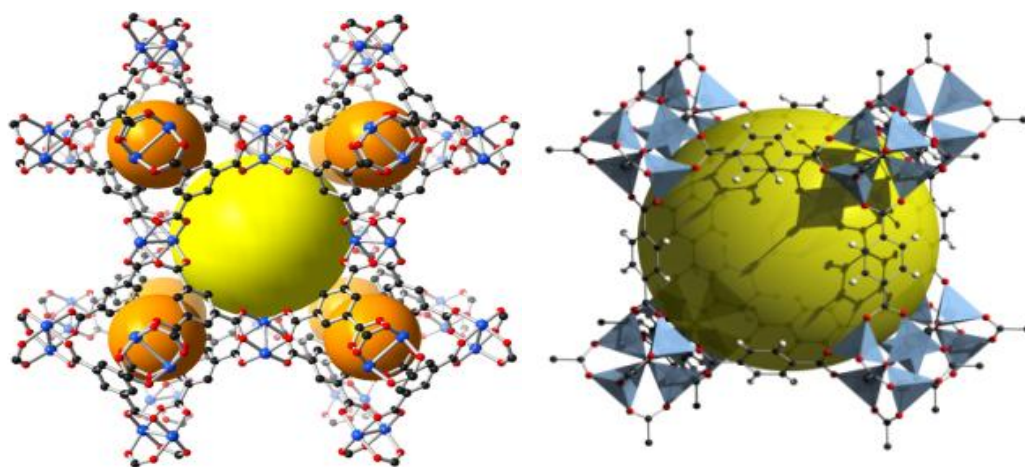


# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ  
ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ  
ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ  
ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΟΘΕΙΟΥ  
ΑΠΟ ΑΥΤΑ

Διπλωματική Εργασία



Μαργέτης Χάρης

Επιβλέπων: Δρ. Καρώνης Δημήτριος, Αναπλ. Καθηγητής ΕΜΠ

Μέλη: Δρ. Μαργαρίτα Κατσιώτη-Μπεάζη, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Δρ. Δημοστίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2015

Την παρούσα διπλωματική εργασία την αφιερώνω στη δύο φορές μητέρα μου, τη γιαγιά μου, Κυρία Σοφία Λέκκα Μαργέτη.

## Ευχαριστίες

Θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους με οποιονδήποτε τρόπο συνέβαλαν στην επιτυχή έκβαση αυτής της διπλωματικής εργασίας ξεκινώντας από τον αναπληρωτή καθηγητή κ.Καρώνη Δημήτριο για τη στήριξη που μου προσέφερε στην απόφαση μου να εκπονήσω τη διπλωματική μου εργασία στο Petroleum Institute, του Abu Dhabi όπου την σκυτάλη πήρε ο επιβλέπων μου καθηγητής κ.Καρανικολός με συμβουλές και υποστήριξη. Καθοριστικό ρόλο στην υλοποίηση της διπλωματικής μου έπαιξε ο ερευνητικός συνεργάτης στο Petroleum Institute, ο Δρ. Κατσιώτης Μάριος, που βρισκόταν σταθερά κοντά μου καθοδηγώντας με ακούραστα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη καθηγήτρια κ.Κατσιώτη-Μπεάζη Μαργαρίτα για τη πολύτιμη επιστημονική βοήθεια της η οποία αποτέλεσε προϋπόθεση για τη επιτυχή περαίωση της διπλωματικής μου. Στο σημείο αυτό θα ήταν παράλειψη να μην αναφερθώ στον υποψήφιο Δρ Κατσιώτη Νίκο για τις κατευθυντήριες συμβουλές και βιβλιογραφικό υλικό που μου παρείχε. Και τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη καθηγήτρια Δημοτικάλη Δήμητρα για τη στήριξή της στην ολοκλήρωση της διπλωματικής. Σας ευχαριστώ και πάλι όλους θερμά.

Εκτός όμως από τους καθηγητές μου θέλω να ευχαριστήσω και κάποιους ανθρώπους εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που με στήριξαν και με βοήθησαν καθ'όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου ζωής. Αρχικά, τους στενούς μου φίλους από τη σχολή καθώς και τους φίλους από την εξάμηνη παραμονή μου στο Abu Dhabi, οι οποίοι με την πίστη τους σε εμένα με βοήθησαν να πιστέψω ακόμη περισσότερο στον εαυτό μου και να τα καταφέρω. Βέβαια, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου και ιδιαίτερα τη πολυαγαπημένη γιαγιά Σοφία που όλα αυτά τα χρόνια μου προσέφεραν και με το παραπάνω ότι χρειάστηκα. Εύχομαι να σταθώ αντάξιος των προσδοκιών τους.

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε η σύνθεση δύο εκ των πλέον διαδεδομένων οργανομεταλλικών ενώσεων, HKUST-1 και IRMOF-3, σε συνδυασμό με οξειδωμένο γραφένιο για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους από την άποψη της κινητικής της ρόφησης. Οι οργανομεταλλικές αυτές ενώσεις, χαρακτηρίζονται από κρυσταλλικές δομές και μεγάλο πορώδες. Η χρησιμοποίηση του οξειδωμένου γραφενίου έγινε με στόχο για την ανάπτυξη των οργανομεταλλικών κρυστάλλων ανάμεσα στα φύλλα του και την εξακρίβωση αν αυτό συνεισφέρει στη μείωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και τη βελτίωση της κινητικής της απορρόφησης.

Αρχικά, αναλύθηκε η δομή και η χημεία των οργανομεταλλικών ενώσεων καθώς επίσης και του οξειδωμένου γραφενίου. Έπειτα από τη σύνθεση των υλικών, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων για την εξακρίβωση του βαθμού επιτυχίας αυτής της ανάπτυξης των κρυστάλλων ανάμεσα στα διογκωμένα φύλλα οξειδωμένου γραφενίου μέσω αναλύσεων XRD, TGA, FTIR, SEM και EDX. Στη συνέχεια, ακολούθησαν τα τεστ απορρόφησης υδρόθειου στα δείγματα με τα αποτελέσματα να κρίνονται θετικά για το σύνθετο υλικό HKUST-1/GO, όχι όμως και για το σύνθετο υλικό IRMOF-3/GO.

Τέλος, ακολούθησαν τα συμπεράσματα βασισμένα στα αποτελέσματα και κατατέθηκαν προτάσεις για τη περαιτέρω διερεύνηση των υλικών αυτών.

## **Abstract**

The purpose of the following thesis was the synthesis of two very popular materials that belong in the metal organic chemistry, HKUST-1 and IRMOF-3, combining them with graphene oxide to improve their properties in terms of the kinetics of sorption. These metal organic compounds are characterized by a crystalline structure and high porosity. The use of graphene oxide was aiming for the development of metal organic crystals between its layers and verifying whether it contributes to the reduction of mass transfer phenomena and improve the kinetics of absorption.

Initially, there was analysis of the structure and chemistry of metal organic compounds as well as the chemistry of graphene oxide. After the synthesis of the materials, characterization of the samples was carried out in order to determine and ascertain the degree of the growth of crystals between graphene oxide sheets by XRD analysis, TGA, FTIR, SEM and EDX. After the characterization, the hydrogen sulfide absorption tests took place on the samples with results considered positive for the composite HKUST-1 / GO, but not for the composite IRMOF-3 / GO.

Finally, the conclusions based on the results are stated and proposals for the further investigation of these materials are submitted.

# Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	5
Abstract .....	6
1.Γενικό Θεωρητικό.....	9
1.1.Κλασικά κρυσταλλικά πορώδη υλικά: Ζεόλιθοι και ζεότυποι .....	9
1.2.Οργανομεταλλικά υβριδικά υλικά .....	11
1.3.Πιθανές εφαρμογές των MOFs .....	16
1.3.1.Αποθήκευση φυσικού αερίου.....	17
1.3.2.Διαχωρισμός αερίων .....	20
1.3.3.MOFs για κατάλυση .....	21
Βιβλιογραφία .....	23
2.Ειδικό Θεωρητικό.....	24
Βιβλιογραφία .....	36
3.Μέθοδοι Χαρακτηρισμού .....	38
3.1Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) .....	38
3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	40
3.3. Φασματοσκοπία ενεργειακής διασπόρας ακτίνων Χ (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) .....	42
3.4.Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) .....	43
3.5.Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier- Fourier Transformation-Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	44
Βιβλιογραφία .....	47
4.Πειραματικό Μέρος .....	48
4.1.Σύνθεση οξειδωμένου γραφενίου (GO) μέσω της βελτιωμένης μεθόδου Tour. ....	53
4.2.Διαδικασία σύνθεσης HKUST-1.....	54
4.3.Διαδικασία σύνθεσης HKUST-1/GO .....	56
4.4.Διαδικασία σύνθεσης IRMOF-3.....	58
4.5.Διαδικασία σύνθεσης IRMOF-3/GO.....	58
5.Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	59
5.1Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών.....	59
5.1.1 Αποτελέσματα XRD .....	59
5.1.2.Αποτελέσματα SEM.....	67
5.1.3.Αποτελέσματα ανάλυσης FTIR.....	72
5.1.4.Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) .....	78

5.2.Αποτελέσματα απορρόφησης υδρόθειου (H <sub>2</sub> S) .....	83
6.Συμπεράσματα .....	95
7.Προτάσεις.....	95
Βιβλιογραφία .....	96



# **1.Γενικό Θεωρητικό**

Η ταξινόμηση των πορωδών υλικών γίνεται συνήθως με κριτήριο τη διάμετρο των πόρων τους. Σύμφωνα με την IUPAC, τα πορώδη υλικά διακρίνονται σε μικροπορώδη (<2nm), μεσοπορώδη (2-50 nm) ή μακροπορώδη (> 50 nm).[1]

Το ενδιαφέρον για τα πορώδη υλικά προκύπτει από τις μοναδικές τους ιδιότητες και τις πολλαπλές τους εφαρμογές. Οι ζεόλιθοι είναι μια σημαντική κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών που χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλύτες στην πετροχημική βιομηχανία, εναλλάκτες ιόντων σε απορρυπαντικά, και ως μοριακά κόσκινα στην τεχνολογία διαχωρισμού. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, αρκετές νέες κατηγορίες πορωδών υλικών ανακαλύφθηκαν και πολλές ερευνητικές εργασίες επικεντρώνεται στην εξερεύνηση νέων ενώσεων και των ιδιοτήτων τους. Μέσα σε αυτό το κεφάλαιο, γίνεται μια σύντομη εισαγωγή στα κλασικά κρυσταλλικά πορώδη υλικά η οποία θα οδηγήσει σε μία αναλυτική επισκόπηση των οργανομεταλλικών πλαισίων ως μια ανερχόμενη κατηγορία πορωδών υβριδικών υλικών.[8]

## **1.1.Κλασικά κρυσταλλικά πορώδη υλικά: Ζεόλιθοι και τύποι ζεολίθων**

Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά από το σουηδό μεταλλειολόγο Axel Fredrik Cronstedt το 1756. Ο όρος "ζεόλιθος" επιλέχθηκε με βάση τις ελληνικές λέξεις "ζεΐνης" ("να βράσουν") και "λίθος" ("πέτρα") μιας και αυτοί οι κρύσταλλοι με θέρμανση απελευθερώνουν υδρατμούς. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα αποτελούμενα από  $[\text{SiO}_4]$  και  $[\text{AlO}_4]$  - τετράεδρα, τα οποία συνδέονται με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν πλαίσια με κανάλια και κοιλότητες στο εύρος 3 – 15 Å. Η αντικατάσταση του πυριτίου με ιόντα αργιλίου αποφέρει αρνητικές επιπτώσεις οι οποίες αντισταθμίζονται από ιόντα μετάλλου, τυπικά κατιόντα αλκαλίων ή γαιαλκαλίων εντός της δομής. Ακόμη και πριν την ανακάλυψη της δομής των ζεολιθικών πλαισίων, αρκετές βασικές ιδιότητες ανακαλύφθηκαν από την έρευνα των φυσικών ζεολίθων, όπως η αναστρέψιμη αφυδάτωση και η ανταλλαγή ιόντων. Ο πρώτος προσδιορισμός δομής ζεολιθικού πλαισίου επιτεύχθηκε το 1930 από τους Taylor και Pauling. Αυτό οδήγησε στην παρασκευή συνθετικών δομών ζεολίθου, αρχής γενομένης με την πρωτοποριακή δουλειά του Richard Barrer

και Robert Milton. Στα χρόνια που ακολούθησαν σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές βρέθηκαν για αυτές τις νέες συνθετικές δομές, όπως η χρήση του ζεόλιθου X ως καταλύτη πυρόλυσης της Mobil Oil. Μέχρι σήμερα είναι γνωστοί 48 φυσικοί ζεόλιθοι και περισσότεροι από 150 συνθετικοί.[2,3,4,5,8]

Η μερική ή ολική αντικατάσταση του πυριτίου και αλουμινίου από ετερο-στοιχεία δίνει τις γνωστές και ως ενώσεις ζεοτύπων (zeotypic). Ένας σημαντικός εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής είναι τα αργιλιοφωσφορικά (SAPO / AlPOn), μικροπορώδη κρυσταλλικά μοριακά κόσκινα.[3,4,5,8]

Εκτός από τις κλασικές εφαρμογές των ζεόλιθων και των ζεοτύπων που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα τελευταία χρόνια, τα πεδία εφαρμογής μετατοπίζονται όλο και περισσότερο σε νέους τομείς, όπως στην αποθήκευση του φυσικού αερίου, σε συσκευές αισθητήρων, στην τεχνολογία των ηλιακών κυττάρων, στην αποθήκευση θερμότητας, σε βιολογικούς φορείς, σε ιατρικές τεχνολογίες και πολλά άλλα.[8]

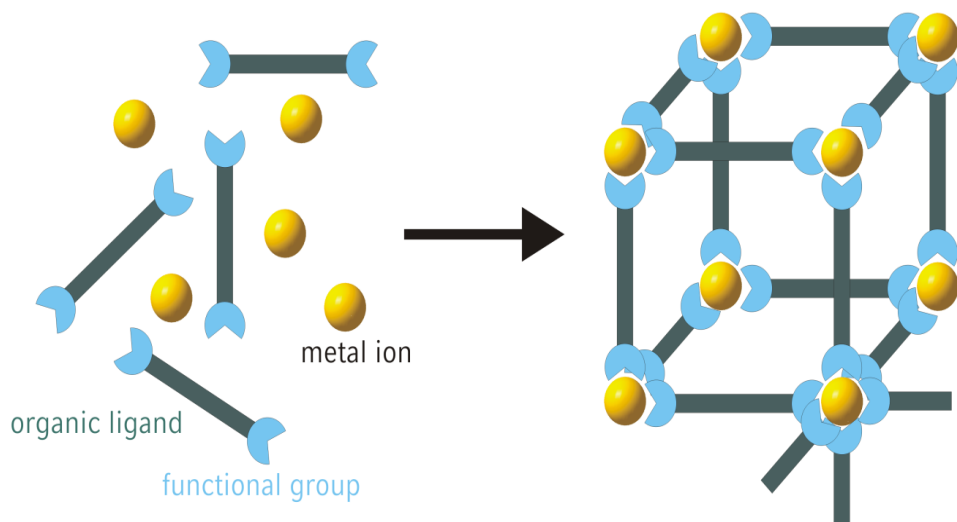
Ένα μειονέκτημα των ζεόλιθων σε διάφορες εφαρμογές είναι ο περιορισμός του μεγέθους του πόρου των υλικών αυτών που οφείλεται στη δομή του πλαισίου. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην ανάγκη ανάπτυξης νέων πορωδών ενώσεων με μεγαλύτερους και ρυθμιζόμενους πόρους. Μία νέα κατηγορία υλικών που αντιμετωπίζει το παραπάνω μειονέκτημα είναι τα μεσοπορώδη υλικά, τα οποία είναι μόνο κρυσταλλικά όσον αφορά τη δομή των πόρων, ενώ τα τοιχώματα μεταξύ των πόρων αποτελούνται από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου ή άλλα οξείδια μετάλλων. [8]

Μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση όμως οδήγησε στην ανακάλυψη πορωδών οργανομεταλλικών υβριδικών υλικών με διαφορετικά μεγέθη πόρου στα πλαίσια της δικτυωτής χημείας (reticular chemistry). Ακριβώς αυτή η κατηγορία ενώσεων θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στην επόμενη ενότητα.[5,8]

## **1.2.Οργανομεταλλικά υβριδικά υλικά**

Τα οργανομεταλλικά υβριδικά υλικά μπορούν να είναι κρυσταλλικά ή άμορφα, η σύνδεση μεταξύ των ανόργανων και οργανικών τμημάτων μπορεί να είναι ομοιοπολική, δημιουργία συμπλόκων ή να βασίζεται σε Van-der-Waals αλληλεπιδράσεις. Είναι εύκολο να φανταστεί κανείς ότι αυτός ο γενικός ορισμός περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό από τελείως διαφορετικές χημικές ενώσεις. Η εργασία αυτή εστιάζεται στην υποκατηγορία οργανομεταλλικού υβριδικού υλικού όπου η σύνδεση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων (ανόργανα μέρη) και των οργανικών υποκαταστατών γίνεται μέσω της χημείας των συμπλόκων, τα αποκαλούμενα οργανομεταλλικά πλαίσια (MOFs) ή πολυμερή συντονισμού. Ο όρος «Metal Organic Frameworks» ορίστηκε από τον Omar Yaghi το 1995 και στις μέρες μας χρησιμοποιείται ευρέως για όλα τα μικροπορώδη υλικά που προκύπτουν από συνδυασμό μεταλλικών κέντρων και οργανικών ενώσεων για το σχηματισμό τρισδιάστατων πλεγμάτων. [8]

Συνήθως, τα MOFs παράγονται μέσα σε διάλυμα υπό συνθήκες θέρμανσης. Τυπικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το νερό, η αιθανόλη, η μεθανόλη, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και το ακετονιτρίλιο και οι θερμοκρασίες σύνθεσης κυμαίνονται από θερμοκρασία δωματίου έως 250 ° C. Στο σχήμα 1.1 απεικονίζεται η μορφή MOF σε μια διαδικασία αυτο-συναρμολόγησης, μέσω δημιουργίας συμπλόκων, των οργανικών υποκαταστατών με μεταλλικά κέντρα.[8]

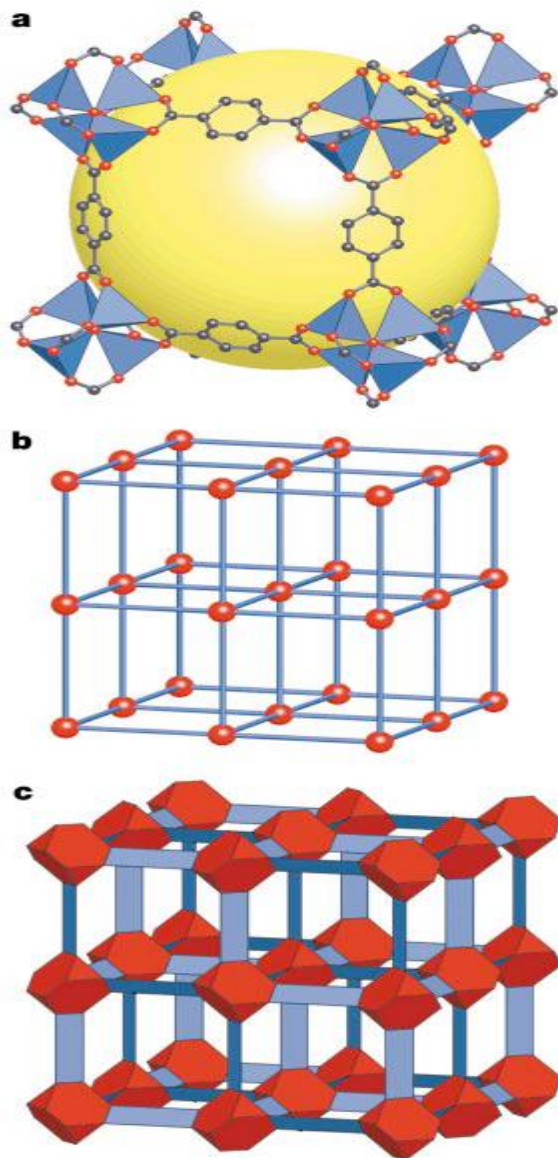


Σχήμα 1.1. Γενική απεικόνιση δομής MOF: οι οργανικοί υποκαταστάτες με τουλάχιστον δύο λειτουργικές ομάδες συντονίζονται με μεταλλικά ιόντα και προκύπτει ένα τρισδιάστατο πλέγμα.[8]

Οι κατάλληλες λειτουργικές ομάδες για το δεσμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα είναι κυρίως καρβοξυλικές ομάδες, φωσφονικές ενώσεις, σουλφίδια καθώς και παράγωγα αζώτου όπως πυριδίνες και ιμαδοζόλες. Οι οργανικοί υποκαταστάτες συχνά επιλέγονται να είναι άκαμπτοι, έτσι αρωματικές ομάδες προτιμώνται έναντι των αλκυλικών. Ο συντονισμός αυτών των οργανικών ομάδων με τα μεταλλικά ιόντα οδηγεί σε πολυέδρες δομές και στις περισσότερες περιπτώσεις αυτές οι δομές είναι πολυέδρα μετάλλου-οξυγόνου. Αυτά τα πολυέδρα συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν τις λεγόμενες δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs).

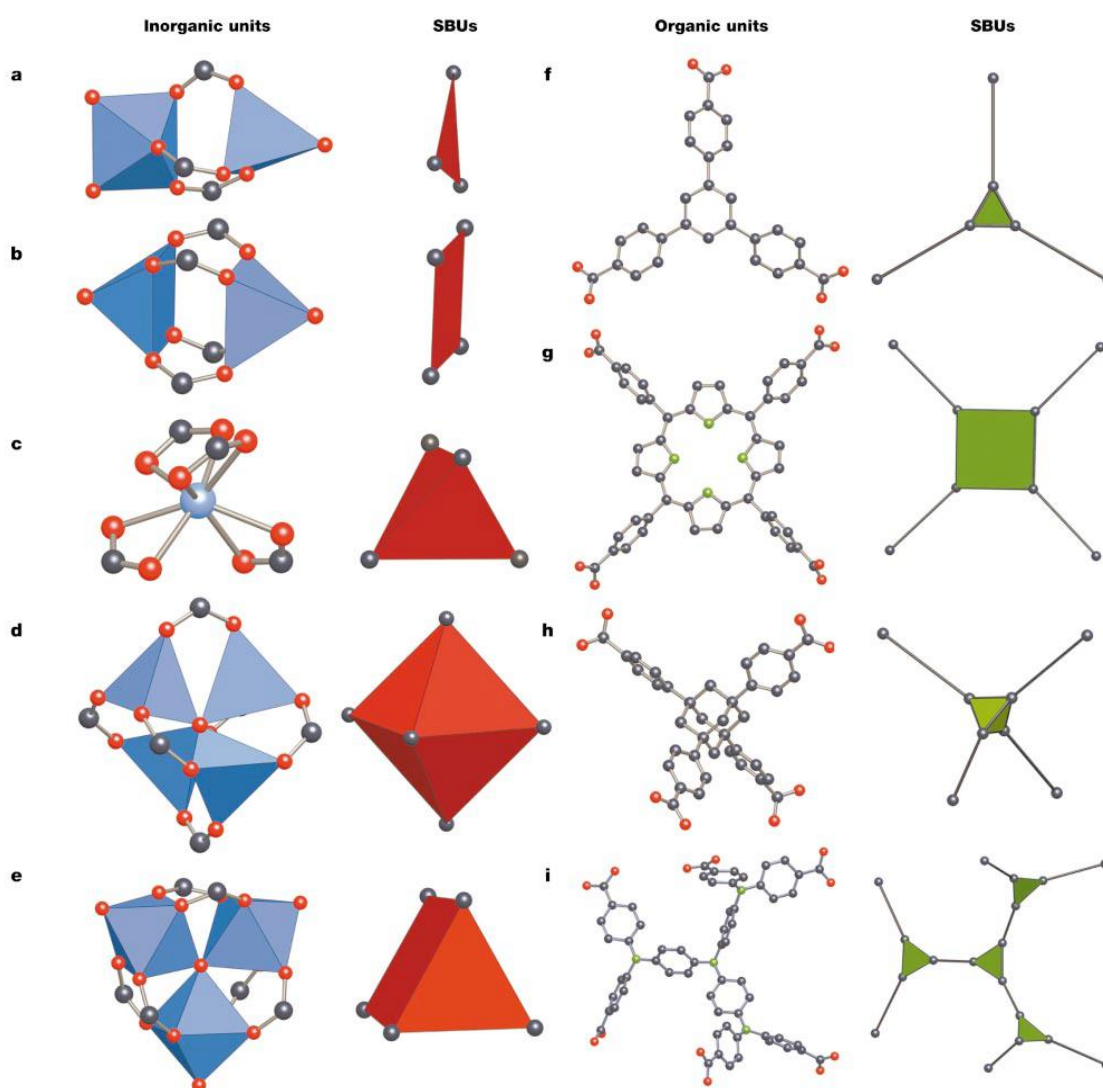
Ο επιτυχής σχεδιασμός των άκαμπτων πλεγμάτων που βασίζονται στις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs) απεικονίστηκε για πρώτη φορά με το MOF-2 και MOF-5. Στη συνέχεια, αναλύονται οι αρχές σχεδιασμού που χρησιμοποιήθηκαν για το MOF-5 για να αποδειχθεί ότι τα SBUs έχουν εγγενή γεωμετρικές ιδιότητες που διευκολύνουν τον σχεδιασμό και βοηθούν στην αντιμετώπιση δυσκολιών στην σύνθεση του πλέγματος και την ανθεκτικότητά του. Στο MOF-5,  $Zn_4O(CO_2)_6$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 2, οι μονάδες περιέχουν 4 μόρια  $ZnO_4$  τετράεδρα με μία κοινή κορυφή και έξι καρβοξύλια τα οποία ορίζουν μία οκταεδρική δευτερεύουσα δομική μονάδα όπου ενώνονται μεταξύ τους με βενζολικούς δεσμούς. Η παραπάνω δομή οδηγεί σε ένα κυβικό πλέγμα στο οποίο οι κορυφές είναι τα οκταεδρικά SBUs και στις ακμές

βρίσκονται τα βενζολικά στηρίγματα. Πρακτικά, το MOF-5 παρασκευάστηκε από Zn(II) και δικαρβοξυλικά βενζόλια (BDC) υπό στοχευμένες συνθήκες για την παραγωγή της οκτάεδρης δευτερεύουσας δομικής μονάδας. Επειδή αυτή η δευτερεύουσα δομική μονάδα και το βενζόλιο είναι σχετικά μεγάλοι και άκαμπτοι φορείς το αποτέλεσμα είναι ένα πλέγμα με εξαιρετικό πορώδες που υποδεικνύεται από την ρόφηση του και τη σταθερότητα του. Η εξαιρετική σταθερότητα του MOF-5 γίνεται καλύτερα κατανοητή με την σύγκριση του βασικού του πλέγματος το οποίο αποτελείται από μονοατομικές κορυφές (σχήμα 2 β) με την πραγματική δομή του MOF-5 η οποία έχει κατιονικά συμπλέγματα στις μονοατομικές αυτές κορυφές (σχήμα 2 α). Το βασικό πλέγμα δεν έχει αντοχή σε διάτμηση. Ωστόσο, στην πραγματική δομή του MOF-5, υπάρχουν τα κατιονικά συμπλέγματα τα οποία όπως φαίνεται στο σχήμα 2 γ) συνδέονται με τέτοιο τρόπο στην βασική δομή που σταθεροποιούν το συνολικό πλέγμα.[11]



Σχήμα 2. Η δομή του MOF-5 και η τοπολογία του. Α) Παρουσιάζεται η δομή του MOF-5 όπου τα μπλε πολύεδρα είναι  $ZnO_4$  τετράεδρα και συνδέονται με τα δικαρβοξυλικά βενζόλια (με κόκκινο φαίνεται το οξυγόνο και με μαύρο ο άνθρακας ) δίνοντας μια εκτεταμένη τρισδιάστατη δομή-πλέγμα με διασυνδεδεμένους πόρους πλάτους  $8\text{\AA}$  και διαμέτρου  $12\text{\AA}$  (κίτρινη σφαίρα, η οποία αντιπροσωπεύει την μεγαλύτερη δυνατή σφαίρα που μπορεί να καταλάβει τους πόρους χωρίς να εισχωρεί μέσα στην δομή του πλαισίου). Β) Παρουσιάζεται η τοπολογία του πλέγματος (πρώιμη-βασική κυβική δομή). Γ) Παρουσιάζεται η δομή του MOF-5 όπου το περίβλημα του συμπλέγματος  $(OZn_4)O_{12}$  φαίνεται με τα κόκκινα τετράεδρα και τα ευθύγραμμα τμήματα (σκελετός) με μπλε χρώμα είναι τα δικαρβοξυλικά βενζόλια. Τα ευθύγραμμα αυτά τμήματα σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες  $90^\circ$ . [11]

Αυτή η προσέγγιση, η οποία βασίζεται στην έννοια των SBUs, υπήρξε χρήσιμη στον εξορθολογισμό της τοπολογίας των πλεγμάτων των εκάστοτε MOFs, και ακόμη πιο σημαντικό, επέτρεψε τη σύνθεση και τη χρήση ενός μεγάλου αριθμού ανόργανων και οργανικών SBUs με ποικίλες γεωμετρίες (Σχήμα 3). Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις, ο προσδιορισμός των συνθηκών αντίδρασης παραγωγής των SBUs με συγκεκριμένη γεωμετρία, πρακτικά έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός προκαθορισμένου πλέγματος. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται οι 9 βασικοί τρόποι με τους οποίους τα SBUs μπορούν να ενωθούν με ίσο αριθμό υποκταστατών για να σχηματίσουν πολύεδρα, ράβδους, στρώματα ή τρισδιάστατα πλέγματα.[11]



Σχήμα 3. Παραδείγματα SBUs αποτελούμενα από καρβοξυλικά MOFs. Οι κόκκινες σφαίρες είναι οξυγόνα, οι πράσινες είναι άζωτα και με μαύρο είναι ο άνθρακας. Στις ανόργανες δομές τα μεταλλο-οξυγόνο πολύεδρα παρουσιάζονται με χρώμα μπλε και τα πολύγωνα ή πολύεδρα που αποτελούνται από καρβοξυλικά άτομα άνθρακα (SBUs) παρουσιάζονται με το κόκκινο. Στα οργανικά SBUs, τα πολύεδρα ή πολύγωνα στα οποία είναι προσκολλημένα οι υποκαταστάτες (σε αυτό το σχήμα όλοι οι υποκαταστάτες είναι  $-C_6H_4-$ ) παρουσιάζονται με το χρώμα πράσινο. Η γεωμετρία της δομής i είναι ένα παράδειγμα μίας τριτοταγής δομικής μονάδας αποτελούμενη από τέσσερα SBUs (πράσινα τρίγωνα). Οι καρβοξυλικοί άνθρακες αυτής της μονάδας είναι στις κορυφές ενός τριγωνικού πρίσματος.[11]

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι η ρύθμιση ορισμένων ιδιοτήτων οδηγεί στο ερώτημα των πιθανών εφαρμογών για αυτή την ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών, τα οποία θα αποτελέσουν το αντικείμενο της επόμενης ενότητας.

### **1.3.Πιθανές εφαρμογές των MOFs**

Χαρακτηριστικά των MOFs όπως η υψηλή θερμική σταθερότητα και η υψηλή ειδική επιφάνεια έχουν κεντρίσει την προσοχή πολλών ερευνητικών ομάδων. Όπως περιγράφεται παραπάνω, ο σχεδιασμός του πλέγματος των MOFs επιτρέπει τη ρύθμιση του μεγέθους και της λειτουργικότητας των πόρων, επηρεάζοντας έτσι σημαντικά τις ιδιότητες των MOFs, επομένως αυτά τα υλικά έχουν προοπτικές εφαρμογής σε διάφορους τομείς. Στην παρακάτω ενότητα περιγράφονται οι κύριες κατηγορίες πιθανής εφαρμογής αυτών των υλικών.



### 1.3.1.Αποθήκευση φυσικού αερίου

Με τον κατάλληλο σχεδιασμό του πλέγματος, πολλά MOFs διαθέτουν επιφάνεια και όγκο πόρων πολύ μεγαλύτερο από τα συμβατικά προσροφητικά υλικά όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας και οι ζεόλιθοι, γεγονός που σημαίνει ότι τα MOFs είναι υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση φυσικού αερίου. Παρόλα αυτά, τα προσροφητικά υλικά είναι χρήσιμα μόνο όταν το προσροφημένο ποσό του είναι μεγαλύτερο από εκείνο ενός άδειου δοχείου. Για παράδειγμα, MOFs με μεγάλους όγκους πόρων μπορεί να προσροφούν πολύ μεγάλες ποσότητες αερίου αζώτου στους 77 K, αλλά εντέλει δεν είναι χρήσιμο επειδή ένα άδειο δοχείο μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερο υγρό άζωτο στους 77 K ή ένας κύλινδρος αερίου σε πίεση 100 bar μπορεί να αποθηκεύσει πολύ μεγαλύτερη ποσότητα αερίου αζώτου σε θερμοκρασία δωματίου. Ομοίως, τα MOFs μπορεί να προσροφούν περισσότερο CO<sub>2</sub> από ό, τι ένας άδειος κύλινδρος σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές πιέσεις, όμως δεν θεωρούνται ως καλό αποθηκευτικό μέσο του CO<sub>2</sub> επειδή το CO<sub>2</sub> μπορεί να υγροποιηθεί εύκολα χωρίς υπερβολική συμπίεση.[7]

Επομένως, τα MOFs θεωρούνται γενικά ως μέσο αποθήκευσης για αέρια όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο που είναι δύσκολο να συμπιεστούν ή να υγροποιηθούν. Το υδρογόνο είναι ένα καθαρό και υψηλής ενέργειας καύσιμο, αλλά είναι πολύ δύσκολο να αποθηκευθεί ή να μεταφερθεί, λόγω του εξαιρετικά χαμηλού σημείου βρασμού του. Διάφορες στρατηγικές έχουν μελετηθεί για την αποθήκευση υδρογόνου, αλλά κανένας δεν έχει εκπληρώσει τις πρακτικές απαιτήσεις ακόμα. Για παράδειγμα, μέσω χημικής απορρόφησης μπορεί να επιτευχθεί πολύ μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης, αλλά το υδρογόνο απελευθερώνεται δύσκολα. Εναλλακτικά, η φυσική προσρόφηση του υδρογόνου σε πορώδη υλικά όπως τα MOFs επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα. Λόγω της εξαιρετικά υψηλής ειδικής επιφάνειας και του υψηλού όγκου των πόρων, ορισμένα MOFs έχουν επιτύχει τους στόχους για την αποθήκευση υδρογόνου που έχει θεσπίσει το Υπουργείο Ενέργειας Αμερικής (DOE), 6.5 κ.β.% και 45 g L<sup>-1</sup>. Όπου η πυκνότητα του υγρού υδρογόνου είναι μόνο 70 g L<sup>-1</sup>. Ωστόσο, τα στοιχεία αυτά μπορεί να λαμβάνονται μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπως 77 K, επειδή η ενθαλπία της φυσικής προσρόφησης είναι πολύ χαμηλή.[7,13]

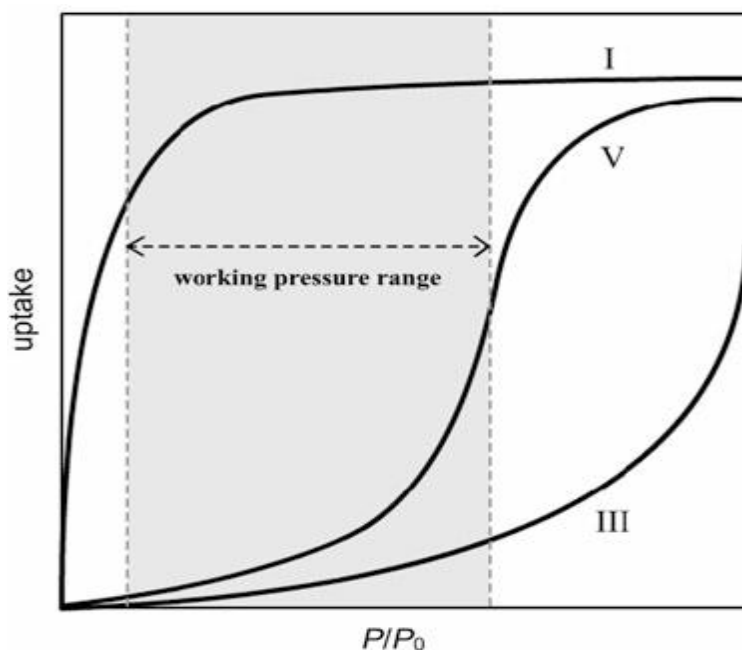
Υπάρχουν διάφορες στρατηγικές για την ενίσχυση της προσρόφησης των MOFs. Μία κρίσιμη παράμετρος είναι το μέγεθος του πόρου που καθορίζει την προσρόφηση. Ωστόσο, πολύ μικρό μέγεθος πόρου δεν συνεπάγεται και μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων. Η ενσωμάτωση συντονισμένων ακόρεστων μεταλλικών κέντρων στην επιφάνεια του πόρου επίσης μπορεί να ενισχύσει αποτελεσματικά την προσρόφηση, όμως και σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι απόλυτο διότι ιόντα μετάλλων με υψηλή συγκέντρωση αυξάνουν την πυκνότητα του τελικού πλέγματος.[7]

Ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το μεθάνιο είναι επίσης ένα σημαντικό καύσιμο. Το σημείο βρασμού του μεθανίου είναι πολύ χαμηλό, αλλά πολύ μεγαλύτερο από εκείνο του υδρογόνου. Ως εκ τούτου, το μεθάνιο μπορεί να απορροφηθεί ευκολότερα από πορώδη υλικά. Μερικά MOFs έχει αποδειχθεί ότι έχουν μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης μεθανίου όπου υπερβαίνει το στόχο που έχει θέσει το DOE, δηλαδή, 180 v / v σε θερμοκρασία δωματίου και 35 bar. Για παράδειγμα, ο Zhou και συνεργάτες σχεδίασαν και συνέθεσαν ένα συντονισμένο πλέγμα με εξαιρετικά μεγάλο πορώδες, το PCN-14, στο οποίο συμπλέγματα  $\text{Cu}_2(\text{ROO})_4$  συνδέονται με υποκαταστάτες τετρακαρβοξυλικού ανθρακένιου. Το εν λόγω MOF, PCN-14, διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια η οποία κυμαίνεται πάνω από  $2.100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και μεγάλο όγκο πόρων πάνω από  $0,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , καθώς και μεγάλους αρωματικούς δακτυλίους επί της επιφανείας των πόρων, οι οποίοι συνεισφέρουν στην υψηλή απορρόφηση μεθανίου, 230 v / v και ενθαλπία απορρόφησης  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  σε θερμοκρασία 290 K και πίεση 35 bar. [6,7]

Με την αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση στην αποθήκευση αερίου από το πορώδες υλικό, όμως, εξίσου σημαντική είναι και η εκρόφηση του αερίου αυτού. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενθαλπία προσρόφησης, τόσο πιο δύσκολα εκροφάται η ποσότητα του αερίου ακόμη και αν η ποσότητα είναι μεγάλη. Επιπρόσθετα, η απόδοση της προσροφημένης ποσότητας αναφέρεται στην διαφορά της προσροφημένης ποσότητας σε δύο διαφορετικά ζεύγη τιμών θερμοκρασίας και πίεσης και όχι σε ένα μονάχα ζεύγος. Με την υπόθεση ότι ακολουθείται ισόθερμη απορρόφησης υδρογόνου τύπου I μεταξύ 1.5 και 35 bar σε θερμοκρασία δωματίου, η μέγιστη αποθήκευση ποσότητας επιτυγχάνεται σε ενθαλπία προσρόφησης  $15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4, η ισόθερμη

τύπου I είναι απότομη σε μικρές πιέσεις το οποίο σημαίνει ότι μεγάλο ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας δεν μπορεί να εκροφηθεί. [7]

Σε ειδικές όμως περιπτώσεις, η έννοια της ωφέλιμης χωρητικότητας αποθήκευσης παίζει καθοριστικό ρόλο. Για παράδειγμα, το ακετυλένιο είναι ασταθές αέριο. Δεν μπορεί να συμπιεστεί σε πίεση παραπάνω από 2 bar και έτσι σε κύλινδρο αερίου η υποθηκεύσιμη ποσότητα είναι ελάχιστη. Παρά το γεγονός ότι κάποια μικροπορώδη υλικά όπως οι ζεόλιθοι και τα MOFs μπορούν να απορροφήσουν πολύ περισσότερο ακετυλένιο από ότι ένας κύλινδρος αερίου, η συνάφεια προσρόφησης αυτών των υλικών είναι υψηλή γεγονός που εμποδίζει την εκρόφηση του ακετυλενίου σε πίεση πάνω από 1 bar. Ενώ λοιπόν μία ισόθερμη απορρόφησης τύπου I τείνει να κρατάει σε μεγάλο ποσοστό την απορροφημένη ποσότητα σε χαμηλές πιέσεις, ισόθερμες τύπου III ή V παρέχουν μεγαλύτερη ωφέλιμη χωρητικότητα αποθήκευσης αλλά συνήθως έχουν μικρότερη συνάφεια απορρόφησης και φτάνουν σε κορεσμό με μικρότερη απορροφημένη ποσότητα. Ως εκ τούτου, η συνάφεια απορρόφησης θα πρέπει να μειωθεί ή η καμπύλη της ισόθερμου θα πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να μεγιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ της προσρόφησης που επιτυγχάνεται στην ανώτερη και κατώτερη θερμοκρασία λειτουργίας, το οποίο είναι εφικτό με την χρήση ενός MOF με κατάλληλη δομή πόρου και ευελιξία πλέγματος. [7]



Σχήμα 4. Σύγκριση της ωφέλιμης αποθηκευτικής χωρητικότητας μεταξύ των ισόθερμων τύπου I, III και V.[7]

### 1.3.2. Διαχωρισμός αερίων

Σε αντίθεση με την αποθήκευση αερίων, ο διαχωρισμός αερίων δεν απαιτεί μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλο όγκο πόρων. Συνήθως, μικρό μέγεθος πόρων επιτυγχάνουν καλύτερο διαχωρισμό. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω διάφορων μηχανισμών ανάλογα με το απορροφητικό υλικό και την απορροφημένη ουσία. Ο πιο αποτελεσματικός μηχανισμός είναι το λεγόμενο μοριακό κοσκίνισμα, όπου τα μικρότερα μόρια προσροφούνται ενώ τα μεγαλύτερα απομακρύνονται καθώς δεν χωράνε στους πόρους, και έτσι επιτυγχάνονται μεγάλα ποσοστά διαχωρισμού. Τα κρυσταλλικά MOFs, τα οποία είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό διατεταγμένα πλέγματα, όπως και οι ζεόλιθοι, μπορούν να σχεδιαστούν πολύ εύκολα ώστε να έχουν το κατάλληλο μέγεθος και σχήμα πόρων ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Για την αξιοποίηση του μοριακού κοσκίνισματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διαφορετικούς τρόπους, με τον πιο απλό και οικονομικό τρόπο να είναι μέσω μεμβρανών. Ήδη, έχουν κατασκευαστεί επιτυχώς μεμβράνες χρησιμοποιώντας διάφορα MOFs όπως τα HKUST-1, MAF-3, MAF-4.[7]

Γενικότερα, ο διαχωρισμός δύο διαφορετικών μορίων επιτυγχάνεται είτε λόγω διαφορετικής συνάφειας απορρόφησης είτε λόγω διαφορετικής ταχύτητας απορρόφησης. Για παράδειγμα, το διοξείδιο του άνθρακα που θεωρείται ως ένα από τα βασικότερα αέρια του θερμοκηπίου, έχει συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον η απομάκρυνση του από τα αέρια καύσιμα. Αν και ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα επιτυγχάνεται ικανοποιητικά με την χρήση διαλυτών βασισμένων στις αμίνες, λόγω του ότι η προσρόφηση είναι χημική, η διαδικασία αναγέννησης απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας καθώς επίσης και η χρήση αμίνης προκαλεί προβλήματα διάβρωσης. Επομένως υπάρχει η ανάγκη εύρεσης καλύτερης λύσης. Η φυσική προσρόφηση για τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> γίνεται το επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων. Το σημείο βρασμού και το τετραπλό σημείο του CO<sub>2</sub> είναι πολύ υψηλότερα από ότι αυτά του αζώτου και του οξυγόνου, το οποίο σημαίνει ότι μπορεί να επιτευχθεί εκλεκτική απορρόφηση του CO<sub>2</sub>. [7]

Παρόλα αυτά, η αλληλεπίδραση μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και των MOFs δεν είναι ισχυρή ώστε να γίνει ο διαχωρισμός σε χαμηλές συγκεντρώσεις του αερίου. Ωστόσο, αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με την εισαγωγή συντονισμένων

ακόρεστων μεταλλικών κέντρων, αμινομάδων κ.α στην επιφάνεια των πόρων. Βέβαια, η υψηλή ενθαλπία απορρόφησης πάντα θα δημιουργεί προβλήματα στην εκρόφιση με λύση την χρησιμοποίηση πολλαπλών ασθενών αλληλεπιδράσεων. [7,8]

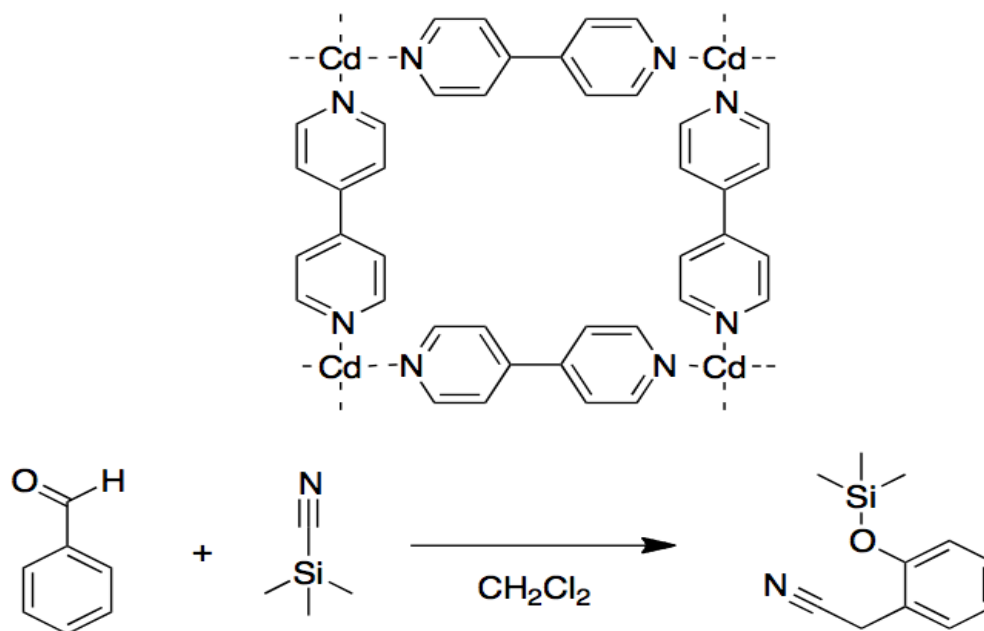
Γενικά, για την εκτίμηση της απόδοσης διαχωρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοσυστατικές ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης πολλών συστατικών είναι δύσχρηστες. Με τη χρήση ισόθερμων προσρόφησης ενός μόνο συστατικού, είναι εφικτή η πρόβλεψη της απόδοσης διαχωρισμού του μίγματος. Επίσης, η κινητική της απορρόφησης είναι κριτικής σημασίας για τον διαχωρισμό. Παραδείγματος χάριν, οι ισόθερμες προσρόφησης των προπανίου και προπενίου είναι παρόμοιες στο MAF-4, όμως διαχωρίζονται ικανοποιητικά λόγω διαφοράς στην ταχύτητα διάχυσης. Γενικά, η πραγματική απόδοση διαχωρισμού ενός MOF μπορεί να γίνει πειραματικά ως εξής: το μίγμα διέρχεται διαμέσου μιας στήλης όπου έχει εισαχθεί το MOF καταγράφοντας τις, εξαρτώμενες από τον χρόνο, συγκεντρώσεις των απορροφούμενων ουσιών.[7,8]

### **1.3.3.MOFs για κατάλυση**

Σε σύγκριση με τους ζεόλιθους, τα MOFs προσφέρουν χαμηλότερη θερμική σταθερότητα και ως εκ τούτου δεν προβλέπεται να τους αντικαταστήσουν σε διεργασίας υψηλών θερμοκρασιών όπως η καταλυτική πυρόλυση. Πρώτη αναφορά για καταλυτική δραστηριότητα των MOFs έγινε σε αντιδράσεις εστεροποίησης από τα MOF-2 και MOF-5. Επίσης έχει γίνει αναφορά για την επιτυχή καταλυτική δράση των MOFs, που περιέχουν ψευδάργυρο, στην ενεργοποίηση των αλκοξειδίων και διοξειδίου του άνθρακα προς σχηματισμό του ανθρακικού πολυπροπυλενίου. Περαιτέρω καταλυτικές αντιδράσεις από διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν αναφερθεί όπως αντιδράσεις πολυμερισμού τύπου Ziegler–Natta, αντιδράσεις Diels–Alder, μετεστεροποίησης, κυανοσιλοποίησης αλδευδών, υδρογόνωσης και αντιδράσεις ισομερισμού. [8,9,10,12]

Για την αντίδραση κυανοσιλοποίησης αλδευδών ο Fujita ανέφερε το 1994 την σύνθεση ενός δισδιάστατου συντονισμένου πολυμερούς το  $[Cd(4,4'-bpy)_2(NO_3)_2]_n$  το οποίο δοκιμάστηκε για τις καταλυτικές του ιδιότητες στην αντίδραση κυανοσιλοποίησης των αλδευδών (σχήμα 5). Αυτό το συντονισμένο πολυμερές έδειξε εκλεκτικότητα μεγέθους, καθώς όσο μικρότερα ήταν τα μόρια των αλδευδών τόσο

πιο εύκολα χωρούσαν στους πόρους του υλικού και έτσι αυξανόταν η απόδοση της κυανοσιλοποίησης σε σύγκριση με αλδεύδες στερεοχημικά πιο παρεμποδισμένες.



Σχήμα 5. Ένα πρώιμο πολυμερές συντονισμού,  $[Cd(4,4\text{-bpy})_2(NO_3)_2]_n$ , το οποίο χρησιμοποιείται στην κυανοσιλοποίηση αλδευδών. [10]

Ωστόσο, είναι ελάχιστες οι αναφορές πραγματικών καταλυτικών δράσεων των MOFs, και η λεπτομερής έρευνα είναι ελλιπής. Επομένως, θα πρέπει μελλοντικές μελέτες να αποδείξουν κατά πόσο τα MOFs αξίζουν ως καταλυτικά υλικά με γνώμονα την αποτελεσματικότητα, τη σταθερότητα, το κόστος και την αποκάλυψη των, προς στιγμήν, άγνωστων μηχανισμών καταλυτικής δραστηριότητας αυτής της νέας κατηγορίας υλικών.[8]

Παραπάνω αναφέρθηκαν μερικές από τις σχετικά πιο ανεπτυγμένες ερευνητικά κατηγορίες εφαρμογής των MOFs. Μερικές ακόμη εφαρμογές είναι στον τομέα της τηλεπισκόπησης (sensing) και στον τομέα της βιολογίας.[14,15] Χωρίς όμως να υπάρχει ακόμη εμπορευματοποίηση αυτών των υλικών. Στην επόμενη ενότητα αναφέρονται πιο αναλυτικά τα δύο υλικά που πραγματεύεται η παρούσα εργασία τα οποία είναι τα HKUST-1/GO και IRMOF-3/GO ως προς τις ιδιότητες τους και τις προοπτικές εφαρμογής τους.

## **Βιβλιογραφία**

1. <http://www2.ipta.demokritos.gr/images/File/Popi/nanoporous.pdf>
2. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%96%CE%B5%CF%8C%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%BF%CF%82>
3. <http://dcwww.camd.dtu.dk/Nabiit/Mesoporous%20zeolite%20and%20zeotype%20single%20crystals%20synthesized%20in%20fluoride%20media.pdf>
4. Ríos, C.A. Williams, C.D. Maple, M.J. , ‘Synthesis of Zeolites and Zeotypes by Hydrothermal Transformation of Kaolinite and Metakaolinite’, vol. 5, núm. 1, 2007, σελ. 15-26.
5. [https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CFsQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwlv.openrepository.com%2Fwlv%2Fbitstream%2F2436%2F39855%2F1%2FREyes\\_PhD%2520thesis.doc&ei=mdtAVfTqN83harPGgbgJ&usq=AFQjCNGtroBXxpoxWu5t6PsPNWIRXjKaIA](https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&cad=rja&uact=8&ved=0CFsQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwlv.openrepository.com%2Fwlv%2Fbitstream%2F2436%2F39855%2F1%2FREyes_PhD%2520thesis.doc&ei=mdtAVfTqN83harPGgbgJ&usq=AFQjCNGtroBXxpoxWu5t6PsPNWIRXjKaIA)
6. Shengqian Ma, Daofeng Sun, Jason M. Simmons, Christopher D. Collier, Daqiang Yuan, Hong-Cai Zhou, J.A.C.S. Articles, ‘Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake’, 2007.
7. D.M.P.Mingos, Banglin Chen, Guodong Qian, “Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications”, 2014.
8. Camilla Catharina Scherb aus München, Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks, 2009, σελ.1-5, 9.
9. Stuart L. James, Metal-organic frameworks, 2003.
10. Garibay, Sergio J., Functionalization of metal-organic frameworks with metalloligands and postsynthetic modification, 2011, σελ.3.
11. Omar M. Yaghi, Michael O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, Nature, Vol 423, 2003.
12. Lingjuan Shen, Synthesis, Characterization and Application of Metal-Organic Frameworks, 2012.
13. Leslie J. Murray, Mircea Dinca, Jeffrey R. Long, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, Chemical Society Reviews, 2009.
14. David Farrusseng, ‘Metal Organic Frameworks, From catalysis to gas storage’.
15. Peng Cheng, ‘Lanthanide Metal-Organic Frameworks’, Structural and Bonding 163, 2015.

## 2.Ειδικό Θεωρητικό

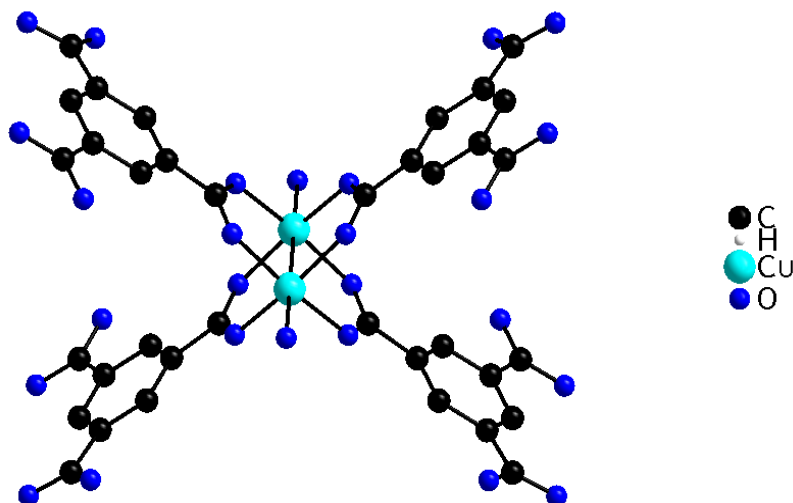
Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω ενότητα, μια νέα κατηγορία πορωδών υλικών αναπτύχθηκε τις τελευταίες δύο δεκαετίες από τον Yaghi και συνεργάτες του, τα γνωστά και ως οργανομεταλλικά πλαίσια ή πολυμερή συντονισμού (MOFs). Αυτά τα υλικά αποτελούνται από άτομα μετάλλου ή συμπλέγματα μετάλλου-οξυγόνου, τα οποία είναι συνδεδεμένα με οργανικούς συνδέτες. Αρκετοί συνδέτες και επίσης αρκετά μοτίβα έχουν περιγραφεί για τον σχηματισμό εκατοντάδων διαφορετικών πορωδών υλικών. Ένα από τα σημαντικότερα δείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology), που ονομάζεται και ως  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , ή όπως μπορεί κάποιος να το βρει εμπορικά Basolite<sup>TM</sup> C300. Στην παρούσα εργασία, παράχθηκε, εκτός από το HKUST-1, και το IRMOF-3 (Isorecticular Metal Organic Framework-3, όπου το 3 συνεπάγεται τον ακέραιο αριθμό των μελών της σειράς στη δομή του πλέγματος). Το δεύτερο αυτό MOF αποτελείται από μεταλλικά ιόντα ψευδαργύρου Zn ως κεντρικά άτομα της δομής καθώς και από δικαρβοξυλικό βενζόλιο ως υποκαταστάτη όπου έχει μία ομάδα  $\text{NH}_2$  ως συνδέτη για το σχηματισμό του πλέγματος.[1,6]

Στην παρούσα εργασία, έγινε μια προσπάθεια παραγωγής των δύο παραπάνω μορίων ως σύνθετα υλικά με δεύτερο σκέλος τους το οξειδωμένο γραφένιο (Graphene Oxide,GO) με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων των μεμονωμένων MOF.

Η οργανομεταλλική ένωση HKUST-1, με χημική σύνθεση  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  έχει μία κυβική τρισδιάστατη δομή-πλέγμα με ανοιχτό σύστημα πόρων. Αποτελείται από διμερή χαλκού, Cu-Cu, τα οποία είναι συνδεδεμένα με τέσσερις οργανικούς υποκαταστάτες 1,3,5 τρικαρβοξυλικά βενζόλια (BTC) όπως φαίνεται και στο σχήμα 6. Το HKUST-1 παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια,  $1239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και όγκο πόρων  $0.62 \text{ cm}^3$ , συγκριτικά με αυτήν που έχουν οι κοινοί ενεργοί άνθρακες, σταθερότητα στο νερό, η διαδικασία σύνθεσης του είναι απλή (δεν απαιτούνται άνυδρες συνθήκες), τα αντιδραστήρια είναι εύκολα διαθέσιμα και φθηνά. Επιπλέον, ανάλογα με την διαδικασία παραγωγής η δομή μπορεί να έχει συνδεδεμένα μόρια διαλύτη όπως είναι το νερό ή η αιθανόλη στις αξονικές θέσεις συντονισμού κάθε μεταλλικού κέντρου  $\text{Cu}^{2+}$ , τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν υπό συνθήκες κενού και υψηλών θερμοκρασιών ώστε να δημιουργηθούν ανοιχτές θέσεις

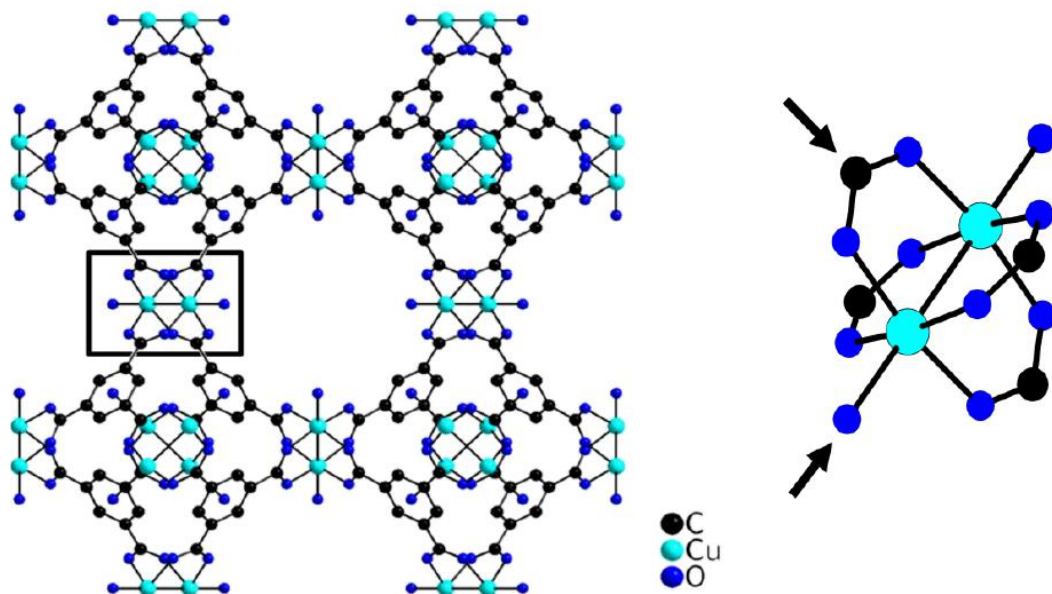


πρόσδεσης για μόρια όπως το CO<sub>2</sub>. Τέλος, τέτοιες διμεταλλικές μονάδες χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα. [1,2,3,4]



Σχήμα 6. Δομικό στοιχείο του πλέγματος του HKUST-1. Διμερή χαλκού Cu-Cu συντονίζονται από τέσσερις ομάδες καρβοξυλικών βενζολίων τα οποία είναι οριοθετημένα σε ένα τετράγωνο.[2]

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα τα δομικά στοιχεία διατάσσονται με τέτοιο τρόπο στο χώρο ώστε να σχηματιστεί ένα πορώδες δίκτυο που αποτελείται από κύρια κανάλια τετραγωνική διατομής διαμέτρου περίπου 0.7-0.9nm και από τετραεδρικές πλευρικές ‘τσέπες’ περίπου 0.6nm, που συνδέονται με τα κύρια κανάλια μέσω τριγωνικών ‘παραθύρων’ των 0.35nm. Ο όγκος των πόρων, ο οποίος έχει υπολογιστεί μέσω της ρόφησης αζώτου καθώς και υδρογόνου, κυμαίνεται μεταξύ 0.33 και 0.62 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. [3,5]

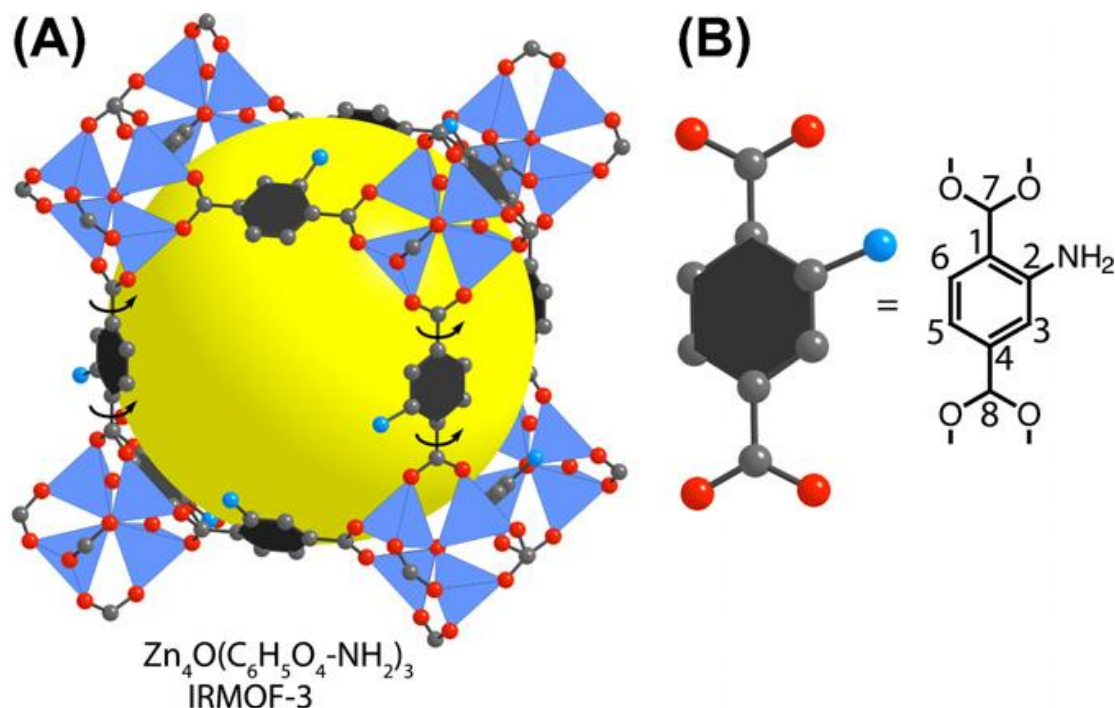


Σχήμα 7. Στην αριστερή πλευρά του σχήματος φαίνονται οι πόροι της τρισδιάστατης δομής του πλέγματος HKUST-1 και στην δεξιά πλευρά οι δύο διαφορετικοί τύποι οξυγόνου συντονισμένοι με τα ιόντα χαλκού.[3]

Στη δεξιά πλευρά του σχήματος 7, οι δύο διαφορετικοί τύποι οξυγόνου που συντονίζουν τα άτομα του χαλκού επισημαίνονται με τα μαύρα βέλη. Υπάρχουν άτομα οξυγόνου που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες και άτομα οξυγόνου προερχόμενα από τους ασθενείς δεσμούς μορίων νερού καταλαμβάνοντας τις αξονικές θέσεις συντονισμού. Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό είναι υπεύθυνο για πολλές από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες του HKUST-1. Τα ασθενώς συνδεδεμένα μόρια του νερού έχουν κατεύθυνση προς το κέντρο των πόρων. Έτσι, η κύρια κοιλότητα του πλέγματος χαρακτηρίζεται από υδροφιλικότητα. Από την άλλη πλευρά, οι μικρότεροι πόροι που περιβάλλονται από τα δικαρβοξυλικά μόρια παρουσιάζουν υδροφοβικότητα. Κατά αυτό τον τρόπο, η τοπική δομή του πλαισίου έχει χαρακτηριστεί πλήρως δίνοντας πρόσφορο έδαφος για μελέτες σχετικά με τις καταλυτικές ιδιότητες του HKUST-1, καθώς με την απομάκρυνση των συντονισμένων μορίων του νερού, με χρήση κενού, δημιουργούνται όξινες κατά Lewis πλευρές χαλκού οι οποίες είναι προσβάσιμες για καταλυτικούς μετασχηματισμούς. Επιπρόσθετα, αντικείμενο μελέτης έχει γίνει ο καθαρισμός και διαχωρισμός αερίων, η προσρόφηση υδρογόνου και η αποθήκευση αερίων λόγω των ιδιοτήτων ρόφησης και της υψηλής δομικής σταθερότητας του HKUST-1. [3]

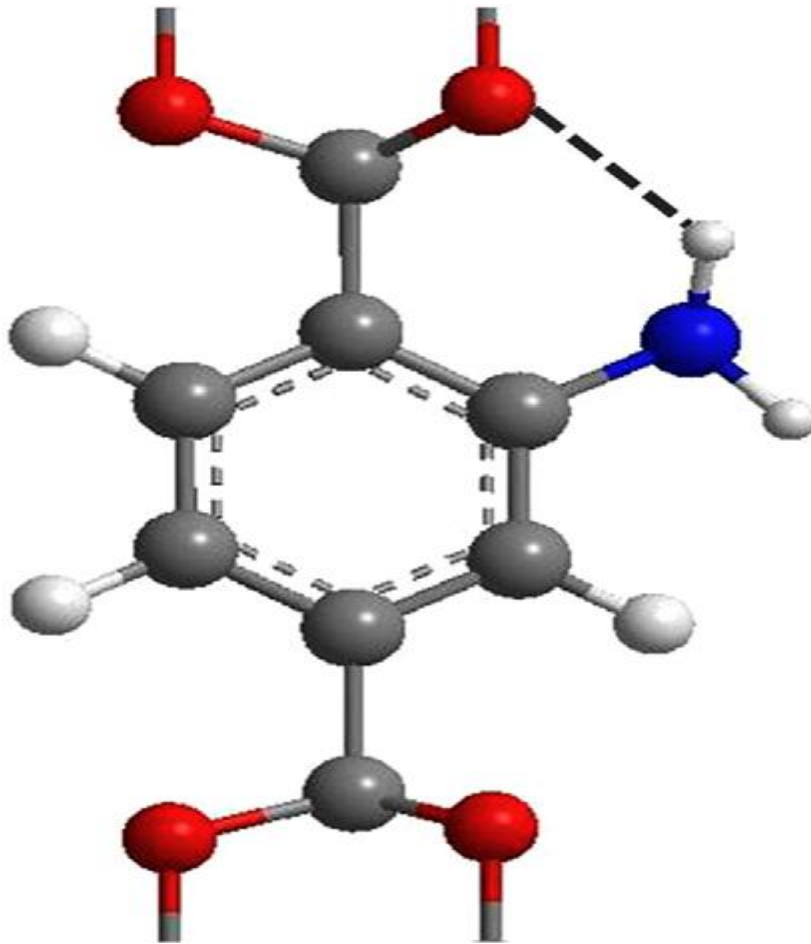
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλλαγή του χρώματος του (από βαθύ μπλε σε ανοιχτό γαλάζιο-τιρκουάζ στην περίπτωση του νερού) η οποία επιτρέπει την ανίχνευση 'μόλυνσης' του υλικού. Με επεξεργασία υπό κενό ή θέρμανση το HKUST-1 έχει χρώμα βαθύ μπλέ, όμως μόλις έρθει σε επαφή με το περιβάλλον το χρώμα αλλάζει σταδιακά προς γαλάζιο. Ουσιαστικά, μέσω της επεξεργασίας υπό κενό ή θέρμανσης του HKUST-1 αναγεννάται. Η παραπάνω παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι διαφορετικές λειτουργικές ομάδες όπως καρβοξύλια ή υδροξύλια επηρεάζουν διαφορετικά τον προσανατολισμό των κρυστάλλων σε σχέση με την επιφάνεια.

Έπειτα από την παράπανω ανάλυση του HKUST-1, ακολουθεί η αντίστοιχη ανάλυση για το δεύτερο MOF, το IRMOF-3, το οποίο είναι ένα από τα πιο γνωστά αμινο-MOF της γενικής κατηγορίας Isoreticular MOFs. Αποτελείται από συμπλέγματα  $Zn_4O$  τα οποία είναι συνδεδεμένα με ομάδες 2-αμινοτερεφθαλικών οξέων. Η κρυσταλλική του δομή είναι παρόμοια με αυτήν του MOF-5 (IRMOF-1), και αποτελείται από οκταεδρικά συμπλέγματα  $Zn_4O$  συνδεδεμένα με γραμμικά δικαρβοξύλια όπως φαίνεται στο σχήμα 8. Ουσιαστικά ο χημικός τύπος της ένωσης είναι  $(Zn_4O(BDC-NH_2)_3)$ , όπου το BDC-NH<sub>2</sub> αντιπροσωπεύει το 2-αμινο-1,4-δικαρβοξυλικό βενζόλιο.[6]



Σχλημα 8. Η δομή του IRMOF-3 σε τρισδιάστατη εμφάνιση (A). Η κίτρινη σφαίρα αντιπροσωπεύει τον ελεύθερο όγκο εντός του πλέγματος. Όπως φαίνεται και στο σχήμα (B), οι σφαίρες με μαύρο χρώμα αντιπροσωπεύουν τον άνθρακα, με κόκκινο χρώμα το οξυγόνο, με μπλε χρώμα το  $\text{NH}_2$ . [6]

Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί είτε στην πιθανή εφαρμογή του IRMOF-3 και παρόμοιων MOF στην προσρόφηση αερίου είτε στην χρήση τους ως ενδιάμεση ένωση για τροποποίηση του πλέγματος μέσω των ευπρόσιτων, μη συντονισμένων, αμινομάδων που διαθέτουν. Η αρωματική ομάδα με την αμινομάδα αλληλεπιδρά πολύ εύκολα με διάφορους διαλύτες και η ενεργοποίηση της μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα δεσμό με μεταλλικό σύμπλοκο. Πέρα από αυτό, η γεωμετρία του IRMOF-3 δείχνει ότι ο βενζολικός δακτύλιος και ο δακτύλιος  $\text{Zn}_4\text{O}$  σταθεροποιούνται μέσω ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του αρωματικού αμινο υδρογόνου και του καρβοξυλικού οξυγόνου, όπως φαίνεται στο σχήμα 9. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι το IRMOF-3 και παρόμοιες δομές έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στην βασική κατάλυση, μιας και η δραστηριότητα της αμινομάδας στο εσωτερικό του πλέγματος μπορεί να επηρεαστεί από αυτές τις αλληλεπιδράσεις.



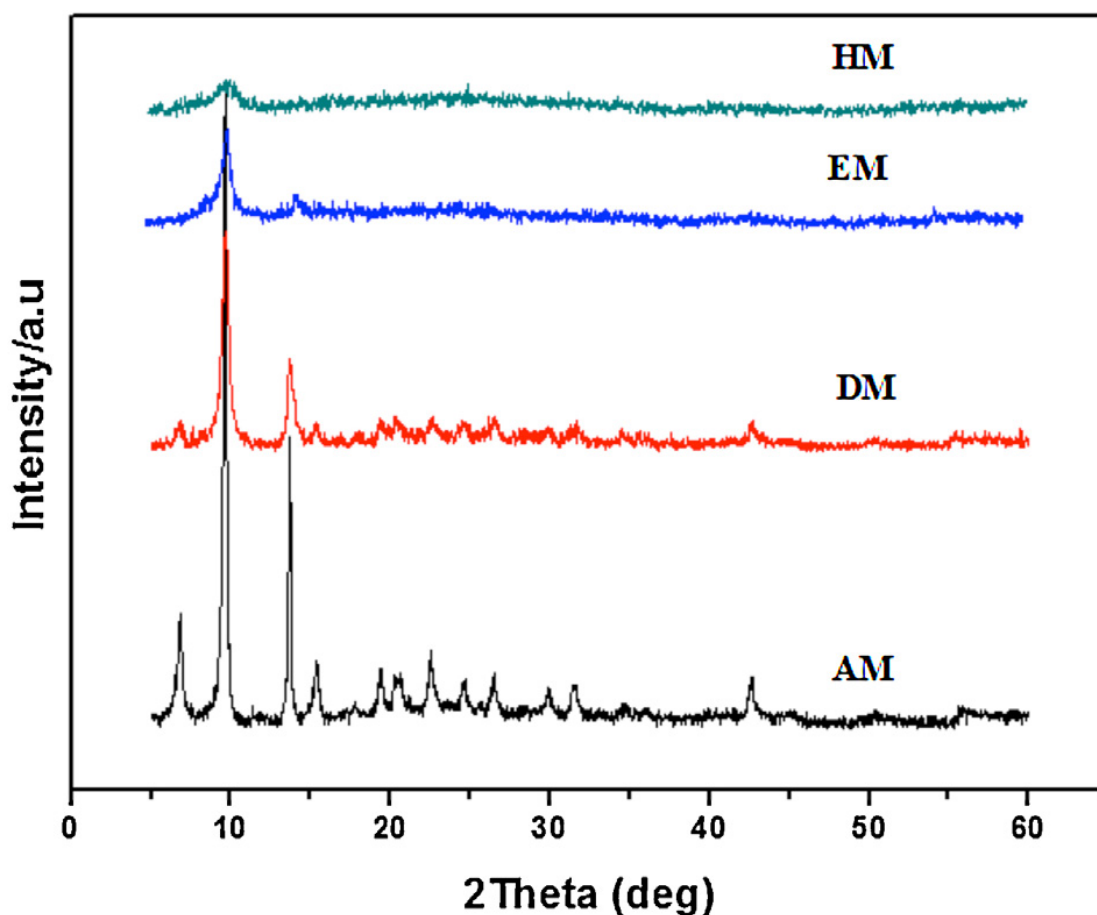
Σχήμα 9. Στο σχήμα απεικονίζεται ο ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου που σχηματίζεται στο εσωτερικό του IRMOF-3. Τα άτομα του οξυγόνου απεικονίζονται με χρώμα κόκκινο, τα άτομα του άνθρακα με χρώμα γκρι, τα άτομα του αζώτου με χρώμα μπλε και τέλος του υδρογόνου με χρώμα άσπρο.[8]

Το IRMOF-3 ανήκει στην κατηγορία των MOFs όπου έχουν στην δομή τους μεταλλικά ιόντα Zn ως κεντρικά άτομα και δικαρβοξυλικό βενζόλιο ως οργανικό συνδέτη με υποκαταστάτη μία αμινομάδα  $\text{NH}_2$ . Η παρουσία των ατόμων του αζώτου μπορούν να παίξουν ρόλο δραστικού κέντρου ως προς το υδρογόνο αυξάνοντας έτσι την ικανότητα του IRMOF-3 στην αποθήκευση υδρογόνου. Η χρήση MOF με μη συντονισμένες αμινομάδες, όπως το IRMOF-3, μπορούν να θεωρηθούν ως σταθεροί στερεοί βασικοί καταλύτες στην καταλυτική συμπύκνωση Knoevenagel του κυανοξικού αιθυλίου και ακετοξεικού αιθυλίου με βενζαλδεΐδη καθώς επίσης και στην αντίδραση Pald-Knorr. Πιο συγκεκριμένα, το IRMOF-3 παρουσιάζει υψηλή δραστικότητα παρόμοια με αυτήν των πιο ενεργών στερεών βασικών καταλυτών που χρησιμοποιούνται, με εκλεκτικότητα 100% προς το προϊόν συμπύκνωσης. Για το

IRMOF-3, η καταλυτική του δράση συσχετίζεται με την προσβασιμότητα της βασικής του πλευράς. Περιορισμοί διάχυσης για αυτόν τον δραστικό καταλύτη είναι εφικτό να εξαιρεθούν. Τα αποτελέσματα του IRMOF-3 ως καταλύτη αποδεικνύουν ότι η βασικότητα της αμινομάδας ενισχύεται όταν ενσωματώνεται μέσα στο πλέγμα του MOF, αυξάνοντας την pKa του βασικού καταλύτη και λειτουργεί ως ομοιογενής καταλύτης. Κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες όπου έγιναν αυτές οι δοκιμές, ο καταλύτης είναι σταθερός και θα μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί χωρίς συγκεκριμένες απώλειες στην δραστηριότητα του. Τέλος, η χρήση διαφορετικών διαλυτών υποδεικνύει ότι η ανοιχτή και εύκολα προσβάσιμη δομή του IRMOF-3, συμπεριφέρεται ως ομοιογενής βασικός καταλύτης σε αντίθεση με άλλους βασικούς στερεούς καταλύτες.[7,8,9]

Επιπρόσθετα, το IRMOF-3, χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση διμεθυλοσουλφιδίου, αιθυλομερκαπτάνης και υδρόθειου σε έναν ανιδραστήρα σταθερής κλίνης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως αναφέρεται από τον Xiao-Ling Wang και συνεργάτες του. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω FTIR, XRD, TG και XPS πριν και μετά την έκθεση τους στις ενώσεις του θείου. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν πως το IRMOF-3 παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση του υδροθείου με την μέγιστη χωρητικότητα σε θείο ακολουθούμενη από την αιθυλομερκαπτάνη και το διμεθυλοσουλφίδιο. Γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την αλληλεπίδραση μεταξύ του IRMOF-3 και με θειούχες ενώσεις. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του διμεθυλοσουλφιδίου και της αιθυλομερκαπτάνης, η αλληλεπίδραση προέρχεται από την ασθενή αλληλεπίδραση μεταξύ της αμινομάδας και του θείου που έχει προσροφηθεί. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύμπλοκο δεσμού υδρογόνου στο οποίο η αμινομάδα του MOF και το άτομο του θείου παίζουν τον ρόλο δότης υδρογόνου και δέκτης υδρογόνου αντίστοιχα. Στην περίπτωση του υδρόθειου, η αλληλεπίδραση με το άτομο του θείου προέρχεται από την αμινομάδα και την τοποθεσία του ψευδαργύρου στο MOF. Η πρώτη αλληλεπίδραση είναι περισσότερο σαν μία αλληλεπίδραση οξέος-βάσης, ενώ η δεύτερη οδηγεί σε προϊόντα ZnS και H<sub>2</sub>O, προκαλώντας σοβαρές καταστοφές στην δομή του MOF.[10]

Όπως φαίνεται στο σχήμα 10, τα φάσματα XRD μετά την προσρόφηση δείχνουν ότι οι κορυφές δεν μεταβάλλονται σημαντικά, όμως υπάρχει μείωση της έντασης των κορυφών, και το IRMOF-3 με την προσρόφηση του υδρόθειου φαίνεται να έχει σοβαρότερη φθορά από ότι με την προσρόφηση των άλλων αερίων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση του υδρόθειου συνοδεύεται από χημική αντίδραση.[10]



Σχήμα 10. Ανάλυση XRD του IRMOF-3 πριν και μετά την αποθείωση. Όπου το DM, EM και HM αντιπροσωπεύουν την XRD αλληλουχία για την αποθείωση του διμεθυλοσουλφιδίου, της αιθυλομερκαπτάνης και του υδρόθειου αντίστοιχα.[10]

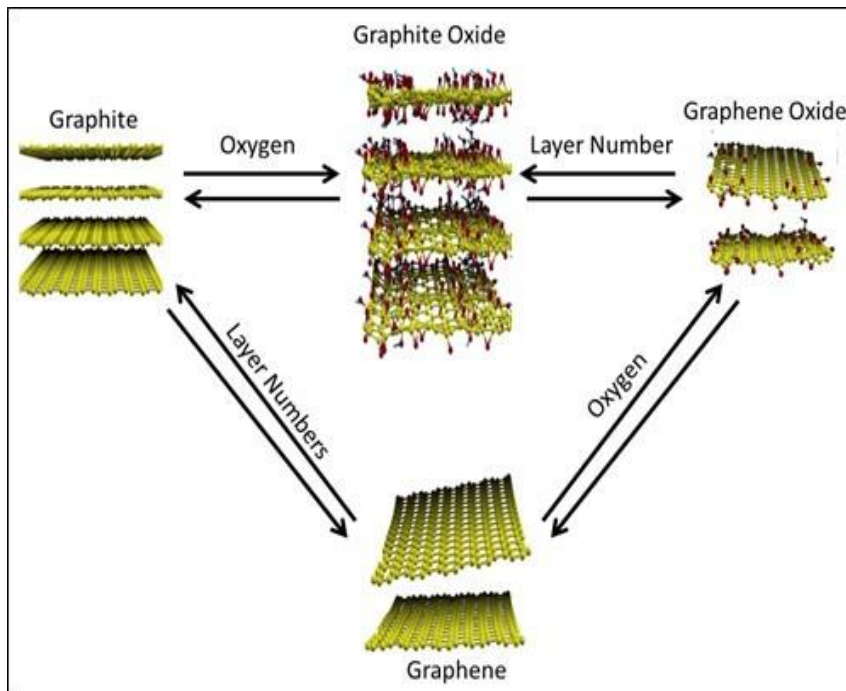
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικές φυσικές ιδιότητες χαρακτηριστικών MOF.

Πίνακας 1. Φυσικές ιδιότητες χαρακτηριστικών MOF.[11,12,13]

MOF	Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Μέγεθος Πόρου ( $\text{\AA}$ )	Θερμική σταθερότητα $T_s(^{\circ}\text{C})$	Ειδικά Χαρακτηριστικά
MOF-5	3,800	10	400	Υψηλή ειδική επιφάνεια
MOF-177	5,500	11	400	Υψηλή ειδική επιφάνεια
MIL-101	5,900	30	400	Υψηλή ειδική επιφάνεια
HKUST-1	2,100	9	350	Ανοιχτές θέσεις συντονισμού Cu
IRMOF-3	2,160	10,15	430	Αμινο-συντονισμένη δομή
MOF-74	820	11	400	Ανοιχτές θέσεις συντονισμού Zn
ZIF-8	2,000	11	550	Μικρή οπή πόρου ( $3.4 \text{\AA}$ )
COF-103	4,200	12	500	Υψηλή ειδική επιφάνεια

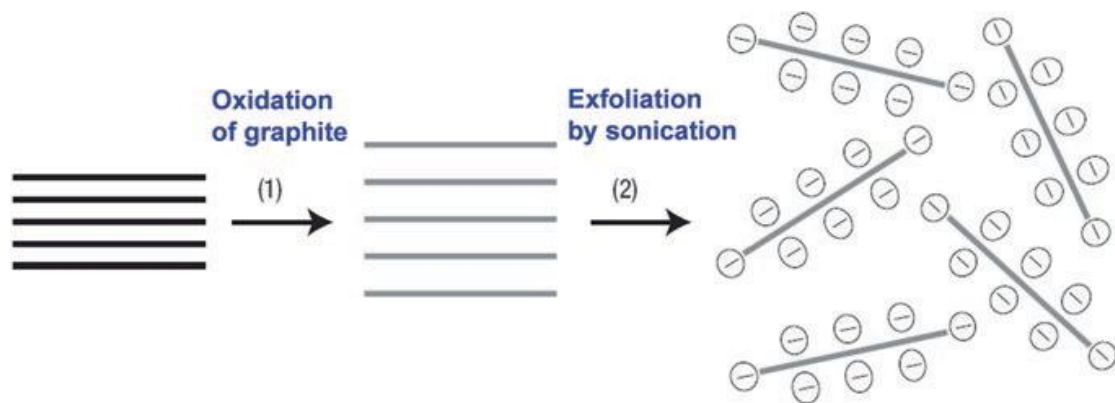
Έπειτα από την ανάλυση και του δεύτερου υλικού, ακολουθεί η ανάλυση του οξειδωμένου γραφενίου, ως το δεύτερο σκέλος των σύνθετων υλικών που παράχθηκαν. Το οξειδωμένο γραφένιο (Graphene Oxide, GO), είναι μια πολυεπίπεδη δομή παρόμοια με εκείνη του γραφενίου, με την διαφορά ότι στα στρώματα ατόμων άνθρακα στο GO είναι προσκολλημένες ομάδες που περιέχουν άτομα οξυγόνου, τα οποία όχι μόνο επεκτείνουν την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων άνθρακα αλλά μετατρέπουν αυτά τα στρώματα σε υδρόφιλα.





Σχήμα 11. Απεικόνιση των διαφορετικών τύπων γραφενίου με το αντίστοιχο αποτέλεσμα οξείδωσης.[14]

Αυτά τα οξειδωμένα στρώματα αποκολλούνται όταν διαλυτοποιηθούν σε νερό και επιβληθούν συνθήκες υπερήχων. Αν αυτά τα αποκολλημένα φύλλα περιέχουν μόνο ένα ή μερικά μόνο στρώματα ατόμων άνθρακα όπως το γραφένιο, τότε αυτά τα φύλλα ονομάζονται οξειδωμένο γραφένιο. Έτσι, το GO είναι ένα πολυεπίπεδο υλικό αποτελούμενο από άτομα άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου μέσω της οξείδωσης των κρυστάλλων του γραφενίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 11. Το GO είναι διαλυτό στο νερό και εύκολο στην επεξεργασία του. Πιο σημαντικό όμως είναι ότι μπορεί (εν μέρει) να επανέλθει στην αρχική του μορφή, δηλαδή φύλλα γραφενίου, με την απομάκρυνση των ομάδων που περιέχουν τα οξυγόνα και κατ'αυτό τον τρόπο να ανακτηθεί η συζευγμένη του δομή. [15]



Σχήμα 12. Απεικόνιση της αποκόλλησης των στρωμάτων του οξειδωμένου γραφενίου λόγω της διάλυσης του σε νερό και με επιβολή υπερήχων.[16]

Μεταξύ των διογκωμένων φύλλων γραφενίου αναπτύσσονται τα MOFs και κρυσταλλώνονται στο κυβικό ενδροκεντρωμένο σύστημα όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο ανάλυσης των δευτερογενών δομικών μονάδων.

Το GO έχει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά: α) μπορεί να παραχθεί με τη χρήση φθηνού γραφίτη ως πρώτη ύλη και μέσω μεθόδων που είναι οικονομικά αποδοτικές και με υψηλή απόδοση, β) είναι εξαιρετικά υδρόφιλο και μπορεί να σχηματίσει σταθερά υδατικά κολλοειδή που διευκολύνουν την συναρμολόγηση μακροσκοπικών δομών μέσω απλών και φθηνών διαδικασιών.

Τα φύλλα του γραφενίου αποτελούνται μόνο από τριγωνικούς δεσμούς  $sp^2$  ατόμων άνθρακα και τα φύλλα αυτά είναι απόλυτα επίπεδα, εκτός από κάποιες μικροσκοπικές διακυμάνσεις. Τα οξειδωμένα φύλλα του γραφενίου αποτελούνται εν μέρει από τετραεδρικά συνδεδεμένα  $sp^3$  άτομα άνθρακα, τα οποία έχουν εκτοπιστεί ελαφρώς πάνω ή κάτω από το επίπεδο του γραφενίου. Εξ'αιτίας της δομικής αυτής παραμόρφωσης αλλά και της ύπαρξης συνδεδεμένων με ομοιοπολικούς δεσμούς λειτουργικών ομάδων, τα φύλλα του GO παρουσιάζουν τραχύτητα. Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει την επιφάνεια του GO και έχει παρατηρηθεί ότι οι ελαττωματικές αυτές περιοχές, οφείλονται στην παρουσία του οξυγόνου, ενώ άλλες περιοχές είναι σχεδόν άθικτες. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το GO μπορεί να περιγραφεί και ως μία τυχαία κατανομή οξειδωμένων περιοχών συνδυασμένες με περιοχές μη οξειδωμένες όπου τα άτομα άνθρακα παρουσιάζουν υβριδισμό  $sp^2$ .

Για τη χημική οξείδωση του γραφενίου προς GO, χρησιμοποιούνται εξαιρετικά οξειδωτικά αντιδραστήρια. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο σχηματισμός μεγάλης ποσότητας GO σε μορφή σκόνης η οποία διασπείρεται σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες. Η χημική οξείδωση του γραφενίου είναι μια καθιερωμένη μέθοδος η οποία χρησιμοποιεί υψηλής συγκέντρωσης οξέα όπως θειικό οξύ, νιτρικό οξύ και φωσφορικό οξύ, καθώς και ισχυρά οξειδωτικά μέσα όπως υπερμαγγανικό κάλιο και υπερχλωρικό κάλιο. Ωστόσο, η οξείδωση απαιτεί πολλά στάδια και έλεγχο της θερμοκρασίας για την προετοιμασία του GO. Επομένως απαιτείται μια απλούστερη μέθοδος οξείδωσης για την παραγωγή του.

Τα περισσότερα GO που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν έχουν μικρή ειδική επιφάνεια και μικρές πλευρικές διαστάσεις, περίπου  $100\mu\text{m}^2$ . Είναι δύσκολο να παραχθεί μεγάλης επιφάνειας GO λόγω της αναπόφευκτης αποκόλλησης των φύλλων του GO κατά την διάρκεια των ακραίων οξειδωτικών συνθηκών και της επιβολής υπερήχων κατά τη διαδικασία παραγωγής. Μεγάλης επιφάνειας GO αναφέρθηκε το 2009 από τον Tung και συνεργάτες με επιφάνεια  $2000\mu\text{m}^2$  και πλευρική διάσταση  $20\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ . Έπειτα από την αναφορά αυτή, βρέθηκε η μέθοδος Hummer's με παραγωγή υπερ-μεγάλης επιφάνειας GO. Πρόσφατα, ο Zhao και συνεργάτες ανέφεραν μια πιο αποτελεσματική μέθοδο με παραγόμενη επιφάνεια GO  $7000\mu\text{m}^2$  και πλευρική διάσταση έως  $100\mu\text{m}$ . Όμως, η απόδοση της παραγόμενης ποσότητας GO που λαμβάνεται είναι περίπου 10%, η οποία είναι πολύ χαμηλή. Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής GO είναι οι Staudenmaier μέθοδος, Hofmann μέθοδος, Hummers μέθοδος και τέλος η μέθοδος Tour όπου και ακολουθήθηκε στη παρούσα εργασία.[17]

Μέσω της μεθόδου Tour η οξείδωση του γραφενίου επιτεύχθηκε με την προσθήκη γραφενίου και υπερμαγγανικού καλίου ( $\text{KMnO}_4$ ) σε συμπυκνωμένα οξέα θειικού οξέος και φωσφορικού οξέος υπό συνεχή ανάδευση. Καθ'όλη τη διάρκεια της διαδικασίας δεν υπήρξε θερμοκρασιακός έλεγχος όπως σε άλλες μεθόδους, έτσι η διαδικασία γίνεται πιο απλή συγκριτικά με τις άλλες. Εν συνεχεία, το μίγμα αναδεύεται για τρεις μέρες για την επίτευξη υψηλού βαθμού οξείδωσης. [17]

## **Βιβλιογραφία**

1. Leslie J. Murray, Mircea Dinca, Jeffrey R. Long, ‘Hydrogen storage in metal-organic frameworks’ , Chemical Society Reviews, 2009.
2. Camilla Catharina Scherb aus München, Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks, 2009, σελ. 53-56
3. F. Raganati, V. Gargiulo, P. Ammendola, M. Alfe, R. Chirone, ‘CO<sub>2</sub> capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed’, Chemical Engineering Journal 239 (2014) 75–86
4. J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser, R. Staudt, ‘High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1’ , Microporous and Mesoporous Materials 138 (2011) 140–148.
5. NA Li-yan, HUA Rui-nian, NING Gui-ling, OU Xiao-xia, ‘Nano/Micro HKUST-1 Fabricated by Coordination Modulation Method at Room Temperature’ , CHEM.RES.CHINESE UNIVERSITIES 2012, 28(4), 555–558.
6. William Morris, R.E. Taylor, C. Dybowski, Omar M. Yaghi, Miguel A. Garcia-Garibay, ‘Framework mobility in the metal-organic framework crystal IRMOF-3: Evidence for aromatic ring and amine rotation’ , Journal of Molecular Structure 1004 (2011) 94–101.
7. Pemta Tia Deka, Ratna Ediati, Didik Prasetyoko, ‘Crystal Growth of IRMOF-3 (Isorecticular Metal-Organic Frameworks-3) Synthesized using Solvothermal Method’ , IPTEK, Journal of Proceeding Series, Vol. 1, 2014.
8. Jorge Gascon, Ugur Aktay, Maria D. Hernandez-Alonso, Gerard P.M. van Klink, Freek Kapteijn, ‘Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts’ , Journal of Catalysis 261 (2009) 75–87.
9. Nguyen Thi Le Lien, ‘Metal-organic frameworks IRMOF-8, ZIF-9, MOF-199 and IRMOF-3 as catalysts for the Friedel-Crafts acylation, Knoevenagel, Aza-Michael and Paal-Knorr reactions’ , 2013.
10. Xiao-Ling Wang, Hui-Ling Fan, Zhen Tian, En-Yun He, Ye Li, Ju Shanguan, ‘ Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature’ , Applied Surface Science 289 (2014) 107– 113.

11. Anna J. Warren, Metal-Organic Frameworks: The Design, Synthesis and Investigation of New Materials,2011.
12. T.F.Baumann, Metal-Organic Frameworks: Literature Survey and Recommendation of Potential Sorbent Materials, 2010.
13. Rana Sabouni, ‘Carbon Dioxide Adsorption by Metal Organic Frameworks (Synthesis, Testing and Modeling)’ ,2013.
14. <https://www.cambridgenetwork.co.uk/news/idtechex-forecasts-a-100-million-graphene-market-in-2018/>
15. Sekhar Chandra Ray, Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials,σελ.39-
16. Jijun Zhao, Lizhao Liu, Fen Li, Graphene Oxide:Physics and Applications, Springer, σελ. 3,
17. NM Huang, HN Lim, CH Chia, MA Yarmo, MR Muhamad, ‘Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide’ ,2011.
18. C.Petit, T.J. Bandosz, MOF-Graphite Oxide Nanocomposites: Surface Characterization and Evaluation as Adsorbents of Ammonia, Journal of Materials Chemistry, Vol.19,6521,(2009),(6521).
19. Hu Zhou, Xiaoqing Liu, Jun Zhang, Xiufen Yan, Yuanjun Liu, Aihua Yuan, Enhanced room-temperature hydrogen storage capacity in Pt-loaded graphene oxide/HKUST-1 composites, international journal of hydrogen energy 39 (2014) 2160-2167.
20. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, ‘Improved Synthesis of Graphene Oxide’, VOL. 4, NO. 8, 4806–4814, 2010.

## **3.Μέθοδοι Χαρακτηρισμού**

### **3.1Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων της κρυσταλλικότητας ενός νανοδομημένου υλικού, όπως οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κτλ. Επίσης, με την XRD μπορεί να γίνει και ταυτοποίηση ενός άγνωστου υλικού. [1]

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της κρυσταλλικότητας αποτελείται από μια πηγή ακτίνων X, με ακτινοβολία η οποία συνήθως προέρχεται από μια λυχνία Cu ή Mo, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης.[1]

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι μέσω επιτάχυνσης ηλεκτρονίων από δυναμικό τάξης μεγέθους των δεκάδων χιλιάδων βολτ και πρόσπτωσή τους σε στόχο, ο οποίος αποτελείται από μεταλλικό υλικό σχετικά μεγάλου ατομικού αριθμού. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο στόχο χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους, εφόσον υφίστανται επιβράδυνση από τα άτομα του υλικού του στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει και ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συμπλήρωση αυτών των στοιβάδων με ηλεκτρόνια από υψηλότερη στάθμη και έτσι παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες X. [1]

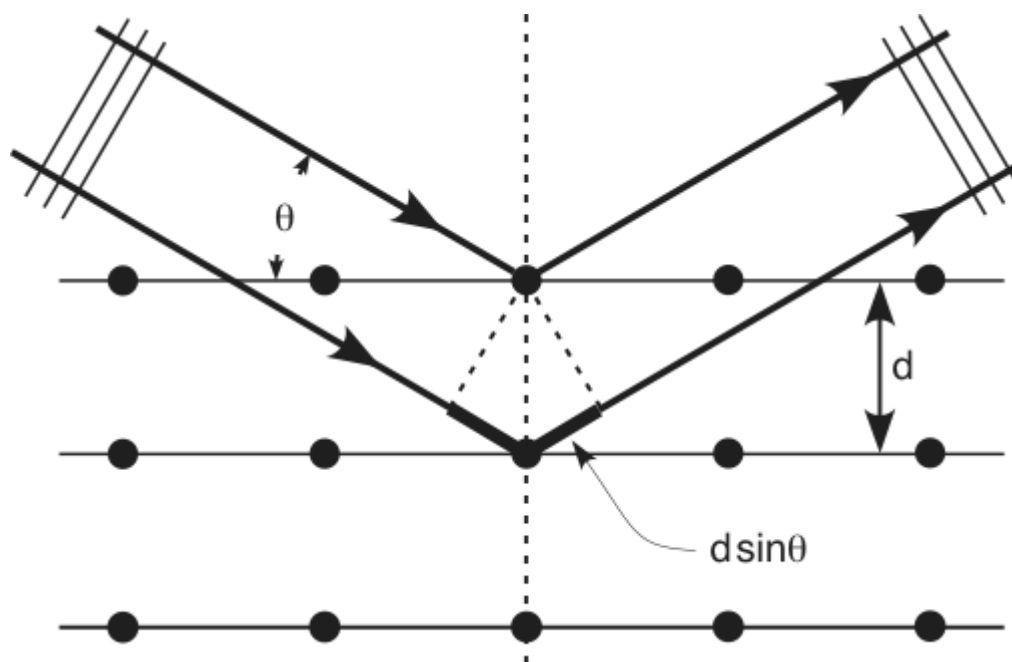
Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορέα) από μη κρυσταλλικό υλικό –ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση- μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου με σταθερό ρυθμό. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X. Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή. Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του

στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού.[1]

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου της περίθλασης εκφράστηκε από τον Bragg και η μαθηματική έκφραση αυτής δίνεται από την παρακάτω σχέση, γνωστή και ως νόμος του Bragg :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

όπου  $n$  είναι ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $d$  η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση διάθλασης ακτίνων X.[1]

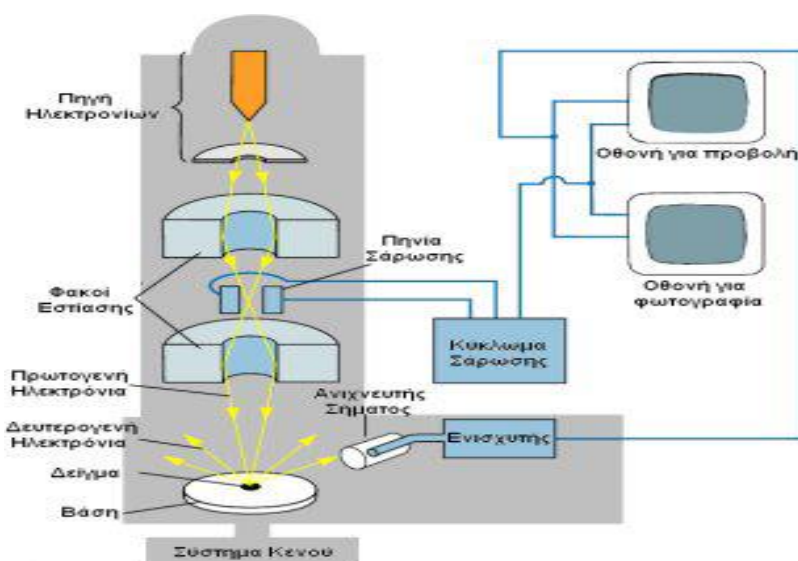
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών,  $l$ , στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer:

$$l = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτινών X,  $B$  το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της,  $\theta$  η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και  $k$  μια σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9 . Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Η ακρίβειά της, πάντως, είναι καλή όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40Å και το ποσοστό της μελετώμενης φάσης στο σύνολο του υλικού είναι πάνω από 1%. [1]

### **3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)**

Η αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM = Scanning Electron Microscopy) στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Επομένως χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής των στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού. [1]



Σχήμα 2. Απεικόνιση διάταξης SEM. [1]



### Σύστημα παραγωγής και κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό ~0.1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος, που είναι θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.[1]

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, γίνεται υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.[1]

### Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

### Σύστημα ανίχνευσης

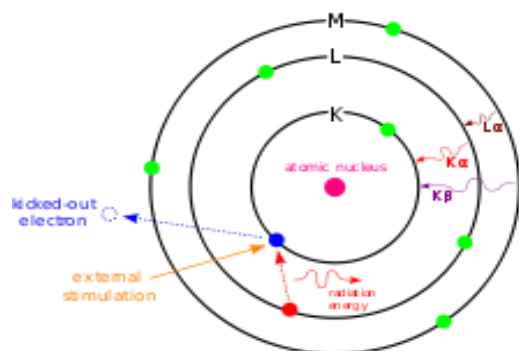
Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων.[1]

### 3.3. Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)

Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την στοιχειακή ανάλυση ή το χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος.

Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας πηγής διέγερσης ακτίνων X και του προς ανάλυση δείγματος. Η θεμελιώδης αρχή αυτής της μεθόδου στηρίζεται στο ότι κάθε στοιχείο έχει μοναδική ατομική δομή επιτρέποντας έτσι στο φάσμα εκπομπής ακτίνων X να λαμβάνετε μοναδικό σύνολο κορυφών.

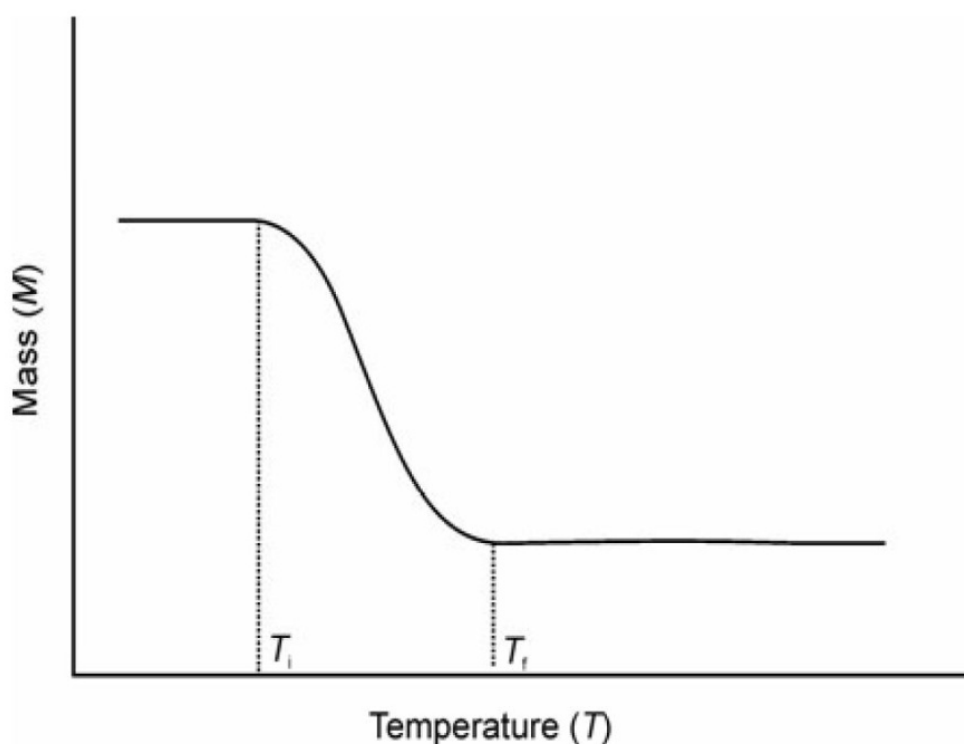
Για τη διέγερση της εκπομπής των χαρακτηριστικών ακτίνων X από ένα δείγμα, μία δέσμη υψηλής ενέργειας φορτισμένων σωματιδίων, όπως ηλεκτρόνια ή πρωτόνια, ή μία δέσμη ακτίνων X εστιάζεται στο προς μελέτη δείγμα. Σε κατάσταση ηρεμίας, ένα άτομο εντός του δείγματος έχει μη διεγερμένα ηλεκτρόνια σε διακριτά επίπεδα ενέργειας. Η προσπίπτουσα δέσμη είναι ικανή να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο με αποτέλεσμα το ηλεκτρόνιο να απομακρυνθεί και να αφήσει ένα κενό στο σημείο όπου βρισκόταν. Τότε, ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερης στοιβάδας μετατοπίζεται και καλύπτει το κενό και η διαφορά της ενέργειας, ανάμεσα στην υψηλότερης ενέργειας στοιβάδα και στη κατώτερης, απελευθερώνεται με τη μορφή ακτίνων X. Ο αριθμός και η ενέργεια των ακτίνων X που εκπέμπονται από ένα δείγμα μπορούν να μετρηθούν από ένα φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς. Καθώς, η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική της διαφοράς ενέργειας των δύο στοιβάδων και της ατομικής δομής του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται, καταγράφεται η στοιχειακή σύνθεση του δείγματος.[4]



Σχήμα 3. Απεικόνιση της βασικής αρχής της EDX.[4]

### 3.4.Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο. Αυτό βασίζεται στην μέτρηση της μείωσης της μάζας του υλικού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην θερμοβαρυτική ανάλυση αποκτάται ένα συνεχές γράφημα της αλλαγής της μάζας κατά την θερμοκρασία όταν το υλικό θερμαίνεται με έναν ενιαίο συντελεστή ή διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία. Ένα διάγραμμα αλλαγής της μάζας με την θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοβαρυτική καμπύλη (TG curve). Για την θερμοβαρυτική καμπύλη, συνήθως σχεδιάζουμε την μάζα ( $m$ ) να μειώνεται προς τα κάτω στον άξονα  $y$  (τεταγμένη) και την θερμοκρασία ( $T$ ) να αυξάνει στα δεξιά του άξονα  $x$  (τεταγμένη) όπως φαίνεται και στην εικόνα 1. Μερικές φορές μπορεί να σχεδιάσουμε τον χρόνο ( $t$ ) αντί της θερμοκρασίας ( $T$ ). Η θερμοβαρυτική καμπύλη βοηθάει στη αποκάλυψη της καθαρότητας των αναλυτικών δειγμάτων και στον καθορισμό του τρόπου μετατροπής τους σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας.[2]



Σχήμα 4. Απεικόνιση ποσοστιαίας μείωσης μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.[2]

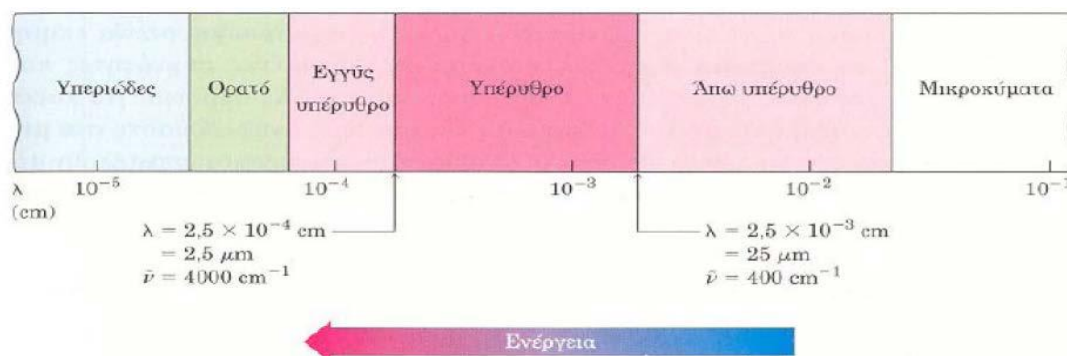
Στην θερμοβαρυτική ανάλυση, ο όρος “θερμοκρασία αποσύνθεσης” είναι ένας πλήρης εσφαλμένος χαρακτηρισμός. Σε μία θερμοβαρυτική καμπύλη του μονού σταδίου αποσύνθεσης υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική  $T_i$  και η τελική θερμοκρασία  $T_f$  όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Η αρχική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί από την θερμική εξισορρόπηση η πρώτη αλλαγή της μάζας σε ειδικές περιπτώσεις και η τελική θερμοκρασία καθορίζεται σαν την θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται. Παρόλο που η αρχική θερμοκρασία δεν έχει θεμελιώδους σημασία, μπορεί να είναι ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό της θερμοβαρυτικής καμπύλης και προτείνεται ο όρος «διαδικαστική θερμοκρασία αποσύνθεσης». Η διαφορά της τελικής θερμοκρασίας με την αρχική  $T_f - T_i$  ορίζεται σαν το διάστημα αντίδρασης. Σε μία δυναμική θερμοβαρυτική ανάλυση ένα δείγμα υπόκειται σε συνεχείς αυξήσεις της θερμοκρασίας συνήθως γραμμικά με τον χρόνο ενώ στην ισοθερμική ή στατική θερμοβαρυτική ανάλυση το δείγμα διατηρείται σε μια σταθερή θερμοκρασία για μια χρονική περίοδο κατά την διάρκεια της οποίας παρατηρείται αλλαγή μάζας.[2]

### **3.5.Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier-Fourier Transformation-Infrared Spectroscopy (FT-IR)**

Η περιοχή υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό ( $7.8 \times 10^{-5}$  cm), μέχρι τα  $10^{-2}$  cm περίπου, αλλά μόνον η ενδιάμεση περιοχή, από τα  $2.5 \times 10^{-4}$  cm έως τα  $2.5 \times 10^{-3}$  cm, χρησιμοποιείται από τους οργανικούς χημικούς (σχήμα 4). Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4}$  cm), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάρια (ν  $\sim$ ) μάλλον παρά σε hertz. Ο κυματάριας, που εκφράζεται σε μονάδες αντιστρόφων εκατοστόμετρων ( $\text{cm}^{-1}$ ), είναι απλώς το αντίστροφο του μήκους κύματος:

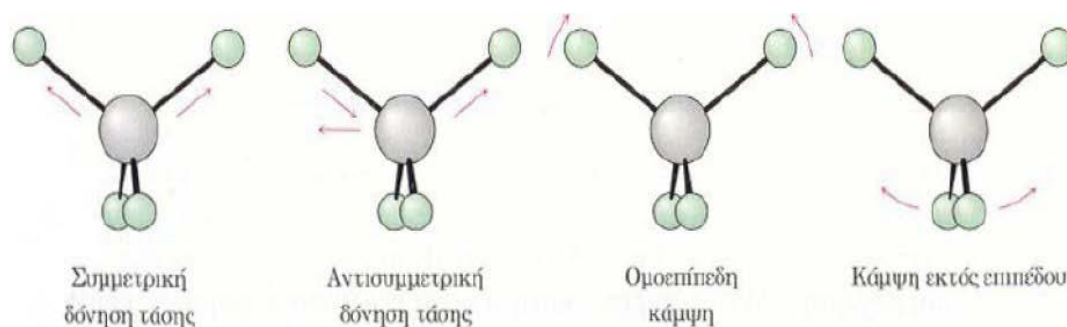
$$\nu \sim (\text{cm}^{-1}) = 1 / \lambda(\text{cm})$$

Έτσι, η χρήσιμη περιοχή του IR είναι από τα  $4000 \text{ cm}^{-1}$  έως τα  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση  $E = (1.20 \times 10^{-2} \text{ kJ/mol})/\lambda$ , είναι εφικτό να υπολογιστούν τα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR, που κυμαίνονται μεταξύ  $48 \text{ kJ/mol}$  και  $4.8 \text{ kJ/mol}$  ( $11.5 - 1.15 \text{ kcal/mol}$ ).[3]



Σχήμα 5. Απεικόνιση της υπέρυθρης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.[3]

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.[3]



Σχήμα 6. Απεικόνιση επιτρεπτών μορφών δονήσεων και κάμψεων των ατόμων.[3]

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Αν και συνήθως γίνεται αναφορά στα μήκη δεσμών σαν να ήταν σταθερά, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος 1.10Å, στην πραγματικότητα πάλλεται με ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται, σαν να συνέδεε τα δύο άτομα ένα ελατήριο.[3]

Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δονητικών συχνοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το “ελατήριο” που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο.[3]

## **Βιβλιογραφία**

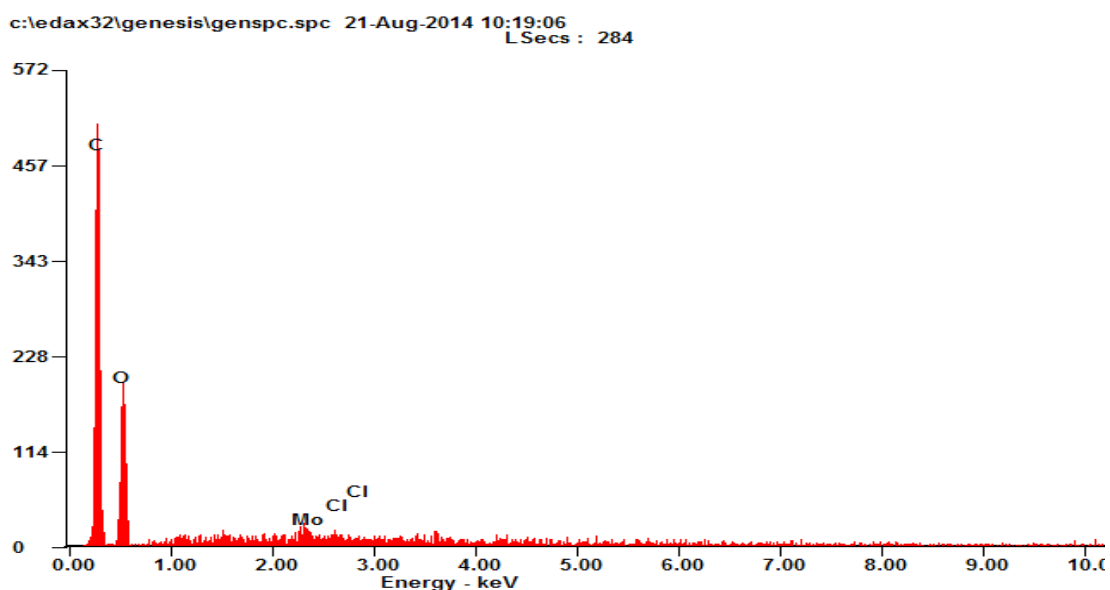
1. Μυστηρίδου Εμμανουέλα, ‘Χαρακτηρισμός Νανοδομημένων Υλικών’, 2010.
2. Α.Καναπίτσας, ‘Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης θερμοβαρυτικής-θερμικής ανάλυσης’ , 2013.
3. Βασίλειος Δ.Καραβελίδης, ‘Παρασκευή νανοσωματιδίων τύπου core-shell για τη στοχευμένη αποδέσμευση του αντικαρκινικού φαρμάκου paclitaxel με χρήση νέων βιοσυμβατών και θερμοευαίσθητων πολυμερικών φορέων’ , 2014.
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy)

Λαμβάνοντας υπόψη τα παράπανω, στόχος της συγκεκριμένης εργασίας είναι να παρουσιάσει την σύνθεση MOF-GO υλικών, τα οποία συνδυάζουν τις ιδιότητες των ανθρακούχων επιφανειών του GO και τις ιδιότητες των MOFs. Συγκεκριμένα, αναμένεται το GO να ενισχύσει στην προσρόφηση λόγω των εκτεταμένων στρωμάτων γραφενίου και λόγω του όξινου χαρακτήρα αυτών των στρωμάτων. Από την άλλη πλευρά, τα MOF αναμένεται να βελτιώσουν την κινητική της προσρόφησης λόγω της δομής του πλέγματος του. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις και η δραστηριότητα λόγω της χημικής σύνθεσης των MOF μπορεί να ενισχύσουν την προσρόφηση. [18,19,20]

Στη παρακάτω ενότητα παρατίθενται οι διαδικασίες σύνθεσης των GO, HKUST-1, HKUST-1/GO, IRMOF-3 και IRMOF-3/GO με τα αντίστοιχα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDX.

## 4. Πειραματικό Μέρος

Σε αυτή την ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X για τη στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων και στη συνέχεια οι διαδικασίες σύνθεσης που ακολουθήθηκαν. Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το οξειδωμένο γραφένιο, έπειτα για τα HKUST-1 και HKUST-1/GO, και τέλος για τα IRMOF-3 και IRMOF-3/GO.



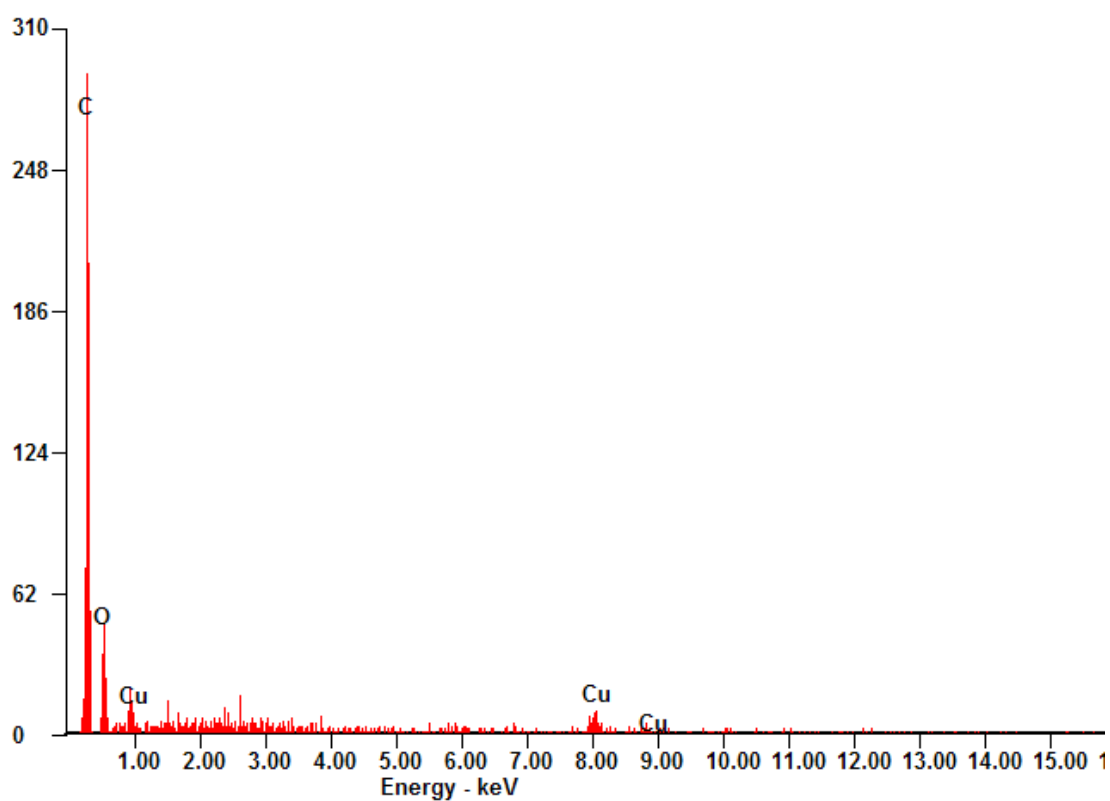
Εικόνα 1. Φάσμα EDX για το οξειδωμένο γραφένιο (GO).



Πίνακας 1. Ποσοστό στοιχείων στο GO.

Στοιχείο	Ποσοστό(%)
C	63.79
O	34.64
Mo	1.2
Cl	0.37

c:\ledax32\genesis\genspc.spc 22-Aug-2014 10:51:49  
LSecs : 85

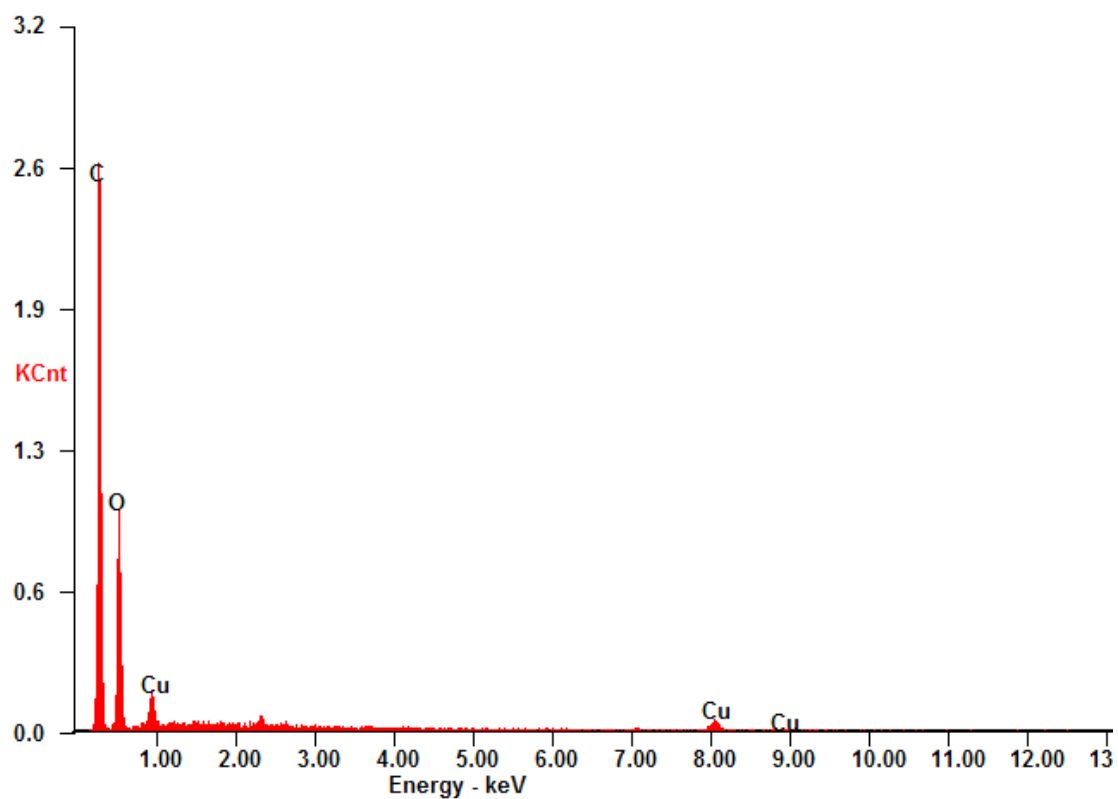


Εικόνα 2. Φάσμα EDX για το HKUST-1.

Πίνακας 2. Ποσοστό στοιχείων για το HKUST-1.

Στοιχείο	Ποσοστό(%)
C	76.35
O	20.49
Cu	3.17

c:\ledax32\genesis\genspc.spc 02-Aug-2014 13:40:15  
LSecs : 354

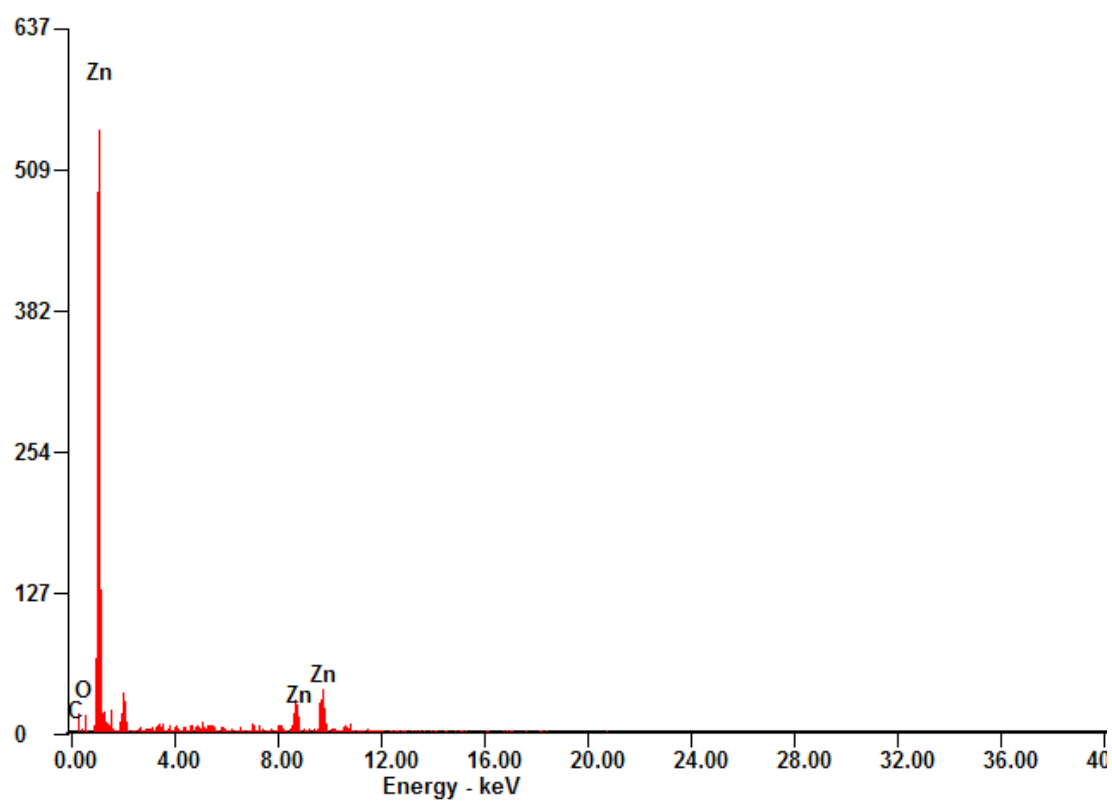


Εικόνα 3. Φάσμα EDX για το HKUST-1/GO.

Πίνακας 3. Ποσοστό στοιχείων για το HKUST-1/GO.

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
C	62.75
O	32.43
Cu	4.82

c:\ledax32\genesis\genspc.spc 02-Aug-2014 13:26:40  
LSecs : 80

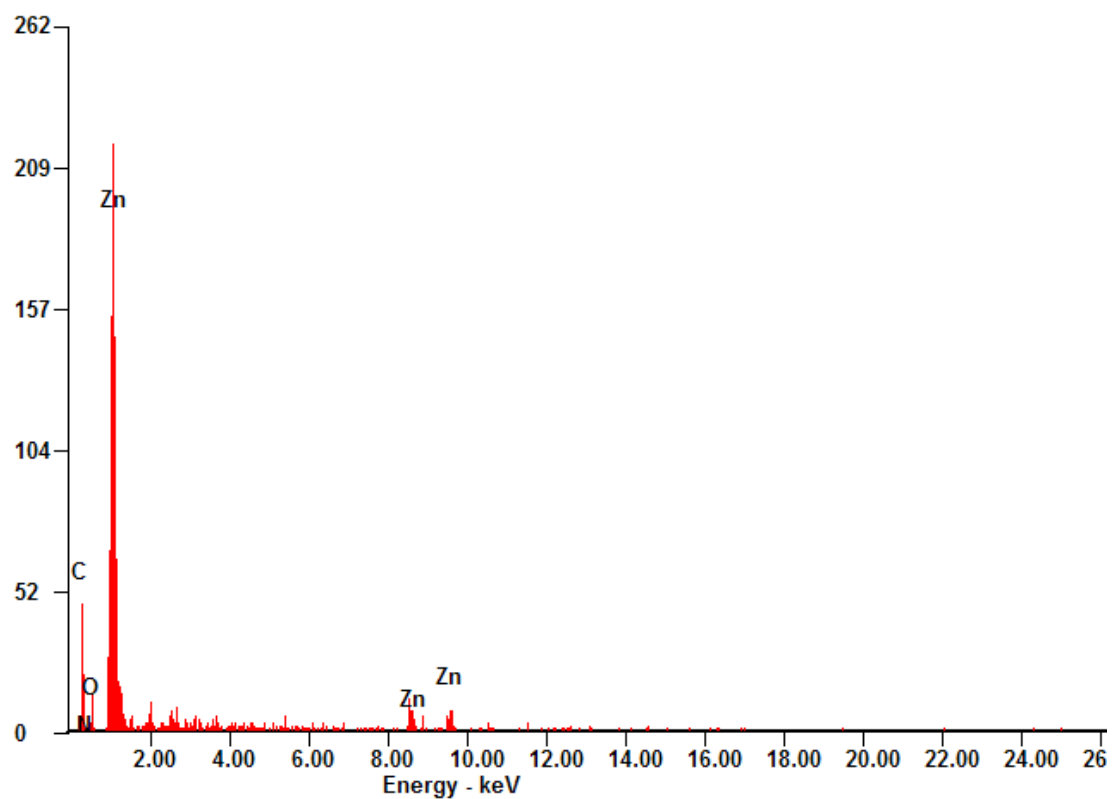


Εικόνα 4. Φάσμα EDX για το IRMOF-3.

Πίνακας 4. Ποσοστό στοιχείων για το IRMOF-3.

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
C	39.13
O	14.89
Zn	45.98

c:\ledax32\genesis\genspc.spc 21-Aug-2014 11:28:31  
LSecs : 30



Σχήμα 5. Φάσμα EDX για το IRMOF-3/GO.

Πίνακας 5. Ποσοστό στοιχείων για το IRMOF-3/GO.

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
C	68.08
O	18.17
Zn	13.75

#### **4.1.Σύνθεση οξειδωμένου γραφενίου (GO) μέσω της βελτιωμένης μεθόδου Tour.**

Αρχικά, αναμίχθηκαν) θειικό οξύ και φωσφορικό οξύ ( $H_2SO_4:H_3PO_4$ ) με αναλογία βάρους 9:1, β) νιφάδες γραφενίου και θειικό οξύ με αναλογία βάρους 1:100, γ) υπερμαγγανικό κάλιο και διάλυμα οξέος ( $H_2SO_4:H_3PO_4$ ) με αναλογία βάρους 1:20. Η ανάμιξη επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα, έγινε η προσθήκη όλων των παραπάνω υλικών, με αργό ρυθμό, σε ποτήρι ζέσεως των 1000ml, το οποίο αφέθηκε υπό ανάδευση για τρεις μέρες ώστε να πραγματοποιηθεί η οξείδωση του γραφενίου. Το χρώμα του μίγματος μετατράπηκε από σκούρο πράσινο-μωβ σε σκούρο καφέ. Ύστερα από τις τρεις μέρες προστέθηκε διάλυμα υπεροξειδίου ( $H_2O_2$ ) το οποίο λειτουργεί ως κατασταλτικό στην διαδικασία της οξείδωσης. Το χρώμα του μίγματος μετατρέπεται σε έντονο κίτρινο, γεγονός που υποδεικνύει υψηλό επίπεδο οξείδωσης του γραφενίου. Το υπερκείμενο όξινο διάλυμα μεταγγίζεται για την ακολουθούμενη διαδικασία καθαρισμού. Το οξειδωμένο γραφένιο που σχηματίστηκε πλύθηκε με 1M υδατικό διάλυμα HCL καθώς επίσης και με απιονισμένο νερό μέχρι να επιτευχθεί pH μεταξύ 4-5. Η διαδικασία πλύσης πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής φυγοκέντρωσης με δύναμη φυγοκέντρωσης 10,000 g ακολουθούμενη από διάλυση.

Για την παραγωγή 5g προϊόντος απαιτούνται οι ακόλουθες ποσότητες:

- 5g γραφενίου
- 500g  $H_2SO_4$  που ισοδυναμούν με 272ml (χρησιμοποιήθηκε πυκνότητα ίση με  $1.84g/cm^3$ )
- 55.56g  $H_3PO_4$  που ισοδυναμούν με  $32.97 \approx 33$  ml (χρησιμοποιώντας πυκνότητα ίση με  $1.685$  g/ml για 85%  $H_3PO_4$ , για συμπυκνωμένο  $H_3PO_4$  χρησιμοποιείται πυκνότητα ίση με  $1.885$  g/ml όπου ο όγκος θα είναι ίσος με  $\approx 29.5$  ml)
- 27.8g  $KMnO_4$  (αν χρησιμοποιηθεί συμπυκνωμένο  $H_3PO_4$  τότε χρησιμοποιείται  $\approx 1.5$ g  $KMnO_4$ )

Πιο αναλυτικά η διαδικασία είναι η εξής:

1. Προστίθενται 272 ml του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σε φιάλη Erlenmeyer των 500 ml με ράβδο ανάδευσης.
2. Προστίθενται 33 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  στη φιάλη Erlenmeyer.
3. Προστίθενται 5 g γραφενίου (με πολύ αργό ρυθμό, η προσθήκη διαρκεί περίπου μία ώρα).
4. Προστίθενται 27.8 g  $\text{KMnO}_4$ .
5. Το δείγμα αφήνεται για 3 ημέρες υπό ανάδευση.
6. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης οξείδωσης, προστίθεται μείγμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  (17.5 mL, 30%) και νερού (137.5 mL).
7. Το δείγμα πλένεται με 1M HCl τρεις φορές και έπειτα χρησιμοποιείται η φυγοκέντρωση για την απαλλαγή του οξέος.

#### **4.2.Διαδικασία σύνθεσης HKUST-1.**

Το HKUST-1 παρασκευάστηκε με την ανάμειξη 5g ένυδρου νιτρικού χαλκού και 2.5g 1,3,5-βενζόλιο-τρικαρβοξυλικό οξύ τα οποία διαλυτοποιήθηκαν σε 43ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) και ακολούθησε ανάδευση και κατεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά. Στη συνέχεια προστέθηκαν 43 ml αιθανόλης και ανάδευση και κατεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά. Τέλος, προστέθηκαν 43 ml απιονισμένου νερού στο μίγμα και πάλι ακολούθηθηκε ανάδευση και κατεργασία με υπερήχους για 30 λεπτά. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε μία φιάλη στρογγυλού πυθμένα των 500 ml συνδεδεμένη με συμπυκνωτήρα όπως φαίνεται στην εικόνα 1 και ακολούθησε θέρμανση στους  $85^\circ\text{C}$  χρησιμοποιώντας λουτρό ελαίου. Το μίγμα διατηρήθηκε για 21 ώρες υπό θέρμανση. Έπειτα, αφού το μίγμα αφέθηκε να κρυώσει, με χρήση χοάνης Buchner οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν, και εν συνεχεία πλύθηκαν και εμβαπτίστηκαν σε διχλωρομεθάνιο. Το διχλωρομεθάνιο αλλάχθηκε δύο φορές σε διάρκεια τριών ημερών. Συλλέχθηκαν οι κρύσταλλοι μετά το τέλος της διαδικασίας πλύσης και ακολούθησε η διαδικασία ξήρανσης τους. Η ξήρανση διεξήχθη με θέρμανση των κρυστάλλων στους  $170^\circ\text{C}$  για 28 ώρες μέσα σε μία κλειστή φιάλη διήθησης

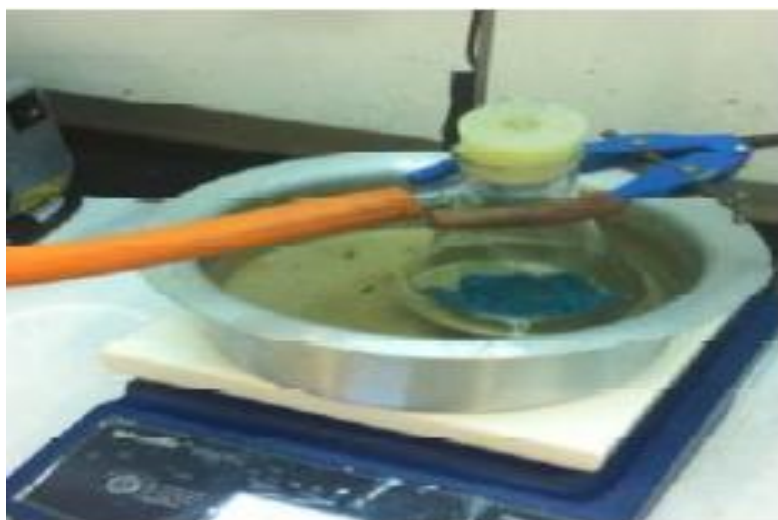
συνδεδεμένη με μία αντλία κενού. Η χρήση της αντλίας βοήθησε στην επιβολή κενού εντός της φιάλης. Το προϊόν συλλέχθηκε και φυλλάχθηκε μέσα σε ξηραντήρα.



Εικόνα 1. Διάταξη θέρμανσης των κρυστάλλων συνδεδεμένη με συμπυκνωτήρα.



Εικόνα 2. Αριστερά: Διήθηση και συλλογή των κρυστάλλων. Δεξιά: Εμβάπτιση κρυστάλλων σε διχλωρομεθάνιο.



Εικόνα 3. Ξήρανση κρυστάλλων με χρήση αντλίας κενού.

### **4.3. Διαδικασία σύνθεσης HKUST-1/GO**

Η διαδικασία σύνθεσης είναι παρόμοια με αυτήν παραγωγής του HKUST-1. Αρχικά, αναμίχθηκαν 0.6g ένυδρου νιτρικού χαλκού και 0.3g 1,3,5-βενζόλιο-τρικαρβοξυλικού σε 15ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση των στερεών και εν συνεχεία επεξεργασία με υπερήχους (sonication) για 5 λεπτά. Έπειτα προστέθηκαν 15ml αιθανόλης ακολουθούμενη από ανάδευση και επεξεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά. Τέλος προστέθηκαν 15ml απιονισμένου νερού ακολουθούμενη από ανάδευση και επεξεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά. Στο σημείο αυτό προστέθηκαν στο μίγμα 500mg GO και ακολούθησε επεξεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά και ανάδευση για 30 λεπτά. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε μία φιάλη στρογγυλού πυθμένα των 250 ml και ακολούθησε θέρμανση στους 85<sup>0</sup>C χρησιμοποιώντας λουτρό ελαίου. Το μίγμα διατηρήθηκε για 21 ώρες υπό θέρμανση. Έπειτα, αφού το μίγμα αφέθηκε να κρυσταλλώσει, με χρήση χοάνης Buchner οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν, και εν συνεχεία πλύθηκαν και εμβαπτίστηκαν σε διχλωρομεθάνιο. Το διχλωρομεθάνιο αλλάχθηκε δύο φορές σε διάρκεια τριών ημερών. Συλλέχθηκαν οι κρύσταλλοι μετά το τέλος της διαδικασίας πλύσης και ακολούθησε η διαδικασία ξήρανσης τους. Η ξήρανση διεξήχθη με θέρμανση των κρυστάλλων στους 170 <sup>0</sup>C για 28 ώρες μέσα σε μία κλειστή φιάλη φιλτραρίσματος συνδεδεμένη με μία αντλία κενού. Η χρήση της αντλίας βοήθησε στην επιβολή κενού εντός της φιάλης. Το προϊόν χρώματος πρασινωπού μαύρου συλλέχθηκε και φυλλάχθηκε μέσα σε ξηραντήρα.





Εικόνα 4. Αριστερά: Στάδιο Θέρμανσης. Δεξιά: Εμβάπτιση κρυστάλλων σε διχλωρομεθάνιο.



Εικόνα 5. Αριστερά: Συλλογή κρυστάλλων μέσω διήθησης. Δεξιά: Ξήρανση κρυστάλλων.

#### **4.4. Διαδικασία σύνθεσης IRMOF-3.**

Ζυγίστηκαν 0,273g 2-αμινοτερεφθαλικού οξέος και 1.336g εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου τα οποία διαλύθηκαν σε 75ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά. Μετά από αυτό, το μείγμα εισήχθη σε μία φιάλη με στρογγυλό πυθμένα η οποία ήταν συνδεδεμένη με ένα συμπυκνωτή και θερμάνθηκε στους 110<sup>0</sup>C για 48 ώρες. Στη συνέχεια, το μείγμα αφήθηκε να κρυώσει για 24 ώρες. Το προϊόν είχε χρώμα σκούρο καφέ. Οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν και πλύθηκαν με DMF 4 φορές. Τέλος, το στερεό προϊόν υπέστη ξήρανση στους 75<sup>0</sup>C χρησιμοποιώντας επίσης αντλία κενού.

#### **4.5. Διαδικασία σύνθεσης IRMOF-3/GO.**

Ζυγίστηκαν 0,45g εξαένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου και 0.0993g 2-αμινοτερεφθαλικού οξέος τα οποία προστέθηκαν σε 60 ml διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) και 6 ml απιονισμένου νερού και ακολούθησε ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση του στερεού και στο τέλος εφαρμόστηκε 5 λεπτά κατεργασία με υπερήχους. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 100 mg GO στο μίγμα και ακολούθησε ανάδευση και κατεργασία με υπερήχους για 5 λεπτά. Στη συνέχεια το μίγμα θερμάνθηκε στους 100<sup>0</sup>C για 7 ώρες. Μετά από μία μέρα όπου αφήθηκε να κρυώσει, ξεκίνησε η διαδικασία πλύσης. Οι κρύσταλλοι πλύθηκαν 3 φορές με DMF και άλλες 2 με διχλωρομεθάνιο. Τέλος, οι κρύσταλλοι ξηράθηκαν υπό κενό στους 45<sup>0</sup>C. Το χρώμα του προϊόντος ήταν μαύρο.

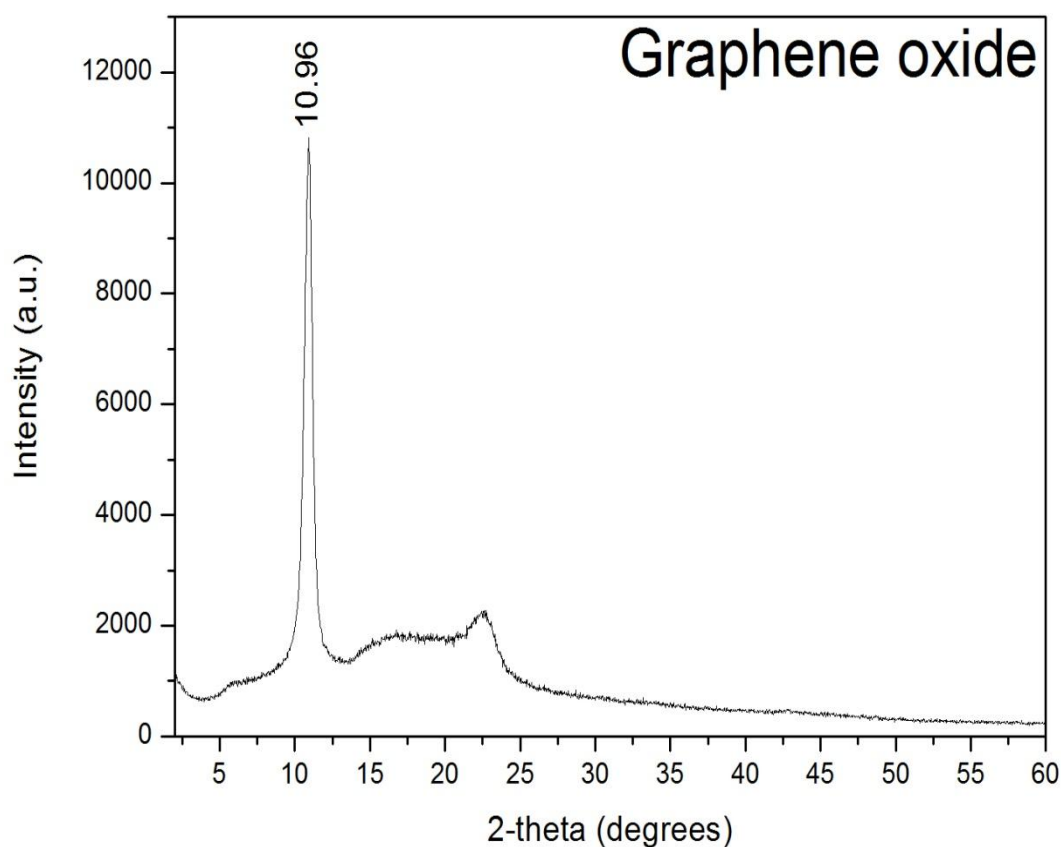
## 5.Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 5.1Αποτελέσματα Χαρακτηρισμών

#### 5.1.1 Αποτελέσματα XRD

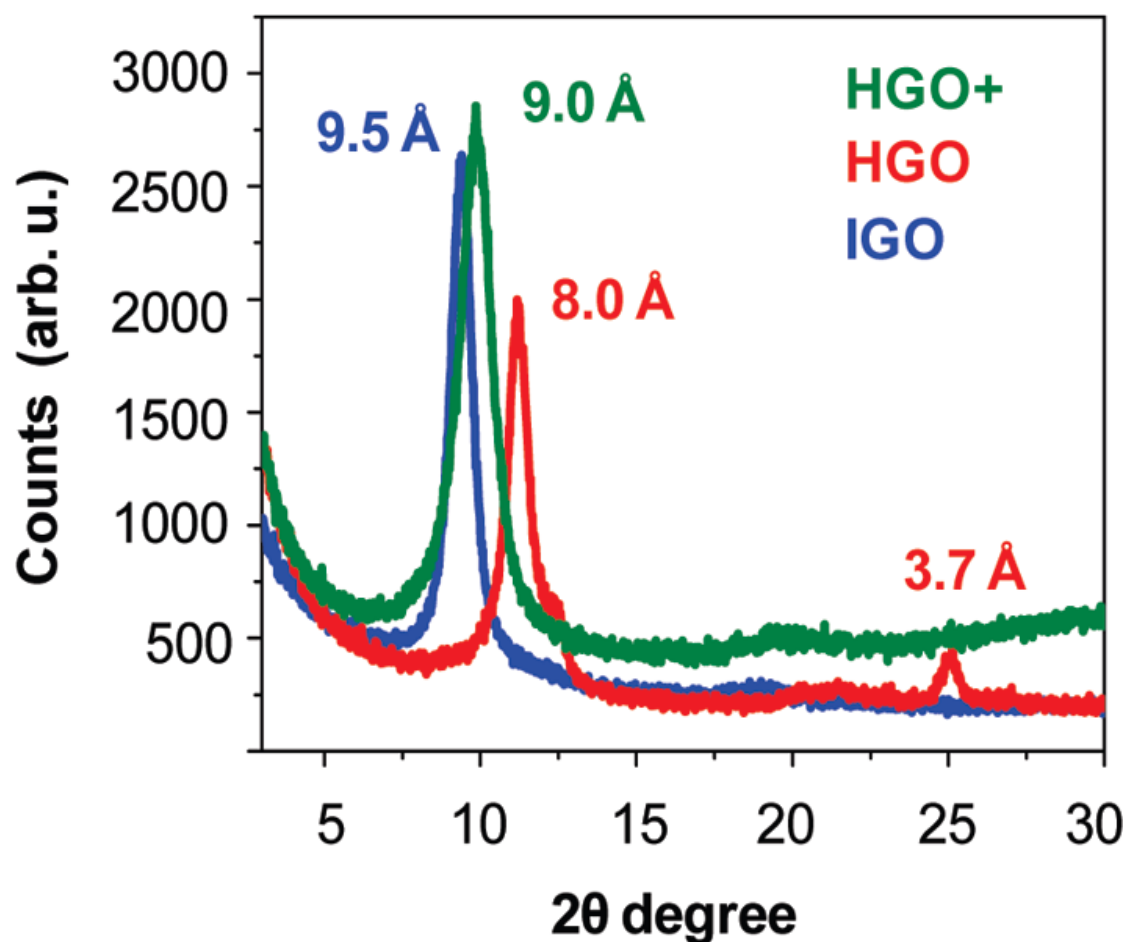
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα XRD των υλικών. Αρχικά, παρατίθενται το διάγραμμα XRD για το GO και το αντίστοιχο διάγραμμα από την βιβλιογραφία. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα XRD για τα HKUST-1 και HKUST-1/GO και τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD από την βιβλιογραφία. Τέλος, παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τα IRMOF-3 και IRMOF-3/GO όπου υπάρχει βιβλιογραφία μόνο για το καθαρό IRMOF-3. Έπειτα από κάθε διάγραμμα, ακολουθεί σχολιασμός για το κατά πόσο τα αποτελέσματα συμβαδίζουν με τις βιβλιογραφικές πηγές.

Αρχικά, στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα XRD για το GO.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ανάλυσης XRD για το GO.

Από το παράπνω διάγραμμα είναι ευκρινές ότι υπάρχει μία μόνο κορυφή υψηλής έντασης σε γωνία  $2\theta=10.96^\circ$  όπου συμβαδίζει με την αντίστοιχη της βιβλιογραφίας όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα 2. Συμπεραίνεται πως έχει επιτευχθεί υψηλή οξείδωση του γραφενίου καθώς στην περιοχή μετά τις  $2\theta=11^\circ$  όπου είναι χαρακτηριστική του γραφενίου δεν υπάρχει κορυφή. Η μπλε καμπύλη αναπαριστά το GO το οποίο έχει παραχθεί μέσω της ίδιας μεθόδου δηλαδή της βελτιωμένης μεθόδου Tour. Οι υπόλοιπες καμπύλες που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα αναπαριστούν οξειδωμένο γραφένιο μέσω άλλων μεθόδων.

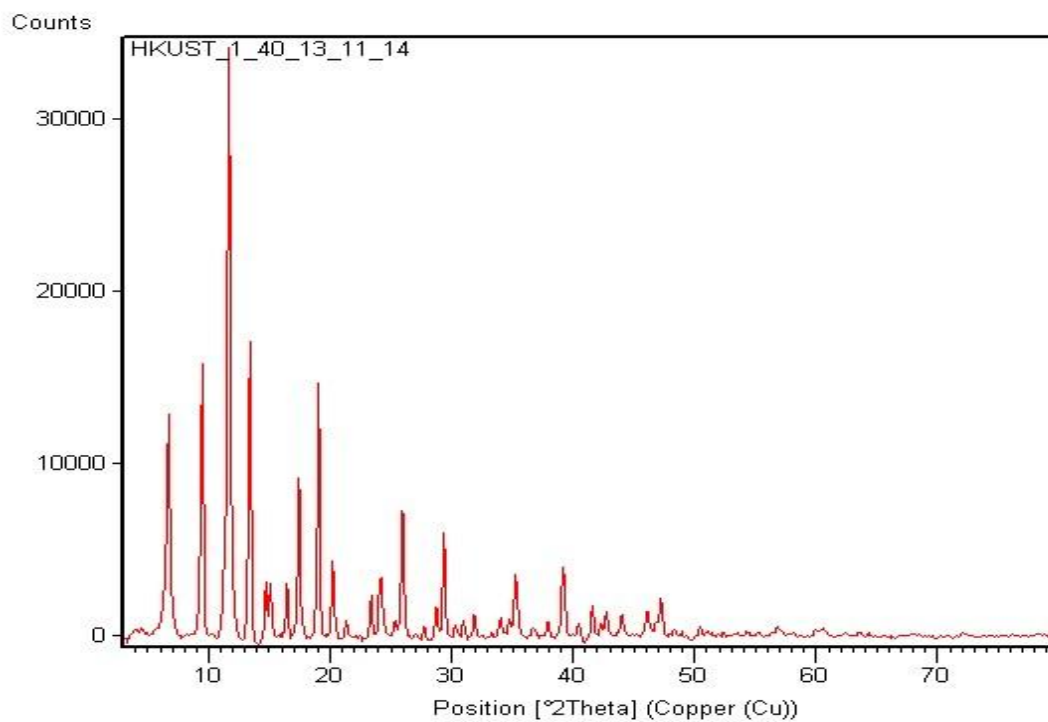


Σχήμα 2. Διάγραμμα XRD για GO μέσω διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης.[4]

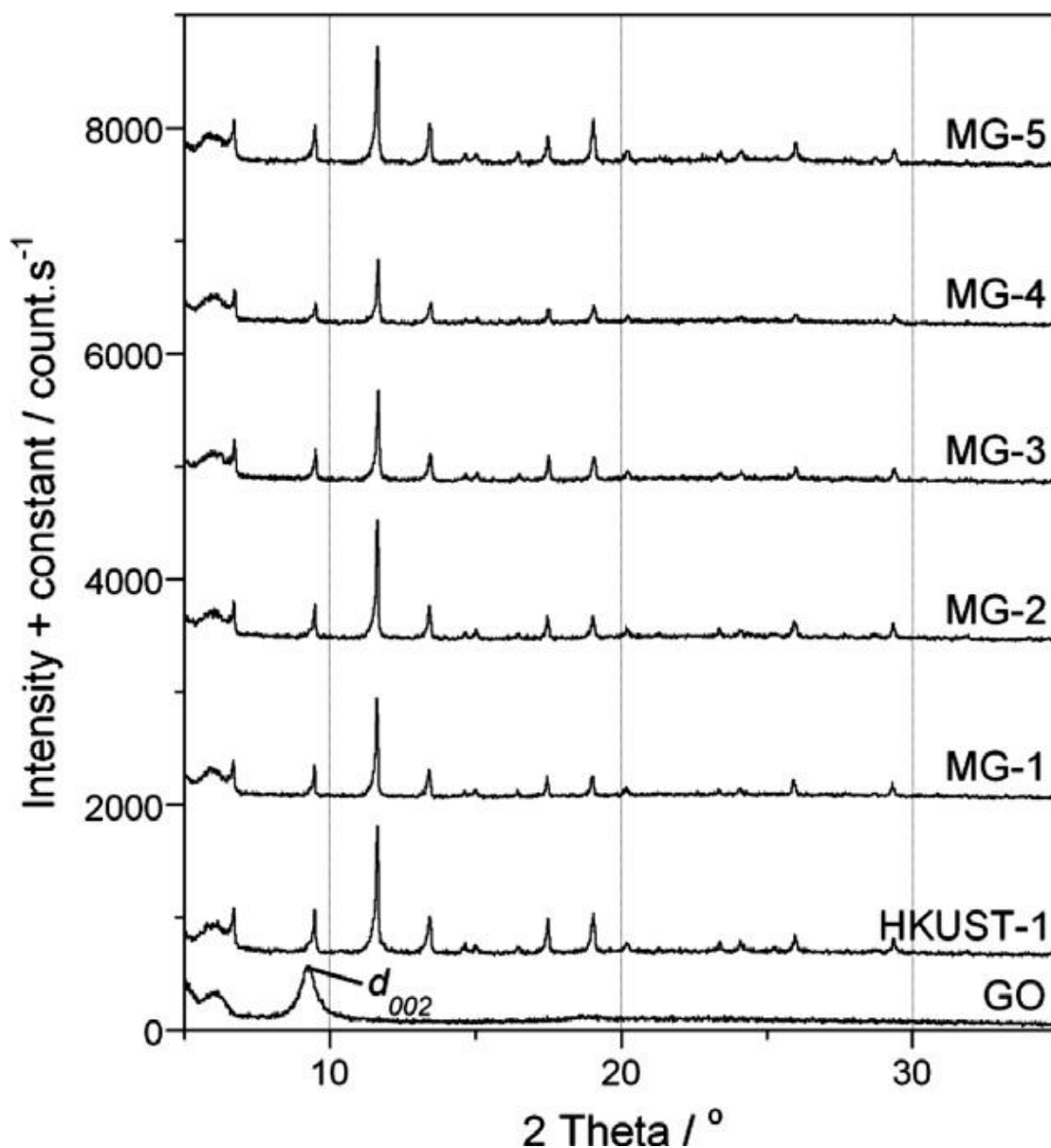
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για το HKUST-1, HKUST-1/GO καθώς επίσης και τα αντίστοιχα διαγράμματα από την βιβλιογραφία για την εξακρίβωση κατά πόσο τα αποτελέσματα συμβαδίζουν.



Σχήμα 3. Διάγραμμα ανάλυσης XRD για το HKUST-1.



Σχήμα 4. Διάγραμμα ανάλυσης XRD για το HKUST-1/GO.



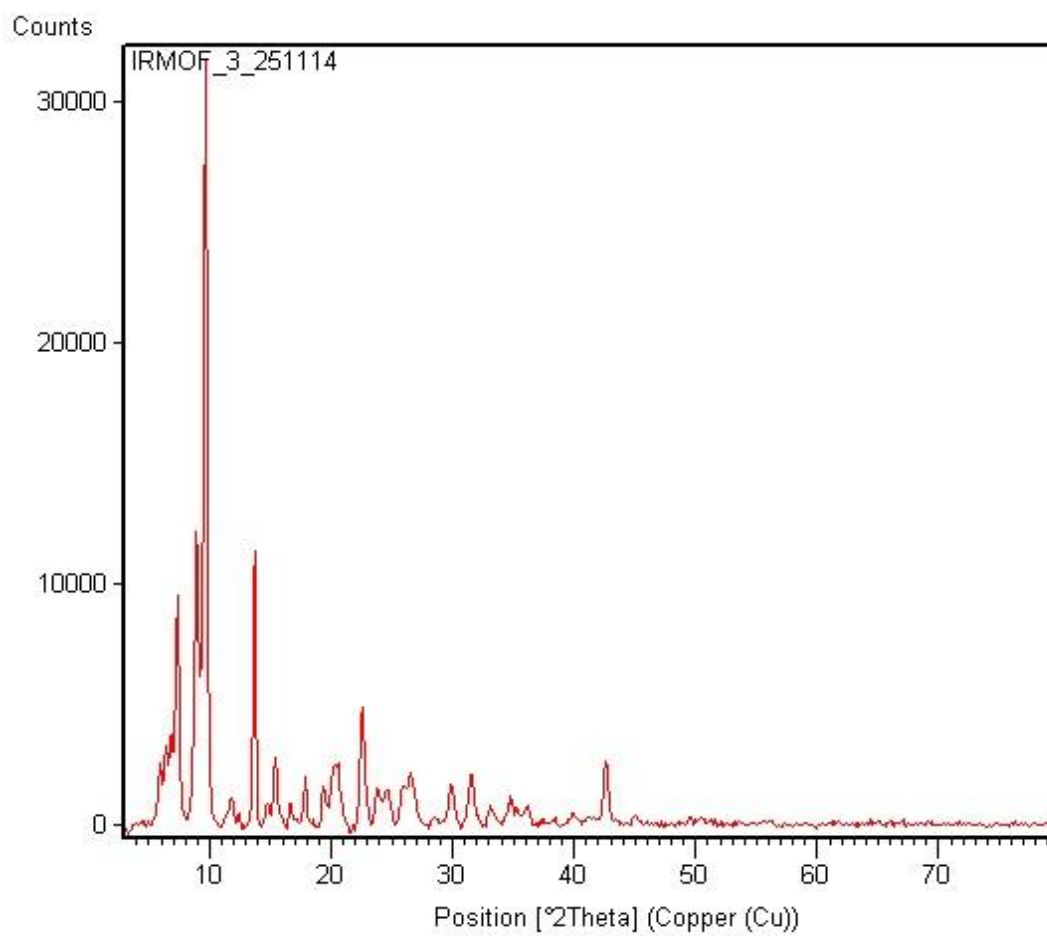
Σχήμα 5. Διάγραμμα ανάλυσης XRD για το HKUST-1 και το HKUST-1/GO. MG-1, MG-2, MG-3, MG-4, MG-5 είναι αντίστοιχα σύνθετα υλικά HKUST-1/GO με αναλογία GO στο τελικό προϊόν 5, 9, 18, 38, και 46 κ.β.% αντίστοιχα.[2]

Από τα παράπανω διαγράμματα φαίνεται πως το HKUST-1 είναι σε αντιστοιχία με την βιβλιογραφία σε μεγάλο βαθμό. Οι κύριες κορυφές για την ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής του HKUST-1 είναι  $2\theta=9.63, 11.72, 13.53, 19.07, 27.59$ .

Παρόμοιες κορυφές εντοπίζονται και στο HKUST-1/GO με κύριες κορυφές στις γωνίες  $2\theta = 9.64, 11.75, 13.81, 19.14, 27.58$ . Αυτό υποδηλώνει τη παρουσία καλά καθορισμένων μονάδων του MOF στα υλικά αυτά. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι η κορυφή στις  $2\theta = 10.96^{\circ}$  του GO λείπει από το διάγραμμα του σύνθετου υλικού. Πιθανώς λόγος αυτού είναι η μεγάλη διασπορά/αποδόμηση του οξειδωμένου γραφενίου κατά τη διάρκεια σύνθεσης του σύνθετου υλικού στην οποία εμπλέκεται πολικός διαλύτης, το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), ο οποίος διασπείρει σε πολύ μεγάλο βαθμό το οξειδωμένο γραφένιο. Επίσης, μία άλλη πιθανή εξήγηση για την έλλειψη στο σύνθετο υλικό της κορυφής στη γωνία  $2\theta = 10.96^{\circ}$  και συγχρόνως η ύπαρξη κορυφής στη γωνία  $2\theta = 27.58^{\circ}$  είναι στην εν μέρει θερμική υποβάθμιση του οξειδωμένου γραφενίου προς το αποκαλούμενο θερμικά υποβαθμισμένο γραφένιο (Thermal reduced graphene, TRG). [8,9]

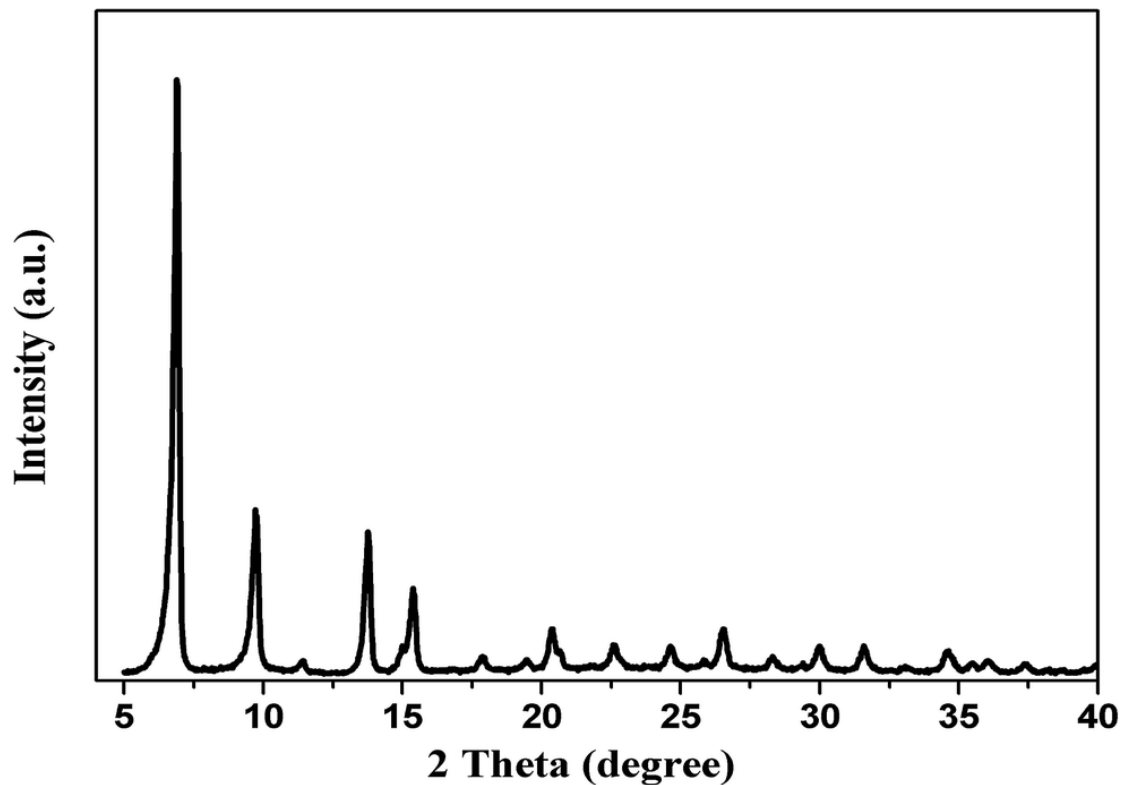
Τέλος, στο σύνθετο υλικό φαίνεται πως το οξειδωμένο γραφένιο δεν εμπόδισε την ανάπτυξη του MOF, καθώς και στα δύο διαγράμματα υπάρχουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του HKUST-1. [2,5,6]

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD για τα IRMOF-3, IRMOF-3/GO και αυτά από την αντίστοιχη βιβλιογραφία.



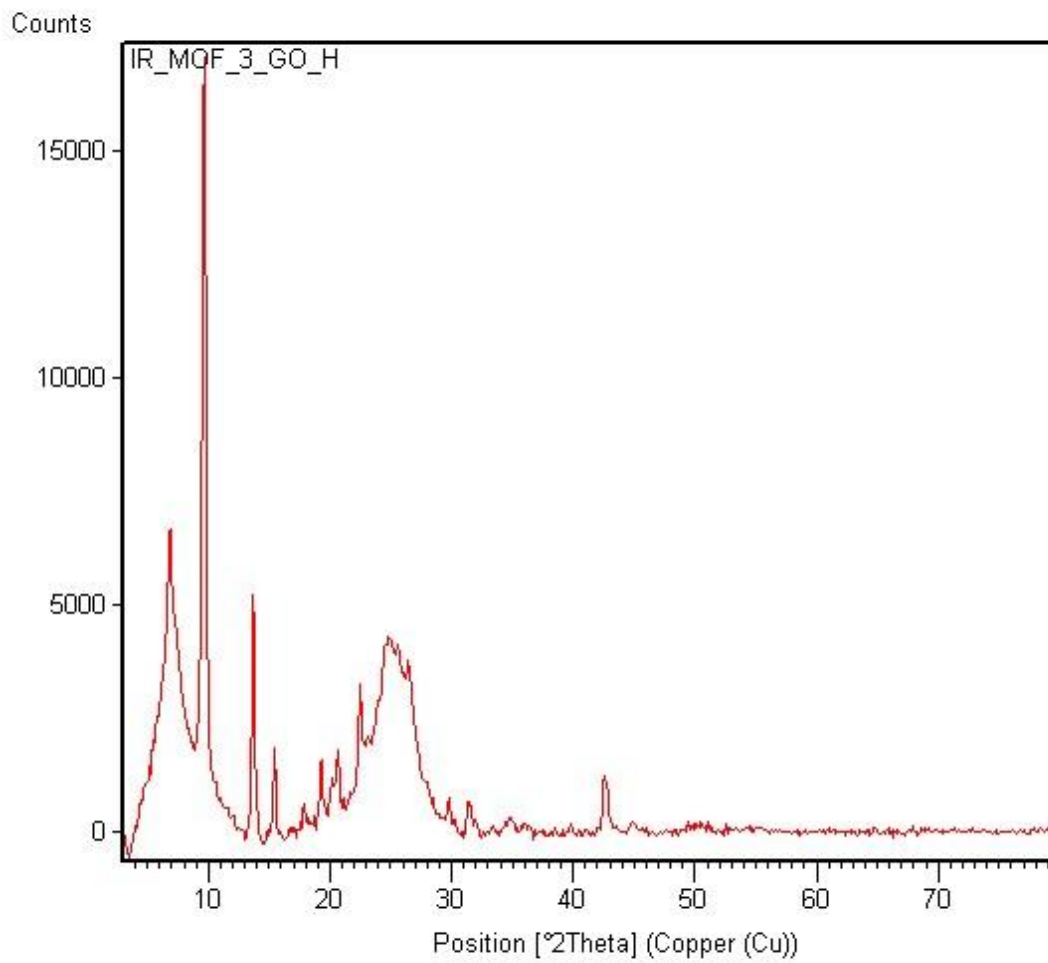
Σχήμα 6. Απεικόνιση διαγράμματος XRD για το IRMOF-3.





Σχήμα 7. Απεικόνιση διαγράμματος XRD για το IRMOF-3.[7]

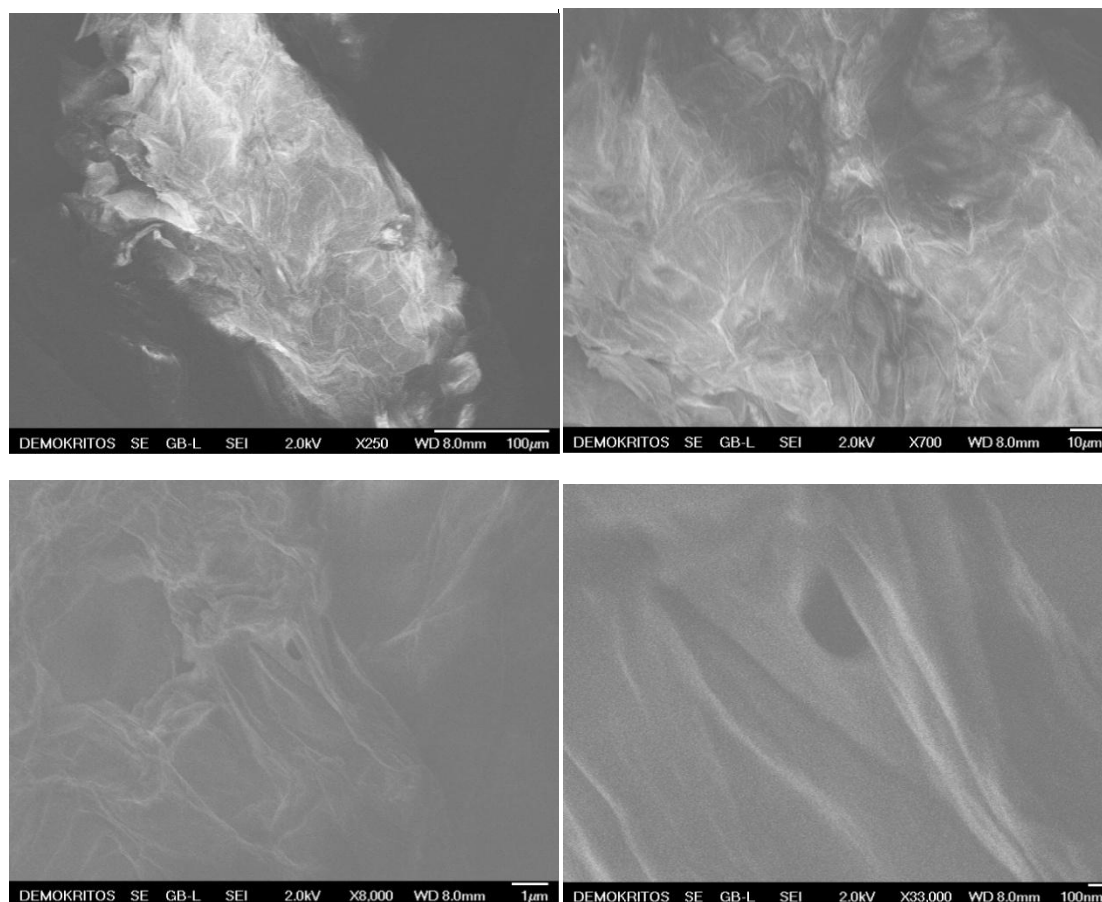
Οι κύριες κορυφές που εντοπίζονται στο σχήμα 6 είναι στις γωνίες  $2\theta = 7.33, 9.68, 13.70$  οι οποίες εντοπίζονται και στο σχήμα 7 της βιβλιογραφικής πηγής. Στο παρακάτω σχήμα 8 οι κύριες κορυφές για το σύνθετο υλικό IRMOF-3/GO εντοπίζονται στις γωνίες  $2\theta = 7.10, 9.60, 13.70, 22.57$ . Το γεγονός ότι στο σύνθετο υλικό λείπει η κορυφή στη γωνία  $2\theta = 10.96^\circ$  και συγχρόνως εντοπίζεται κορυφή στη γωνία  $2\theta = 22.57^\circ$  μπορεί πιθανότατα να οφείλεται στην εν μέρει θερμική υποβάθμιση του οξειδωμένου γραφενίου προς το αποκαλούμενο θερμικά υποβαθμισμένο γραφένιο (Thermal reduced graphene, TRG). [8,9]



Σχήμα 8. Απεικόνιση XRD φάσματος για το σύνθετο υλικό IRMOF-3/GO.

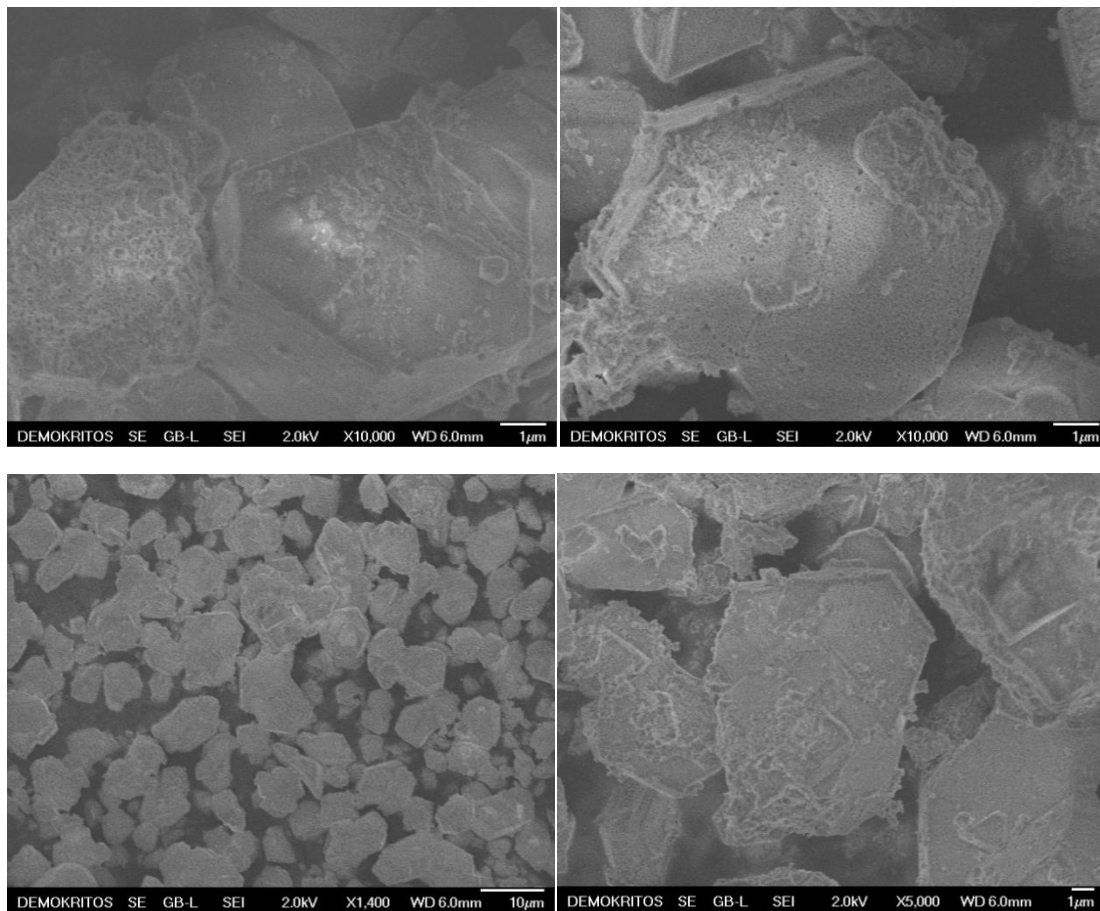
### 5.1.2.Αποτελέσματα SEM

Σε αυτήν την ενότητα παρατίθενται οι εικόνες SEM ανάλυσης για όλα τα υλικά. Αρχικά, παρατίθενται οι εικόνες για το GO, έπειτα για το HKUST-1 και HKUST-1/GO και τέλος για τα IRMOF-3 και IRMOF-3/GO.



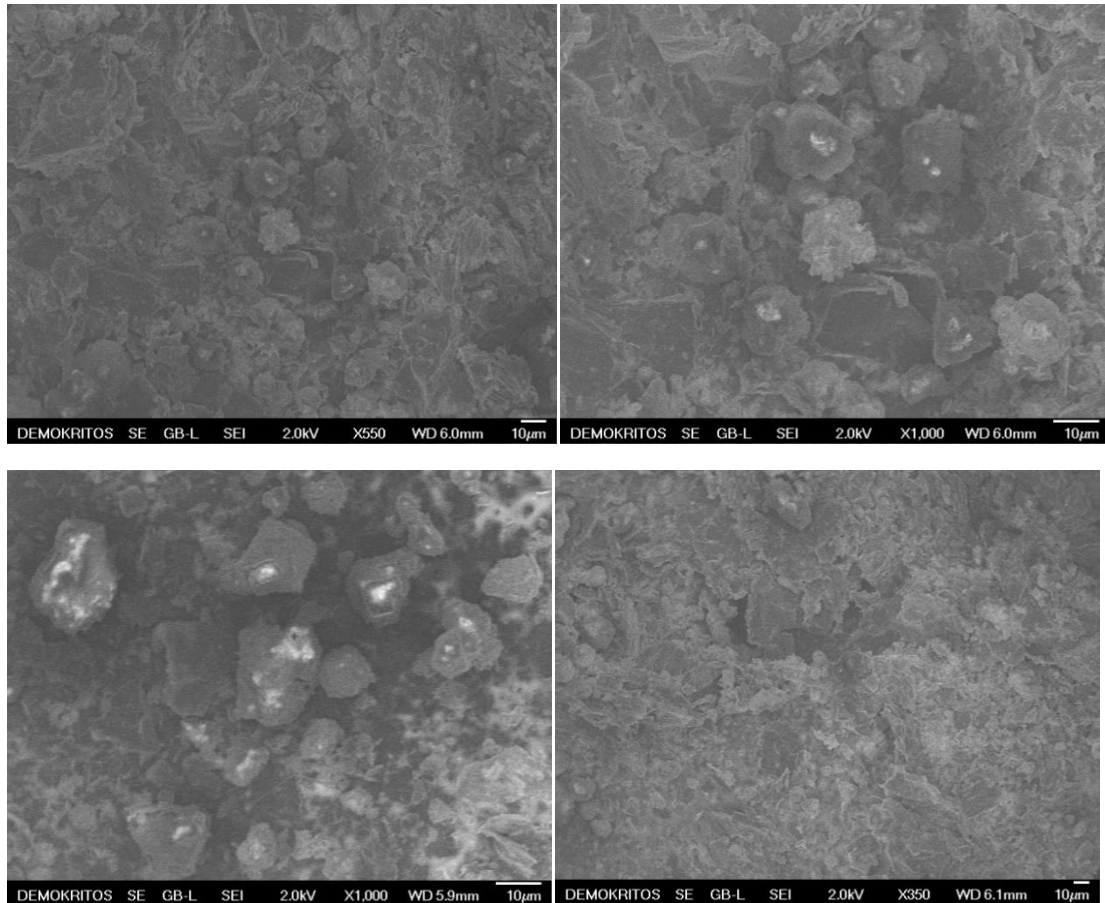
Εικόνα 1. Απεικονίσεις SEM για το οξειδωμένο γραφένιο (GO).

Το οξειδωμένο γραφένιο στις παραπάνω εικόνες φαίνεται ως νιφάδες διαστρεβλωμένων φύλλων γραφενίου ενωμένων μέσω δυνάμεων διασποράς προς σχηματισμό συσσωματωμάτων.



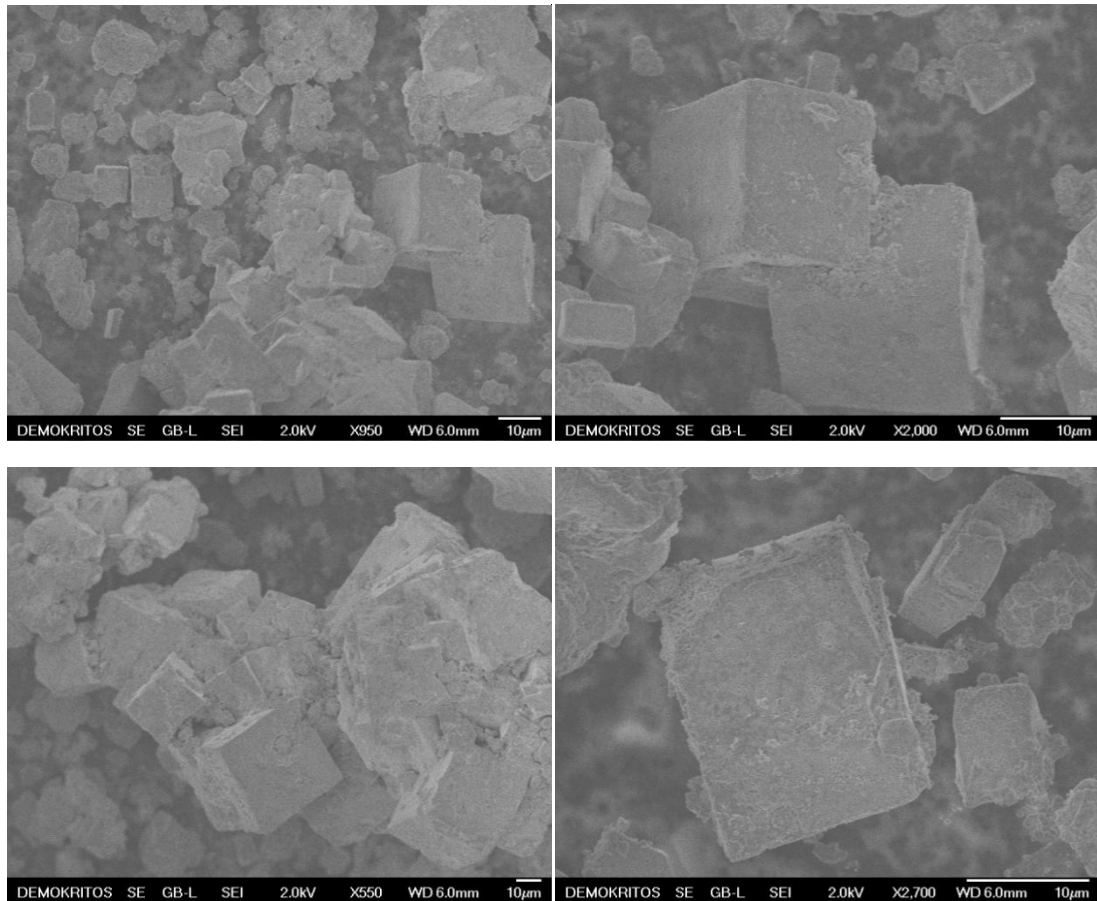
Εικόνα 2. Απεικονίσεις SEM για το HKUST-1.

Στις παραπάνω εικόνες φαίνεται η οκταεδρική δομή του HKUST-1 παρά τις ατέλειες στην επιφάνεια του. Επίσης φαίνεται πως έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα.



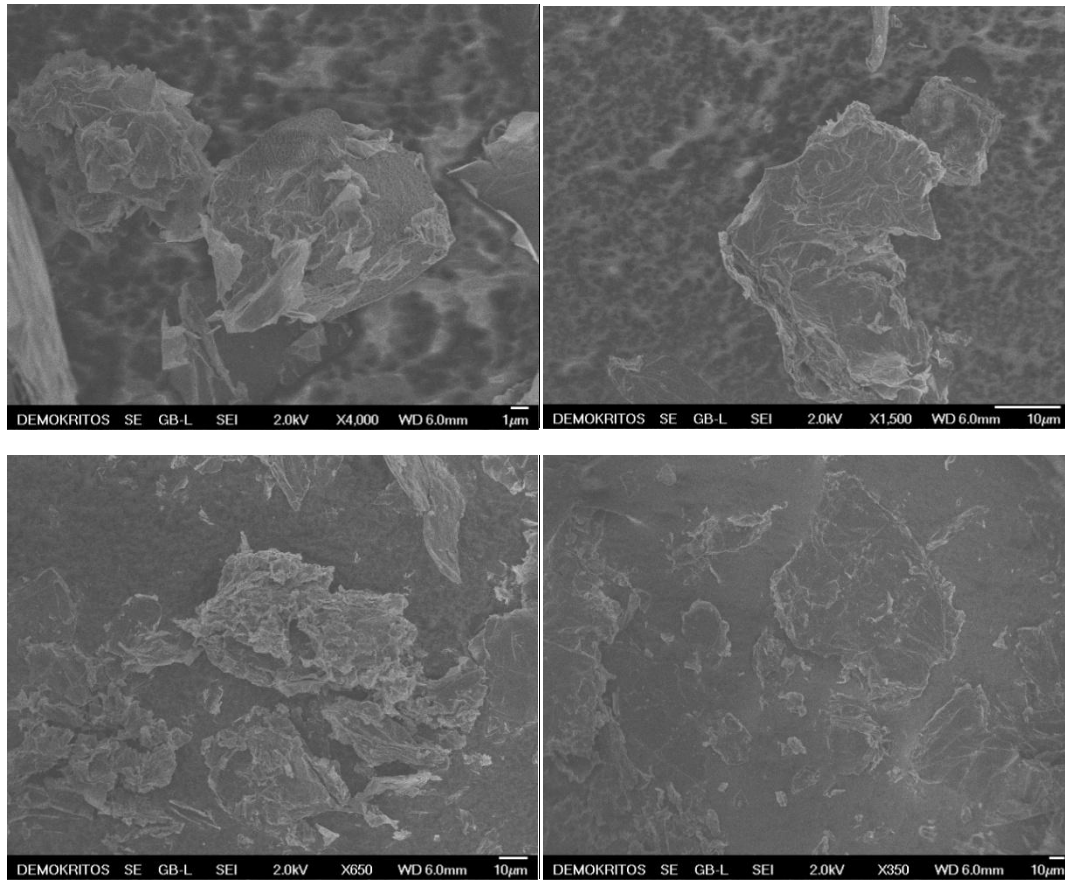
Εικόνα 3. Απεικονίσεις SEM για το HKUST-1/GO.

Στις παραπάνω εικόνες φαίνεται πως το HKUST-1 έχει συνδεθεί στα λεπτά συσσωματώματα στρωμάτων γραφενίου τα οποία λειτουργούν ως διαχωριστές.



Εικόνα 4. Απεικονίσεις SEM για το IRMOF-3.

Στις παραπάνω εικόνες φαίνεται η δομή των νανοκρυστάλλων IRMOF-3 με κυβική μορφολογία διαστάσεων της τάξεως 10μm. Παρατηρείται επίσης πως έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα.

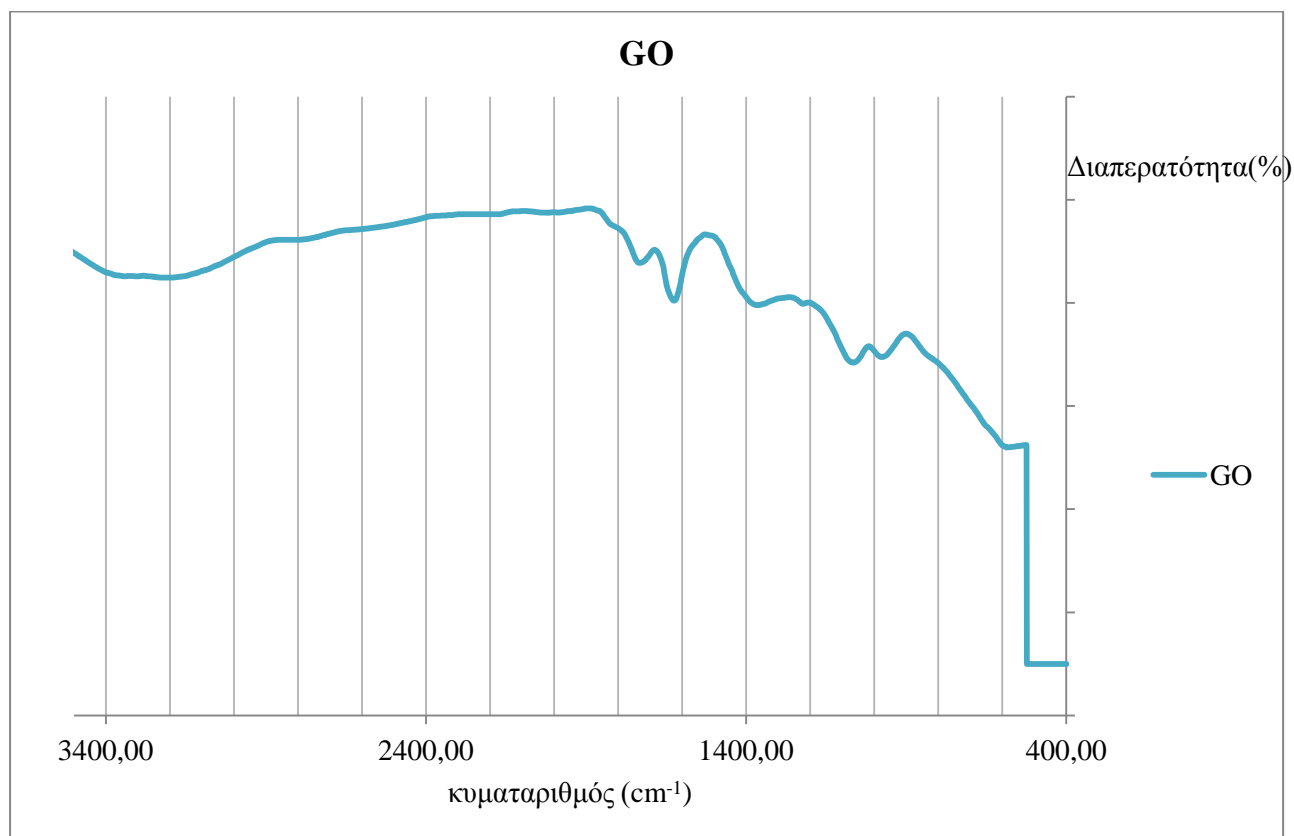


Εικόνα 5. Απεικονίσεις SEM για το IRMOF-3/GO.

Στις παραπάνω εικόνες παρατηρείται πως μερικά, μόνο, τακτικά τετράγωνα έχουν σχηματιστεί στα φύλλα οξειδωμένου γραφενίου. Αυτό καταδεικνύει πως η ανάπτυξη του IRMOF-3 στα φύλλα του οξειδωμένου γραφενίου δεν ήταν επιτυχής.

### 5.1.3.Αποτελέσματα ανάλυσης FTIR

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier για το GO.



Σχήμα 1. Φάσμα για το GO.

Στο παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το φάσμα του GO.

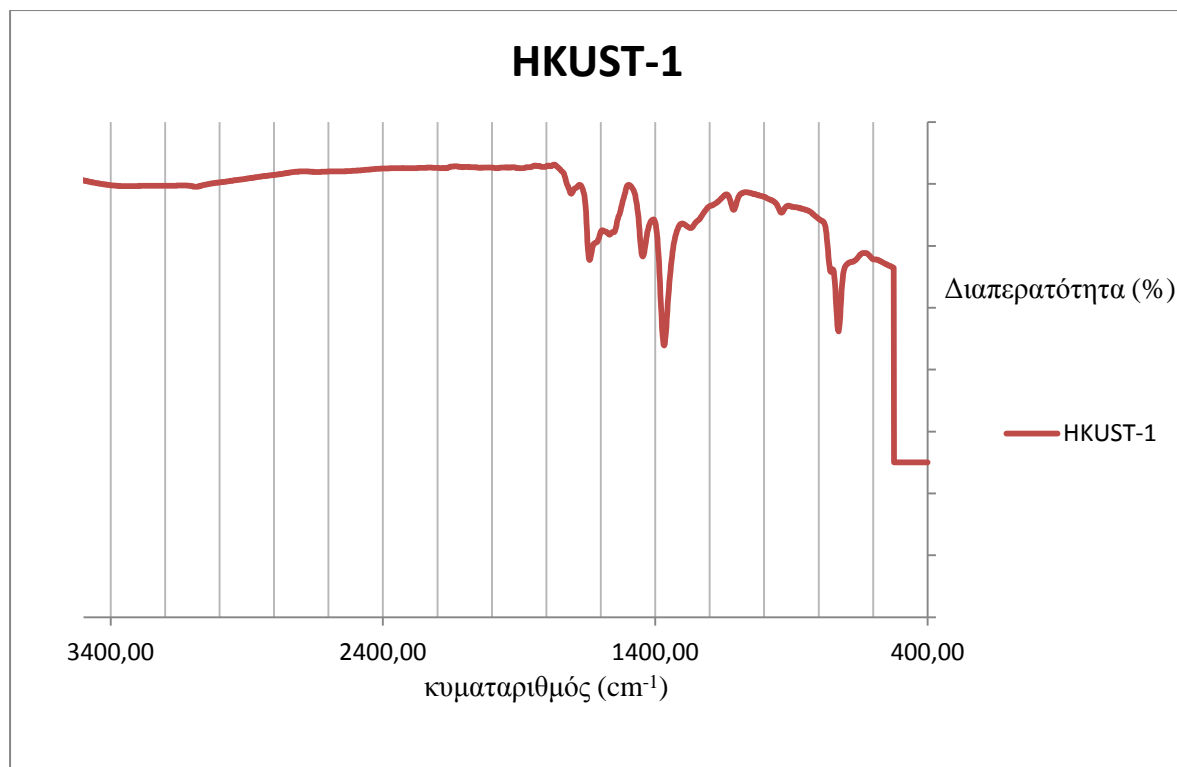
Πίνακας 1. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το φάσμα του GO.

Χαρακτηριστική απορρόφηση ( cm <sup>-1</sup> )	Λειτουργικές ομάδες
953.53	Εποξικές ομάδες
1066.09	C-O (εστερικός δεσμός)
1624.66	O-H(οξέος) στο νερό ή οξυγόνο στις επιφανειακές ομάδες
3201.73	O-H (οξέος)



Τα παραπάνω αποτελέσματα συμβαδίζουν με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας.[10]

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας υπεράυθρου μετασχηματισμού Fourier για το HKUST-1 .



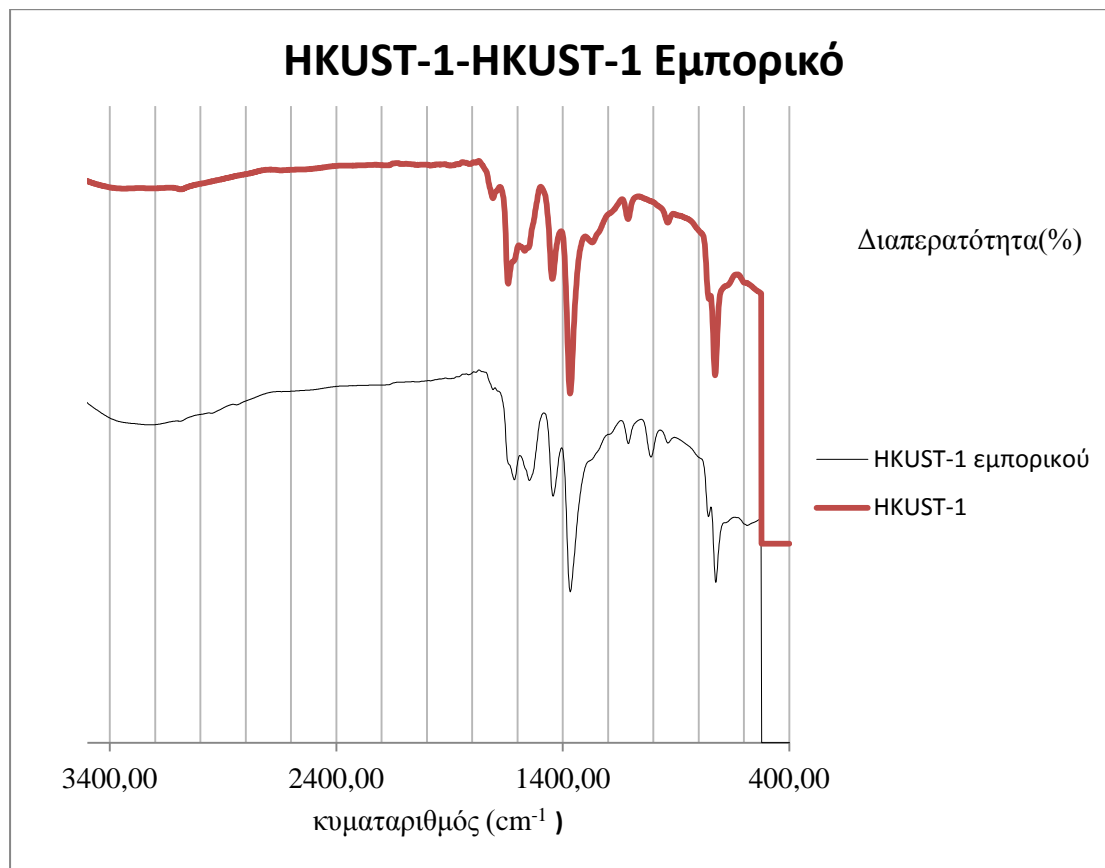
Σχήμα 2. Φάσμα για το HKUST-1.

Οι κορυφές που διακρίνονται στα 1366 cm<sup>-1</sup> και 1706.54 cm<sup>-1</sup> υποδεικνύουν τη προσκόλληση του 1,3,5-βενζόλιο-τρικαρβοξυλικού οξέος στις πλευρές του χαλκού (Cu).

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το HKUST-1.

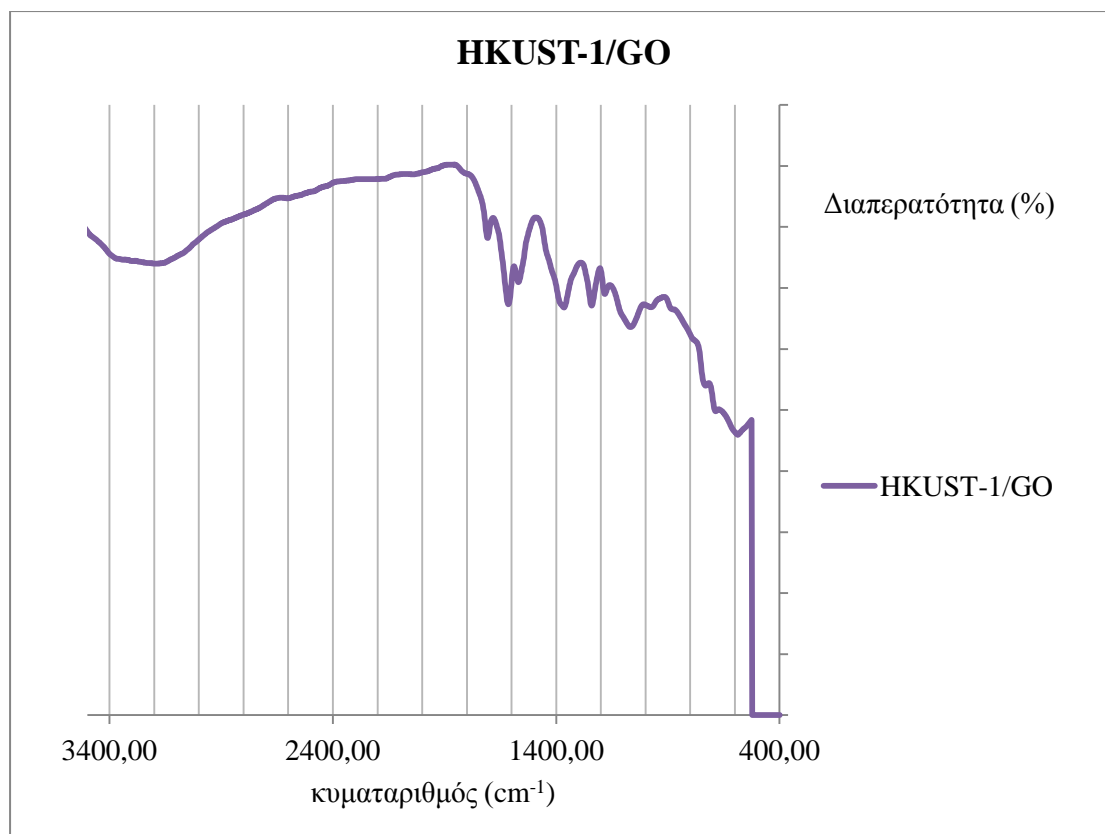
Χαρακτηριστική απορρόφηση (cm <sup>-1</sup> )	Λειτουργικές ομάδες
111.94	C-O
1366	C-O
1641.12	O-H(δεσμός)
1706.54	C=O
3085.96	O-H(προσροφημένο νερό)

Στο παρακάτω φάσμα γίνεται η σύγκριση του HKUST-1 και του εμπορικού HKUST-1 (commercial) όπου και προκύπτει ταύτιση αποτελεσμάτων.



Σχήμα 3. Φάσματα HKUST-1 και εμπορικού HKUST-1.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας υπεράθρου μετασχηματισμού Fourier για το HKUST-1/GO.



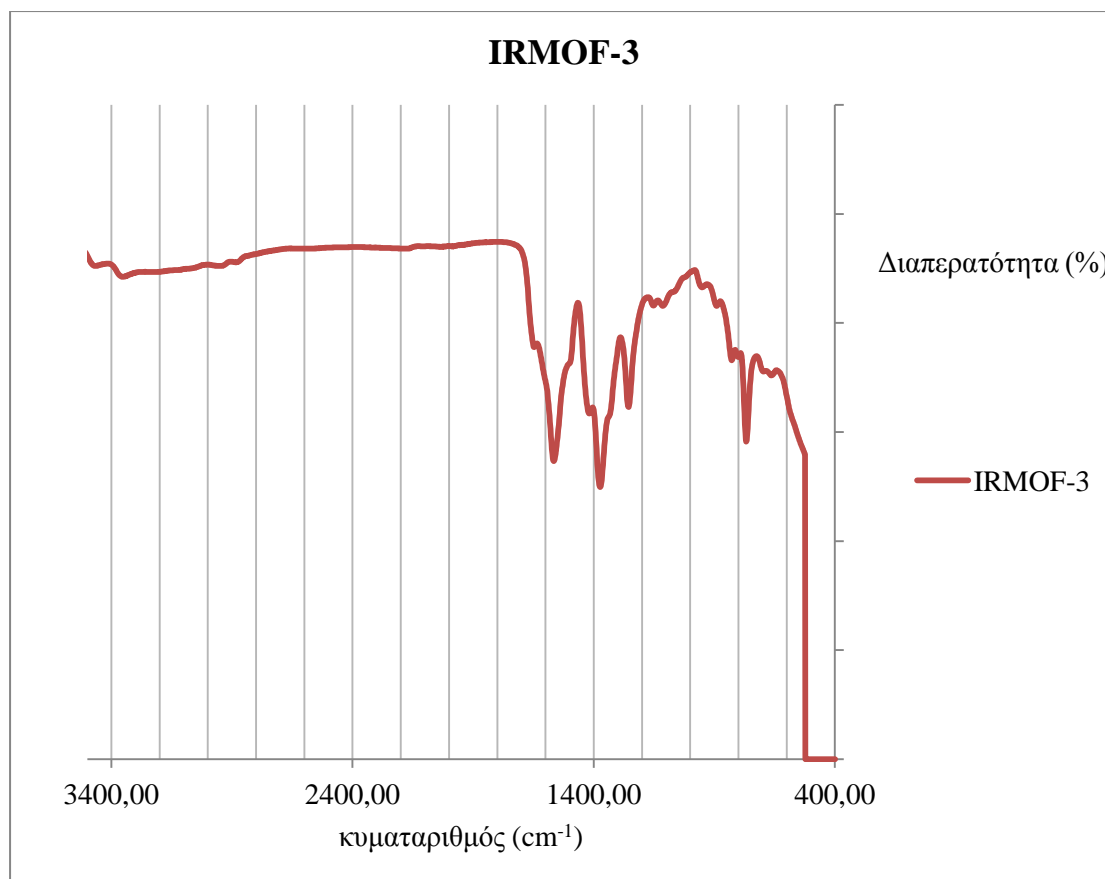
Σχήμα 4. Φάσμα του HKUST-1/GO.

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το σύνθετο υλικό HKUST-1/GO.

Χαρακτηριστική απορρόφηση (cm <sup>-1</sup> )	Λειτουργικές ομάδες
1066.66 (χαμηλής έντασης)	C-O
1614.50 (χαμηλής έντασης)	O-H
1707 (χαμηλής έντασης)	C=O
3191.16 (χαμηλής έντασης)	O-H

Το φάσμα του σύνθετου υλικού HKUST-1/GO παρουσιάζει ομοιότητες με αυτό του HKUST-1. Όμως, η ένταση του σύνθετου υλικού είναι αρκετά περιορισμένη σε σύγκριση και με τις εντάσεις του HKUST-1 αλλά και με τις εντάσεις του GO. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η ανάπτυξη του HKUST-1 στα φύλλα του GO δεν ήταν αποτελεσματική και επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα XRD.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας υπεράυρου μετασχηματισμού Fourier για το IRMOF-3.



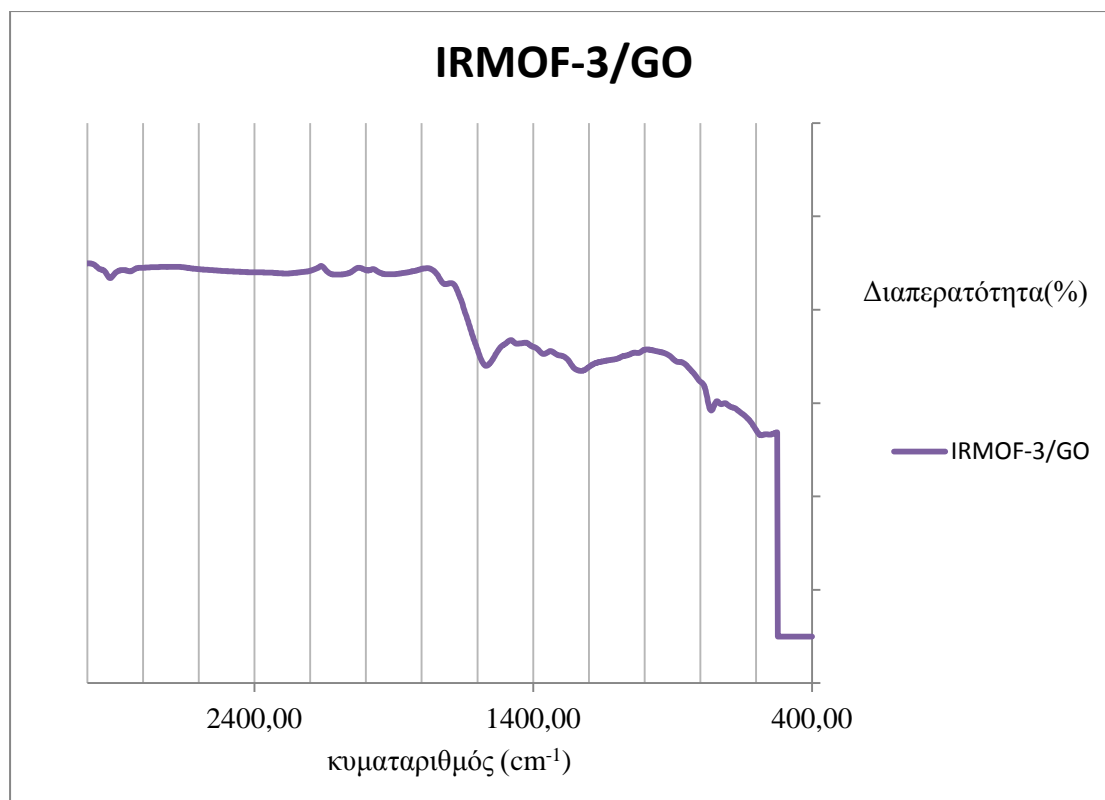
Σχήμα 5. Φάσμα για το IRMOF-3.

Πίνακας 4. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το φάσμα του IRMOF-3.

Χαρακτηριστική απορρόφηση ( $\text{cm}^{-1}$ )	Λειτουργικές ομάδες
767.53	Προκύπτει από τους κραδασμούς κάμψης Ar-H
1255.43	C-O (οξέος)
1373.07	C-N (Αμίνης)
1567.84	C=C (Αρωματικού δακτυλίου)
3351.68	Κραδασμός -NH <sub>2</sub> (Αμίνης)

Οι τρεις κορυφές στα  $1255 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1373 \text{ cm}^{-1}$  και  $1567 \text{ cm}^{-1}$  υποδεικνύουν την προσκόλληση του 2-αμινοτερεφθαλικού οξέος (NH<sub>2</sub>-BDC) στο κέντρο του Zn<sub>4</sub>O. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα MOFs.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier για το IRMOF-3/GO.



Σχήμα 5. Φάσμα για το IRMOF-3/GO.

Πίνακας 5. Χαρακτηριστικές απορροφήσεις με τις αντίστοιχες λειτουργικές ομάδες για το φάσμα του IRMOF-3/GO.

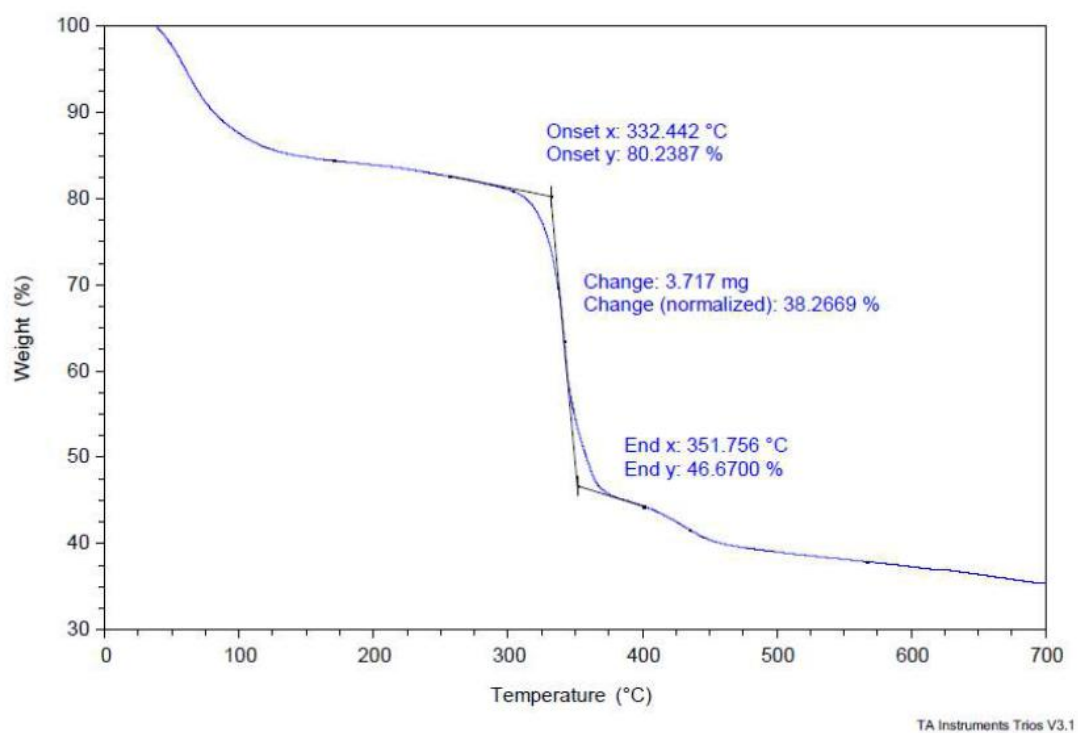
Χαρακτηριστική απορρόφηση (cm <sup>-1</sup> )	Λειτουργικές ομάδες
761.06	Προκύπτει από κραδασμούς κάμψης Ar-H
1228.49	C-O (οξέος)
1568.34	C=C (αρωματικού δακτυλίου)
2917.62	O-H (οξέος)

Η ένταση του σύνθετου υλικού IRMOF-3/GO σε σχέση με του IRMOF-3 είναι μειωμένη, καθώς επίσης η απουσία της κορυφής που οφείλεται στην αμίνη υποδεικνύει ότι έχει απελευθερώθηκε κατά την διαδικασία σύνθεσης του και επομένως η μέθοδος σύνθεσης χρειάζεται τροποποιήσεις. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα υλικά εμπεριέχουν κυκλικούς δακτύλιους.

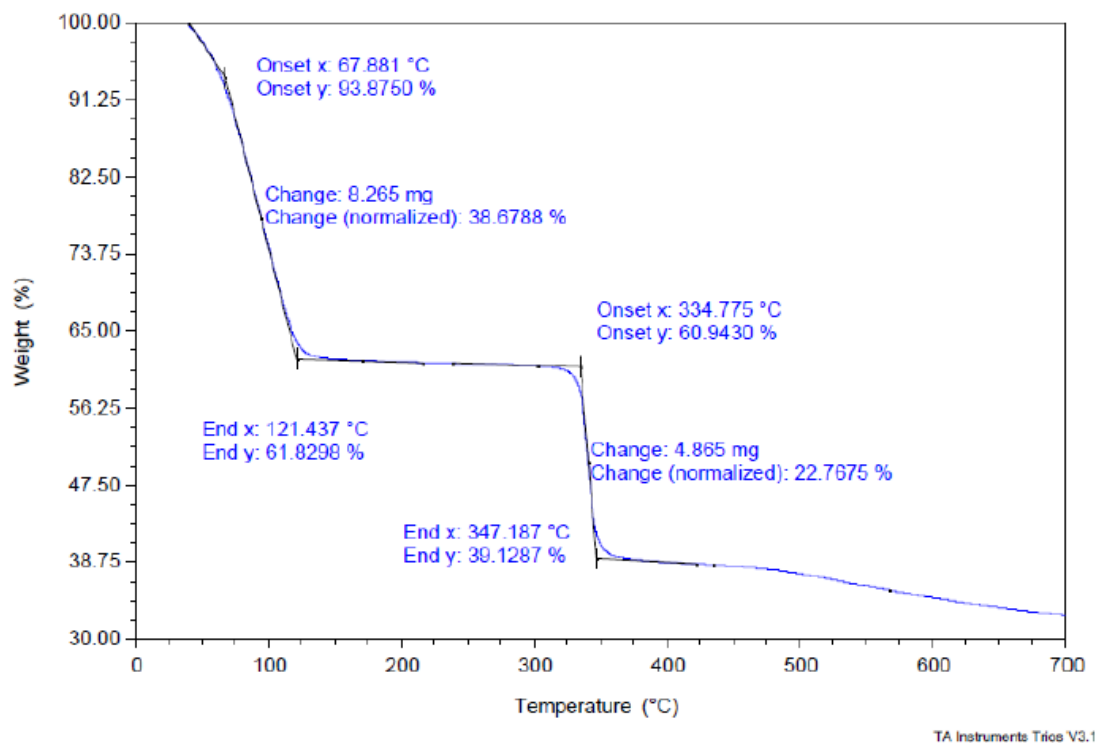
#### **5.1.4.Θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA)**

Σε αυτήν την ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυντικής ανάλυσης για τα υλικά HKUST-1, HKUST-1/GO, IRMOF-3, IRMOF-3/GO.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα θερμοβαρυντικής ανάλυσης για το HKUST-1.



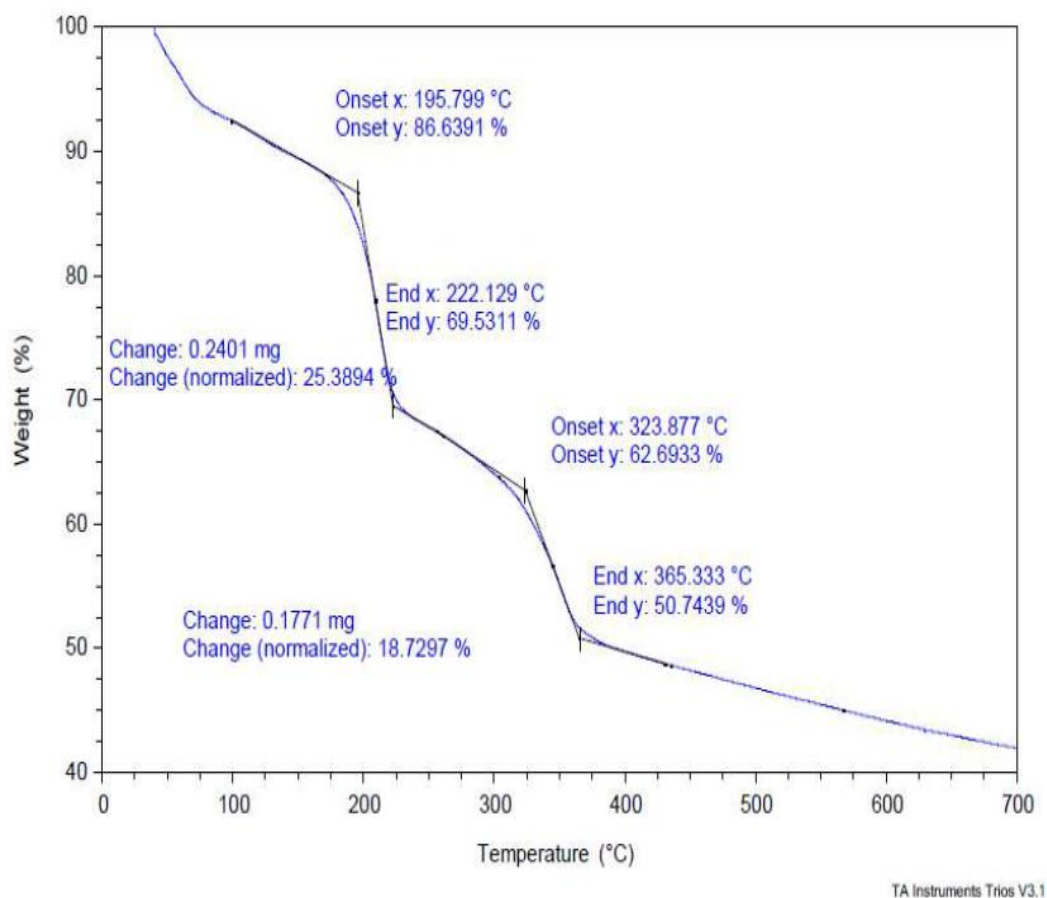
Σχήμα 1. Διάγραμμα θερμοβαρυντικής ανάλυσης για το HKUST-1.



Σχήμα 2. Διάγραμμα θερμοβαρυντικής ανάλυσης για το εμπορικό HKUST-1.

Το εύρος της θερμοκρασίας για την αποσύνθεση του HKUST-1 είναι σε συμφωνία με αυτό του εμπορικού. Η αποσύνθεση ξεκίνησε πάνω από τους 200<sup>0</sup>C και στους 332.442<sup>0</sup>C εμφανίζεται μία απότομη κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους 38,27%. Αυτή η απώλεια βάρους οφείλεται στην αποσύνθεση του 1,3,5-βενζόλιο-τρικαρβοξυλικού οξέος η οποία οδηγεί στον σχηματισμό οξειδίου του χαλκού.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για το HKUST-1/GO.

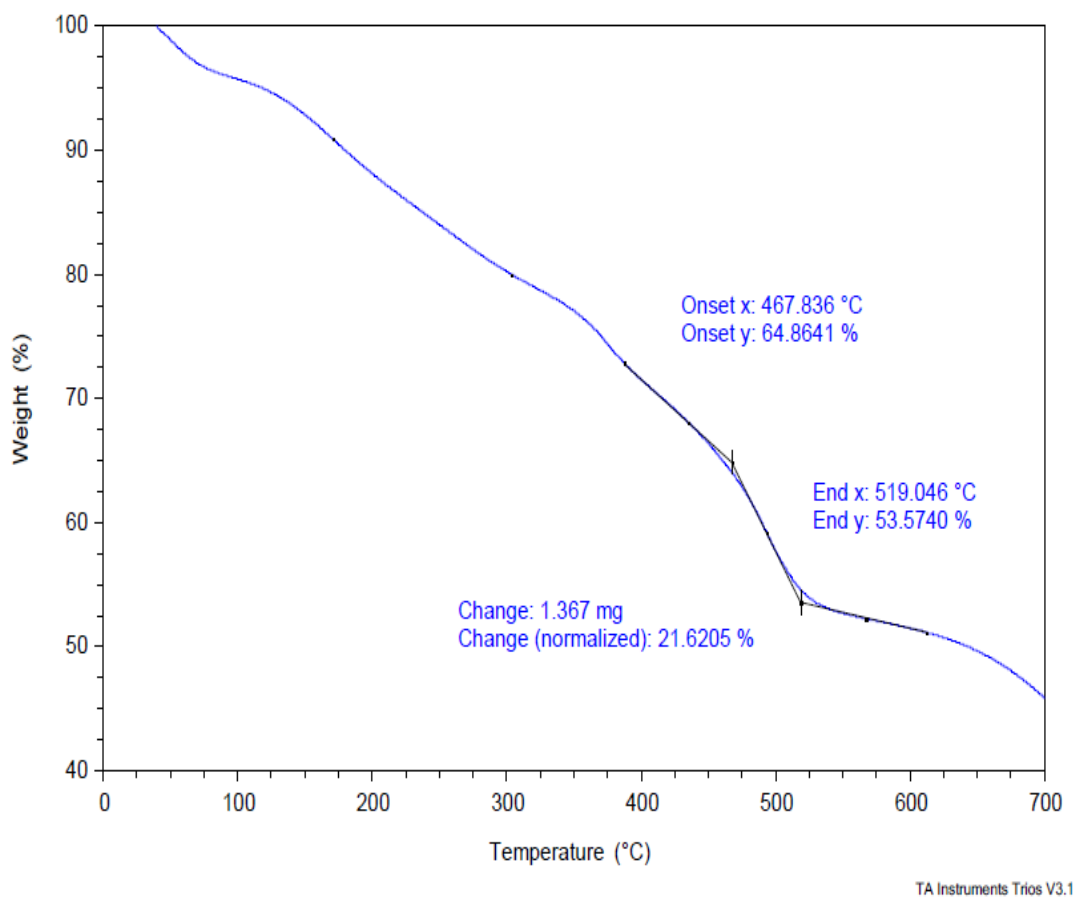


Σχήμα 3. Διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για το HKUST-1/GO.

Το HKUST-1/GO παρουσιάζει δύο στάδια απώλειας βάρους. Το πρώτο στάδιο αντιπροσωπεύει την αποσύνθεση της εποξύ-ομάδας όπου ξεκινά στους  $195,80^{\circ}\text{C}$  με απώλεια βάρους 25,40%. Το δεύτερο στάδιο αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της δομής στους  $323,877^{\circ}\text{C}$  με απώλεια βάρους 18,73% γεγονός που υποδεικνύει ότι η εποξιδική ομάδα του HKUST-1/GO δεν έχει συνδεθεί στον σχηματισμό του σύνθετου υλικού.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για το IRMOF-3.

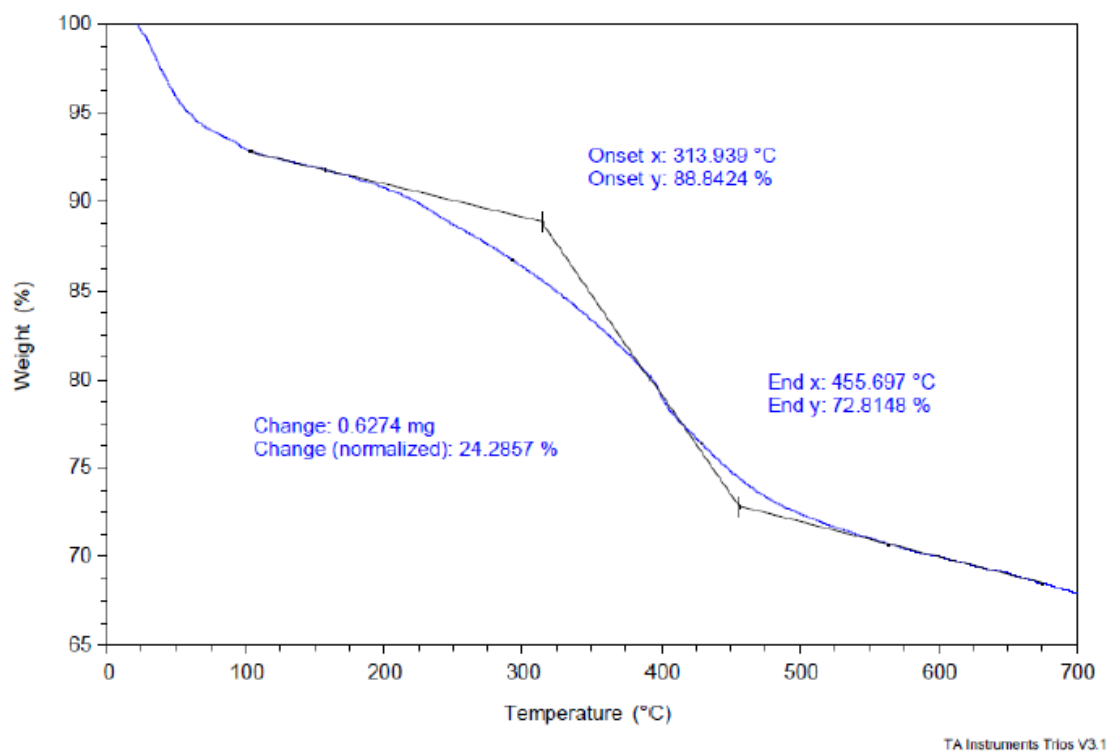




Σχήμα 4. Διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για το IRMOF-3.

Στους 467,836 °C εμφανίζεται η αποδόμηση των οργανικών συνδέσμων με την αμινομάδα (NH<sub>2</sub>-δικαρβοξυλικό βενζόλιο) η οποία οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίων του ψευδαργύρου.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης για το IRMOF-3/GO.



Σχήμα 5. Διάγραμμα θερμοβαρυντικής ανάλυσης για το IRMOF-3/GO.

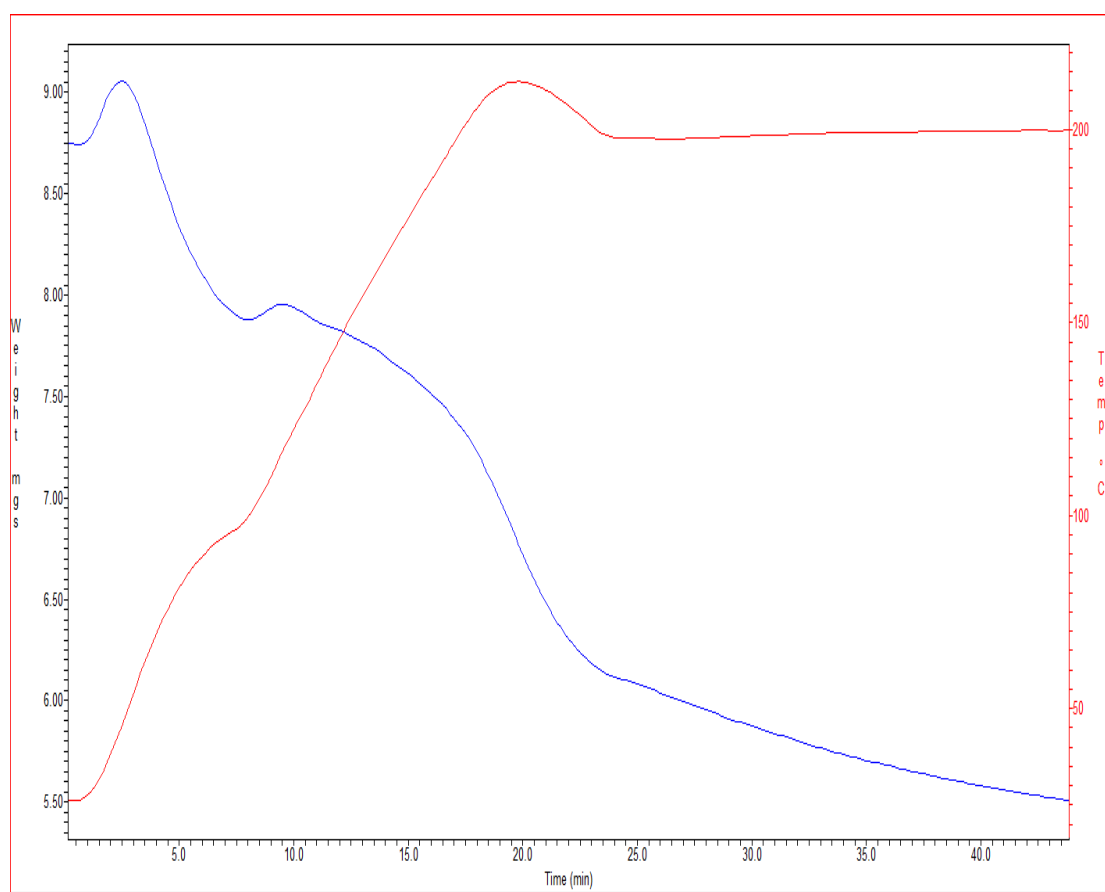
Η καμπύλη TGA του IRMOF-3/GO έχει μετακινηθεί προς τα κάτω σε σύγκριση με τη προηγούμενη καμπύλη και αιτία είναι ότι το οξειδωμένο επιφέρει αρνητικές συνέπειες στη θερμική σταθερότητα του καθαρού MOF. Έτσι, η αποσύνθεση του υλικού ξεκινά στους 313,939<sup>0</sup>C με απώλεια βάρους 24,29%.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι γενικά τα MOFs και τα σύνθετα υλικά MOFs/GO παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα, μέχρι και τη θερμοκρασία 300<sup>0</sup>C. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε ότι οι καμπύλες TGA των σύνθετων υλικών είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά συγκριτικά με αυτές των απλών MOF που όμως παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά.

## 5.2.Αποτελέσματα απορρόφησης υδρόθειου (H<sub>2</sub>S)

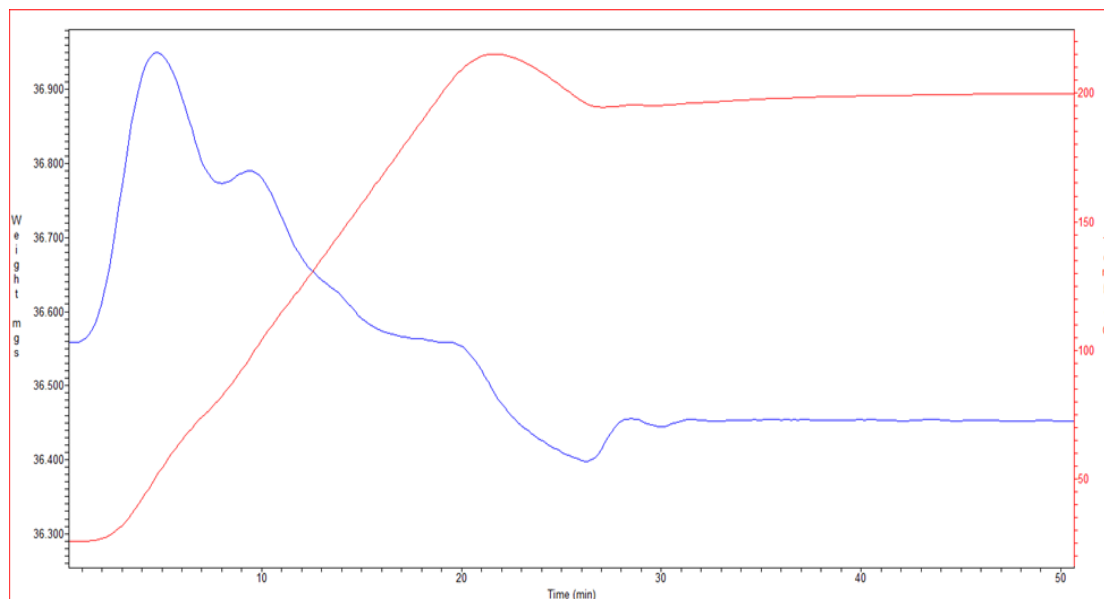
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα απορρόφησης υδρόθειου. Αρχικά τα δείγματα πέρασαν το στάδιο προεπεξεργασίας και έπειτα ακολούθησε η απορρόφηση υδρόθειου. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε να μην ξεπεράσει τους 200<sup>0</sup>C για τη βεβαίωση και προστασία των δειγμάτων από τυχόν αποδόμηση της δομής. Στη συνέχεια η απορρόφηση του υδρόθειου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα της προεπεξεργασίας του δείγματος GO για την απορρόφηση υδρόθειου στους 200<sup>0</sup>C.



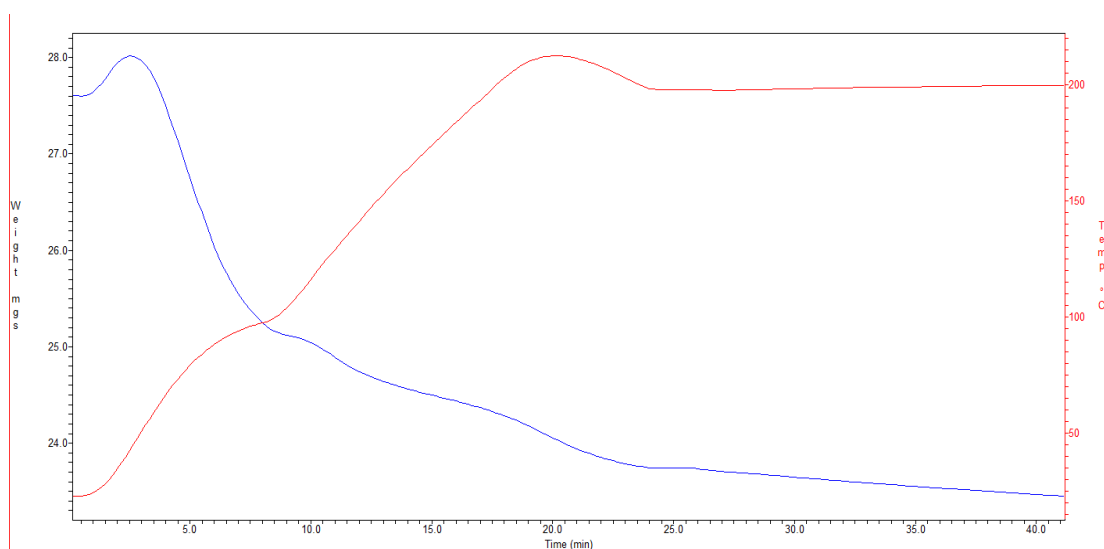
Σχήμα 1. Απεικόνιση προεπεξεργασίας του δείγματος GO όπου η κόκκινη καμπύλη αφορά την θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα της προεπεξεργασίας του δείγματος HKUST-1 στους 200°C.



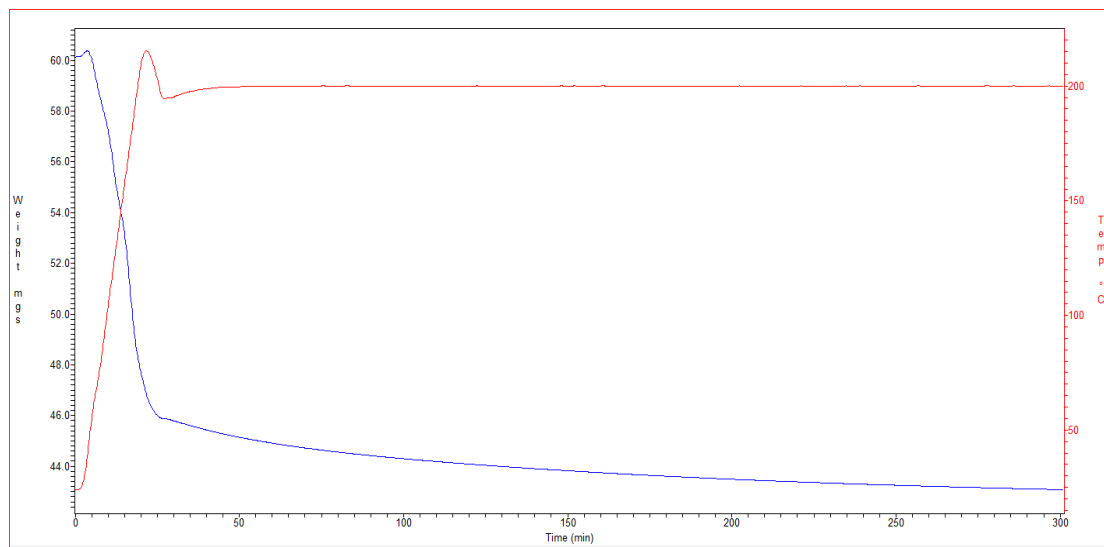
Σχήμα 2. Απεικόνιση προεπεξεργασίας του δείγματος HKUST-1 όπου η κόκκινη καμπύλη αφορά την θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα της προεπεξεργασίας του δείγματος HKUST-1/GO για την απορρόφηση υδρόθειου στους 200°C.



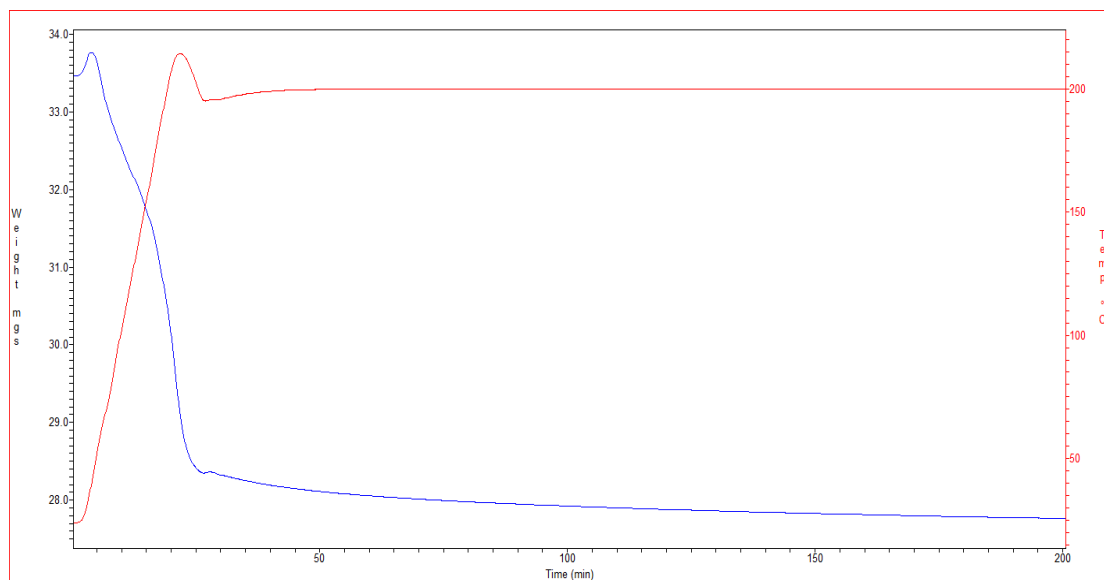
Σχήμα 3. Απεικόνιση προεπεξεργασίας του δείγματος HKUST-1/GO όπου η κόκκινη καμπύλη αφορά την θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα της προεπεξεργασίας του δείγματος IRMOF-3 για την απορρόφηση υδρόθειου στους 200<sup>0</sup>C.



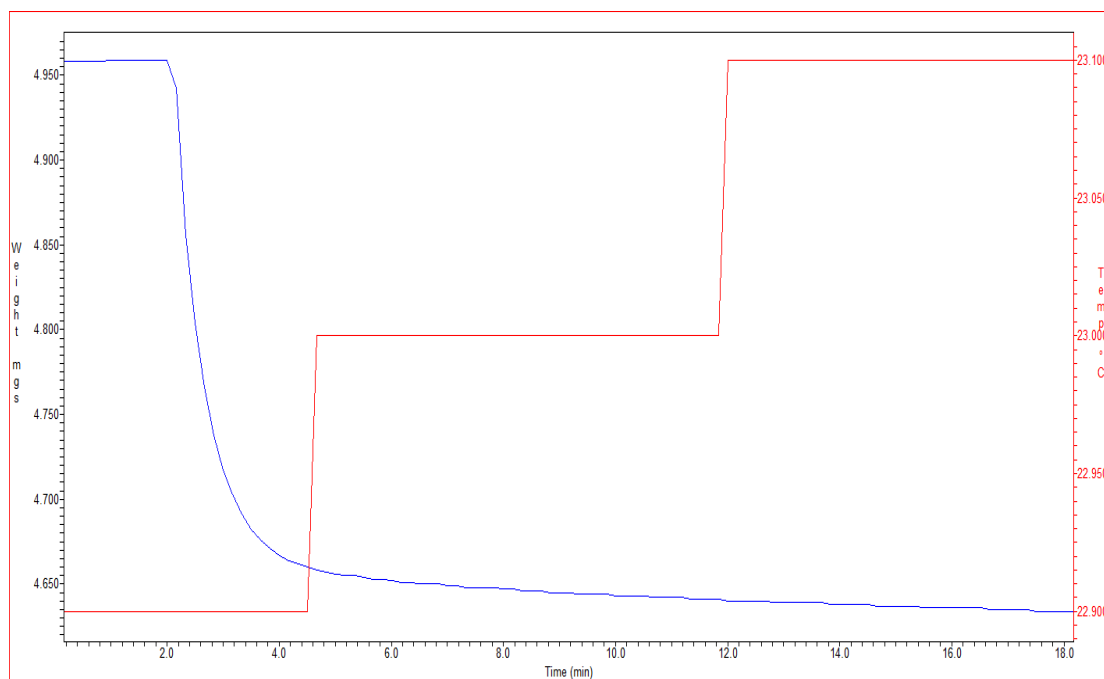
Σχήμα 4. Απεικόνιση προεπεξεργασίας του δείγματος IRMOF-3 όπου η κόκκινη καμπύλη αφορά την θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα της προεπεξεργασίας του δείγματος IRMOF-3 για την απορρόφηση υδρόθειου στους 200<sup>0</sup>C.



Σχήμα 5. Απεικόνιση προεπεξεργασίας του δείγματος IRMOF-3/GO όπου η κόκκινη καμπύλη αφορά την θερμοκρασιακή περιοχή επεξεργασίας και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

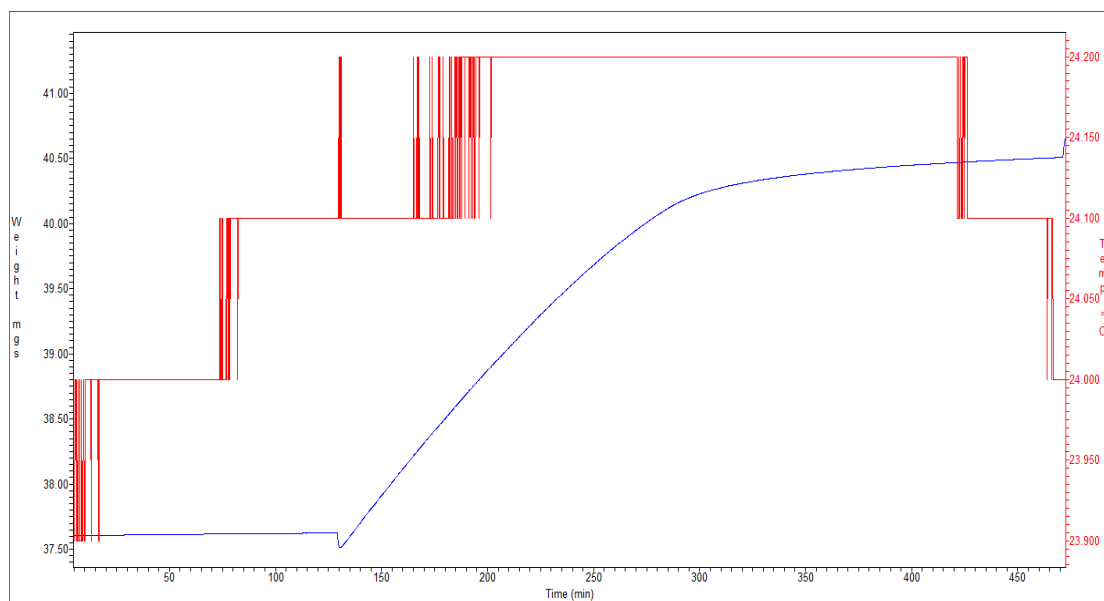
Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος GO στους 25<sup>0</sup>C.



Σχήμα 6. Απεικόνιση απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος GO όπου η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει τη θερμοκρασία και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται πως το οξειδωμένο γραφένιο δεν απορροφά υδρόθειο γεγονός που σχολιάζεται θετικό καθώς η επιδίωξη είναι το σύνθετο υλικό να απορροφά περισσότερη ποσότητα από το απλό όχι όμως λόγω της συνεισφοράς του οξειδωμένου γραφενίου.

Στα δύο παρακάτω σχήματα 7 και 8 απεικονίζεται το διάγραμμα απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος HKUST-1 στους 25<sup>0</sup>C και στους 200<sup>0</sup>C αντίστοιχα.



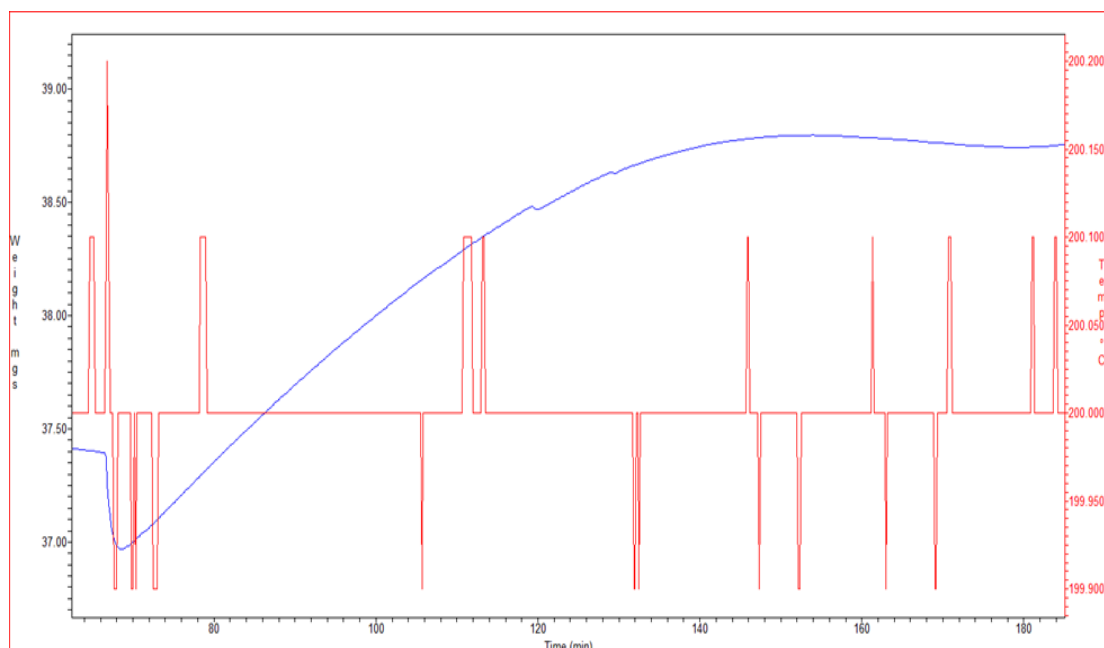
Σχήμα 7. Απεικόνιση απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος HKUST-1 όπου η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει τη θερμοκρασία και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω πίνακα υπολογίζεται η διαφορά μάζας μεταξύ της μέγιστης και ελάχιστης τιμής βάρους καθορισμένες και από τους αντίστοιχους χρόνους με αποτέλεσμα την ποσοστιαία αύξηση του βάρους. Κατά αυτό το τρόπο καθορίζεται η ποσοστιαία απορρόφηση του υδρόθειου. Επίσης, καταγράφεται και ο απαιτούμενος χρόνος κορεσμού.

Πίνακας 1. Ποσοστιαία απορρόφηση υδρόθειου.

	Χρόνος (min)	Μάζα (mg)	Αύξηση μάζας (mg)	Αύξηση %
<b>1</b>	131,2	37,52		
<b>2</b>	471,3	40,5		
			2,98	<b>7,94</b>

Απαιτούμενος χρόνος κορεσμού	340,1
------------------------------	-------



Σχήμα 8. Απεικόνιση απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος HKUST-1 όπου η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει τη θερμοκρασία και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Στο παρακάτω πίνακα υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ της μέγιστης και ελάχιστης τιμής βάρους καθορισμένες και από τους αντίστοιχους χρόνους με αποτέλεσμα την ποσοστιαία αύξηση του βάρους. Κατά αυτό το τρόπο καθορίζεται η ποσοστιαία απορρόφηση του υδρόθειου. Επίσης, καταγράφεται και ο απαιτούμενος χρόνος κορεσμού.

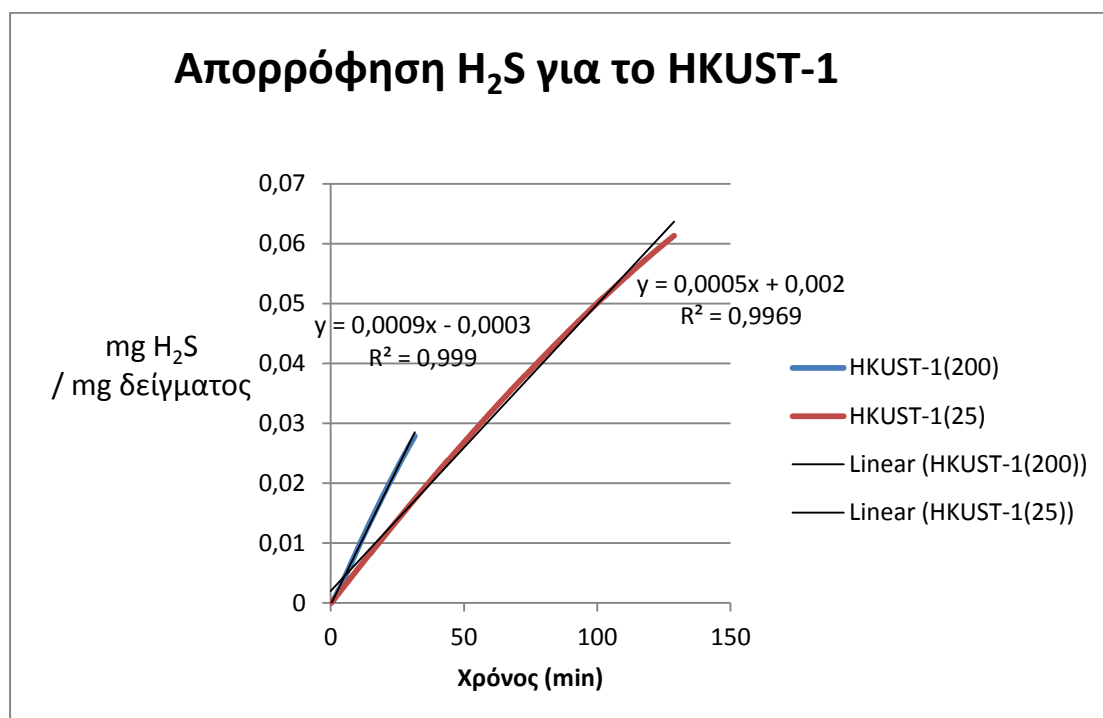
Πίνακας 2. Ποσοστιαία απορρόφηση υδρόθειου.

	Χρόνος (min)	Μάζα (mg)	Αύξηση μάζας (mg)	Αύξηση %
<b>1</b>	68,4	36,97		
<b>2</b>	153,8	38,8		
			1,83	<b>4,95</b>

Απαιτούμενος χρόνος κορεσμού	85,4
------------------------------	------

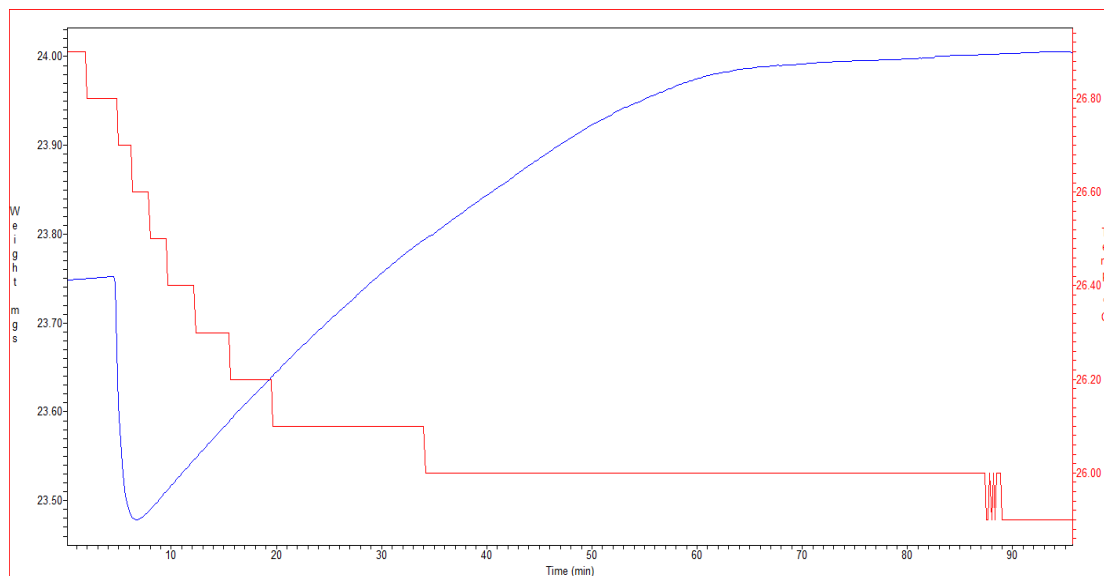


Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ποσοστιαία απορρόφηση υδρόθειου από το HKUST-1 όπως επίσης και ο απαιτούμενος χρόνος κορεσμού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η απορρόφηση είναι εξώθερμη. Τέλος, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα απορρόφησης αυξάνεται όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 9. Γραμμική απορρόφηση υδρόθειου για το HKUST-1 στους 25<sup>0</sup>C (κόκκινη καμπύλη) και στους 200<sup>0</sup>C (μπλε καμπύλη).

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος HKUST-1/GO στους 25°C.



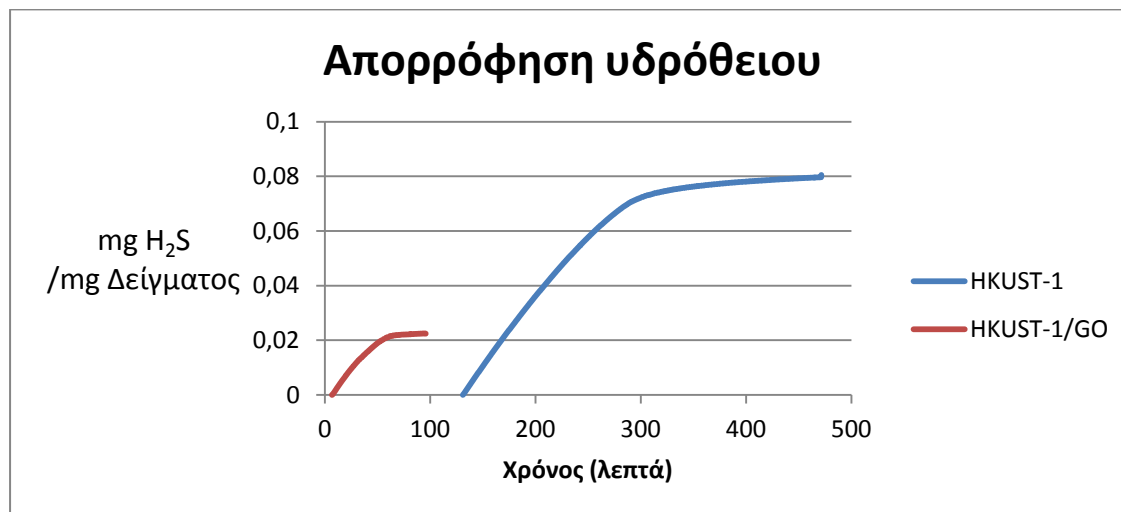
Σχήμα 10. Απεικόνιση απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος HKUST-1/GO όπου η κόκκινη καμπύλη απεικονίζει τη θερμοκρασία και η μπλε τη διαφορά βάρους με κοινό άξονα το χρόνο.

Πίνακας 3. Ποσοστιαία απορρόφηση υδρόθειου.

	Χρόνος (min)	Μάζα (mg)	Αύξηση μάζας (mg)	Αύξηση %
<b>1</b>	6,7	23,4		
<b>2</b>	89	24		
			0,6	<b>2,56</b>

Απαιτούμενος χρόνος κορεσμού	82,3
------------------------------	------

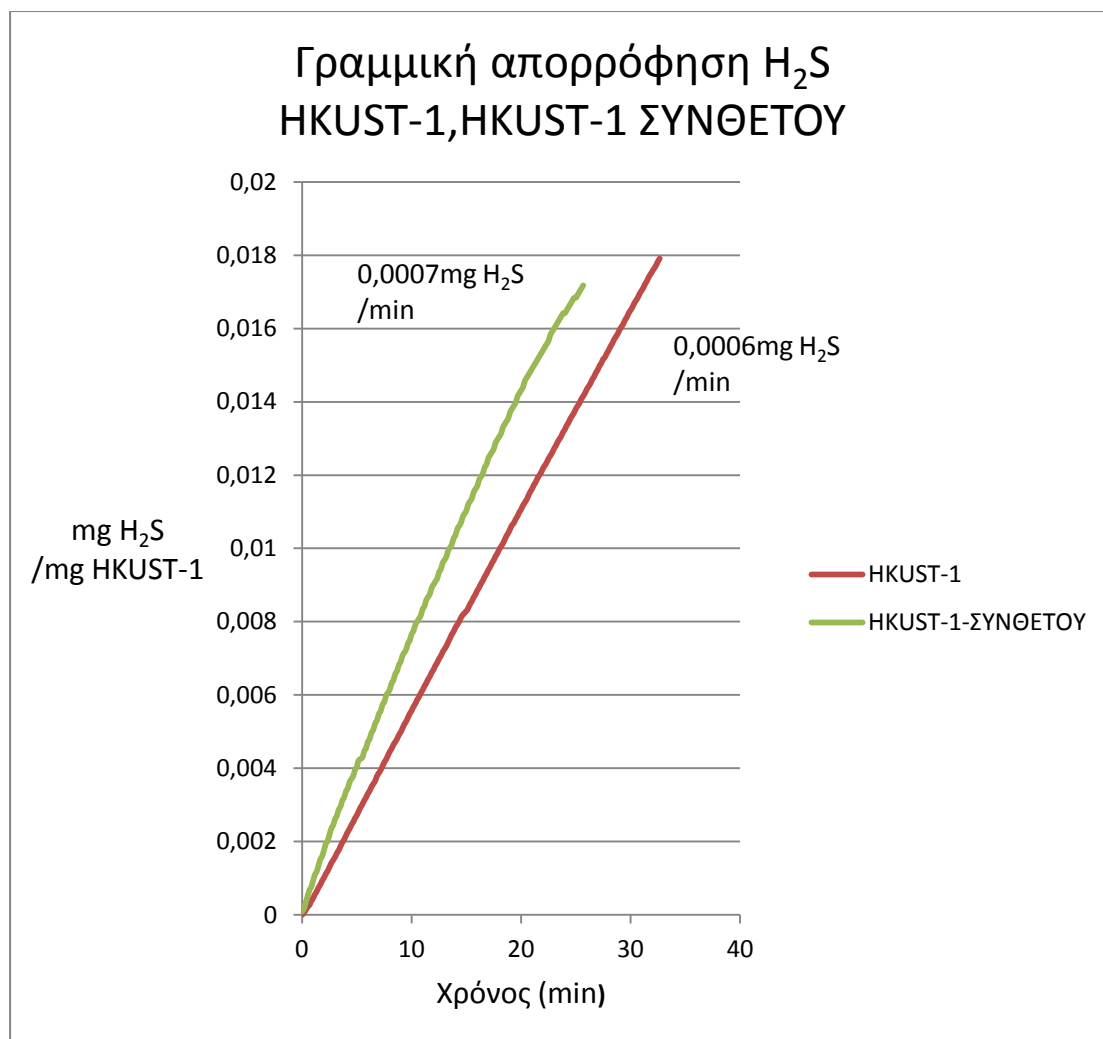
Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η απορρόφηση υδρόθειου στους 25<sup>0</sup>C στα δείγματα HKUST-1 και HKUST-1/GO όπου στον κάθετο άξονα είναι η ανά μονάδα μάζας δείγματος (mg) απορρόφηση και στον παράλληλο άξονα ο χρόνος σε λεπτά.



Σχήμα 11. Σύγκριση της απορρόφησης υδρόθειου των δειγμάτων HKUST-1 και HKUST-1/GO.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα το σύνθετο απορρόφα μικρότερη ποσότητα συγκριτικά με το απλό κάτι που όμως είναι λογικό καθώς το οξειδωμένο γραφένιο δεν απορροφά και το σύνθετο αποτελείται από 50% HKUST-1 και 50% GO.

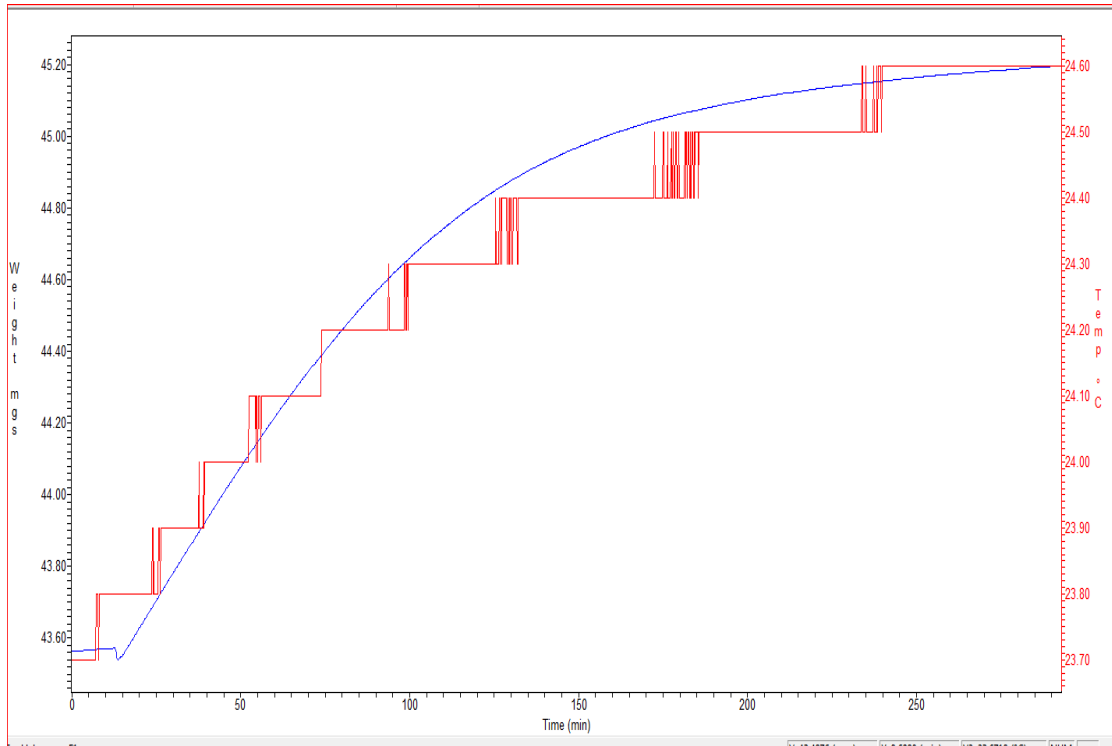
Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων από την οπτική γωνία απορρόφησης παρατίθεται το παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 12. Απεικόνιση της γραμμικής περιοχής απορρόφησης υδρόθειου από το HKUST-1 και HKUST-1 Σύνθετου.

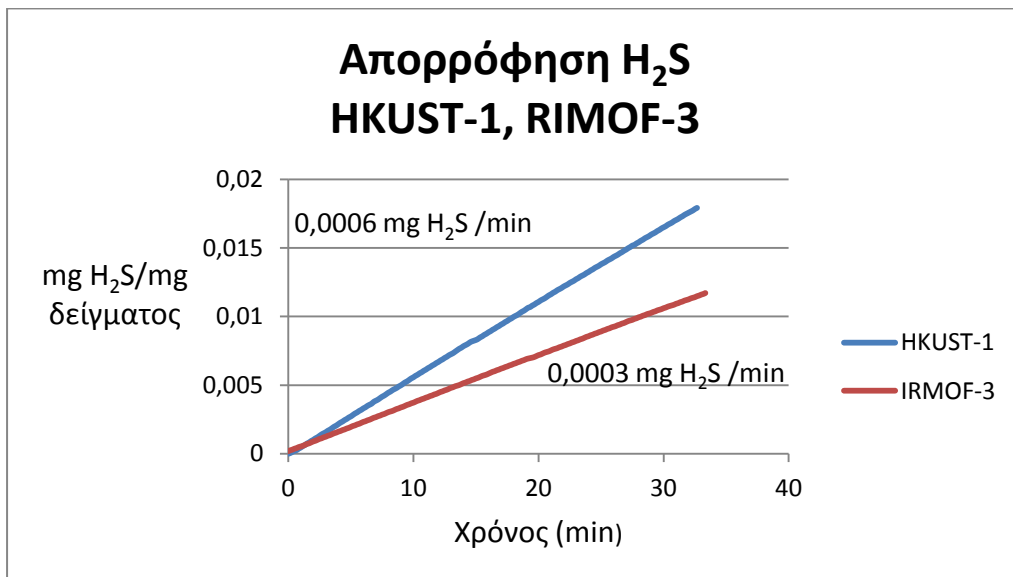
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι το HKUST-1 σύνθετου (πράσινη καμπύλη) έχει μεγαλύτερη κλίση σε σχέση με το απλό HKUST-1 (κόκκινη καμπύλη) γεγονός που υποδεικνύει ότι το οξειδωμένο γραφένιο βοήθησε στη απορρόφηση υδρόθειου. Όπως φαίνεται το απλό HKUST-1 απορροφά 0,0006mg H<sub>2</sub>S / min ενώ το HKUST-1 σύνθετου απορροφά 0,0007mg H<sub>2</sub>S / min. [11]

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το διάγραμμα απορρόφησης υδρόθειου του δείγματος IRMOF-3 στους 25<sup>0</sup>C.



Σχήμα 13. Απορρόφηση υδρόθειου στους 25<sup>0</sup>C για το IRMOF-3.

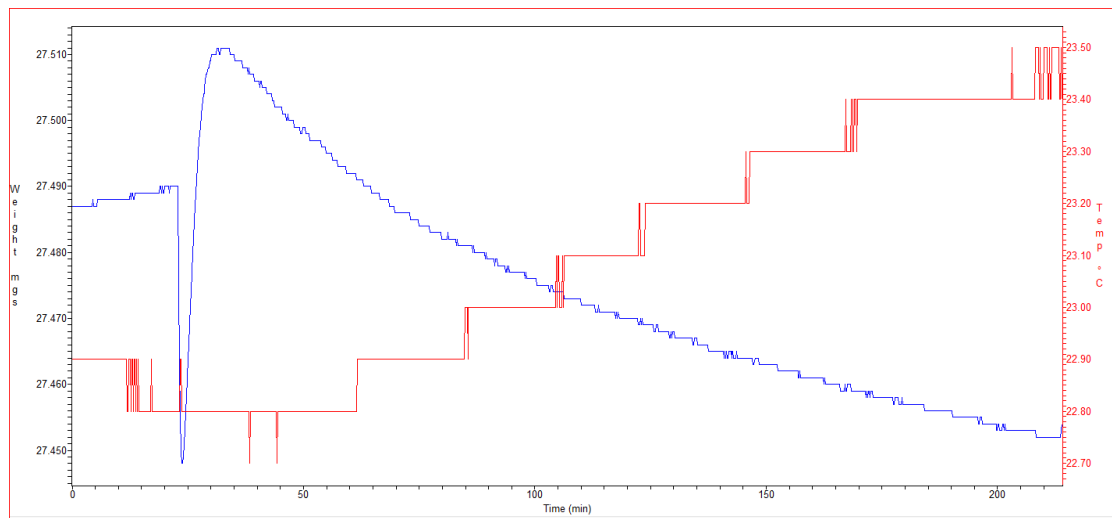
Για την σύγκριση της απορρόφησης υδρόθειου ανάμεσα στο HKUST-1 και IRMOF-3 καταστρώθηκε το παρακάτω διάγραμμα απομονώνοντας τη γραμμική περιοχή.



Σχήμα 14. Σύγκριση κινητικής απορρόφησης μεταξύ HKUST-1 και IRMOF-3.

Όπως φαίνεται η κλίση της καμπύλης του HKUST-1 είναι μεγαλύτερη από τη κλίση της καμπύλης του IRMOF-3, και πιο συγκριμένα το HKUST-1 απορροφά 0,0006 mg H<sub>2</sub>S / min και το IRMOF-3 απορροφά 0,0003mg H<sub>2</sub>S / min.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η απορρόφηση υδρόθειου για το IRMOF-3/GO στους 25<sup>0</sup>C. Όπως φαίνεται από την καμπύλη το υλικό υπέστη αποσύνθεση και τελικά δεν παρουσίασε απορρόφηση. Αυτό αιτιολογείται και από τα παραπάνω αποτελέσματα χαρακτηρισμού όπου κατέδειξαν την αποτυχία στη σύνθεση του.



Σχήμα 15. Απορρόφηση υδρόθειου για το IRMOF-3/GO.

## **6.Συμπεράσματα**

Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε η μελέτη δύο οργανομεταλλικών ενώσεων που ανήκουν στη ανερχόμενη κατηγορία νέων πορωδών υλικών, τα HKUST-1 και IRMOF-3, συνδυάζοντας τα με οξειδωμένο γραφένιο (GO). Στόχος της μελέτης αυτής ήταν η βελτίωση των ιδιοτήτων των οργανομεταλλικών ενώσεων που κρυσταλλώνονται στο ενδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα τους ανάμεσα στα διογκωμένα φύλλα οξειδωμένου γραφενίου.

Για το σκοπό αυτό έγινε η σύνθεση των οργανομεταλλικών ενώσεων και η σύνθεση των σύνθετων οργανομεταλλικών ενώσεων με οξειδωμένο γραφένιο με τον αντίστοιχο χαρακτηρισμό- ταυτοποίηση τους. Με βάση τη παραπάνω ανάλυση των αποτελεσμάτων η σύνθεση του HKUST-1, HKUST-1/GO και IRMOF-3 κρίνεται επιτυχής.

Έπειτα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων ακολούθησε η απορρόφηση υδρόθειου με τα αποτελέσματα να κρίνονται θετικά από την οπτική γωνία ότι όντως το σύνθετο HKUST-1/GO παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες απορρόφησης σε σχέση με το απλό HKUST-1. Επίσης, η σύγκριση της απορρόφησης ανάμεσα στο HKUST-1 και IRMOF-3 έδειξε ότι το HKUST-1 απορρόφα περισσότερο σε σχέση με το IRMOF-3.

## **7.Προτάσεις**

Επομένως, προτείνονται ως επόμενα βήματα να γίνουν αναλύσεις XRD στα δείγματα HKUST-1 και HKUST-1/GO τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόφηση υδρόθειου με σκοπό την εξακρίβωση της κατάστασης του πλέγματος των δομών και για την ικανή ή μη επαναχρησιμοποίηση τους. Ακόμη, σημαντικό είναι να ενεργοποιηθεί και το οξειδωμένο γραφένιο για να συνεισφέρει στην απορρόφηση. Τέλος, μιας και υπάρχουν καλά αποτελέσματα στην απορρόφηση υδρόθειου θα πρέπει να εξεταστούν αυτά τα υλικά και στην απορρόφηση διοξειδίου του άνθρακα.

## **Βιβλιογραφία**

1. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, ‘Improved Synthesis of Graphene Oxide’, VOL. 4, NO. 8, 4806–4814, 2010.
2. Camille Petit, Jacob Burrell, Teresa J. Bandosz, ‘The synthesis and characterization of copper-based metal–organic framework/graphite oxide composites’, CARBON 49 (2011) 563–572.
3. Xiao-Ling Wang, Hui-Ling Fan, Zhen Tian, En-Yun Hea, Ye Lia, Ju Shanguan, ‘Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature’, Applied Surface Science 289 (2014) 107–113.
4. Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, ‘Improved Synthesis of Graphene Oxide’, VOL. 4, NO. 8, 4806–4814, 2010.
5. Dongyu Cai and Mo Song, ‘Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplates in organic solvents’, Journal of Materials Chemistry, 2007.
6. Enrica Biemmi, Sandra Christian, Norbert Stock, Thomas Bein, ‘High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1’, Microporous and Mesoporous Materials 117 (2009) 111–117.
7. [Songhai Wu](#), [Xin Ma](#), [Jingyu Ran](#), [Yanfei Zhang](#), [Fengxiang Qin](#) and [Yong Liu](#), ‘Application of basic isoreticular nanoporous metal-organic framework: IRMOF-3 as a suitable and efficient catalyst for the synthesis of chalcone’, 2015.
8. Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi, Seung Hun Huh, ‘X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes’, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 6, December 2010, pp. 1649\_1652.
9. Razieh Jabari seresht, Mohsen Jahanshahi, Ali Morad Rashidi and Ali Asghar Ghoreyshi, ‘Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene’, 2013.



10. Yao Chen, Xiong Zhang, Peng Yu and Yanwei Ma, 'Stable dispersions of graphene and highly conducting grapheme films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers' , The Royal Society of Chemistry 2009.
11. Jeewan Pokhrel, Nour Owina, Haris Margetis, Stauroula Anastasiou, Marios S. Katsiotis, Gigi George, Vikas Mittal, Georgios Karanikolos, 'Metal Organic Frameworks nanocomposites for natural gas sweetening',2015.