGO-1.

4.2 Συμπεράσματα –Σύνοψη

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν στο παρόν κεφάλαιο είναι τα εξής:

- Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση άμορφου οξειδίου του γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα (scale-up), με μεγάλη ειδική επιφάνεια της τάξεως των $1708 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Το στερεό προσροφά **1.8% wt υδρογόνου σε 77K και 1 atm**. Η ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σαν συνάρτηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση Clausius – Clapeyron και είναι $\sim 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ σε μηδενική κάλυψη.

- Η εκλεκτικότητα CO₂/CH₄ στους 298 K στο όριο μηδενικής κάλυψης είναι **5.1**. Για σύγκριση, η αντίστοιχη εκλεκτικότητα ενός πορώδους άνθρακα που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία (BPL carbon) είναι 2.5.

Βιβλιογραφία

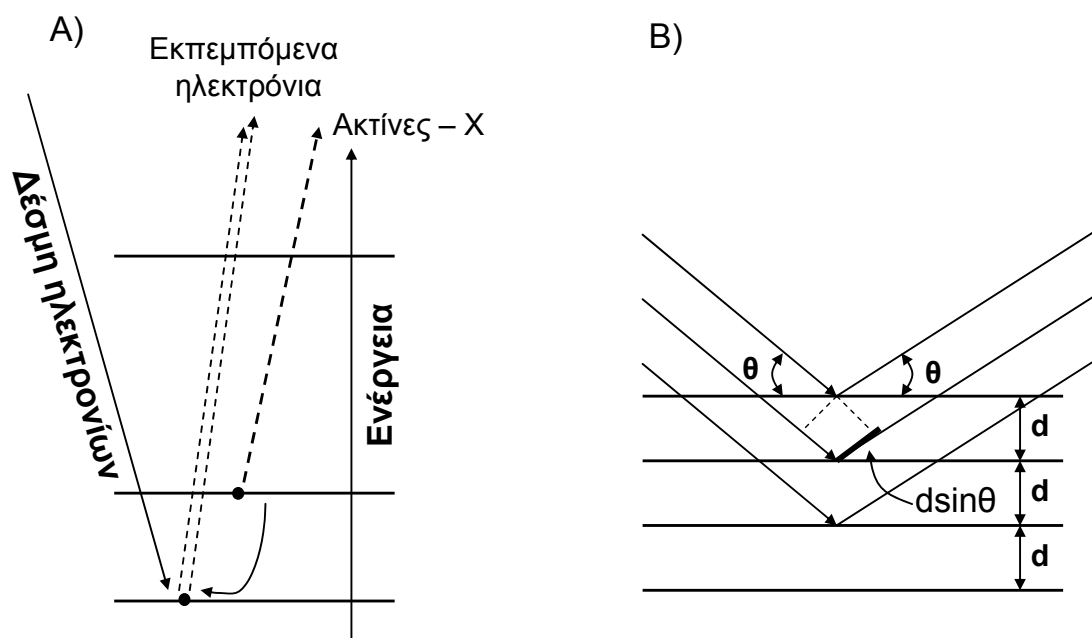
- ¹ A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183
- ² Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, 320, 1170;
- ³ M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **2007**, 10, 20;
- ⁴ C. N. R. Rao, K. Biswas, A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2457.
- ⁵ R. F. Service, *Science*, **2009**, 324, 875-877.
- ⁶ A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, **2007**, 6, 183-191.
- ⁷ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197.
- ⁸ Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, 438, 201.
- ⁹ K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* **2007**, 315, 1379.
- ¹⁰ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **2004**, 306, 666.
- ¹¹ M. Y. Han, B. Oezylmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805.
- ¹² C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- ¹³ C. N. R. Rao *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7752 – 7778.
- ¹⁴ S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 217.
- ¹⁵ Li, X. et al. *Nature Nanotech.*, **2008**, 3, 538–542.
- ¹⁶ Hernandez, Y. et al. *Nature Nanotech.*, **2008**, 3, 563–568.
- ¹⁷ Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S. & Dai, H. *Science*, **2008**, 319, 1229–1232.
- ¹⁸ J. S. Wu, W. Pisula, K. Mullen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718.
- ¹⁹ Stankovich, S. et al. *Carbon*, **2007**, 45, 1558–1565.
- ²⁰ Stankovich, S. et al. *Nature*, **2006**, 442, 282–286.
- ²¹ S. Stankovich et al., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 155.
- ²² Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. *Nature Nanotech.*, **2008**, 3, 101–105.
- ²³ Dikin, D. A. et al. *Nature*, **2007**, 448, 457–460.
- ²⁴ M. J. Mcallister et al., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4396.
- ²⁵ S. Niyogi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7720.

- ²⁶ Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856.
- ²⁷ G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 270.
- ²⁸ Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C. & Comsa, G. *Surf. Sci.* **1992**, 264, 261–270.
- ²⁹ Nagashima, A., Nuka, K., Ichinokawa, T. & Oshima, C. *Surf. Sci.* **1993**, 291, 93–98.
- ³⁰ Malesevic, A. et al. *Nanotechnology*, **2008**, 19, 305604.
- ³¹ Dato, A., Radmilovic, V., Lee, J. & Frenklach, M. *Nano Lett.*, **2008**, 8, 2012–2016.
- ³² Forbeaux, I., Themlin, J. M. & Debever, J. M. *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 16396–16406.
- ³³ Van Bommel, A. J., Crombeen, J. E. & van Tooren, A. *Surf. Sci.*, **1975**, 48, 463–472.
- ³⁴ E. Stolyarova, R. K. Taeg, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, G.W. Flynn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 9209.
- ³⁵ J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, 446, 60
- ³⁶ J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3582.
- ³⁷ Choucair, M.; P. Thordarson.; Stride J.A.; *Nature Nanotechnology* **2009**, 4, 30 – 33.
- ³⁸ A. Peigney et al. *Carbon*, **2001**, 39, 507 –514.
- ³⁹ C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15704–15707
- ⁴⁰ M. Dinca and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, 47, 6766-6779.
- ⁴¹ B. Wang, O. M. Yaghi, *Nature*, **2008**, 2, 9.
- ⁴² B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **2008**, 453, 207.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι : Τεχνικές Χαρακτηρισμού

1. Περίθλαση Ακτίνων – X σε δείγματα σκόνης

Οι ακτίνες-X (Röntgen, 1895) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος της τάξης 10^{-10} m η οποία παράγεται κατά την πρόσπτωση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας πάνω σε μεταλλική επιφάνεια. Αντιστοιχούν σε φωτόνια ($E = h\nu$) υψηλής ενέργειας, το φάσμα των οποίων παράγεται όταν δέσμη ηλεκτρονίων με μεγάλη ταχύτητα εξαναγκαστεί να επιβραδυνθεί γρήγορα μετά από πρόσκρουση σε μεταλλικό στόχο. Σ' αυτή την περίπτωση ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Αυτές οι συγκρούσεις παράγουν λευκή ακτινοβολία ή ακτινοβολία Bremstrahlung (Bremse είναι η επιβράδυνση και Strahlung η εκπομπή), όπως ονομάζεται, διότι αυτή είναι συνεχής με ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Σε κατάλληλες ενέργειες δέσμης ηλεκτρονίων, μαζί με την συνεχή ακτινοβολία Bremstrahlung, εμφανίζονται και ορισμένες πολύ στενές κορυφές υψηλής έντασης οι οποίες παράγονται εξαιτίας των συγκρούσεων των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του στόχου. Συγκεκριμένα, απομακρύνονται ηλεκτρόνια από την εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και οι κενές



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση (Α) παραγωγής ακτίνων-X και (Β) σκέδαση της δέσμης των ακτίνων-X από διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα (νόμος του Bragg).

θέσεις που δημιουργούνται σχεδόν αμέσως (10^{-14} - 10^{-6} s) πληρώνονται από ηλεκτρόνια υψηλότερης ενέργειας με ταυτόχρονη εκπομπή της πλεονάζουσας ενέργειας με την μορφή φωτονίων ακτίνων-X. Εάν η στοιβάδα που πληρώνεται είναι η K ($n=1$), η παραγόμενη ακτινοβολία ονομάζεται K και παρόμοια για τις μεταπτώσεις στην L ($n=2$) και M ($n=3$) στοιβάδα, έχουμε L και M ακτινοβολία αντίστοιχα (σχήμα 1α).

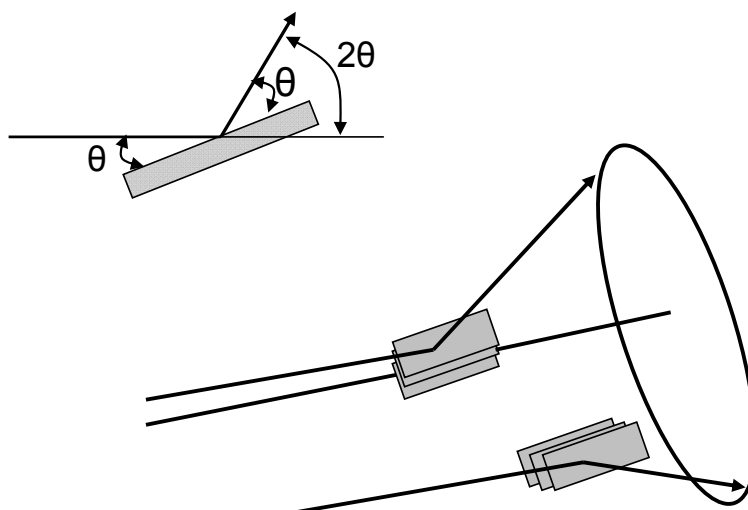
Οι συγκεκριμένες ακτινοβολίες είναι σχεδόν μονοχρωματικές, έχουν δηλαδή ένα μήκος κύματος τάξης μεγέθους μερικών Angstrom και χρησιμοποιούνται σε πειράματα περίθλασης ακτίνων-X για την μελέτη της περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο.

Εάν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-X προσπέσει σε κρυσταλλικό στερεό τότε θα λάβει χώρα το φαινόμενο της περίθλασης ή ελαστικής σκέδασης. Ο Bragg εξήγησε πρώτος με γεωμετρικές αρχές το αποτέλεσμα της περίθλασης ακτίνων-X από κρυσταλλικά στερεά, ανοίγοντας με τον τρόπο αυτό τον δρόμο για την εύρεση της ατομικής δομής στερεών από σχετικά πειράματα. Η γεωμετρική ερμηνεία του φαινομένου παρόλο που δεν έχει φυσική σημασία, παράγει το σωστό αποτέλεσμα. Ο Bragg θεώρησε ότι οι ακτίνες-X ανακλώνται από πλεγματικά επίπεδα και με τον τρόπο αυτό συνέδεσε με μαθηματική σχέση τις πλεγματικές αποστάσεις με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, εξάγοντας τον γνωστό νόμο του Bragg (σχήμα 1β):

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

όπου λ - το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, n - ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, d_{hkl} - η απόσταση μεταξύ των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και θ - η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.

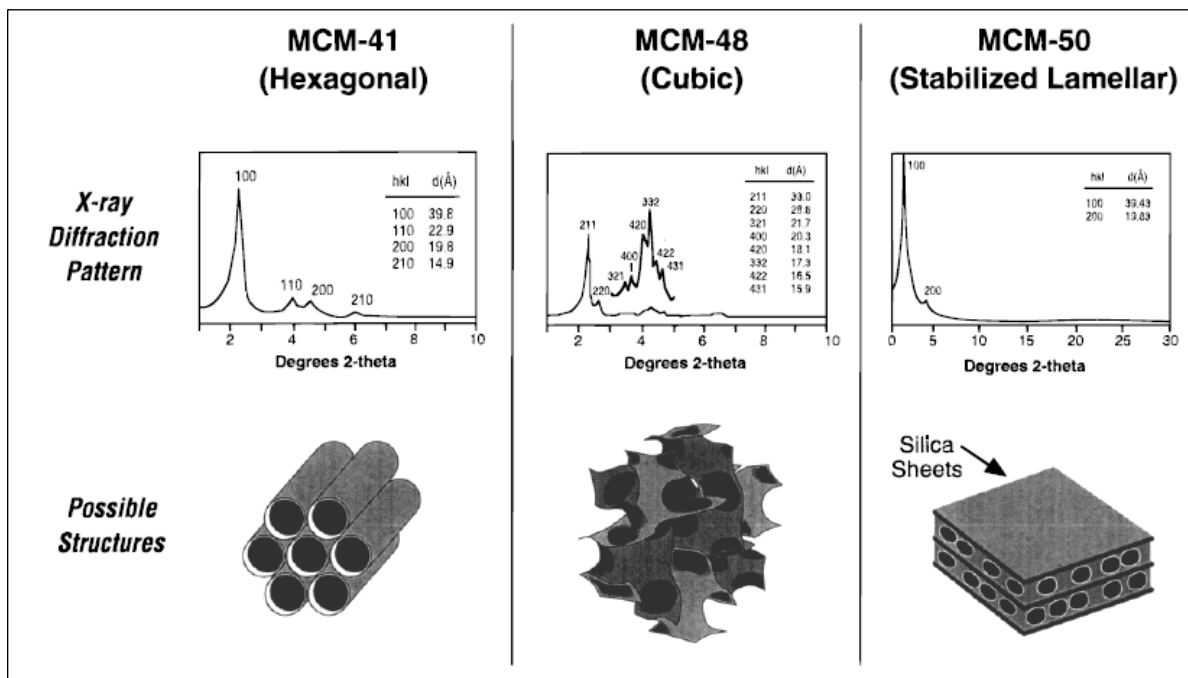
Στην περίπτωση που δεν είναι διαθέσιμοι μεγάλοι μονοκρυσταλλοί ενός υλικού, εφαρμόζεται η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X σκόνης. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Peter Debyu και Paul Scherrer σύμφωνα με την οποία μελετούνται πολυκρυσταλλικά στερεά με την χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού των μικροκρυσταλλίσκων το αποτέλεσμα της περίθλασης είναι κώνοι ακτίνων-X, χαρακτηριστικοί για κάθε κρυσταλλικό στερεό (σχήμα 2).



Σχήμα 2. Περίθλαση ακτίνων-X από πολυκρυσταλλικό στερεό σύμφωνα με την μέθοδο Debye – Scherrer.

Στην περίπτωση που το στερεό είναι άμορφο δεν εμφανίζονται ανακλάσεις τύπου Bragg σε υψηλές γωνίες. Κλασικό παράδειγμα αποτελούν τα μεσοπορώδη πυριτικά στερεά τις οικογένειας των M41S τα οποία είναι άμορφα σε ατομικό επίπεδο χωρίς την εμφάνιση κάποιας περιοδικότητας (συνήθως εμφανίζεται μια αρκετά ευρεία «κορυφή» σε υψηλές γωνίες). Παρόλα αυτά τα στερεά αυτά εμφανίζουν περιοδικότητα σε μεσοσκοπικό επίπεδο το είδος της οποίας πιστοποιεί την ύπαρξη περιοδικών καναλιών με εξαγωνική, κυβική, φυλλόμορφη και ακανόνιστη οργάνωση πόρων (βλέπε σχήμα 3).

Τυπικά παραδείγματα διαγραμμάτων ακτίνων-X μεσοδομημένων και μεσοπορωδών στερεών φαίνονται στο σχήμα 3 όπου σε χαμηλές γωνίες εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις τύπου Bragg των στερεών τις οικογένειας των M41S, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη περιοδικότητας στην μέσο-περιοχή ($>20 \text{ \AA}$)



Σχήμα 3. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X και οι προτεινόμενες δομές για τα στερεά MCM-41, MCM-48 και MCM-50.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Rigaku D/Max 2000H rotating anode με ακτινοβολία χαλκού, CuKα, ενώ η πλειοψηφία των διαγραμμάτων λήφθηκαν με βήμα 0.1°/1sec (fast scan) και 0.05°/10sec (slow scan).

2. Χαρακτηρισμός Πορώδους με Προσρόφηση N₂ στους 77K

Ο χαρακτηρισμός του πορώδους ενός στερεού (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και κατανομή του μεγέθους των πόρων) είναι πολύ σημαντικός καθώς καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την εφαρμογή και χρήση του σε διάφορες διεργασίες.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για τον προσδιορισμό του πορώδους των στερεών, ωστόσο η πιο σημαντική τεχνική είναι η ποροσιμετρία αζώτου και η ποροσιμετρία υδραργύρου. Με τις τεχνικές αυτές μπορεί να εξετασθεί μια ευρεία ποικιλία δειγμάτων με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Η ογκομετρική προσρόφηση αζώτου σε

σταθερή θερμοκρασία είναι η πιο διαδεδομένη και συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος η οποία εφαρμόζεται σε αυτοματοποιημένα εμπορικά συστήματα (σχήμα 4).



Σχήμα 4. Εμπορικό ογκομετρικό σύστημα ρόφησης αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση N_2 στους 77K (Autosorb-1MP, Quantachrome).

Πριν αναφερθούν αναλυτικά οι κύριες μέθοδοι χαρακτηρισμού είναι πολύ σημαντικό να τονίσουμε το γεγονός ότι οι τιμές των μορφολογικών ιδιοτήτων σε πολλές περιπτώσεις εξαρτώνται από την χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης των δεδομένων που έχουν καταγραφεί. Έτσι, η κατάλληλη επιλογή τους εξαρτάται από την μορφή των πόρων και το είδος της πληροφορίας που χρειαζόμαστε, αφού είναι βέβαιο ότι καμία μέθοδος δεν παρέχει τις ακριβείς και απόλυτες τιμές όλων των επιμέρους μεγεθών.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η τεχνική της ρόφησης αζώτου για τον χαρακτηρισμό όλων των υλικών. Αντίθετα, η ποροσιμετρία υδραργύρου, που χρησιμοποιείται κυρίως για τον χαρακτηρισμό υλικών με μακροπορώδη δομή δεν θα μας απασχολήσει.

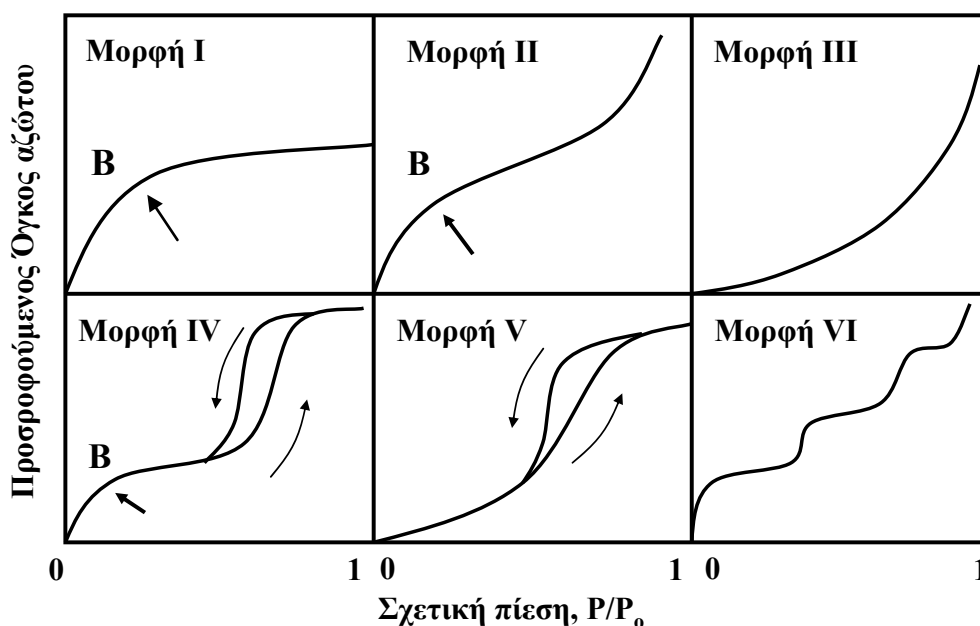
ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΖΩΤΟΥ

Στην ποροσιμετρία αζώτου μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ισόθερμες καμπύλες της μορφής $V = f(P/P_o)_{T,στερεό}$, δηλαδή οι καμπύλες που μας δείχνουν τον όγκο του προσροφούμενου αερίου (ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως P (ή σχετικής πίεσεως, P/P_o) σε σταθερή θερμοκρασία. Η

μορφή της ισοθέριμου εξαρτάται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού, από την γεωμετρία των πόρων και τον μηχανισμό πλήρωσης των πόρων.

Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις από την μορφή της ισοθέριμου προσρόφησης μπορούμε να πάρουμε ποιοτικές πληροφορίες όπως το είδος του πορώδους του προσροφητικού στερεού και να καταλήξουμε στην καταλληλότερη μεθοδολογία, ώστε να προσδιορίσουμε αξιόπιστα την συνολική επιφάνεια και την κατανομή μεγέθους πόρων.

Στην βιβλιογραφία έχει καταγραφεί ένα μεγάλο πλήθος ισόθερμων με διαφορετική μορφή σε ποικίλα συστήματα αερίου–στερεού. Ωστόσο, για την ευκολότερη ερμηνεία τους κρίθηκε σκόπιμο ο τεράστιος αυτός αριθμός των ισόθερμων να ταξινομηθεί σε έξι γενικές κατηγορίες (σχήμα 5). Οι πρώτες πέντε κατηγορίες ισόθερμων (I-V) αρχικά προτάθηκαν από τους Brunauer, Deming και Teller και είναι γνωστές ως BDDT ισόθερμες.



Σχήμα 5 Οι έξι βασικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC.

Η ισόθερμος της *μορφής I* αναφέρεται σαν ισόθερμος Langmuir και απαντάται όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε λίγα μόνο μοριακά στρώματα. Είναι χαρακτηριστική μικροπορωδών στερεών (π.χ. ζεόλιθοι, MOFs), όπου το μέγεθος των πόρων δεν ξεπερνά κατά πολύ την διάμετρο των προσροφημένων μορίων.

Η ισόθερμος της *μορφής II* παρουσιάζει αύξηση του προσροφούμενου αερίου πέρα από το σημείο B ($P/P_0 \sim 0.1-0.3$) που αντιστοιχεί στον σχηματισμό μονοστρώματος. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην συμπύκνωση του αερίου στους πόρους του προσροφητικού. Έχουμε δηλαδή τυπική περίπτωση φυσικής προσροφήσεως.

Η ισόθερμος της *μορφής III* είναι σχετικά σπάνιος τύπος και παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφημένου αερίου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου-προσροφητικού απαιτούμενες για τον σχηματισμό μονοστρώματος. Τέτοιο σύστημα είναι Al_2O_3-Hg .

Η ισόθερμος της *μορφής IV* εμφανίζεται σε μεσοπορώδη στερεά. Αρχικά σχηματίζεται το μονόστρωμα στους πόρους αλλά με την αύξηση της πίεσης τα μόρια αζώτου σχηματίζουν και δεύτερο στρώμα. Στο σημείο B αυτής της ισόθερμου φαίνεται η δημιουργία του μονοστρώματος.

Η ισόθερμος της *μορφής V* είναι παρόμοια με την μορφή III, αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις. Επιπρόσθετα, η μορφή της ισόθερμου V απαντάται σε πορώδη υλικά με μέγεθος πόρων αντίστοιχο των υλικών που χαρακτηρίζονται από την ισόθερμο με μορφή IV.

Η ισόθερμος της *μορφής VI* χαρακτηρίζει βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση, το σχήμα της οποίας εξαρτάται από την θερμοκρασία και το εξεταζόμενο σύστημα.

Τα πιο σημαντικά θεωρητικά μοντέλα που προβλέπουν τις παραπάνω ισόθερμους είναι: (I) Langmuir και (II) Brunauer-Emmett-Teller ή BET.

I. Η Ισόθερμος Lagmuir

Θεωρούμε ένα αέριο A υπό μερική πίεση P σε ισορροπία με την επιφάνεια S του προσροφητικού σύμφωνα με την σχέση:



έστω θ το κλάσμα της επιφάνειας καλυμμένο από ένα μονομοριακό στρώμα προσροφημένου αερίου. Τότε η ταχύτητα προσροφήσεως είναι ανάλογη της πίεσεως και του ακάλυπτου κλάσματος της επιφάνειας $(1-\theta)$, ενώ η ταχύτητα εκροφήσεως θα είναι ανάλογη του καλυμένου κλάσματος της επιφάνειας

$$R_a = k_a P(1-\theta) = A_a P(1-\theta)e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

$$R_d = k_d \theta = A_d \theta e^{-E_d/RT} \quad (3)$$

όπου A_a, A_d είναι οι προεκθετικοί όροι, E_a, E_d είναι οι ενέργειες ενεργοποιήσεως και k_a, k_d οι σταθερές ταχύτητας για την προσρόφηση και εκρόφηση αντίστοιχα.

Στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει $R_a=R_d$ επομένως:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a}{A_d} P e^{(E_d-E_a)/RT} \quad (4)$$

έχοντας υπόψη ότι $(-\Delta H_a = E_d - E_a, \text{Θερμότητα προσρόφησης})$ η (4) γράφεται:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{A_a}{A_d} P e^{-\Delta H_a/RT} \quad (5)$$

Αν η ΔH_a θεωρηθεί σταθερή τότε η (5) γράφεται:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (2.6)$$

Όπου $K=k_a/k_d$ είναι η σταθερά ισορροπίας.

Η εξίσωση (6) είναι η ισόθερμος Langmuir και μας δίνει το κλάσμα θ της επιφάνειας του προσροφητικού (καταλύτη) S που καλύπτεται από το προσροφούμενο αέριο A συναρτήσει της μερικής πίεσεως αυτού P .

Η ισόθερμος αυτή (6) για χαμηλές πιέσεις ($P \rightarrow 0$) παίρνει την τιμή $\theta = KP$ (ισόθερμος Henry) και για υψηλές πιέσεις ($KP \gg 1$) την τιμή $\theta = 1$.

$$\theta = \frac{\text{όγκος προσροφούμενου αερίου}}{\text{όγκος αερίου απαιτούμενου για τον σχηματισμό μονοστρώματος}} = \frac{V}{V_m}$$

Δεδομένου ότι:

η 6 γράφεται υπό την μορφή:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1+KP} = \frac{K}{1/P+K} \quad (7)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1/P}{KV_m} + \frac{1}{V_m} \quad (8)$$

Για περιοχή που ισχύει η ισόθερμος Langmuir, η γραφική παράσταση $1/V=f(1/P)$ έχει κλίση $1/KV_m$ και τεταγμένη επί την αρχή στο σημείο $1/V_m$. **Βασική προϋπόθεση είναι το αέριο να σχηματίζει μονόστρωμα.**

II. Η ισόθερμος Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Η θεωρία BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett, και Teller και μπορεί να περιγράψει αρκετά ικανοποιητικά τις διάφορες μορφές ισοθερμών που έχουν παρατηρηθεί. Η θεωρία αυτή αναγνωρίζει την ύπαρξη περισσοτέρων του ενός μονομοριακών στρωμάτων. Στην κατάσταση ισορροπίας, η ταχύτητα δημιουργίας μονομοριακών στρωμάτων θα είναι ίση προς την ταχύτητα εξαφανίσεώς τους.

Η εξίσωση BET είναι:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx[1-(n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)[1+(c-1)x - cx^{n+1}]} \quad (9)$$

Όπου c : σταθερά, και εξαρτάται από το σχήμα της ισοθέρμου, n ο αριθμός των μονοστρωμάτων και $\chi = P/P_0$

Αν θεωρήσουμε $n \rightarrow \infty$, ότι δηλαδή δεν υπάρχει περιορισμός στο πλήθος των μονοστρωμάτων, τότε η σχέση 9 γίνεται:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} = \frac{cP}{(P_0 - P)\left[1 + \frac{(c-1)P}{P_0}\right]} \quad (10)$$

Οι μετρήσεις προσρόφησης/εκρόφησης N_2 πραγματοποιήθηκαν σε εμπορικό ογκομετρικό σύστημα Autosorb-1MP της Quantachrome (βλέπε σχήμα 4). Τα υπό ανάλυση στερεά τοποθετούνται αρχικά για απαέρωση στους 150°C για $\sim 12\text{h}$, και στην συνέχεια τοποθετούνται στην γραμμή ανάλυσης όπου και πραγματοποιούνται οι μετρήσεις προσρόφησης N_2 .

3. Θερμική ανάλυση στερεών (TGA)

Ο όρος θερμική ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μία ή περισσότερες φυσικές ιδιότητες στερεών όπως το σημείο τήξεως και οι μεταβολές φάσεων καθώς επίσης και των προϊόντων πιθανής θερμικής διάσπασης ενός υλικού, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψήχεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, $\beta = dT/dt$. Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

Η *Διαφορική Θερμική Ανάλυση* (Differential Thermal Analysis, DTA), που συνίσταται στην μέτρηση της διαφοράς μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν το πρώτο θερμαίνεται ή ψύχεται. Η θερμική μεταβολή που υφίσταται το δείγμα σε αυτή την διαδικασία, προκαλεί αντίστοιχη έκλυση ή απορρόφηση ενέργειας υπό μορφή θερμότητας από το δείγμα. Η διαφορά θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς δίνει πληροφορίες για την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μεταβολή καθώς και αν η μεταβολή είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

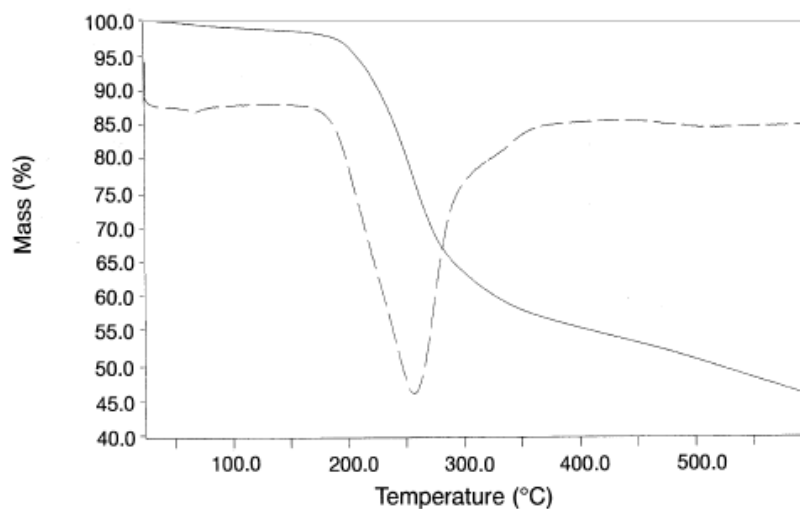
Η *Διαφορική Θερμιδομετρική Σάρωση* (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η οποία είναι παρόμοια με την διαφορική θερμική ανάλυση. Σε αυτή την μέθοδο τόσο το δείγμα όσο και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερό ρυθμό. Κάθε θερμική μεταβολή που υφίσταται το δείγμα θα έχει ως αποτέλεσμα την

προσθήκη ή αφαίρεση ενέργειας από αυτό ή το υλικό αναφοράς, ώστε και τα δύο να εξακολουθούν να έχουν την ίδια θερμοκρασία. Η ενέργεια που προστίθεται ή αφαιρείται από το δείγμα ή το υλικό αναφοράς είναι ισοδύναμη με την ενέργεια που απορροφάται ή εκλύεται αντίστοιχα από την εξωτερική τροφοδοσία, η καταγραφή της οποίας εκφράζει την θερμοδομετρική μέτρηση της ενέργειας που συνοδεύει τη μεταβολή.

Η *Θερμική μεταβολή του βάρους* ή *θερμιδοβαρτομετρία* (Thermogravimetry, TG), που συνιστάται στην μέτρηση του βάρους του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται. Οι καμπύλες TG χαρακτηρίζουν τις φυσικοχημικές αντιδράσεις ενός δείγματος οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μία ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών. Τα όρια χρήσης της μεθόδου είναι συνήθως 0-1500°C.

Η παράγωγος, ή *ρυθμός της θερμικής μεταβολής του βάρους* (Derivative Thermogravimetry, DTG), που συνιστάται στην μέτρηση του ρυθμού μεταβολής του βάρους του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται. Συνήθως αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ώστε να διευκρινιστούν καλύτερα τα στάδια απώλειας μάζας.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης είναι πολλοί, οι σπουδαιότεροι των οποίων είναι ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης, ο τρόπος μέτρησης της θερμοκρασίας, το είδος των θερμοζεύγων, το σχήμα και το υλικό των χωνευτηρίων στα οποία τοποθετείται το δείγμα, το υλικό αναφοράς, το μέγεθος των



Σχήμα 6. Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης μεσοδομημένου στερεού CTA-NiGe₄S₁₀ (Mark J. MacLachlan, Neil Coombs & Geoffrey A. Ozin, Nature, 1999, 397, 681–684).

σωματιδίων του δείγματος, το αδρανές υλικό, η ατμόσφαιρα πάνω από το δείγμα και ο τρόπος προετοιμασίας του δείγματος. Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα TGA ενός μεσοδομημένου στερεού.

Οι μετρήσεις της θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε όργανο Perkin Elmer Pyris Diamond υπό ροή N₂ ή αέρα από τους 25°C έως τους 800°C με βήμα 10°C/λεπτό.

4. Φασματοσκοπία Raman

Όταν μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας (laser) κατάλληλης ενέργειας διέλθει από ένα διαπερατό από ακτινοβολία αέριο, υγρό ή στερεό μέσο, τότε καταγράφονται ακτινοβολίες οι οποίες έχουν συχνότητες εκτός από την αρχική και αντίστοιχες με μικρότερο ή μεγαλύτερο μήκος κύματος (γραμμές Raman). Οι δευτερογενείς αυτές γραμμές οφείλονται σε φωτόνια που χάνουν ή κερδίζουν ενέργεια από ελαστικές κρούσεις στα μόρια του διαπερατού μέσου. Το φάσμα Raman διαφέρει από την φύση του υλικού που σκεδάζει την μονοχρωματική ακτινοβολία.

Αν η συχνότητα (wavelength) της διαχέουσας (scattered) ακτινοβολίας αναλυθεί, δεν είναι μόνο οι κυματάρια (wavelength) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρουσιάζονται (Rayleigh scattering), αλλά και ένα μικρό μέρος ακτινοβολίας το οποίο διαχέεται σε διαφορετικούς κυματάρια το λεγόμενο Stokes και Anti-Stokes Raman scattering. Είναι αυτή η αλλαγή στους κυματάρια των διαχέομενων φωτονίων που παρέχει χημικές και δομικές πληροφορίες. Μία τυπική φασματοσκοπική τεχνική Raman αποτελείται από τις εξής συνιστώσες: μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας (συνήθως Laser συνεχούς ακτινοβολίας), σύστημα κατεύθυνσης προσανατολισμού και πόλωσης της ακτινοβολίας, υποδοχή τοποθέτησης του υπό μελέτη δείγματος (οπτικός φούρνος ή κρυοστάτης), ένας διπλός ή τριπλός μονοχρωμάτορας για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός, ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης, ενίσχυσης και καταγραφής του σήματος.

Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με την χρήση του οργάνου, Nicolet Almega XR Raman spectrometer με ένα 780 nm laser (25% από τα 15mW της ισχύος του laser). Η δέσμη εστιάστηκε στο δείγμα μέσω ενός ομοεστιακού μικροσκοπίου με τη χρήση ενός 10x αντικειμενικού φακού.

5. Φασματομετρία Υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης υπερύθρου των διαφόρων ουσιών ερμηνεύονται θεωρώντας ότι οφείλονται σε ενεργειακές μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη. Στα περισσότερα όργανα περιλαμβάνεται μικροπολογιστής με κατάλληλο λογισμικό, ο οποίος επεξεργάζεται το σήμα και παρουσιάζει το φάσμα σε διάφορες μορφές, όπως διαπερατότητα ως προς μήκος κύματος ή απορρόφηση ως προς μήκος κύματος ή κυματαριθμούς. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια στα οποία παρουσιάζονται μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων. Ένα μόριο, για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησής του.

Οι μετρήσεις IR έγιναν σε όργανο ATR-IR, τύπου Thermo-Electron Nicolet 6700 FT-IR οπτικό φασματόμετρο με DTGS KBr.

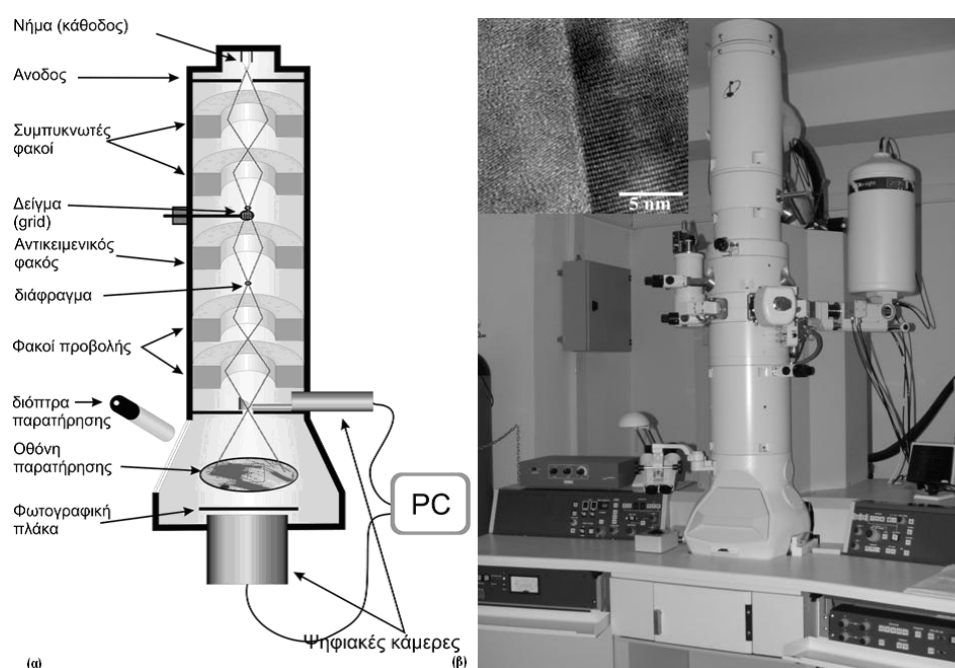
6. Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης (diffuse reflectance UVvis/ near-IR spectroscopy)

Οι οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis/near IR, από όπου και προσδιορίζεται το ενεργειακό τους χάσμα (band gap). Το όργανο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις είναι Perkin Elmer Precisely Lambda 950 UV/Vis Spectrometer. Το υλικό που χρησιμοποιείται ως αναφορά είναι το BaSO₄. Η ανακλαστικότητα των δειγμάτων μετρήθηκε στην περιοχή 250 έως 2500 nm. Ο ανηγμένος συντελεστής απορρόφησης (α/S) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka-Munk: $\alpha/S = (1 - R/100)^2/2 * (R/100)$, όπου R είναι η μετρούμενη ανακλαστικότητα (όχι επί τοις εκατό). Από την γραφική παράσταση α/S σαν συνάρτηση της ενέργειας (eV) υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα.

7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την μελέτη της υφής των υλικών, όπως μέγεθος και σχήμα σωματιδίων, καθώς και για την εύρεση ατομικών χαρακτηριστικών.

Στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) (σχήμα 7), η πηγή ηλεκτρονίων προκύπτει από ένα νήμα βολφραμίου ή κρυστάλλου LaB_6 . Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο και της ανόδου εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-300 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. 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 τους πεδίου (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Η διακριτική ικανότητα του TEM περιορίζεται από τις ατέλειες αυτών των



Σχήμα 7. Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.

ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα που έχει επιτευχθεί είναι της τάξης των 1.2 \AA κάτω από ιδανικές συνθήκες δείγματος και περιβάλλοντος. Για τον σχηματισμό του ειδώλου του δείγματος, τέσσερις βασικές διεργασίες λαμβάνουν χώρα. Αυτές είναι η απορρόφηση, η συμβολή, η περίθλαση και η σκέδαση.

Η απορρόφηση, η οποία είναι και ο πιο σημαντικός παράγοντας για τον σχηματισμό του ειδώλου, είναι υπεύθυνη για την αντίθεση πλάτους (αλλαγές στην φωτεινότητα). Η συμβολή, οδηγεί σε φαινόμενα αλλαγής φάσης προς τα οποία το μάτι δεν είναι ευαίσθητο εκτός εάν μετατραπούν σε αντίθεση πλάτους ενώ η περίθλαση

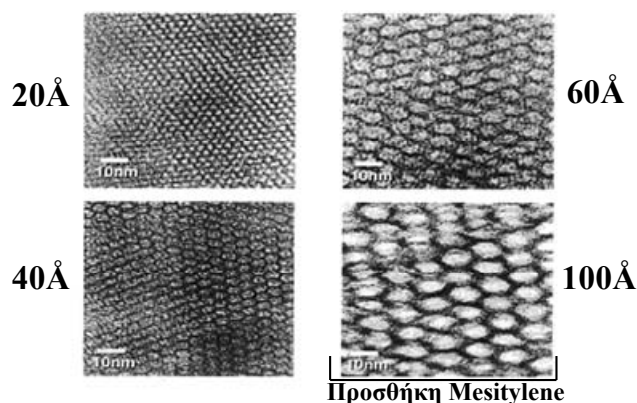
είναι μια διαδικασία στην οποία οφείλεται η εν μέρει αλλοίωση του ειδώλου. Το φαινόμενο της σκέδασης είναι εξαιρετικής σημασίας για τον σχηματισμό του ειδώλου στο TEM. Όταν μία δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά ένα λεπτό δείγμα, τότε τα άτομα του δείγματος αλληλεπιδρούν με τα γρήγορα ηλεκτρόνια της δέσμης με δύο τρόπους.

I. Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου – Πυρήνα

II. Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου με τα Ηλεκτρόνια τροχιακών γύρω από τον πυρήνα

Ο δεύτερος τρόπος σκέδασης είναι πιο σημαντικός στον σχηματισμό ειδώλου σε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα τροχιακά είναι πολύ περισσότερα από τους πυρήνες των ατόμων.

Ο αριθμός των σκεδαζόμενων πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι ανάλογος του αριθμού και του μεγέθους των ατόμων του δείγματος καθώς επίσης και του πάχους του δείγματος. Επομένως, η συνολική σκέδαση είναι ανάλογη του γινομένου αυτών των παραμέτρων, δηλαδή της πυκνότητας και του πάχους του δείγματος. Αυτό το γινόμενο είναι χαρακτηριστικό για κάθε δείγμα και ονομάζεται ‘πυκνότητα μάζας’. Περιοχές με μεγάλη πυκνότητα μάζας θα δώσουν λιγότερα ηλεκτρόνια (σκοτεινή περιοχή), ενώ περιοχές περισσότερο διαπερατές (φωτεινή περιοχή) και έτσι σχηματίζεται το είδωλο του δείγματος. Το TEM μπορεί να σχηματίσει είδωλα δειγμάτων μόνο όταν αυτά είναι αρκετά λεπτά ($\sim 500\text{\AA}$) ώστε ένα σημαντικό ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (50-90%) να διαπερνά το δείγμα. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκευάσμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφισης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Torr τουλάχιστον.



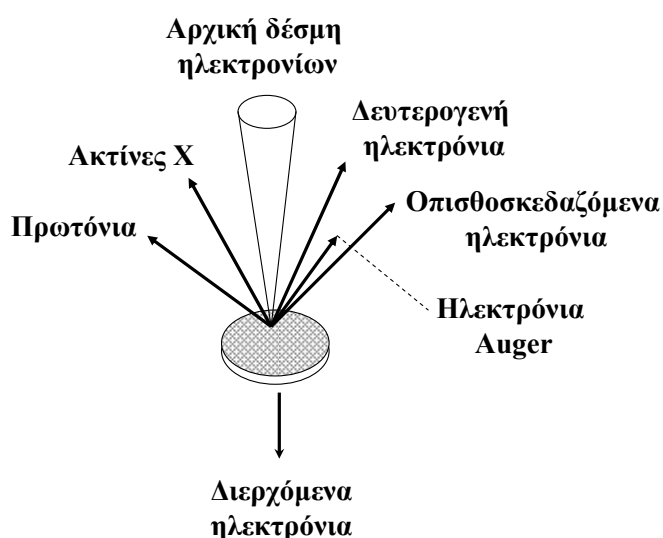
Σχήμα 8. Φωτογραφία από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) διαφόρων στερεών τύπου MCM-41 με μέγεθος πόρων α) 20 Å, β) 40 Å, γ) 65 Å, και δ) 100 Å.

Στο σχήμα 8 φαίνονται τυπικές φωτογραφίες ενός μεσοπορώδους στερεού MCM-41 με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το σύστημα της εταιρεία JEOL μοντέλο JEM-2100 (LaB₆) με δυναμικό λειτουργίας 200kV.

8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

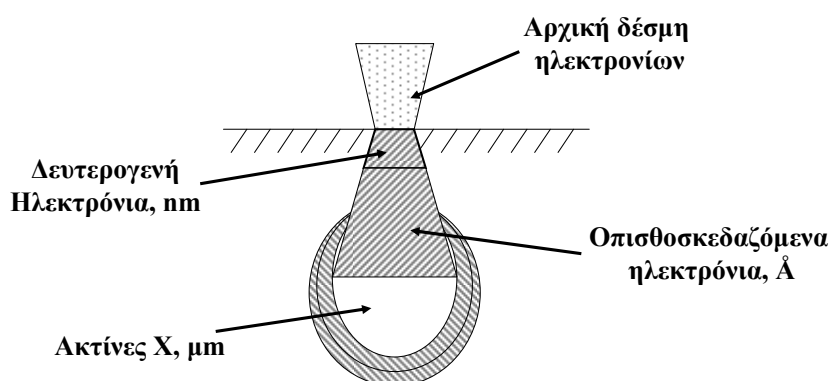
Οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την μελέτη της υφής των υλικών, όπως μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, επιφανειακά χαρακτηριστικά, ασυνέχειες της επιφάνειας καθώς και για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της επιφάνειας με την φασματοσκοπική μέθοδο της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων-X (Energy Dispersive Spectroscopy).



Σχήμα 9. Αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Στο σχήμα 9 παρουσιάζονται το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του προς μελέτη στερεού. Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος παράγεται από δέσμη ηλεκτρονίων, διαμέτρου τουλάχιστον 5 nm, τα οποία είτε έχουν οπισθοσκεδαστεί από την επιφάνεια του (back-scattered) είτε από τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια (Σχήμα 9). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική

ενέργεια (10–50eV) και προέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από το εσωτερικό του στερεού και παρέχουν πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος καθώς τα βαρύτερα άτομα προκαλούν εντονότερη ανάκλαση της δέσμης των ηλεκτρονίων και εμφανίζονται πιο φωτεινά στην εικόνα που λαμβάνεται. Στο σχήμα 10 φαίνονται τα ανιχνευόμενα σήματα κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και η κλίμακα στο εσωτερικό του στερεού για την οποία λαμβάνουμε πληροφορίες από κάθε σήμα.



Σχήμα 10. Τα ανιχνευόμενα σήματα κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και η διακριτική ικανότητα αυτών.

Η διακριτική ικανότητα προκύπτει από την διαφορετική κατεύθυνση των διαφόρων τμημάτων της επιφάνειας. Τα μέρη της επιφάνειας τα οποία είναι παράλληλα προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο φωτεινά, ενώ τα μέρη τα οποία είναι παράλληλα ως προς τον ανιχνευτή φαίνονται πιο σκοτεινά. Το κενό που εφαρμόζεται στην μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης είναι σχετικά υψηλό (10^{-5} Torr). Αν το δείγμα δεν είναι αγωγίμο και δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για οπισθοσκέδαση τότε η επιφάνεια του υλικού δεν είναι καθαρή (φαινόμενα συσσώρευσης φορτίου). Μεταβάλλοντας, όμως τη διεύθυνση του δείγματος σε σχέση με την θέση του ανιχνευτή, δημιουργούνται φωτεινές και σκοτεινές περιοχές, οι οποίες δίνουν τελικά τις χαρακτηριστικές τρισδιάστατες εικόνες της συγκεκριμένης τεχνικής.

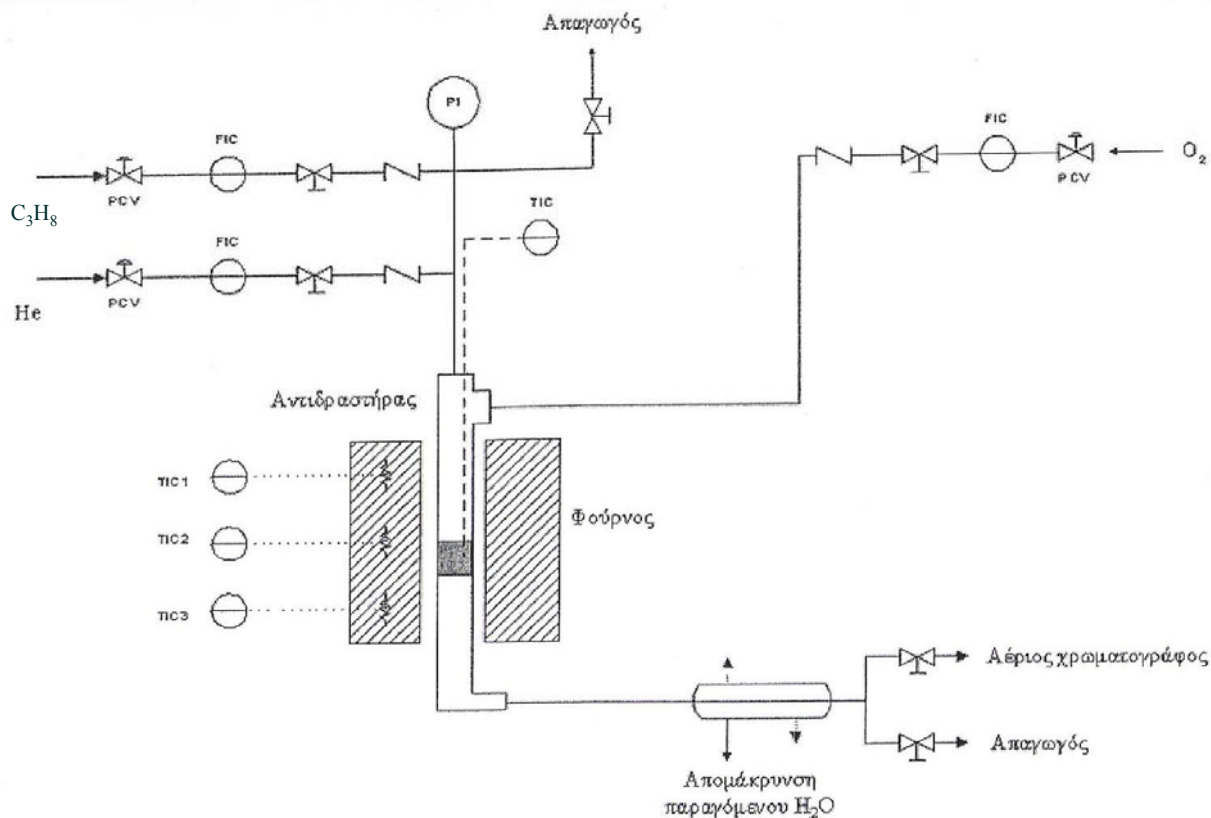
Η ευκρίνεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης φθάνει σε ατομικό επίπεδο (~ 5 nm) αλλά σε χαμηλά όρια η ευκρίνεια εξαρτάται από την φύση του υλικού και όχι από την ίδια την τεχνική. Συνήθως η μικρή ευκρίνεια είναι αποτέλεσμα παρατήρησης δείγματος με χαμηλή αγωγιμότητα που παράγει θολή και παραμορφωμένη εικόνα δείγματος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II : Μονάδα Αξιολόγησης Καταλυτών

Η αξιολόγηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των υλικών στην αντίδραση της οξειδωτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου, καθώς επίσης και τα κινητικά πειράματα, πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή μονάδα που βρίσκεται στο Εργαστήριο Πετροχημικής Τεχνολογίας του Τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Η πειραματική εργαστηριακή μονάδα απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 1. Στο τμήμα τροφοδοσίας οι ροές των αντιδρώντων αερίων ρυθμίζονται από ρυθμιστές μαζικής ροής (Brooks 5850E), ώστε να υπάρχει ακρίβεια και σταθερότητα. Ο καθορισμός και έλεγχος της θερμοκρασίας του φούρνου γίνεται από τρεις ρυθμιστές θερμοκρασίας (PID controllers), οι οποίοι μέσω τριών αντίστοιχων θερμοστοιχείων ελέγχουν τη θέρμανση του φούρνου στο πάνω, μεσαίο και κάτω μέρος αυτού. Το προπάνιο (ή άλλο προς μελέτη αέριο, π.χ. προπένιο) και το οξυγόνο (ή άλλα οξειδωτικά μέσα όπως CO₂) αναμιγνύονται πριν την είσοδό τους στον αντιδραστήρα. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης που είναι κατασκευασμένος από χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 9 mm ενώ τα τμήματα πριν και μετά την καταλυτική κλίνη έχουν διάμετρο 4 mm για την ελαχιστοποίηση του κενού όγκου και κατά συνέπεια της έκτασης των ομογενών αντιδράσεων αέριας φάσης. Αξονικά μέσα στον αντιδραστήρα υπάρχει θήκη για το θερμοστοιχείο (thermowell) ώστε να καταγράφεται το θερμοκρασιακό προφίλ καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και σε όλο το μήκος της κλίνης του καταλύτη. Μία πορώδης φρίτα (ύψους 2 mm) συγκολλημένη στα τοιχώματα του αντιδραστήρα χρησιμοποιείται για τη στήριξη της καταλυτικής κλίνης. Σε κάθε πείραμα, τα καταλυτικά σωματίδια αναμιγνύονταν με ισοβαρή ποσότητα σωματιδίων χαλαζία έτσι ώστε να εξασφαλιστεί

η ισοθερμοκρασιακή λειτουργία και να αποφευχθεί η δημιουργία περιοχών υψηλής θερμοκρασίας (hot spots).



Σχήμα 1. Σχεδιάγραμμα πειραματικής μονάδας αξιολόγησης καταλυτών.

Τα αέρια κατά την έξοδο τους από τον αντιδραστήρα ψύχονται στους 0-2 °C έτσι ώστε να συμπυκνωθούν και να συγκρατηθούν στον υποδοχέα το νερό και οι τυχόν οργανικές ενώσεις σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους που μπορεί να σχηματίζονται.

Η ανάλυση των αερίων λαμβάνει χώρα σε αέριο χρωματογράφο εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ο οποίος είναι άμεσα συνδεδεμένος με την έξοδο του αντιδραστήρα. Ο χρωματογράφος (Perkin Elmer-Model Autosystem XL) περιλαμβάνει σύστημα στηλών για το διαχωρισμό όλων των συστατικών και συγκεκριμένα μία στήλη Porapak Q για την ανάλυση των C₃H₈, C₃H₆, C₂H₆, C₂H₄ και CO₂ και μία στήλη MS 5 A για την ανάλυση των O₂ και CO. Για τους ποσοτικούς υπολογισμούς της μετατροπής και της εκλεκτικότητας χρησιμοποιήθηκε ως βάση το ισοζύγιο του άνθρακα. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

$$X_{C_nH_y} = \frac{F_{C_nH_y,in} - F_{C_nH_y,out}}{F_{C_nH_y,in}}$$

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2,in} - F_{O_2,out}}{F_{O_2,in}}$$

$$S_i = \frac{n_i F_i}{\sum_i n_i F_i}$$

όπου $X_{C_nH_y}$, X_{O_2} η μετατροπή υδρογονάνθρακα και οξυγόνου αντίστοιχα, $F_{i,in}$ και $F_{i,out}$ η γραμμομοριακή παροχή συστατικού i στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα αντίστοιχα, S_i η εκλεκτικότητα του προϊόντος i και n_i ο αριθμός ατόμων άνθρακα στο προϊόν i . Οι συνθήκες των καταλυτικών πειραμάτων (θερμοκρασιακή περιοχή, είδος και σύσταση αντιδρώντων, συνολική ροή κ.α.) περιγράφονται αναλυτικά στα αντίστοιχα κεφάλαια.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Η συνολική ροή του μίγματος ήταν ίση με $105 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ με αναλογίες $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ C}_3\text{H}_8 / 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ O}_2 / 95 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ He}$ ενώ το βάρος του καταλύτη ήταν σταθερό με 0.2 g . Η θερμοκρασία της αντίδρασης κυμάνθηκε μεταξύ $400 - 625 \text{ }^\circ\text{C}$. Πριν την έναρξη της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε προκατεργασία στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$ υπό ροή O_2 / He για 30 min . Τα κύρια προϊόντα ήταν σε όλες τις περιπτώσεις το προπένιο και τα ανεπιθύμητα CO και CO_2 που προέρχονται κυρίως από την υπεροξειδωση του προπενίου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: Isosteric Heat of adsorption

The Clausius-Clapeyron equation (1) can be used to calculate the isosteric heat of hydrogen adsorption from the corresponding adsorption isotherm recorded at different temperatures:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta = \frac{Q_{st}}{RT^2} \quad (1)$$

where R is the universal gas constant and θ is the fractional surface coverage at pressure P and temperature T .

For a certain surface coverage θ , if P_1 and P_2 are the pressures at two temperatures T_1 and T_2 , equation (1) has the form:

$$\ln(P_2) - \ln(P_1) = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

We used the hydrogen adsorption isotherms at 77 K and 87 K to calculate Q_{st} from equation (2).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV: Gas Selectivity using the IAST model

The single-component adsorption isotherms were described by fitting the data with the following virial-type equation:

$$p = \frac{v}{K} \exp(c_1 v + c_2 v^2 + c_3 v^3 + c_4 v^4) \quad (3)$$

where p is the pressure in Torr, v is the adsorbed amount in mmol g⁻¹, K is the Henry constant in mmol g⁻¹ Torr⁻¹ and c_i are the constants of the virial equation.

The free energy of desorption at a given value of temperature and pressure of the gas is obtained from the analytical integration of eq. (3):

$$G(T, p) = RT \int_0^p \frac{n}{p} dp = RT \left(v + \frac{1}{2} c_1 v^2 + \frac{2}{3} c_2 v^3 + \frac{3}{4} c_3 v^4 + \frac{4}{5} c_4 v^5 \right) \quad (4)$$

The free energy of desorption is a function of temperature and pressure $G(T,p)$ and describes the minimum work (Gibbs free energy) that required to completely degas the adsorbent surface.

For a binary mixture of component i and j the eq. (4) yields the individual pure loadings and at the same free energy of desorption:

$$G_i^0(v_i^0) = G_j^0(v_j^0) \quad (5)$$

The partial pressure of component i and j in an ideal adsorption mixture given:

$$py_i = p_i^0(v_i^0)x_i \quad (6)$$

$$py_j = p_j^0(v_j^0)x_j \quad (7)$$

where $y_i (=1-y_j)$ and $x_i (=1-x_j)$ is the molar fraction of component i in the gas phase and the adsorbed phase respectively and is the pure component pressure of p_i^0 and p_j^0 , respectively. Having solved the eq. (5)-(7) and eq. (3), the selectivity for the adsorbates i and j ($s_{i,j}$) and the total pressure (p) of the gas mixture were obtained from eq. (8) and eq. (9), respectively.

$$s_{i,j} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} = \frac{p_j^0}{p_i^0} \quad (8)$$

$$p = \sum_i^j p_i^0 x \quad (9)$$