



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ANNA ΠΕΡΔΙΚΑΚΗ

Πτυχιούχος Επιστήμης των Υλικών

**ΑΘΗΝΑ
2016**

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Ανδρέας Ανδρεόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ

Νικόλαος Κανελλόπουλος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Ανδρέας Ανδρεόπουλος, Καθηγητής ΕΜΠ

Νικόλαος Κανελλόπουλος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ

Πετρούλα Ταραντίλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Γεώργιος Παπαδόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Γεώργιος Ρωμανός, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ

Κωνσταντίνος Στεφανόπουλος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κ. Παναγιώτα Βασιλείου, τον Καθηγητή κ. Ανδρέα Ανδρεόπουλο και τον Ερευνητή Α κ. Νίκο Κανελλόπουλο για τη δυνατότητα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής στη σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ που μου παρείχαν και για την άψογη συνεργασία μας.

Θέλω θερμά να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Α κ. Νικόλαο Κανελλόπουλο, Πρόεδρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και Διευθυντή του Εργαστηρίου «Μεμβρανών και Υλικών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς» για την ευκαιρία που μου έδωσε να διεξαχθεί αυτή η διδακτορική διατριβή στο εργαστήριό του καθώς και για την αξιοσημείωτη επιστημονική καθοδήγησή του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ενδόμυχα τον κ. Γεώργιο Καρανικολό Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών στο Petroleum Institute στο Άμπου Ντάμπι που υπήρξε εξαιρετος μέντορας μου σε όλη την πορεία της διδακτορικής διατριβής για την αποδοτική διεξαγωγή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον κ. Γεώργιο Ρωμανό, Ερευνητή Α στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την πολύτιμη συμβολή του, συστηματική καθοδήγησή του και άριστη συνεργασία μας με σκοπό την επιτυχή αποπεράτωση αυτής της διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, την κ. Πετρούλα Ταραντίλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια στο ΕΜΠ, τον κ. Γεώργιο Παπαδόπουλο, Επίκουρο Καθηγητή στο ΕΜΠ, τον κ. Γεώργιο Ρωμανό, Ερευνητή Α, στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και τον κ. Κωνσταντίνο Στεφανόπουλο, Ερευνητή Α στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη σε κάθε μου εγχείρημα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	x
ABSTRACT	xii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	xiv

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1. Εισαγωγή	1
2. Διατεταγμένα Μεσοπορώδη Υλικά	5
3. Γραφένιο	9
3.1 Εισαγωγή	9
3.2 Τροποποίηση γραφενίου	11
3.2.1 Γραφένιο ως υπόστρωμα υβριδικών υλικών	11
3.3 Φασματοσκοπία Raman	13
3.4 Σύνθεση γραφενίων	14
3.4.1 Χημική εναπόθεση ατμών	15
3.5 Αντιβακτηριακή ιδιότητα γραφενίου	17
4. Μεμβράνες	20
4.1 Εισαγωγή	20
4.2 Ταξινόμηση μεμβρανών	21
4.3 Χημικές διεργασίες μεμβρανών	25
4.3.1 Μεμβράνη επαφής - Contactor	25
4.3.2 Αντιδραστήρας μεμβράνης	28
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1. Προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά	34
1.1 Εισαγωγή	34
1.2 Δυνάμεις προσρόφησης	35
1.3 Ισόθερμες ρόφησης	36
1.3.1 Τύποι ισόθερμων ρόφησης	36
1.4 Μέθοδος BET	38
1.5 Τριχοειδής συμπύκνωση – Εξίσωση Kelvin	39
2. Διάχυση αερίων σε πορώδη υλικά	40
2.1 Εισαγωγή	40
2.2 Θεωρία μεταφοράς αερίων	42
2.3 Μηχανισμοί μεταφοράς αερίων διαμέσου πορωδών υλικών	44
2.3.1 Ιξώδης ροή (ή ροή Poiseuille)	46
2.3.2 Ροή τύπου Knudsen	47
2.3.3 Επιφανειακή διάχυση (surface flow)	48
2.3.4 Ενεργοποιημένη διάχυση (molecular sieving)	48
2.3.5 Μηχανισμοί μεταφοράς σε μικροπορώδεις μεμβράνες	49
2.3.5.1 Μοντέλα μεταφοράς αερίων εντός μικροπόρων	50
2.4 Βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού αερίων με πορώδεις μεμβράνες	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1. Εισαγωγή	54
2. Ορισμός των ιοντικών υγρών	55

2.1 Κατηγορίες ιοντικών υγρών	57
2.2 Σύνθεση ιοντικών υγρών	59
2.3 Ιδιότητες ιοντικών υγρών	60
2.4 Εφαρμογές	61
3. Συστήματα υποστηριγμένης φάσης ιοντικών υγρών	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. Νανοςωματίδια Au	72
1.1 Εισαγωγή	72
1.1.1 Είδη καταλυτικών επιφανειών	73
1.1.2 Υποστηριγμένοι ή μη καταλύτες	74
1.2 Η δραστηριότητα του μεταλλικού Au και των νανοςωματιδίων Au	76
1.2.1 Προσομοίωση - Θεωρία λειτουργικής πυκνότητας	78
2. Νανοςωματίδια Ag και Cu	82
2.1 Αντιβακτηριακή δράση νανοςωματιδίων Ag	82
2.2 Αντιβακτηριακή δράση νανοςωματιδίων Cu	84
3. Έλεγχος μορφολογίας νανοςωματιδίων σε περιοριστικό περιβάλλον	85
3.1 Εισαγωγή	85
3.2 Ανάπτυξη νανοςωματιδίων σε τριαδικά συστήματα αμφιφιλικών συμπολυμερών/μη πολικού/πολικού διαλύτη	88
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΓΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Σύνοψη	94
1. Εισαγωγή	95
2. Πειραματικό μέρος	100
2.1 Παρασκευή των ροφητών ΣΥΦΙΥ με χρήση τροποποιημένου ΙΥ	100
2.2 Παρασκευή των ροφητών ΣΥΦΙΥ με χρήση μη τροποποιημένου ΙΥ	101
2.3 Παρασκευή του καταλύτη ΣΚΣΙΥ	102
2.4 Αναγέννηση των ΣΥΦΙΥ και των ΣΚΣΙΥ πριν από τις μετρήσεις προσρόφησης αερίων	103
2.5 Οργανολογία	103
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	105
3.1 Βαθμός πλήρωσης των πόρων από τη φάση του ΙΥ κατόπιν εφαρμογής των τεχνικών φυσικού εμποτισμού και χημικής σύνδεσης	105
3.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας αζώτου και μικρογωνιακής σκέδασης νετρονίων ως προς την ικανότητα τους να ανιχνεύουν το ποσοστό πλήρωσης των πόρων	110
3.3 Δομικός χαρακτηρισμός των υπό περιορισμό στοιβάδων ΙΥ μέσα στους νανοπόρους	115
3.4 Προσανατολισμένη εναπόθεση ΙΥ	120
3.5 Επίδραση της ανάπτυξης νανოსωματιδίων Au στην πορώδη δομή και τη ροφητική ικανότητα των ΣΥΦΙΥ	123
3.6 Απόδοση διαχωρισμού αερίων των ΣΥΦΙΥ	127
3.7 Καταλυτική απόδοση	132
4. Συμπεράσματα	137
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	140

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΓΙΑ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Σύνοψη	143
1. Εισαγωγή	144
2. Πειραματικό μέρος	150
2.1 Χημικές ενώσεις και υλικά	150
2.2 Παρασκευή της καταλυτικής Μεμβράνης Υποστηριγμένης Φάσης Ιοντικού Υγρού (ΜΥΦΙΥ)	150
2.3 Χαρακτηρισμός	152
2.4 Διάταξη αντιδραστήρα μεμβράνης επαφής	153
2.5 Πειραματική διαδικασία	155
2.5.1 Διεργασίες οξείδωσης	155
2.5.2 Μετρήσεις διαπερατότητας αερίων	156
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	158
3.1 Χαρακτηρισμός της υβριδικής Au-ΜΥΦΙΥ	158
3.1.1 Μικροσκοπία SEM και TEM	158
3.1.2 Ανάλυση Raman	160
3.2 Αποτελέσματα διαπερατότητας	163
3.3 Μελέτη της Au-ΜΥΦΙΥ ως αντιδραστήρας μεμβράνης	164
3.3.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας και του τρόπου λειτουργίας στην οξείδωση CO	164
3.3.2 Επίδραση των ρυθμών ροής των αντιδρώντων στην οξείδωση CO	169
3.4 Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών διεργασίας και της αποδοτικότερης σειράς αντιδράσεων	180
3.5 Αξιολόγηση των αποδόσεων	180
4. Συμπεράσματα	185
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	187

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΑΜΕΣΗ *IN SITU* ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ FERROFLUID

Σύνοψη	194
1. Εισαγωγή	195
2. Πειραματικό μέρος	197
2.1 Ανάπτυξη νανοδομών γραφενίων	197
2.2 Χαρακτηρισμός	197
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	200
4. Συμπεράσματα	213
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	214

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΑΜΕΣΗ *IN SITU* ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ ΦΕΡΟΚΕΝΙΟ

Σύνοψη	218
1. Εισαγωγή	219
2. Πειραματικό μέρος	221
2.1 Ανάπτυξη γραφενίου	221
2.2 Χαρακτηρισμός	222
2.3 Ηλεκτροχημική αξιολόγηση	223
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	224
4. Συμπεράσματα	235
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	236

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Ag ΣΕ ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ

Σύνοψη	239
1. Εισαγωγή	240
2. Πειραματικό μέρος	244
2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων σε τριαδικά συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO/νερό/π-ξυλένιο	244
2.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Ag σε δυαδικά συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO/νερό	245
2.3 Χαρακτηρισμός	245
2.4 Δοκιμασία αναστολής ανάπτυξης/Αντιβακτηριακή δράση	245
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	247
3.1 Ανάπτυξη μεταλλικών νανοσωματιδίων	247
3.2 Αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων Ag	251
4. Συμπεράσματα	262
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	263

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ ΜΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ

Σύνοψη	267
1. Εισαγωγή	269
2. Πειραματικό μέρος	272
2.1 Ανάπτυξη γραφενίου	272

2.2 Τροποποίηση γραφενίου	272
2.3 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag	273
2.4 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Cu	273
2.5 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag/Cu	273
2.6 Σύνθεση των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ag σε δυαδικά συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO/H ₂ O	274
2.7 Χαρακτηρισμός	274
2.8 Δοκιμασία αναστολής ανάπτυξης/Αντιβακτηριακή δράση	275
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση	276
3.1 Αντιβακτηριακή δράση του γραφενίου και του τροποποιημένου γραφενίου	276
3.2 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag	278
3.3 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Cu	282
3.4 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag/Cu	284
4. Συμπεράσματα	289
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	290
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	296
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	300

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάπτυξη και η μελέτη υβριδικών συστημάτων νανοσωματιδίων για περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές διεγείρουν το επιστημονικό ενδιαφέρον και αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Πιο αναλυτικά, υποστηριγμένα μεταλλικά νανοσωματίδια προσκολλημένα σε υποστρώματα και μη υποστηριγμένα μεταλλικά νανοσωματίδια εξετάστηκαν για καταλυτικές και αντιβακτηριακές εφαρμογές και απέδωσαν εξαιρετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν καινοτόμα υβριδικά υλικά με νανοσωματίδια Au για να εφαρμοστούν σε οξείδωση CO καθώς και καινοφανή υβριδικά υλικά με νανοσωματίδια Ag και Cu για να εξεταστούν σε αντιβακτηριακή εφαρμογή.

Η ανάπτυξη των υβριδικών υλικών με νανοσωματίδια Au έλαβε χώρα αξιοποιώντας τις εξαιρετικές φυσικοχημικές και θερμοφυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, που παρουσιάζονται μέσα στην πορώδη δομή ανόργανων υποστρωμάτων. Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε σημαντική πρόοδος στην κατανόηση της επίδρασης αυτών των ιδιοτήτων στο διαχωρισμό αερίων και στη καταλυτική διεργασία μέσω των αναπτυγμένων υποστηριγμένων φάσεων ιοντικών υγρών και των στερεών καταλυτών με στρώματα ιοντικών υγρών. Οι Στερεοί Καταλύτες με Στοιβάδες Ιοντικών Υγρών (ΣΚΣΙΥ) παράχθηκαν με πλήρη διασπορά νανοσωματιδίων Au πάνω στις στοιβάδες των ιοντικών υγρών, που βρίσκονται μέσα στην νανοπορώδη δομή των πυριτικών υποστρωμάτων. Η παρουσία της στοιβάδας ΙΥ μέσα στο αναπτυγμένο ΣΚΣΙΥ επικουρεί στο σχηματισμό πολύ μικρών (2-3 nm) και καλά σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων Au. Η απόδοση της οξείδωσης CO σε χαμηλές θερμοκρασίες ήταν 22%. Τα καταλυτικά πειράματα έδειξαν μια πρόσθετη λειτουργικότητα του ιοντικού υγρού, κατά την οποία δρά ως ισχυρός ροφητής που παγιδεύει το προϊόν (CO₂) από την πλευρά της αντίδρασης και βελτιώνει την απόδοση.

Πολυστρωματική κεραμική μεμβράνη αποτέλεσε το υπόστρωμα στο μεγαλύτερης κλίμακας υβριδικό λειτουργικό σύστημα νανοσωματιδίων Au, που εξετάστηκε. Η μεμβράνη τροποποιήθηκε με χημική σύνδεση ενός ιοντικού υγρού (Μεμβράνη Υποστηριγμένης Φάσης ΙΥ) πάνω στην πορώδη επιφάνεια της ζirkονίας. Η μεμβράνη κατέσκει καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO, αναπτύσσοντας πολύ μικρά και δραστικά νανοσωματίδια Au (AuNΣ). Τα νανοσωματίδια αυτά αποτέλεσαν

την ενεργή φάση, που υποστηρίχθηκε πάνω στα τοιχώματα της πορώδους μεμβράνης στα οποία ήταν ενσωματωμένο το ιοντικό υγρό που σταθεροποιεί τα νανοσωματίδια. Το εγκλωβισμένο ΙΥ, το οποίο έχει τη δυνατότητα να προσροφά φυσικά, ισχυρά και επιλεκτικά το αέριο CO₂, απομακρύνει το παραγόμενο CO₂.

Υβριδικά γραφένια με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag και Cu αναπτύχθηκαν για το σχηματισμό καινοτόμων νανοϋλικών για βιολογικές εφαρμογές. Τα μονομεταλλικά νανοσωματίδια Ag, Cu και τα διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag/Cu αναπτύχθηκαν «επιτόπια» στην επιφάνεια του γραφενίου, που δρα ως υπόστρωμα. Γραφένιο που αποτελείται από 2-5 στοιβάδες γραφενίου παρασκευάστηκε σε ένα στάδιο χωρίς καμμία χημική τροποποίηση. Η σύνθεσή του υλικού ήταν απλή και πραγματοποιήθηκε με τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), που είναι ιδανική για μεγάλης κλίμακας παραγωγή. Η αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών νανοϋλικών μελετήθηκε ενάντια σε κύτταρα *Escherichia coli* και η απόδοσή τους εκτιμήθηκε μέσω μιας σειράς παραμετροποιημένων πειραμάτων, που περιλάμβαναν την επίδραση της συγκέντρωσης των μόνο- (Ag, Cu) και δι- (Ag/Cu) μεταλλικών υποστηριγμένων νανοσωματιδίων σε γραφένιο, των μη-υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ag και του γραφενίου. Μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag αναπτύχθηκαν σε αυτο-οργανωμένες δομές από τριαδρομερή αμφιφιλικά συμπολυμερή μέσα σε επιλεγμένους διαλύτες. Η ανάπτυξη σε αυτές τις δομές περιοριστικού περιβάλλοντος πλεονεκτεί στον έλεγχο της μορφολογίας των νανοσωματιδίων και τη διατήρηση σταθερότητας. Η αντιβακτηριακή δράση αυτών των νανοσωματιδίων Ag μελετήθηκε συγκριτικά με την απόδοση των υποστηριγμένων μονο- και δι- μεταλλικών νανοσωματιδίων στο γραφένιο σε βακτηριακά κύτταρα *Escherichia coli*. Ωστόσο, τα υβριδικά γραφένια διμεταλλικών νανοσωματιδίων Ag/Cu παρουσίασαν υψηλή απόδοση σε σύγκριση με όλα τα άλλα υλικά που δοκιμάστηκαν, δηλαδή των μονομεταλλικών δομών γραφενίου καθώς και των κολλοειδών νανοσωματιδίων, επιτυγχάνοντας πλήρη βακτηριακή αναστολή σε όλες τις μεταλλικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Αυτή η εντυπωσιακή απόδοση αποδίδεται στην συνεργειακή δράση των δύο διαφορετικών μετάλλων που συνυπάρχουν στην επιφάνεια, ταυτόχρονα με τον ενισχυτικό ρόλο του υποστρώματος γραφενίου.

ABSTRACT

The development and study of hybrid nanoparticle systems for environmental and biological applications stimulate scientific interest and are the subject of study of this doctoral thesis. Specifically, supported metal nanoparticles attached to substrates and unsupported metal nanoparticles were tested for catalytic and antibacterial applications. The hybrid materials with Au nanoparticles were tested in CO oxidation and hybrid materials with Ag and Cu nanoparticles were examined in antibacterial efficiency.

The hybrid materials with Au nanoparticles growth based on the excellent physicochemical and thermophysical properties of ionic liquids, which are presented under confinement into the porous structure of substrates. It is noted, significant progress in understanding the effect of these properties to the gas separation and catalytic process by means of developed supported ionic liquid phase (supported ionic liquid phase, SILP) and solid catalysts in ionic liquids layers (solid catalysts with ionic liquid layers, SCILL). The Solid Catalysts with Ionic Liquids Layers (SCILL) produced by dispersion of gold nanoparticles (Au nanoparticles, AuNPs) on the layers of the ionic liquid. The presence of the IL layer in the developed SCILL assisted the formation of ultrasmall (2-3 nm) and well-stabilized AuNPs. The low-temperature CO oxidation efficiency was 22%. The catalytic experiments showed an additional functionality of the IL, acting as an “in-situ trap” that abstracts the product (CO₂) from the reaction site and improves yield.

The hybrid material multilayered ceramic membrane bearing a zirconia separation layer having a nominal pore diameter of 3 nm was modified by chemically grafting a silylated ionic liquid (IL) on the porous zirconia surface. The SILM (Supported Ionic Liquid Membrane) became catalytically active for CO oxidation by effectively growing ultra-small gold nanoparticles (AuNPs) which served as the active phase supported on the IL-incorporating porous membrane walls. The encompassed IL, which has the property to physically adsorb CO₂ gas strongly and selectively, was immobilized with the purpose to remove produced CO₂ from the reaction zone thereby enhancing conversion of CO. The nonselective membrane essentially served

as a convenient means of supporting Au nanoparticles inside the zirconia porous network.

Nowadays, the discovery of graphene stimulated the scientific community. Intense research efforts have grown hybrid materials, used graphene as support due to its high surface area. Therefore, a developed graphene, consisting of 2-5 graphene layers and prepared in one step without any chemical modification is an ideal substrate. The composition of the material was simple and performed by technique CVD, which is ideal for large-scale production.

Innovative hybrid nanomaterials were grown for biological applications consisted of graphene (2-3 layers) with supported silver and copper nanoparticles. Graphene has acted as a substrate of monometallic (graphene with Ag or Cu nanoparticles) and bimetallic (graphene with Ag and Cu nanoparticles) hybrid nanostructures. The antibacterial activity of the hybrid nanomaterials investigated against *Escherichia coli* cells, and their performance was evaluated through a series of customized experiments involving the concentration effect of mono- (Ag, Cu) and bi-(Ag/Cu) metallic nanoparticles supported to graphene and non-supported Ag nanoparticles. The unsupported silver nanoparticles were developed into self-assembly structures of amphiphilic triblock copolymers in selected solvents in order to enhance the stability. However, the bimetallic Ag/CuNP-graphene hybrids exhibit superior performance compared to all other materials tested, i.e. both the monometallic graphene structures as well as the colloidal NPs, achieving complete bacterial inhibition in all metal concentrations tested. This striking performance is attributed to the synergistic action of the combination of the two different metals that coexist on the surface as well as the enhancing role of the graphene support.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καινοτόμα υβριδικά υλικά για περιβαλλοντικές και βιολογικές εφαρμογές αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τα υβριδικά συστήματα αποτελούνται από υποστρώματα υψηλής ειδικής επιφάνειας, όπως νανοπορώδης πυριτία, νανοπορώδης μεμβράνη και το πολλά υποσχόμενο γραφένιο. Τα υποστρώματα αυτά αποτελούν τον σκελετό των υβριδικών συστημάτων στα οποία προσκολλώνται τα μεταλλικά νανοσωματίδια Au, Ag, Cu για την εκάστοτε εφαρμογή. Τα συστήματα της νανοπορώδους πυριτίας και της νανοπορώδους μεμβράνης στα οποία έχουν προσκολληθεί τα νανοσωματίδια Au, μελετήθηκαν σε διαχωρισμό αερίων και οξείδωση CO. Τα συστήματα γραφενίων με τα νανοσωματίδια Ag και Cu εξετάστηκαν για τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες σε καλλιέργειες *Escherichia coli*.

Οι στόχοι της διατριβής αυτής επετεύχθηκαν ακολουθώντας τις παρακάτω επιμέρους διαδικασίες:

- Τα υβριδικά συστήματα για τις καταλυτικές εφαρμογές αξιοποίησαν τις φυσικοχημικές και θερμοφυσικές ιδιότητες των υπέρλεπτων στοιβάδων ιοντικών υγρών (ΙΥ) σε περιορισμένο περιβάλλον, μέσα στην νανοπορώδη δομή των πυριτικών υποστρωμάτων. Έτσι, αναπτύχθηκαν συστήματα υποστηριγμένης φάσης ιοντικών υγρών (ΣΥΦΙΥ) και στερεών καταλυτών με στρώματα ιοντικών υγρών (ΣΚΣΙΥ). Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ΙΥ το πολύ κοινό και ευρέως εφαρμοσμένο άλας του εξαφθοροφωσφορικού 1-βούτυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζολίου (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate-[bmim][PF₆⁻]) και μια τροποποιημένη του μορφή όπου η πλευρική αλυσίδα στην θέση ένα (1) του ιμιδαζολικού δακτυλίου είναι ένα τριαλκόξυ σιλάνιο. Έτσι το ΙΥ που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε φέρει την ονομασία εξαφθοροφωσφορικό άλας του (1-(σιλυλπροπυλο)-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου (1-(silylpropyl)-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [spmim][PF₆⁻]). Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν πορώδη υλικά πυριτίας με καλά οργανωμένη μεσοπορώδη δομή (μεσοπορώδης διατεταγμένη πυριτία) που φέρουν είτε παράλληλους πόρους ομοιόμορφου μεγέθους (2.6 nm) (MCM-41), είτε μεγαλύτερους πόρους (6nm) συνδεδεμένους μεταξύ τους με μικρότερα κανάλια (SBA-15). Επίσης χρησιμοποιήθηκαν υλικά πυριτίας με τυχαία πορώδη δομή (Vycor, Controlled Pore Glass-(CPG)). Τα υποστρώματα τροποποιήθηκαν με το σιλανοποιημένο ΙΥ, (εξαφθοροφωσφορικό

άλας του (1-(σιλυλπροπυλο)-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου). Το ΙΥ συνέβαλε στο να απορροφηθούν τα ιόντα χρυσού κατά τον εμποτισμό σε διάλυμα του πρόδρομου άλατος αλλά και στη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων χρυσού (AuNS) που αναπτύσσονται σε δεύτερο στάδιο κατά την αναγωγική διεργασία. Επιπρόσθετα, το ΙΥ λειτούργησε και ως ροφητής για την ταχύτατη απομάκρυνση του προϊόντος της καταλυτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα. Τα ΣΥΦΙΥ και τα τροποποιημένα AuNS-ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να διαχωρίζουν αέρια και ως προς την καταλυτική τους ικανότητα στην οξείδωση CO σε χαμηλή θερμοκρασία, αντίστοιχα.

- Η υβριδική (σύνθετη) κεραμική μεμβράνη που φέρει ένα διαχωριστικό μεσοπορώδες στρώμα ζirkονίας (ZrO_2), τροποποιείται ακινητοποιώντας ένα σιλιανοποιημένο ιοντικό υγρό πάνω στην πορώδη επιφάνεια μέσω χημικής σύνδεσης. Η μεμβράνη αυτή κατέστη καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO, μέσω ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοσωματιδίων Au από το ΙΥ πάνω στα πορώδη τοιχώματα της. Το ακινητοποιημένο ΙΥ αλληλεπιδρά ισχυρά και εκλεκτικά με CO_2 , γεγονός που αποτελεί ένα τυπικό χαρακτηριστικό των ΙΥ. Ο ρόλος του ΙΥ ήταν να απομακρύνει το παραγόμενο CO_2 από τη ζώνη αντίδρασης, μέσω φυσικής ρόφησης, βοηθώντας έτσι στην οξείδωση CO. Το διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας έχει ονομαστικό εύρος πόρων 3 nm. Έτσι, η διάταξη αντιδραστήρα μεμβράνης, που μελετήθηκε, εμπεριέχει μια μεμβράνη υποστηριγμένης φάσης ιοντικού υγρού (ΜΥΦΙΥ), που είναι στην πραγματικότητα μια (μη εκλεκτική) μεμβράνη επαφής. Τα πορώδη τοιχώματα του υποστρώματος παρέχουν μια καταλυτική επιφάνεια για αντίδραση των αερίων CO και O_2 . Η μικρή διάμετρος των μεσοπόρων της ζirkονίας (3nm) έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρών και εξαιρετικά ενεργών νανοσωματιδίων Au με μέγεθος μικρότερο από 3 nm.
- Τα υβριδικά συστήματα για βιολογικές εφαρμογές φέρουν ως υπόστρωμα γραφένιο. Οι πρόδρομες ενώσεις ανάπτυξης γραφενίων είχαν διπλή δράση και έδρασαν τόσο ως καταλύτες, όσο και ως πρόδρομες ενώσεις για την τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών (carbon chemical vapor deposition, CVD). Οι ενώσεις αυτές είναι το μαγνητικό ρευστό «ferrofluid» και το φεροκένιο. Το υλικό που παράχθηκε και στις δυο περιπτώσεις έχει ισχυρή δομή και ενσωματώνει τις ιδιότητες του μη επεξεργασμένου γραφενίου και τα μαγνητικά χαρακτηριστικά

των σωματιδίων Fe. Οι μετρήσεις Raman αποκαλύπτουν την υψηλή γραφιτική ποιότητα και επιβεβαιώνουν ότι, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, το τελικό γραφένιο αποτελείται από λίγες στοιβάδες (2–5), ισχυρές και συμμετρικές κορυφές 2D και υψηλή αναλογία εντάσεων I_G/I_D .

- Τα υποστηριγμένα AgNS και CuNS σε γραφένιο αναπτύσσονται με χημική αναγωγή της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης. Τα υβριδικά αυτά συστήματα εξετάστηκαν έναντι καλλιεργείων *Escherichia coli* σε διάφορες συγκεντρώσεις για την αντιβακτηριακή τους δράση. Ταυτόχρονα, μελετάται και η δράση του γραφενίου ως δείγμα αναφοράς. Ακόμα, λαμβάνει χώρα η σύγκριση υποστηριγμένων AgNS και CuNS σε γραφένιο σε σχέση με μη υποστηριγμένων αυτο-οργανωμένων AgNS, που περιγράφονται παρακάτω. Τα διμεταλλικά Ag/Cu γραφένια εξετάζονται σε βακτήρια και η απόδοσή τους εκτιμάται με παραμετροποιημένα πειράματα. Τα πειράματα αυτά περιέχουν την επίδραση της μεταλλικής συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης των διμεταλλικών γραφενίων σε σύγκριση με τα μονομεταλλικά γραφένια και τα μη υποστηριγμένα AgNS σε βακτήρια. Τα υποστηριγμένα διμεταλλικά γραφένια εκθέτουν εξαιρετική αντιβακτηριακή ιδιότητα.
- Τα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag αναπτύσσονται μέσα σε σταθερά αυτο-οργανωμένα συστήματα, που βασίζονται σε αμφιφιλικά αδρομερή συμπολυμερή (ΑΣ). Τα αμφιφιλικά ΑΣ φέρουν πολικές και μη πολικές ομάδες και αυθόρμητα διαχωρίζονται, όταν έλθουν σε επαφή με διαλύτες κατάλληλης πολικότητας, σχηματίζοντας σταθερές αυτο-οργανωμένες δομές με ξεχωριστές ιδιότητες και ικανότητα σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιώντας τριαδικά συστήματα, που αποτελούνται από δυο μη αναμίξιμους διαλύτες και δυαδικά μίγματα μικυλίων, ενεργοποιείται η αναγωγή μέσω ΑΣ. Επίσης, ο σχηματισμός σωματιδίων λαμβάνει χώρα με τη χρήση εξωτερικού αναγωγικού μέσου κατά την ανάμειξη μικρογαλακτώματος. Η αντιβακτηριακή δράση των συστημάτων ΑΣ με Ag μελετάται ενάντια στα κύτταρα *Escherichia coli*. Οι παράμετροι που εξετάζονται στα πειράματα περιέχουν την ελεγχόμενη μεταβολή της σχετικής ποσότητας ιόντος έναντι σωματιδίου και η επίδραση των μεταβολών αυτών στη βακτηριακή ανάπτυξη. Σύνεπώς, τα ΑΣ PEO-b-PPO-b-PEO, που χρησιμοποιούνται, όχι μόνο

σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια και τα προστατεύουν από συσσωμάτωση/αποδόμηση για μεγάλη χρονική περίοδο αλλά αναπτύσσουν δεσμούς με τα ιόντα αργύρου μέσω αλληλεπιδράσεων συμπλοκοποίησης, γεγονός που προλαμβάνει την επίδραση στην ενεργότητα. Τα ΑΣ PEO-b-PPO-b-PEO ευνοούν αυτού του είδους τη μελέτη, επειδή δεν παρουσιάζουν καμία αντιβακτηριακή δράση στις δεδομένες συνθήκες των πειραμάτων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1. Εισαγωγή

Τα πορώδη υλικά (ή πορώδη μέσα) αποτελούν μία ειδική κατηγορία σύνθετων υλικών, που φέρουν στη μάζα τους πόρους (κοιλότητες, κανάλια, διάκενα) (Σχήμα 1i). Η κύρια μάζα των πορωδών υλικών είναι στερεή (στερεή μήτρα) και η πορώδης δομή είναι ρευστή (υγρή ή αέρια). Η στερεή φάση είναι κατανομημένη σε όλη την περιοχή που καταλαμβάνει το πορώδες σώμα και ένα ποσοστό των πόρων είναι αλληλοσυνδεδεμένοι. Το πιο συνηθισμένο μέγεθος των πόρων είναι της τάξης του μm (το ανώτερο όριο των σωματιδίων σε κολλοειδή διασπορά) ή μικρότερο. Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια των πορωδών μέσων που τους παρέχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται σε διεργασίες διαχωρισμών και ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων.

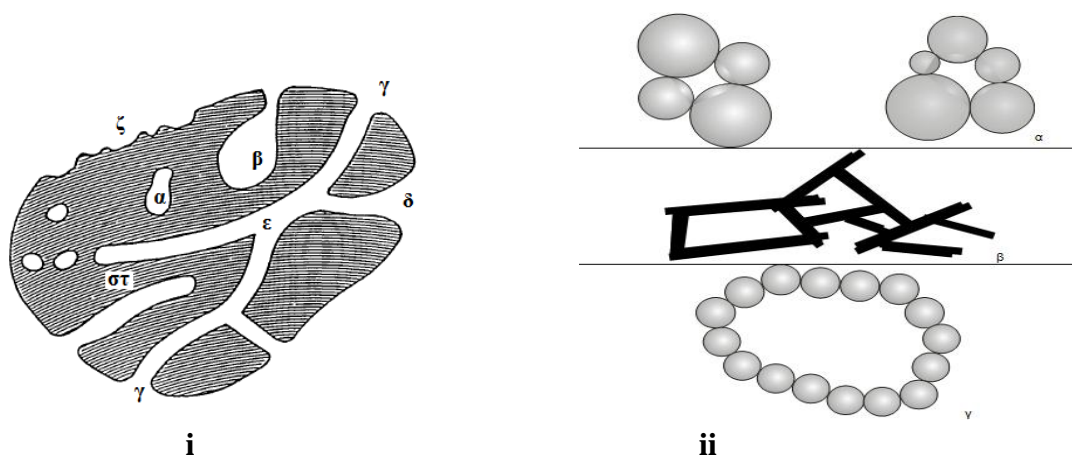
Το πορώδες είναι χαρακτηριστικό ενός στερεού. Η δυνατότητα ελέγχου του πορώδους ενός στερεού είναι πολύ σημαντική για εφαρμογές που αφορούν στην ανάπτυξη κεραμικών υλικών και μεμβρανών στη σύνθεση καταλυτών κ.α. Ο λόγος είναι ότι πολλές φυσικές ιδιότητες των στερεών όπως, η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή, εξαρτώνται από την πορώδη δομή τους.

Επιπλέον, οι ιδιότητες ρόφησης, διαπερατότητας και εκλεκτικότητας των πορωδών υλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι το πορώδες (porosity) (ορίζεται ως το κλάσμα ϵ του φαινόμενου όγκου του δείγματος, ο οποίος αποδίδεται στους πόρους που ανιχνεύονται από την χρησιμοποιούμενη κάθε φορά μέθοδο), η ειδική επιφάνεια (specific surface area) (συμβολίζεται με τα αρχικά a , a_p , ή s και ορίζεται ως η προσβάσιμη (ή ανιχνεύσιμη) έκταση της επιφάνειας του στερεού ανά μονάδα μάζας υλικού), το σχήμα, το μέγεθος και η μορφολογία των πόρων και η μέθοδος παρασκευής τους.

Τα πορώδη υλικά αποτελούνται από σωματίδια, που μπορεί να είναι πορώδη ή μη πορώδη. Τα σωματίδια συσσωματώνονται υπό την επίδραση επιφανειακών δυνάμεων και σχηματίζουν τα δευτερογενή σωματίδια. Αν οι συνδέσεις μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων είναι ασθενείς, τότε η συνάθροισή τους μπορεί εύκολα να καταρρεύσει. Στον τύπο αυτό συνάθροισης, αποδίδεται ο αγγλικός όρος “aggregate”. Σε υψηλές θερμοκρασίες ή και με την εφαρμογή μηχανικής πίεσης, είναι δυνατόν τα πρωτογενή σωματίδια να συνδεθούν ισχυρά μεταξύ τους και τότε στα δευτερογενή σωματίδια αποδίδεται ο αγγλικός όρος “agglomerates”. Τα διάκενα μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων, μαζί με αυτά μεταξύ των δευτερογενών σωματιδίων, συνιστούν ένα πορώδες σύστημα, στο οποίο οι πόροι τείνουν να συσχετίζονται, σε ότι αφορά το μέγεθος και το σχήμα τους, με τα πρωτογενή ή τα δευτερογενή σωματίδια. Τα πρωτογενή σωματίδια έχουν είτε σφαιρικό σχήμα, είτε σχήμα που μοιάζει με αυτό επίπεδων πλακών. Στην πρώτη περίπτωση τα τοιχώματα των πόρων σχηματίζονται από τις επιφάνειες μεταξύ των σφαιρών, ενώ στη δεύτερη οι πόροι που σχηματίζονται μπορεί να έχουν είτε σχισμοειδή μορφή (wedge-shaped), είτε τα τοιχώματά τους να είναι σχεδόν παράλληλες πλάκες (slits), όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 1ii. Το σχήμα βέβαια των πόρων, εξαρτάται και από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που τους σχηματίζουν, καθώς και τον τρόπο που αυτά έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Στην περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων η συνοχή τους εκφράζεται μέσω του «αριθμού σύνταξης» (coordination number) N , ο οποίος εκφράζει τον μέσο αριθμό σωματιδίων που βρίσκονται σε άμεση επαφή με κάποιο συγκεκριμένο σωματίδιο. Στην ιδεατή περίπτωση όπου όλα τα σωματίδια έχουν το ίδιο μέγεθος, το N παίρνει την τιμή 12 για εξαγωνική διάταξη, την τιμή 4 για τετραεδρική διάταξη και μπορεί να φτάσει την τιμή 2 για πολύ ανοιχτές δομές [1].

Συνεπώς, τα πορώδη στερεά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με το είδος των σωματιδίων που τα αποτελούν και τις συνδέσεις των σωματιδίων αυτών μεταξύ τους. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα στερεά, που οι πόροι τους είναι ενδογενές χαρακτηριστικό των σωματιδίων ή των κρυστάλλων από τους οποίους αποτελούνται, όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι (με εκτεταμένο δαιδαλώδες δίκτυο πόρων), τα MOFs, τα ZIFs, οι διατεταγμένες μεσοπορώδεις πυριτίες (ordered mesoporous silicas) MCM-41 και SBA-15, ο ενεργός άνθρακας και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα πορώδη υλικά που αποτελούνται από χαλαρά (aggregate) ή ισχυρά (agglomerate) συνδεδεμένα σωματίδια, όπως π.χ. κάποια

ανόργανα πηγμάτα (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) και το πορώδες τους εξαρτάται κυρίως από τη διευθέτηση των σωματιδίων αυτών. Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τα στερεά αυτά που οι πόροι τους σχηματίστηκαν από διαχωρισμό φάσεων και την επιλεκτική αφαίρεση μιας από τις φάσεις αυτές από το αρχικό υλικό. Τέτοια υλικά είναι τα πορώδη οξειδία μετάλλων που δημιουργήθηκαν μετά από την θερμική αποικοδόμηση υδροξειδίων, ανθρακικών ή και νιτρικών αλάτων κ.α., οι πορώδεις ύαλοι που δημιουργήθηκαν από χημική προσβολή στερεών επιφανειών, κάποιες πολυμερικές μεμβράνες κ.α.



Σχήμα 1. i) (α) «κλειστοί» πόροι, (β, γ, δ, ε, στ) «ανοιχτοί» πόροι, (ζ) τραχύτητα, **ii)** α) πόροι σχηματισμένοι από σφαιρικά σωματίδια, β) πόροι σχηματισμένοι από σχεδόν παράλληλες πλάκες, γ) πόροι ανοιχτές δομές σωματιδίων.

Από μακροσκοπικής σκοπιάς, πορώδες υλικό μπορεί να θεωρηθεί ένα στερεό που φέρει στη μάζα του ρηγματώσεις, κανάλια ή κοιλότητες. Στο Σχήμα 1i φαίνονται τα διάφορα είδη πόρων. Οι πόροι ενός στερεού μπορεί να είναι «κλειστοί», δηλαδή απομονωμένοι από τους γειτονικούς πόρους (α). Αυτοί οι πόροι επηρεάζουν σημαντικά κάποια μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του υλικού, όπως την πυκνότητα και την μηχανική αντοχή του, αλλά δεν επηρεάζουν τις διεργασίες αλληλεπίδρασης του στερεού με άλλα ρευστά, όπως την προσρόφηση ή την ροή των ρευστών μέσα από το υλικό αυτό καθώς δεν είναι προσβάσιμοι. Από την άλλη πλευρά, οι πόροι οι οποίοι έχουν τη μορφή συνεχόμενων καναλιών που επιτρέπουν την επικοινωνία με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού, ονομάζονται «ανοιχτοί» (β, γ, δ, ε, στ). Οι «ανοιχτοί» πόροι μπορεί να έχουν μόνο μία έξοδο, όπως οι πόροι (β) και (στ) και

ονομάζονται «τυφλοί» ή «σακοειδείς» (dead-end or saccate) πόροι ή και πόροι με δύο εξόδους που ονομάζονται «διαμερείς» πόροι (through pores), όπως ο πόρος (ε). Επίσης, οι πόροι μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το σχήμα τους. Μπορεί να είναι κυλινδρικοί, όπως οι πόροι (γ) και (στ), σε μορφή «δοχείου-μελάνης» (ink-bottle shape) όπως ο πόρος (β), σε μορφή χωνιού (δ) ή να έχουν σχισμοειδή μορφή. Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι η τραχύτητα (ζ) της επιφάνειας του υλικού, μπορεί να θεωρηθεί ως «πόρος», μόνο όταν το βάθος της επιφανειακής αυτής ατέλειας, είναι κατά πολύ μεγαλύτερο από το πλάτος της [2].

Η IUPAC κατατάσσει τα πορώδη μέσα με βάση το μέσο εύρος πόρων, w , σε τρεις κατηγορίες:

- Μικροπορώδη $w \leq 20 \text{ \AA}$
- Μεσοπορώδη $20 \text{ \AA} < w \leq 500 \text{ \AA}$
- Μακροπορώδη $w > 500 \text{ \AA}$

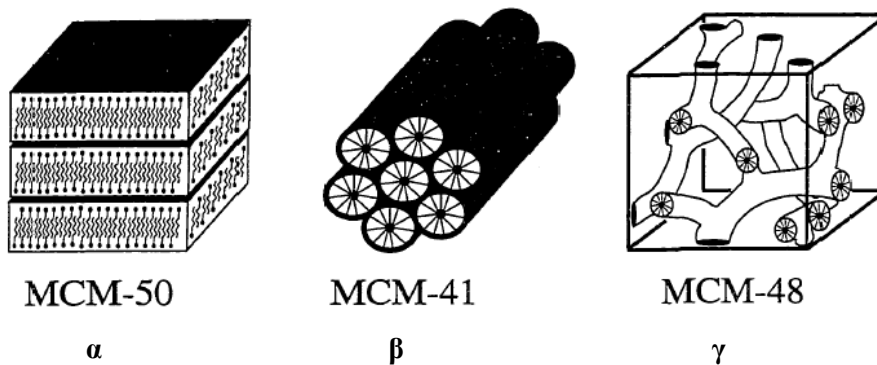
Η ταξινόμηση αυτή στηρίχτηκε στο γεγονός ότι κάθε κατηγορία μεγέθους παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά κατά την προσρόφηση με συνέπεια διαφορετική φυσικοχημική συμπεριφορά. Στους μικροπόρους το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι σημαντικά υψηλότερο λόγω μικρής απόστασης των τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα τη γρήγορη (σε μικρές σχετικές πιέσεις) πλήρωσή τους. Στους μεσοπόρους κατά την ρόφηση λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η εκρόφηση χαρακτηρίζεται από βρόγχο υστέρησης. Τέλος οι μακροπόροι, λόγω μεγάλου μεγέθους πληρούνται σε σχετικές πιέσεις πολύ κοντά στη μονάδα και παρουσιάζουν μικρή προσροφητική ικανότητα. Φυσικά, οι διαχωριστικές γραμμές μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών δεν είναι απόλυτες και η θέση τους εξαρτάται από το σχήμα των πόρων και τη φύση (κυρίως πολικότητα) του αερίου. Συχνά παρατηρείται ότι το φαινόμενο που εμφανίζεται στους μικροπόρους (αυξημένη τιμή δυναμικού-ταχεία πλήρωση) παύει ενώ η τιμή του w είναι μικρότερη από την τιμή που απαιτείται για να αρχίσει η τριχοειδής συμπίκνωση. Συνεπώς, η μικροπορώδης περιοχή διαιρείται περαιτέρω σε υπερ-μικροπόρους (ή ultra-μικροπόρους, με εύρος 3-7 \AA), που παρουσιάζουν έντονα αυξημένη προσροφητικότητα και super-μικροπόρους (7-18 \AA), που ουσιαστικά “γεφυρώνουν” το κενό ανάμεσα στην υπερ-μικροπορώδη και τη μεσοπορώδη περιοχή [7].

2. Διατεταγμένα μεσοπορώδη υλικά

Αξιοσημείωτη πρόοδος έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια στην εξέλιξη των περιοδικών μεσοπορωδών υλικών τα οποία ως κύριο χαρακτηριστικό έχουν την καλά οργανωμένη πορώδη δομή που αποτελείται από παράλληλα κανάλια ομοιόμορφου μεγέθους. Οι υπερμοριακές τεχνικές ανάπτυξης μέσω δόμησης (μήτρα ή καλούπι) (templates) συνθέτουν μεγάλη ποικιλία περιοδικών ανόργανων, οργανικών και υβριδικών μεσοδομών. Τα υλικά αυτά έχουν συγκεκριμένες δομές, συνθέσεις, μέγεθος πόρων, μορφολογία, διάταξη και επιφανειακές ιδιότητες. Μελετάται, επίσης ευρύ φάσμα συνθηκών σύνθεσης με χρήση μεγάλης ποικιλίας μέσω δόμησης επιφανειοδραστικών, ολιγομερών και τρι-αδρομερών συμπολυμερών. Οι πιο πρόσφατες ανακαλύψεις είναι οι τεχνικές σύνθεσης με αμφιφιλικά μέσα για την ανάπτυξη διατεταγμένης μεσοπορώδους οργανοπυριτίας (organosilicas). Ακόμα, ένα σημαντικό επίτευγμα είναι η χρήση νανοπορώδους πυριτίας και κολλοειδών κρυστάλλων για το σχηματισμό νέων υβριδικών μεσοπορωδών και μακροπορωδών υλικών που περιέχουν άνθρακα, πολυμερή, μέταλλα και χρώματα. Τα υλικά αυτά έχουν εφαρμογές στην προσρόφηση, κατάλυση, διαχωρισμό κ.α [3, 4]

MCM-41

Το 1992 η επιστημονική ομάδα της Mobil Oil Corporation ανακάλυψε την οικογένεια μεσοπορωδών πυριτικών υλικών M41S. Οι πυριτίες M41S διακρίνονται στις μεσοφάσεις: MCM-41 (εξαγωνική), MCM-48 (κυβική) και MCM-50 (lamellar) (Σχήμα 2). Η ονομασία MCM προέκυψε από τη Mobil Composition of Matter No.41, 48, 50 (ή Mobil Crystalline Materials). Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ως καταλύτες ή υποστρώματα καταλυτών.



Σχήμα 2. Μεσοφάσεις των M41S πυριτίων, α) MCM-50 (lamellar), β) MCM-41 (εξαγωνική), γ) MCM-48 (κυβική)

Το μεσοπορώδες υλικό MCM-41 αποτελείται από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, ενώ ταυτόχρονα η διατεταγμένη δομή του αποτελείται από ομοιόμορφα τοποθετημένους πόρους (κανάλια) σε ένα εξαγωνικό, κυψελοειδές πλέγμα (Σχήμα 2β). Οι ομοιόμορφοι μεσοπόροι διαχωρίζονται μεταξύ τους με λεπτά τοιχώματα άμορφης πυριτίας, πάχους περίπου 1-1.5 nm (2-3 μονομοριακά στρώματα). Η διάμετρος των ομοιόμορφα κατανεμημένων πόρων τοποθετείται στα 15-100 Å. Το MCM-41 εμφανίζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια περίπου 1000 m² g⁻¹. Το πορώδες καλύπτει το 80% του συνολικού όγκου.

Η σύνθεση του MCM-41 πραγματοποιείται σε βασικές συνθήκες σύμφωνα με το μηχανισμό *δόμησης υγρού κρυστάλλου (liquid crystal templating)* χρησιμοποιώντας αλκυλοτριμεθυλο-αμμωνιακά επιφανειοδραστικά. Οι ενώσεις αυτές σύμφωνα με το διμερές σύστημα φάσεων επιφανειοδραστικών/νερού σχηματίζουν μικύλλια με την υδρόφιλη ομάδα προς το εξωτερικό. Τα σφαιρικά μικύλλια καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών σχηματίζουν ραβδοειδή μικύλλια και στη συνέχεια την υδροκρυσταλλική δυσδιάστατη εξαγωνική μεσόφαση. Ταυτόχρονα, τα πυριτικά ανιόντα αντιδρούν με τα κατιονικά ή ουδέτερα επιφανειοδραστικά μόρια και σχηματίζεται η αυτο-οργανωμένη υδροκρυσταλλική μεσόφαση. Η ανόργανη φάση των πυριτικών ανιόντων και η οργανική φάση των ραβδοειδών μικυλλίων συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις σχηματίζοντας την άκαμπτη εξαγωνική δομή του MCM-41. Το οργανικό πρότυπο των μικυλλίων απομακρύνεται με απλή έκπλυση με νερό, με αφαίρεση με ισχυρό διαλύτη ή με ανθρακοποίηση.

Το μέγεθος των πόρων των MCM-41 υλικών ρυθμίζεται σύμφωνα με το μήκος των υδροφοβικών αλκυλικών αλυσίδων των επιφανειοδραστικών ή με την προσθήκη βοηθητικών οργανικών ενώσεων. Το πιο κοινό επιφανειοδραστικό του MCM-41 είναι το βρωμιούχο εξαδεκυλ-τριμεθυλ αμμώνιο (ή χλωρίδιο) (CTAB) όπου η αλκυλική του αλυσίδα περιέχει δεκαέξι ομάδες -CH₂- . Αυτό το πρότυπο προσδίδει στο MCM-41 ένα ομοιόμορφο μέγεθος πόρων περίπου 2.7 nm. Τα βοηθητικά οργανικά μόρια είναι μη πολικά, αλλά απορροφώνται στον υδρόφοβο πυρήνα των μικυλλίων του προτύπου. Τα μικύλλια διογκώνονται, εξαιτίας της απορρόφησης και αυξάνεται το μέσο μέγεθος της διαμέτρου των μεσοπόρων του MCM-41 σε τιμές περίπου 8-10 nm.

Το MCM-41, και γενικά τα μεσοπορώδη υλικά, λειτουργούν ως υποστρώματα για λειτουργικές ομάδες εξαιτίας της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του ομοιόμορφου μεγέθους πόρων τους. Η τροποποίηση της επιφάνειας του μεσοπορώδους υλικού με οργανικές ή ανόργανες λειτουργικές ομάδες οδηγούν σε καινοτόμες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τα τροποποιημένα υλικά αποκτούν ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στην κατάλυση, στην προσρόφηση και στο διαχωρισμό. Η σύνθεση των υβριδικών αυτών υλικών πραγματοποιείται με δυο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος είναι η μετά τη σύνθεση τροποποίηση του πυριτικού υλικού (post-synthesis modification) και η δεύτερη είναι η διαδικασία συν-συμπύκνωσης (co-condensation procedure).

Στην πρώτη μέθοδο μετά τη σύνθεση, λαμβάνει χώρα χημική σύνδεση (grafting) ομάδων οργανοσιλανίου με τις επιφανειακές σιλανόλες (Si-OH) της πυριτίας, που βρίσκονται στα τοιχώματα των πόρων. Οι ομάδες σιλανίων που χρησιμοποιούνται στη χημική σύνδεση είναι τα χλωροσιλάνια, τα αλκοξυσιλάνια, οι σιλαμίνες και η δισιλαζάνη $[HN(SiR_3)_2]$. Η χημική αυτή σύνδεση στην μεσοπορώδη επιφάνεια αλκυλικών ομάδων, βασικών ή όξινων λειτουργικών ομάδων και χειραλικών ομάδων βελτιώνει την υδροφιλικότητα του υλικού και ρυθμίζει το μέγεθος των πόρων.

Στη δεύτερη μέθοδο τροποποίησης της εσωτερικής επιφάνειας του μεσοπορώδους υλικού, λαμβάνει χώρα συν-συμπύκνωση (one-pot synthesis) ενός τετρα-αλκοξυ-σιλανίου (σιλοξάνιο) και ενός ή περισσότερων οργανοαλκοξυ-σιλανίων με τους δεσμούς Si-C με την τεχνική sol-gel. Οι πρόδρομες ενώσεις των σιλοξανίων συνθέτουν το κύριο πλαίσιο του μεσοπορώδους υλικού και τα οργανοαλκοξυ-σιλάνια αποτελούν τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας. Η μέθοδος αυτή προσδίδει περισσότερες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια.

Τα τροποποιημένα με λειτουργικές ομάδες μεσοπορώδη πυριτικά υλικά, που παράγονται και με τις δυο μεθόδους, έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών. Συγκεκριμένα, τα τροποποιημένα αυτά υλικά είναι αποτελεσματικά στην απορρόφηση, στο διαχωρισμό και στην απομάκρυνση ρυπαντών. Επιπλέον, το τροποποιημένο MCM-41 εισχωρεί στον τομέα της κατάλυσης και με τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες αποκτά μεγάλη χωρητικότητα προσρόφησης και εφαρμόζεται στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό και οργανικών ρύπων από την ατμόσφαιρα. Η ενσωμάτωση μετάλλων στα πυριτικά αυτά υλικά επεκτείνει την περιοχή των

εφαρμογών τους εξαιτίας των μηχανικών, ηλεκτρονικών, οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων που αποκτούν [3, 4, 5].

SBA-15

Λίγα χρόνια μετά την ανακάλυψη του MCM-41 παράχθηκε στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνιας στη Σάντα Μπάρμπαρα ένα πυριτικό υλικό με πόρους 4.6-30 nm. Στο υλικό αποδόθηκε η ονομασία Σάντα Μπάρμπαρα Άμορφο νο 15, ή SBA-15. Το SBA-15 είναι ένα διατεταγμένο μεσοπορώδες πυριτικό υλικό με εξαγωνική δυσδιάστατη δομή, όπως το MCM-41, και υψηλή ειδική επιφάνεια. Οι εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες που παρουσιάζει το καθιστούν κατάλληλο για καταλύτη και για τη σύνθεση προηγμένων υλικών. Ο σχηματισμός του διατεταγμένου εξαγωνικού SBA-15 με τους ομοιόμορφους πόρους πραγματοποιείται με χρήση αμφιφιλικών τριαδρομερών συμπολυμερών επιφανειοδραστικών (P123), που παίζουν το ρόλο της πρότυπης υγρής εξαγωνικής κρυσταλλικής φάσης. Οι συνθήκες σύνθεσης είναι όξινες και ως πυριτική πηγή χρησιμοποιείται για παράδειγμα το τετρααιθόξυ-σιλάνιο (TEOS). Οι πόροι του SBA-15 είναι μεγαλύτεροι από το MCM-41 και τα τοιχώματα των πόρων παχύτερα. Ακόμα, το MCM-41 είναι εξ'ολοκλήρου μεσοπορώδες υλικό, ενώ το SBA-15 περιέχει μικροπόρους εντός των τοιχωμάτων της μεσοπορώδους δομής σχηματίζοντας τρισδιάστατο συνδεδεμένο δίκτυο ανάμεσα στους μεσοπόρους. Οι εφαρμογές του είναι παρόμοιες με εκείνες του MCM-41, στην κατάλυση, στην προσρόφηση, όπως επίσης οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του διευρύνουν το πεδίο των εφαρμογών [3, 6].

Vycor, CPG

Το Vycor γυαλί είναι πορώδες (Porous VYCOR Glass, PVG) και παρασκευάζεται από ένα μίγμα τεταρτοταγούς γυαλιού, με τυπική σύνθεση 62,7% SiO₂, 26,9% B₂O₃, 6,6% Na₂O, και 3,5% Al₂O₃. Το υλικό διαχωρίζεται (σε μικροσκοπική κλίμακα) σε δύο συνεχείς φάσεις, μία πλούσια σε διοξείδιο του πυριτίου και η άλλη σε βοριοπυριτία και αλκάλια. Το τελικό γυαλί περιέχει 96% διοξείδιο του πυριτίου. Το πορώδες είναι περίπου 28% και η ειδική επιφάνεια μεταξύ 90 και 200 m²/g, όπως υπολογίζεται από την ανάλυση BET ισοθέμων προσρόφησης αζώτου. Η κατανομή μεγέθους των πόρων κυμαίνεται από 7.5 έως 300 nm και καθιστά τα υλικά αυτά χρήσιμα στο διαχωρισμό αερίων. Τα ελεγχόμενα πορώδη γυαλιά (controlled pore glasses, CPG), παρουσιάζουν ειδική επιφάνεια από 10 μέχρι 300 m²/g και μέγεθος πόρων από 50 έως 300 nm [7, 8].

3. ΓΡΑΦΕΝΙΟ

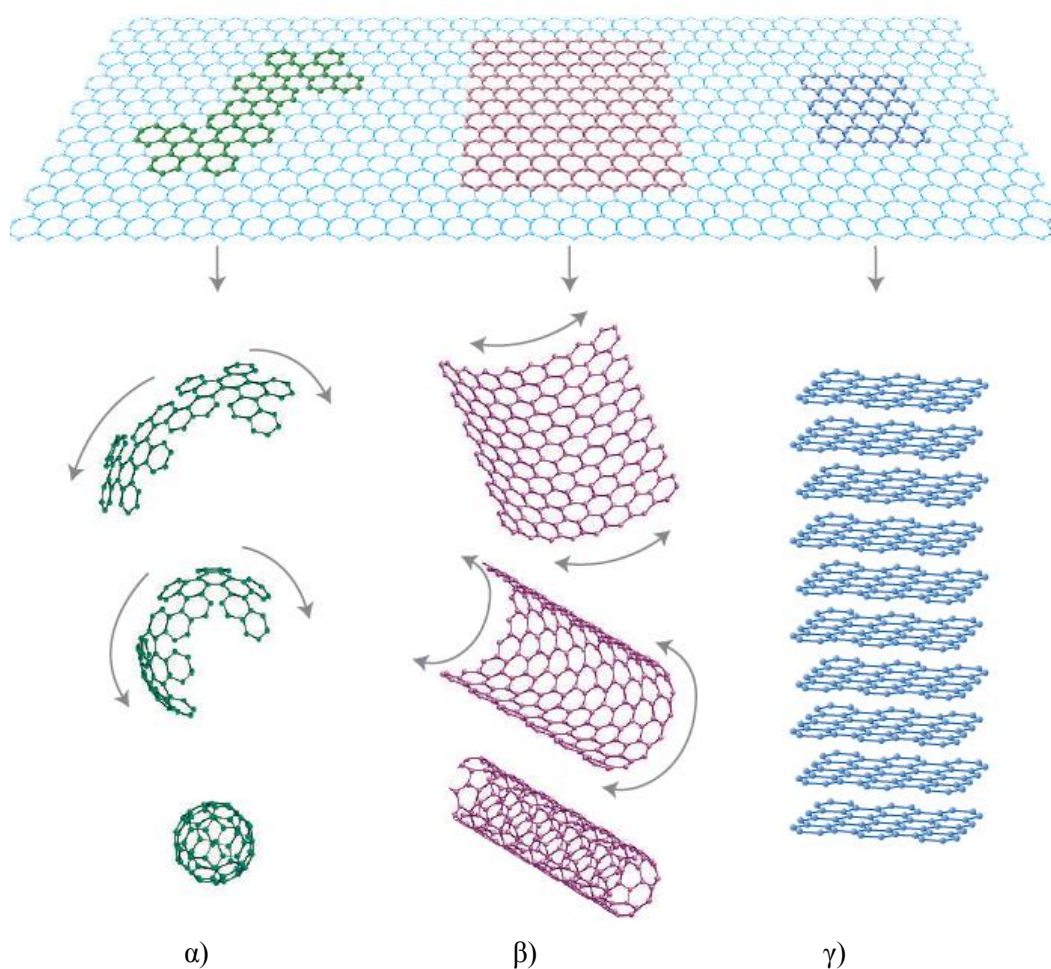
3.1 Εισαγωγή

Το 2004 το γραφένιο ανακαλύφθηκε, απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε από τους Andre Geim και Konstantin Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ. Το βραβείο Νόμπελ Φυσικής ήρθε λίγο αργότερα το 2010, με την απομόνωση του υψηλής ποιότητας γραφενίου. Το νέο αυτό υλικό με μοναδικές ιδιότητες αναδύεται και συναρπάζει την επιστημονική κοινότητα. Το υλικό αυτό είναι το γραφένιο, μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, με ασυνήθιστες ιδιότητες, που παρέχουν γόνιμο έδαφος για νέες εφαρμογές, όπως στη νανοηλεκτρονική, στα νανოსύνθετα, στη βιολογία, για αποθήκευση ενέργειας κ.α. Το δισδιάστατο αυτό υλικό, το οποίο είναι η μήτρα όλων των γραφιτικών μορφών άνθρακα, αναμένεται αυστηρά να περιλαμβάνει μια μόνο στοιβάδα, ταυτόχρονα όμως υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον στη διερεύνηση δύο ή και μερικών στοιβάδων γραφενίου. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των γραφενίων θέτουν προκλήσεις και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος. Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι σχετικές πτυχές του γραφενίου για τη δομή, τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τις ιδιότητες του [9].

Το γραφένιο αποτελεί ένα νέο νανοάνθρακα, που περιλαμβάνει στρώματα από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικούς δακτυλίους. Οι συνηθέστερες σημαντικές ιδιότητες του γραφενίου είναι το κβαντικό φαινόμενο Hall σε θερμοκρασία δωματίου, η βαλλιστική αγωγιμότητα των φορέων φορτίου, το ρυθμιζόμενο χάσμα ζωνών και η υψηλή ελαστικότητα. Τρεις διαφορετικοί τύποι γραφενίων μπορούν να προσδιοριστούν: μονής στοιβάδας (single-layer graphene, SG), διπλής στοιβάδας (bilayer graphene, BG) και λίγων στοιβάδων (few-layer graphene, FG) (αριθμός στοιβάδων ≤ 10) γραφένιο. Η επίπεδη μονοστοιβάδα ατόμων άνθρακα του γραφενίου αποτελεί το δομικό στοιχείο των γραφιτικών υλικών (Σχήμα 3). Συγκεκριμένα, το γραφιτικό επίπεδο τυλίγεται σε φουλερένιο μηδενικής διάστασης (0D), σε νανοςωλήνα μιας διάστασης (1D) και στοιβάζεται για να σχηματίσει το τρισδιάστατο γραφίτη (3D). Άλλες μορφές γραφενίου είναι οι κβαντικές τελείες γραφενίων και τα γραφιτικά οξείδια [10].

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο κυψελλωτό πλέγμα sp^2 -υβριδοποιημένου άνθρακα και έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή λόγω των μοναδικών

ηλεκτρονικών, μηχανικών, χημικών και θερμικών ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένων των υψηλών τιμών του μέτρου Young, (1100 GPa), της αντοχής θραύσης (125 GPa), της θερμικής αγωγιμότητας ($5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), της κινητικότητας των φορέων φορτίου ($200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) και της ειδικής επιφάνειας του (υπολογιζόμενη τιμή, $2630\text{m}^2\text{G}^{-1}$). Ακόμα, το γραφένιο είναι 100 φορές ισχυρότερο από το πιο ισχυρό χάλυβα με πάχος 3.35\AA , το οποίο είναι ίσο με το πάχος του γραφενίου. Επίσης, το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές και τα δυο άτομα άνθρακα της εξαγωνικής κυψελίδα έχουν έκταση 0.052nm^2 και άρα η πυκνότητά του είναι 0.77mg/m^2 [9].



Σχήμα 3. Το γραφένιο είναι ένα 2D δομικό υλικό για τα ανθρακικά υλικά όλων διαστάσεων. Τυλίγεται α) σε 0D buckyballs, β) σε 1D νανοσωλήνες ή στοιβάζεται και γ) σε 3D γραφίτη.

3.2 Τροποποίηση γραφενίου

Η τροποποίηση του γραφενίου πραγματοποιείται με παρόμοιες τεχνικές με αυτές των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή μέσω τροποποίησης με ομοιοπολικούς και μη ομοιοπολικούς δεσμούς με σκοπό τη διασπορά ή διαλυτοποίηση σε διάφορους διαλύτες. Ο Haddon και οι συνεργάτες του τροποποίησαν γραφένιο με ομοιοπολικά δεσμευμένες ομάδες. Συγκεκριμένα, κατεργασμένο με οξύ γραφένιο που περιέχει στην επιφάνεια ομάδες OH και COOH, αντιδρά πρώτα με SOCl_2 για να δημιουργήσει ομάδες COCl και μετέπειτα αντιδρά με μία αλειφατική αμίνη και δίνει αμιδικό παράγωγο, το οποίο είναι διαλυτό σε μη πολικούς διαλύτες. Γραφένιο διαλυτό σε THF μπορεί να δημιουργηθεί με την ομοιοπολική σύνδεση των αλκυλικών αλυσίδων σε στοιβάδες γραφενίου από την αναγωγή του φθοριούχου γραφίτη με αντιδραστήρια αλκυλο-λιθίου. Αυτή η ομοιοπολική τροποποίηση επιτρέπει διαλυτοποίηση σε οργανικούς διαλύτες, όπως CCl_4 , CH_2Cl_2 και THF. Η αντίδραση του γραφενίου με ένα πυκνό μίγμα H_2SO_4 και HNO_3 δίνει υδατοδιαλυτό γραφένιο.

Το γραφένιο μπορεί να αποκτήσει λειτουργικές ομάδες μέσω μη ομοιοπολικής τροποποίησης, χωρίς να επηρεάζεται η ηλεκτρονιακή δομή του. Αυτό επιτυγχάνεται με κάλυψη με επιφανειοδραστικά ή μέσω π-π αλληλεπίδραση με ένα παράγωγο πυρενίου, όπως PYBS και έτσι γίνεται διαλυτό σε DMF. Η μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση του γραφενίου με επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως Igepal, CO-890, SDS και CTAB δίνει υδατοδιαλυτό γραφένιο. Τα υδατοδιαλυτά γραφένια μπορούν επίσης να παρασκευαστούν με τη μέθοδο PEGylation στην οποία, οξυδωμένο γραφένιο υποβάλλεται σε κατεργασία με περίσσεια πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και πυκνού HCl υπό συνθήκες solvothermal [11].

3.2.1 Γραφένιο ως υπόστρωμα υβριδικών υλικών

Τα γραφένια είναι διακοσμημένα με μεταλλικά νανοσωματίδια όμοια με τους νανοσωλήνες άνθρακα και αναμένεται να είναι χρήσιμα στην κατάλυση νανοηλεκτρονική, οπτική, και βιολογία. Το γραφένιο λειτουργεί ως υπόστρωμα για νανοσωματίδια μετάλλων όπως Au, Ag, Pt, Pd, Cu κα. Η εναπόθεση των νανοσωματιδίων διεξάγεται σε ένα μόνο στάδιο με την αναγωγή των μεταλλικών

πρόδρομων ενώσεων, όπως χλωροπλατινικού οξέος, νιτρικού αργύρου, ή χλωριοχρυσικού οξέος. Το γραφένιο με τα υποστηριγμένα νανοσωματίδια παρουσιάζει φάσμα Raman με την ένταση της κορυφής D να αυξάνεται ενώ η κορυφή 2D μειώνεται, γεγονός που είναι αποτέλεσμα της μεταφοράς φορτίου Coulomb από τα μεταλλικά νανοσωματίδια. Επίσης οξειδία μετάλλων εναποτίθονται στο γραφένιο, όπως TiO_2 για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές [11].

Η τροποποίηση των στοιβάδων γραφενίου με νανοκρυστάλλους προωθεί την ενίσχυση των ιδιοτήτων του γραφενίου. Τα υβριδικά υλικά που αναπτύσσονται συνδυάζουν τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων και εκείνες των γραφενίων. Πιθανές εφαρμογές των υλικών αυτών είναι ως νανοςύνθετα, χημικοί αισθητήρες, βιοαισθητήρες, στη νανοηλεκτρονική, φωτοβολταϊκά κελιά, κελιά καυσίμων και σε αντιμικροβιακές εφαρμογές. Η προσκόλληση των μεταλλικών ή ημιαγωγικών νανοσωματιδίων στο γραφένιο αποδίδεται στη φυσιορόφηση, στην ηλεκτροστατική σύνδεση ή στις αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Μια εύκολη τεχνική ανάπτυξης γραφενίων με νανοκρυσταλλικό Ag είναι με πηγή πλάσματος τόξου μέσω ηλεκτροστατικής δύναμης σε θερμοκρασία δωματίου [19]. Επίσης, σύνθετα υλικά γραφενίων με νανοσωματίδια Ag και Cu αναπτύσσονται με την απλή μέθοδο της χημικής αναγωγής [20, 21].

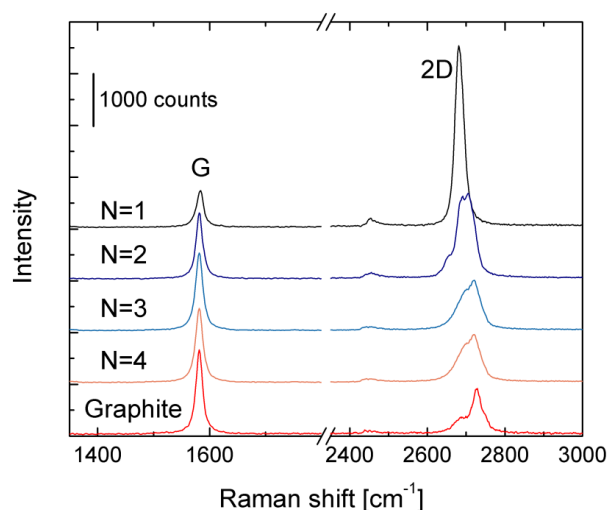
Το τροποποιημένο γραφένιο λειτουργεί ως πολυλειτουργικό δομικό στοιχείο, εξαιτίας της υψηλής ειδικής επιφάνειας του και της δυσδιάστατης στρωματικής δομής του άνθρακα. Οι στοιβάδες αυτού του υλικού φέρουν άφθονες επιφανειακές ομάδες όπως υδροξύλια, εποξειδία, καρβονύλια και καρβοξύλια και επιτρέπουν την υδροφιλικότητα στο υλικό και την εφαρμογή του ως υπόστρωμα για νανοςύνθετα υλικά, όπως την προσκόλληση των νανοσωματιδίων Au για καταλυτικές εφαρμογές. Επιπλέον, οι λειτουργικές αυτές ομάδες δρουν ως περιοχές πυρηνοποίησης των μεταλλικών νανοσωματιδίων σχηματίζοντας τα νανοςύνθετα υλικά γραφενίου/νανοσωματιδίου. Το γραφενικό αυτό υπόστρωμα βελτιώνει τη διασπορά των νανοσωματιδίων και αυξάνει τη σταθερότητά τους. Πρόσφατα, νανοςύνθετα γραφενίου με ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια όπως Au και Ag, παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση στη βιο-απεικόνιση, στην ανίχνευση και θεραπεία καρκίνου [22-26].

3.2 Φασματοσκοπία Raman

Οι ιδιότητες ταλαντώσεων αποτελούν εργαλείο για την κατανόηση άλλων ιδιοτήτων των γραφενίων, συμπεριλαμβανομένων των οπτικών ιδιοτήτων μέσω της σκέδασης φωνονίων-φωτονίων, για παράδειγμα στη σκέδαση Raman και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω της σκέδασης ηλεκτρονίων-φωνονίων. Οι περισσότερες από τις ιδιότητες δονήσεων του γραφενίου μπορούν να γίνουν κατανοητές με τη βοήθεια της συσχέτισης τους με τη διασπορά φωνονίων. Μια σημαντική συνέπεια σχετιζόμενη με τη διασπορά φωνονίων στο γραφένιο είναι η πολύ υψηλή τιμή ταχύτητας μετάδοσης του ήχου μέσα στο γραφενικό επίπεδο, περίπου $C_{ph} = 20 \text{ km/s}$, το οποίο οδηγεί σε πολύ υψηλές θερμικές αγωγιμότητες.

Η φασματοσκοπία Raman είναι ένα σημαντικό εργαλείο χαρακτηρισμού, που χρησιμοποιείται για να εξετάσει το φάσμα φωνονίων του γραφενίου, όπως και να καθορίσει τον αριθμό στοιβάδων και διάταξης αυτών, καθώς επίσης και την πυκνότητα των ατελειών και των προσμείξεων. Οι τρεις πιο ενδιαφέρουσες κορυφές στο φάσμα Raman του γραφενίου και άλλων γραφενικών υλικών είναι η κορυφή G στα 1580 cm^{-1} , η κορυφή 2D στα 2680 cm^{-1} και η παρουσία άμορφου άνθρακα με την κορυφή D στα 1350 cm^{-1} .

Η κορυφή G προκύπτει από την ενδο-επίπεδη δόνηση sp^2 των ατόμων άνθρακα και είναι το πιο χαρακτηριστικό γνώρισμα των περισσότερων γραφενικών υλικών. Η κορυφή 2D προκύπτει ως συνέπεια μιας διεργασίας απόκρισης δύο φωνονίων και είναι πολύ χαρακτηριστική στο γραφένιο σε σύγκριση με τον γραφίτη. Η κορυφή D παρατηρείται από τις ατέλειες στο πλέγμα του γραφενίου και δεν εμφανίζεται στα πολύ οργανωμένα στρώματα των γραφενίων. Η αναλογία εντάσεων των κορυφών G και D μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να χαρακτηρίσει τον αριθμό ατελειών στο γραφένιο [12].



Σχήμα 4. Εξάρτηση του φάσματος Raman από τον αριθμό στοιβάδων του γραφενίου.

Η μορφολογία της κορυφής 2D, καθώς επίσης και η έντασή της σε σχέση με την ένταση της κορυφής G, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν τον αριθμό στρωμάτων του υπάρχοντος γραφενίου, όπως διευκρινίζεται στο Σχήμα 4. Το μονού στρώματος γραφένιο χαρακτηρίζεται από μία πολύ οξεία συμμετρική Lorentzian κορυφή 2D, με ένταση δύο φορές μεγαλύτερη από της κορυφής G. Καθώς ο αριθμός στοιβάδων αυξάνεται, η κορυφή 2D γίνεται ευρύτερη, λιγότερο συμμετρική και μειώνεται η ένταση της [13].

3.4 Σύνθεση γραφενίων

Το γραφένιο απομονώθηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov χρησιμοποιώντας τη μέθοδο κολλητικών ταινιών (Scotch tape). Έχουν αναπτυχθεί πολλές διεργασίες για να παράγουν γραφένια μερικών έως μονού (ένα) στρώματος. Η κύρια μέριμνα στη σύνθεση γραφενίων είναι να παραχθούν δείγματα με υψηλή κινητικότητα φορέων και χαμηλή πυκνότητα ατελειών. Υπάρχουν κάποιοι ενδοιασμοί στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας γραφενίων όσον αφορά στην ποιότητα και τη συνέπεια μεταξύ των δειγμάτων, καθώς επίσης και στο κόστος και το βαθμό δυσκολίας, που εμπεριέχεται στη μέθοδο. Ο πίνακας 1 παρουσιάζει μερικές από τις πιο σημαντικές μεθόδους σύνθεσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου

Μέθοδος	Αριθμός στοιβάδων	Μέγεθος	Κινητικότητα ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Αποφλοίωση	1 έως 10+	1 mm ^α	15000 ^β
Θερμική SiC	1 έως 4	50 μm ^β	2000 ^γ
Ni-CVD	1 έως 4	1 cm ^δ	3700 ^δ
Cu-CVD	1	65 cm ^ε	16000 ^{στ}

Πίνακας 1. Σύγκριση των μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου. Απεικονίζονται χαρακτηριστικοί αριθμοί στρωμάτων που παράγονται, το μέγεθος των στρωμάτων γραφενίου (η μεγαλύτερη διάσταση) και η κινητικότητα σε υπόστρωμα Si/SiO₂. α: (Geim,2009), β: (Novoselov και λοιποί, 2005), γ: (Emtsev και λοιποί, 2009), δ:(Kim και λοιποί, 2009), ε: (Bae και λοιποί, 2010), στ: (Li και λοιποί, 2010).

3.4.1 Χημική εναπόθεση ατμών

Η πιο κοινή μέθοδος ανάπτυξης γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), όπου ο άνθρακας παρέχεται υπό μορφή αερίου και ένα μέταλλο χρησιμοποιείται ως καταλύτης και ως υπόστρωμα για να αναπτυχθεί το στρώμα του γραφενίου. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι το Ni, ο Cu, το Ru και το Ir. Παρακάτω αναλύεται η ανάπτυξη σε Ni και Cu.[11]

Ανάπτυξη σε Ni

Φύλλα γραφενίου μερικών στοιβάδων αναπτύχθηκαν σε φύλλα Ni. Τα φύλλα Ni αρχικά ανοπτήθηκαν σε υδρογόνο και εκτέθηκαν έπειτα σε περιβάλλον CH₄-Ar-H₂ σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία 1000 °C για 20 λεπτά. Τα φύλλα Ni έπειτα ψύχθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς μεταξύ 20 °C/s και 0.1 °C/s. Το πάχος των στρωμάτων γραφενίου βρέθηκε να εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης, συγκεκριμένα γραφένια λίγων στοιβάδων (3-4 στοιβάδες) παράγονται με ρυθμό ψύξης 10 °C/s. Οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ψύξης οδηγούν σε παχύτερα στρώματα γραφίτη, ενώ η πιο αργή ψύξη αποτρέπει τον άνθρακα να διαχωριστεί από την επιφάνεια του φύλλου Ni. Για

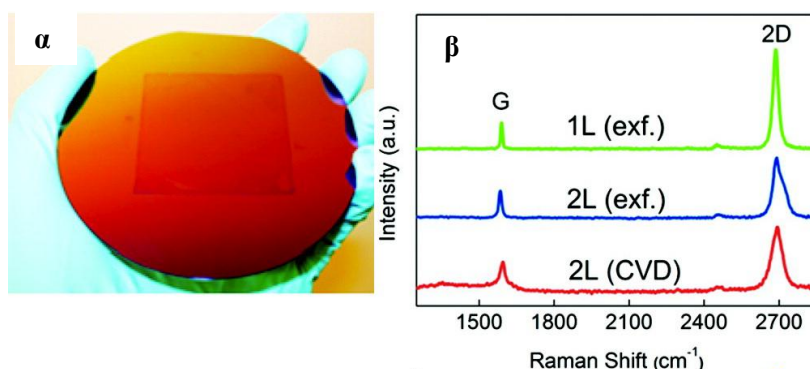
να μεταφερθούν τα στρώματα γραφενίου σε ένα υπόστρωμα μονωτή, αρχικά το φύλλο Ni με το γραφένιο αποτέθηκε σε ελαστομερές σιλικόνης, καλύφθηκε με ύαλο μικροσκοπίου και τέλος το Ni αφαιρέθηκε με HNO₃.

Ανάπτυξη σε Cu

Ο Li και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν μια παρόμοια διαδικασία για να παραχθεί μονού στρώματος γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα, σε φύλλα χαλκού. Τα φύλλα χαλκού με 25 μm πάχος θερμάνθηκαν στους 1000 °C υπό ροή υδρογόνου 2 sccm (ανηγμένα κυβικά εκατοστόμετρα ανά λεπτό) σε χαμηλή πίεση και έπειτα εκτέθηκαν σε ροή μεθανίου 35 sccm και πίεση 500 mTorr. Η φασματοσκοπία Raman και η απεικόνιση με SEM επιβεβαιώνουν ότι το γραφένιο είναι κυρίως μονής στοιβάδας, ανεξάρτητα του χρόνου ανάπτυξης. Αυτό υποδεικνύει ότι η διεργασία διεξάγεται με μεσολάβηση της επιφάνειας και είναι αυτοπεριοριζόμενη. Επίσης, αναπτύχθηκαν διπλών εισόδων FET's χρησιμοποιώντας γραφένιο και εξήγαγαν μια κινητικότητα φορέων ίση με 4050 cm²V⁻¹s⁻¹ [15].

Πρόσφατα δημοσιεύθηκε μια διεργασία κυλίνδρου σε κύλινδρο να παράγει στρώματα γραφενίων σε διαστάσεις με διαγώνιο έως 30 ίντσες καθώς επίσης και να τα μεταφέρει σε διαφανή εύκαμπτα υποστρώματα. Το γραφένιο αναπτύχθηκε με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) σε χαλκό, και ένα στρώμα υποστήριξης από πολυμερές επικολλήθηκε στην επιφάνεια γραφενίου-χαλκού. Ο χαλκός έπειτα απομακρύνθηκε με χημική επίδραση και το υμένιο του γραφενίου μεταφέρθηκε σε υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) [16].

Ο Lee και οι συνεργάτες του περιέγραψαν μια τεχνική παραγωγής ομοιόμορφου γραφενίου δύο στρωμάτων με χημική εναπόθεση ατμών σε χαλκό χρησιμοποιώντας μια παρόμοια διαδικασία αλλά με τροποποιημένες συνθήκες αύξησης και διαπίστωσαν ότι οι βέλτιστοι όροι αύξησης δύο στρωμάτων είναι: 15 λεπτά στους 1000 °C με ροή μεθανίου 70 sccm και πίεση 500 mTorr. Η διστρωματική φύση του γραφενίου επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman, το AFM, και μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM). Οι μετρήσεις ηλεκτρικής μεταφοράς σε μια διπλών εισόδων (gated) συσκευή δεικνύει ότι ένα χάσμα ζωνών ανοίγεται με CVD γραφενίου δύο στρωμάτων [17].



Σχήμα 5. (α) Ανάπτυξη δύο στρωμάτων μέσω CVD σε χαλκό. 2 X 2 ίντσες γραφένιο διπλού στρώματος σε Si/SiO₂. **(β)** Φάσμα Raman με πηγή Laser 514 nm, 1 και 2 στρωμάτων γραφενίου που παράγονται από αποφλοίωση και CVD [17].

3.5 Αντιβακτηριακή ιδιότητα γραφενίου

Η αντιβακτηριακή ιδιότητα του γραφενίου σε μορφή νανοστοιβάδων διαπιστώθηκε από την καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων. Η βακτηριακή αδρανοποίηση προκαλείται από την άμεση επαφή των βακτηρίων με τις εξαιρετικά αιχμηρές άκρες του γραφενίου. Επίσης, το ανηγμένο με υδραζίνη γραφιτικό οξείδιο είναι περισσότερο τοξικό από το μη ανηγμένο. Η καλύτερη αντιβακτηριακή δράση των ανηγμένων γραφενίων οφείλεται στη μεταφορά φορτίου στα βακτήρια κατά την επαφή τους.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μικρού μεγέθους νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αντιβακτηριακή δράση και συνεπώς και οι άκρες των γραφενίων είναι αποτελεσματικές στην άμεση αλληλεπίδραση με τους μικροοργανισμούς. Λίγες δημοσιεύσεις στη βιβλιογραφία αναφέρουν ότι χαρτιά γραφενίων είναι βιοσυμβατά υλικά [27, 28]. Ακόμα, αιωρήματα γραφενίων ή γραφιτικών οξειδίων αναστέλλουν την ανάπτυξη βακτηρίων *Escherichia coli* [29] και φύλλα γραφενίων ενισχύουν την φωτοαδρανοποίηση των ίδιων βακτηρίων πάνω στην επιφάνεια νανოსύνθετου γραφένιο/TiO₂ [30].

Πρόσφατα, χαρτί γραφενίου βρέθηκε να είναι βιοσυμβατό ως υπόστρωμα για την προσκόλληση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων L-929, των νευροενδοκρινών κυττάρων PC12, των ολιγοδεδρονευρογλοιών κυττάρων και των οστεοβλαστών. Επίσης, οξείδιο γραφενίου έχει χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματικός

νανομεταφορέας για να κατανήμει τα αδιάλυτα στο νερό φάρμακα, μέσα στα κύτταρα [31]. Στη βιβλιογραφία, μελετάται, το γραφιτικό οξειδίο και το ανηγμένο γραφιτικό οξειδίο, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση και ήπια κυτταροτοξικότητα. Συνεπώς, μπορεί να κατασκευαστεί χαρτί από τα παράπανω γραφιτικά υλικά με χαμηλό κόστος, φιλικό με το περιβάλλον και με αντιβακτηριακή απόδοση [29].

Ο Chen και οι συνεργάτες του μελέτησαν και σύγκριναν την αντιβακτηριακή δράση των γραφίτη, γραφιτικού οξειδίου, οξειδίο γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου γραφενίου σε καλλιέργειες *E.coli*. Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο καταμέτρησης αποικιών έδειξαν ότι το οξειδίο γραφενίου έχει τη μεγαλύτερη αντιβακτηριακή δράση και ακολουθούν το ανηγμένο οξειδίο γραφενίου, ο γραφίτης και το γραφιτικό οξειδίο σε ίσες συγκεντρώσεις. Επίσης, η αναστολή καλλιέργειας εξαρτάται από το χρόνο και τη συγκέντρωση, συγκεκριμένα η μεγαλύτερη βακτηριακή αδρανοποίηση γίνεται την πρώτη ώρα της επώασης και ο ρυθμός κυτταρικού θανάτου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των υλικών. Η βακτηριακή κυτταροτοξικότητα αποδίδεται στη μεμβράνη και στην οξειδωτική τάση. Γενικά, τα γραφιτικά υλικά που έχουν υψηλή πυκνότητα λειτουργικών ομάδων και είναι μικρά σε μέγεθος έχουν περισσότερες πιθανότητες να αλληλεπιδράσουν με βακτηριακά κύτταρα. Συνεπώς, η εναπόθεση και η άμεση επαφή των αιχμηρών γραφιτικών υλικών με το κύτταρο προκαλεί τάση στη μεμβράνη διασπώντας και καταστρέφοντας την κυτταρική μεμβράνη και καταλήγοντας σε κυτταρικό θάνατο [32].

Ο Zhao και οι συνεργάτες του μελέτησαν ένα σύνθετο υλικό γραφιτικού οξειδίου με προσκολλημένα νανοσωματίδια Ag για την αντιβακτηριακή του δράση. Το σύνθετο υλικό Ag-GO παρουσιάζει μεγαλύτερη αναστολή στην καλλιέργεια κυττάρων *Escherischia coli* σε σύγκριση με τη δράση του γραφιτικού οξειδίου και των νανοσωματιδίων Ag ξεχωριστά. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην συνεργειακή επίδραση των μεταλλικών νανοσωματιδίων και των νανοστοιβάδων γραφιτικού οξειδίου. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός δράσης των γραφιτικών οξειδίων περιγράφει ότι προσκολλώνται με δεσμούς υδρογόνου στα κύτταρα *E.coli* εμποδίζοντας την είσοδο θρεπτικών ουσιών με αποτέλεσμα το κυτταρικό θάνατο. Συνεπώς, το σύνθετο υλικό Ag-GO ενισχύει την αντιβακτηριακή δράση με την άμεση επαφή των νανοσωματιδίων Ag με τα κύτταρα. Πιθανή εφαρμογή του υλικού αυτού, που είναι φιλικό με το περιβάλλον, είναι σε καθαρισμό νερού [33, 34]. Επίσης,

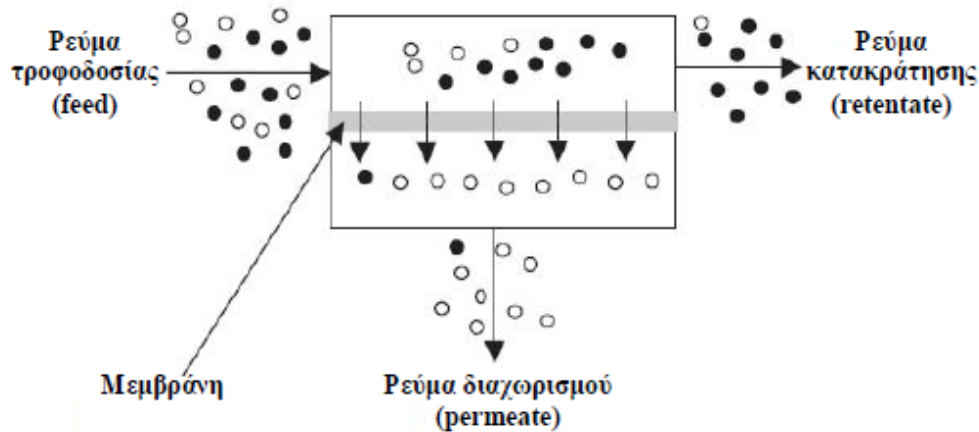
σύνθετα υλικά γραφενίων με νανοσωματίδια Ag σε μορφή υδρογέλης έχουν δοκιμαστεί για την επούλωση τραυμάτων [35].

4. MEMBRANES

4.1 Εισαγωγή

Οι μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στο πεδίο των διαχωρισμών αερίων από το 1960. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών η ανάγκη για νέους τύπους μεμβρανών είναι επιτακτική εξαιτίας της αναζήτησης χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης και της ανάγκης για την ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον μέσων διαχωρισμού (διαλύτες, ροφητικά υλικά). Μια ακόμα πρόσφατη εφαρμογή των μεμβρανών είναι στο πεδίο των αντιδραστήρων μεμβράνης, δηλαδή αντιδραστήρες που καθιστούν τα τοιχώματα των μεμβρανών ικανά να αφαιρούν ένα αέριο που παράγεται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Η επιλεκτική απομάκρυνση προϊόντος αερίου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης επηρεάζει την ισορροπία των αντιδρώντων και των προϊόντων και μεταφέρει την αντίδραση προς την επιθυμητή κατεύθυνση [7, 36, 37].

Γενικά, μία μεμβράνη περιγράφεται κατά προσέγγιση ως ένα ημιπερατό ενεργό ή μη ενεργό διάφραγμα το οποίο υπό την επίδραση ορισμένης θερμοδυναμικής κινητήριας δύναμης επιτρέπει εκλεκτικά τη διέλευση των μορίων ενός ή περισσότερων συστατικών αερίου ή υγρού μείγματος ή διαλύματος. Ο ορισμός της μεμβράνης κατά IUPAC περιγράφει ότι μεμβράνη είναι μία δομή με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήρων δυνάμεων, μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας (IUPAC Recommendations 1996). Τα συστατικά του μείγματος που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη συνιστούν το υπόλειμμα, κατακράτημα (retentate) ενώ τα διαπερνόντα συστατικά αποτελούν το διήθημα (permeate). Κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μάζας μπορεί να είναι η διαφορά πίεσης, ενεργότητας ή δυναμικού και η οσμωτική πίεση (Σχήμα 6)[7, 36, 37].



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση διαχωρισμού κυλινδρικής μεμβράνης

4.2 Ταξινόμηση μεμβρανών

Οι μεμβράνες ταξινομούνται με βάση την πορώδη τους δομή σε α) συμμετρικές και β) ασύμμετρες (Σχήμα 7). Οι συμμετρικές ή ισότροπες μεμβράνες έχουν ομοιογενή δομή και σύσταση κατά μήκος και είναι πολύ λεπτές. Η ροή ενός διαχυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το πάχος του υμενίου. Το πολύ λεπτό στρώμα διαχωρισμού όμως εμφανίζει περιορισμένη μηχανική αντοχή. Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε πορώδεις, μη πορώδεις «πυκνής δομής», και ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες. Οι πορώδεις μεμβράνες διαθέτουν πόρους που μπορούν να ταξινομηθούν από μικροπόρους έως μακροπόρους. Οι μη πορώδεις συμπυκνωμένες μεμβράνες αποτελούνται από ένα λεπτό υμένιο μέσα στο οποίο συμβαίνει διαλυτοποίηση των μορίων. Οι ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες είναι είτε συμπυκνωμένες, είτε πορώδεις αλλά συνήθως συναντώνται με τη δεύτερη μορφή και με ένα εξαιρετικά ακριβές σε μέγεθος δίκτυο πόρων, όπου τα τοιχώματα των πόρων φέρουν θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα [7, 36, 37, 38].

Οι μεμβράνες που αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα βαθμιαία μεταβαλλόμενης δομής και μεγέθους πόρων, τα οποία έχουν σχηματιστεί κατά το ίδιο στάδιο παρασκευής και είναι συνήθως της ίδιας χημικής σύστασης, καλούνται ασύμμετρες. Οι ασύμμετρες μεμβράνες διακρίνονται στην ασύμμετρη μεμβράνη Loeb-Sourirajan, στη σύνθετη ασύμμετρη με λεπτό επιφανειακό στρώμα και στην υποστηριγμένη υγρή μεμβράνη. Οι μεμβράνες αυτές περιέχουν δύο ή περισσότερα

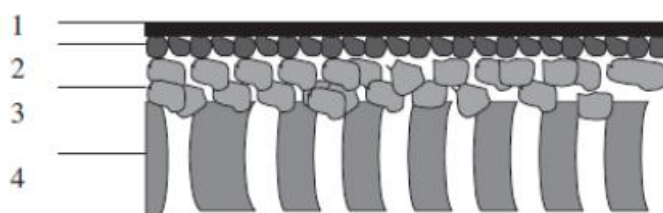
διακριτά διαφορετικά στρώματα, τα οποία είναι συνήθως διαφορετικής χημικής σύστασης και έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικά στάδια. Το στρώμα διαχωρισμού στις σύνθετες μεμβράνες (top layer ή separation layer) στηρίζεται σε ένα υπόστρωμα (support), που μπορεί να περιλαμβάνει περισσότερα από ένα ενδιάμεσα στρώματα με διαφορετικό πάχος, διαφορετική δομή και κατανομή μεγέθους πόρων. Η διαχωριστική ικανότητα και οι ρυθμοί διέλευσης από τη μεμβράνη καθορίζονται αποκλειστικά από το επιφανειακό στρώμα. Το υπόστρωμα λειτουργεί ως μηχανικό υποστήριγμα. Στις ασύμμετρες ή σύνθετες μεμβράνες, ο διαχωρισμός των συστατικών ρεύματος τροφοδοσίας επιτυγχάνεται στο λεπτό μικροπορώδες ή μεσοπορώδες στρώμα, το οποίο εμφανίζει και τη μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή ή αλλιώς τη μεγαλύτερη πτώση πίεσης. Το μεγάλου πάχους υπόστρωμα είναι μηχανικά ανθεκτικό και λόγω του ότι είναι μακροπορώδες δεν συνεισφέρει σημαντικά στην ολική αντίσταση στη ροή. Συνεπώς, ο ρυθμός μεταφοράς των μορίων δια μέσου μίας μεμβράνης είναι αντιστρόφως ανάλογος του πάχους του λεπτού υμενίου. Για το λόγο αυτό το υμένιο χρειάζεται να είναι όσο το δυνατό μικρότερου πάχους. Τα πλεονεκτήματα των υψηλών ροών, που προκαλούν οι ασύμμετρες μεμβράνες, είναι τόσο σημαντικά, ώστε σχεδόν σε όλες τις εμπορικές ή βιομηχανικές εφαρμογές να χρησιμοποιούνται μεμβράνες τέτοιου τύπου [7, 36, 37, 38].



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση βασικών κατηγοριών μεμβρανών

Ένας ακόμα τύπος μεμβρανών, είναι οι υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες (Supported Liquid Membranes, SLMs), στις οποίες η εκλεκτικότητα επιτυγχάνεται όταν ένα υγρό σύμπλοκο ή αλλιώς ένας φορέας αγωγιμότητας καταλαμβάνει τους πόρους της μεμβράνης και αντιδρά επιλεκτικά με κάποιο από τα συστατικά (permeates) του υπό διαχωρισμό ρευστού (feed) με αποτέλεσμα να τα διαχέει προς την άλλη πλευρά της μεμβράνης. Οι υγρές μεμβράνες μπορούν να θεωρηθούν ως μία ειδική κατηγορία συμπαγών μεμβρανών. Εξαιτίας της χημικής αστάθειας των υγρών συμπλόκων καθώς και της φυσικής αστάθειας των μεμβρανών που φέρουν αυτά, οι υγρές μεμβράνες έχουν κι αυτές περιορισμένες εμπορικές εφαρμογές, όπως ο εκλεκτικός διαχωρισμός μεταλλικών ή άλλων ενώσεων από ένα ιοντικό μέσο.

Η χημική σύσταση των μεμβρανών τις διαχωρίζει σε α) πολυμερικές β) ανόργανες και γ) σύνθετες (οργανικές-ανόργανες) μεμβράνες. Οι ανόργανες-κεραμικές μεμβράνες αποτελούν μία ειδική κατηγορία πορώδων μεμβρανών και διαθέτουν τόσο ανθεκτικότητα σε διαλύτες, όσο και θερμική σταθερότητα. Επίσης, οι ανόργανες μεμβράνες σύμφωνα με την πορώδη δομή τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε μεμβράνες “πυκνής” δομής (dense membranes) και σε πορώδεις μεμβράνες (porous membranes). Οι μη πορώδεις μεταλλικές μεμβράνες και ειδικότερα οι μεμβράνες από παλλάδιο, θεωρούνται κατάλληλες για το διαχωρισμό του υδρογόνου από μίγματα αερίων, ενώ οι υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες έχουν αναπτυχθεί ώστε να διευκολύνουν φαινόμενα μεταφοράς [7, 36, 37, 38, 39].



1. Τροποποιημένο διαχωριστικό στρώμα (πυκνό ή <math>< 2 \text{ nm}</math>)
2. Διαχωριστικό στρώμα (2-50 nm)
3. Ενδιάμεσο διαπερατό μη εκλεκτικό στρώμα (τα) (50-1000 nm)
4. Πορώδες υπόστρωμα (1-15 μm)

- 1+2+3+4 μεμβράνες νανοδιήθησης (nanofiltration) ή διαχωρισμού αερίων
 2+3+4 μεμβράνες υπερδιήθησης (ultrafiltration)
 3+4 μεμβράνες μικροδιήθησης (microfiltration)

Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση ασύμμετρης κεραμικής μεμβράνης.

Οι κεραμικές μεμβράνες ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων μεμβρανών, και αποτελούνται από περισσότερα από ένα επίπεδα, του ίδιου ή διαφορετικών κεραμικών υλικών. Οι μεμβράνες αυτές διαθέτουν γενικά ένα μακροπορώδες υπόστρωμα, ένα ή δύο ενδιάμεσα μεσοπορώδη στρώματα, και ένα πολύ λεπτό μικροπορώδες (ή μη πορώδες) επιφανειακό στρώμα. Μία κεραμική μεμβράνη απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα 8. Όπως φαίνεται και από το σχήμα αυτό, το μακροπορώδες υπόστρωμα είναι γενικά φθινό, ανισότροπου τύπου και υψηλής διαπερατότητας (ώστε να μην είναι εμπόδιο στη διέλευση του υλικού). Για λόγους μηχανικής και χημική σταθερότητας, ακολουθεί ένα ενδιάμεσο διαπερατό μη-εκλεκτικό στρώμα, στο οποίο στηρίζεται η καθαυτό μεμβράνη με πόρους της τάξης 50 nm-1 μm, ενώ προστίθεται και ένα διαχωριστικό στρώμα με πόρους 2-50 nm για μηχανική-χημική προστασία. Τα ενδιάμεσα επίπεδα, γεφυρώνουν τις διαφορές που παρουσιάζουν τα διάφορα μεγέθη πόρων, ανάμεσα στο μακροπορώδες υπόστρωμα και στο επιφανειακό στρώμα, όπου λαμβάνει χώρα ο πραγματικός διαχωρισμός. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κεραμικών μεμβρανών είναι Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , ή ένα συνδυασμός των υλικών αυτών. Τόσο η διαπερατότητα, όσο και ο συντελεστής διαχωρισμού μίας κεραμικής μεμβράνης είναι δύο ενδεικτικά μεγέθη της απόδοσης της. Σε μία πορώδη κεραμική μεμβράνη, τα μεγέθη αυτά εξαρτώνται από το πάχος, το μέγεθος των πόρων, και το πορώδες δίκτυο της επιφάνειας της μεμβράνης, ενώ για μία μη πορώδη κεραμική μεμβράνη οι κανόνες στους οποίους βασίζονται η διέλευση και ο διαχωρισμός είναι περισσότερο πολύπλοκοι. Οι εφαρμογές και οι μηχανισμοί διαχωρισμού μίας πορώδους κεραμικής μεμβράνης, εξαρτώνται άμεσα από το μέγεθος των πόρων της, όπως φαίνεται και στο Πίνακα 1, που ακολουθεί [7, 36, 37, 38, 39].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Κατηγορίες Κεραμικών Μεμβρανών

Είδος ^α	Μέγεθος πόρων (nm)	Μηχανισμός μεταφοράς μάζας	Εφαρμογές
Μακροπορώδεις	>50	Ιξώδης ροή	UF, MF ^β
Μεσοπορώδεις	2-50	Διάχυση Knudsen	UF, NF ^β , Διαχωρισμός αερίων
Μικροπορώδεις	<2	Configurational diffusion	Διαχωρισμός αερίων
Μη πορώδεις (πυκνές)	-	Διαλυτοποίηση/Διάχυση	Διαχωρισμός αερίων, Αντίδραση

^α Ταξινόμηση κατά IUPAC

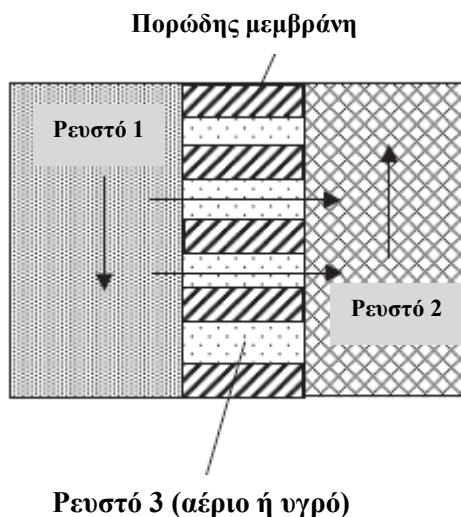
^β UF (Ultrafiltration), MF (Microfiltration), NF (Nanofiltration)

4.3 Χημικές διεργασίες μεμβρανών

4.3.1 Μεμβράνη επαφής-CONTACTOR

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται ως μέσα επαφής είναι μη εκλεκτικές. Αντίθετα, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στις συμβατικές διαδικασίες διαχωρισμού, περιλαμβάνουν ένα εκλεκτικό στρώμα για το διαχωρισμό των ρευστών. Επομένως, ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται στις μεμβράνες επαφής βασίζεται κυρίως στην ίδια αρχή με τις συμβατικές μεθόδους επαφής, δηλαδή την ισορροπία φάσεων. Το Σχήμα 9 απεικονίζει τις αρχές της διαδικασίας σύμφωνα με τις οποίες η πορώδης μεμβράνη διαχωρίζει δυο ρευστά (αέριο ή υγρό), μεταξύ τους και λαμβάνει χώρα μεταφορά μάζας μέσα από την πορώδη μεμβράνη μέσω διάχυσης. Οι μεμβράνες επαφής αντιπροσωπεύουν μια τεχνολογία, όπου τα πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται ως 'μέσον αύξησης της διεπιφάνειας' για τη μεταφορά μάζας ενδιάμεσης φάσης. Επίσης, όλες οι παραδοσιακές διεργασίες όπως απορρόφηση

αερίου, απόσταξη, εκχύλιση, κρυστάλλωση και κατάλυση μέσω μεταφοράς φάσης πραγματοποιούνται σε αυτές τις μεμβράνες [7, 36, 37].



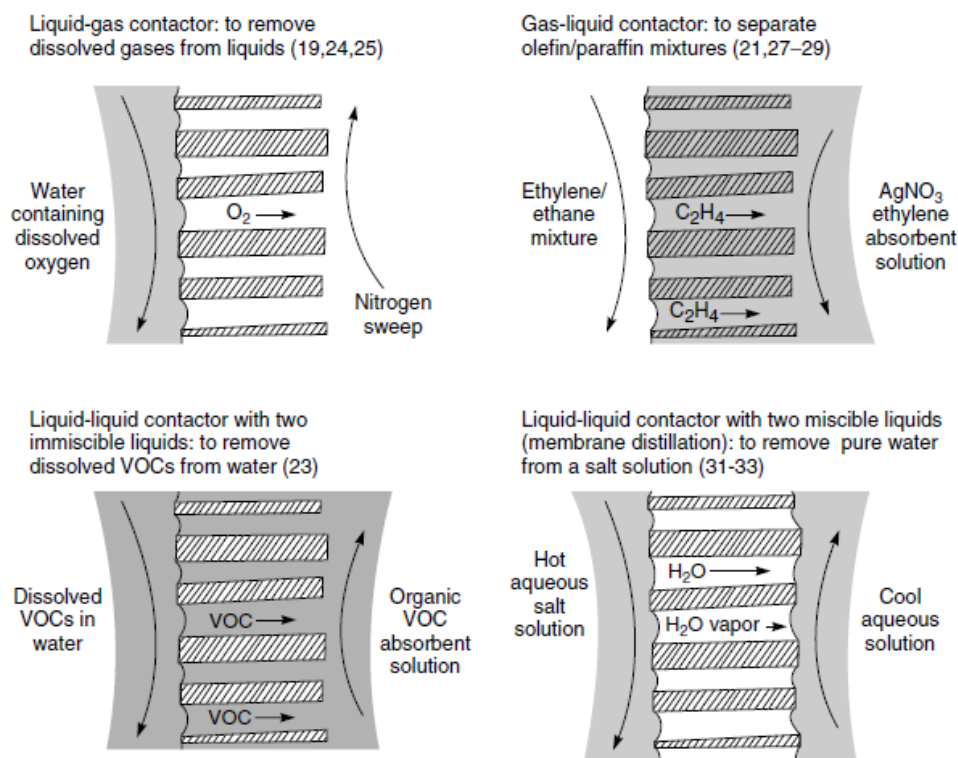
Σχήμα 9. Αρχή λειτουργίας μεμβράνης επαφής

Οι μεμβράνες επαφής είναι συνήθως διατάξεις κελύφους-σωλήνα, που περιέχουν μικροπορώδεις τριχοειδείς κοίλες ίνες. Οι πόροι της κάθε ίνας είναι αρκετά μικροί έτσι ώστε οι τριχοειδείς δυνάμεις να προλαβαίνουν την άμεση ανάμειξη των φάσεων εκατέρωθεν της μεμβράνης. Οι μεμβράνες επαφής χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαλυτοποιημένων αερίων σε υγρό (υγρό στην τροφοδοσία/αέριο στους πόρους) ή για τον διαχωρισμό αερίων (μίγμα αερίων στην τροφοδοσία/υγρό στους πόρους για τη χημική δέσμευση ενός από τα συστατικά του αερίου μίγματος) ή για την απομάκρυνση μη αναμίξιμων συστατικών από ένα υγρό (υγρό με μη αναμίξιμα συστατικά στην τροφοδοσία/υγρό με χημική συνάφεια στα μη αναμίξιμα συστατικά στους πόρους), ή για απόσταξη μέσα από τους πόρους (υγρό και στις δύο πλευρές της μεμβράνης, ατμός μέσα στους πόρους). Οι διάφοροι τύποι μεμβράνης επαφής απεικονίζονται στο Σχήμα 10 [36, 37].

Τα πλεονεκτήματα των μεμβρανών επαφής είναι η υψηλή ειδική επιφάνεια ανά όγκο και ο φυσικός διαχωρισμός των φάσεων από τη μεμβράνη. Πιο αναλυτικά, η περιοχή της μεμβράνης μεταξύ των δύο φάσεων είναι ανεξάρτητη από τους

σχετικούς ρυθμούς ροής τους, έτσι ώστε οι μεγάλες διαφορές στο ρυθμό ροής δεν προκαλούν διοχέτευση, πλημμύρες ή κακή επαφή της φάσης. Ακόμα, με αυτό τον τύπο μεμβρανών αποφεύγεται η παράσυρση μεταξύ των φάσεων κατά το διαχωρισμό τους ακόμη και αν οι δύο φάσεις έχουν την ίδια πυκνότητα. Μειονέκτημα του τύπου αυτού μεμβράνης είναι η φύση της διεπιφάνειας της η οποία λόγω της χρήσης της, παρουσία υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων όπως και ισχυρών διαλυτών, παρουσιάζει φθορές. Συνεπώς, κατάλληλες μεμβράνες για τις διεργασίες επαφής μέσω μεμβράνης αποδεικνύονται οι κεραμικές που έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τις πολυμερικές [36, 37].

Η χρήση κεραμικών υλικών στη διεπιφάνεια της μεμβράνης για διεργασίες αέριου-υγρού ή υγρού-υγρού προσδίδει υψηλή χημική και θερμική αντίσταση καθώς και καλή μηχανική αντοχή. Επομένως, οι πρώτες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι κεραμικές κοίλων ινών πορώδεις ή συμπαγείς. Οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στο διαχωρισμό αερίων, σε αντιδραστήρες μεμβράνης κ.α. [7, 36, 37].



Σχήμα 10. Παραδείγματα μεμβρανών επαφής και εφαρμογές τους

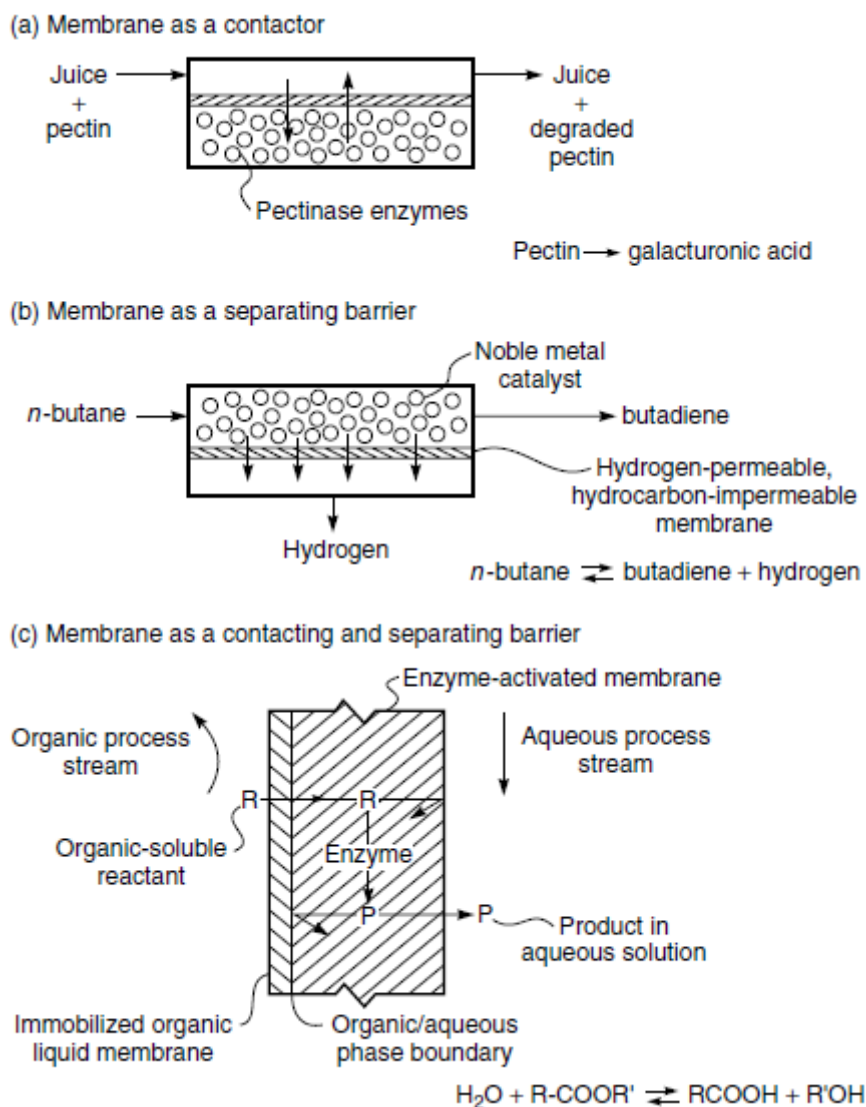
4.3.2 Αντιδραστήρας μεμβράνης

Η τεχνολογία μεμβρανών στις αρχές του 1980 είχε αναπτυχθεί για την εκλεκτική απομάκρυνση των προϊόντων των χημικών αντιδράσεων. Οι αντιδραστήρες μεμβράνης συνδυάζουν την αντίδραση και το διαχωρισμό προϊόντων ή συνδυάζουν την ανάμιξη/διανομή και αντίδραση των αντιδρώντων. Οι τύποι αυτοί μεμβρανών βρήκαν πρώτα εφαρμογή σε βιολογικά συστήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα τελευταία χρόνια, ωστόσο, η διαθεσιμότητα κεραμικών ή μεταλλικών μεμβρανών τις εδραίωσε σε καταλυτικές αντιδράσεις [7, 36, 37].

Δυο τύποι αντιδραστήρα μεμβράνης έχουν χρησιμοποιηθεί, ο πρώτος είναι τύπου μεμβράνης επαφής. Πιο αναλυτικά, οι αντιδραστήρες μεμβράνης εφαρμόζονται για συμβατικούς χημικούς διαχωρισμούς. Καθώς το μέσο αντίδρασης ρέει μέσω του θαλάμου τροφοδοσίας, τα αντιδρώντα διαχέονται μέσω της μεμβράνης, αντιδρούν στους πόρους και στη συνέχεια διαχέονται έξω στο χώρο διαπέρασης για να συλλεχθούν, ως ένα ρεύμα προϊόντος. Η μεμβράνη παρέχει μια μεγάλη περιοχή ανταλλαγής μεταξύ του καταλυτικού υλικού και του μέσου αντίδρασης, αλλά δεν εκτελεί καμία λειτουργία διαχωρισμού. Ένας άλλος τύπος αντιδραστήρα μεμβράνης χρησιμοποιεί τις ιδιότητες διαχωρισμού της μεμβράνης. Πιο αναλυτικά, η μεμβράνη μετατοπίζει την ισορροπία της χημικής αντίδρασης με επιλεκτική αφαίρεση ενός από τα προϊόντα της αντίδρασης προς την πλευρά του προϊόντος. Επίσης, υπάρχει και ο τύπος αντιδραστήρα μεμβράνης που συνδυάζει τις λειτουργίες μεμβράνης επαφής και διαχωρισμού. Συγκεκριμένα, παρέχεται στη ζώνη αντίδρασης ένα συγκεκριμένο αντιδραστήριο παρέχοντας βέλτιστη αναλογία συγκέντρωσης των δυο αντιδρώντων ροών. Συνεπώς, η απόδοση μπορεί να αυξηθεί ή/και η εκλεκτικότητα μπορεί να βελτιωθεί καταστέλλοντας ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις (Σχήμα 11) [7, 36, 37].

Στον καταλυτικό αντιδραστήρα μεμβράνης η σύζευξη της μεμβράνης με τον καταλύτη επιτυγχάνεται βασικά με τρεις τρόπους. Πιο αναλυτικά α) η μεμβράνη συνδέεται με τους καταλύτες και σχηματίζει το εσωτερικό τοίχωμα του σωληνοειδούς αντιδραστήρα μεμβράνης, β) η ίδια η μεμβράνη είναι καταλυτικά ενεργή, στην οποία ο ενεργός καταλύτης είναι ακινητοποιημένος πάνω στο λεπτό διαχωριστικό υμένιο της μεμβράνης το οποίο με τη σειρά του είναι υποστηριγμένο από μακροπορώδες υπόστρωμα και, γ) ο καταλύτης εμποτίζεται στους πόρους του μικροπορώδους

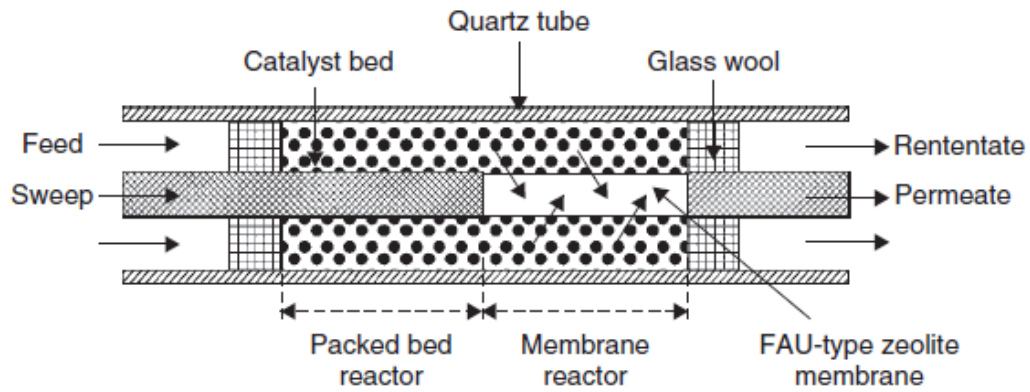
διαχωριστικού υμενίου είτε ως μεμονωμένα σωματίδια, είτε ως ένα στρώμα [7, 36, 37].



Σχήμα 11. Τύποι αντιδραστήρων μεμβράνης

Οι μικροπορώδεις μεμβράνες συνήθως χρησιμοποιούνται σε διάταξη αντιδραστήρα μεμβράνης σταθερής κλίνης (packed bed membrane reactor, PBMR) (Σχήμα 12). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι καταλύτες τοποθετούνται στην πλευρά τροφοδοσίας της μεμβράνης, ενώ ένα φέρον αέριο, όπως ήλιο ή αργό ρέει στην πλευρά διαπέρασης της μεμβράνης. Οι αντιδραστήρες μεμβράνης σταθερής κλίνης

παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις και μετατροπές, σε σύγκριση με τους κοινούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης.



Σχήμα 12. Διάταξη αντιδραστήρα μεμβράνης σταθερής κλίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ρωμανός Γ. (2001), «Σταθμική και ογκομετρική μελέτη ρόφησης και διαπερατότητας πορωδών κόννεων και μεμβρανών και χαρακτηρισμός της πορώδους δομής», Διδακτορική διατριβή, Αθήνα
2. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, (1994), “Recommendations for the characterization of porous solids”, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758
3. Peidong Yang (2003), “*The Chemistry of Nanostructured Materials*”, World Scientific
4. Zeid A. Allothman, “A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials”, *Materials*, 2012, 5, 2874-2902
5. Kresge, C. T. et. al. *Nature*, 1992, 359, 710-713
6. Kruk, M. et. al. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1961-1968
7. Ferdi Schiith, Kenneth S. W Sing, and Jens Weitkamp, “*Handbook of Porous Solids*”, Wiley-VCH, 2002
8. Liu, W. et. al. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 109, 257-261.
9. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, 666
10. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 6, 2007
11. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7752 – 7777
12. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 1276.
13. Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, and J. T. L. Thong, *Small*, 6 (2), 195–200 (2010).
14. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature*, 438, 2005
15. Xuesong Li, Weiwei Cai, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff, *Nano Letters*, 9, 12, 2009
16. Sukang Bae et all, *Nature Nanotechnology*, 5, 2010
17. Seunghyun Lee, Kyunghoon Lee and Zhaohui Zhong, *Nano Letters*, 10, 2010

18. Hummers, William S, Offeman, Richard E, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1958
19. Ganhua Lu, Shun Mao, Sungjin Park, Rodney S. Ruoff, and Junhong Chen, *Nano Res*, 2, 2009
20. Jianfeng Shen, Min Shi, Na Li, Bo Yan, Hongwei Ma, Yizhe Hu, and Mingxin Ye, *Nano Res*, 3, 2010
21. Zhang, *Applied Surface Science*, 2012, 258
22. Ying-Kui Yang, Cheng-En He, Wen-Jie He, Lin-Juan Yu, Ren-Gui Peng, Xiao-Lin Xie, Xian-Bao Wang, Yiu-Wing Mai, *J Nanopart Res*, 2011, 13
23. Jizhen Ma, Jintao Zhang, Zhigang Xiong, Yu Yong and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21
24. Baojiang Jiang, Chungui Tian, Gang Song, Wei Chang, Guofeng Wang, Qian Wu, Honggang Fu, *J Mater Sci*, 2013, 48
25. Renu Pasricha, Shweta Gupta, and Avanish Kumar Srivastava, *Small*, 5, 2009
26. Xiangyan Zhou, Marco Dorn, Jürgen Vogt, Daniel Spemann, Wei Yu, Zhengwei Mao, Irina Estrela-Lopis, Edwin Donath and Changyou Gao, *Nanoscale*, 2014, 6
27. Chen H., Muller M. B., Gilmore K. J., Wallace G. G., Li D., *Adv. Mater.* 2008, 20, 3557–3561.
28. Park S., Mohanty N., Suk J. W., Nagaraja A., An J., Piner R. D., Cai W., Dreyer D. R., Berry V., Ruoff R. S., *Adv. Mater.* 2010, 22, 1736–1740.
29. Hu W., Peng, C., Luo W., Lv M., Li X., Li D., Huang Q., Fan C., *ACS Nano* 2010, 4, 4317–4323.
30. Akhavan O., Ghaderi E., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20214–2022
31. Haiqun Chen, Marc B. Muller, Kerry J. Gilmore, Gordon G. Wallace and Dan Li, *Adv. Mater.* 2008, 20, 3557–3561
32. Shaobin Liu, Tingying Helen Zeng, Mario Hofmann, Ehdi Burcombe, Jun Wei, Rongrong Jiang, Jing Kong and Yuan Chen, *ACS Nano*, 5, 9, 6971–6980, 2011
33. Jizhen Ma, Jintao Zhang, Zhigang Xiong, Yu Yong and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3350
34. Xue-Fei Sun, Jing Qin, Peng-Fei Xia, Bei-Bei Guo, Chun-Miao Yang, Chao Song, Shu-Guang Wang, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 53–59
35. Zengjie Fan, Bin Liu, Jinqing Wang, Songying Zhang, Qianqian Lin, Peiwei Gong, Limin Ma, and Shengrong Yang, *Adv. Funct. Mater.* 2014

- 36.** Richard W. Baker (2004), *“Membrane Technology and Applications”*, Second Edition, Wiley-VCH
- 37.** Kang Li (2007), *“Ceramic Membranes for Separation and Reaction”*, Wiley-VCH
- 38.** Βεζύρη Χ. (2012) *«Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Προσανατολισμένων Υμενίων Μοριακών Ηθμών και Σύνθετων Πορωδών Υλικών με Νανοδομές Άνθρακα»*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα
- 39.** Λαμπρόπουλος Α. (2009), *«Ανάπτυξη Σύνθετων Μεμβρανών Νανοδομών Άνθρακα και Πυριτίου για το Διαχωρισμό Μειγμάτων Αερίων και Μελέτη Νανοδομών Άνθρακα για την Αποθήκευση Υδρογόνου»*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1. Προσρόφηση αερίων σε πορώδη υλικά

1.1 Εισαγωγή

Τα μόρια του αερίου όταν συγκρούονται με μια στερεή επιφάνεια και αν οι ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων του αερίου και του στερεού είναι σχετικά ισχυρές, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του αερίου στη διεπιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό καλείται προσρόφηση, το αέριο καλείται προσροφούμενη ουσία (adsorbate) και το στερεό προσροφητής (adsorbent). Ο όρος προσρόφηση (adsorption) έχει σήμερα διεθνώς οριστεί ως η αύξηση (θετική προσρόφηση ή απλά προσρόφηση) ή η ελάττωση (αρνητική προσρόφηση ή εκρόφηση) της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων συστατικών σε μία διεπιφάνεια [1].

Αντίθετα, ο όρος απορρόφηση (absorption) ορίζεται ως το φαινόμενο, όπου τα μόρια ενός αερίου εισέρχονται μέσα στο πλέγμα του απορροφητικού στερεού ή στον κυρίως όγκο ενός διαλύτη. Ο όρος ρόφηση (sorption) είναι γενικότερος και περιλαμβάνει την προσρόφηση σε μία επιφάνεια, την απορρόφηση με διείσδυση του αερίου μέσα στη μάζα του στερεού και την τριχοειδή συμπύκνωση (capillary condensation) στο εσωτερικό των πόρων.

Η ποσότητα ενός αερίου που ροφάται σε δείγμα στερεού είναι ανάλογη της θερμοκρασίας T , της πίεσης P του αερίου και της φύσης τόσο του αερίου όσο και του στερεού. Εάν n είναι η ποσότητα του ροφημένου αερίου, εκφρασμένη σε moles ανά gram στερεού, τότε είναι:

$$n = f(P, T) \quad (1)$$

Για δεδομένο αέριο που προσροφάται σε συγκεκριμένο στερεό, το οποίο διατηρείται σε μία καθορισμένη θερμοκρασία, η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην:

$$n = f(P)T \quad (2)$$

Εάν η θερμοκρασία είναι μικρότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η εναλλακτική μορφή:

$$n = f(P/P_0)T \quad (3)$$

είναι χρησιμότερη. Η πίεση P_0 είναι η τάση ατμών της προσροφούμενης ουσίας. Οι εξισώσεις (2) και (3) είναι εκφράσεις των ισοθέρμων ρόφησης, δηλαδή των σχέσεων, σε σταθερή θερμοκρασία, μεταξύ της ποσότητας του ροφούμενου αερίου και της πίεσης ή της σχετικής πίεσης αντίστοιχα.

1.2 Δυνάμεις προσρόφησης.

Ανάλογα με το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ ροφούμενης ουσίας και προσροφητή, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως φυσική ή χημική. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη φυσική ρόφηση είναι κατά κύριο λόγο δυνάμεις van der Waals, ελκτικές ή και απωστικές (dispersion–repulsion forces), καθώς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις (coulombic forces), οι οποίες περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων που υφίστανται πόλωση ή που έχουν διπολική ή τετραπολική ροπή. Οι δυνάμεις van der Waals αναπτύσσονται σε κάθε σύστημα φυσικής ρόφησης, ενώ συνεισφορά ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων εμφανίζεται σε ιοντικά ή πολικά στερεά υλικά όπως οι ζεόλιθοι ή οξειδία μετάλλων [2, 3].

Η φυσική προσρόφηση είναι πάντοτε εξώθερμη και η θερμότητα που εκλύεται είναι της τάξης των θερμοτήτων υγροποίησης των αερίων, δηλαδή συνήθως 5-50 kJ·mol⁻¹. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πρακτικά ανύπαρκτη, με συνέπεια τη σχετικά ταχεία αποκατάσταση ισορροπίας, με εξαίρεση αρκετά πορώδη υλικά όπου η διάχυση του αερίου στους πόρους είναι το καθοριστικό για την ταχύτητα προσρόφησης στάδιο. Χαρακτηριστικό επίσης της φυσικής ρόφησης είναι η δυνατότητα σχηματισμού πολλαπλών στρωμάτων προσροφημένου συστατικού.

Η χημειορόφηση μπορεί να είναι (σπάνια όμως) και ενδόθερμη, πάντοτε όμως χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοότητες ρόφησης (ΔH_s), συχνά συγκρίσιμες με αυτές των απλών χημικών αντιδράσεων (50-500 kJmol⁻¹). Το γεγονός αυτό, συνδυαζόμενο με άλλα πειραματικά δεδομένα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι συμβαίνει χημική αντίδραση και δημιουργείται ομοιοπολικός χημικός δεσμός μεταξύ υποστρώματος και ροφούμενου σώματος. Επιπρόσθετα, η χημειορόφηση διακρίνεται από σχετικά υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και περιορίζεται σε μονομοριακή σχεδόν κάλυψη της στερεής επιφάνειας. Για τα περισσότερα αέρια η χημειορόφηση πάνω στις διάφορες διεπιφάνειες (στερεών-αερίων) γίνεται συνήθως σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες,

ενώ στις συνηθισμένες θερμοκρασίες έχουμε σχεδόν πάντα φυσική προσρόφηση αερίων πάνω σε στερεά σώματα [2, 3].

1.3 Ισόθερμες ρόφησης.

Μετά από την παρέλευση ικανού χρόνου έκθεσης του στερεού στο αέριο, αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ αέριας και προσροφημένης φάσης. Ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού, v , εξαρτάται από τη θερμοκρασία, T , την πίεση του αερίου, P και την ισχύ των αλληλεπιδράσεων των μορίων του αερίου με τη στερεή επιφάνεια (δυναμικό ρόφησης), E .

$$v = f(P, T) \quad (4)$$

Σε σταθερή θερμοκρασία και για συγκεκριμένο ζεύγος στερεού-αερίου η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$v = f(P) \quad (5)$$

Η γραφική παράσταση της συνάρτησης (5) καλείται ισόθερμη ρόφησης για το συγκεκριμένο σύστημα προσροφούμενης ουσίας-προσροφητή και για δεδομένη θερμοκρασία. Εάν το πείραμα προσδιορισμού της ισόθερμης γίνεται με την αποκατάσταση ισορροπίας σε διαδοχικά υψηλότερες πιέσεις, η ισόθερμη καλείται ισόθερμη προσρόφησης, ενώ εάν προσδιορίζεται με διαδοχικά βήματα μείωσης της πίεσης αποτελεί την ισόθερμη εκρόφησης.

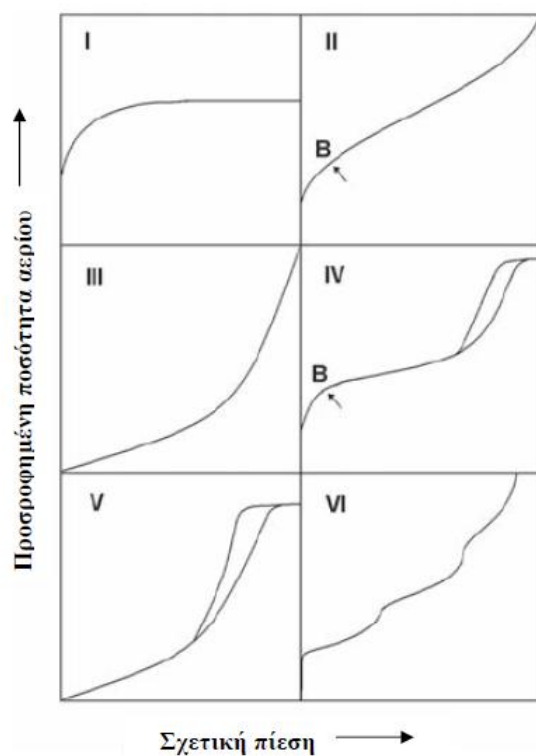
1.3.1 Τύποι ισόθερμων ρόφησης κατά IUPAC

Η ισόθερμη τύπου I (Langmuir) είναι αντιπροσωπευτική των μικροπορωδών στερεών και των ισόθερμων χημειορόφησης. Η ισόθερμη τύπου II παρατηρείται σε μη πορώδη στερεά ή υλικά με μακροπόρους. Το προσροφημένο αέριο σχηματίζει αρχικά μονοστοιβάδα, που καλύπτει όλη την επιφάνεια του στερεού, και στη συνέχεια πολυστοιβάδες (multilayer adsorption). Το σημείο καμψής B αντιστοιχεί στην πλήρη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας.

Οι ισόθερμες τύπου III και V προκύπτουν από την προσρόφηση ατμών (προσρόφηση για παράδειγμα υδρατμών από υδρόφοβα υλικά). Η ισόθερμη τύπου III παρουσιάζεται σε μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά, όταν υπάρχουν εξαιρετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού και αερίου. Στην περίπτωση αυτή, οι

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του αερίου είναι ισχυρότερες από τις αλληλεπιδράσεις στερεού-αερίου και η ρόφηση λαμβάνει χώρα ταχύτερα επάνω σε στοιβάδες ροφημένων μορίων, οπότε δεν υπάρχει ευκρινές σημείο καμπής, δηλαδή το “γόνατο” που αντιστοιχεί στη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας δεν είναι εμφανές.

Οι ισόθερμες τύπου IV και V χαρακτηρίζονται από ένα βρόχο υστέρησης (hysteresis loop), ο οποίος οφείλεται στο γεγονός ότι η εκρόφηση από τους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες πιέσεις από εκείνες στις οποίες λαμβάνει χώρα η προσρόφηση από αντίστοιχου μεγέθους πόρους. Τέλος, ο σπάνιος τύπος κλιμακωτής ισόθερμης τύπου VI συναντάται σε μη πορώδη υλικά με εξαιρετικά ομοιόμορφη επιφάνεια [3, 4].



Σχήμα 1. Τύποι ισόθερμων ρόφησης

1.4 Μέθοδος BET

Η μέθοδος BET βασίζεται σε ένα μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Langmuir, στο οποίο η επιφάνεια ενός στερεού εκλαμβάνεται ως ένα σύνολο θέσεων ρόφησης, κάθε μία εκ των οποίων μπορεί να καταληφθεί από μόνο ένα μόριο ροφημένης ουσίας [5]. Αυτές οι θέσεις είναι ουσιαστικά τα φρεάτια δυναμικού που απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Το φαινόμενο της ρόφησης αντιμετωπίζεται ως μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, κατά την οποία ο ρυθμός συμπύκνωσης των μορίων από την αέρια φάση επάνω σε κενές θέσεις ρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια εξατμίζονται από κατειλημμένες θέσεις της επιφάνειας του στερεού. Ο Langmuir αναφέρθηκε στην πιθανότητα ότι η ισορροπία συμπύκνωσης-εξάτμισης θα μπορούσε να επεκτείνεται σε δεύτερο ή και σε περισσότερα στρώματα μορίων, δηλαδή στην πιθανότητα ορισμένα μόρια της αέριας φάσης να προσπίπτουν και να συμπυκνώνονται επάνω σε ήδη συμπυκνωμένα μόρια και κατόπιν να εξατμίζονται. Η θεωρία BET επέκτεινε τη θεωρία του Langmuir στο σχηματισμό δεύτερου, καθώς και περισσότερων στρωμάτων μορίων, συμπληρώνοντας πολυάριθμες πειραματικές ενδείξεις που καθιστούσαν πολύ πιθανό το ενδεχόμενο πολυστρωματικής προσρόφησης.

Οι Brunauer, Emmett και Teller κατέληξαν σε μία εξίσωση, που χρησιμοποιείται ευρέως σε όλες τις περιπτώσεις πολυστρωματικής ρόφησης. Οι θεωρήσεις που έκαναν είναι οι ακόλουθες:

1. Για όλα τα ροφημένα στρώματα εκτός από το πρώτο, η θερμότητα προσρόφησης είναι ίση με τη μοριακή θερμότητα συμπύκνωσης, q_L .
2. Σε όλα τα στρώματα εκτός από το πρώτο, οι συνθήκες εξάτμισης-συμπύκνωσης είναι ίδιες, δηλαδή ισχύει ότι $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \nu_i$ και $\alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_i$.
3. Όταν η πίεση της αέριας φάσης φτάνει την πίεση των κορεσμένων ατμών, P_o , για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, η προσροφημένη ουσία συμπυκνώνεται επάνω στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα ο αριθμός των σχηματιζόμενων στρωμάτων να είναι άπειρος.

Η εξίσωση BET έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{P}{n(P_o - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (6)$$

Η παράμετρος c της εξίσωσης BET ορίζεται ως εξής:

$$c = \frac{a_1 V_2}{a_2 V_1} \cdot e^{(q_1 - q_L) / RT} \quad (7)$$

στην πράξη όμως χρησιμοποιείται η απλοποιημένη μορφή της: $c = e^{(q_1 - q_L) / RT}$, όπου $(q_1 - q_L)$ είναι η καθαρή θερμότητα ρόφησης. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να δοθεί έμφαση σε αυτήν την καθαρά προσεγγιστική εξίσωση. Επίσης, από θεωρητικές μελέτες και ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων έχει διαπιστωθεί ότι ο παράγοντας $a_1 v_2 / a_2 v_1$ μπορεί να αποκλίνει σημαντικά από την τιμή 1. Οι συνήθεις τιμές κυμαίνονται από 0.02 έως 20 ενώ αναφέρονται και τιμές στο εύρος από 10^{-5} έως 10. Το γράφημα $(P/(nP_o))$ ως προς P/P_o είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση $s = (c-1) / n_m c$ και αποτέμνουσα $i = 1/n_m c$. Η ταυτόχρονη επίλυση των δύο εξισώσεων δίνει τις τιμές της χωρητικότητας μονοστοιβάδας nm και της σταθεράς c . Αρχικά έγινε η υπόθεση ότι η γραμμική περιοχή της εξίσωσης BET περιορίζεται στο εύρος σχετικών πιέσεων από 0.05 έως 0.35 [3].

1.5 Τριχοειδής συμπύκνωση - Εξίσωση Kelvin.

Η θεωρία της τριχοειδούς συμπύκνωσης αναπτύχθηκε από τον Zsigmondy, ο οποίος χρησιμοποίησε την αρχή στην οποία είχε καταλήξει ο Thomson (Lord Kelvin): “Κατά την ισορροπία πάνω από έναν κοίλο μηνίσκο υγρού η τάση ατμών είναι μικρότερη από την τάση ατμών του υγρού στην ίδια θερμοκρασία”. Η αρχή αυτή υπονοεί ότι ατμός είναι δυνατόν να συμπυκνωθεί σε υγρό στο εσωτερικό των πόρων ενός στερεού, σε πίεση μικρότερη της τάσης ατμών του υγρού.

Όταν ο συμπυκνώσιμος ατμός εισέρχεται στους πόρους του υλικού, λειτουργούν διάφοροι μηχανισμοί φυσικής ρόφησης στην επιφάνεια των πόρων, καθώς η σχετική πίεση ατμών αυξάνεται σταδιακά από το μηδέν έως τη μονάδα. Αρχικά, στην επιφάνεια των πόρων σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα. Καθώς η σχετική πίεση των ατμών αυξάνεται περισσότερο, αρχίζει να σχηματίζεται πολυστοιβάδα, που προκύπτει από τη συμπύκνωση ατμών στην επιφάνεια των πόρων και καλείται t-στρώμα (t-layer). Όταν η σχετική πίεση αυξηθεί ακόμα περισσότερο, στο εσωτερικό των πόρων επέρχεται τριχοειδής συμπύκνωση, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση Kelvin. Η σχετική πίεση αερίου στην οποία θα λάβει χώρα

τριχοειδής συμπίκνωση στο εσωτερικό ενός πόρου εξαρτάται τόσο από το αέριο και τις πειραματικές συνθήκες, όσο και από τα χαρακτηριστικά (μέγεθος και σχήμα) του πόρου. Οι πιο πολλές μελέτες προς την κατεύθυνση εξαγωγής μίας σχέσης που να καθορίζει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα τριχοειδής συμπίκνωση, έχουν γίνει είτε για κυλινδρικούς πόρους, είτε για σχισμοειδείς (slit pores), λόγω της εύκολα περιγράψιμης γεωμετρίας τους. Για την περίπτωση κυλινδρικών πόρων η τριχοειδής συμπίκνωση περιγράφεται από την εξίσωση Kelvin [3]:

$$\ln(P/P_o) = -\frac{\gamma N_{mol}}{RT} \cdot \left(\frac{1}{r_{c1}} + \frac{1}{r_{c2}} \right) \cdot \cos\theta_c \quad (8)$$

όπου r_{c1} , r_{c2} : οι κύριες ακτίνες καμπυλότητας του μηνίσκου σε ισορροπία με σχετική πίεση P/P_o ,

γ : η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια υγρού-ατμού ($N \cdot m^{-1}$),

V_{mol} : ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού μέσα στον πόρο ($m^3 \cdot mol^{-1}$),

θ_c : η γωνία επαφής στη διεπιφάνεια του υγρού μηνίσκου με τα τοιχώματα του πόρου,

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) και

T : η θερμοκρασία (K)

2. Διάχυση αερίων σε πορώδη υλικά

2.1 Εισαγωγή

Η διεργασία του φυσικού διαχωρισμού κατά τη διέλευση (permeation) μέσω πορωδών υλικών, περιλαμβάνει τις έννοιες των ρευμάτων τροφοδοσίας (feed), διαχωρισμού ή διηθήματος ή περάσματος (permeate) και του εναπομείναντος ρεύματος ή ρεύματος απόρριψης ή κατακράτησης (reject ή retentate) ή υπολείμματος ή συμπίκνωματος (ιδιαίτερα για τα υγρά).

Η τροφοδοσία αναφέρεται στο μίγμα προς διαχωρισμό, που εισέρχεται στη μονάδα διαχωρισμού από την οποία εξέρχονται τα άλλα δύο. Το ρεύμα κατακράτησης εξέρχεται από τη διαχωριστική μονάδα από την άλλη πλευρά από την οποία εισέρχεται η τροφοδοσία, με μειωμένη συγκέντρωση των συστατικών. Το

ρεύμα διαχωρισμού, που συλλέγεται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι εμπλουτισμένο με τα συστατικά που διέρχονται με υψηλότερους ρυθμούς.

Για κάθε διερχόμενο συστατικό i , κινητήρια δύναμη είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης στα άκρα της μεμβράνης

$$\frac{\partial C}{\partial x}$$

Αυτή η βαθμίδα συγκέντρωσης επιτυγχάνεται συνήθως με πίεση διερχόμενου ρεύματος σημαντικά χαμηλότερη από την πίεση τροφοδοσίας. Η συνακόλουθη κινητήρια δύναμη αναγκάζει κάθε συστατικό να διέλθει με τη δική του ταχύτητα από την τροφοδοσία στο διερχόμενο ρεύμα.

Η απόδοση των πορωδών υλικών ορίζεται με τη βοήθεια δυο απλών παραγόντων, της διαπερασης (permeability) και της διαπερατοεκλεκτικότητας (permselectivity), όπου:

Διαπέραση: ο ογκομετρικός (μαζικός ή γραμμοτυπικός) ρυθμός ροής του ρευστού που διαπερνά το υλικό ανά μονάδα επιφάνειας αυτού ανά μονάδα χρόνου.

Διαπερατοεκλεκτικότητα: (για διαλυμένες ουσίες και σωματίδια σε υγρά και αέρια: κατακράτηση-retention): το κλάσμα του διαλυμένου στην τροφοδοσία συστατικού που κατακρατείται στο υλικό.

Διαπερατοεκλεκτικότητα: (για μίγματα αναμειξίμων υγρών και αερίων: παράγοντας διαχωρισμού-separation factor): ο λόγος της συγκέντρωσης στο ρεύμα διαχωρισμού προς αυτόν στο ρεύμα τροφοδοσίας για δύο συστατικά.

Οι τιμές της κατακράτησης είναι ίσες ή μικρότερες της μονάδας, ενώ οι τιμές του παράγοντα διαχωρισμού ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας, που σημαίνει απλά ότι ένα συστατικό έχει αυξηθεί σε σχετική συγκέντρωση από την τροφοδοσία στο ρεύμα διαχωρισμού. Στην ιδανική περίπτωση προτιμάται τόσο υψηλή διαπερατοεκλεκτικότητα όσο και διαπέραση, αλλά τα έως τώρα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι κάθε απόπειρα για μεγιστοποίηση του ενός παράγοντα οδηγεί σε μείωση του άλλου. Η έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών επιδιώκει, μεταξύ άλλων, τη διερεύνηση αυτών των ορίων. Ο ρυθμός διέλευσης των συστατικών μέσα από το πορώδες υλικό είναι ανάλογος με την υπάρχουσα διαφορά δυναμικού (πτώση πίεσης, μεταβολή συγκεντρώσεων) και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους του. Επομένως, για την επίτευξη υψηλής διαπερασης, τα υλικά χρειάζεται να είναι εξαιρετικά λεπτά [6,7].

2.2 Θεωρία μεταφοράς αερίων

Μία απλοποιημένη ανάπτυξη της θεωρίας μεταφοράς αερίων διαμέσου ενός πορώδους υλικού, που αναφέρεται στη διέλευση μορίων ενός αερίου, είναι η διάχυση ενός αερίου μέσω του υλικού και εκφράζεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

όπου J είναι η ροή του αερίου, D ο συντελεστής διάχυσης και $\frac{\partial C}{\partial x}$ η βαθμίδα συγκέντρωσης του αερίου εκατέρωθεν της μεμβράνης.

Όταν η συγκέντρωση των αερίων είναι σταθερή, η ροή είναι σε μόνιμη κατάσταση. Θεωρώντας επίσης σταθερό το συντελεστή διάχυσης D , η εξίσωση (1) κατόπιν ολοκλήρωσης δίνει στην περίπτωση μεμβράνης:

$$J = D \frac{C_o - C_l}{l} \quad (2)$$

Όπου C_o και C_l είναι οι συγκεντρώσεις του διερχόμενου συστατικού στη διεπιφάνεια της μεμβράνης ανάντη (πλευρά υπερπίεσης) και κατόντη (υποπίεση) αντίστοιχα και l είναι το πάχος της μεμβράνης. Αυτή η σχέση, σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων (η πίεση στα κατόντη της μεμβράνης είναι συγκριτικά πολύ χαμηλή) μπορεί να εκφραστεί σε μία πιο χρήσιμη μορφή σε όρους πίεσης της διαλυμένης ουσίας p_o και p_l σύμφωνα με το νόμο του Henry:

$$C = S \cdot p \quad (3)$$

όπου S είναι ο συντελεστής διαλυτότητας ο οποίος παραμένει σταθερός με τη συγκέντρωση και p είναι η μερική πίεση του αερίου. Υποκαθιστώντας την εξίσωση (3) στην εξίσωση (2) προκύπτει:

$$J = DS \frac{(p_o - p_l)}{l} = \bar{P} \frac{(p_o - p_l)}{l} \quad (4)$$

όπου P είναι ο μέσος συντελεστής διαπερατότητας της διαλυτής ουσίας και σύμφωνα με την εξίσωση (4) ορίζεται ως εξής:

$$\bar{P} = D \cdot S \quad (5)$$

Ο συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης (permeability) ορίζεται λοιπόν ως το γινόμενο του συντελεστή διαλυτότητας του αερίου επί το συντελεστή διάχυσης του. Το μοντέλο ρόφησης-διάχυσης, το οποίο είναι αρκετά γενικό περιγράφει το μηχανισμό διέλευσης (permeation) ενός αερίου σύμφωνα με το οποίο, το αέριο προσροφάται στα ανάντη της μεμβράνης, διαλύεται, διαχέεται μέσω της μεμβράνης και εκροφάται στα κατόντη. Το μοντέλο αυτό εκφράζει το απλό γεγονός ότι όσο περισσότερα μόρια διαλύονται στο υλικό της μεμβράνης τόσο περισσότερα θα διέλθουν διαχεόμενα μέσω αυτού, επομένως η εκλεκτικότητα ως προς κάποιο συστατικό εξαρτάται όχι μόνο από την ταχύτητα με την οποία διαχέεται αυτό στη μεμβράνη αλλά και από το πόσο πολύ προσροφάται και διαλύεται στην επιφάνεια της.

Τα βήματα της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ταχέα και η θερμοδυναμική ισορροπία αερίου-διαλύματος επέρχεται γρήγορα στις επιφάνειες του υλικού, όταν οι πιέσεις είναι σταθερές. Αντίθετα το στάδιο της διάχυσης είναι συχνά πολύ αργό και είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Το στάδιο της προσρόφησης ελέγχεται από τη διαλυτότητα των αερίων στο υλικό, ενώ το στάδιο της διάχυσης περιγράφεται ποσοτικά από τον συντελεστή διάχυσης με αποτέλεσμα ο συντελεστής διαπερατότητας P να είναι προϊόν των δύο συντελεστών διαλυτότητας και διάχυσης. Η δε διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης περιγράφεται ποσοτικά από την εκλεκτικότητα, που αποτελεί το λόγο των μοριακών κλασμάτων κάθε αερίου στην πλευρά του διηθήματος και τη τροφοδοσία, αντίστοιχα.

Από πειράματα διαπερατότητας απλών αερίων τα οποία συμβολίζονται με “A” και “B” η διαπερατοεκλεκτικότητα ή ιδανική εκλεκτικότητα (ideal selectivity) ορίζεται ως ο λόγος των συντελεστών διαπερατότητας των δύο αερίων:

$$a_{A/B} = \frac{\bar{P}_A}{\bar{P}_B} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (6)$$

Η εκλεκτικότητα ως εκ τούτου είναι συνάρτηση των διαφορών των συντελεστών διαλυτότητας και διάχυσης των δύο αερίων. Ο διαχωρισμός αερίων ο οποίος ελέγχεται από τη διαχυτότητα, λαμβάνει χώρα στην περίπτωση χημικά όμοιων μορίων, όπως του O_2 και του N_2 , όπου ο διαχωρισμός οφείλεται στην εκλεκτική διέλευση του μικρότερου σε μέγεθος και περισσότερο ευκίνητου μορίου. Στην πραγματικότητα τα περισσότερα συστήματα διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών ελέγχονται από τη διαχυτότητα. Σε συγκεκριμένες βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές παρ'όλα αυτά, ο διαχωρισμός είναι προτιμότερο να επιτυγχάνεται λόγω διαφορών στη διαλυτότητα των προς διαχωρισμό αερίων [6,7].

2.3 Μηχανισμοί Μεταφοράς Αερίων διαμέσου Πορώδων Υλικών

Η εξαναγκασμένη ροή ενός καθαρού, μη προσροφήσιμου, και μη συμπυκνώσιμου αερίου διαμέσου ενός πορώδους υλικού ελέγχεται από αρκετούς διαφορετικούς μηχανισμούς μεταφοράς:

- (1) ιξώδης ροή ή ροή Poiseuille,
- (2) ροή Knudsen,
- (3) ροή λόγω επιφανειακής διάχυσης και
- (4) ενεργοποιημένη μικροπορώδης διάχυση (configurational or activated micropore diffusion).

Από την σχετική συνεισφορά των παραπάνω μηχανισμών στη συνολική μεταφορά, είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες σχετικές με τις χαρακτηριστικές δομικές παραμέτρους ενός πορώδους μέσου. Ενώ στα μεσοπορώδη και ειδικότερα στα μακροπορώδη υλικά οι μηχανισμοί μεταφοράς είναι κατεξοχήν Poiseuille, και Knudsen, στα μικροπορώδη υλικά, η μοριακή κοσκίνηση και η επιφανειακή διάχυση είναι οι δύο μηχανισμοί οι οποίοι ελέγχουν συνήθως τη μεταφορά μάζας διαμέσου του πορώδους υλικού. Οι δύο μηχανισμοί μεταφοράς Knudsen και Poiseuille διαφέρουν ως προς την αναλογία του αριθμού των διαμοριακών συγκρούσεων και των συγκρούσεων ανάμεσα στα μόρια και τα τοιχώματα των πόρων.

Ο αριθμός Knudsen, K_n , ορίζεται ως λ/d και αποτελεί τον λόγο της μέσης ελεύθερης διαδρομής ως προς τη διάμετρο του πόρου (με λ να αποτελεί την απόσταση την οποία διανύει ένα μόριο προτού ακολουθήσει η επόμενη σύγκρουση).

Έχοντας προχωρήσει στην παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου είναι σφαιρικά και διαμέτρου D , η μέση ελεύθερη διαδρομή λ μπορεί εύκολα να υπολογιστεί. Έτσι:

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi D^2 P} \quad (7)$$

Εναλλακτικά η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι δυνατόν να υπολογιστεί από το κινηματικό ιξώδες ν σύμφωνα με την εξίσωση

$$\lambda = 3\nu \left(\frac{\pi M}{8RT} \right)^{0.5} \quad (8)$$

Κατά γενική αρχή ορίζονται οι ακόλουθες συνθήκες:

- Για $K_n \gg 1$ η ροή θεωρείται τύπου Knudsen ή ροή ελεύθερων μορίων. Οι διαμοριακές συγκρούσεις δε λαμβάνονται υπόψη εν συγκρίσει με τις συγκρούσεις με τα τοιχώματα των πόρων.
- Για $K_n \ll 1$ κυριαρχούν οι συγκρούσεις μορίου-μορίου και η ροή διαμέσου του πορώδους υλικού η οποία προκαλείται από μία βαθμίδα πίεσης, θεωρείται τύπου Poiseuille ή ιξώδης ροή.
- Για $0,1 < K_n < 10$, οι δύο μηχανισμοί ροής αλληλοεπικαλύπτονται.

Οι μέσες ελεύθερες διαδρομές για τα μόρια H_2 , το CH_4 και το N_2 σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 15 °C είναι $\lambda_{H_2} = 117.7$ nm, $\lambda_{CH_4} = 51.6$ nm και $\lambda_{N_2} = 62.8$ nm για παράδειγμα. Σε πίεση 10 bar και θερμοκρασία 25 °C, η μέση ελεύθερη διαδρομή για το μόριο O_2 είναι $\lambda_{O_2} \approx 7$ nm ενώ σε 10 mbar 70 μm. Η ροή H_2 διαμέσου ενός πορώδους υλικού, το οποίο διαθέτει πόρους 10 nm δίνει μία τιμή του αριθμού Knudsen $K_n \approx 12$ και συνεπώς ο μηχανισμός μεταφοράς που επικρατεί είναι τύπου Knudsen, ενώ για τη ροή N_2 , ο αριθμός Knudsen είναι $K_n \approx 6$, τιμή η οποία ανήκει στην μεταβατική περιοχή τιμών του αριθμού Knudsen, όπου λαμβάνει χώρα συνδυασμός των δύο μηχανισμών ροής. Έτσι σε πόρους διαμέτρου μεγαλύτερους από 0.6 μm και σε συνθήκες περιβάλλοντος, για ροή N_2 , λαμβάνει χώρα ροή τύπου Poiseuille ή ιξώδης ροή.

2.3.1 Ιξώδης ροή (ή ροή Poiseuille)

Εάν οι διαμοριακές συγκρούσεις κυριαρχούν σε σύγκριση με τις συγκρούσεις με τα τοιχώματα των πόρων, ($K_n \ll 1$ που αντιστοιχεί στην περίπτωση πόρων μεγάλης διαμέτρου και σε σχετικά υψηλή πίεση), η εξαναγκασμένη από μία βαθμίδα πίεσης dP/dx ροή του αερίου διαμέσου ενός τριχοειδούς ακτίνας r ορίζεται ως ιξώδης ροή ή ροή Poiseuille. Ο όγκος του αερίου που διαπερνά ένα κυλινδρικό τριχοειδές μήκους l και ακτίνας r ανά μονάδα χρόνου προκύπτει από την εξίσωση Poiseuille ως εξής:

$$\dot{V} = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 l n} \quad (9)$$

όπου ΔP είναι η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν του τριχοειδούς, και n είναι το ιξώδες. Σύμφωνα με την εξίσωση (9) έχει γίνει η παραδοχή συνθηκών στρωτής ροής (δηλαδή το αέριο το οποίο είναι σε επαφή με τα τοιχώματα του τριχοειδούς είναι σε ηρεμία).

Κατόπιν των παραπάνω παραδοχών, η μοριακή ροή των αερίων ανά μονάδα διατομής και ανά μονάδα χρόνου εκφράζεται από την εξίσωση Hagen- Poiseuille:

$$J_v = \frac{r^2}{8n} \cdot \frac{P}{RT} \frac{dP}{dx} \quad (10)$$

Για τα πραγματικά πορώδη υλικά με κυλινδρικούς πόρους, η εξίσωση (10) χρειάζεται να τροποποιηθεί με την εισαγωγή του όρου ε/τ , ο οποίος είναι ο λόγος του πορώδους προς το “δαιδαλώδες των πόρων” (tortuosity). Γενικότερα, για τα πορώδη υλικά ισχύουν οι εμπειρικές εξισώσεις συνεχούς μέσου Darcy, Blake-Kozeny-Carman και Ergun. Η επιφάνεια των πόρων λαμβάνεται από το πορώδες ε , εφόσον $\varepsilon = n\pi r^2/A$ με n τον αριθμό των πόρων ανά μονάδα επιφάνειας A . Όσον αφορά τον όρο τ περιγράφει την πολυπλοκότητα της πορώδους δομής. Ο παράγοντας τ , ο οποίος εισήχθη ως όρος από τον Carman, ορίζεται ως το τετράγωνο του λόγου του κατά μέσο όρο αποτελεσματικού μήκους διαδρομής ως προς τη γεωμετρική διάσταση του υλικού. Η έκφραση λοιπόν της ιξώδους ροής J_v ενός αερίου διαμέσου ενός πορώδους υλικού πάχους Δx και υπό την εφαρμογή μίας διαφοράς πίεσης ΔP δίνεται από τον τύπο:

$$J_v = \frac{\varepsilon r^2 P \Delta P}{\tau 8n RT \Delta \chi} \quad (11)$$

Από την εξίσωση (11) προκύπτει ότι υπό συνθήκες ιξώδους ροής, η ροή των μορίων του αερίου μέσα από ένα πορώδες υλικό είναι ανάλογη του τετραγώνου της ακτίνας r , της κατά μέσο όρο πίεσης του αερίου P , δηλαδή του όρου $1/2(P_1 + P_2)$ και της διαφοράς πίεσης ΔP .

2.3.2 Ροή τύπου Knudsen

Εάν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη διάμετρο του πόρου, κατά τη μεταφορά του αερίου κυριαρχούν οι συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια του αερίου και τα τοιχώματα του πόρου ($K_n \gg 1$). Η ροή τύπου Knudsen J_K διαμέσου ενός επιμήκους τριχοειδούς ακτίνας r και υπό την επίδραση μίας βαθμίδας πίεσης dP/dx δίνεται από την εξίσωση:

$$J_K = \frac{D_K}{RT} \left(\frac{dP}{dx} \right) \quad (12)$$

όπου D_K είναι ο συντελεστής διάχυσης Knudsen και εξαρτάται από τη μέση ταχύτητα των μορίων του αερίου \bar{u} και από την ακτίνα του πόρου r μέσω της σχέσης:

$$D_K = \frac{2}{3} \bar{u} r \quad (13)$$

Η έκφραση της μέσης ταχύτητας των μορίων του αερίου προκύπτει από την κινητική θεωρία των αερίων:

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Όταν λαμβάνεται υπόψη η πραγματική δομή των πορωδών υλικών, η εξίσωση (14) χρειάζεται να τροποποιηθεί, ώστε να συμπεριληφθεί ο όρος ε/τ ο οποίος αποτελεί τον

λόγο του πορώδους προς το “δαϊδαλώδες των πόρων”. Αρκετοί επιστήμονες έχουν εισάγει στην εξίσωση της ροής τύπου Knudsen J_K περαιτέρω διορθωτικούς συντελεστές. Εξαιτίας της τραχύτητας των τοιχωμάτων του πόρου, λαμβάνουν χώρα ανακλάσεις κατά τη διάχυση των μορίων του αερίου οι οποίες υπακούουν στο συντελεστή $1/\theta_K$ με $\theta_K \geq 1$ ($\theta_K=1$ στη περίπτωση λείας επιφάνειας). Η τελική έκφραση της ροής τύπου Knudsen J_K διαμέσου ενός πορώδους υλικού πάχους $\Delta\chi$ υπό την επίδραση μίας διαφοράς πίεσης ΔP έχει ως εξής:

$$J_K = \frac{2\varepsilon r}{3\tau\theta_K} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \frac{\Delta P}{\Delta\chi} \quad (15)$$

ενώ ο συντελεστής διάχυσης Knudsen D_K εκφράζεται ως εξής:

$$D_K = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{\tau} ur \quad (16)$$

Από την εξίσωση (15) φαίνεται ότι η ροή τύπου Knudsen J_K είναι ανάλογη με τους όρους r , ΔP , και $M^{-0.5}$ αλλά δεν εξαρτάται από την απόλυτη πίεση P [6, 7].

2.3.3 Επιφανειακή διάχυση (Surface flow)

Η επιφανειακή διάχυση λαμβάνει χώρα, όταν τα προς διέλευση μόρια παρουσιάζουν ισχυρή συνάφεια με την επιφάνεια της μεμβράνης και προσροφώνται στα τοιχώματα των πόρων σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ή/και υψηλές πιέσεις. Στην περίπτωση που τα προσροφημένα μόρια παρουσιάζουν ευκινησία, είναι δυνατόν να λάβει χώρα επιφανειακή διάχυση, η έκταση της οποίας καθορίζεται από την ποσότητα των προσροφημένων μορίων και την ευκινησία τους. Η επιφανειακή ροή συχνά λαμβάνει χώρα παράλληλα με άλλους μηχανισμούς μεταφοράς, όπως η ιξώδης ροή ή η ροή τύπου Knudsen, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των πόρων της μεμβράνης.

2.3.4 Ενεργοποιημένη διάχυση (molecular sieving)

Αυτό το είδος διάχυσης θεωρείται επιφανειακή διάχυση στην οριακή εκείνη περίπτωση όπου το μέγεθος των πόρων γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθος των μορίων. Στο μηχανισμό αυτό μεταφοράς, η διάχυση θεωρείται “ενεργοποιημένη”

διεργασία και ο διαχωρισμός αποτελεί ισχυρή συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος των προς διαχωρισμό μορίων, του μεγέθους των πόρων και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων και των μορίων του αερίου.

Το δραστικό μέγεθος πόρων ενός μικροπορώδους υλικού είναι δυνατόν να προσδιοριστεί από τη μέτρηση της ροής αερίων μορίων διαφορετικού μεγέθους διαμέσου ενός πορώδους υλικού, είτε ανεξάρτητα, είτε ως συστατικά ενός μίγματος αερίων. Η μέθοδος βασίζεται στη βασική αρχή της μοριακής κοσκίνησης (molecular sieving), σύμφωνα με την οποία τα μόρια χρειάζεται να διαθέτουν μικρότερο μέγεθος από το μέγεθος των πόρων (ή το μέγεθος των εισόδων των πόρων) ώστε να διαπεράσουν το υλικό. Η προσέγγιση αυτή είναι απλή όταν εφαρμόζεται σε ένα πορώδες κρυσταλλικό στερεό, υπό την προϋπόθεση ότι το αέριο δεν μεταφέρεται μέσω ρωγμών ή οπών.

Ο συντελεστής διάχυσης, D_C , των μορίων του διαχύτη για την ενεργοποιημένη (μικροπορώδη) διάχυση ακολουθεί τη σχέση Arrhenius:

$$D_C = D_{C,o} \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad (17)$$

όπου $D_{C,o}$ είναι ένας συντελεστής αναλογίας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και E_m είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μικροπορώδους διάχυσης ($E_m > 0$) [6, 7].

2.3.5 Μηχανισμοί μεταφοράς σε μικροπορώδεις μεμβράνες.

Σε μεσοπορώδεις και μικροπορώδεις μεμβράνες με σχετικά μεγάλο εύρος μικροπόρους, η συνολική ροή είναι το άθροισμα της πυκνότητας ροής της αέριας φάσης εντός των πόρων (διάχυση τύπου Knudsen) και της προσροφημένης φάσης (επιφανειακή διάχυση). Σε μικρότερους πόρους, τα προσροφημένα μόρια βρίσκονται εντός του πεδίου δυνάμεων του απέναντι τοιχώματος και επειδή οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ελκτικές, το δυναμικό γίνεται πιο αρνητικό σε σχέση με αυτό της εξωτερικής επιφάνειας.

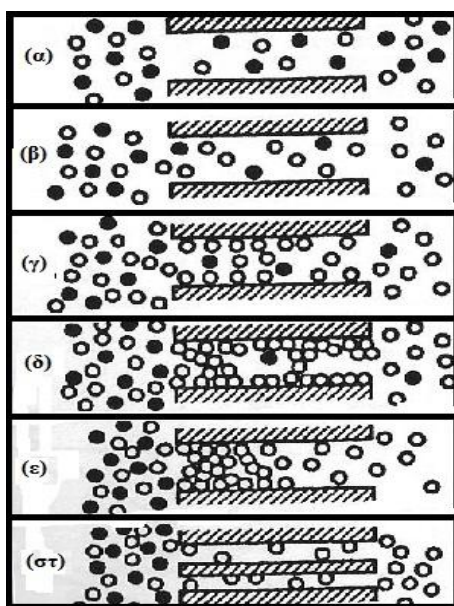
2.3.5.1 Μοντέλα μεταφοράς αερίων εντός μικροπόρων.

Ως συνέπεια της αλληλεπικάλυψης των δυναμικών ρόφησης, η ενέργεια εκρόφησης ενός μορίου από μία θέση προσρόφησης στην εναπομένουσα αέρια φάση εντός του πόρου καθίσταται μικρότερη. Σε αυτήν την αέρια φάση, η κίνηση του μορίου γίνεται ελεύθερα, με μέση ελεύθερη διαδρομή παραπλήσια της διαμέτρου του πόρου, όπως συμβαίνει κατά τη διάχυση τύπου Knudsen. Συνεπώς, η συνολική διαδικασία μετατόπισης από μία θέση ρόφησης σε άλλη περιλαμβάνει ένα ενεργοποιημένο βήμα εκρόφησης και ένα βήμα διάχυσης τύπου Knudsen. Για αυτό το λόγο, ο συγκεκριμένος τύπος μεταφοράς καλείται ενεργοποιημένη διάχυση τύπου Knudsen (activated Knudsen type diffusion ή gas translational (GT)). Επίσης, ένα ποσοστό μορίων του αερίου μετατοπίζεται ταυτόχρονα μέσω επιφανειακής διάχυσης, με μικρότερα άλματα μεταξύ παρακείμενων θέσεων ρόφησης και διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης. Επομένως, η συνολική ροή είναι το άθροισμα των συνεισφορών των δύο διαφορετικών μηχανισμών διάχυσης: $J_t = J_S + J_{K\alpha}$

2.4 Βασικοί μηχανισμοί διαχωρισμού αερίων με πορώδεις μεμβράνες

Οι διεργασίες διαχωρισμού με χρήση πορωδών μεμβρανών εξαρτώνται από παράγοντες, όπως το μέγεθος πόρων της μεμβράνης, το συνολικό πορώδες καθώς και από τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των ρευστών και της μεμβράνης. Όταν το μέγεθος των πόρων είναι πολύ μεγάλο ($\sim > 1\mu\text{m}$), τότε στο εσωτερικό τους δημιουργείται στρωτή ή τυρβώδης ροή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός συστατικών σε επίπεδο μεγέθους μορίων. Σε μοριακό επίπεδο οι μηχανισμοί που διέπουν τις διεργασίες διαχωρισμού αερίων περιγράφονται παρακάτω.

Οι βασικότεροι μηχανισμοί που διέπουν τον διαχωρισμό αερίων φαίνονται στο Σχήμα 2 και είναι: (α) ιξώδης ροή, (β) η διάχυση τύπου Knudsen, (γ) η επιφανειακή διάχυση, (δ) η ρόφηση σε συνδυασμό με επιφανειακή διάχυση, (ε) η τριχοειδής συμπίκνωση, (στ) ο μηχανισμός μοριακού ηθμού. Παρακάτω εξετάζονται οι μηχανισμοί διαχωρισμού των αερίων με την παραδοχή ότι ο πόρος είναι ευθύγραμμος, κυλινδρικού σχήματος, με λεία τοιχώματα.



Σχήμα 2. (α) ιξώδης ροή, (β) η διάχυση τύπου Knudsen, (γ) η επιφανειακή διάχυση, (δ) η ρόφηση σε συνδυασμό με επιφανειακή διάχυση, (ε) η τριχοειδής συμπύκνωση, (στ) ο μηχανισμός μοριακού ηθμού

Κατά την ιξώδη ροή, η διαφορά πίεσης στα άκρα του πόρου προκαλεί μακροσκοπική, στρωτή ροή (laminar flow) του ρευστού. Αυτή η βεβιασμένη ροή συμβαίνει παράλληλα με τη ροή από διάχυση. Όταν η διάμετρος του κυλινδρικού πόρου είναι αρκετά μεγαλύτερη από την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, συμβαίνουν κυρίως συγκρούσεις μεταξύ των μορίων του αερίου, με αποτέλεσμα η συνεισφορά από τα τοιχώματα να είναι αμελητέα. Στην περίπτωση αυτή ο μηχανισμός διάχυσης είναι ίδιος με αυτόν της διάχυσης στην αέρια φάση. Στην περίπτωση πόρων μικρού μεγέθους ή σε συνθήκες χαμηλής πίεσης, η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, μπορεί να γίνει συγκρίσιμη ή μεγαλύτερη από τη διάμετρο των πόρων. Συμβαίνει τότε οι συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα να είναι συχνότερες από τις διαμοριακές συγκρούσεις. Κάθε αέριο μόριο προσκρούοντας στα τοιχώματα του πόρου, ανταλλάσσει ενέργεια με τα άτομα ή μόρια της επιφάνειας και ανακλάται προς τυχαία κατεύθυνση, με ταχύτητα ανεξάρτητη της ταχύτητας πρόσκρουσης. Επίσης, τα διάφορα συστατικά ενός μίγματος αερίων ρέουν ανεξάρτητα το ένα από το άλλο. Ο παραπάνω μηχανισμός διάχυσης είναι γνωστός ως μηχανισμός Knudsen. Στον μηχανισμό Knudsen, ο ρυθμός μεταφοράς ορμής από το

ένα αέριο μόριο στο άλλο είναι αμελητέος, σε σύγκριση με τον ρυθμό μεταφοράς ορμής από τα διαχεόμενα μόρια στα τοιχώματα του πόρου.

Οι μηχανισμοί που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, περιγράφουν τη διάχυση στην ρευστή φάση, η οποία εντοπίζεται στην κεντρική περιοχή του πόρου. Αν πραγματοποιείται ρόφηση στα τοιχώματα, υπάρχει η πιθανότητα εμφάνισης μίας πρόσθετης ροής, εξαιτίας της διάχυσης μέσα από την ροφημένη φάση (γ,δ). Τα φυσικά ροφημένα μόρια παρουσιάζουν μία σχετική κινητικότητα, μικρότερη από αυτήν στην αέρια κατάσταση. Οι ροές στη ροφημένη φάση και στην αέρια είναι κατά μία πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητες και επομένως προσθετικές, ώστε η διαχυτότητα να δίνεται από το άθροισμα των συνεισφορών από τον πόρο και την επιφάνεια. Εάν ευνοείται η ισορροπία ρόφησης, η μοριακή πυκνότητα στο ροφημένο στρώμα είναι σχετικά μεγάλη. Ο βαθμός συνεισφοράς καθορίζεται από την διαφορά των μοριακών πυκνοτήτων ανάμεσα στη ροφημένη φάση και την φάση του ατμού. Η επιφανειακή διάχυση γίνεται επομένως ασήμαντη σε θερμοκρασίες που είναι υψηλές σε σχέση με το κανονικό σημείο ζέσεως του ροφούμενου μέσου.

Ο μηχανισμός της τριχοειδούς συμπύκνωσης, συμβαίνει όταν εξαιτίας της πολυστρωματικής προσρόφησης του αερίου από τον πόρο, ο πόρος γεμίζει με συμπυκνωμένο υγρό, προερχόμενο από την αέρια φάση. Αυτό γίνεται συνήθως σε τριχοειδή κανάλια (πόρους) μικρής διαμέτρου. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της τριχοειδούς συμπύκνωσης είναι ότι συμβαίνει υπό πίεση χαμηλότερη αυτής των κεκορεσμένων ατμών. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη αλληλεπίδραση των μορίων του αερίου μέσα στον πόρο με δυνάμεις van der Waals. Όταν πραγματοποιηθεί η συμπύκνωση, σχηματίζεται ένας μηνίσκος μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία. Έτσι, το αέριο περνά μέσα από την υγρή φάση του πόρου και καταλήγει στην άλλη πλευρά της μεμβράνης.

Ο μηχανισμός αποκλεισμού εξαιτίας μεγέθους των μορίων (μοριακού ηθμού (στ)), είναι ο πιο δραστήσιμος μηχανισμός που διέπει τον διαχωρισμό είτε από την υγρή, είτε από την αέρια φάση. Κατά τον μηχανισμό αυτό, ο διαχωρισμός των μειγμάτων βασίζεται στην διαφορετική διάμετρο των μορίων των αερίων συστατικών και εμφανίζεται σε μεμβράνες με μεγέθη πόρων συγκρίσιμα με τις μοριακές διαστάσεις [7, 8].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, “Colloid and Surface Chemistry”, *Pure Appl. Chem.* 31, 578 (1972)
2. Δ.Α. Γιαννακουδάκη (1993), “Φυσική Χημεία Ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων”, Θεσσαλονίκη.
3. S.J. Gregg and K.S.W. Sing (1967), “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, London.
4. K.S.W.Sing, “Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure & Appl Chem*, 1985. **57**(4): p. 603-619.
5. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
6. Ferdi Schiith, Kenneth S. W Sing, and Jens Weitkamp (2002), “*Handbook of Porous Solids*”, Wiley-VCH
7. Kang Li (2007), “*Ceramic Membranes for Separation and Reaction*”, Wiley-VCH
8. Richard W. Baker (2004), “*Membrane Technology and Applications*”, Second Edition, Wiley-VCH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

1. Εισαγωγή

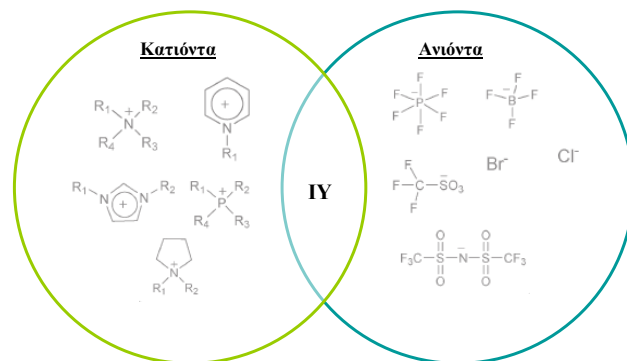
Πριν από εκατό χρόνια, ο Γερμανός χημικός Walden έκανε μια εντυπωσιακή ανακάλυψη, ότι ένα καθαρό άλας (νιτρικό αιθυλαμμώνιο, EAN) ήταν υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [1]. Μέχρι τότε, δεν υπήρχε υπόνοια ότι ένα άλας θα μπορούσε να είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, εκτός και αν είχε διαλυτοποιηθεί σε ένα μοριακό διαλύτη. Θεωρίες υγρών ασχολήθηκαν με μη φορτισμένα μόρια (νερό, βενζόλιο, αιθανόλη) ή ατομικά υγρά (υδράργυρο, αργόν, βρώμιο), και μόλις πρόσφατα αποδείχθηκε η ύπαρξη ενώσεων αποτελούμενων εξολοκλήρου από ιόντα που είναι υγρές σε θερμοκρασία δωματίου [2]. Το νιτρικό αιθυλαμμώνιο (EAN) ήταν εντυπωσιακά όμοιο με το νερό, δηλαδή ήταν διαυγές, άχρωμο, άοσμο, με σχεδόν στερεά πυκνότητα (1.21 g.cm^{-3}) και υψηλό ιξώδες. Ωστόσο, η ουσιαστική σημασία της ανακάλυψης του Walden ήταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα του, μια εγγενής ιδιότητα όλων των υγρών που αποτελούνται από ιόντα σε πλήρη διάσταση [3]. Η αγωγιμότητα του EAN ήταν σταθερή και οφειλόταν στο ότι αποτελείται αποκλειστικά από ανιόντα και κατιόντα. Αυτό το συμπέρασμα βασίστηκε σε προηγούμενες μελέτες του Walden για υδατικούς ηλεκτρολύτες [4], στις οποίες προτάθηκε και μια σχέση μεταξύ του ιξώδους, της γραμμομοριακής αγωγιμότητας και της πυκνότητας.

Η επιστήμη των υγρών αλάτων ή «ιοντικών υγρών» προχώρησε με μεγάλα άλματα από την εποχή του Walden. Ειδικότερα, οι τελευταίες τρεις δεκαετίες χαρακτηρίστηκαν από εκθετική αύξηση σε δημοσιεύσεις στους τομείς της χημείας, ηλεκτροχημείας και οργανικής σύνθεσης. Σήμερα, η έρευνα για τα ιοντικά υγρά είναι διεπιστημονική και αποσκοπεί στην αντιμετώπιση σημαντικών επιστημονικών προβλημάτων. Κίνητρα για τη μελέτη αυτή είναι η πράσινη χημεία των ιοντικών υγρών και η ευκολία αυτών να ενσωματωθούν σε υπάρχοντα συστήματα και διεργασίες [5, 6, 7].

2. Ορισμός των Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά (ΙΥ) (Ionic Liquids, ILs) αποτελούν ένα υποσύνολο των τηγμένων αλάτων με σημεία τήξης (T_m) κάτω από 373 K. Στην πρώτη δημοσίευση του Walden για το EAN, περιγράφεται μια κατηγορία υλικών ως «νερό χωρίς άλατα ...που λιώνουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου κάτω από 100 °C» [8]. Αυτός ο ορισμός επιβεβαιώθηκε αργότερα και κωδικοποιήθηκε σε ένα εργαστήριο του NATO στην Κρήτη το 2000 [9]. Ο όρος «ιοντικό υγρό» έχει ευρεία αποδοχή, όμως ο ορισμός έχει πρόσφατα προσελκύσει επικρίσεις, καθώς βασίζεται σε μια κάπως αυθαίρετη φυσική ιδιότητα (σημείο τήξης) για μια θερμοκρασία σχετική με ένα μοριακό διαλύτη (νερό) [10]. Διάφορα συνώνυμα χρησιμοποιούνται αντί του όρου «ιοντικό υγρό» όπως «τηγμένο άλας θερμοκρασίας δωματίου» (room temperature molten salt), «τηγμένο άλας χαμηλής θερμοκρασίας» (low temperature molten salt), «υγρό οργανικό άλας» (liquid organic salt), «υγροί ηλεκτρολύτες» (liquid electrolytes). Το χαρακτηριστικό εκείνο που διαθέτουν τα ΙΥ και τα «τηγμένα άλατα» (molten salts) είναι το εύρος ρευστότητάς τους. Κανένας σχεδόν μοριακός διαλύτης δεν εμφανίζει παρόμοιο εύρος ρευστότητας με εκείνο των ιοντικών υγρών ή τηγμένων αλάτων. Η διαφορά ωστόσο μεταξύ ΙΥ και τηγμένων αλάτων εντοπίζεται στην κλίμακα θερμοκρασίας για την οποία τα συστατικά αυτά είναι ρευστά, αποδεικνύοντας πως οι δύο όροι δεν είναι ταυτόσημοι. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η διάκριση μεταξύ των ΙΥ ($T < 373\text{K}$) και αυτών σε θερμοκρασία δωματίου ΙΥ (room temperature ionic liquids, RTILs) ($T < 298\text{K}$). Συνήθως όμως, το ακρωνύμιο «ΙΥ» («IL») προτιμάται και δείχνει μια ιοντική ένωση με $T_m < 373\text{K}$ [6, 7].

Τα ΙΥ σε θερμοκρασία δωματίου είναι υγρά, εξαιτίας της χημικής τους δομής. Τα περισσότερα ΙΥ αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα, που συγκρατώνται κυρίως με ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Σχήμα 1). Το ανιόν και το κατιόν επιλέγονται ακριβώς για να αποσταθεροποιήσουν την στερεή κρυσταλλική φάση. Το κατιόν θα πρέπει κατά προτίμηση να είναι ασύμμετρο, προκειμένου να επιτυγχάνεται αυτή η αποσταθεροποίηση και να έχουμε υγρή φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Η πολικότητα και η υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα των ΙΥ μπορεί να ρυθμιστεί με κατάλληλο συνδυασμό του κατιόντος και ανιόντος. Αυτή η ιδιότητα των ΙΥ, τα χαρακτηρίζει ως «σχεδιασμένους διαλύτες» [5, 6, 7].



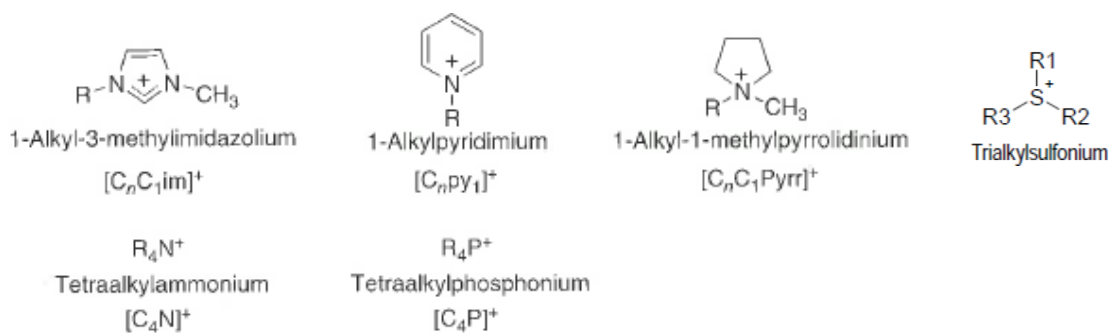
Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση IY

2.1 Κατηγορίες ιοντικών υγρών

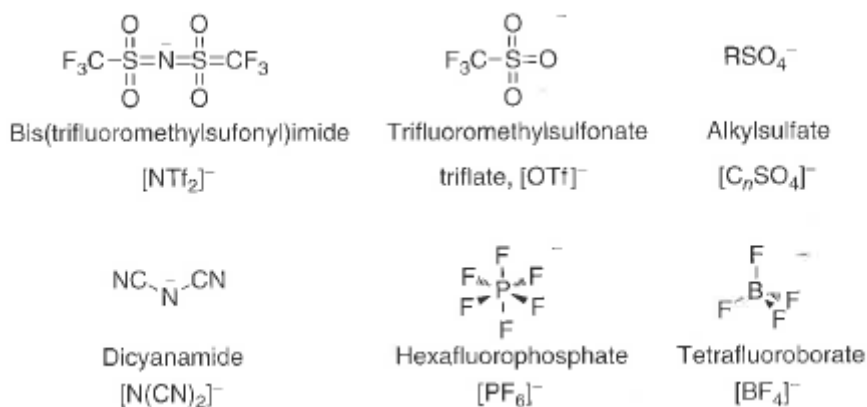
Πρώτης γενιάς ιοντικά υγρά ήταν αυτά με ανιόν αλογόνου ή αλογονούχου αργιλίου και κατιόν ιμιδαζολίου ή πυριδίνης (Σχήμα 2). Σημαντικό χαρακτηριστικό τέτοιων αλάτων είναι ότι οι φυσικές του ιδιότητες, όπως το ιξώδες, το σημείο τήξης και η οξύτητά του ρυθμίζονται αλλάζοντας τους αλκυλικούς υποκαταστάτες και τις αναλογίες ιμιδαζολίου/πυριδινίου και αλογονιδίου/αλογονούχου αργιλίου. Αυτά τα ΙΥ είχαν πρόβλημα στην καθαρότητά τους, ήταν τοξικά όπως οι κοινοί διαλύτες και ήταν δύσκολο στο χειρισμό τους λόγω της υγροσκοπικότητάς τους και της ευαισθησίας στο οξυγόνο.

Τα δεύτερης γενιάς ιοντικά υγρά, που ακολούθησαν, ήταν λιγότερο τοξικά, ανακυκλώσιμα και σταθερά στην υγρασία και τον αέρα. Στην κατηγορία αυτή τα ανιόντα είναι το εξαφθοροφωσφορικό (hexafluorophosphate, PF_6) και το τετραφθοροβορικό (tetrafluoroborate, BF_4) και σχηματίζουν τα πρώτα ΙΥ της κατηγορίας, δηλαδή το τετραφθοροβορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) και το εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$). Η ανάπτυξη νέων ιοντικών υγρών ήταν ταχεία.

Τα τρίτης γενιάς ΙΥ προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της ευρείας επιστημονικής κοινότητας, επειδή συνδυάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των προηγούμενων και επιπρόσθετα το κατιόν τους και ανιόν τους είναι τροποποιημένα με χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες που προσδίδουν στο ΙΥ την επιθυμητή ιδιότητα, όπως για παράδειγμα τα ΙΥ με κατιόν ιμιδαζολίου, τροποποιημένο με ομάδα σουλφονικού οξέος. Η λειτουργική ομάδα στα ΙΥ μπορεί να προσδώσει καταλυτική δράση, χημική δραστηριότητα διαλυτική ικανότητα και καλή ιοντική η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό τέτοια ΙΥ ονομάζονται «Ιοντικά Υγρά συγκεκριμένης δράσης».



Σχημα 2. Μερικά συνήθη κατιόντα για τη σύνθεση ΙΥ



Σχημα 3. Μερικά συνήθη ανιόντα για τη σύνθεση ΙΥ

Τα ΙΥ, όπως γενικότερα οι διαλύτες, κατατάσσονται συνήθως σύμφωνα με τη χημική τους δομή. Ωστόσο, τα δομικά χαρακτηριστικά, των ΙΥ μοιάζουν με αυτά των τηγμένων αλάτων, των ιοντικών κρυστάλλων, των ιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών και των μοριακών υγρών, συνεπώς προκύπτει ποικιλία ταξινόμησης. Πρωτικά και απρωτικά ιοντικά υγρά είναι οι δυο πιο κοινές κατηγορίες κατάταξης των ΙΥ. Τα πρωτικά ιοντικά υγρά παράγονται με αποπρωτονίωση ασθενούς οξέως Brønsted (ιμιδαζόλιο, τριαζολίδιο, πυραζολίδιο) από μια ισχυρή Brønsted βάση. Τέτοια ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα, καθώς ο αποπρωτονιωμένος άνθρακας μπορεί να σχηματίσει καρβένιο με το CO₂. Αντίθετα, τα απρωτικά ΙΥ δεν συνθέτονται με βάση αυτή τη μεταφορά πρωτονίων, αλλά σε περισσότερα στάδια αντιδράσεων και με πολύπλοκες διαδικασίες. Επίσης,

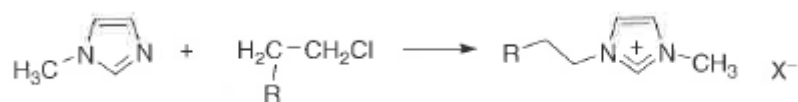
αναφέρονται στη βιβλιογραφία αρκετές υποκατηγορίες ΙΥ σύμφωνα με διακριτά δομικά χαρακτηριστικά, όπως ένα χειρόμορφο κέντρο (χειρόμορφα ιοντικά υγρά), ένα παραμαγνητικό κέντρο (μαγνητικά ιοντικά υγρά), ένα πολυμερικό ιόν (συνήθως κατιόν-πολυμερικά ιοντικά υγρά), ένα φθοροανθρακικό τμήμα (συνήθως ανιόν-φθοριούχα ιοντικά υγρά). Ακόμα, υπάρχουν ιοντικά υγρά αμινοξέων και αρυλαλκυλικά, που λαμβάνουν την ονομασία τους ανάλογα με τη λειτουργική ομάδα [5, 6, 7, 11].

2.2 Σύνθεση των ιοντικών υγρών

Τα ΙΥ συνθέτονται με διάφορες μεθόδους. Στα πρώτα χρόνια των ιοντικών υγρών η σύνθεση γινόταν με τις βασικές μεθόδους της μετάθεσης (αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με μέθυλ-ιμιδαζόλιο), της οξειδοαναγωγικής εξουδετέρωσης και του άμεσου συνδυασμού (εξουδετέρωση υδροξειδίου του αλκυλο-μέθυλιμιδαζολίου με αμινοξύ). Η σύνθεση των ιοντικών υγρών ως επί το πλείστον διεξάγεται σε δύο στάδια: το σχηματισμό του κατιόντος και την ανταλλαγή του ανιόντος

Η χρήση των σταθερών ανιόντων τετραφθοριούχου βορίου και εξαφθοριούχου φωσφόρου σε ΙΥ και κυρίως η ανάπτυξη μεθόδων για την πιο αποτελεσματική σύνθεση ΙΥ, μπορούν να θεωρηθούν τα πρώτα σημαντικά βήματα για την εμπορική σύνθεση των ενώσεων αυτών. Η εμπορική σύνθεση ΙΥ διαφέρει από την εργαστηριακή, καθώς προσανατολίζεται στην παραγωγή προϊόντων με την υψηλότερη δυνατή ποιότητα, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με ένα λογικό κόστος. Για κάποια ΙΥ οι εταιρίες εγγυώνται τιμές ιοντικής καθαρότητας ακόμα και μεγαλύτερες από 99%. Τις πιο κοινές προσμίξεις αποτελούν ίχνη ουσιών, προϊόντα οξείδωσης και θερμικής διάσπασης, τα οποία προέρχονται από τα αρχικά αντιδρώντα, πτητικές προσμίξεις από οργανικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά τη διαδικασία εκχύλισης, αλογόνα, πρωτικές ενώσεις και φυσικά νερό, το οποίο είναι παρόν σχεδόν σε κάθε ΙΥ, ωστόσο σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με την φύση του ΙΥ. Η παρουσία των προσμίξεων αυτών μπορεί να επιδρά στο χρώμα, στις ιδιότητες (σημείο τήξης, πυκνότητα, ιξώδες), και τη σταθερότητα του ιοντικού υγρού και πρέπει συνεπώς να λαμβάνεται υπόψιν ανάλογα με την εφαρμογή του ΙΥ.

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ΙΥ αποτελούνται από μόνο-, δι-, και τρι-υποκατεστημένα μιδαζολικά κατιόντα (Σχήμα 4). Ωστόσο, τα μιδαζολικά ΙΥ δεν αποτελούν τη μοναδική κατηγορία διαθέσιμων μέσων καθώς υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμα ΙΥ με υποκατεστημένα πυριδινικά, πυρολιδινικά, αμμωνιακά, γουανιδινικά και άλλα κατιόντα. Τα κατιόντα αυτά μπορούν να συνδυάζονται με ένα μεγάλο αριθμό διαθέσιμων ανιόντων, αποτελούμενων από σουλφίδια, σουλφονίδια, αμίδια, ιμίδια, αλογόνα, ενώσεις του βορίου, του φωσφόρου, του αντιμονίου ή και καρβοξυλικές ενώσεις. Τις πρώτες ύλες για τη σύνθεση των προαναφερόμενων εμπορικά διαθέσιμων ΙΥ, αποτελούν συνθετικά χημικά προερχόμενα από την επεξεργασία του πετρελαίου [5, 6, 7].



Σχήμα 4. Σύνθεση $[C_nC_1im]$, ($X=Cl$ ή Br)

2.3 Ιδιότητες των ιοντικών υγρών

Ο χαρακτηρισμός των ΙΥ, ως σχεδιασμένων διαλυτών καθιστά το εύρος των ιδιοτήτων τους αρκετά μεγάλο σε σχέση με τους κοινούς διαλύτες. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των κατιόντων και ανιόντων, η παρουσία υποκαταστατών και νερού ποικίλουν και προσδίδουν εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες στα ΙΥ. Οι ιδιότητες αυτές περιγράφονται παρακάτω:

- ✓ Το χαμηλό σημείο τήξης των ιοντικών υγρών προκύπτει από την αδυναμία σχηματισμού κανονικών κρυστάλλων λόγω ασυμμετρίας των ιόντων.
- ✓ Η τάση ατμών είναι αμελητέα.
- ✓ Τα ιοντικά υγρά ανήκουν στα Νευτωνικά υγρά και έχουν σταθερό ιξώδες ανεξάρτητα του ρυθμού παραμόρφωσης. Το ιξώδες των ΙΥ κυμαίνεται σε θερμοκρασία δωματίου από 10 cP έως και περισσότερο από 1000 cP.
- ✓ Η ικανότητα διαλυτοποίησης πληθώρας ανόργανων, οργανικών, οργανομεταλλικών και πολυμερών συστατικών. Ακόμα ορισμένα ΙΥ είναι αναμίξιμα με πολικούς διαλύτες αλλά μη αναμίξιμα με μη πολικούς.

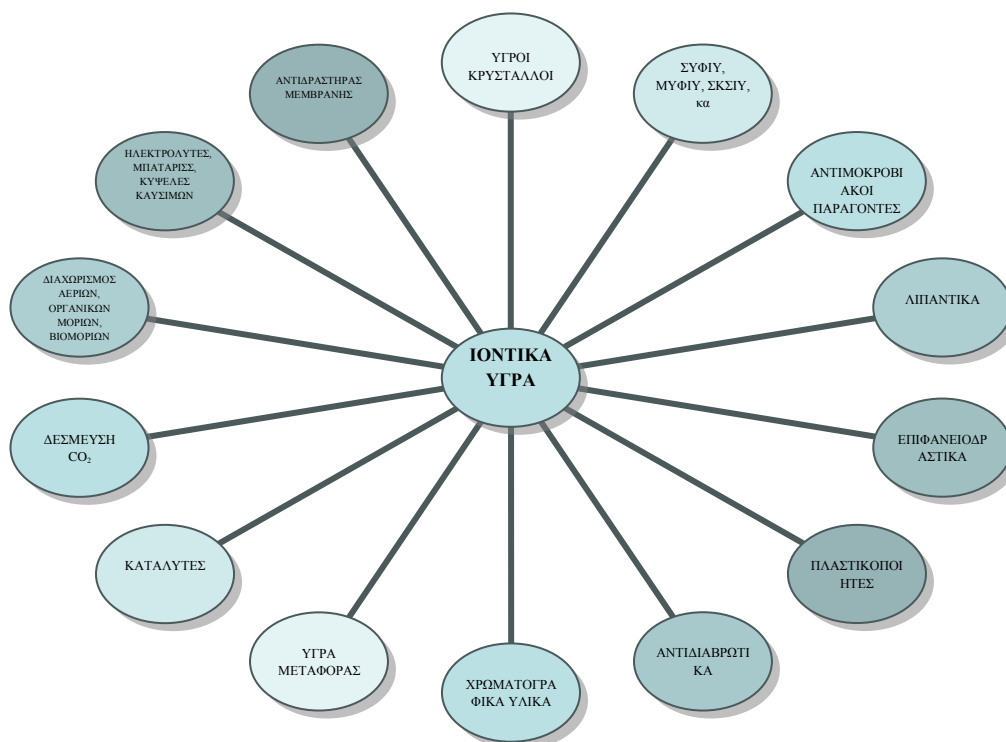
- ✓ Τα ΙΥ κατατάσσονται ως πολικοί διαλύτες, με τιμές πολικότητας παρόμοιες με εκείνες των μικρών αλκοολών και άλλων πολικών, μη-πρωτικών διαλυτών.
- ✓ Εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα.
- ✓ Λόγω του ότι δεν εξατμίζονται έχουν θεωρητικά χαμηλότερη τοξικότητα από τους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και είναι φιλικό με το περιβάλλον διαλύτες για το λόγο αυτό ονομάζονται «πράσινοι» διαλύτες
- ✓ Παρουσιάζουν χαμηλή έως μέτρια διαβρωτική δράση και μη αναφλεξιμότητα.
- ✓ Η ικανότητα απορρόφησης του CO₂ είναι μεγάλη σε αντίθεση με άλλα αέρια όπως H₂, CO, N₂, CH₄ κα.
- ✓ Η εκλεκτικότητα διαχωρισμού του CO₂ από άλλα αέρια είναι υψηλή.
- ✓ Το ενεργειακό κόστος θερμικής αναγέννησης είναι χαμηλό μετά από δέσμευση αερίων λόγω του ότι συνήθως ασκούν φυσική προσρόφηση.

Γενικά, λοιπόν η ιοντική φύση τους επιτρέπει την προσαρμογή και το σχεδιασμό των ιδιοτήτων τους μέσω κατάλληλης επιλογής των ιοντικών ειδών που τα αποτελούν (προσαρμοζόμενη αγωγιμότητα, καταλυτική δράση, αναμειξιμότητα με διαλύτες, ικανότητα απορρόφησης αερίων κλπ) [12, 13, 14 ,15, 17].

2.4 Εφαρμογές

Οι ιδιότητες των ΙΥ δικαιολογούν το μεγάλο φάσμα εφαρμογών. Αρχικά, τα ΙΥ βρήκαν εφαρμογή σε ηλεκτροχημικές διεργασίες, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών τους δυναμικών, της καλής αγωγιμότητας και ιδιοτήτων μεταφοράς. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες εκχύλισης και απομόνωσης μεταλλικών ιόντων, οργανικών μορίων και βιομορίων, αποθείωσης καυσίμων, και διαχωρισμού αερίων. Πολυάριθμες είναι οι αναφορές για την εφαρμογή των ΙΥ σε ποικίλες αντιδράσεις οργανικής κατάλυσης, ανόργανης σύνθεσης ή πολυμερισμού, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες, καταλύτες, ενεργοποιητές καταλυτών ή ως συν-καταλύτες, επιτυγχάνοντας υψηλούς καταλυτικούς ρυθμούς και εκλεκτικότητα. Επίσης, τα ΙΥ χρησιμοποιούνται ως υγρά μεταφοράς θερμότητας (σε συστήματα ψύξης ή σε συσσωρευτές ηλιακής ενέργειας), ως λιπαντικά, ως υγροί κρύσταλλοι σε ηλεκτρονικές συσκευές και σε ίνες υψηλής ανθεκτικότητας. Ακόμα, εφαρμόζονται σε

συστήματα υποστηριγμένης φάσης ΙΥ (στερεοί καταλύτες με στοιβάδες ιοντικών υγρών, μεμβράνες με υποστηριγμένη φάση ιοντικών κ.α) για το διαχωρισμό αερίων, οργανικών μορίων και βιομορίων και σε αντιδραστήρες μεμβράνης [6, 7, 11, 16, 17].



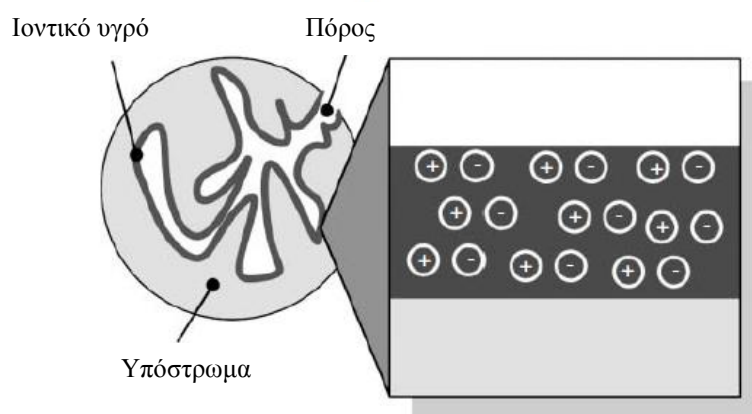
Σχήμα 5. Εφαρμογές των ιοντικών υγρών

3. Συστήματα Υποστηριγμένης Φάσης Ιοντικών Υγρών

Η τεχνολογία της υποστηριγμένης φάσης ιοντικού υγρού είναι μια νέα προσέγγιση σταθεροποίησης υγρού σε πόρους στερεών υλικών και έχει το πλεονέκτημα ότι τα ΙΥ δεν εξατμίζονται. Αυτό πραγματοποιείται συνήθως μέσω του εμποτισμού της πορώδους δομής με διάλυμα ΙΥ και της εν συνεχεία εξάτμισης του πτητικού διαλύτη που έχει ως αποτέλεσμα την επικάθιση ενός λεπτού υμενίου ιοντικού υγρού πάνω στα τοιχώματα των πόρων (Σχήμα 6). Η ποικιλία των ανιόντων και κατιόντων, η διαλυτότητα, η ενεργότητα και ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των

ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη υποστηριγμένων ΙΥ αλλάζουν ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή [5].

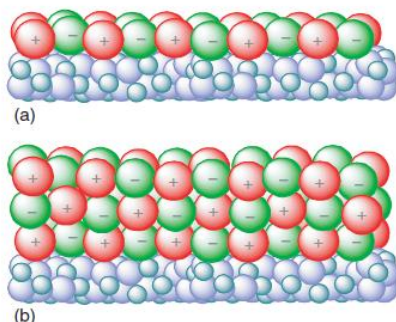
Η κατάλληλη επιλογή των ιόντων των ΙΥ παρέχει την ικανότητα μεταφοράς των ειδικών ιδιοτήτων των υγρών στην επιφάνεια του στερεού υλικού, στην οποία περιορίζεται το ρευστό. Έτσι, ο όρος υποστηριγμένη φάση ιοντικού υγρού, ΥΦΙΥ (Supported Ionic Liquid Phase, SILP) επιτρέπει προκαθορισμένη σύνθεση στερεών υλικών με ομοιόμορφη επιφανειακή τοπολογία, σαφείς ιδιότητες και ελεγχόμενη χημική δραστηριότητα. Επίσης, τα υλικά που δημιουργούνται αποκτούν νέες ιδιότητες στην επιφάνειά τους εξαιτίας των ιδιοτήτων των ΙΥ που επιτρέπουν το σχεδιασμό επιφανειών ανάλογα με την εφαρμογή [5].



Σχήμα 6. Σχηματική απεικόνιση στοιβάδας ΙΥ υποστηριγμένης πάνω σε πορώδες υπόστρωμα.

Τα ΙΥ συνδέονται σε στερεή επιφάνεια και σύμφωνα με τις υπεράριθμες δημοσιεύσεις των ιοντικών υγρών τα τελευταία χρόνια, διευρύνεται το πεδίο των νέων αυτών υβριδικών υλικών. Στις πλείστες των περιπτώσεων τα ΙΥ σταθεροποιούνται πάνω στα τοιχώματα των πόρων μέσω ομοιοπολικών δυνάμεων, ενώ πολλές φορές η προηγούμενη τροποποίηση του υποστρώματος ενισχύει τις δυνάμεις αυτές και επομένως την σταθερότητα της εναποτιθέμενης φάσης ΙΥ (Σχήμα 7). Στις περιπτώσεις αυτές το ιοντικό υγρό γίνεται μέρος του υποστρώματος χάνοντας κάποιες ιδιότητες του όπως αντοχή στη διαλυτότητα, αγωγιμότητα και ιξώδες. Το ιοντικό υγρό μπορεί να έχει μια συγκεκριμένη λειτουργικότητα (π.χ. οξύτητα,

υδροφοβικότητα) που θα την παρέχει στην επιφάνεια του υποστρώματος. Όταν πολυστρωματικό ΙΥ ακινητοποιείται σε ένα υπόστρωμα οι περισσότερες ιδιότητες του ιοντικού υγρού διατηρούνται. Στα συστήματα υποστηριγμένης φάσης ΙΥ οι λειτουργικότητες ενσωματώνονται με διάλυση στο ΙΥ μεταλλικών αλάτων, οξέων, συμπλόκων μετάλλου μετάβασης και νανοσωματιδίων.



Σχήμα 7. Υποστηριγμένη φάση ΙΥ σε υπόστρωμα α) ομοιοπολικά συνδεδεμένη μονοστοιβάδα, β) πολλαπλά στρώματα ΙΥ

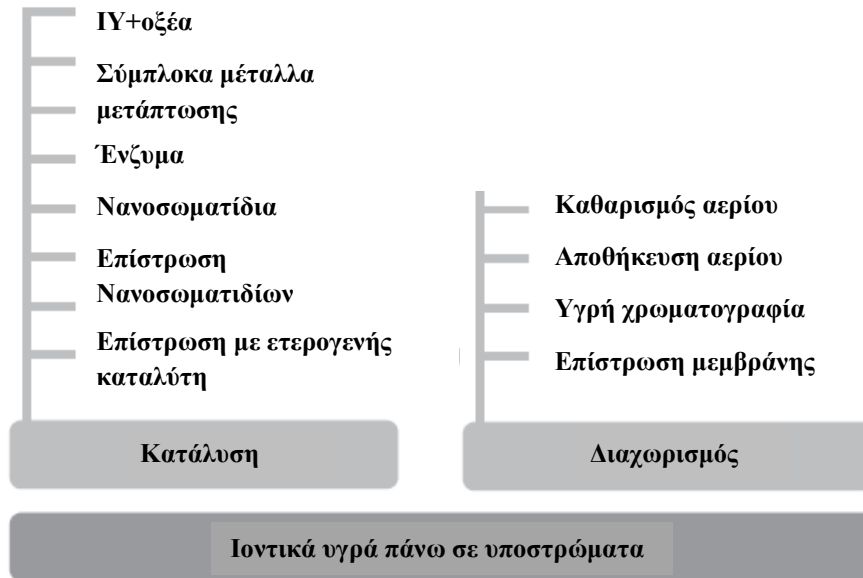
Ποικίλα συστήματα πολυστρωματικών ΙΥ έχουν αναπτυχθεί όπως τα υποστηριγμένα ιοντικά υγρά κατάλυσης (ΣΥΙΥΚ, SILC), οι υποστηριγμένοι καταλύτες ιοντικών υγρών (ΣΥΙΥΚΑ, SILCA), ο στερεός καταλύτης με ιοντικό υγρό (ΣΚΙΥ, SCIL), οι στερεοί καταλύτες με στοιβάδα ιοντικού υγρού (ΣΚΣΙΥ, SCILL), τα υποστηριγμένα νανοσωματίδια ιοντικού υγρού (ΣΥΝΣΙΥ, SILnPs), η υποστηριγμένη φάση ιοντικού υγρού (ΣΥΦΙΥ, SILP), η υποστηριγμένη μεμβράνη ιοντικού υγρού (ΜΥΦΙΥ, SILM), κ.α. Όλες αυτές οι έννοιες μπορούν να θεωρηθούν παράγωγα της γενικής έννοιας υποστηριγμένη φάση ιοντικών υγρών.

Η σύνθεση των ΣΥΦΙΥ είναι συνήθως απλή και το λεπτό στρώμα του ιοντικού υγρού ακινητοποιείται στην επιφάνεια του υποστρώματος κυρίως με φυσιορόφηση, και σε μερικές περιπτώσεις με χημειορόφηση. Το ΙΥ αναμιγνύεται με το υπόστρωμα και το καταλυτικό σύμπλοκο (αν χρησιμοποιείται) σε ένα διαλύτη χαμηλού σημείου ζέσεως. Ο διαλύτης, έπειτα απομακρύνεται με εξάτμιση ή ξήρανση και ανακτάται το υβριδικό υλικό. Ανάλογα με την ποσότητα του ΙΥ και της δομής των πόρων του υποστρώματος, επιτυγχάνονται πάχη στοιβάδας μεταξύ 3 και 30 nm.

Τα υβριδικά αυτά συστήματα (ΣΥΦΙΥ) για ετερογενή κατάλυση προσφέρουν κάποια πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα κλασσικά συστήματα αερίου-υγρού ή υγρού-υγρού, συγκεκριμένα

- Την υψηλή ειδική επιφάνεια της δομής του υποστρώματος
- Το λεπτό στρώμα του υγρού που διευκολύνει τη μεταφορά μάζας
- Τις ρυθμιζόμενες ιδιότητες του διαλύτη πχ. διαλυτότητα
- Τη θερμική σταθερότητα των περισσότερων ιοντικών υγρών μέχρι τους 200 °C
- Τη δυνατότητα καταλυτικών εφαρμογών σε μορφολογία σταθερής ή ρευστοστερεής κλίσης
- Την αποτελεσματική ακινητοποίηση καταλύτη σε περιορισμένο (καθορισμένο) περιβάλλον

Το πεδίο των υποστηριγμένων πάνω σε επιφάνειες ΙΥ είναι εξαιρετικά διεπιστημονικό και προσελκύει το ενδιαφέρον των επιστημονικών περιοχών της επιστήμης υλικών, της συνθετικής χημείας, της φυσικοχημείας, της χημικής μηχανικής, των φαρμακευτικών επιστημών κ.α. Γενικά, η επιφανειακή επικάλυψη των στερεών υλικών με λεπτά υμένα ΙΥ αποτελεί μια ευέλικτη και ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνολογία. Κύριες εφαρμογές των υποστηριγμένων υλικών ΙΥ είναι στον τομέα της κατάλυσης και του διαχωρισμού (Σχήμα 8) [5, 18, 19].



Σχήμα 8. Πεδία εφαρμογών των ΙΥ πάνω σε επιφάνειες

Η διαλυτότητα και η διάχυση ελαφρών αερίων έχουν ήδη μελετηθεί για πληθώρα ΙΥ (πάνω από 120) και έχει διαπιστωθεί ότι αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική χωρητικότητα απορρόφησης CO_2 και εκλεκτικότητα CO_2/N_2 . Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα ΙΥ ελκυστικά για την χρήση τους σε διεργασίες που αφορούν στο περιβάλλον και σε εφαρμογές σχετικές με την ενέργεια, όπως η δέσμευση και ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα. Οι θερμοφυσικές ιδιότητες ενός ιοντικού υγρού επιδρούν σημαντικά στην ικανότητά του να απορροφά και να διαχωρίζει αέρια. Πιο αναλυτικά, στο διαχωρισμό μειγμάτων CO_2/N_2 , μειώνοντας τον μοριακό όγκο των ΙΥ αυξάνεται η εκλεκτικότητα αλλά μειώνεται η ροφητική ικανότητα και αυξάνοντας το ιξώδες τους, μειώνεται η διαχυτότητα του CO_2 [20, 21, 22, 23, 24].

Το υψηλό ιξώδες αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των περισσοτέρων ΙΥ, που έχει ως συνέπεια την πολύ αργή διάχυση του CO_2 από την μάζα τους. Η ακινητοποίηση των ΙΥ στο εσωτερικό πορωδών δικτύων στην κλίμακα των νανομέτρων δύναται να αντιπαρέλθει του ανωτέρω προβλήματος, καθώς καταλήγει στη γρήγορη αποκατάσταση ισορροπίας ρόφησης, ενισχύει τις φυσικές ιδιότητες των ΙΥ και αυξάνει την απόδοσή τους ως προς τη δέσμευση και τον διαχωρισμό του CO_2 . Συνεπώς, τα συστήματα υποστηριγμένης φάσης ιοντικών υγρών (ΣΥΦΙΥ, ΣΚΙΥ, ΜΥΦΙΥ, κ.α) είναι ιδανικά, επειδή τα ΙΥ δεν εξατμίζονται εύκολα,

επομένως μικραίνει η πιθανότητα μόλυνσης του αερίου από το υγρό και η επερχόμενη αλλαγή συγκέντρωσης του συστατικού [25, 27, 28, 29].

Τα νανοπορώδη υλικά και οι μεμβράνες θεωρούνται τα καταλληλότερα υποστρώματα ιοντικών υγρών. Αυτό οφείλεται στην υψηλή ειδική επιφάνεια των υλικών αυτών και στη σταθερότητα της ιοντικής φάσης όταν περιορίζεται μέσα στους νανοπόρους. Στην κατάλυση τα ΙΥ λειτουργούν τόσο ως μέσο αντίδρασης για τη διασπορά του καταλύτη, όσο και ως ροφητικό μέσο για τη διάλυση των αέριων αντιδρώντων. Μπορούν ακόμη να επιφέρουν επιπρόσθετα οφέλη δρώντας ως εκλεκτικά μέσα απομάκρυνσης των προϊόντων από το χώρο της αντίδρασης. Είναι προφανές ότι στην περίπτωση της κατάλυσης η επιθυμητή μορφολογία είναι αυτή του σχηματισμού στα τοιχώματα των πόρων ενός λεπτού υμενίου ΙΥ με διεσπαρμένα καταλυτικά νανοσωματίδια. Στις περιπτώσεις αυτές ο πυρήνας (καρδιά) του πόρου πρέπει να παραμένει ανοιχτός, ώστε μέσω αυτού να επιτυγχάνεται η πρόσβαση της τεράστιας επιφάνειας του ΙΥ στα αντιδρώντα (αέρια ή υγρά). Στην περίπτωση όμως που η εφαρμογή αφορά το διαχωρισμό αερίων η προαναφερθείσα μορφολογία δεν είναι αποδοτική. Αυτό συμβαίνει γιατί η μικρή ποσότητα του ιοντικού υγρού δεν είναι ικανή να επιδράσει στην συνολική ροφητική ικανότητα του υβριδικού υλικού και επομένως η εκλεκτικότητα καθορίζεται από τις ποσότητες αερίων που δεσμεύονται στον ανοιχτό όγκο πόρων. Αντιθέτως, η πλήρωση των πόρων οδηγεί σε μεγάλη πτώση της διαχυτότητας, η οποία μπορεί να είναι αρκετά χαμηλή σε σύγκριση με τη διαχυτότητα στο αντίστοιχο ΙΥ σε καθαρή ελεύθερη φάση, ειδικά εάν το πορώδες δίκτυο του στερεού είναι δαιδαλώδες και αν το ιοντικό υγρό υπό την επίδραση του δυναμικού των τοιχωμάτων του πόρου υφίσταται ακινητοποίηση (αλλαγές T_g , μετατροπή σε υγροκρυσταλλική φάση κ.λ.π.) [25, 26, 27, 29].

Η ακινητοποίηση του ΙΥ στα πορώδη υλικά μπορεί να επιτευχθεί είτε μέσω δυνάμεων van der Waals ή ακόμη και με δυνάμεις Coulomb (ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα των πόρων), είτε με χημική σύνδεση (chemical grafting) δηλαδή με δημιουργία χημικού δεσμού με ενεργές ομάδες της επιφάνειας του πόρου. Η τελευταία τεχνική αποδείχθηκε ότι παρέχει καλύτερη θερμική και μηχανική σταθερότητα. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν υβριδικά υλικά ΥΦΙΥ τα οποία είναι σταθερά όσον αφορά την απόδοση σε διαχωρισμούς αερίων ή σε καταλυτικές διεργασίες ενώ παράλληλα παρουσιάζουν ενισχυμένη διαχυτότητα αερίων [25, 27].

Όπως είναι γνωστό, τα μόρια ενός περιορισμένου υγρού έχουν διαφορετική δυναμική από τα μόρια της αντίστοιχης ελεύθερης υγρής φάσης. Στην ελεύθερη υγρή φάση, τα περισσότερα ΙΥ σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα από δεσμούς υδρογόνου, όπως στην περίπτωση του νερού. Η συχνότητα εμφάνισης δεσμών υδρογόνου εξαρτάται από το είδος του κατιόντος και ανιόντος και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα διαλυτοποίησης αερίων καθώς επιδρά στον ελεύθερο χώρο που υπάρχει στο υγρό. Όταν όμως τα ΙΥ περιοριστούν μέσα σε πόρους μεγέθους συγκρίσιμου με αυτό των διαστάσεων ενός ζεύγους ιόντων, οι θερμοφυσικές και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες, διαφοροποιούνται έντονα σε σχέση με αυτές της ελεύθερης υγρής φάσης των ΙΥ. Πειραματικές μελέτες και μελέτες προσομοίωσης, έχουν δείξει πως ο περιορισμός των ΙΥ σε νανοπόρους προκαλεί αλλαγές στις θερμοφυσικές τους ιδιότητες, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g και η θερμοκρασία τήξης T_m . Οι αλλαγές στα μεγέθη αυτά προκαλούνται από την διαφορετική διαμόρφωση του ιοντικού υγρού στον χώρο έγκλισης και την δυνατότητα διευθέτησης των μορίων του σε μεγάλη ποικιλία από διαφορετικούς προσανατολισμούς ή στον σχηματισμό νέων φάσεων με τα ιόντα να έχουν διαφορετικές ιδιότητες αυτοδιαχύσεως από αυτές στην ελεύθερη υγρή φάση. Ο τελικός προσανατολισμός των ιόντων σε συγκεκριμένες θέσεις εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του χώρου έγκλισής τους, παραδείγματος χάρη από το σχήμα και την κατανομή μεγέθους των πόρων, σε σχέση με τις διαστάσεις των ιόντων που αποτελούν το ιοντικό υγρό. Επίσης εξαρτάται και από επιφανειακές ιδιότητες του υλικού του υποστρώματος. Ουσιαστικά η μικροδομή και η θερμοδυναμικές ιδιότητες του περιορισμένου στους πόρους ιοντικού υγρού, εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του ιοντικού υγρού, παραδείγματος χάρη από τους δεσμούς υδρογόνου, από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις κ.α. και μεταξύ των ζευγών των ιόντων και του υλικού του υποστρώματος. Οι τελευταίες ευνοούν την κρυστάλλωση και είναι αυτές που καθορίζουν τον προσανατολισμό κατιόντων και ανιόντων του ιοντικού υγρού στους πόρους του στερεού και πολύ συχνά δημιουργούν επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (κρυστάλλους ή υγροκρυσταλλικές φάσεις) [28, 29].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Walden, P. Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg 1914, 8, 405–422.
2. Arrhenius, S. Z. Phys. Chem. 1887, 1, 631.
3. MacFarlane, D. R. Seddon, K. R. Aust. J. Chem. 2007, 60, 3.
4. Walden, P. Z. Phys. Chem. 1906, 55, 207.
5. R. Fehrmann, A. Riisager and M. Haumann, “Supported Ionic Liquids: Fundamental and Applications”, Wiley-VCH, 2014
6. Robert Hayes, Gregory G. Warr, and Rob Atkin, “Structure and Nanostructure in Ionic Liquids”, Chem. Rev. 2015, 115, 6357–6426
7. Khashayar Ghandi, “A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications”, Green and Sustainable Chemistry, 2014, 4, 44-53
8. Reichardt, C. Org. Process Res. Dev. 2007, 11, 105.
9. Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. “Green Industrial Applications of Ionic Liquids” Kluwer Academic: Dordrecht, Netherlands, 2002.
10. Davis, J. H. 5th Congress on Ionic Liquids (COIL5), Algarve, Portugal, 2013
11. Ralf Giernoth, “Task-Specific Ionic Liquids”, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2834 – 2839
12. Earle, M. J. et. al. Nature 2006, 439, 831-834.
13. Buzzeo, M. C. et. al. Chem. Phys. Chem. 2004, 5, 1106-1120.
14. Olivier-Bourbigou, H. et. al. J. Mol. Cat. A 2002, 419-437.
15. Welton, T. Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 2459-2477.
16. Zhang, S. et. al. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1582-1586.
17. Tom Welton, “Ionic liquids in catalysis”, Coordination Chemistry Reviews 248, 2004, 2459–2477
18. Marco Haumann, and Anders Riisager, “Hydroformylation in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Catalyst and Process Developments”, Chem. Rev. 2008, 108, 1474-1497
19. Anders Riisager, Rasmus Fehrmann, Marco Haumann, and Peter Wasserscheid “Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors” Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 695–706

20. Tokuda, H. Ishii, K. Susan, M. A. B. H. Tsuzuki, S. Hayamizu, K. Watanabe, M. “Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures”, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 2833 – 2839.
21. Kilaru, P. K. Condemarin, R. A.; Scovazzo, P. “Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium- and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 1. Using surface tension”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 900 – 909.
22. Kilaru, P. K. Scovazzo, P. “Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium- and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 2. Using activation energy of viscosity”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 910 – 919.
23. Camper, D. Becker, C. Koval, C. Noble, R. “Low pressure hydrocarbon solubility in room temperature ionic liquids containing imidazolium rings interpreted using regular solution theory”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 1928 – 1933.
24. Jacquemin, J. Gomes, M. F. C. Husson, P. Majer, V. “Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3 methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric”, *J. Chem. Thermodyn.* 2006, 38, 490 – 502.
25. O.C. Vangeli, G.E. Romanos, K.G. Beltsios, D. Fokas, Ch.P. Athanasekou and N.K. Kanellopoulos, “Development and Characterization of Chemically stabilized Ionic Liquid Membranes-Part I: Nanoporous ceramic Supports”, *J. Membr. Sci.* 365 (2010) 366 – 377
26. K.L. Stefanopoulos, G.E. Romanos, O.C. Vangeli, K. Mergia, N.K. Kanellopoulos, A. Koutsioubas, D. Lairez, “Investigation of confined ionic liquid in nanostructured materials by a combination of SANS, contrast-matching SANS, and nitrogen adsorption”, *Langmuir* 27 (2011) 7980–7985.
27. Olga C. Vangeli, George E. Romanos, Konstantinos G. Beltsios, Demosthenes Fokas, Evangelos P. Kouvelos, Konstantinos L. Stefanopoulos, and Nick K. Kanellopoulos “Grafting of Imidazolium Based Ionic Liquid on the Pore Surface of Nanoporous Materials-Study of Physicochemical and Thermodynamic Properties”, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 6480–6491

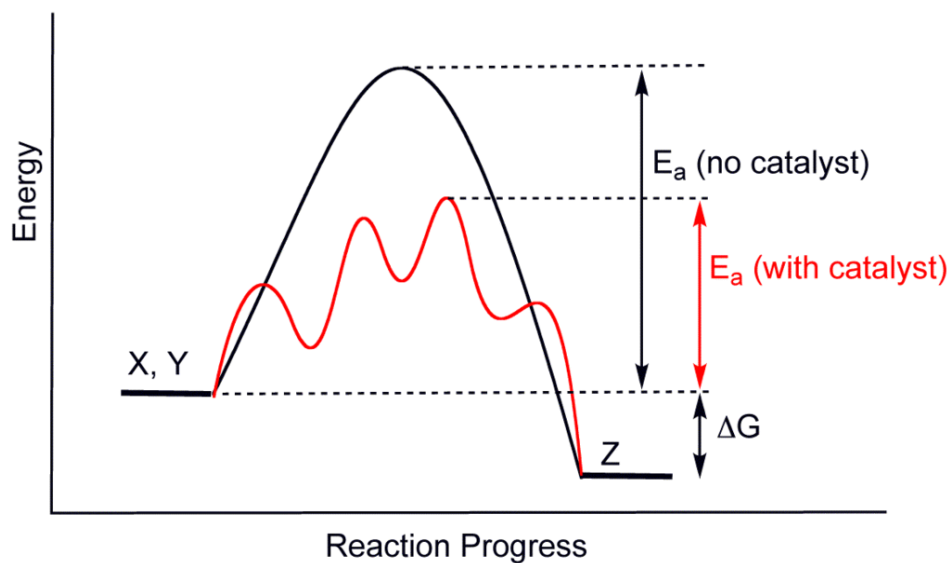
- 28.** Ourania Tzialla, Anastasios Labropoulos, Athanasia Panou, Meropi Sanopoulou, Evaggelos Kouvelos, Chrysoula Athanasekou, Konstantinos Beltsios, Vlassis Likodimos, Polycarpos Falaras, George Romanos, “Phase behavior and permeability of Alkyl-Methyl-Imidazolium Tricyanomethanide ionic liquids supported in nanoporous membranes”, *Separation and Purification Technology*, 135 (2014) 22–34
- 29.** A. I. Labropoulos, G. Em. Romanos, E. Kouvelos, P. Falaras, V. Likodimos, M. Francisco, M. C. Kroon, B. Iliev, G. Adamova, and Thomas J. S. Schubert, “Alkyl-methylimidazolium Tricyanomethanide Ionic Liquids under Extreme Confinement onto Nanoporous Ceramic Membranes”, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 10114–10127

ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ
ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1. Νανοςωματίδια Au

1.1 Εισαγωγή

Καταλύτης είναι η ουσία, η οποία αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης και η οποία μετά το τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη τόσο σε ποσότητα όσο και σε χημική σύσταση. Για να συμβεί μία αντίδραση πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων και αυτό απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Νέοι δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των προϊόντων και απελευθερώνεται ενέργεια. Έτσι λοιπόν χρειάζεται ενέργεια για να ξεκινήσει η αντίδραση (για να σπάσουν δηλαδή οι δεσμοί των αντιδρώντων) ακόμη και στην περίπτωση που η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μειώνεται με την παρουσία καταλυτών όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Ο καταλύτης δεν διαταράσσει τη θερμοδυναμικά καθορισμένη σύσταση ισορροπίας του συστήματος αυξάνει μόνο την ταχύτητα προς την ισορροπία.



Σχήμα 1. Ενέργεια ενεργοποίησης με ή χωρίς καταλύτη

Με την παρουσία καταλύτη δημιουργούνται τα ενδιάμεσα προϊόντα (ενδιάμεσες καταστάσεις) ως εξής: με δημιουργία δεσμών ενός από τα αντιδρώντα με τον καταλύτη, τη δημιουργία ενός ενδιάμεσου προϊόντος, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με το δεύτερο από τα αντιδρώντα για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο (ή και περισσότερων) σταδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1 και έτσι οι αντιδράσεις είναι τόσο γρήγορες που η συνολική ταχύτητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντιδράσης χωρίς καταλύτη.

Τα είδη της κατάλυσης είναι δυο, η ομογενής και η ετερογενής. Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση, συνήθως στην υγρή. Στην περίπτωση αυτή, οι καταλύτες είναι συνήθως χημικές ενώσεις λίγο πολύ καθορισμένης σύστασης, οι οποίες μπορούν να αναμιχθούν με ένα ή περισσότερα αντιδρώντα. Στην ετερογενή κατάλυση η φάση του καταλύτη είναι ξεχωριστή από τη φάση των αντιδρώντων. Ο καταλύτης είναι συνήθως στη στερεά φάση, ενώ τα αντιδρώντα είναι υγρά ή αέρια. Επειδή στην ετερογενή κατάλυση η αντίδραση πραγματοποιείται όταν τα αντιδρώντα έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια του καταλύτη, μερικές φορές το είδος αυτό της κατάλυσης ονομάζεται και κατάλυση επαφής. Τα μόρια των αντιδρώντων αντιδρούν με συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας του καταλύτη τα οποία ονομάζονται ενεργά κέντρα. Οι δεσμοί στα μόρια των αντιδρώντων εξασθενούν και μερικές φορές σπάνε, όταν αυτά αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Έχουμε δηλαδή το φαινόμενο της προσρόφησης (χημειορόφησης) και τα προσροφημένα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους. Κατόπιν πραγματοποιείται σπάσιμο των δεσμών των προϊόντων με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη και το φαινόμενο ονομάζεται εκρόφηση. Έτσι απελευθερώνονται τα ενεργά κέντρα και επαναδιατίθενται για κατάλυση ενώ τα προϊόντα διαχέονται από την επιφάνεια του καταλύτη προς την υγρή ή αέρια φάση.

1.1.1 Είδη καταλυτικών επιφανειών

Οι καταλυτικές επιφάνειες διακρίνονται σύμφωνα με τη φυσική τους δομή σε:

- Μη πορώδη στερεά, όπως η επιφάνεια ενός μεταλλικού φύλλου.

- Πορώδη στερεά, που συμμετέχει η εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων (internal surface). Επομένως όσο πιο πορώδης είναι ένας καταλύτης τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του (συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας καταλύτη).
- Στερεά παρασκευαζόμενα με διασπορά μιας καταλυτικά ενεργής φάσης σε ένα πορώδες υλικό, το οποίο ονομάζεται υπόστρωμα (support) ή φορέας (carrier). Το υπόστρωμα μπορεί να είναι είτε καταλυτικά αδρανές, είτε όχι ή ακόμη και να δρα συνεργατικά στη δραστηριότητα του καταλύτη. Στη δεύτερη περίπτωση αυτό γίνεται προκειμένου το σύνολο του καταλύτη να επιδρά πάνω σε δύο διαφορετικά στάδια της αντίδρασης ταυτόχρονα.

1.1.2 Υποστηριγμένοι ή μη καταλύτες

Όταν το υπόστρωμα είναι καταλυτικά αδρανές διαλέγεται έτσι ώστε να παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος τεμαχίων (pellets), σχήμα και κατανομή των πόρων. Μερικοί από τους πιο σημαντικούς φορείς είναι: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , ενεργός άνθρακας ή ζεόλιθος. Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται υποστηριγμένοι καταλύτες (supported catalysts), ενώ εκείνοι που δεν φέρουν φορέα, ονομάζονται μη υποστηριγμένοι καταλύτες (non-supported). Στους υποστηριγμένους καταλύτες η ενεργή φάση μπορεί να είναι συνεχής σε μικροσκοπικό επίπεδο ή ασυνεχής.

Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή μεγάλης κλίμακας των χημικών προϊόντων και στην παραγωγή χημικών και φαρμακευτικών ουσιών. Η επεξεργασία των καυσίμων είναι ένα καλό παράδειγμα: η βενζίνη που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα απαιτεί τουλάχιστον δέκα διαφορετικούς καταλύτες κατά την διάρκεια της αναμόρφωσης από το αργό πετρέλαιο. Οι τεχνολογίες περιβάλλοντος βασίζονται επίσης σε μεγάλο βαθμό σε καταλύτες, για παράδειγμα ο καταλυτικός μετατροπέας στην εξάτμιση κάθε αυτοκινήτου. Εκτιμάται ότι πάνω από το 20% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος (ΑΕΠ) των βιομηχανικών χωρών βασίζεται στην κατάλυση [1].

Στην ετερογενή κατάλυση, τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται πάνω στην καταλυτικά ενεργή στερεή επιφάνεια. Οι χημικοί δεσμοί σπάνε και τα προϊόντα που

σχηματίζονται απελευθερώνονται πίσω στην υγρή ή αέρια φάση. Πολλοί από τους ετερογενείς καταλύτες, που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία σήμερα, αποτελούνται από μικρά σωματίδια καταλυτικά ενεργά με διάμετρο 1-10 nm, αγκυροβολημένα πάνω σε πορώδες υπόστρωμα. Η χρήση νανοσωματιδίων οδηγεί σε επαφή μια μεγάλη περιοχή του ενεργού υλικού του καταλύτη με τη περιβάλλουσα αέρια ή υγρή φάση και στις περισσότερες των περιπτώσεων η καταλυτική δραστηριότητα είναι συνυφασμένη με το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Αυτό εξασφαλίζει ότι χρησιμοποιείται το καταλυτικό υλικό αποτελεσματικά. Η επιστημονική και τεχνολογική πρόκληση, που συνδέεται με τη χρήση των νανοσωματιδίων ως καταλύτες, είναι η κατανόηση του πώς η σύνθεση και η ατομικής κλίμακας δομή νανοσωματιδίων παράγουν την καλύτερη καταλυτική δράση. Μια ακόμα πρόκληση είναι η συνθήση αυτών των σωματιδίων με μέγιστο έλεγχο της σύνθεσης και της δομής τους. Σύγχρονες μέθοδοι της νανοτεχνολογίας με σαφήνεια προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες για μελλοντικές εξελίξεις στο χαρακτηρισμό και στη σύνθεση των ετερογενών καταλυτών, που βασίζονται σε υποστηριγμένα νανοσωματίδια.

Η μέγιστη ειδική επιφάνεια δεν είναι ο μόνος λόγος που χρησιμοποιούνται τα νανοσωματίδια ως ετερογενείς καταλύτες. Ο Au θεωρείται χημικά αδρανής, αλλά το 1987 ο Haruta και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι νανομεγέθη (<5 nm) σωματίδια Au μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματικοί καταλύτες. Αυτό δείχνει ότι οι καταλυτικές ιδιότητες ενός συγκεκριμένου υλικού μπορεί να επηρεάζονται δραματικά από το μέγεθος των σωματιδίων [2-5]. Το γεγονός ότι τα σωματίδια Au με διάμετρο περίπου 5 nm ή λιγότερο έχουν μοναδικές καταλυτικές ιδιότητες προκάλεσε το επιστημονικό ενδιαφέρον για τις χημικές αντιδράσεις που καταλύουν [5-11]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι καταλύτες νανοσωματιδίων Au επιτρέπουν μια σημαντικά χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης, γεγονός το οποίο είναι πολλά υποσχόμενο για την ανάπτυξη ενεργειακά αποδοτικών διεργασιών [12-15].

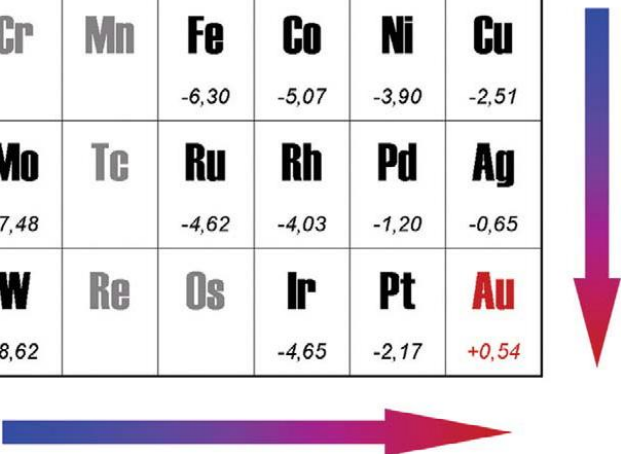
Μερικοί λόγοι που προσδίδουν καταλυτική ενεργότητα στα μικρά σωματίδια Au είναι το κβαντικό τους μέγεθος [9, 10], η μεταφορά φορτίου από και προς το υπόστρωμα ή η παραμόρφωση που προκαλείται από το υπόστρωμα [16-18], το οξυγόνο που διαχέεται προς και από το υπόστρωμα [11, 19-23], η οξειδωτική κατάσταση του Au [24-27], και ο ρόλος του μικρού αριθμού σύνταξης/συνδιάταξης (γειτονικά άτομα ως προς ένα άτομο) των νανοσωματιδίων Au [18, 28-31]. Ακόμα, η

ύπαρξη ατελειών στη διεπιφάνεια των νανοσωματιδίων Au και του υποστρώματος αποτελούν ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των ενεργών θέσεων. Επίσης, η υψηλή καταλυτική δράση πραγματοποιείται στις ενεργές περιοχές, όπως ατέλειες της επιφάνειας του Au. Είναι πιθανό ότι αρκετές από τις προαναφερθείσες καταστάσεις συνυπάρχουν. Θα αναλυθούν παρακάτω οι ιδιότητες εκείνες που συνδέονται με το μέγεθος των σωματιδίων το οποίο είναι πάντοτε καθοριστικός παράγοντας για την ενεργότητα του καταλύτη, ανεξάρτητα από το υλικό του υποστρώματος.

1.2 Η Δραστικότητα του μεταλλικού Au και των νανοσωματιδίων Au

Η ικανότητα μιας μεταλλικής επιφάνειας να σχηματίζει δεσμούς με ένα αέριο είναι ένα μέτρο του πόσο ευγενές είναι. Ένα μέταλλο είναι ευγενές όταν δεν οξειδώνεται, δηλαδή όταν δεν χημειοροφάται το οξυγόνο μετά από διάσπαση. Το Σχήμα 2 δείχνει τις υπολογισμένες ενέργειες χημειορόφησης οξυγόνου μερικών μετάλλων μετάπτωσης. Τα μέταλλα που βρίσκονται πάνω και αριστερά ως προς το Au στον περιοδικό πίνακα, παρουσιάζουν αυξανόμενες ενέργειες χημειοπροσρόφησης, ενώ τα γειτονικά μέταλλα του Au δεσμεύουν το οξυγόνο ασθενώς. Ο Au είναι το μόνο μέταλλο με μια ενδόθερμη ενέργεια χημειοπροσρόφησης, που σημαίνει ότι δεν δεσμεύει ολοκληρωτικά το οξυγόνο. Αυτό επιβεβαιώνεται με το γνωστό γεγονός ότι ο Au είναι αδρανής στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Cr	Mn	Fe -6,30	Co -5,07	Ni -3,90	Cu -2,51
Mo -7,48	Tc	Ru -4,62	Rh -4,03	Pd -1,20	Ag -0,65
W -8,62	Re	Os	Ir -4,65	Pt -2,17	Au +0,54

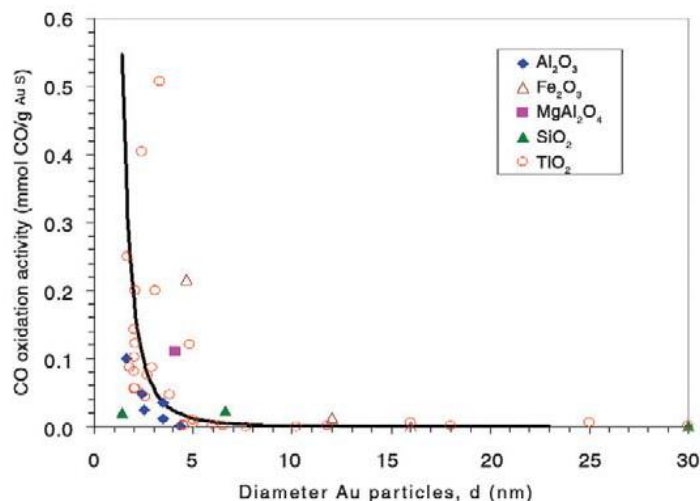


Σχήμα 2. Οι διασπαστικές ενέργειες χημειοπροσρόφησης για το οξυγόνο σε μέταλλα μετάπτωσης [32].

Οι τάσεις στο Σχήμα 2 μπορούν να κατανοηθούν θεωρώντας ότι ο χημικός δεσμός που σχηματίζεται είναι αποτέλεσμα της σύζευξης των καταστάσεων σθένους του οξυγόνου και των *d*-καταστάσεων του μετάλλου [4]. Οι *d*-καταστάσεις του Au είναι ενεργειακά χαμηλές και η αλληλεπίδραση με τις *2p* καταστάσεις του οξυγόνου είναι απωστική. Ενώ με βάση τα ανωτέρω θα θεωρούνταν απίθανο ο Au να είναι καλός καταλύτης για μια αντίδραση οξείδωσης, εντούτοις έχει αποδειχθεί ότι ο χρυσός καταλύει την οξείδωση του CO ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (όπως ο Pt στους καταλύτες αυτοκινητών, σε υψηλή θερμοκρασία)

Αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 3, το οποίο είναι μια συλλογή των πειραματικών δεδομένων της δραστηριότητας της οξείδωσης του CO ως συνάρτηση του μεγέθους των καταλυτών νανοσωματιδίων Au με διαφορετικά υποστρώματα [31, 33, 34]. Είναι σαφές ότι η δραστηριότητα εξαρτάται ισχυρά από το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au, και ότι τα Au σωματίδια κάτω από 5 nm, δηλαδή με πάχος μικρότερο από τρία ατομικά επίπεδα, εμφανίζουν έντονη καταλυτική δράση [18]. Επιπλέον, η ενεργότητα διαφέρει ανάλογα με το υπόστρωμα.

Η σύνθεση των υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Au συνήθως ακολουθεί τρεις διαδικασίες, α) εμποτισμός της πρόδρομης ένωσης χρυσού ή νανοσωματιδίων Au πάνω στο υπάρχον υπόστρωμα με διάφορες μεθόδους (π.χ. ιοντοανταλλαγή, ρόφηση ιόντων, εμποτισμός), β) ταυτόχρονος σχηματισμός των νανοσωματιδίων Au και του υποστρώματος, γ) ανάπτυξη του υποστρώματος γύρω από τα ήδη σχηματισμένα νανοσωματίδια [35].

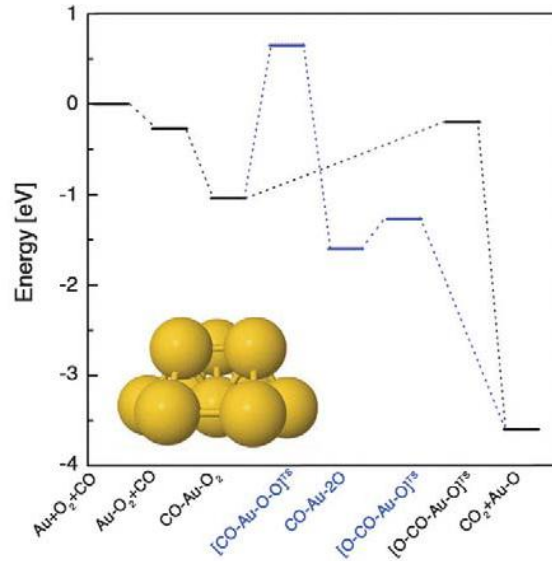


Σχήμα 3. Καταλυτική δράση οξείδωσης CO, διαφόρων μεγεθών υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Au σε διάφορα υποστρώματα

1.2.1 Προσομοίωση-Θεωρία λειτουργικής πυκνότητας

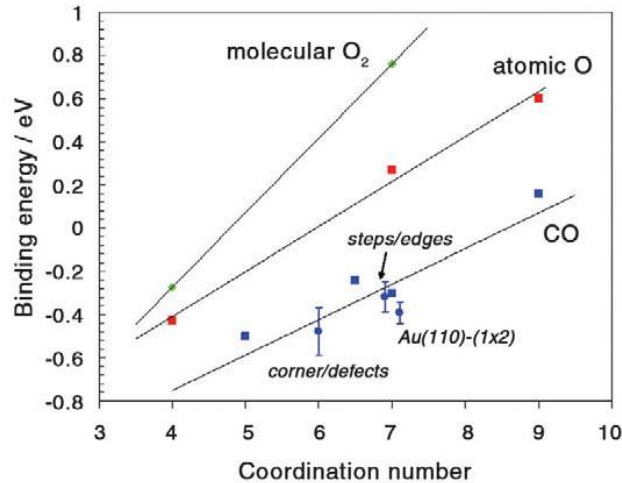
Εφαρμόζοντας τη θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (density functional theory, DFT) προσομοιώνεται η συμπεριφορά των προσροφημένων μορίων πάνω σε ένα νανοσωματίδιο με αποτέλεσμα να διευκολυνθεί η καλύτερη κατανόηση της επιρροής του μεγέθους των νανοσωματιδίων Au στην καταλυτική δράση. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται ένα σύμπλεγμα 10 ατόμων Au, αντί ενός συμπλέγματος Au 3-5nm με χιλιάδες άτομα. Η αντίδραση δοκιμής είναι η οξείδωση CO και τα νανοσωματίδια Au μελετώνται χωρίς υπόστρωμα.

Το διάγραμμα ενεργειών των δυο πιθανών διαδρομών της οξείδωσης CO παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 [28,30]. Στη μια διαδρομή διασπάται το O₂, πριν αντιδράσει με το CO, για να σχηματίσει CO₂. Στην άλλη διαδρομή η αντίδραση είναι ανάμεσα στο μόριο του O₂ και του CO. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η οξείδωση του CO είναι δυνατή σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρείται ότι η αντίδραση μεταξύ του μοριακού O₂ και CO ευνοείται και απαιτεί σημαντικά χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τις αντιδράσεις που περιλαμβάνουν διάσπαση του O₂. Το προσροφημένο άτομο O που έχει απομείνει από την αντίδραση μεταξύ του O₂ και του CO θα αντιδράσει με άλλο CO.



Σχήμα 4. Ενέργειες αντίδρασης οξείδωσης CO, συμπλέγματος Au (10 ατόμων).

Το διάγραμμα της ενέργειας αποτελεί σημαντική ένδειξη για την κατανόηση της ικανότητας των νανοσωματίδιων Au να δρουν καταλυτικά. Τα στοιχεία O₂, O, και CO συνδέονται με την επιφάνεια του συμπλέγματος Au και αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις εκτεταμένες επιφάνειες Au. Η διαφορά αυτή εξηγείται με τον αριθμό συνδιάταξης (γεινίασης) των ατόμων του Au, με τα οποία συνδέονται τα αντιδρώντα στοιχεία (Σχήμα 5). Τα άτομα Au πάνω σε μια πυκνή διάταξης επιφάνεια έχουν εννέα γείτονες Au και αριθμό συνδιάταξης επτά. Στις γωνίες του συμπλέγματος Au το μικρό σωματίδιο μπορεί να έχει αριθμό συνδιάταξης τρία ή τέσσερα. Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται ότι η ενέργεια δεσμού μειώνεται σχεδόν γραμμικά με τη μείωση του αριθμού συνδιάταξης [28, 31].

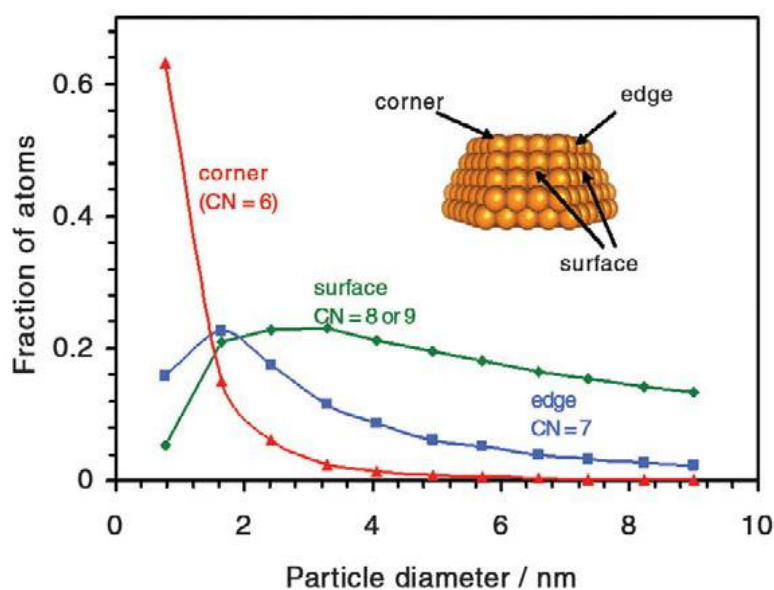


Σχήμα 5. Οι ενέργειες δεσμών των O₂, O και CO πάνω στο Au και ο αριθμός συντονισμού των ατόμων Au σε διάφορες επιφάνειες και συμπλέγματα.

Τα μικρά σωματίδια έχουν ένα σχετικά μικρό αριθμό συνδιάταξης ατόμων Au, τα οποία βρίσκονται στα άκρα και, ειδικότερα, στις γωνίες των σωματιδίων. Η παραπάνω απλή ανάλυση δείχνει ότι, αυτά τα άτομα Au είναι ικανά να συνδεθούν με CO και O₂, το οποίο αποτελεί προϋπόθεση για μια καταλυτική αντίδραση. Συνεπώς, είναι κατανοητό ότι σε αυτές τις θέσεις η αντίδραση οξείδωσης CO είναι εφικτή σε θερμοκρασία δωματίου.

Εάν οι χαμηλά συνδιατεταγμένες γωνιακές θέσεις είναι οι ενεργές θέσεις, τότε η καταλυτική δράση κλιμακώνεται με τον αριθμό των χαμηλά συνδιατεταγμένων ατόμων των νανοσωματιδίων. Το Σχήμα 6 παρουσιάζει τον υπολογισμό κλάσματος των ατόμων που τοποθετούνται είτε στις γωνίες, είτε στα άκρα, είτε στις επιφάνειες στο πάνω μισό του οκτάεδρου ως συνάρτηση της διαμέτρου των σωματιδίων [28]. Σαφώς, ο συνολικός αριθμός των επιφανειακών ατόμων αλλάζει ελάχιστα, όταν το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται από 10 nm σε 2 nm. Παρ'όλα αυτά το κλάσμα των γωνιών αυξάνεται σημαντικά όταν το μέγεθος του σωματιδίου είναι μικρότερο από 4 nm και κλιμακώνεται περίπου ως d^{-3} καθώς η διάμετρος των σωματιδίων συρρικνώνεται. Η αύξηση του προβλεπόμενου κλάσματος των γωνιακών ατόμων συμπίπτει με την αύξηση της οξείδωσης CO και με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων Au (Σχήμα 3). Αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι ο συνολικός αριθμός

των ατόμων, που είναι τοποθετημένα στις γωνίες των νανοσωματιδίων, έχει μεγάλη επίδραση στη δράση του υποστηριγμένου καταλύτη Au.



Σχήμα 6. Κλάσμα ατόμων Au σε ομοιόμορφο νανοσωματίδιο Au σε σχέση με τη διάμετρο του νανοσωματιδίου (σε άκρη, επιφάνεια, γωνία)

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν ότι η μείωση του αριθμού συνδιάταξης των ατόμων Au οδηγεί σε ενισχυμένη χημική προσρόφηση. Στην πραγματικότητα, οι εκτιμώμενες ενέργειες χημειοπροσρόφησης είναι κοντά στις τιμές που αναμένονται από τους υπολογισμούς, όπως υποδεικνύεται στο Σχήμα 5. Επιπρόσθετα, τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υπόθεση, ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια Au είναι εγγενώς καταλυτικά ενεργά, εάν ο αριθμός συνδιάταξης των ατόμων Au είναι χαμηλός.

Οι μοναδικές ιδιότητες του υποστηριγμένου Au έχουν τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον όσον αφορά στην κατάλυση διαφόρων αντιδράσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η υψηλή ενεργότητα αυτών των καταλυτών οφείλεται στο μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων Au (<5nm) καθώς και στη φύση του υποστρώματος (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3). Είναι βέβαια γνωστό ότι η τάση των νανοσωματιδίων να σχηματίζουν συσσωματώματα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων έχει ως συνέπεια τη μείωση της καταλυτικής τους δράσης. Συνεπώς, για την εξασφάλιση της

σταθερότητας των υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Au και την ομοιογενή εναπόθεσή τους, τα πορώδη υλικά όπως πορώδης αλούμινα, πυριτία, MCM-41, SBA-15, κ.α αποτελούν ιδανικά υποστρώματα. Πιο αναλυτικά, τα πορώδη πυριτικά υποστρώματα εξασφαλίζουν καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή θερμική σταθερότητα, ιδιότητες απαραίτητες για καταλυτική αντίδραση [36, 37].

2. Νανοσωματίδια Ag και Cu

2.1 Αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων Ag

Η αντιβακτηριακή δράση του Ag εφαρμόζεται σε πολυάριθμα καταναλωτικά προϊόντα και ιατρικές συσκευές σε μορφή μεταλλικού Ag, αλάτων Ag και νανοσωματιδίων Ag. Τυπικά, η σύνθεση των κολλοειδών νανοσωματιδίων Ag γίνεται με αναγωγή αλάτων Ag με μέσα αναγωγής όπως κιτρικό, γλυκόζη, αιθυλενογλυκόλη, ή βοροϋδρίδιο του νατρίου. Η αναγωγή μπορεί να διεξαχθεί σε νερό καθώς και σε οργανικούς διαλύτες. Η προσθήκη σταθεροποιητών, εμποδίζει την ανάπτυξη συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων. Η φυσική σύνθεση των νανοσωματιδίων Ag πραγματοποιείται συνήθως στην αέρια φάση. Επίσης, χρησιμοποιείται η τεχνική laser ablation και η σύνθεση φλόγας για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων.

Τα νανοσωματίδια απελευθερώνουν ιόντα, συνεπώς ο ιοντικός Ag απελευθερώνεται από τα νανοσωματίδια Ag. Εάν δεν υπάρχει διαλυτοποιημένο οξυγόνο, δεν υπάρχει καθόλου διάλυση των νανοσωματιδίων Ag. Ωστόσο, ο Σωτηρίου και οι συνεργάτες του έχουν διαπιστώσει ότι η αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων Ag εξαρτάται από το μέγεθός τους. Συγκεκριμένα, τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια (>10 nm) απελευθερώνουν λιγότερα ιόντα Ag και έχουν αντιβακτηριακή δράση σε άμεση επαφή με τα βακτήρια. Η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση ιόντων εμποδίζεται από επιφανειακές λειτουργικές ομάδες.

Το κατιόν Ag είναι οξύ κατά Lewis και έχει συγγένεια με το θείο και το άζωτο. Συνεπώς, έχει πολλές πιθανότητες να διαταράξει βιοχημικές διεργασίες, αφού αλληλεπιδρά με τις θειόλες και τις αμινο-ομάδες πρωτεϊνών, τα νουκλεϊκά οξέα και τις κυτταρικές μεμβράνες. Γενικά, τα κύτταρα προσλαμβάνουν

εύκολα τα νανοσωματίδια, δηλαδή τα ευκαρυωτικά και μη φαγοκύτταρα προσλαμβάνουν νανοσωματίδια Ag με ενδοκυττάρωση και μακροπυρηνοκυττάρωση [38].

Τα τοιχώματα των βακτηριακών κυττάρων παρέχουν αντοχή, ακαμψία και προστατεύουν το κύτταρο από οσμωτική λύση και μηχανική βλάβη. Το βακτηριακό κυτταρικό τοίχωμα με βάση τη δομή, τα συστατικά και τις λειτουργίες του διαχωρίζεται σε δυο κατηγορίες το Gram θετικό (+) και Gram αρνητικό (-). Τα αρνητικά κυτταρικά τοιχώματα Gram είναι περίπλοκα, τόσο δομικά όσο και χημικά. Οι δομικές διαφορές έγκεινται στην οργάνωση του βασικού συστατικού της μεμβράνης, της πεπτιδογλυκάνης. Τα αρνητικά Gram βακτήρια εμφανίζουν μόνο ένα λεπτό στρώμα πεπτιδογλυκάνης (~ 2-3 nm) μεταξύ της κυτταροπλασματικής μεμβράνης και της εξωτερικής μεμβράνης. Αντίθετα, τα θετικά Gram βακτήρια δεν διαθέτουν την εξωτερική μεμβράνη, αλλά έχουν ένα πυκνό στρώμα πεπτιδογλυκάνης περίπου 30 nm.

Η ευαισθησία των ειδών δεν σχετίζεται μόνο με τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος θετικά-Gram και αρνητικά-Gram βακτήρια. Διάφοροι επιπρόσθετοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την ευαισθησία ή την ανοχή των βακτηρίων σε νανοσωματίδια. Για παράδειγμα, το βακτήριο *Escherichia coli* (-) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο, ενώ τα *Staphylococcus aureus* (+) και *Bacillus subtilis* (+) είναι λιγότερο ευαίσθητα σε νανοσωματίδια CuO. Η αντιβακτηριδιακή δράση των νανοσωματιδίων Ag είναι υψηλότερη από των νανοσωματιδίων Cu έναντι των *E. coli* (-) και *S. aureus* (+) βακτηρίων. Τα βακτήρια *S. aureus* (+) και *B. subtilis* (+) είναι περισσότερο ευαίσθητα από τα *E. coli* (-) σε νανοσωματίδια NiO και ZnO [39].

Ο Ag είναι γνωστό ότι επιδεικνύει μία ισχυρή τοξικότητα σε ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών [40]. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ενώσεις με βάση τον Ag σε πολλές βακτηριοκτόνες εφαρμογές [41, 42]. Τα ιόντα Ag είναι αποδεδειγμένα αποτελεσματικά βακτηριοκτόνα. Τα νανοσωματίδια Ag εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν μια εναλλακτική λύση για την ανάπτυξη νέων αντιβακτηριακών υλικών.

Τα νανοσωματίδια Ag δρουν με τρεις τρόπους έναντι των αρνητικών-Gram βακτηρίων: 1) τα νανοσωματίδια, μεγέθους 1-10 nm προσκολλώνται στην επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης και διαταράσσουν έντονα τη σωστή λειτουργία τους, όπως τη διαπερατότητα και την αναπνοή, 2) τα νανοσωματίδια είναι ικανά να διεισδύουν

μέσα στα βακτήρια και να προκαλούν περαιτέρω ζημιές με πιθανή αλληλεπίδραση με θειούχες και φωσφορούχες ενώσεις που περιέχονται στο DNA και 3) τα νανοσωματίδια απελευθερώνουν ιόντα Ag, τα οποία συνεισφέρουν επιπλέον στη βακτηριοκτόνο δράση των νανοσωματιδίων Ag [43, 44].

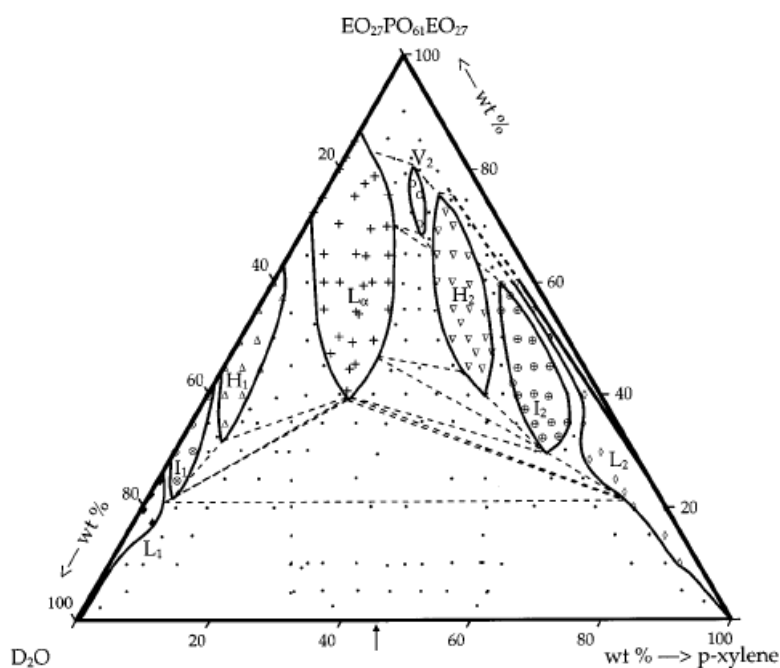
2.2 Αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων Cu

Ο Cu όπως και ο Ag είναι παραδοσιακά γνωστά αντιμικροβιακά υλικά. Πιστεύεται ότι, αυτά τα μέταλλα αντιδρούν με πρωτεΐνες καθώς ενώνονται με τις ομάδες -SH των ενζύμων. Συνεπώς, αυτή η αντίδραση οδηγεί στην αδρανοποίηση των πρωτεϊνών [45, 46]. Ο Yoon και οι συνεργάτες του αναφέρουν μελέτες σχετικά με την τοξικότητα των νανοσωματιδίων Cu σε βακτήρια *E. coli* και *Bacillus subtilis*, χρησιμοποιώντας δοκιμαστικά πλακίδια με άγαρ [46]. Ο Esteban-Cubillo και οι συνεργάτες του έχουν δείξει ότι νανοσωματίδια χαλκού/σεπιόλιθου νανοσωματίδια αναστέλλουν ισχυρά την ανάπτυξη των *E. coli* και *S. aureus* κατά 99,9% [47]. Ακόμα, ο Ruparelia και οι συνεργάτες του έδειξαν την εξειδίκευση των νανοσωματιδίων Cu να αναστέλλουν εκλεκτικά την ανάπτυξη στελεχών *E. coli* [48, 49]. Η σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων Cu λαμβάνει χώρα με διάφορες μεθόδους, όπως με ακτινοβολία λέιζερ, γ-ακτινοβολία, θερμική αποσύνθεση, με απόθεση ατμών, με φλόγα ψεκασμού, με χημική αναγωγή [50].

3. Έλεγχος μορφολογίας νανοσωματιδίων σε περιοριστικό περιβάλλον

3.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων τα τελευταία χρόνια βασίζεται σε μια καινοφανή μέθοδο, που χρησιμοποιεί επιφανειοδραστικές ουσίες σε τριαδικά συστήματα. Τα τριαδικά αυτά συστήματα αποτελούνται από αμφιφιλικό συμπολυμερές/μη πολικό διαλύτη/πολικό διαλύτη. Τα συμπολυμερή είναι τα επιφανειοδραστικά, ο διαλύτης είναι μη πολικός όπως ξυλένιο και ο πολικός διαλύτης είναι το νερό και περιέχει την πρόδρομη ένωση.

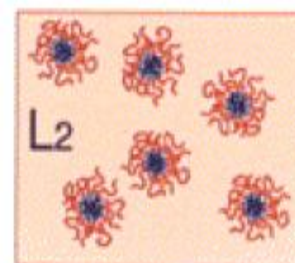
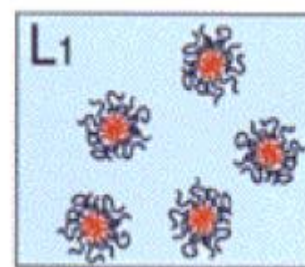


Σχήμα 7. Διάγραμμα φάσεων πλουρονικού/π-ξυλενίου/νερού (P104/p-xylene/H₂O)

Το μίγμα επιφανειοδραστικού/ελαίου/νερού μακροσκοπικά είναι ομοιογενές και ονομάζεται μικρογαλάκτωμα (microemulsion). Σε μικροσκοπική κλίμακα, τα γαλακτώματα αυτά αποτελούνται από μεμονωμένες περιοχές (domains) από έλαιο και νερό και διαχωρίζονται μεταξύ τους από αμφιφιλικά μόρια. Το μικρογαλάκτωμα δεν είναι γαλάκτωμα που περιέχει μικρού μεγέθους περιοχές (droplets), επομένως δεν συγχέονται αυτές οι δυο έννοιες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, τα μακρογαλακτώματα δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερά συστήματα σε αντίθεση με τα

μικρογαλακτώματα. Συγκεκριμένα, τα μακρογαλακτώματα μπορεί να διαχωριστούν, οι περιοχές είναι μεγάλες (1-10 μ m) και έχουν μικρή καμπυλότητα κατά το διαχωρισμό ελαίου/νερού. Σε αντιδιαστολή, τα μικρογαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά σταθερά συστήματα εξαιτίας της διαδικασίας αυτοοργάνωσης των επιφανειοδραστικών ουσιών που σχηματίζουν διαλύματα μικκυλίων και υγροκρυσταλλικές φάσεις. Το μέγεθος των περιοχών είναι περίπου 10nm και η καμπυλότητά τους είναι υψηλή. Στο μικρογαλάκτωμα ελαίου-νερού-επιφανειοδραστικού υπάρχει η δυνατότητα προσθήκης κάποιας ένωσης, όπως κάποιου άλατος για το σχηματισμό νανοσωματιδίων.

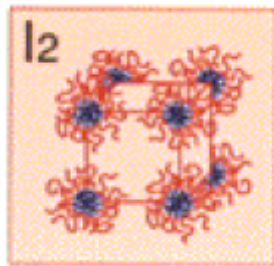
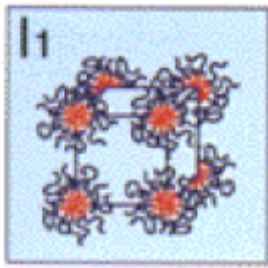
Η σύνθεση των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων και η ανάπτυξή τους έγινε με γνώμονα το παραπάνω τριαδικό σύστημα φάσεων (Σχήμα 7) που αποτελείται από αυτοοργάνωση των αδρομερών συμπολυμερών παρουσία υδατικών (νερό) και μη πολικών (ξυλόλιο) διαλυτών. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει ποικιλία φάσεων από τα αυτοοργανωμένα αδρομερή συμπολυμερή στους συγκεκριμένους διαλύτες, όπως «κανονικές» (έλαιο-σε-νερό) φάσεις και «ανάστροφες» (νερό-σε-έλαιο) Συγκεκριμένα, σχηματίζονται δυο διαλύματα μικκυλίων (micellar solutions), κανονικά (normal) και ανάστροφα (reverse) και έξι υγροκρυσταλλικές φάσεις, όπως κανονικά και ανάστροφα μικκύλια κυβικής διάταξης (normal και reverse micellar cubic), κανονικά και ανάστροφα μικκύλια εξαγωνικής διάταξης (normal και reverse hexagonal), ανάστροφη αμφισυνεχή κυβική (reverse bicontinuous cubic) και στρωματική (lamellar)



Οι φάσεις *διαλυμάτων μικκυλίων* L_1 και L_2 όπως φαίνονται και στο τριαδικό σύστημα είναι αυτές που εκτείνονται στο εσωτερικό του τριγώνου από τις γωνίες του νερού και του π -ξυλένιου αντίστοιχα. Στην L_1 φάση τα μικκύλια μπορούν να σχηματιστούν χωρίς την παρουσία του πολικού διαλύτη ενώ στην L_2 φάση για το σχηματισμό μικκυλίων απαιτείται μικρή ποσότητα πολικού διαλύτη.

Η L_1 φάση και η L_2 έχουν χαμηλή διαλυτότητα παρόλο που το μοριακό βάρος των επιφανειοδραστικών είναι μικρό. Συγκεκριμένα, ο διαλύτης π -ξυλένιο μπορεί να

διαλυθεί μέχρι 2,5% κ.β μέσα σε κανονικά μικκύλια στην L_1 φάση. Στα *ανάστροφα μικκύλια*, δηλαδή L_2 φάση, περίπου μέχρι 8% κ.β νερό διαλύεται.

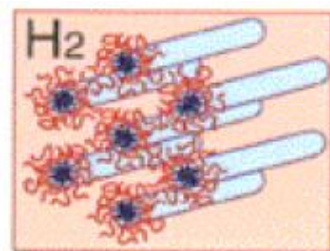
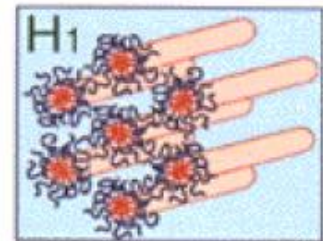


Μελετώντας το παραπάνω τριαδικό σύστημα και προχωρώντας από τις κορυφές των δυο διαλυτών, κατά μήκος των πλευρών του τριγώνου, προς τη κορυφή του P104 που αυξάνεται η συγκέντρωσή του, την L_1 και L_2 φάση διαδέχονται οι I_1 και I_2 αντίστοιχα. Οι I_1 και I_2 φάσεις ανήκουν στη *κυβική φάση μικκυλίων*. Επομένως, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του συμπολυμερούς τα μικκύλια στοιβάζονται σε κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα. Κάθε μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από οχτώ μικκύλια. Το μέγεθος των μικκυλίων είναι περίπου το ίδιο με αυτό της φάσης των διαλυμάτων μικκυλίων όπως και οι ιδιότητες τους.

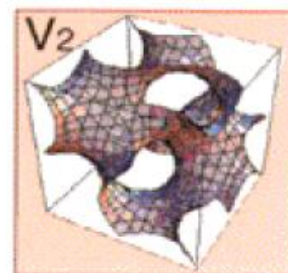
Μεταβαίνοντας από την L_1 και L_2 φάση στη I_1 και I_2 αντίστοιχα η αλλαγή φάσης είναι ευδιάκριτη εφόσον οι I_1 και I_2 φάσεις έχουν μεγαλύτερο ιξώδες.

Οι επόμενες φάσεις ακολουθώντας τις πλευρές του τριγώνου προς τη κορυφή του P104 είναι η H_1 *κανονική εξαγωνική φάση* και η H_2 *ανάστροφη εξαγωνική φάση*.

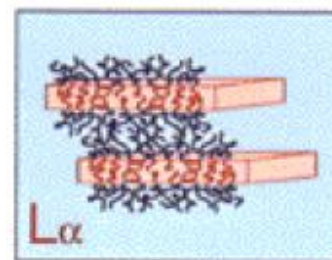
Η δομή των εξαγωνικών φάσεων αποτελείται από μακριά παράλληλα κυλινδρικά συσσωματώματα μικκυλίων διατεταγμένα σε δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα. Το εξαγωνικό αυτό πλέγμα είναι κάθετο στον άξονα των κυλίνδρων των μικκυλίων. Κάθε μικκύλιο περιβάλλεται από έξι άλλα μικκύλια. Στην H_1 φάση το εσωτερικό των κυλίνδρων είναι μη πολικό δηλαδή αποτελείται από έλαιο και τις ομάδες PPO του συμπολυμερούς. Αντίθετα, στην H_2 φάση το εσωτερικό είναι πολικό αφού αποτελείται από το νερό, που είναι πολικός διαλύτης και άρα οι ομάδες PEO είναι στραμμένες προς το εσωτερικό των κυλίνδρων. Επίσης, οι φάσεις αυτές μακροσκοπικά είναι δύσκαμπτες.



Η στρωματική φάση lamellar L_a , αποτελείται από αμφιστρώσεις από μόρια επιφανειοδραστικών ουσιών που εναλλάσσονται με στρώσεις νερού. Το πάχος των αμφιστρώσεων είναι λίγο μικρότερο από δυο φορές το μήκος του επιφανειοδραστικού. Το πάχος των στρώσεων νερού ποικίλει και εξαρτάται από το επιφανειοδραστικό. Η φάση αυτή είναι λιγότερο δύσκαμπτη από τις φάσεις H_1 και H_2 .



Η τελευταία φάση που εμφανίζεται στο παραπάνω τριαδικό σύστημα P104/π-ξυλένιο/ H_2O είναι η αμφισυνεχής κυβική φάση, V_2 . Στη φάση αυτή τα επιφανειοδραστικά συσσωματώνονται για να σχηματίσουν μια συνεχής πορώδη δομή τριων διαστάσεων. Έτσι, παρατηρείται κυβική φάση που αποτελείται από δυο πολικούς λαβύρινθους που διαχωρίζονται από μια μη πολική στρώση (bilayer). Και αυτή η φάση είναι δύσκαμπτη ενώ η αντίστοιχη V_1 δεν παρατηρείται στο τριαδικό διάγραμμα [51, 52, 53].



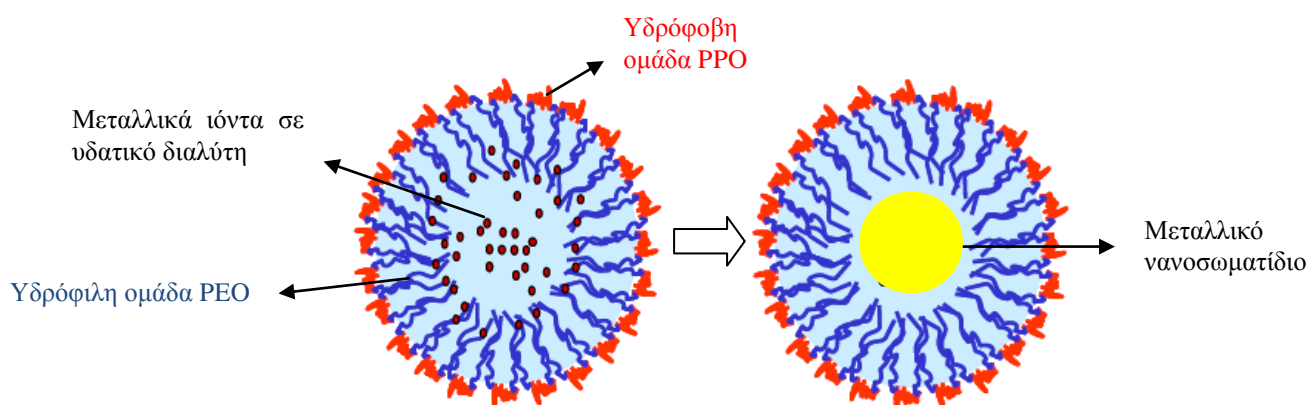
3.2 Ανάπτυξη νανοσωματιδίων σε τριαδικά συστήματα αμφιφιλικών συμπολυμερών/μη πολικού/πολικού διαλύτη

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια όπως νανοσφαίρες, νανοράβδοι, νανοκύβοι, νανοπλάκες και νανοπρίσματα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας των πρωτότυπων βιολογικών, οπτικών, μαγνητικών, ηλεκτρονικών και καταλυτικών ιδιοτήτων τους που εξαρτώνται από το μέγεθος αυτών. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια απλοϊκή διαδικασία σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων, με το επιθυμητό μέγεθος και σχήμα, μέσω τριαδικών συστημάτων επιφανειοδραστικού/μη πολικού διαλύτη/πολικού διαλύτη (που περιέχει τη πρόδρομη ένωση) [54].

Το μίγμα του τριαδικού αυτού συστήματος ονομάζεται μικρογαλάκτωμα. Το μικρογαλάκτωμα αποτελείται από τα μικκύλια. Τα μικρογαλακτώματα σε νερό-σε-έλαιο, τα οποία μελετώνται είναι διαφανή ιστροπικά υγρά μέσα με περιοχές στη νάνοκλιμακα που περιέχουν νερό. Έτσι λοιπόν στο μη πολικό διαλύτη είναι διεσπαρμένες περιοχές των επιφανειοδραστικών που είναι γεμάτα από τον πολικό διαλύτη και συνεπώς από την πρόδρομη ένωση. Οι περιοχές αυτές αποτελούν ένα

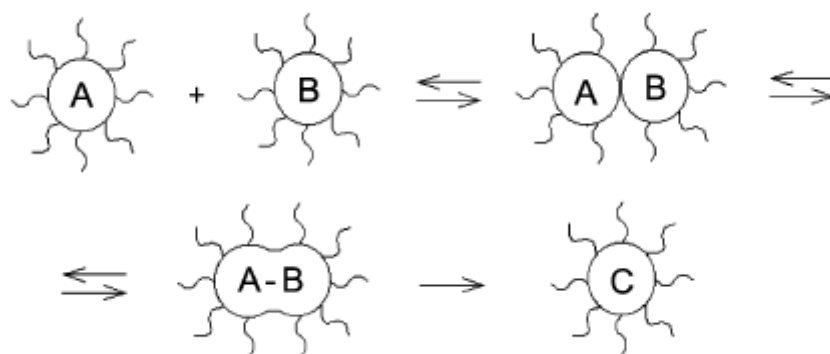
ιδανικό μικρο-περιβάλλον για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων. Οι περιοχές αρχικά συγκρούονται και σχηματίζουν προσωρινά συσσωματώματα και στη συνέχεια μετατρέπονται σε μεμονωμένα. Ο χρόνος ζωής αυτών των συσσωματωμάτων είναι λίγα μικροδευτερόλεπτα.

Κατά το σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων σε υδατικό διάλυμα λαμβάνει χώρα χημική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων στα μικκύλια. Δυο μέθοδοι σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ανάλογα με τη χημική αναγωγή των μεταλλικών ιόντων. Συγκεκριμένα, η πρώτη μέθοδος ή μέθοδος αυτοαναγωγής περιλαμβάνει την ανάπτυξη νανοσωματιδίων κατά την αναγωγή των ιόντων από τα υδατοδιαλυτά πολυμερή, δηλαδή τα επιφανειοδραστικά. Πιο αναλυτικά, τα σταθεροποιημένα επιφανειοδραστικά λειτουργούν ως νανοαντιδραστήρες για τη χημική αναγωγή μεταλλικών ιόντων σε οργανικούς διαλύτες, με τη βοήθεια των ομάδων PEO (Σχήμα 7). Η δεύτερη μέθοδος ανάπτυξης περιλαμβάνει τη χρήση αναγωγικών μέσων διαλυμένων σε νερό, όπως KBH_4 για την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων. Με τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνεται ο σχηματισμός νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο μέγεθος και συγκεκριμένη συγκέντρωση αυτών. Επίσης, η ανάπτυξη των σωματιδίων αυτών βασίζεται στη μεταφορά των αντιδρώντων μέσα στα droplets και στην αλληλοανταλλαγή των αντιδρώντων μεταξύ των μικκυλίων. Η χρήση των επιφανειοδραστικών είναι ένας εύκολος, οικονομικός και απαλλαγμένος από εξωτερικές παραμέτρους όπως θέρμανση, τρόπος ανάπτυξης των νανοσωματιδίων. Ανάλογα, με τη συγκέντρωση των πλουρονικών και των άλλων αντιδρώντων του τριαδικού συστήματος σχηματίζεται μια ποικιλία δομών νανοσωματιδίων με ιδιαίτερες ιδιότητες (Σχήμα 6). Οι δομές αυτές είναι σταθεροποιημένες με τη βοήθεια των νανοαντιδραστήρων, αυτοοργανωμένων επιφανειοδραστικών που τις συγκρατούν.



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση αυτοαναγωγής

Η δεύτερη μέθοδος σχηματισμού των μεταλλικών νανοσωματιδίων στηρίζεται στη χρήση αναγωγικών μέσων διαλυμένων σε νερό, όπως KBH_4 για την αναγωγή των μεταλλικών ιόντων. Κατά τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται αλληλοανταλλαγή των αντιδρώντων, που βρίσκονται στα μικκύλια των μικρογαλακτωμάτων μέσω σύγκρουσης των μικκυλίων. Το μικρογαλάκτωμα που περιέχει τα μεταλλικά ιόντα και το μικρογαλάκτωμα που περιέχει το αναγωγικό μέσο αναμιγνύονται. Την ανάμιξη ακολουθεί διάχυση των αντιδρώντων, δηλαδή των μεταλλικών ιόντων και των αναγωγικών μέσων, μέσα στα μικκύλια για να αρχίσει η αναγωγή των ιόντων και στη συνέχεια η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Η διάχυση γίνεται μέσω σύγκρουσης των μικκυλίων όταν οι δυνάμεις είναι ελκτικές μεταξύ τους, και έτσι αρχίζουν και σχηματίζονται τα νανοσωματίδια.



Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση σύγκρουσης των μικκυλίων κατά την αναγωγή με αναγωγικό μέσο και την ανάπτυξη νανοσωματιδίου

Η δεύτερη μέθοδος ανάπτυξης των μεταλλικών νανοσωματιδίων απαιτεί περισσότερα πειραματικά βήματα από την πρώτη μέθοδο. Επίσης, παράγονται αρκετά παραπροϊόντα από τη δράση του αναγωγικού μέσου. Κατά τη πρώτη μέθοδο τώρα η αναγωγή και η σταθεροποίηση του νανοσωματιδίου γίνεται μέσα στο ίδιο μόριο δηλαδή στο ίδιο μικκύλιο που ανάγει το νανοσωματίδιο. Η αναγωγή όμως αυτή από τα ίδια τα μικκύλια παράγει προϊόντα οξειδωσης, που προέρχονται από τη μερική καταστροφή των μικκυλίων κατά την αναγωγή.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Maxwell, I., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1996) 101, 1
2. Wickham, D. T., *et al.*, *Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* (1992) 37, 1034
3. Lazaga, M. A., *et al.*, *Catalytic selective oxidation*. ACS Symposium Series (1993) 523, 90
4. Hammer, B., and Norskov, J. K., *Nature* (1995) 376, 238
5. Haruta, M., *et al.*, *Chem. Lett.* (1987) 16, 405
6. Haruta, M., *et al.*, *J. Catal.* (1989) 115, 301
7. Haruta, M., *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1989) 44, 33
8. Haruta, M., *et al.*, *J. Catal.* (1993) 144, 175
9. Valden, M., *et al.*, *Science* (1998) 281, 1647
10. Valden, M., *et al.*, *Catal. Lett.* (1998) 56, 7
11. Bond, G. C., and Thomson, D. T., *Catal. Rev. – Sci. Eng.* (1999) 41, 319
12. Kim, D. H., *et al.*, *Catal. Lett.* (2004) 98, 11
13. Lin, S. D., *et al.*, *Catal. Today* (2004) 90, 3
14. Christensen, C. H., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006) 45, 4648
15. Burch, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2006) 8, 5483
16. Ricci, D., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2006) 97, 036106
17. van Bokhoven, J. A., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006) 45, 4651
18. Mavrikakis, M., *et al.*, *Catal. Lett.* (2000) 64, 101
19. Hammer, B., *Top. Catal.* (2006) 37, 3
20. Liu, L. M., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 4017
21. Liu, Z.-P., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 14770
22. Molina, L. M., and Hammer, B., *Phys. Rev. Lett.* (2003) 90, 206102
23. Molina, L. M., *et al.*, *J. Chem. Phys.* (2004) 120, 7673
24. Carrettin, S., *et al.*, *Top. Catal.* (2004) 27, 131
25. Hao, Z., *et al.*, *React. Kinet. Catal. Lett.* (2000) 70, 153
26. Costello, C. K., *et al.*, *J. Phys. Chem. B* (2004) 108, 12529
27. Hutchings, G. J., *et al.*, *J. Catal.* (2006) 242, 71
28. Janssens, T. V. W., *et al.*, *Top. Catal.* (2007) 44, 15
29. Lopez, N., and Norskov, J. K., *Surf. Sci.* (2002) 515, 175
30. Lopez, N., and Norskov, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 11262

31. Lopez, N., *et al.*, *J. Catal.* (2004) 223, 232
32. Bligaard, T., *et al.*, *J. Catal.* (2004) 224, 206
33. Haruta, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1997) 110, 123
34. Hvolbaek B., Norskov, J.K., *Nanotoday* (2007) 2, 14
35. Matteo Gargnello, *Chem. Mater.* 2010, 22, 4335–4345
36. Bond, *GoldBulletin*, 2000, 33 (2)
37. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3725 –3729
38. M. Epple and S. Chernousova, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1636 – 1653
39. Mohammad J. Hajipour, Katharina M. Fromm, Ali Akbar Ashkarran, Dorleta Jimenez de Aberasturi, Idoia Ruiz de Larramendi, Teofilo Rojo, Vahid Serpooshan, Wolfgang J. Parak and Morteza Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, 2012, Vol. 30, No. 10
40. Liao S Y *et al* 1997, *Lett. Appl. Microbiol.*, 25, 279–83
41. Nomiya K *et al* 2004, *J. Inorg. Biochem.*, 98, 46–60
42. Gupta A and Silver S 1998, *Nat. Biotechnol.*, 16, 888
43. Feng Q L *et al* 2000, *J. Biomed. Mater. Res.*, 52, 662–8
44. Jose Ruben Morones, Jose Luis Elechiguerra, Alejandra Camacho, Katherine Holt, Juan B Kouri, Jose Tapia Ram´irez and Miguel Jose Yacaman, *Nanotechnology*, 16, (2005), 2346–2353
45. Jeon HJ, Yi SC, Oh SG, *Biomaterials*, 2003, 24:4921–8
46. Ki-Young Yoon, Jeong Hoon Byeon, Jae-Hong Park, Jungho Hwang, *Science of the Total Environment*, 373, (2007), 572–575
47. A. Esteban-Cubillo, C. Pecharroman, E. Aguilar, J. Santaren, J.S. Moya, *J. Mater.Sci.*,41, (2006), 520–5212.
48. J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukerji, *Acta Biomater.* 4, (2000) 707–716
49. Fred Rispoli, Angel Angelov, Daniel Badia, Amit Kumar, Sudipta Seal, Vishal Shah, *Journal of Hazardous Materials*, 180, (2010), 212–216
50. Arijit Kumar Chatterjee, Raj Kumar Sarkar, Asoke Prasun Chattopadhyay, Pulakesh Aich, Ruchira Chakraborty and Tarakdas Basu, *Nanotechnology*, 23, (2012)
51. K.Holmberg, B.Jonsson, B.Kronberg, B.Lindman, (2003), “*Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*”, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England

- 52.** B.Svensson, P.Alexandridis, U.Olsson, “Self-Assembly of a Poly(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) Block Copolymer (Pluronic P104, (EO)₂₇(PO)₆₁(EO)₂₇) in the Presence of Water and Xylene”, *J.Phys.Chem.B*, 102, 7541-7548, 1998
- 53.** G.N.Karanikolos, (2005) “*Templating the Synthesis of Compound Semiconductor Nanostructures Using Microemulsions and Lyotropic Liquid Crystals*”, Dissertation, Department of Chemical & Biological Engineering, The State University of New York at Buffalo
- 54.** T.Sakai, P.Alexandridis, “Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature”, *Langmuir*, 20, 8426-8430, 2004

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΓΙΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΑΕΡΙΩΝ ΚΑΙ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

ΣΥΝΟΨΗ

Το κεφάλαιο αυτό, έχει ως αντικείμενο μελέτης, τις αξιοσημείωτες φυσικοχημικές και θερμοφυσικές ιδιότητες υπέρλεπτων στοιβάδων ιοντικών υγρών (ΙΥ) σε περιορισμένο περιβάλλον, μέσα στην νανοπορώδη δομή πυριτικών υποστρωμάτων. Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε σημαντική πρόοδος στην κατανόηση της επίδρασης αυτών των ιδιοτήτων στο διαχωρισμό αερίων και σε καταλυτική διεργασία οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα σε χαμηλή θερμοκρασία, που μπορούν να επιτευχθούν μέσω των αναπτυγμένων υποστηριγμένων φάσεων ιοντικών υγρών (supported ionic liquid phase, SILP) και των στερεών καταλυτών με στρώματα ιοντικών υγρών (solid catalysts with ionic liquid layers, SCILL) αντίστοιχα. Τα Συστήματα Υποστηριγμένης Φάσης Ιοντικών Υγρών (ΣΥΦΙΥ) αναπτύχθηκαν με τη χρήση τροποποιημένων (functionalized) και μη-τροποποιημένων (non-functionalized) ιοντικών υγρών, όπως το 1-(σιλυλπροπυλ)-3-μέθυλο-ιμιδαζόλιο εξαφθοροφωσφορικό (1-(silylpropyl)-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate) άλας και το 1-βούτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο εξαφθοροφωσφορικό (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) άλας. Οι Στερεοί Καταλύτες με Στοιβάδες Ιοντικών Υγρών (ΣΚΣΙΥ) παράχθηκαν με πλήρη διασπορά νανοσωματιδίων χρυσού (Au nanoparticles, AuNPs) πάνω στις στοιβάδες των ιοντικών υγρών, που εναποτέθηκαν μέσα στους πόρους του ΣΥΦΙΥ. Τα αποτελέσματα από το διαχωρισμό αερίων και την ετερογενή κατάλυση επεξηγήθηκαν σε συνάρτηση με την υγροκρυσταλλική κατάσταση και τον προσανατολισμό των ιόντων του ιοντικού

υγρού. Οι καταστάσεις (φάσεις) των ιοντικών υγρών μέσα στους νανοπόρους μελετήθηκαν με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) και με προσαρμοσμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (modulated differential scanning calorimetry, MDSC). Το ποσοστό πλήρωσης των πόρων προσδιορίστηκε με την τεχνική μικρογωνιακής σκέδασης νετρονίων (small angle neutron scattering, SANS) και αποδείχθηκε ότι αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απόδοση του διαχωρισμού αερίων των ΣΥΦΙΥ. Η υγροκρυσταλλική κατάσταση των στοιβάδων ιοντικού υγρού και η εκτεταμένη πλήρωση των πόρων αιτιολογούν την αυξημένη εκλεκτικότητα CO₂/CO (πάνω από 50). Η παρουσία της στοιβάδας ΙΥ μέσα στο αναπτυγμένο ΣΚΣΙΥ επικουρεί τον σχηματισμό πολύ μικρών (2-3 nm) και καλά σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων Au. Η απόδοση της οξείδωσης CO σε χαμηλές θερμοκρασίες ήταν 22%. Τα καταλυτικά πειράματα απέδειξαν την ευεργετική επίδραση του ιοντικού υγρού στην καταλυτική οξείδωση. Πιο συγκεκριμένα, το ιοντικό υγρό δρά ως ισχυρός ροφητής που παγιδεύει (“in-situ trap”), το προϊόν (CO₂) και το απομακρύνει από τον χώρο της αντίδρασης (καταλυτικά νανοσωματίδια) βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση.

1. Εισαγωγή

Τα νανοπορώδη υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια χρησιμοποιούνται συνήθως ως υποστρώματα που τροποποιούνται επιφανειακά με υπέρλεπτες στοιβάδες ιοντικών υγρών. Τα προκύπτοντα υβριδικά υλικά αποτελούν πολλά υποσχόμενα συστήματα για εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση και το διαχωρισμό αερίων [1,2]. Πραγματικά, τα τελευταία χρόνια εκδηλώνεται ραγδαία πρόοδος στην ανάπτυξη συστημάτων υποστηριγμένης φάσης ιοντικού υγρού και συστημάτων στερεών καταλυτών με στοιβάδες ιοντικού υγρού. Τα ιοντικά υγρά επιλέγονται εξαιτίας της χαμηλής ρευστότητας, της εξαιρετικής διαλυτότητας και αναμειξιμότητας, της θερμικής σταθερότητας και της μεγάλης ευκολίας ρύθμισης της μοριακής/χημικής δομής τους. Ο μεγάλος αριθμός συνδυασμών ανιόντος και κατιόντος και η εύκολη τροποποίηση του ανιόντος ή του κατιόντος με λειτουργικές ομάδες παρέχουν την δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων αυτών, σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της εναπόθεσης λεπτών

στοιβάδων σε τεράστιες επιφάνειες αντιμετωπίζεται και το πρόβλημα του μεγάλου κόστους των ιοντικών υγρών (100-700€/kg) καθιστώντας περισσότερο βιώσιμη την εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα. Αρκετές επιστημονικές ομάδες έχουν ήδη δραστηριοποιηθεί στην ανάπτυξη «επί-τόπου» (in situ) τεχνικών, με σκοπό την εναπόθεση υπέρλεπτων έως και μονομοριακών στοιβάδων ΙΥ και την περαιτέρω μελέτη των ΣΥΦΙΥ σε μικροσκοπικό επίπεδο [3,4]. Ο όρος *in situ* χρησιμοποιείται γιατί το δοκίμιο με την υπέρλεπτη στοιβάδα αναλύεται φασματοσκοπικά χωρίς την απομάκρυνσή του από το χώρο ανάπτυξής του. Η φυσική εναπόθεση ατμών (Physical vapor deposition, PVD) υπό συνθήκες υψηλού κενού (ultrahigh vacuum, UHV) αποτελεί την περισσότερο ελεγχόμενη και καθαρή μέθοδο «επί-τόπου» ανάπτυξης/εναπόθεσης υπέρλεπτων υμενίων ΙΥ. Η μεθοδολογία αυτή προσφέρει α) την προετοιμασία με απόλυτο έλεγχο και υψηλή επιφανειακή καθαρότητα των υπέρλεπτων στοιβάδων ΙΥ, β) την μελέτη των βασικών χημικών και φυσικών διεργασιών στις διεπιφάνειες ιοντικού υγρού-αερίου, ιοντικού υγρού-υγρού, ιοντικού υγρού-στερεού, γ) την εύκολη ερμηνεία του προσανατολισμού των ανιόντων και κατιόντων στην επίστρωση μέσω εφαρμογής επί τόπου φασματοσκοπικών τεχνικών, δ) τον προσδιορισμό και ερμηνεία φαινομένων διάταξης των μορίων του ΙΥ και ε) τη μελέτη της συμπεριφοράς της στοιβάδας κατά την αρχική ανάπτυξη. Ένα κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών *in situ* είναι η χρήση επίπεδης επιφάνειας μετάλλου ή μεταλλικού οξειδίου ως υπόστρωμα για το ιοντικό υγρό. Οι επιφάνειες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε επί τόπου φασματοσκοπικές μελέτες ετερογενούς κατάλυσης για τον προσδιορισμό του καταλυτικού μηχανισμού και έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό ότι είναι ατομικά επίπεδες και ορθά διατεταγμένες έχοντας αναπτυχθεί με οξειδωση και θερμική καταργασία NiAl(110) [5-11]. Για την γρήγορη μελέτη των φαινομένων που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια ΙΥ αερίου αλλά και για την ανάπτυξη ΣΥΦΙΥ σε μεγάλη κλίμακα, ώστε να είναι εφικτή η εφαρμογή τους σε μια διεργασία διαχωρισμού αερίων ή κατάλυσης εφαρμόζονται οι *ex situ* τεχνικές. Όσον αφορά στα μη πορώδη συστήματα, οι *ex situ* τεχνικές περιλαμβάνουν είτε εμποτισμό του δοκιμίου μέσα στο ιοντικό υγρό, είτε μηχανική επάλλειψη της επιφάνειας υποστρώματος με ιοντικό υγρό. Στις δύο αυτές περιπτώσεις σχηματίζονται παχιές στοιβάδες, ενώ λεπτότερα και περισσότερο ομοιογενή στρώματα μπορούν να αναπτυχθούν μέσω επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια με απόθεση σταγόνας και περιστροφή (spin coating). Σε νανοπορώδη υλικά, ο εμποτισμός και εναπόθεση στην

επιφάνεια των πόρων επιτυγχάνεται συνήθως με διαβροχή των πορωδών καναλιών με διάλυμα ιοντικού υγρού, είτε υπό κενό, είτε με την εφαρμογή πίεσης αερίου στον υπερκείμενο χώρο του διαλύματος, ενώ στο τελευταίο στάδιο γίνεται εξάτμιση του πτητικού διαλύτη για να παραμείνει μόνο η φάση του ΙΥ. Η μεθοδολογίες αυτές περιλαμβάνουν και την πραγματοποίηση αντίδρασης για δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ της χημικής ομάδας με την οποία τροποποιείται το ανιόν ή κατιόν του ΙΥ και της δραστικής ομάδας που υπάρχει στην επιφάνεια του πόρου (συνήθως σιλανόλες και εποξειδικοί δακτύλιοι).

Η αξιοσημείωτη εξέλιξη της επιστήμης επιφανειών και η μοντελοποίηση των καταλυτικών νανοσωματιδίων, των καταλυτικών μηχανισμών και της ρόφησης αερίων σε μεταλλικά νανοσωματίδια και ΙΥ, παρέχει τη δυνατότητα βαθύτερης κατανόησης των ΣΥΦΙΥ και ΣΚΣΙΥ σε μικροσκοπικό επίπεδο. Σε δεύτερο στάδιο όμως είναι απαραίτητο οι θεωρητικές αυτές μελέτες να συσχετιστούν και επαληθευτούν μέσω πειραματικών μελετών και αποτελεσμάτων από την εφαρμογή των ΣΥΦΙΥ και ΣΚΣΙΥ σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων και ετερογενούς κατάλυσης. Ο συνδυασμός θεωρητικών και πειραματικών μελετών, αποσαφηνίζει τους συσχετισμούς ανάμεσα στις διεπιφανειακές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και στην/στον απορρόφηση/διαχωρισμό ή στις καταλυτικές διαδικασίες των ΣΥΦΙΥ και των ΣΚΣΙΥ.

Γίνεται σαφές ότι για την εκπόνηση μελέτης της απόδοσης των ΣΥΦΙΥ και των ΣΚΣΙΥ σε πραγματική διεργασία, η ανάπτυξή τους μέσω τεχνικών εμφάνισης είναι περισσότερο θεμιτές αφού μπορούν να οδηγήσουν στη σύνθεση των υλικών σε μεγάλη κλίμακα. Επίσης, η χρήση ατομικά επίπεδων και ομοιόμορφα διατεταγμένων επιφανειών απέχει από την πραγματική περίπτωση των υποστρωμάτων υψηλού πορώδους. Είναι ανώφελο σε μια πραγματική διεργασία να αξιοποιείται μόνο η εξωτερική επιφάνεια ενός υλικού, όταν η υψηλή ειδική επιφάνειά του βρίσκεται μέσα στην πορώδη του δομή. Επιπλέον, με τις τεχνικές εναπόθεσης ατμού PVD δεν εξασφαλίζεται η εναπόθεση των στοιβάδων ΙΥ πάνω σε όλη την πορώδη επιφάνεια.

Ακόμα, κατά την εναπόθεση του ιοντικού υγρού στα πορώδη υποστρώματα απαιτείται περαιτέρω μελέτη της αλληλεπίδρασης του ιοντικού υγρού με την πορώδη επιφάνεια και της διεπιφάνειας του ιοντικού υγρού με το αέριο. Με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό πλήρωσης των πόρων, που αποτελεί σημαντική παράμετρο για εφαρμογές ετερογενούς κατάλυσης και

διαχωρισμού αερίων. Συνήθως η ύπαρξη κενού χώρου στους πόρους είναι θεμιτή για κατάλυση και αθέμιτη για διαχωρισμούς αερίων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της κατάλυσης το ιοντικό έχει διτό ρόλο αφού μπορεί να δράσει ως ενεργοποιητής των μεταλλικών συμπλόκων μετάπτωσης, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει εκλεκτικά στα αντιδραστήρια να διαχέονται μέσω των στοιβάδων του για να φτάσουν στα καταλυτικά ενεργά κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, η ανοιχτή δομή των πόρων διευκολύνει την προσβασιμότητα των αερίων σε μια τεράστια επιφάνεια καλά διεσπαρμένου και σταθεροποιημένου ΙΥ. Αντίθετα, σε περιπτώσεις διαχωρισμού αερίων, η ανοιχτή πορώδης δομή στα ΣΥΦΙΥ συνεπάγεται υποβαθμισμένη διαχωριστική ικανότητα. Αυτό συμβαίνει διότι στην ανοιχτή δομή του πόρου μπορεί να λάβει χώρα αυξημένη και μη επιλεκτική συγκέντρωση αερίων σε μεγάλες ποσότητες, με αποτέλεσμα την «σκίαση» της εκλεκτικότητας που θα μπορούσε να επιτευχθεί από τις υπέρλεπτες στοιβάδες του ΙΥ. Το παρόν κεφάλαιο πραγματεύεται ανεπτυγμένα ΣΥΦΙΥ με *ex-situ* τεχνικές εμποτισμού. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ΙΥ, το πολύ κοινό και ευρέως εφαρμοσμένο άλας του εξαφθοροφωσφορικού 1-βούτυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζολίου (1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate-[bmim][PF₆⁻]) και μια τροποποιημένη του μορφή όπου η πλευρική αλυσίδα στην θέση ένα (1) του ιμιδαζολικού δακτυλίου είναι ένα τριαλκόξυ σιλάνιο. Έτσι το ΙΥ που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε φέρει την ονομασία εξαφθοροφωσφορικό άλας του (1-(σιλυλπροπυλο)-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου (1-(silylpropyl)-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [spmim][PF₆⁻]).

Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν πορώδη υλικά πυριτίας με καλά οργανωμένη μεσοπορώδη δομή (μεσοπορώδης διατεταγμένη πυριτία), που φέρουν είτε παράλληλους πόρους ομοιόμορφου μεγέθους (2.6 nm) (MCM-41), είτε μεγαλύτερους πόρους (6 nm) συνδεδεμένους μεταξύ τους με μικρότερα κανάλια (SBA-15). Επίσης χρησιμοποιήθηκαν υλικά πυριτίας με τυχαία πορώδη δομή (Vycor, Controlled Pore Glass-(CPG)). Τα υποστρώματα τροποποιήθηκαν με το σιλανοποιημένο ΙΥ, (εξαφθοροφωσφορικό άλας του (1-(σιλυλπροπυλο)-3-μεθυλο-ιμιδαζολίου). Το ΙΥ συνέβαλε στο να απορροφηθούν τα ιόντα Au κατά τον εμποτισμό σε διάλυμα του πρόδρομου άλατος αλλά και στη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων Au (AuN_Σ), που αναπτύσσονται σε δεύτερο στάδιο κατά την αναγωγική διεργασία. Επιπρόσθετα, το ΙΥ λειτούργησε και ως ροφητής για την ταχύτερη απομάκρυνση του προϊόντος της καταλυτικής οξειδωσης του CO. Τα

ΣΥΦΙΥ και τα τροποποιημένα AuNS-ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να διαχωρίζουν αέρια και ως προς την καταλυτική τους ικανότητα στην οξείδωση CO σε χαμηλή θερμοκρασία, αντίστοιχα.

Επιπλέον, έγινε τροποποίηση υλικών διατεταγμένης μεσοπορώδους πυριτίας διαφόρων μεγεθών πόρων από 2.3 έως 6 nm, με κύριο στόχο να μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους στην υδροκρυσταλλική κατάσταση της φάσης του ΙΥ υπό περιορισμό. Η επίτευξη υψηλού βαθμού πλήρωσης της πορώδους δομής διευκόλυνε τις σχετικές μελέτες, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με την εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων διαφορικής θερμικής σάρωσης (DSC) και ακτινανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Η σύγκριση ανάμεσα σε διατεταγμένες και μη διατεταγμένες πορώδεις δομές με όμοιο μέγεθος πόρων απέδειξε ότι το δαιδαλώδες του πορώδους δικτύου δεν επηρεάζει την εναποτιθέμενη ποσότητα του ιοντικού υγρού. Για την επίτευξη κατά το δυνατόν μεγαλύτερης ακρίβειας και για την εξαγωγή βásiμων συμπερασμάτων σχετικά με το ποσοστό πλήρωσης των πόρων εφαρμόστηκε η προηγμένη τεχνική μικρογωνιακής σκέδασης νετρονίων (SANS), η οποία μπορεί να ανιχνεύσει την ύπαρξη ΙΥ σε όλη την έκταση του πόρου ενώ αντίθετα οι συνηθισμένες τεχνικές, όπως η ποροσιμετρία υγρού αζώτου (LN_2 porosimetry) μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα μιας και είναι ευαίσθητες σε φαινόμενα που συμβαίνουν στο στόμιο (άνοιγμα) των πόρων. Για παράδειγμα η ποροσιμετρία υγρού αζώτου δεν θα μπορούσε να διακρίνει αν το μηδενικό πορώδες του ΣΥΦΙΥ μετά τον εμποτισμό σε ιοντικό υγρό οφείλεται σε πλήρη κάλυψη του χώρου των πόρων ή στη δημιουργία λεπτών στοιβάδων στο άνοιγμα του πόρου οι οποίες δυσκολεύουν την πρόσβαση των μορίων του αερίου αζώτου. Μετα τη βασική δομική και μορφολογική μελέτη πραγματοποιήθηκε η μελέτη της απόδοσης των αναπτυγμένων υλικών σε εφαρμογές διαχωρισμού αερίων CO_2/CO και σε καταλυτική εφαρμογή οξείδωσης CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν και συσχετίστηκαν με τον πιθανό προσανατολισμό των εναποτιθέμενων μορίων του ιοντικού υγρού, λαμβάνοντας υπόψιν πρόσφατες έρευνες ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης φασμάτων XP [15]. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και παρέχει πληροφορίες για τον μοριακό προσανατολισμό και την επιφανειακή εναπόθεση των ιόντων στις διεπιφάνειες ιοντικού υγρού/κενού ή στερεού/ιοντικού υγρού.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Παρασκευή των ροφητών ΣΥΦΙΥ με χρήση τροποποιημένου ΙΥ

Αρχικά, περίπου 200 mg από το πορώδες πυριτικό υπόστρωμα, απαερώνονται στους 423 K υπό συνθήκες υψηλού κενού για 1 ώρα. Για τη χημική σύνδεση του ιοντικού υγρού εφαρμόστηκε η μεθοδολογία “grafting to”. Στην περίπτωση αυτή ένα τρι-αλκόξυ χλώρο-σιλάνιο αντιδρά αρχικά με το πυριτικό υπόστρωμα και στη συνέχεια πραγματοποιείται αντίδραση αλκυλίωσης του μέθυλο-ιμιδαζολίου με το πέρασ της οποίας έχει παραχθεί το μετα-χλωρίου ιοντικό υγρό, ομοιοπολικά συνδεδεμένο με την πυριτική επιφάνεια μέσω συμπύκνωσης των αλκόξυ-ομάδων του σιλανίου. Στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται ιοντοεναλλαγή για να παραχθεί το ΙΥ με το επιθυμητό ανιόν. Συγκεκριμένα, σε διάλυμα τριαιθόξυ χλωροπρόπυλ σιλανίου (triethoxy chloropropyl silane) (2.5 ml, 10.38 mmol) σε 10 mL αφυγρασμένου χλωροφορμίου (CHCl_3) προστίθεται η απαερωμένη σκόνη του πυριτικού υποστρώματος. Η αντίδραση grafting διεξήχθη υπό αναρροή σε ατμόσφαιρα N_2 για 24 ώρες. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθείται και εναπομένει το στερεό υλικό, το οποίο ξεπλένεται διαδοχικά με πεντάνιο (30 mL) και ακετονιτρίλιο (30 mL) και υποβάλλεται σε αναρροή με διαιθυλεθέρα (30mL). Μετά τη διήθηση το υλικό στεγνώνει στους 343 K υπό κενό για 1 ώρα. Εν συνεχεία, 5 mL 1-μεθυλιμιδαζολίου (1-methyl imidazole) προστίθενται στην τροποποιημένη με σιλάνιο σκόνη του πυριτικού υποστρώματος και όλο το προκύπτον αιώρημα αναδεύεται στους 358 K υπό ατμόσφαιρα N_2 για 48 ώρες. Το μίγμα διηθείται και το εναπομένον υλικό υπόκειται σε αναρροή με διαιθυλαιθέρα (30 mL) για 30 λεπτά. Μετά τη διήθηση η σκόνη απαερώνει για άλλη μια φορά στους 343 K υπό κενό για 1 ώρα. Ακολούθως, αιθανολικό διάλυμα (6 mL) με εξαφθοροφωσφορικό νάτριο (NaPF_6) (68 mg, 0.4 mmol) προστίθεται σε 64 mg της στεγνής σκόνης. Το μίγμα αναδεύεται για 5 μέρες υπό ατμόσφαιρα N_2 για να ολοκληρωθεί η ιοντοεναλλαγή. Το αντιδρών μίγμα διηθείται και ξεπλένεται με μεθανόλη (30 mL) για 15 λεπτά υπό αναρροή. Μετά από τη διήθηση το υλικό στεγνώνει για 1 ώρα υπό κενό.

2.2 Παρασκευή των ροφητών ΣΥΦΙΥ με χρήση μη τροποποιημένου ΙΥ

Για την ανάπτυξη του ΣΥΦΙΥ με την τεχνική του φυσικού εμποτισμού κατασκευάστηκε ειδική υάλινη συσκευή που επιτρέπει την επαφή καλά απαερωμένου πυριτικού υποστρώματος με μεθανολικό διάλυμα του ΙΥ, χωρίς προηγουμένως το υπόστρωμα να έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Πιο συγκεκριμένα, το πορώδες υπόστρωμα (150 mg), τοποθετείται στην ειδική γυάλινη συσκευή για την αναγέννησή του σε υψηλό κενό (10^{-5} mbar) και θερμοκρασία μέχρι τους 180 °C. Κατά το πέρας της διαδικασίας απαέρωσης, η θερμοκρασία μειώνεται υπό κενό, (1 μέρα). Με την επίτευξη θερμοκρασίας δωματίου το στερεό δείγμα απομονώνεται από τη γραμμή κενού μέσω κατάλληλης βαλβίδας και διαβρέχεται πλήρως με 10 mL διαλύματος [bmim][PF₆⁻] συγκέντρωσης 0.2 M σε μεθανόλη (MeOH). Το διάλυμα αυτό εμποτίζεται στο υπόστρωμα με χρήση σύριγγας προσαρμοσμένης αεροστεγανά σε κατάλληλο σύνδεσμο που φέρει η βαλβίδα εισόδου. Η βαλβίδα εισόδου είναι τοποθετημένη στο άνω μέρος της συσκευής και η όλη διαδικασία πραγματοποιείται με τρόπο ώστε να αποφευχθεί η εισροή ατμοσφαιρικού αέρα κατά τον εμποτισμό.

Για τη σύνθεση του ΙΥ 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆⁻]), χρησιμοποιούνται 23.4 mmol του 1-μεθυλ-ιμιδαζολίου και 28.7 mmol, 1.2 eq του 1-χλωροβουτανίου, τα οποία προστίθενται σε σφαιρική φιάλη, στην οποία τοποθετείται ψυκτήρας ώστε το μίγμα να υποστεί αναρροή. Η αντίδραση αλκυλίωσης διεξήχθη σε αναρροή για 48 ώρες σε ατμόσφαιρα N₂. Το παχύρευστο κίτρινο-πορτοκαλί υγρό, που παράγεται, ξεπλένεται με αιθανόλη (EtOAc) (2x30 mL) και στεγνώνει υπό κενό στους 363 K. Η ποσότητα του υλικού, που λαμβάνεται, είναι 3.9 g (95%) χλωριούχου άλατος του 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου (1-butyl-3-methylimidazolium chloride). Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε η διεργασία της ιοντοανταλλαγής. Για το σκοπό αυτό ποσότητα 1.39 g, (7.59 mmol) από το χλωριούχο άλας του 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου διαλύεται σε 6 mL διχλωρομεθανίου (CH₂Cl₂). Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 10 mL ακετονιτριλίου (CH₃CN), που περιέχουν (1.7 g, 10.12 mmol) άλατος εξαφθοροφωσφορικού νατρίου (sodium hexafluorophosphate). Το γαλακτώδες διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται στους 263 K για 10 min και φυγοκεντρείται στις 9000 rpm για 20 min, με σκοπό να απομακρυνθεί το χλωριούχο νάτριο, το οποίο παράχθηκε κατά την ιοντοανταλλαγή. Στην οργανική φάση

προστίθονται 10 mL διχλωρομεθανίου. Η οργανική φάση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και στεγνώνει με θειϊκό μαγνήσιο (MgSO_4) και ο οργανικός διαλύτης εξατμίζεται με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Το αρχικά λεπτόρευστο και χρωματισμένο (ανοιχτό κίτρινο) υγρό μετατρέπεται σε άχρωμο που είναι και το τελικό προϊόν (1.57 g, 73%).

2.3 Παρασκευή του καταλύτη ΣΚΣΙΥ

Ποσότητα 40 mg από τον ροφητή ΣΥΦΙΥ, $[\text{spmim}][\text{PF}_6^-]/\text{MCM-41-2.9nm}$ (MCM-41-2.9-τ) που αναπτύχθηκε όπως περιγράφεται ανωτέρω, απαερώθηκε αρχικά στους 100 °C υπό κενό για 1 ώρα. Στο τροποποιημένο με ιοντικό υγρό πορώδες υπόστρωμα ΣΥΦΙΥ προστέθηκε υπό κενό διάλυμα άλατος AuCl_3 (0.52 mmol) σε 1.5 mL διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF). Η διαδικασία εμποτισμού ήταν παρόμοια με αυτή που εφαρμόστηκε για την παρασκευή του τροποποιημένου ροφητή. Το εναιώρημα παραμένει υπό ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε συνθήκες αναρροής με θέρμανση για 1 ώρα. Το προκύπτον διάλυμα φυγοκεντρείται στις 7000 στροφές το λεπτό, με σκοπό να ανακτηθεί το τροποποιημένο με Au υβριδικό υλικό (ΣΚΣΙΥ). Το υλικό ξεπλένεται περαιτέρω σε 5 mL αιθανόλης και φυγοκεντρείται στις 7000 στροφές το λεπτό για να ανακτηθεί ο τελικός καταλύτης.

Ακολουθεί η απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων Au ή συσσωματωμάτων Au, τα οποία έχουν εναποτεθεί εξωτερικά στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για το σκοπό αυτό το υλικό ΣΚΣΙΥ υποβάλλεται σε ανάδευση με υπερήχους σε μικρή ποσότητα αιθανόλης για 2 ώρες. Το αναδεδυόμενο διάλυμα υποβάλλεται σε φυγοκέντρωση σε 2000 στροφές το λεπτό για 5 min.

Το ίζημα (σκόνη), που προέκυψε αποτέλεσε το τελικό προϊόν και χρησιμοποιήθηκε τόσο σε πειράματα διαχωρισμού αερίων, όσο και σε καταλυτικά πειράματα οξειδωσης CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Η διαδικασία απομάκρυνσης των μεγάλων σωματιδίων Au (με μέγεθος 30 nm) πραγματοποιήθηκε με σκοπό να απελευθερωθούν τα στόμια των πόρων που πιθανόν να είχαν καλυφθεί πλήρως από τα νανοσωματίδια Au. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au που αναπτύσσονται μέσα στην πορώδη δομή κυμαίνεται ανάμεσα στα 1.5 με 3 nm. Πολύ λίγα μεγάλα σωματίδια Au απομένουν μετά τη διαδικασία της απομάκρυνσης. Το μέγεθος και η

κατανομή των νανοσωματιδίων Au μέσα και έξω από το πορώδες υλικό μελετήθηκε με μικροσκοπία ηλεκτρονιακής διέλευσης (TEM) (Σχήμα 9) .

2.4 Αναγέννηση των ΣΥΦΙΥ και των ΣΚΣΙΥ πριν από τις μετρήσεις προσρόφησης αερίων

Πριν την έναρξη των πειραμάτων προσρόφησης, ποσότητα (20-80 mg) του ροφητή (ΣΥΦΙΥ) ή του καταλύτη (ΣΚΣΙΥ), απαερώνεται σε θερμοκρασία δωματίου και υψηλού κενού (10^{-5} mbar) για 1 μέρα. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται υγρασία, οργανικοί ρύποι και διοξείδιο του άνθρακα που πιθανόν να έχουν προσροφηθεί από την ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια, το υλικό θερμαίνεται για 1 μέρα στους 120 °C υπό συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} mbar). Η διαδικασία απαέρωσης δύο βημάτων ακολουθείται για να αποφευχθεί πιθανή υδρόλυση του εξαφθοροφωσφορικού ανιόντος.

2.5 Οργανολογία

Ο χαρακτηρισμός με ακτίνες X πραγματοποιήθηκε σε περιθλασόμετρο Siemens D500 X-ray. Η προετοιμασία του δείγματος καταλύτη ΣΚΣΙΥ περιελάμβανε την εναπόθεση μερικών σταγόνων από ένα εναιώρημα αιθανόλης, πάνω σε καθαρό υπόστρωμα πυριτίου. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη το δείγμα ήταν έτοιμο για ανάλυση με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X, (XRD).

Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων Au μέσα στην πορώδη δομή του ΣΚΣΙΥ μελετήθηκαν με χρήση του μικροσκοπίου ηλεκτρονιακής διέλευσης, FEI CM20 TEM στα 200 kV. Τα δείγματα για την ανάλυση με TEM ετοιμάζονται με εναπόθεση μιας σταγόνας από το υπερκείμενο διάλυμα [srpmim][PF₆⁻]/MCM-41/Au (SCILL), πάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμένο με άνθρακα (carbon coated copper TEM grid).

Η ανάλυση με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X, XRD των ροφητών ΣΥΦΙΥ διεξήχθει σε ένα περιθλασόμετρο D8 Advance Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα και παράλληλη δέσμη που αποκόπτεται από ένα καθρέφτη Göbel. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στην περιοχή $2\theta=15-55^\circ$. Τα δείγματα που αναλύονται

είναι σε μορφή σκόνης και τοποθετούνται σε γυάλινη διαφανή επιφάνεια. Οι μετρήσεις έγιναν και σε δείγματα αναφοράς.

Η διαφορική θερμική σάρωση με προσαρμογή της θερμοκρασίας (temperature modulated DSC) έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας το διαφορικό θερμιδόμετρο 2920 MDSC (TA Instruments). Η τεχνική αυτή (TM-DSC) χρησιμοποιείται για να γίνει διάκριση μεταξύ επικαλυπτόμενων φαινομένων και προχωρά συνήθως εφαρμόζοντας μια ημιτονοειδή διαταραχή κατά την άνοδο της θερμοκρασίας που παύει να είναι γραμμική, όπως συμβαίνει στα συνηθισμένα αναλυτικά όργανα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ανάλυση του θερμογραφήματος στην θερμική καμπύλη αντιστρεπτών και αναντίστρεπτων φαινομένων. Για παράδειγμα αλλαγές στην ειδική θερμότητα είναι πάντα ορατές στην καμπύλη αντιστρεπτών φαινομένων, όπως για παράδειγμα το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (reversible curve), ενώ τα χρονικά εξαρτώμενα φαινόμενα, όπως η ανακρυστάλωση, χαλάρωση, αποσύνθεση και εξάτμιση καταγράφονται μόνο στην καμπύλη αναντίστρεπτων φαινομένων (non-reversing curve). Φαινόμενα, όπως η τήξη καθώς και ταχύτατες αντιδράσεις ανιχνεύονται και στις δύο καμπύλες και για τον διαχωρισμό τους πρέπει να γίνει κατάλληλη επιλογή των παραμέτρων τροποποίησης.

Στην περίπτωση των δειγμάτων ΣΥΦΙΥ εφαρμόστηκε μείωση της θερμοκρασίας στους $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 10 min. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε θέρμανση μέχρι τους $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ με δύο διαφορετικούς ρυθμούς $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Οι παράμετροι τροποποίησης (ημιτονοειδής διαταραχή) ήταν 0.08 W/g για το εύρος και $-2 \times 10^{-4}\text{ W/g}^{\circ}\text{C}$ για την κλίση. Πριν την έναρξη των πειραμάτων, τα δείγματα είχαν απαερωθεί στους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 1 μέρα υπό συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} mbar). Οι μετρήσεις προσρόφησης αερίων σε θερμοκρασίες από 0 έως $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ και υψηλές πιέσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθμικό σύστημα υψηλών πιέσεων (IGA, Hiden Analytical). Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας υγρού N_2 , (LN_2 porosimetry) έλαβαν χώρα σε ένα ποροσίμετρο Autosorb-1 MP (Quantachrome).

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Βαθμός πλήρωσης των πόρων από την φάση του Ιοντικού Υγρού κατόπιν εφαρμογής των τεχνικών φυσικού εμποτισμού και χημικής σύνδεσης

Στις βασικές ιδιότητες ενός νανοπορώδους υποστρώματος που καθορίζουν τόσο την ποσότητα του εισερχόμενου στο χώρο των πόρων ιοντικού υγρού όσο και τον βαθμό κάλυψης των τοιχωμάτων μέσω χημικής σύνδεσης, περιλαμβάνονται οι διαστάσεις των καναλιών, το πορώδες, η επιφάνεια και συνδεσιμότητα του πορώδους δικτύου, το φορτίο και η χημεία της επιφάνειας (λειτουργικές ομάδες). Η μελέτη και προσδιορισμός των περισσότερων από τις ανωτέρω ιδιότητες γίνεται μέσω ποροσιμετρίας υγρού N₂ (LN₂ porosimetry) (Πίνακας 1). Επίσης, κάποια από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, όπως η διάσταση των πόρων, η κατανομή μεγέθους των πόρων και το δαιδαλώδες του πορώδους δικτύου μπορούν να επηρεάσουν την φυσική κατάσταση του παγιδευμένου ΙΥ αλλά και τις ιδιότητες μεταφοράς αερίων μέσα από αυτό. Συγκεκριμένα, η ποροσιμετρία υγρού N₂ παρέχει πληροφορία για την ποσότητα (όγκο) του ΙΥ που έχει εισέλθει και σταθεροποιηθεί στα κανάλια του ΣΥΦΙΥ. Αυτό προκύπτει απλά από τη διαφορά του ολικού όγκου πόρων μεταξύ του τροποποιημένου και μη τροποποιημένου υποστρώματος όπως υπολογίζονται από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας αζώτου σε σχετική πίεση $P/P_0=0.995$.

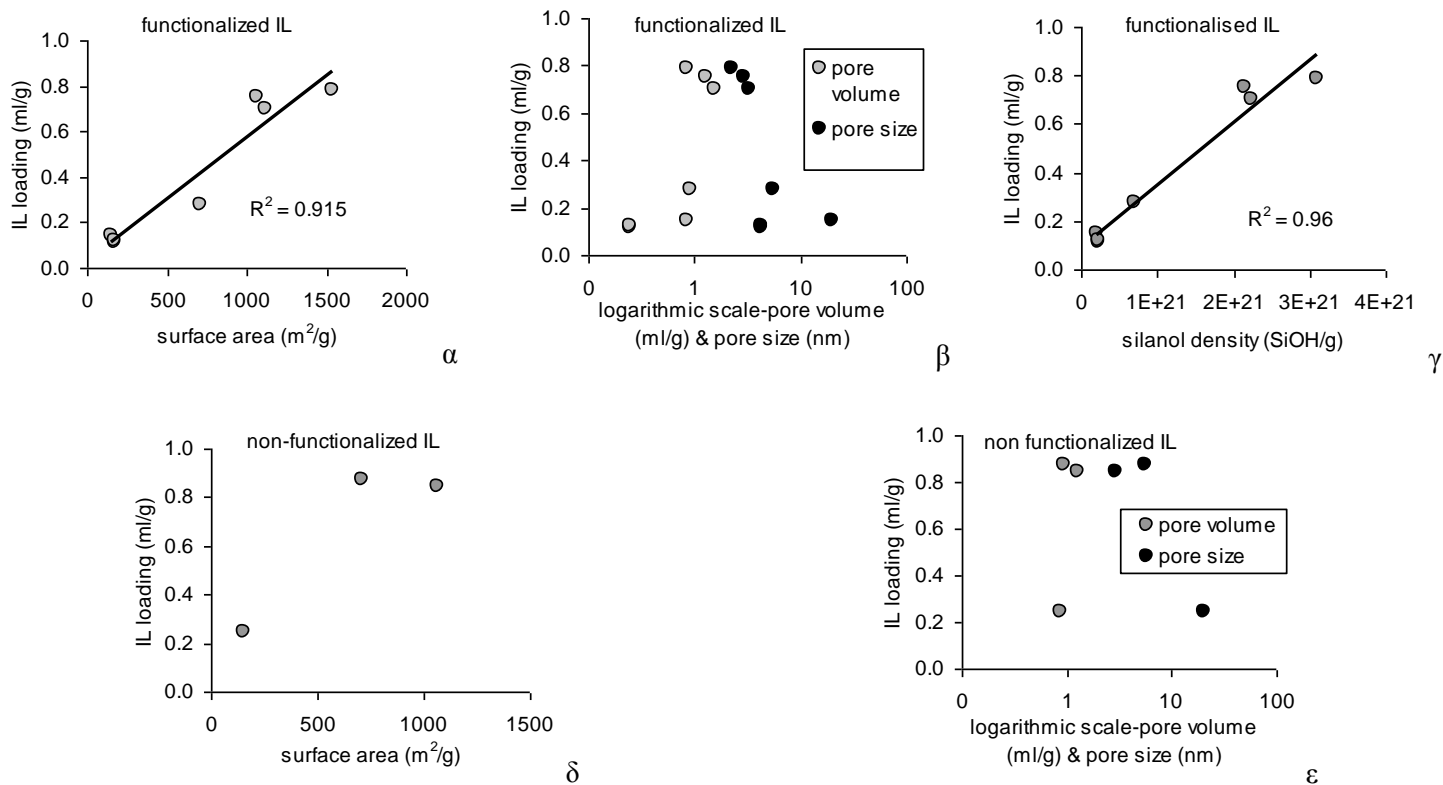
Πίνακας 1. Ειδική επιφάνεια, Μέγεθος και Όγκος πόρων των δειγμάτων πριν και μετά την Τροποποίηση με τα Ιοντικά Υγρά

	BET (m ² g ⁻¹)	Pore size (nm)	Total pore volume (mL g ⁻¹)
Vycor	175	4.3	0.24
CPG	153	20.1	0.85
SBA-15	711	5.6	0.93
MCM-41-3.3	1117	3.3	1.54
MCM-41-2.9	1068	2.9	1.18
MCM-41-2.3	1543	2.3	0.86
Vycor-τ ^α	96		0.12
CPG-τ	147		0.71
CPG-μτ ^β	96		0.61
SBA-15-τ	359		0.65
SBA-15-μτ	14		0.05
MCM-41-3.3-τ			0.84
MCM-41-2.9-τ			0.42
MCM-41-2.9-μτ			0.33
MCM-41-2.3-τ			0.08

^α Το τροποποιημένο ΙΥ γράφεται σε συντομία με -τ. ^β Το μη τροποποιημένο ΙΥ γράφεται σε συντομία με -μτ

Για όλα τα δείγματα ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διατριβή και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, έγινε προσπάθεια συσχέτισης του υπολογιζόμενου όγκου ΙΥ με τις ιδιότητες του πορώδους υποστρώματος, όπως η ειδική επιφάνεια BET (Brunauer Emmett Teller), η επιφανειακή χημεία, εκφρασμένη σε πληθυσμό επιφανειακών σιλανολών και το μέγεθος του πόρου. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν διατεταγμένες μεσοπορώδης πυριτίες διαφόρων μεγεθών πόρου (από 2.3 έως 6 nm) αλλά και πορώδης πυριτία εξαιρετικά δαιδαλώδους δικτύου (Vycor και CPG). Επίσης τα περισσότερα από τα υποστρώματα είχαν τροποποιηθεί και με τους δύο τρόπους (φυσικός εμποτισμός και χημική σύνδεση).

Από τα διαγράμματα συσχέτισης που παρουσιάζονται στο (Σχήμα 1α-γ) γίνεται φανερό ότι στην περίπτωση του σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού, όπου το ΣΥΦΙΥ παράγεται μέσω χημικής σύνδεσης, υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ του εισερχόμενου όγκου ΙΥ και της ειδικής επιφάνειας και καμμία συσχέτιση μεταξύ του εισερχόμενου όγκου και του μεγέθους πόρων ή του πορώδους. Έτσι, επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός μονοστοιβάδας του σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού πάνω στα τοιχώματα των πόρων του υποστρώματος. Οι μικρές αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά, όπως φαίνονται στο Σχήμα 1α αποδίδονται στη διαφορετική πυκνότητα και γειτνίαση των ομάδων σιλανόλης (Si-OH) πάνω στην επιφάνεια των διαφορετικού τύπου υποστρωμάτων. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η πυκνότητα των σιλανόλων σε διατεταγμένες μεσοπορώδεις πυριτίες (π.χ., MCM-41 ή SBA-15) κυμαίνεται μεταξύ 1 και 3 SiOH/nm² [16–18], ενώ σε πορώδη γυαλιά όπως Vycor και CPG, μεταξύ 1.6 και 3.8 SiOH/nm² [19]. Παρόλα αυτά, το πλήθος των επιφανειακών σιλανόλων και η κατανομή τους στη μεσοπορώδη επιφάνεια εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμική κατεργασία, την ενεργοποίηση υπό κενό και τις διαδικασίες αφυδροξυλίωσης/επανυδροξυλίωσης



Σχήμα 1. Εξάρτηση περιεκτικότητας ΙΥ από (α, δ) την ειδική επιφάνεια των υποστρωμάτων, (β, ε) τον όγκο των πόρων και το μέγεθος των πόρων, και (γ) την πυκνότητα των επιφανειακών ομάδων σιλανόλων

Έτσι στην περίπτωση της διατεταγμένης πυριτίας τύπου SBA-15, μετά τη θέρμανση του υλικού σε θερμοκρασία 200 °C υπό κενό, η επιφανειακή πυκνότητα των σιλανόλων πέφτει κοντά στην τιμή του 1 SiOH/nm² [18]. Οι συνθήκες αυτές εφαρμόστηκαν και στα παρόντα πειράματα με σκοπό να αναγεννηθούν τα δείγματα διατεταγμένης μεσοπορώδους πυριτίας και πορώδους υάλου πριν τα πειράματα της ποροσιμετρίας LN₂ και των διαδικασιών φυσικού εμποτισμού και χημικής πρόσδεσης. Στο Σχήμα 1γ παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της περιεκτικότητας ΙΥ σε σχέση με το πειραματικά προσδιορισμένο πλήθος των επιφανειακών σιλανόλων όλων των στερεών υποστρωμάτων. Αν συγκριθεί το γράφημα του Σχήματος 1γ (περιεκτικότητα ΙΥ έναντι πληθυσμού σιλανόλων) με αυτό του Σχήματος 1α (περιεκτικότητα ΙΥ έναντι ειδικής επιφάνειας) διαφαίνεται η βελτίωση του παράγοντα συσχέτισης (correlation factor) από 0.92 σε 0.96. Η απόκλιση από τη γραμμική συσχέτιση παρατηρείται μόνο για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικού τύπου MCM-41 (διαφορετικό μέγεθος πόρων). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι, τα υποστρώματα τύπου MCM-41 περιέχουν τρεις διαφορετικούς τύπους

ομάδων σιλανόλης: απομονωμένες σιλανόλες $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ (isolated silanols), συζευγμένες μέσω δεσμών υδρογόνου $(\text{SiO})_3\text{SiOH}-\text{OHSi}-(\text{SiO})_3$, και δίδυμες (geminal) σιλανόλες $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$, με διαφορετική προσβασιμότητα στα σιλανοποιημένα μέσα και διαφορετική συγκέντρωση κάθε δείγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ποικίλει σημαντικά η γραμμομοριακή αναλογία σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού και ομάδων σιλανόλης στην επιφάνεια του δείγματος. Είναι επομένως δυνατόν το σιλανοποιημένο ΙΥ να δένεται στην επιφάνεια με μία ή δύο ή και τις τρεις αλκόξυ ομάδες. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι η γραμμική συσχέτιση μεταξύ ειδικής επιφάνειας και όγκου σταθεροποιημένου ΙΥ ισχύει τόσο για τα δαιδαλώδη (Vycor, CPG) όσο και για τα μη δαιδαλώδη (MCM-41, SBA-15) δείγματα. Αυτό αποδεικνύει ότι, το δαιδαλώδες και οι περιορισμοί του δικτύου των καναλιών (στενώσεις στο άνοιγμα των πόρων) δεν επηρεάζουν την ορθή διαβροχή των τοιχωμάτων των πόρων με το διάλυμα του ιοντικού υγρού κατά τη διάρκεια της τροποποίησης, είτε αυτή γίνεται μέσω φυσικού εμποτισμού είτε μέσω χημικής σύνδεσης.

Στην περίπτωση του φυσικού εμποτισμού, η περιεκτικότητα του ιοντικού υγρού δεν συσχετίζεται με κανένα από τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, συμπεριλαμβανομένης και της ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 1δ, ε). Η βασική αιτία είναι οι ασθενείς διπολικές αλληλεπιδράσεις του ιοντικού υγρού με την επιφάνεια των πόρων. Συνεπώς, κατά τη διάρκεια των διαδοχικών εκπλύσεων με το διαλύτη, (οι οποίες εφαρμόζονται με στόχο την απομάκρυνση του εναπομένου στην εξωτερική επιφάνεια ΙΥ), συμβαίνει κατά τυχαίο κάθε φορά τρόπο, απομάκρυνση μέρους του ΙΥ που είχε εναποτεθεί στους πόρους. Τέλος, ένα γενικό συμπέρασμα που προέκυψε από την παραπάνω ενότητα εργασίας ήταν ότι σε όλες τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτως του χρησιμοποιούμενου υποστρώματος, το ποσοστό πλήρωσης των πόρων ήταν μεγαλύτερο κατά την εφαρμογή της τεχνικής φυσικού εμποτισμού με το ΙΥ $[\text{bmim}][\text{PF}_6^-]$ (Πίνακας 1).

Στην επόμενη ενότητα, εξηγείται η αδυναμία της ποροσιμετρίας LN_2 να παρέχει ασφαλή πληροφορία για το ποσοστό πλήρωσης των πόρων και αναλύονται τα αποτελέσματα της μεθόδου μικρογωνιακής σκέδασης νετρονίων SANS, που προβάλλει ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την ανίχνευση της φάσης ΙΥ που έχει ακινητοποιηθεί στον κυρίως όγκο των πόρων.

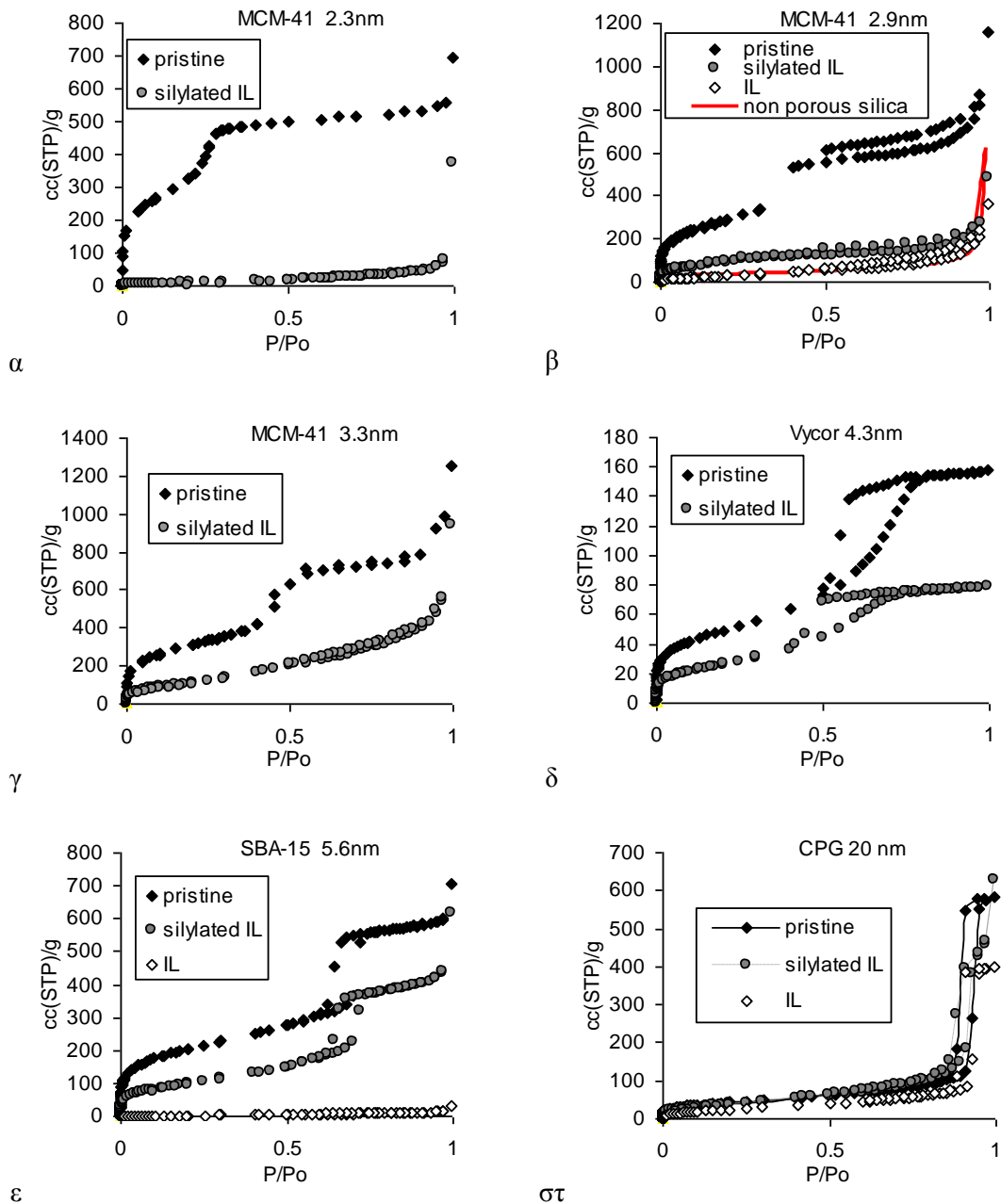
3.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων Ποροσιμετρίας Υγρού Αζώτου και Μικρογωνιακής Σκέδασης Νετρονίων ως προς την ικανότητά τους να ανιχνεύουν το ποσοστό πλήρωσης των πόρων.

Η δημιουργία υπέρλεπτων στοιβάδων ΙΥ στα τοιχώματα των πόρων νανοπορωδών υλικών δημιουργεί μια μορφολογία όπου η καρδιά “core” των πόρων παραμένει ανοιχτή. Ο ελεύθερος αυτός χώρος μπορεί να αποθηκεύσει μεγάλες ποσότητες από όλα τα συστατικά ενός μίγματος αερίων, ενώ το ΙΥ λόγω της μικρής του περιεκτικότητας συμβάλει ελάχιστα στην εκλεκτικότητα αερίων του ροφητή. Έτσι, ενώ κατά τη ρόφηση τα ΙΥ εμφανίζουν πολύ υψηλές τιμές εκλεκτικότητας CO_2/N_2 , τα ΣΥΦΙΥ που αναπτύσσονται με χρήση αυτών των ΙΥ στερούνται εκλεκτικότητας, κυρίως όταν η τεχνική εμποτισμού δεν επιτυγχάνει πλήρη κάλυψη της πορώδους δομής του υποστρώματος. Αντίθετα, σε περιπτώσεις ετερογενούς κατάλυσης είναι επιθυμητή η επίτευξη δημιουργίας στρώματος ΙΥ με διεσπαρμένα καταλυτικά νανοσωματίδια στην επιφάνεια του πόρου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται πρόσβαση των αντιδρώντων αερίων σε όλη την επιφάνεια του ΙΥ που έχει απλωθεί στους πόρους. Το γενικό συμπέρασμα αυτής της ενότητας είναι ότι τα ΙΥ, ως επιφανειακοί τροποποιητές, είναι θεμιτά μόνο για καταλυτικές εφαρμογές ενώ στην περίπτωση του διαχωρισμού αερίων απαιτούνται μορφολογίες όπου η πρόσβαση μέσα στα κανάλια πορώδους υλικού επιτυγχάνεται μόνο μέσω διέλευσης από την ακινητοποιημένη φάση του ΙΥ.

Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας LN_2 (Σχήμα 2) και μόνο δεν οδηγούν σε ορθά συμπεράσματα για το εύρος κάλυψης των πόρων, κυρίως επειδή η ποροσιμετρία LN_2 είναι μια τεχνική που μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένους υπολογισμούς, όταν συμβαίνουν φαινόμενα στένωσης στο στόμιο των πόρων. Όταν δηλαδή το ΙΥ έχει εναποτεθεί κυρίως στο άνοιγμα του πόρου χωρίς να έχει διαβρέξει όλη την πορώδη δομή, η ποροσιμετρία LN_2 θα δώσει μηδενικό όγκο πόρων οδηγώντας σε λανθασμένα συμπεράσματα πλήρους κάλυψης. Για παράδειγμα, η σχεδόν μηδενική χωρητικότητα προσρόφησης αζώτου, που παρατηρείται για το MCM-41 (2.3 nm) μετά την χημική σύνδεση του σιλανοποιημένου ΙΥ (Σχήμα 2α - silylated IL) και για το SBA-15(5.6 nm) μετά το φυσικό εμποτισμό του με το ΙΥ [BMIM][PF6] (Σχήμα 2ε - IL) μπορεί να είναι επακόλουθο της παρεμποδιζόμενης πρόσβασης των μορίων του αζώτου εξαιτίας της συσσώρευσης του εναποτιθέμενου ιοντικού υγρού κοντά στην είσοδο των πόρων.

Άρα, η μηδενική χωρητικότητα προσρόφησης N_2 δεν σημαίνει την ολική κάλυψη της πορώδους επιφάνειας από το ιοντικό υγρό. Μπορεί βέβαια να ισχύει και το αντίστροφο, δηλαδή ένδειξη προσρόφησης αζώτου να μην συνεπάγεται απαραίτητα την ύπαρξη ανοιχτών πόρων. Συγκεκριμένα, σε ισόθερμες προσρόφησης όπως αυτές του Σχήματος 2β (II) και του Σχήματος 2γ (silylated II) που αντιστοιχούν σε υποστρώματα τύπου MCM-41 με πόρους 2.9 και 3.3 nm αντίστοιχα, η διαφανόμενη αύξηση του ροφημένου όγκου μπορεί να είναι αποτέλεσμα προσρόφησης του N_2 είτε από τα κενά ανάμεσα στα νανοσωματίδια, είτε από τα διάκενα των πορών, είτε και από τα δυο. Για να δοθεί έμφαση σε αυτό τον ισχυρισμό, στο Σχήμα 2γ έχει συμπεριληφθεί η ισόθερμη υγρού αζώτου σε δείγμα μη πορώδους πυριτίας όπου το πορώδες οφείλεται κατά κύριο λόγο από τον κενό χώρο μεταξύ των συναθροισμένων νανοσωματιδίων. Είναι φανερό ότι η ισόθερμη της μη πορώδους πυριτίας και αυτή του MCM-41 μετά τον φυσικό εμποτισμό του με το [BMIM][PF₆] συμπίπτουν.

Εξετάζοντας όλες τις ισόθερμες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2, η ύπαρξη κενού χώρου μετά την τροποποίηση των υποστρωμάτων επιβεβαιώνεται μόνο στις περιπτώσεις του τροποποιημένου Vycor (με το σιλανοποιημένο IY), του τροποποιημένου CPG (και με τα δυο είδη IY) και του τροποποιημένου SBA-15 (με το σιλανοποιημένο IY). Η επιβεβαίωση έρχεται ως αποτέλεσμα της ύπαρξης υστέρησης στο βρόγχο εκρόφησης. Για τα υπόλοιπα δείγματα δεν είναι ευδιάκριτη η συνεισφορά των ανοιχτών πόρων και των κενών ανάμεσα στα σωματίδια.



Σχήμα 2. Η ποροσιμετρία υγρού αζώτου των πορωδών υποστρωμάτων και των αντίστοιχων Συστημάτων Υποστηριζόμενης Φάσης Ιοντικού Υγρού (ΣΥΦΙΥ)

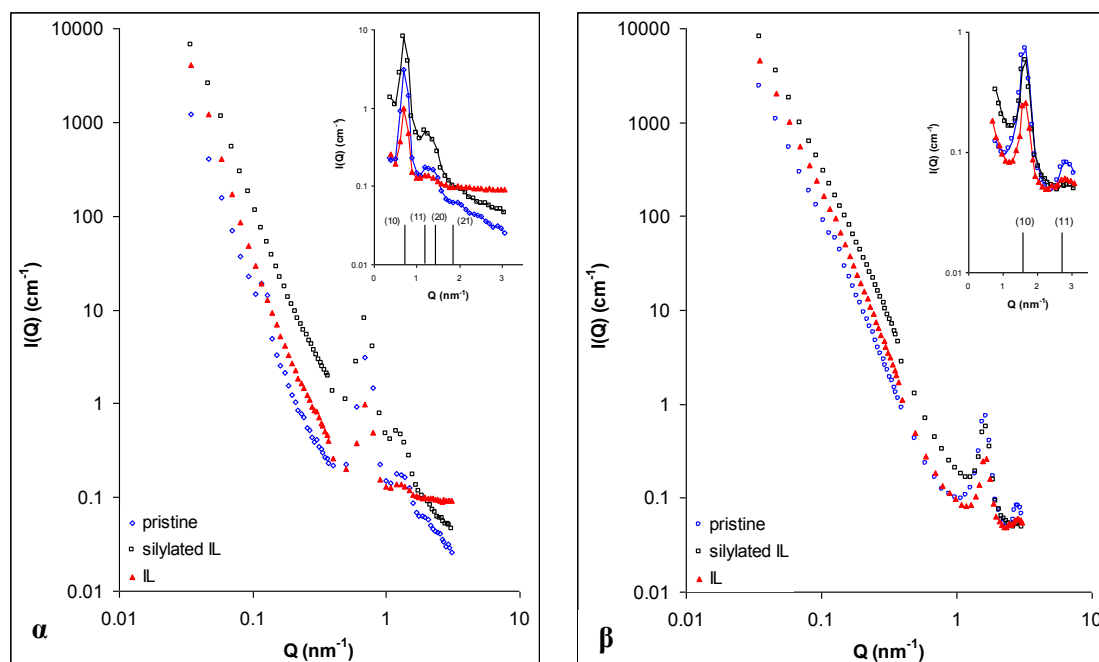
Για να διευκρινιστούν τέτοιου τύπου αμφιβολίες και ανακρίβειες, στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε η τεχνική της μικρογωνιακής σκέδασης νετρονίων SANS. Η τεχνική SANS και ιδιαίτερα η μέθοδος contrast matching αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία που μπορεί να παράξει πιο αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τη μερική ή ολική πλήρωση των πόρων των μεσοπορωδών υλικών με ιοντικό υγρό.

Αυτό είναι ένα από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής SANS σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους προσρόφησης αερίων. Πιο αναλυτικά, τα νετρόνια μπορούν «να δουν» τους ανοιχτούς πόρους, ακόμα και εκείνους που είναι απρόσιτοι στα μόρια των αερίων λόγω στενώσεων στην είσοδό τους. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ιοντικό υγρό θα μπορούσε να είναι διεσπαρμένο γύρω από την είσοδο των πόρων παρεμποδίζοντας έτσι την πρόσβαση των μορίων N₂.

Το Σχήμα 3 παρουσιάζει τις καμπύλες σκέδασης των δειγμάτων αναφοράς SBA-15 (5.6 nm) και MCM-41 (2.9 nm), και των αντίστοιχων ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν με το σιλανοποιημένο ΙΥ και το ΙΥ [BMIM][PF₆]. Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς MCM-41, η δυσδιάστατη εξαγωνική διάταξη των κυλινδρικών μεσοπόρων προκαλεί μια έντονη ανάκλαση Bragg (10) και μια αδύναμη ανάκλαση Bragg (11), ενώ η απουσία άλλων κορυφών μεγαλύτερης τάξης που θα αναμένονταν λόγω της οργανωμένης δομής του υλικού οφείλεται στην φασματική περιοχή (Q) λειτουργίας του συγκεκριμένου οργάνου (Σχήμα 3β). Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς SBA-15 είναι εμφανείς η ισχυρή (10) ανάκλαση Bragg, η αλληλοεπικάλυψη μεταξύ (11) και (20), και οι ισχνές (21) ανακλάσεις Bragg (Σχήμα 3α). Η σκέδαση από το δείγμα SBA-15 με το ΙΥ παραμένει σταθερή για $Q > 1.6 \text{ nm}^{-1}$, κυρίως εξαιτίας του ασυναφούς υπόβαθρου που προκύπτει από το H, που υπάρχει μέσα στο μόριο του ιοντικού υγρού [BMIM][PF₆]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της έντασης των ανακλάσεων (11) και (20) και την απώλεια της (21) κορυφής (Σχήμα 3α). Η ύπαρξη του ασυναφούς υπόβαθρου είναι μια αρχική ένδειξη για την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας ΙΥ υπό περιορισμό μέσα στους πόρους σε σχέση με το τροποποιημένο ΙΥ που η ποσότητά του είναι μικρότερη, ένδειξη που έρχεται σε συμφωνία με την μεγάλη ποσότητα ΙΥ που υπολογίστηκε από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας LN₂ (Πίνακας 1). Μια άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι η θέση των κορυφών ανάκλασης Bragg και η παράμετρος πλέγματος για τα δείγματα αναφοράς και τα αντίστοιχα ΣΥΦΙΥ παραμένουν σταθερές και αυτό σημαίνει ότι τα πορώδη υποστρώματα είναι αρκετά ισχυρά και δεν αλλάζουν κατά τη τροποποίησή τους με τη φάση του ΙΥ.

Οι σημαντικότερες πληροφορίες προέκυψαν από την περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων SANS. Η ένταση της καμπύλης σκέδασης στην περιοχή χαμηλών Q ακολουθεί εκθετική συμπεριφορά λόγω της σκέδασης στις διεπιφάνειες μεταξύ των σκεδαστών (intergrain interface). Σύμφωνα με τη θεωρία σκέδασης, για ένα σύστημα

δύο φάσεων (για παράδειγμα, πυριτία με ανοιχτούς πόρους και πυριτία με πόρους γεμάτους με IY), οι εντάσεις των ανακλάσεων Bragg σχετίζονται με το τετράγωνο της αντίθεσης, που ορίζεται ως η διαφορά της πυκνότητας μήκους σκέδασης (scattering length density) ανάμεσα στη μήτρα πυριτίας και στο πορώδες περιεχόμενο (διαφορά πυκνότητας του πυρήνα) [22–24]. Συγκεκριμένα, είναι δυνατόν από το λόγο των ολοκληρωμάτων κάτω από τις κορυφές Bragg για το δείγμα αναφοράς (πορώδες υλικό) ως προς το δείγμα ΣΥΦΙY (με τους πόρους γεμάτους IY), να εξαχθεί το συμπέρασμα για το αν οι πόροι είναι ολοκληρωτικά ή μερικώς καλυμμένοι με IY. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι, τα δείγματα SBA-15 και MCM-41 με ιοντικό υγρό έχουν γεμάτους και σχεδόν γεμάτους τους πόρους με ιοντικό υγρό, αντίστοιχα. Αυτό συμφωνεί με τις ισόθερμες προσρόφησης αζώτου στους 77 K (Πίνακας 1). Αντίθετα, στην περίπτωση των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν με το σιλανοποιημένο IY δεν είναι δυνατή η εκτίμηση της πυκνότητας (skeleton density) και επομένως της πυκνότητας μήκους σκέδασης του σιλανοποιημένου IY εξαιτίας της ύπαρξης του τμήματος του σιλανίου. Παρόλα αυτά, η αυξανόμενη ένταση των κορυφών Bragg για το SBA-15 με το σιλανοποιημένο IY σε σύγκριση με αυτές του MCM-41 με το σιλανοποιημένο IY, αποδεικνύει ότι υπάρχει μικρή περιεκτικότητα IY στο SBA, η οποία επιβεβαιώνεται επίσης από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας LN₂ (Πίνακας 1). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του ΣΥΦΙY που αναπτύχθηκε με το σιλανοποιημένο IY, στο υπόστρωμα SBA παρατηρείται αύξηση της έντασης των κορυφών (ειδικά της ανάκλασης Bragg πρώτης τάξης (10)). Τέτοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες κατά την διεξαγωγή «επι τόπου» πειραμάτων ρόφησης σε συνδυασμό με τις τεχνικές SANS [25, 26] και SAXS [27, 28], όπου έχουμε αύξηση της έντασης των κορυφών Bragg κατά τα αρχικά στάδια προσρόφησης ρευστού στα διατεταγμένα μεσοπορώδη υλικά, MCM-41 και SBA-15.

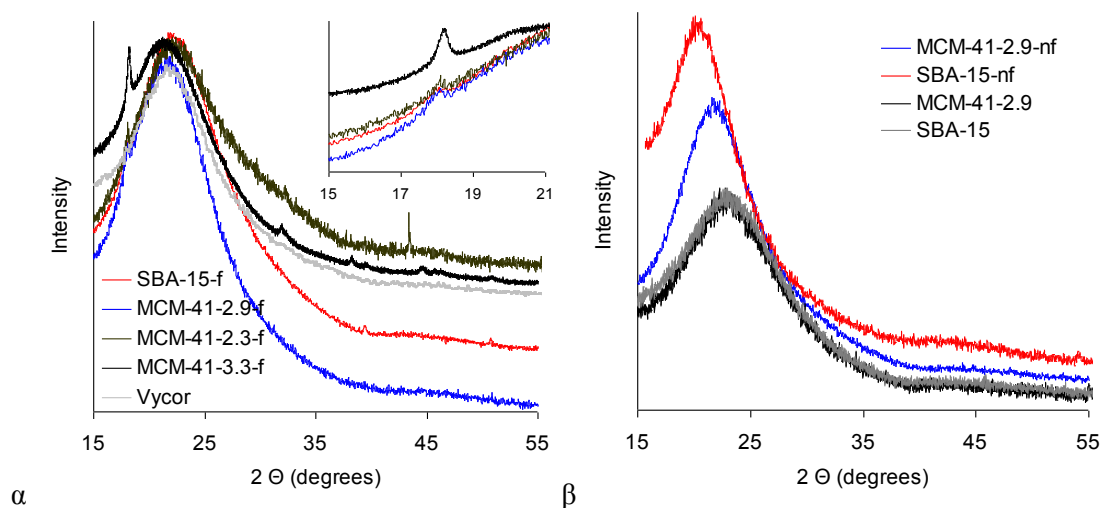


Σχήμα 3. Καμπύλες SANS **α**) SBA-15 (5.6 nm) και **β**) MCM-41 (2.9 nm). Κάθε γράφημα περιλαμβάνει το δείγμα αναφοράς (καθαρό υπόστρωμα) και τα αντίστοιχα ΣΥΦΙΥ με σιλανοποιημένο και μη σιλανοποιημένο ΙΥ. Τα ένθετα παρουσιάζουν λεπτομέρεια της φασματικής περιοχής. Οι κάθετες γραμμές που έχουν προστεθεί υποδεικνύουν τις θέσεις των κορυφών πρώτης δεύτερης και ανώτερης τάξης.

3.3 Δομικός χαρακτηρισμός των υπό περιορισμό στοιβάδων ΙΥ μέσα στους νανοπόρους.

Εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας ΙΥ που καταφέραμε να ακινητοποιήσουμε μέσα στα δείγματά μας, κατέσκει δυνατόν να παρατηρηθούν ανακλάσεις τύπου Bragg κατά την πραγματοποίηση φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Στο φάσμα XRD όλων των δειγμάτων (Σχήμα 4), η ευρεία ανάκλαση περίπου στις 22° προέρχεται από την πυριτία. Όλα τα ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας το τροποποιημένο ΙΥ (Σχήμα 4α) παρουσίασαν μια κορυφή περίθλασης περίπου στις 18.2° , εκτός από το υπόστρωμα Vycor όπου η περιεκτικότητα ΙΥ ήταν μέτρια λόγω της χαμηλότερης ειδικής επιφάνειας σε σύγκριση με τα MCM και SBA. Η κορυφή αυτή στις 18.2° είναι χαρακτηριστική της υγροκρυσταλλικής δομικής οργάνωσης των σιλανοποιημένων μορίων ΙΥ μέσα στο χημικά συνδεδεμένο στην επιφάνεια στρώμα. Το δείγμα MCM-41-3.3-τ παρουσίασε το υψηλότερο βαθμό διάταξης, όπως φαίνεται από την έντονη Bragg κορυφή του στις 18.2° και τις υπόλοιπες κορυφές περίθλασης,

που εμφανίζονται σε $2\theta = 31.9^\circ, 38.2^\circ, 39.4^\circ, 44.5^\circ, 46.2^\circ,$ και 50.9° , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των διαφορετικών προσανατολισμένων επιπέδων του σιλανοποιημένου ΙΥ μέσα στους πόρους. Επιπλέον, το δείγμα MCM-41-2.3-τ εμφανίζει μόνο τις δυο πρώτες ανακλάσεις, υποδηλώνοντας μικρότερο βαθμό οργάνωσης.

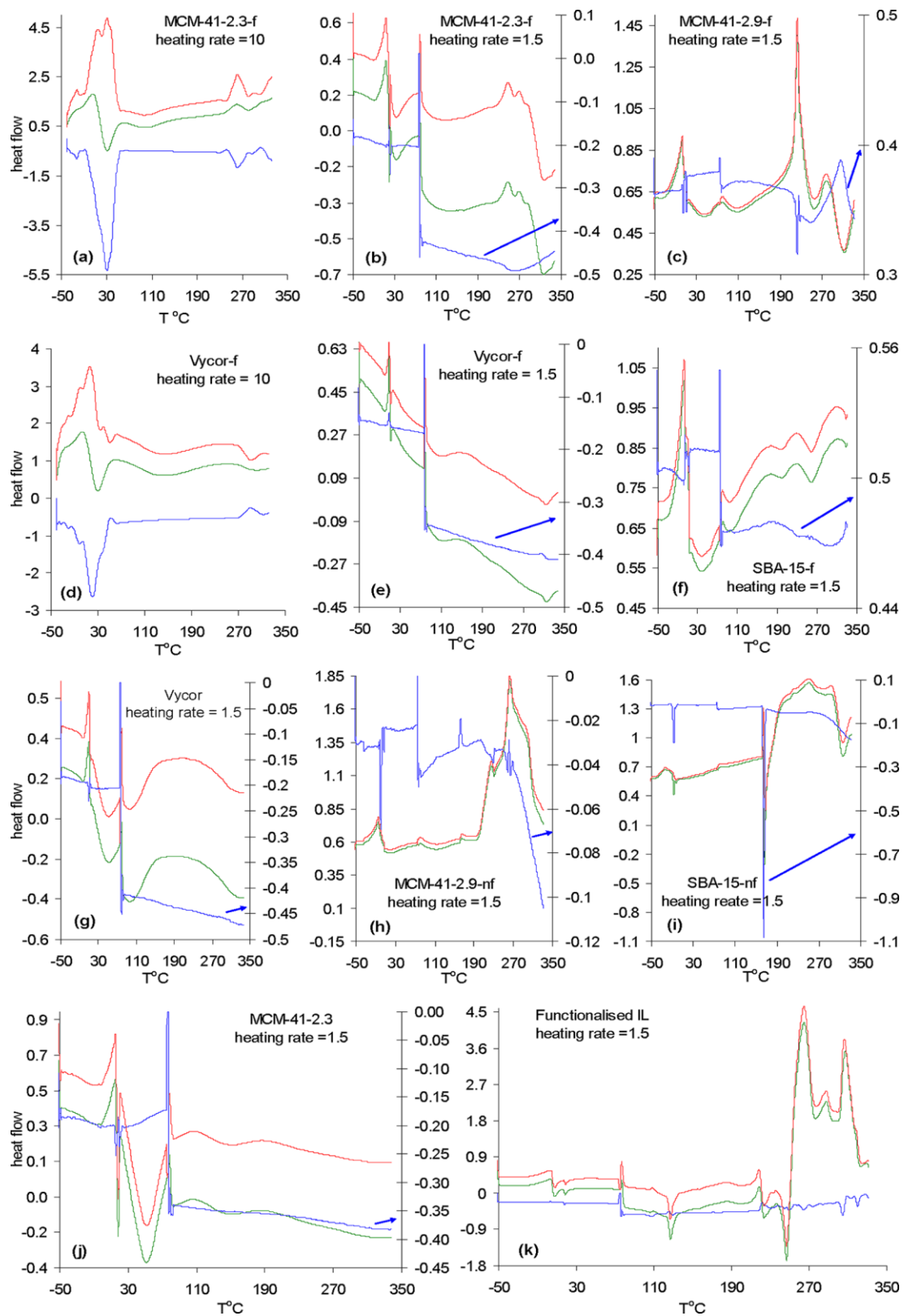


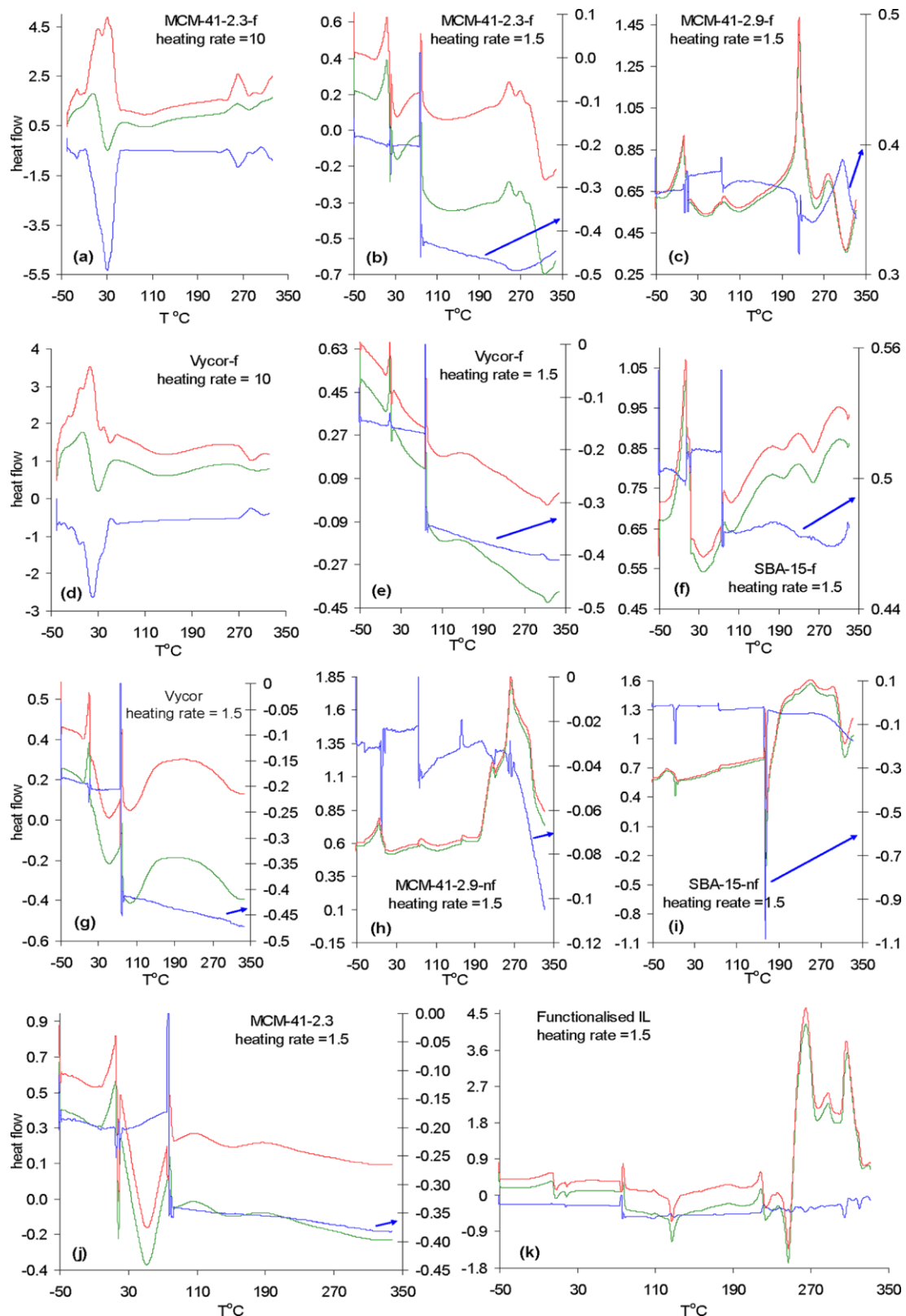
Σχήμα 4. α) Η δημιουργία υγροκρυσταλλικής κατάστασης ανιχνεύτηκε με την τεχνική XRD μόνο στα ΣΥΦΙΥ με το σιλανοποιημένο ΙΥ. β) Φάσματα XRD των υποστρωμάτων και των ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν με το μη-τροποποιημένο ΙΥ.

Συγκρίνοντας τα δείγματα ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκαν σε διαφορετικά υποστρώματα (MCM-41 και SBA-15) γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της έντασης και του αριθμού των κορυφών Bragg με τα πορώδη δομικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος (δηλαδή την πορώδη επιφάνεια, το μέγεθος και τον όγκο). Επομένως, συμπεραίνεται ότι η υγροκρυσταλλική κατάσταση των σιλανοποιημένων μορίων ΙΥ, μέσα στη χημικά συνδεδεμένη μονοστοιβάδα ΙΥ, οφείλεται στην πυκνότητα των επιφανειακών ομάδων σιλανόλων. Η πυκνότητα των σιλανόλων διαφέρει από περιοχή σε περιοχή στο ίδιο δείγμα και είναι πάντα εξαρτώμενη από τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας και αναγέννησης. Είναι αξιοσημείωτο, ότι οι κορυφές Bragg δεν εμφανίζονται στα ΣΥΦΙΥ με το μη-τροποποιημένο ΙΥ (Σχήμα 4β).

Το Σχήμα 5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (MDSC) (με διαμόρφωση της θερμοκρασίας) για τα ΣΥΦΙΥ με το τροποποιημένο και μη-τροποποιημένο ΙΥ. Ταυτόχρονα παρουσιάζονται τα

θερμογραφήματα των δειγμάτων αναφοράς (υποστρωμάτων) και του σιλανοποιημένου ΙΥ εκτός πόρων (1-(σιλυλπροπυλ)-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο εξαφθοροφωσφορικό) ((1-(silylpropyl)-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [spmim][PF₆⁻])). Η MDSC είναι μια αξιολογητική τεχνική η οποία διακρίνει τα αντιστρέψιμα και μη αντιστρέψιμα θερμικά φαινόμενα, όπως τήξη και αποσύνθεση, ειδικά όταν πραγματοποιούνται σε παρόμοιες θερμοκρασίες. Εστιάζοντας στην καμπύλη αντιστρέψιμων φαινομένων (μπλε γραμμές) των MDSC θερμογραφημάτων, διαφαίνεται ότι υπάρχει μια ενδόθερμη περίπου στους 260-270 °C, η οποία προκύπτει μόνο στην περίπτωση των ΣΥΦΙΥ δειγμάτων που παράχθηκαν με το τροποποιημένο ΙΥ (Σχήμα 5α-γ και στ). Συγκρίνοντας το Σχήμα 5α και β, παρατηρείται ότι αυτή η ενδόθερμη διαφαίνεται καλύτερα όταν εφαρμόστηκε γρήγορος ρυθμός θέρμανσης (10 °C/min), φαινόμενο που είναι χαρακτηριστικό για όλες τις αντιστρεπτές μεταβάσεις οι οποίες εξαρτώνται από τον ρυθμό θέρμανσης. Αυτή η ενδόθερμη μετάβαση στους 260-270 °C αντιστοιχεί στην τήξη της διατεταγμένης ιοντικής φάσης, η οποία ήταν χημικά συνδεδεμένη στα πορώδη υποστρώματα και εμφανίστηκε μόνο στα δείγματα τα οποία παρουσίασαν ανακλάσεις περίθλασης στο φάσμα XRD (Σχήμα 4α). Εξαιρετική αποτελεί το ΣΥΦΙΥ που αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα Vycor με χημική σύνδεση του τροποποιημένου ΙΥ, το οποίο δεν παρουσιάζει ενδόθερμη, εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας ΙΥ (Πίνακας 1). Ένα δεύτερο ενδόθερμο φαινόμενο, που εμφανίστηκε για όλα τα υποστηριγμένα με ΙΥ δείγματα περίπου στους 320 °C και μονάχα στην καμπύλη αναντίστρεπτων φαινομένων του θερμογραφήματος MDSC (κόκκινες γραμμές), αντιστοιχεί στην αποσύνθεση της χωρικά περιορισμένης φάσης ΙΥ. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης των ΣΥΦΙΥ (320 °C) είναι μικρότερη, από αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για το συμπαγές ιοντικό υγρό [bmim][PF₆⁻] (1-βουτυλ-3-μεθυλ ιμιδαζόλιο εξαφθοροφωσφορικό) (1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate) εκτός των πόρων (350 °C) [29], και αυτό αποδίδεται στην παρουσία της υπερβολικά όξινης επιφάνειας SiO₂, η οποία δρα ως καταλύτης για την αποσύνθεση [30]. Επιπλέον, το δείγμα SBA-15-μτ, που αναπτύχθηκε με το μη-σιλανοποιημένο ΙΥ, παρουσιάζει ένα ενδόθερμο φαινόμενο στην θερμοκρασία των 150 °C (Σχήμα 5ι). Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [29,31], η ενδόθερμη αυτή κορυφή μπορεί να οφείλεται στην υδρόλυση του PF₆ ανιόντος από ποσότητα νερού που είχε δεσμευθεί στο υπόστρωμα και δεν ήταν εφικτό να απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια προεπεξεργασίας στους 120 °C για 1 ώρα.





Σχήμα 5. Modulated DSC θερμογραφήματα των αναπτυγμένων δειγμάτων. Οι μπλε γραμμές αντιστοιχούν στην καμπύλη αντιστρεπτών θερμικών φαινομένων, οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στην καμπύλη αναντίστρεπτων φαινομένων και οι πράσινες αντιστοιχουν στο συνολικό θερμογράφημα. Οι ρυθμοί θέρμανσης και τα ονόματα των δειγμάτων περιλαμβάνονται στις γραφικές παραστάσεις.

Παρόλα αυτά, αν εξεταστούν όλα τα θερμογραφήματα συμπεραίνεται ότι η υδρόλυση εξαφθοροφωσφορικού έλαβε χώρα μόνο σε ένα από τα δείγματα ΣΥΦΙΥ και μόνο στην περίπτωση χρησιμοποίησης του μη-τροποποιημένου ΙΥ. Επομένως δεν τίθεται θέμα για την σταθερότητα των ροφητών που αναπτύχθηκαν εφόσον συνεπάγεται ότι η υδρόλυση οφειλόταν σε ανεπαρκή ενεργοποίηση (αναγέννηση) ενός από τα υποστρώματα. Πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι η καμπύλη αντιστρεπτών φαινομένων του θερμογραφήματος για το συμπαγές τροποποιημένο ΙΥ [srmim][PF₆⁻] δεν περιλαμβάνει κανένα θερμικό φαινόμενο στη χαμηλή και υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή. Συμπερασματικά, η ψύξη στους -50 °C δεν επαρκεί για να κρυσταλλωθεί το ΙΥ. Συνεπώς το σιλανοποιημένο ΙΥ παρουσιάζει φαινόμενα υπέρψυξης, όπως παρατηρείται στα περισσότερα ιοντικά υγρά [32, 33]. Επιπλέον, κατά τη θέρμανση, η ενδόθερμη υδρόλυση του PF₆ ανιόντος εμφανίζεται και πάλι στην καμπύλη των αναντίστρεπτων φαινομένων της MDSC σε θερμοκρασία 130 °C.

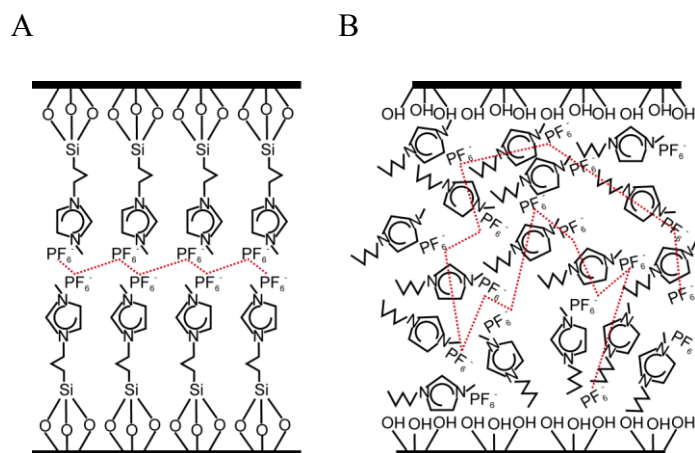
3.4. Προσανατολισμένη εναπόθεση Ιοντικού Υγρού

Η προσανατολισμένη επίστρωση των ιοντικών υγρών σε στερεές επιφάνειες είναι ένα χαρακτηριστικό που μελετάται από πολλούς ερευνητές [13]. Στην δική μας περίπτωση, η σιλανοποίηση του κατιόντος διευκολύνει την προσανατολισμένη εναπόθεση της φάσης του ΙΥ με το κατιόν προς τα τοιχώματα των πόρων. Στην παρούσα διατριβή, τα φαινόμενα προσανατολισμένης εναπόθεσης μελετήθηκαν σε συσχέτιση με την επίδραση τους στη διάχυση του CO₂ μέσα στους πόρους σε θερμοκρασία 35 °C. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν μόνο τα ΣΥΦΙΥ, για τα οποία είχε αποδειχτεί, τόσο από την ποροσιμετρία LN₂ όσο και από την τεχνική SANS, ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων κατά την εναπόθεση του ιοντικού υγρού. Ο λόγος που εξαιρέθηκαν κάποια δείγματα ήταν να αποκλειστεί η συνεισφορά του ανοιχτού πορώδους στο συνολικό μηχανισμό διάχυσης ώστε να επικεντρωθούμε στα χαρακτηριστικά της φάσης ΙΥ.

Επιλέχθηκε το CO₂ ως αέριο για μελέτη, επειδή το σύστημα [BMIM][PF₆⁻]/CO₂ έχει μελετηθεί ήδη από πολλούς ερευνητές τόσο πειραματικά, όσο και θεωρητικά, έχοντας αποσαφηνίσει το μηχανισμό απορρόφησης και διάχυσης στη φάση του ΙΥ [34-36]. Η θεωρητική μελέτη έδειξε ότι το CO₂ ταξινομείται κατά

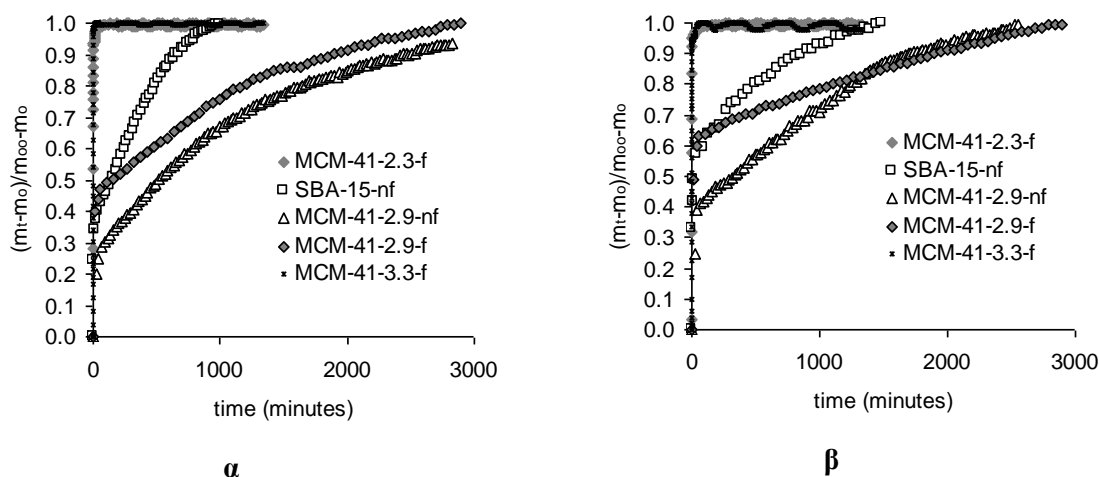
προτίμηση γύρω από το ανιόν $[\text{PF}_6^-]$ του ΙΥ σε μια προσομοιάζουσα διάταξη ως εφαπτομενική “tangent-like”, μεγιστοποιώντας έτσι τις επιθυμητές αλληλεπιδράσεις, ενώ είναι όλο και πιο διάχυτα κατανεμημένο γύρω από το δαχτύλιο του ιμιδαζολίου. Ο Kazarian και οι συνεργάτες του [34] διερεύνησαν μίγματα CO_2 με ($[\text{bmim}][\text{PF}_6^-]$) και ($[\text{bmim}][\text{BF}_4^-]$) χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ATR-IR. Τα πειράματά τους απέδειξαν την ύπαρξη αλληλεπίδρασης οξέος-βάσης κατά Lewis μεταξύ του μορίου CO_2 και των ανιόντων των ΙΥ όπου το CO_2 δρα ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων.

Στην περίπτωση των ΣΥΦΙΥ που έχουν υποστεί ολοκληρωτική κάλυψη των πόρων με τη φάση του ΙΥ, το CO_2 διαλυτοποιείται στο ακινητοποιημένο μέσα στους πόρους ΙΥ μέσω της διεπιφάνειας ΙΥ/αερίου κοντά στο άνοιγμα του πόρου. Η αλληλεπίδραση με το ανιόν προκαλεί ιονισμό του CO_2 και τα ιονισμένα μόρια διαχέονται κατά μήκος του πόρου με διαδοχικά άλματα ανάμεσα στα ανιόντα του εναποτιθέμενου ΙΥ. Πιθανός προσανατολισμός της εναποτιθέμενης φάσης ΙΥ με τα ανιόντα προς την καρδιά του πόρου (περίπτωση Α - Σχήμα 6) μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τη διάχυση. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο προσανατολισμός δημιουργεί ευθύγραμμο μονοπάτια διάχυσης για τα μόρια του CO_2 . Αντίθετα, στην περίπτωση Β επικρατεί ένας ολοκληρωτικά τυχαίος προσανατολισμός και οδηγεί σε τυχαία πορεία των διαχεόμενων μορίων ανάμεσα στα ανιόντα. Στην παρούσα διατριβή, λόγω της χρήσης τροποποιημένου (σιλανοποιημένου) ΙΥ, συγκεκριμένα του εξαφθοροφωσφορικού άλατος του 1-(3-σιλυλπροπυλ)-3-μεθυλιμιδαζολίου και της χημικής σύνδεσής του πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος ενισχύεται σημαντικά η πιθανότητα ενός προσανατολισμού εναπόθεσης όπως αυτού που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6Α. Τονίζεται ότι η χημική σύνδεση επιτυγχάνεται μέσω ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα στις αλκόξυ ομάδες του κατιόντος και στις επιφανειακές ομάδες σιλανόλων.



Σχήμα 6. (A) Ο προσανατολισμός του σιλανοποιημένου ΙΥ υπό περιορισμό μέσα στους πόρους (B) Τυχαία κατανομή ενός μη-τροποποιημένου ΙΥ μέσα στους πόρους.

Κατά τη μελέτη της ρόφησης διοξειδίου του άνθρακα με τα σταθμικά συστήματα, σε κάθε βήμα πίεσης ήταν δυνατή και η καταγραφή των μεταβατικών καμπυλών ρόφησης. Οι μεταβατικές καμπύλες απορρόφησης CO₂ δυο διαδοχικών βημάτων πίεσης (0-250 mbar, 250-500 mbar) παρουσιάζονται στο Σχήμα 7 επιβεβαιώνοντας τον προτεινόμενο προσανατολισμό. Οι σταθερές διάχυσης (D/r^2 (1/min)) όπου r = η ακτίνα σφαιρικού σωματιδίου) προέρχονται από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων κινητικής με την κατάλληλη επίλυση για σφαιρικά σωματίδια του δεύτερου νόμου του Fick εφαρμόζοντας και τις κατάλληλες παραδοχές για τις οριακές συνθήκες [37]. Οι τιμές διαχυτότητας για τα εξαιρετικά διατεταγμένα δείγματα MCM-41-2.3-τ και MCM-41-3.3-τ ήταν από 100 έως 600 φορές μεγαλύτερες από αυτές των λιγότερο διατεταγμένων, όπως του MCM-41-2.9-τ, και των μη διατεταγμένων που αναπτύχθηκαν με φυσικό εμπότισμό του [BMIM][PF₆], όπως των MCM-41-2.9-μτ και SBA-15-μτ. Είναι αξιοσημείωτο το συμπέρασμα, ότι ακόμη και στα καλά οργανωμένα δείγματα MCM-41-2.3-τ και MCM-41-3.3-τ, η διαχυτότητα του CO₂ εξαρτάται από το βαθμό οργάνωσης της στοιβάδας ΙΥ. Πράγματι, το MCM-41-3.3-τ δείγμα, παρουσιάζει μια έντονη κορυφή Bragg στις 18.2° και ένα πλήθος ανακλάσεων με σημαντική ένταση (Σχήμα 4α) και παρουσιάζει σταθερά διάχυσης ($D/r^2 = 0.05 \text{ min}^{-1}$) διπλάσια αυτής του MCM-41-2.3-τ ($D/r^2 = 0.02 \text{ min}^{-1}$).



Σχήμα 7. Παροδικές καμπύλες προσρόφησης CO₂ των ΣΥΦΙΥ: **(α)** στάδιο πίεσης 0-250 mbar **(β)** στάδιο πίεσης 250-500 mbar

3.5. Επίδραση της ανάπτυξης νανοσωματιδίων Au στην πορώδη δομή και την ροφητική ικανότητα των ΣΥΦΙΥ

Στην παρούσα διατριβή υλοποιήθηκε επίσης η ανάπτυξη ενός στερεού καταλύτη με στοιβάδες ΙΥ (ΣΚΣΙΥ). Η ανάπτυξη αυτή έλαβε χώρα μέσω περαιτέρω τροποποίησης του δείγματος MCM-41-2.9-τ με χρήση διαλύματος άλατος AuCl₃ σε DMF. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται τεχνικές αναγωγής μεταλλικών ιόντων παρουσία σταθεροποιητικών μέσων όπως επιφανειοδραστικές ενώσεις και πολυμερή, που ως στόχο έχουν την ανάπτυξη και έλεγχο του μεγέθους και της διασποράς μεταλλικών νανοσωματιδίων [38].

Το κίνητρο για την σύνθεση υβριδικών ΣΚΣΙΥ με χρυσό ήταν η ικανότητα των νανοσωματιδίων Au να καταλύουν πληθώρα αντιδράσεων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η καταλυτική οξείδωση του CO [40]. Επίσης, στην δική μας περίπτωση, η εφαρμογή του ΙΥ αντί για επιφανειοδραστικά και πολυμερή μπορεί να έχει σημαντική επίδραση τόσο στον έλεγχο των σωματιδίων όσο και στην καταλυτική απόδοση. Ο διπλός ρόλος του ιοντικού υγρού, δηλαδή ως σταθεροποιητής των σωματιδίων και ως εκλεκτικός ροφητής του CO₂, συμβάλλει στην παρασκευή υψηλής απόδοσης υβριδικών συστημάτων ρόφησης/κατάλυσης.

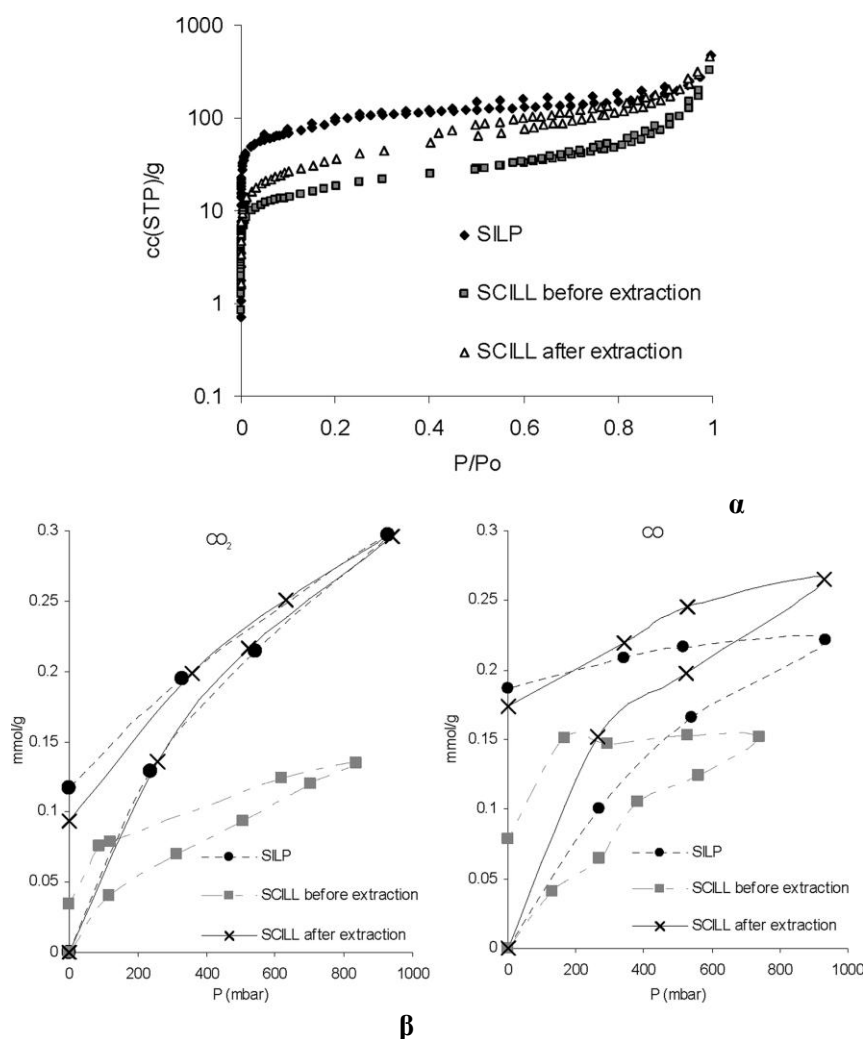
Μετά την κατεργασία με το διάλυμα του άλατος χρυσού σε συνθήκες αναρροής, το παραγόμενο ΣΚΣΙΥ υποβλήθηκε σε αρκετές εκπλύσεις με αιθανόλη και

συνεχόμενες φυγοκεντρήσεις με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας του διαλύτη DMF. Ένα μέρος του δείγματος που προέκυψε υποβλήθηκε σε επιπλέον επεξεργασία απομάκρυνσης των μεγάλων νανοσωματιδίων Au, που πιθανόν να είχαν εναποτεθεί πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του ΣΚΣΙΥ (έξω από την πορώδη δομή). Πιο αναλυτικά, στο ΣΚΣΙΥ υλικό προστέθηκε μικρή ποσότητα αιθανόλης, και επιβλήθηκε ανάδευση με υπερήχους για 2 ώρες. Στη συνέχεια το μίγμα υπέστη φυγοκέντρωση στις 2000 rpm για 5 min και το προκύπτον ίζημα ήταν το τελικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω διαδικασία απομάκρυνσης των μεγάλων σωματιδίων Au (μέγεθος 30 nm) έγινε με στόχο την επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερου αριθμού καναλιών προσβάσιμων για τα αντιδρώντα αέρια. Τα μεγάλα νανοσωματίδια, με την επικάθεισή τους στην εξωτερική επιφάνεια, θα μπορούσαν να περιορίσουν σημαντικά τον πληθυσμό των προσβάσιμων καναλιών. Ακόμα, το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au μέσα στο νανοπορώδες υλικό κυμαινόταν από 1.5 έως 3 nm. Πολύ λίγα μεγάλα σωματίδια Au παρέμειναν μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης με την αιθανόλη. Το μέγεθος και η κατανομή των νανοσωματιδίων Au μέσα και έξω από το πορώδες υλικό επιβεβαιώθηκαν με μικροσκοπία TEM.

Η απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων συμπεραίνεται και από την σύγκριση των αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας υγρού αζώτου μεταξύ των δειγμάτων ΣΚΣΙΥ που υπέστησαν επεξεργασία με αιθανόλη και αυτών που χρησιμοποιήθηκαν όπως παράχθηκαν. Στο Σχήμα 8α, φαίνεται ότι η διαδικασία απομάκρυνσης οδηγεί σε «ξεμπλοκάρισμα» σημαντικού μέρους της πορώδους δομής. Επιπλέον, μετά την απομάκρυνση, ο όγκος των πόρων του ΣΚΣΙΥ παραμένει μικρότερος από τον αντίστοιχο του ΣΥΦΙΥ, αποδεικνύοντας την σταθερότητα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων και της φάσης ΙΥ.

Αυτό που περιμέναμε ήταν ότι η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au στο χημικά συνδεδεμένο στους πόρους ΙΥ δεν θα άλλαζε την χωρητικότητα απορρόφησης CO₂ των ΣΚΣΙΥ και θα βελτίωνε σημαντικά την πρόσληψη CO, σε σύγκριση με το αντίστοιχο ΣΥΦΙΥ. Η ροφητική ικανότητα του δείγματος ΣΚΣΙΥ, πριν και μετά την απομάκρυνση του εξωτερικά επικαθούμενου χρυσού, απεικονίζεται στο Σχήμα 8β και επιβεβαιώνει τα ανωτέρω. Αντίθετα, το καταλυτικό δείγμα ΣΚΣΙΥ πριν την απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων παρουσιάζει χαμηλότερες ροφήσεις και για τα δυο αέρια (CO₂, CO), σε σύγκριση με το ΣΥΦΙΥ.



Σχήμα 8. (α) οι ισόθερμες LN₂ του ΣΥΦΙΥ και του αντίστοιχου ΣΚΣΙΥ πριν και μετά την απομάκρυνση της περίσσειας Au **(β)** οι ισόθερμες απορρόφησης CO₂ και CO στους 35 °C για το ΣΥΦΙΥ και του αντίστοιχου ΣΚΣΙΥ πριν και μετά την απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων από την εξωτερική επιφάνεια.

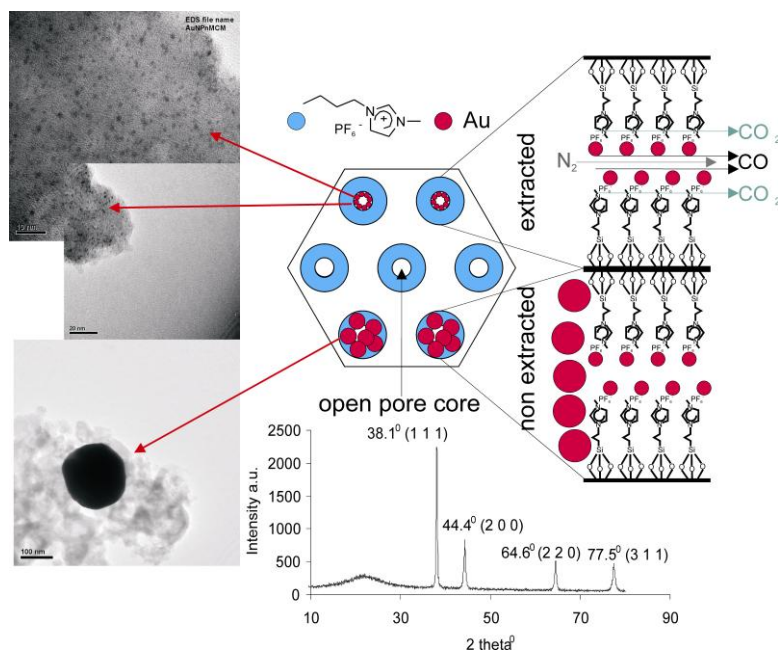
Ακολουθώς προχωράμε στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του δείγματος ΣΚΣΙΥ λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υγρού αζώτου, της ποσότητας εναποτιθέμενου ΙΥ (0.75 mL/g, Σχήμα 1α), των ροφήσεων διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα αλλά και το γεγονός της προσανατολισμένης εναπόθεσης του σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο δείγμα. Οι πιθανές μορφολογίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 9. Είναι φανερό ότι η ποσότητα του άλατος στο διάλυμα επαρκεί για την αλληλεπίδραση των ιόντων χρυσού με όλα τα ανιόντα PF₆ της

εναποτιθέμενης μέσα στους πόρους μονοστοιβάδας IY. Αυτή η αλληλεπίδραση σταθεροποιεί ισχυρά τα νανοσωματίδια χρυσού, τα οποία σχηματίζονται με αναγωγή με DMF και έχουν πολύ μικρό μέγεθος περίπου 2 nm (εικόνα TEM, Σχήμα 9). Τα νανοσωματίδια αυτά «στολίζουν» την ανώτατη επιφάνεια του στρώματος IY. Παρόλα αυτά, λόγω της ύπαρξης περίσσειας κατιόντων χρυσού στο διάλυμα, αυτά απορροφούνται ασθενώς πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του ΣΥΦΙY και κατά την φάση της αναγωγής με DMF σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα AuNΣ.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9, το ΣΚΣΙY που έχει υποστεί απομάκρυνση των μεγάλων σωματιδίων Au, έχει ανοιχτά μονοπάτια διάχυσης για όλα τα αέρια που εξετάστηκαν. Το διοξείδιο του άνθρακα διαχέεται μέσα στον κύριο όγκο του πόρου μέσω των ανιόντων PF_6^- , και το CO βρίσκει αρκετό χώρο να αλληλεπιδράσει με τα AuNΣ και να σχηματίσει χημειοροφημένα $Au_m(CO)_x^-$ συμπλέγματα [39]. Επομένως, αφαιρώντας την ισόθερμη προσρόφησης CO (308 K) στο ΣΥΦΙY (δείγμα χωρίς νανοσωματίδια Au) από την αντίστοιχη του ΣΚΣΙY που έχει υποστεί την απομάκρυνση μεγάλων σωματιδίων χρυσού, μπορούμε να υπολογίσουμε την % w/w περιεκτικότητα ενεργών νανοσωματιδίων Au μέσα στους πόρους του ΣΥΦΙY, που ήταν 1.25% w/w [40].

Στην περίπτωση του ΣΚΣΙY που δεν έχει υποστεί την διεργασία έκλυσης με αλκοόλη, παρατηρείται σημαντικός περιορισμός της πρόσβασης των αερίων στο IY και στα εσωτερικά εναποτιθέμενα AuNΣ, κυρίως λόγω της συσσωμάτωσης των μεγάλων AuNΣ στην εξωτερική επιφάνεια του ΣΥΦΙY και της αγκίστρωσής τους πολύ κοντά στα στόμια των πόρων. Αυτό συμπεραίνεται από τις αντίστοιχες ισόθερμες ρόφησης αερίων του ΣΚΣΙY που δείχνουν πολύ μικρότερη απορροφητικότητα αερίων σε σύγκριση με αυτή που επιτυγχάνεται από το αντίστοιχο ΣΥΦΙY (Σχήμα 8). Η ύπαρξη των μεγάλων συσσωματωμάτων επιβεβαιώθηκε και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM αλλά και από την εφαρμογή ανάλυσης Scherrer στις κορυφές των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 9, μέγεθος περίπου 26 nm).

Από τα ανωτέρω συμπεραίνεται ότι οι συνθήκες παρασκευής του ΣΚΣΙY, ειδικότερα ότι σχετίζεται με τη συγκέντρωση του μεταλλικού άλατος και την αναλογία μάζας των μεταλλικών ιόντων και του IY στο ΣΥΦΙY, είναι καθοριστικές για την επιτυχημένη ανάπτυξη του καταλυτικού συστήματος. Θα πρέπει δηλαδή να



Σχήμα 9. (πάνω-αριστερά) Εικόνες TEM των πολύ μικρών (2 nm) νανοσωματιδίων Au που εναποτίθενται μέσα στους πόρους του ΣΚΣΙΥ και των αντίστοιχων δίοδων διάχυσης των διαφόρων αερίων (δεξιά). Η κατώτερη εικόνα TEM δείχνει ένα μεγάλο συσσωμάτωμα νανοσωματιδίων Au που αναστέλλει την είσοδο των αερίων μέσα στην πορώδη δομή (απεικόνιση δεξιά-χαμηλά). Η ανάλυση XRD του ΣΚΣΙΥ πριν την απομάκρυνση επιβεβαίωσε την ύπαρξη των μεγάλων σωματιδίων.

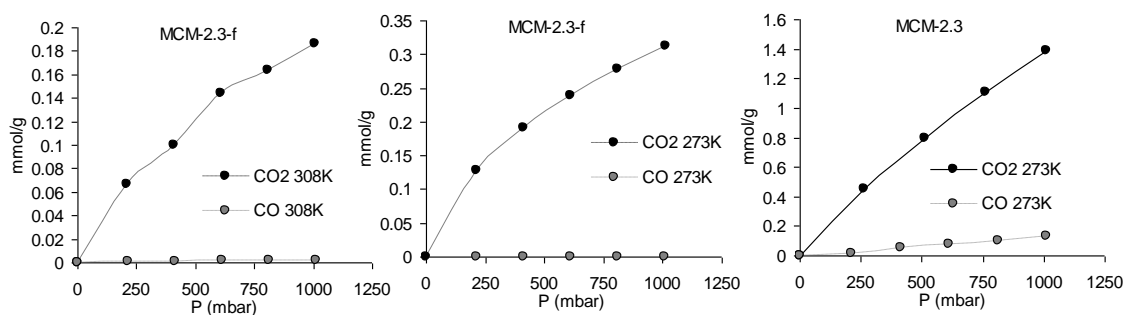
υπολογίζεται κατά προσέγγιση η βέλτιστη συγκέντρωση άλατος σε σχέση με την ποσότητα των ανιόντων μέσα στο ΣΥΦΙΥ, επειδή τα κατιόντα Au αλληλεπιδρούν κυρίως με τα ανιόντα της στοιβάδας ΙΥ. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγονται η υπερβολική περιεκτικότητα σε Au, η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων και η ανάγκη για μετέπειτα επεξεργασίες, για να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα μεγάλα ανενεργά σωματίδια.

3.6 Απόδοση Διαχωρισμού Αερίων των ΣΥΦΙΥ

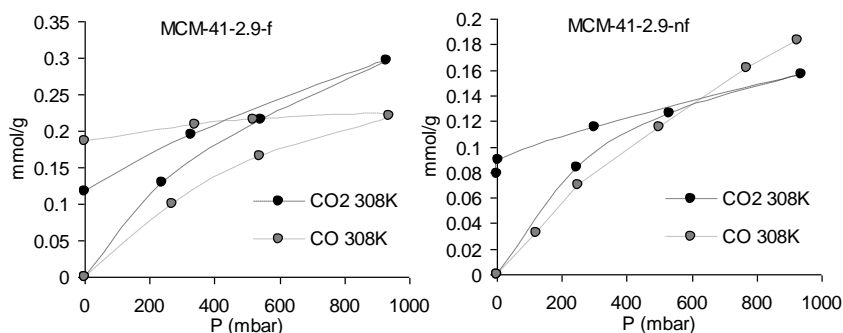
Η διεργασία του διαχωρισμού αερίων μελετήθηκε σε σχέση με το εύρος πλήρωσης των πόρων, τον προσανατολισμό των μορίων του ιοντικού υγρού και την κατάσταση του στρώματος ΙΥ (κρυσταλλική ή υγρή), που εναποτέθηκε μέσα στους πόρους. Επιλέχθηκε να εξεταστεί η διαχωριστική ικανότητα για το CO₂ ως προς το CO, καθώς αυτά τα δύο αέρια συμμετέχουν και στην καταλυτική εφαρμογή

οξειδωσης του CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, το αέριο CO₂ αλληλεπιδρά ισχυρά με τα ανιόντα PF₆⁻. Από τις ισόθερμες απορρόφησης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 10α,γ, συμπεραίνεται ότι η εκλεκτικότητα CO₂/CO ευνοείται σημαντικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η αιτία είναι ότι στη θερμοκρασία των 273 K συμβαίνει οργάνωση των στοιβάδων IY που πραγματοποιείται κατά το μετασχηματισμό από την υγρή φάση (σε θερμοκρασία δωματίου) στη λεγόμενη υγροκρυσταλλική φάση IY [41,42]. Έτσι το μεγάλο ιξώδες αυτής της «παγωμένης» φάσης καθιστά τη διάχυση του μη-αλληλεπιδρώντος μορίου CO πολύ αργή, ενώ δεν επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες της απορρόφησης και διάχυσης του αλληλεπιδρώντος CO₂. Η σημαντική βελτίωση στην απόδοση διαχωρισμού του CO₂ ως προς το CO στα ΣΥΦΙY, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία είναι μια ένδειξη ότι ο μετασχηματισμός του IY σε υγροκρυσταλλική φάση συνδέεται με τον περιορισμό της αλληλεπίδρασης (διαλυτότητα-διαχυτότητα) της φάσης IY με το CO.

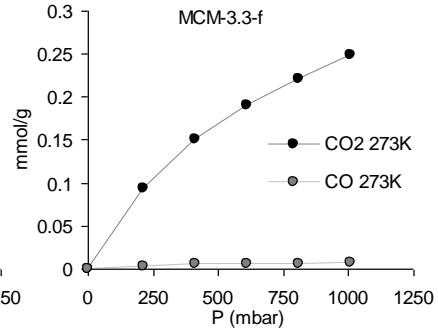
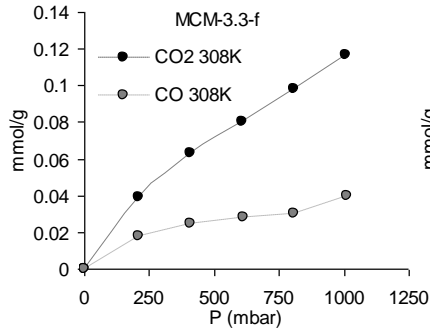
Σχήμα 10. (α-ε) Σύγκριση ανάμεσα στις χωρητικότητες απορρόφησης CO₂ και CO των αναπτυγμένων ΣΥΦΙY. **(στ)** Μεταβατικές καμπύλες απορρόφησης των CO₂ και CO των αναπτυγμένων ΣΥΦΙY με ένα τροποποιημένο και ένα μη τροποποιημένο IY.



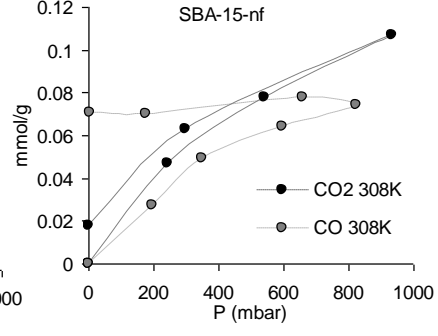
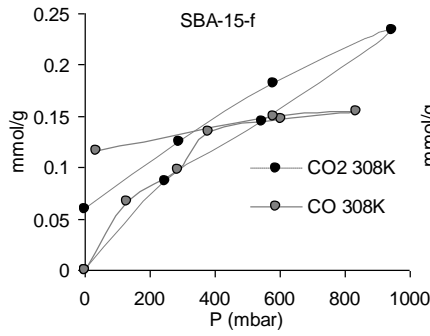
α



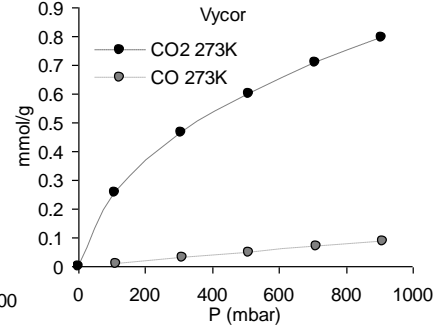
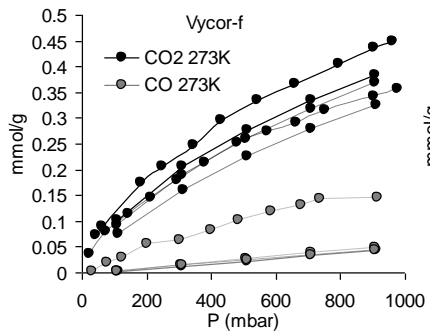
β



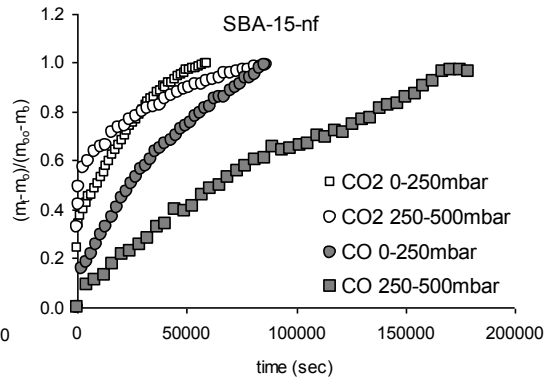
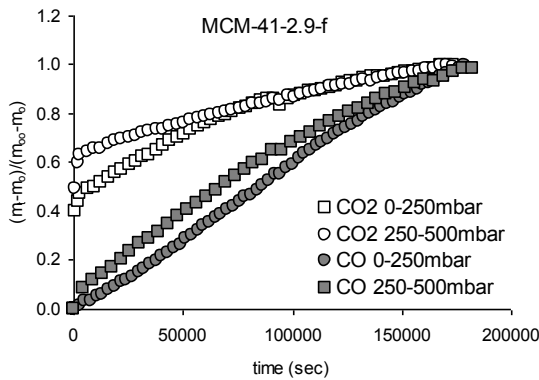
γ



δ



ϵ



$\sigma\tau$

Άλλο ένα σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από τις ισόθερμες απορρόφησης του Σχήματος 10, είναι ότι η πλήρωση των πόρων του υποστρώματος με IY, δεν επαρκεί από μόνη της για την ανάπτυξη ενός ΣΥΦΙY με βελτιωμένη εκλεκτικότητα απορρόφησης για το αέριο που αλληλεπιδρά με το IY. Όταν στοχεύουμε την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας, η ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων πρέπει να συνδυαστεί και με τη προσανατολισμένη διάταξη των μορίων IY στα εναποτιθέμενα μέσα στους πόρους στρώματα. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει αν συγκριθούν οι ισόθερμες απορρόφησης CO₂ και CO των δειγμάτων SBA-15-μτ (Σχήμα 10δ) και MCM-41-2.3-τ (Σχήμα 10α). Και τα δυο δείγματα υπέστησαν ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων με τη φάση του IY, όπως αποδείχτηκε και με την τεχνική SANS, αλλά μόνο το δεύτερο δείγμα, που επιτυγχάνει και τη μέγιστη εκλεκτικότητα, επέδειξε σημάδια οργανωμένης διάταξης και υδροκρυσταλλικού μετασχηματισμού στις αντίστοιχες αναλύσεις XRD και MDSC.

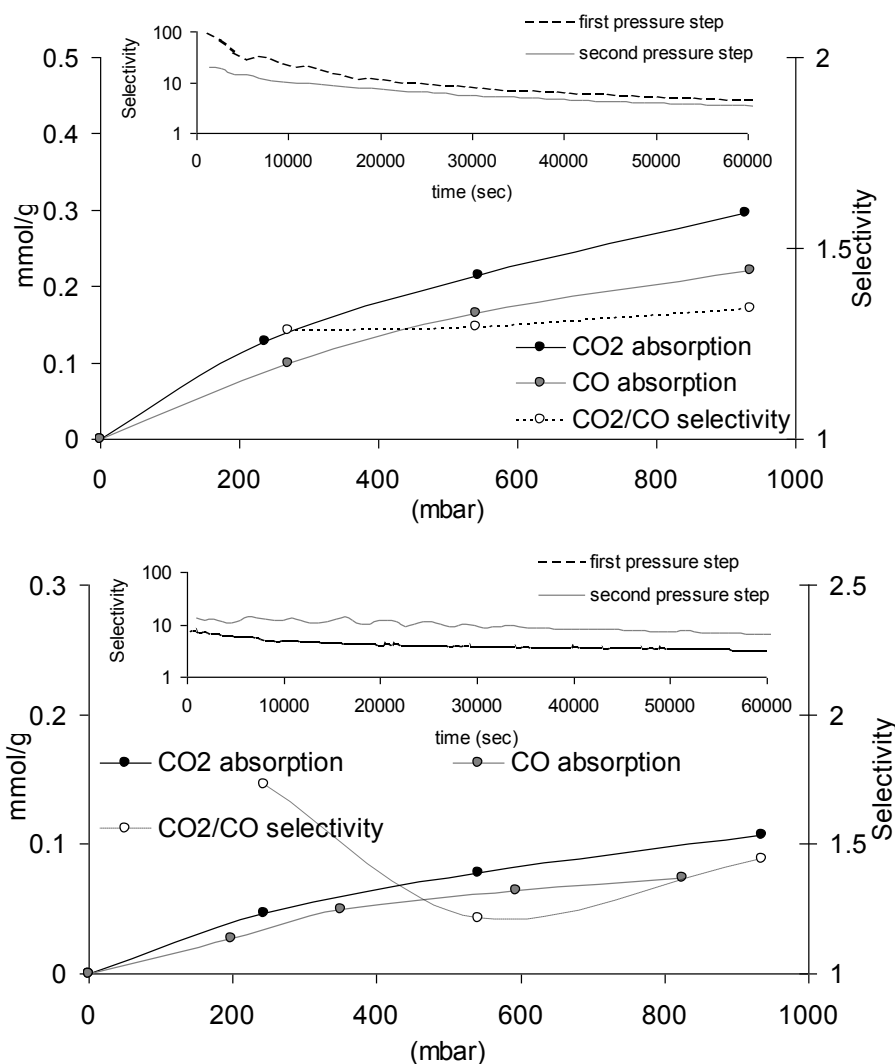
Ένα χαρακτηριστικό το οποίο φαίνεται να αντικρούει το γεγονός ότι το CO δεν παρουσιάζει καμμία αλληλεπίδραση με το IY, είναι ότι η ισόθερμη CO των ΣΥΦΙY (Σχήμα 10β ,δ) παρουσιάζει μια έντονη υστέρηση στον βρόγχο εκρόφησης. Αυτή η συμπεριφορά είναι συνήθως χαρακτηριστική ισχυρών αλληλεπιδράσεων, ακόμη και δημιουργίας δεσμού μεταξύ των απορροφημένων μορίων του ροφητή. Στην περίπτωση όμως των συγκεκριμένων υλικών, η υστέρηση που παρατηρείται στο βρόγχο εκρόφησης μπορεί να αποδοθεί στην πολύ αργή διάχυση του CO. Όπως φαίνεται από τις μεταβατικές καμπύλες απορρόφησης κατά τα δύο πρώτα βήματα πίεσης (Σχήμα 10στ), η διαχυτότητα του CO είναι πολύ αργή με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ισορροπία ρόφησης ακόμα και μετά από την διέλευση 2 ημερών. Για αυτό το λόγο, κατά τη διάρκεια μείωσης της πίεσης CO, το δείγμα μπορεί ακόμα να απορροφά CO αντί να το εκροφάει.

Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι στην περίπτωση που υπάρχει αλληλεπίδραση, έστω και ασθενής, ενός αερίου με το ανιόν του IY, απαιτείται ολοκληρωτική πλήρωση των πόρων του υποστρώματος με IY συνδυασμένη με προσανατολισμό των ανιόντων προς την «καρδιά» του πόρου και μετασχηματισμό σε υδροκρυσταλλική φάση ώστε να επιτευχθεί η ανάπτυξη ενός ΣΥΦΙY με μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς το αλληλεπιδρών αέριο.

Παρ' όλα αυτά, είναι πιθανόν να εφαρμοστούν και ΣΥΦΙY ανοιχτής πορώδους δομής, καθώς επίσης και υλικά όπου τα ιόντα του IY στις εναποτιθέμενες στοιβάδες

δεν έχουν υποστεί προσανατολισμό και τα μόρια στερούνται οργάνωσης. Στις περιπτώσεις αυτές γίνεται εκμετάλλευση του πολύ διαφορετικού ρυθμού με τον οποίο κάθε αέριο ροφάται στην ακινητοποιημένη φάση του ΙΥ (εκλεκτικότητα με βάση τη διαχυτότητα έναντι της εκλεκτικότητας βάσει της διαλυτότητας). Το Σχήμα 11 αποδεικνύει την επίτευξη τέτοιου είδους «κινητικού» διαχωρισμού. Αν και η εκλεκτικότητα CO_2/CO σε συνθήκες ισορροπίας για τα δείγματα MCM-41-2.9-τ και SBA-15-μτ ήταν πολύ χαμηλή (1.3 και 1.5, αντίστοιχα), υπήρχε μια ορισμένη περίοδος (μέχρι τη 1 ώρα) κατά τη διάρκεια της μεταβατικής κατάστασης κάθε σημείου της ισοθέρμου προσρόφησης, όπου η εκλεκτικότητα CO_2/CO ήταν πάνω από 20.

Βέβαια, η εφαρμογή τέτοιων υλικών σε μια πραγματική διεργασία διαχωρισμού αερίων (π.χ. Pressure Swing Adsorption (PSA)) μπορεί να μην είναι αποδοτική λόγω της μικρής ποσότητας του αλληλεπιδρώντος αερίου που ροφάται κατά το αρχικό στάδιο της επιβολής πίεσης. Για να διατηρηθεί η υψηλή εκλεκτικότητα θα πρέπει οι εκτονώσεις και συμπίεσεις της κλίνης να είναι πολύ συχνές και αυτό ενέχει τον επιπρόσθετο κίνδυνο συχνών βλαβών και ανάγκης για συντήρηση. Το αν μπορούν τέτοια υλικά να βρουν πρακτικές εφαρμογές πρέπει πάντα να αποτελεί αντικείμενο μελέτης σχεδιασμού της διεργασίας, όπου θα λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες όπως η ογκομετρική παροχή και η σύσταση του αερίου ρεύματος τροφοδοσίας.



Σχήμα 11. Η απόδοση διαχωρισμού CO₂/CO που βασίζεται στην ισορροπία απορρόφησης και διάχυσης για τα δείγματα MCM-41-2.9-τ (πάνω) και SBA-15-μτ (κάτω).

3.7 Καταλυτική Απόδοση

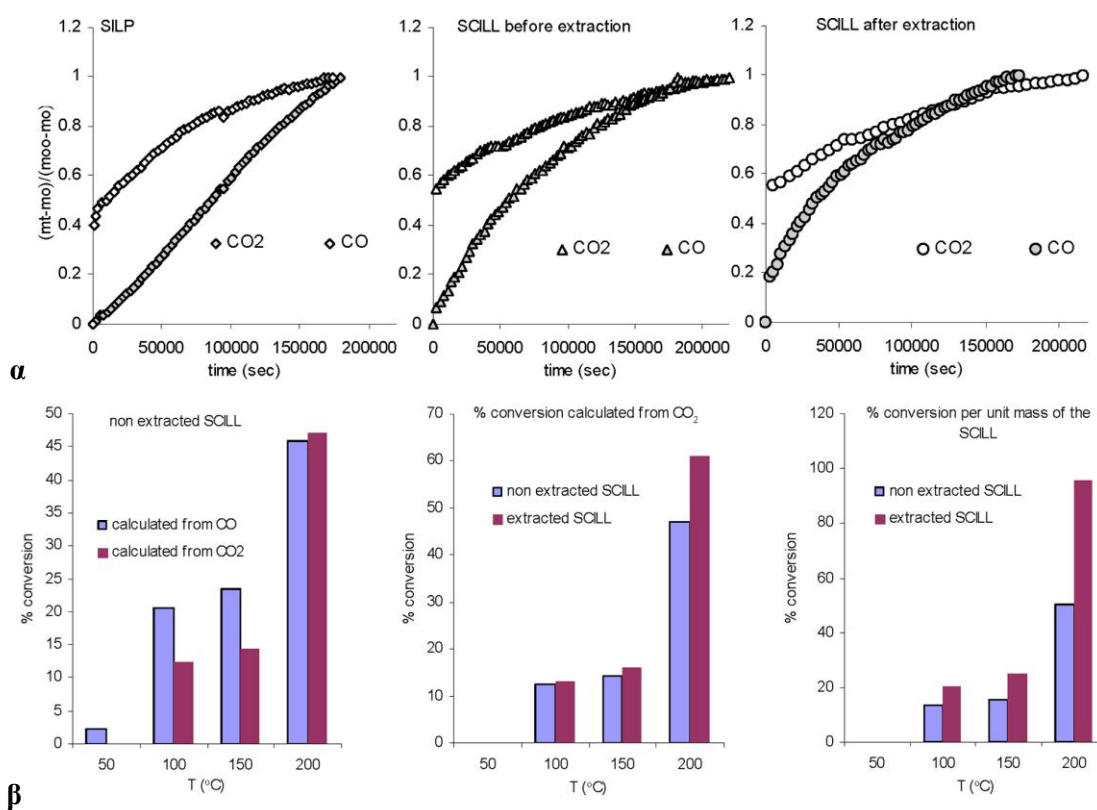
Τα ΣΥΦΙΥ ανοιχτής πορώδους δομής που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων χρυσού (AuNΣ). Για την εκτίμηση της καταλυτικής ενεργότητας των αναπτυγμένων ΣΚΣΙΥ επιλέχθηκε η διεργασία οξείδωσης CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Η μελέτη των αποτελεσμάτων από τα πειράματα ρόφησης και δομικού/μορφολογικού χαρακτηρισμού έδειξε ότι το δείγμα MCM-41-2.9-τ αποτελεί το καταλληλότερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων αφού

εκληρώνει τις απαιτήσεις ανοιχτού πορώδους, για την διασπορά της μέγιστης δυνατής ποσότητας AuNΣ πάνω στις μονοστοιβάδες IY. Ταυτόχρονα το υπόστρωμα πυριτίας (MCM-41-2.9 nm) ήταν το καταλληλότερο από πλευράς μεγέθους πόρων ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία διόδων ενισχυμένης διάχυσης για τα αντιδρώντα και προϊόντα. Επιπλέον, λόγω του προτιμώμενου προσανατολισμού των κατιόντων του IY προς το τοίχωμα του πόρου και των ανιόντων προς την «καρδιά» του πόρου ήταν δυνατόν να εκμεταλευτούμε την αλληλεπίδραση των ανιόντων του IY με τα κατιόντα χρυσού. Έτσι κατά τη διάρκεια της διεργασίας αναγωγής των Au³⁺ με DMF, τα χημικά συνδεδεμένα μόρια IY ενεργούσαν ως κέντρα συγκράτησης, τα οποία διασφαλίζουν την καλύτερη διασπορά και σταθερότητα των AuNΣ κατά την καταλυτική αντίδραση. Πραγματικά, σε μια πρόσφατη εργασία έχει αποδειχτεί ότι το [BMIM][PF₆] σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα γύρω από νανοσωματίδια. Αυτό το στρώμα αποτελείται από ημιοργανωμένα υπερμοριακά συσσωματώματα ιμιδαζολίου, όπου τα ανιοντικά [(BMIM)_{x-n}(PF₆)_x]ⁿ⁻ βρίσκονται κοντά στα νανοσωματίδια και αντιτίθενται των κατιοντικών υπερμοριακών συσσωματωμάτων [(BMIM)_x(PF₆)_{x-n}]ⁿ⁺ παρέχοντας ισορροπία φορτίου [44, 45].

Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, που προέρχεται από το υψηλό φορτίο του [BMIM][PF₆] και η στερεοχημική παρεμπόδιση εξαιτίας των υπερμοριακών ανιονικών και κατιονικών συσσωματωμάτων του IY, εξασφαλίζουν τη σταθεροποίηση των AuNΣ. Επιπλέον, η έλλειψη ισορροπίας φορτίου στην περιοχή της διεπιφάνειας νανοσωματιδίου/(PF₆⁻) μπορεί να προκαλεί συνεργειακά φαινόμενα που οφελούν την απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης οξείδωσης. Άλλη μια σημαντική αλληλεπίδραση είναι αυτή των ανιόντων IY με το CO₂. Αντίθετα, με την συνηθισμένη τακτική όπου το IY δρα ως μέσο διασποράς του καταλύτη και ως εκλεκτικός ροφητής για τα αντιδρώντα αέρια, στην περίπτωση των δικών μας υλικών το IY δρα ως σταθεροποιητής των νανοσωματιδίων Au και ως εκλεκτικός ροφητής για το προϊόν της αντίδρασης (CO₂). Έχοντας δηλαδή εξασφαλίσει τη μέγιστη συγκέντρωση αντιδρώντων γύρω από τα καταλυτικά ενεργά κέντρα (λόγω του εγκλεισμού των τελευταίων στους νανοπόρους του ΣΥΦΙY), προχωράμε ένα βήμα παραπάνω και εξετάζουμε την λειτουργία του IY ως μιας «επι-τόπου» παγίδας για το προϊόν της αντίδρασης. Απομακρύνοντας τα προϊόντα από την περιοχή αντίδρασης μπορεί κανείς να πετύχει μετατόπιση της ισορροπίας αμφίδρομων αντιδράσεων. Είναι αξιοσημείωτο ότι, η ενσωμάτωση των AuNΣ πάνω στην επιφάνεια του IY που

βρίσκεται μέσα στους πόρους του ΣΚΣΙΥ, έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της διαφοράς ανάμεσα στους ρυθμούς απορρόφησης CO₂ και CO (Σχήμα 12α). Αυτό συμβαίνει γιατί το CO₂ αλληλεπιδρά με το ανιόν του ΙΥ ενώ το CO σχηματίζει σύμπλοκα με τα νανοσωματίδια χρυσού.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 12α, η διάχυση των αερίων στον καταλύτη ΣΚΣΙΥ είναι πολύ αργή, εξαιτίας του υπερβολικού βαθμού στένωσης του ανοίγματος των πόρων από την παρουσία του ΙΥ και των AuNΣ. Έτσι, η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσα και έξω από τους πόρους, αντίστοιχα, μπορεί να είναι το βήμα που καθορίζει το ρυθμό της καταλυτικής διεργασίας. Με αυτό τον τρόπο η χρήση ΣΚΣΙΥ, όπου η διάχυση των αντιδρώντων μέσα στους πόρους και πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη διάχυση των προϊόντων έξω από τους πόρους, μπορεί να είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη για την απόδοση της αντίδρασης.



Σχήμα 12. (α) Από αριστερά προς δεξιά τα γραφήματα δείχνουν ότι η διάχυση CO γίνεται γρηγορότερα μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au πάνω στη στοιβάδα ΙΥ μέσα στην πορώδη δομή του ΣΥΦΙΥ, (β) Η αποτελεσματικότητα της οξείδωσης CO του αναπτυγμένου ΣΚΣΙΥ, (αριστερά) σύγκριση της καταλυτικής απόδοσης που υπολογίζεται ως συνάρτηση της ποσότητας CO που μετατρέπεται και ως συνάρτηση της ποσότητας CO₂ που παράγεται, (κέντρο-δεξιά) σύγκριση την καταλυτικής απόδοσης του ΣΚΣΙΥ με ή χωρίς απομάκρυνση των συσσωματωμάτων Au.

Η επιτευχθείσα απόδοση του ΣΚΣΙΥ στην καταλυτική οξείδωση CO σε χαμηλή θερμοκρασία, πριν και μετά την απομάκρυνση των μεγάλων συσσωματωμάτων Au της εξωτερικής επιφάνειας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 12β. Η μετατροπή (R%) του CO υπολογίζεται με δυο τρόπους:

1) υπολογίζοντας την στοιχειομετρία της αντίδρασης οξείδωσης CO

$$R\%_{CO} = 100 \times \frac{C_{CO_{αρχ}} - C_{CO_{τελ}}}{C_{CO_{αρχ}}}$$

Όπου $C_{CO_{αρχ}}$ και $C_{CO_{τελ}}$ είναι η αρχική και τελική (κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης) συγκεντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση, ή

2)

$$R\%_{CO} = 100 \times \frac{C_{CO_2_{τελ}}}{C_{CO_{αρχ}}}$$

Όπου $C_{CO_2_{τελ}}$ είναι η τελική (κατά την ολοκλήρωση της αντίδρασης) συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην αέρια φάση. Οι υπολογισμοί έγιναν με αυτούς τους τρόπους ώστε να δοθεί έμφαση στη επίδραση που έχει η ρόφηση του CO₂ από τη φάση του ΙΥ. Γίνεται φανερό (Σχήμα 12β, αριστερά) ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, η απόδοση που υπολογίζεται μέσω του διοξειδίου που παράγεται είναι πολύ χαμηλότερη από αυτήν που υπολογίζεται μέσω του μονοξειδίου που μετατρέπεται. Στη χαμηλότερη πειραματική θερμοκρασία των 50 °C, και παρά την μετατροπή 2.2% του CO, δεν ανιχνεύθηκε CO₂ στην αέρια φάση. Αυτό συμβαίνει διότι στη χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης, η μετατροπή CO περιορίζεται και συνεπώς, η ποσότητα του παραγόμενου CO₂ είναι μικρή και πιθανόν επαρκεί μόνο για να καταλάβει ενεργές θέσεις [PF₆⁻] του εναποτιθέμενου στρώματος ΙΥ, οπότε και μένει παγιδευμένη σε αυτό. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, μεγαλύτερες ποσότητες του παραγόμενου CO₂ διαχέονται γρηγορότερα έξω από τους πόρους μέσω του μηχανισμού που περιγράφεται στην ενότητα 3.4. Η υψηλή συγκέντρωση CO₂ μέσα στους πόρους αποτελεί κινητήρια δύναμη για διάχυση, η οποία ευνοείται και από τη μέτρια χωρητικότητα απορρόφησης του ΙΥ στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τα Σχήματα 12β (μέση και δεξιά) αποδεικνύουν την μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα του δείγματος που έχει υποστεί απομάκρυνση των συσσωματωμάτων Au.

Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην υψηλή προσβασιμότητα των αντιδρώντων στα ενεργά AuNΣ, που εναποτίθενται μέσα στους πόρους. Ειδικά, στο Σχήμα 12β (δεξιά), παρουσιάζεται η μετατροπή κανονικοποιημένη ανά μονάδα μάζας για το ΣΚΣΙΥ, με σκοπό να γίνει περισσότερο καταφανής η διαφορά στην αποδοτικότητα καταλυτικής οξείδωσης του δείγματος, που έχει υποστεί απομάκρυνση και αυτού που δεν έχει υποστεί απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μετατροπή 13% στους 100 °C, που παρατηρείται για το δείγμα ΣΚΣΙΥ που έχει υποστεί την κατεργασία με αιθανόλη για την απομάκρυνση των μεγάλων νανοσωματιδίων Au, είναι από τις μεγαλύτερες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για καταλυτικά συστήματα υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Au με περιεκτικότητα 1% w/w [46, 47].

4. Συμπεράσματα

Για την ανάπτυξη υβριδικών συστημάτων ιοντικού υγρού (ΙΥ)/πορώδους στερεού με στόχο εφαρμογές διαχωρισμού αερίων (ΣΥΦΙΥ) ή ετερογενούς κατάλυσης, είναι απαραίτητη η χρήση πορώδων υποστρωμάτων διατεταγμένης μεσοπορώδους πυριτίας. Τα πλεονεκτήματα από τη χρήση τέτοιου τύπου στερεών υποστρωμάτων είναι η τεράστια ειδική επιφάνεια, η μεγάλη πυκνότητα επιφανειακών υδροξυλίων και η απουσία δαιδαλώδους στην πορώδη δομή. Η απουσία δαιδαλώδους ευνοεί τόσο το ποσοστό πλήρωσης των πόρων όσο και την διαχυτότητα των αερίων στο υβριδικό σύστημα που προκύπτει μετά την τροποποίηση με την φάση του Ιοντικού Υγρού. Η ύπαρξη μεγάλου πληθυσμού επιφανειακών υδροξυλίων προσφέρει τη δυνατότητα σταθεροποίησης της εναποτιθέμενης φάσης ΙΥ μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών με τις αλκόξυ ομάδες του ΙΥ. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία τέτοιων δεσμών είναι η τροποποίηση του ιοντικού υγρού με αλκόξυ-σιλάνια.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν ιοντικά υγρά ιμιδαζολικού κατιόντος και εξαφθοροφωσφορικού ανιόντος όπου η πλευρική αλυσίδα αλκυλίου του ιμιδαζολικού δακτυλίου αντικαταστάθηκε με τριαιθόξυ-προπυλ-σιλάνιο. Η σύνθεση ενός τέτοιου τύπου τροποποιημένου ιοντικού υγρού επιτεύχθηκε με τα κλασσικά βήματα αλκυλίωσης του μέθυλ-ιμιδαζολίου (αντίδραση μετάθεσης) και περεταίρω ιοντοεναλλαγής για την αντικατάσταση του χλωριούχου ανιόντος με το εξαφθοροφωσφορικό. Η διαφορά έγκειται στη χρήση τριαιθόξυ-χλωροπρόπυλ-σιλάνιου ως μέσου αλκυλίωσης αντί για αλκυλοχλωρίδιο.

Αποτέλεσμα της χημικής σύνδεσης του ΙΥ είναι η επίτευξη συγκεκριμένου προσανατολισμού του κατιόντος και ανιόντος μέσα στους πόρους με το κατιόν να καταλαμβάνει θέσεις κοντά στα τοιχώματα του πόρου και το ανιόν να τοποθετείται προς την 'καρδιά' του πόρου. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στα περισσότερα ιοντικά υγρά το διοξείδιο του άνθρακα διαλυτοποιείται καταλαμβάνοντας θέσεις γύρω από το ανιόν (αλληλεπίδραση τύπου οξέως βάσεως κατά Lewis), ο προσανατολισμός αυτός δημιουργεί ευθύγραμμο μονοπάτι διάχυσης του διοξειδίου του άνθρακα με μηχανισμό μετάβασης από ανιόν σε ανιόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής διαχυτότητας για το CO₂ η οποία ήταν δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή που επετεύχθει σε ΣΥΦΙΥ ανεπτυγμένα με φυσικό εμποτισμό χρησιμοποιώντας το ΙΥ [BMIM][PF₆].

Επιπλέον, η χημική σύνδεση του IY διευκολύνει τον έλεγχο της ποσότητας που μπορεί να εναποτεθεί στους πόρους. Ενεργοποίηση της επιφάνειας του πορώδους υποστρώματος μέσω βασικής ή όξινης υδρόλυσης αυξάνει σημαντικά την συγκέντρωση υδροξυλομάδων (σιλανολών) με αποτέλεσμα την επίτευξη πολύ πυκνών εναποθέσεων IY. Η πυκνή εναπόθεση σε συνδυασμό με τον προσανατολισμό κατιόντος και ανιόντος ευνοούν την μετάβαση της εναποτιθέμενης φάσης IY σε υγροκρυσταλλική κατάσταση μεγάλου ιξώδους, φαινόμενο που επιβεβαιώθηκε με την εφαρμογή φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X (XRD) αλλά και με διαφορική θερμιδομετρία σύρωσης. Το μεγάλο ιξώδες επηρεάζει αρνητικά την διαχυτότητα του μη αλληλεπιδρώντος αερίου (στην περίπτωσή μας του CO) με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγάλων αποδόσεων διαχωρισμού CO₂/CO με την εκλεκτικότητα να παίρνει τιμές ανώτερες του 50. Πρέπει να σημειωθεί ότι η χημική πρόσδεση του IY για την δημιουργία πυκνών υγροκρυσταλλικών εναποθέσεων δεν αρκεί από μόνη της για την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας σε διοξείδιο του άνθρακα. Θα πρέπει το μέγεθος των πόρων να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει την πρόσβαση και εναπόθεση του IY και ταυτόχρονα να αποφεύγεται η ύπαρξη κενού χώρου μετά την εναπόθεση του IY. Ο κενός χώρος στην νανοκλίμακα μπορεί να αποθηκεύσει μεγάλες ποσότητες αερίων χωρίς εκλεκτικότητα, γεγονός που επισκιάζει την εκλεκτικότητα που επιτυγχάνεται από την εναποτιθέμενη φάση του IY.

Σε ότι αφορά τα καταλυτικά συστήματα υποστηριγμένου IY/νανοσωματιδίων Au, η προσανατολισμένη εναπόθεση λειτούργησε ευνοϊκά για δύο λόγους. Τα προσανατολισμένα προς την καρδιά του πόρου ανιόντα απορροφούν τα μεταλλικά κατιόντα από το πρόδρομο διάλυμα μεταλλικού άλατος με αποτέλεσμα την καλή διασπορά και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων που αναπτύσσονται κατά την αναγωγή με DMF. Είναι αξιοσημείωτο ότι χρησιμοποιώντας υποστρώματα με χημικά συνδεδεμένο IY καταφέραμε την ανάπτυξη, μέσα στους πόρους, νανοσωματιδίων Au μεγέθους 2nm. Στην περίπτωση των καταλυτικών συστημάτων, αντίθετα με ότι απαιτείται σε συστήματα ρόφησης και διαχωρισμού, είναι απαραίτητη η ύπαρξη κενού χώρου στους πόρους μετά την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Με τον τρόπο αυτό τα αντιδρώντα έχουν πρόσβαση στα σταθεροποιημένα στην επιφάνεια του IY καταλυτικά νανοσωματίδια. Έτσι, ενώ στην περίπτωση των ροφητών η καλύτερη εκλεκτικότητα επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν MCM υποστρώματα με μέγεθος πόρων 2.3 nm στην περίπτωση των καταλυτικών συστημάτων η καλύτερη απόδοση

επιτεύχθηκε με τη χρήση MCM υποστρωμάτων με μέγεθος πόρων 2.9 nm. Συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός μοριακού μεγέθους του σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού και μεγέθους πόρου έχει αποφασιστικό ρόλο στην επίτευξη της ανάπτυξης ενός αποδοτικού υλικού για συγκεκριμένη διεργασία (καταλυτική ή διαχωρισμού). Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι η προσανατολισμένη εναπόθεση του IY στα καταλυτικά συστήματα ενίσχυσε τη λειτουργία του ανιόντος του IY ως ισχυρού ροφητή («επιτόπου» παγίδας) για το προϊόν της αντίδρασης (CO₂).

Η ταχεία απαγωγή του προϊόντος από την περιοχή της αντίδρασης, ευνόησε σημαντικά την απόδοση και οδήγησε στην επίτευξη υψηλών βαθμών μετατροπής CO σε χαμηλή θερμοκρασία. Η διπλή λειτουργικότητα των IY ως μέσων σταθεροποίησης των καταλυτικών νανοσωματιδίων και ως ισχυρών ροφητών για τα προϊόντα μιας αντίδρασης ανοίγει νέους ορίζοντες για το σχεδιασμό και ανάπτυξη προσροφητών και καταλυτών που βασίζονται σε συστήματα πορωδών υλικών με IY.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M., Wasserscheid P., *Top.Catal.* 2006, 40, 91.
2. Haumann, M., Riisager A., *Chem. Rev.* 2008, 108, 1474.
3. Cremer, T., Kolbeck, C., Lovelock K. R. J., Paape, N., Wolfel, R., Schulz, P. S., Wasserscheid P., Weber H., Thar J., Kirchner B. et al. *Chem.Eur. J.* 2010, 16, 9018.
4. Nishi, T., Iwahashi, T., Yamane H., Ouchi Y., Kanai K., Seki K., *Chem. Phys. Lett.* 2008, 455, 213.
5. Libuda J., Winkelmann F., Bäumer M., Freund H.-J., Bertrams T., Neddermeyer H., Müller K., *Surf. Sci.* 1994, 318, 61.
6. Kresse G., Schmid M., Napetschnig E., Shishkin M., Köhler L., Varga P., *Science* 2005, 308, 1440.
7. Schmid M., Shishkin M., Kresse G., Napetschnig E., Varga P., Kulawik M., Nilius N., Rust H.P., Freund H. J., *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 046101.
8. Libuda J., Freund H. J., *Surf. Sci. Rep.* 2005, 57, 157.
9. Bäumer, M.; Freund, H.-J. *Prog. Surf. Sci.* 1999, 61, 127.
10. Desikusumastuti A., Qin Z., Staudt T., Happel M., Lykhach Y., Laurin M., Shaikhutdinov S., Libuda J., *Surf. Sci.* 2009, 603, L9.
11. Libuda J., Freund H.J., *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 4901.
12. Desikusumastuti A., Staudt T., Happel M., Laurin M., Libuda J., *J. Catal.* 2008, 216, 315.
13. Sobota M., Nikiforidis I., Hieringer W., Paape N., Happel M., Steinrück H. P., Görling A., Wasserscheid P., Laurin M., Libuda J., *Langmuir* 2010, 26, 7199.
14. Cremer T., Stark M., Deyko A., Steinrück H.P., Maier F., *Langmuir* 2011, 27, 3662.
15. Steinrück H.P., Libuda J., Wasserscheid P., Cremer T., Kolbeck C., Laurin M., Maier F., Sobota M., Schulz P.S., Stark M., *Adv. Mater.* 2011, 23, 2571–2587.
16. Zhao X. S., Lu G. Q., Whittaker A. K., Millar G. J., Zhu H. Y., *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6525–6531.
17. Widenmeyer M., Anwander R., *Chem. Mater.* 2002, 14, 1827-1831.

18. Nozaki C., Lugmair C. G., Bell A. T., Tilley T. D., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 13194–13203.
19. Zhuravlev L. T., *Langmuir* 1987, 3, 316–318.
20. Vangeli O. C., Romanos G. E., Beltsios K. G., Fokas D., Kouvelos E. P., Stefanopoulos K. L., Kanellopoulos N. K., *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 6480–6491.
21. Liu D., Zhang Y., Chen, C.G., Mou C.Y., Poole P. H., Chen, S.H., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2007, 104, 9570–9574.
22. Ehrburger-Dolle F., Morfin I., Geissler E., Bley F., Livet F., Vix- Guterl C., Saadallah S., Parmentier J., Reda M., Patarin J., Iliescu M., Werckmann J., *Langmuir* 2003, 19, 4303–4308.
23. Stefanopoulos K. L., Romanos G. E., Vangeli O. C., Mergia K., Kanellopoulos N. K., Koutsioubas A., Lairez D., *Langmuir* 2011, 27, 7980–7985.
24. Romanos G. E., Stefanopoulos K. L., Vangeli O. C., Mergia K., Beltsios K. G., Kanellopoulos N. K., Lairez D., *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012, 340, 012087.
25. Ramsay J. D. F., Kallus S., Hoinkis E., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000, 128, 439–448
26. Steriotis Th. A., Stefanopoulos K. L., Katsaros F. K., Gläser R., Hannon A. C., Ramsay J. D. F., *Phys. Rev. B* 2008, 78, 115424–10.
27. Schreiber A., Ketelsen I., Findenegg G. H., Hoinkis E., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007, 160, 17–24.
28. Jähnert S., Müter, D., Prass J., Zickler G. A., Paris O., Findenegg G. H., *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 15201–15210.
29. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D., *Green Chem.* 2001, 3, 156–164.
30. Lemus J., Palomar J., Gilarranz M. A., Rodriguez J., *J. Adsorption* 2011, 17, 561–571.
31. Marsh K. N., Deer A., Wu C.T. A., Tran E., Klamt A., *Korean J. Chem. Eng.* 2002, 19 (3), 357–362.
32. Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 2627–2636.
33. Holbrey J. D., Seddon K. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 2133–2139.
34. Kazarian S. G., Briscoe B. J., Welton T., *Chem. Commun.* 2000, 2047–2048.

35. Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5192–5200.
36. Cadena C., Anthony J. L., Shah J. K., Morrow T. I., Brennecke J. F., Maginn E. J., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (16), 5300–5308.
37. Karger J., Ruthven D. M., “*Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*” Wiley-VCH: New York, 1991.
38. Alexandridis P., Tsianou M., *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 569–583.
39. Zhai, H.-J., Wang L.-Sh., *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 051101.
40. Vermisoglou E. C., Romanos G. E., Tzitzios V., Karanikolos G. N., Akylas V., Delimitis A., Pilatos G., Kanellopoulos N. K., *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, 120, 122–131.
41. Wang X., Heinemann F. W., Yang M., Melcher B. U., Fekete M., Mudring A. V., Wasserscheid P., Meyer K., *Chem. Commun.* 2009, 7405.
42. Goossens K., Nockemann P., Driesen K., Goderis B., Gçrller-Walrand C., Hecke K.v., Meervelt L.v., Pouzet E., Binnemans K., Cardinaels T., *Chem. Mater.* 2008, 20, 157.
43. Sobota M., Wang X., Fekete M., Happel M., Meyer K., Wasserscheid P., Laurin M., Libuda J., *ChemPhysChem* 2010, 11, 1632.
44. Machado G., Scholten J. D., Vargas T. D., Teixeira S. R., Ronchi L. H., Dupont J., *Int. J. Nanotechnol.* 2007, 4, 541–563.
45. Migowski P., Dupont J., *Chem.Eur. J.* 2007, 13, 32–39.
46. Jiang H. L., Liu B., Akita T., Haruta M., Sakurai H., Xu Q., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 11302–11303.
47. Mokhonoana M. P., Coville N. J., Datye A. K., *Catal. Lett.* 2010, 135, 1–9. 16411

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΥΒΡΙΔΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΙΟΝΤΙΚΟ ΥΓΡΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ Au ΓΙΑ ΕΤΕΡΟΓΕΝΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

ΣΥΝΟΨΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η διερεύνηση των δυνατοτήτων που προσφέρει η χρήση σύνθετων μεμβρανών σε διεργασίες καταλυτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα με στόχο στη βελτίωση της αποδοτικότητάς τους και της σταθερότητας της καταλυτικής φάσης. Για το σκοπό αυτό, μια πολυστρωματική κεραμική μεμβράνη, που φέρει ένα διαχωριστικό μεσοπορώδες στρώμα ζirkονίας με μέση διάμετρο πόρων 3 nm, υποβάλλεται σε τροποποίηση, η οποία πραγματοποιείται με χημική σύνδεση σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού (IY) στην επιφάνεια των μεσοπόρων της ζirkονίας. Η μεμβράνη κατέσκει καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO με την ανάπτυξη πολύ μικρών νανοσωματιδίων χρυσού (AuN_Σ) στην επιφάνειά της και στο πορώδες δίκτυο της ζirkονίας. Τα νανοσωματίδια αυτά αποτελούν την ενεργή φάση, που υποστηρίζεται πάνω στα πορώδη τοιχώματα της μεμβράνης στα οποία είναι χημικά συνδεδεμένο το ιοντικό υγρό. Το IY έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει το παραγόμενο αέριο CO₂ μέσω φυσικής προσρόφησης ισχυρά και επιλεκτικά και να το απομακρύνει από τη ζώνη αντίδρασης, ενισχύοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την απόδοση της αντίδρασης. Οι διεργασίες οξείδωσης CO που μελετήθηκαν, διεξήχθησαν σε διάταξη επαφής εξαναγκασμένης ροής με ομορροή των αντιδρώντων ρευμάτων. Το δίκτυο των μεσοπόρων της μη επιλεκτικής (ως προς το διαχωρισμό των αερίων συστατικών) μεμβράνης επαφής παρέχει διόδους υψηλής διάχυσης και διαπερατότητας μειώνοντας το χρόνο επαφής ανάμεσα στη φάση του καταλύτη και τα αντιδρώντα και ελαχιστοποιώντας την απώλεια ενεργότητας. Ακόμα, μελετώνται η επίδραση της παροχής (ροής) των αντιδρώντων αερίων και της θερμοκρασίας αντίδρασης, όπως επίσης και η επίδραση των τρόπων επιτέλεσης των διεργασιών οξείδωσης στα χαρακτηριστικά και στην απόδοση της οξείδωσης CO.

1. Εισαγωγή

Η οξείδωση του CO εμπλέκεται σε ποικίλες πρακτικές εφαρμογές εξαιρετικής σημασίας, όπως στην τεχνολογία καταλυτικών μετατροπών και κελιών καυσίμων. Για το λόγο αυτό, έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες μελέτες οξείδωσης επάνω σε επιφάνειες μετάλλων μετάπτωσης της ομάδας του Pt [1–6] και σε υποστηριγμένους καταλύτες χρυσού [7–15]. Τα νανοσωματίδια Au έχουν τη δυνατότητα να καταλύουν ορισμένες χημικές αντιδράσεις όχι μόνο σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια, προσφέρουν τη δυνατότητα για εξοικονόμηση ενέργειας σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες. Νανοσωματίδια χρυσού υποστηριζόμενα σε υποστρώματα οξειδίων αποτελούν αποδοτικά καταλυτικά συστήματα για την εκλεκτική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε συνθήκες συγκρίσιμες με τις συνθήκες όπου λειτουργούν οι κυψέλες καυσίμου ανταλλαγής πρωτονίων (PEM fuels cells).

Η οξείδωση CO ($\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων χρυσού περιλαμβάνει τα ακόλουθα θεμελιώδη στάδια: α) τη μοριακή προσρόφηση/εκρόφηση ($\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_{\text{προσ}}$), β) την χημική ρόφηση με διάσπαση ($\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{προσ}}$), γ) την επιφανειακή αντίδραση ($\text{CO}_{\text{προσ}} + \text{O}_{\text{προσ}} \rightarrow \text{CO}_2$), και δ) την αντίδραση αναστολής/επιφανειακής δηλητηρίασης (σχηματισμός κωκ). Το χημειοροφημένο οξυγόνο πάνω στο Au έχει ένα χαρακτήρα βάσης κατά Brønsted (δηλαδή μπορεί να λάβει πρωτόνιο) και αντιδρά με το CO ακόμα και στους 0°C για να σχηματίσει CO₂ [18]. Η ισχύς δεσμού των προσροφημένων μορίων πάνω στις ατέλειες του Au είναι μέτρια και χαμηλότερη σε σχέση με αυτή πάνω σε επιφάνειες Pd και Pt. Συνεπώς, οι καταλύτες χρυσού σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι συνήθως προτιμότεροι από άλλους καταλύτες ευγενών μετάλλων, λόγω της επιθυμητής ισχυρής δέσμευσης των αντιδρώντων μορίων.

Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, το οξυγόνο στην αέρια φάση μπορεί να ενεργοποιείται απευθείας πάνω στα σωματίδια Au ή/και πάνω στην περίμετρο της διεπιφάνειας μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων Au και του μεταλλικού οξειδίου του υποστρώματος [19–21]. Έχει αναφερθεί ότι η δομή επαφής των οξειδωμένων σφαιρικών σωματιδίων χρυσού διαμέτρου περίπου 5 nm, που παράγει τη μεγαλύτερη περίμετρο της διεπιφάνειας Au-υποστρώματος σχετίζεται με την υψηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες [22]. Εκτός από τη διεπιφάνεια Au-υποστρώματος, έχουν υπάρξει προτάσεις σχετικά με τη φύση των ενεργών περιοχών των συμπλεγμάτων

(clusters) Au μεγέθους μερικών nm, όπως τα κατιονικά είδη Au^+ [23], τα ανιονικά συμπλέγματα Au_n^- [24, 25] και τα άτομα Au χαμηλού αριθμού σύνταξης [9].

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η δραστηριότητα των υποστηριγμένων καταλυτών Au εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων χρυσού [29, 30, 31]. Το κλάσμα των βημάτων ή οι γωνιακές περιοχές στην κρυσταλλική επιφάνεια των σωματιδίων Au και οι περιοχές με άτομα χαμηλού αριθμού συνδιάταξης αυξάνουν με τη μείωση του μεγέθους του σωματιδίου και συνεπώς τα μικρά σωματίδια παρουσιάζουν υψηλότερη καλυτική ενεργότητα από ότι τα μεγαλύτερα. Επιπλέον, έχει καταδειχθεί ότι η ταχύτητα οξείδωσης του CO σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, πάνω σε υποστηριγμένα συμπλέγματα Au αυξάνεται σημαντικά κατά τη μείωση της διαμέτρου των συμπλεγμάτων Au, συγκεκριμένα κάτω από 5 nm [22, 32]. Έχει αναφερθεί ότι τα μικρά συμπλέγματα Au με δυο ατομικά επίπεδα χρυσού είναι τα πιο αποτελεσματικά για την οξείδωση του CO [33].

Επιπλέον, ενδέχεται να προκληθούν τάσεις στα κρυσταλλικά σωματίδια Au όταν είναι υποστηριγμένα σε ανόργανα υποστρώματα, εξαιτίας της αναντιστοιχίας στη διεπιφάνεια μεταξύ των πλεγμάτων των σωματιδίων Au και του υποστρώματος. Καθώς αυτή η αναντιστοιχία αυξάνεται έντονα με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, ενδέχεται να επηρεαστεί η ενεργότητα των επιφανειακών σωματιδίων Au για την οξείδωση του CO [34, 35]. Οι αρνητικά φορτισμένες ατέλειες (F-κέντρα) πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ενεργότητα των νανοσωματιδίων χρυσού [36, 37]. Ο Yan και οι συνεργάτες του [37] έχουν βρει ένα συσχετισμό ανάμεσα στην ενεργότητα των συμπλεγμάτων Au για την καταλυτική οξείδωση του CO και τη συγκέντρωση των F-κέντρων της επιφάνειας του υποστρώματος MgO. Τα F-κέντρα υποβοηθούν την προσκόλληση των συμπλεγμάτων Au και τον έλεγχο της πυκνότητας φορτίου μέσω μερικής μεταφοράς ηλεκτρονικού φορτίου από τα F-κέντρα του υποστρώματος στο σύμπλεγμα Au.

Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων Au, σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης το υλικό του υποστρώματος, οι συνθήκες ανάπτυξης και η διαδικασία ενεργοποίησής τους [30, 38–40]. Η φύση του υποστρώματος θεωρείται συνήθως ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά και ενεργότητα της υποστηριγμένης φάσης Au για οξείδωση CO. Η υψηλή δραστηριότητα αποδίδεται στην ισχυρή αλληλεπίδραση χρυσού-υποστρώματος. Αξιοσημείωτα υψηλές ενεργότητες για οξείδωση CO έχουν αναφερθεί για εξαιρετικά διεσπαρμένο Au πάνω

σε αναγωγίμα οξειδία, όπως TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Co_3O_4 . Ειδικότερα, έχει προταθεί ότι αυτά τα υποστρώματα παρέχουν οξυγόνο για το σχηματισμό ενεργών περιοχών στη διεπιφάνεια χρυσού-υποστρώματος οξειδίου και ότι το CO , που έχει προσροφηθεί ασθενώς πάνω στα σωματίδια Au , αντιδρά με το ροφημένο οξυγόνο στη διεπιφάνεια μετάλλου/μεταλλικού οξειδίου [32, 39, 41–43].

Πολύαριθμες προσπάθειες έχουν αφοσιωθεί στην επίτευξη αποτελεσματικής οξείδωσης CO σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [22, 27, 31, 42]. Γενικά, για την επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες ωστόσο μειώνουν τις εκλεκτικότητες εξαιτίας των πλευρικών αντιδράσεων και απωλειών στη συνολική καταλυτική ενεργότητα. Συνεπώς, υπάρχει ισχυρό κίνητρο για την εξέλιξη μιας καταλυτικής διεργασίας που θα μπορούσε να ξεπεράσει τους περιορισμούς στη μετατροπή, που επιβάλλονται από τη θέση της ισορροπίας, χωρίς επακόλουθες απώλειες στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Για το λόγο αυτό, η τεχνολογία των αντιδραστήρων μεμβράνης (AM) εμφανίζεται να είναι ένας ελπιδοφόρος τομέας, που αξίζει να μελετηθεί [44–46].

Οι AM προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους συμβατικούς αντιδραστήρες (σταθερής και ρευσταιωρούμενης κλίνης), εφόσον συνδυάζουν την καταλυτική αντίδραση και το διαχωρισμό των προϊόντων σε μια μονάδα [47–51]. Η μεμβράνη παρέχει τη δυνατότητα της εκλεκτικής απομάκρυνσης ενός ή περισσότερων προϊόντων ή/και των σταθερών ενδιάμεσων ταυτόχρονα με την αντίδραση. Αυτό οδηγεί τις αντιδράσεις αδιάκοπα προς την πλευρά του προϊόντος και συνεπώς σε υψηλότερες μετατροπές, περιορίζοντας την ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Ο AM προσφέρει τη δυνατότητα να επιτευχθεί είτε υψηλότερη μετατροπή αντιδρώντος από τη συμβατική διεργασία σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, είτε ίδια μετατροπή αντιδρώντος, αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία με επακόλουθη εξοικονόμηση ενέργειας. Στη δεύτερη περίπτωση, η ανάγκη για αναγέννηση του καταλύτη αμβλύνεται. Σε παραδοσιακούς αντιδραστήρες σταθερής κλίνης, οι υψηλές θερμοκρασίες είναι συνήθως απαραίτητες για να επιτευχθούν ικανές αποδόσεις. Κατά συνέπεια, λαμβάνει χώρα απενεργοποίηση του καταλύτη, εξαιτίας της πυροσυσσωμάτωσης της διεσπαρμένης μεταλλικής φάσης και του σχηματισμού άμορφου άνθρακα (κωκ).

Οι AM είναι συνήθως κυλινδρικοί και λειτουργούν τυπικά με ομορροή των αντιδρώντων (cross-flow), με τα αντιδρώντα στη μια πλευρά και τη διαχεόμενη ροή

(διήθημα) στην άλλη. Τα αέρια που διαπερνούν τα τοιχώματα της μεμβράνης απομακρύνονται με κενό ή με ένα αδρανές αέριο που σαρώνει την πλευρά του διηθήματος (sweep gas). Αν η μεμβράνη δρα ως αποκλειστικός καταλύτης για την αντίδραση, τότε είναι είτε εγγενώς καταλυτική (όσον αφορά τη φύση του υλικού της), είτε περιλαμβάνει ένα καταλυτικό συστατικό, το οποίο έχει ακινητοποιηθεί χημικά ή με φυσικό εμπότισμό (υπό μορφή λεπτής στοιβάδας) στην πορώδη επιφάνεια της μεμβράνης. Τα αντιδρώντα αέρια διέρχονται από την ίδια ή τις αντίθετες πλευρές της κυλινδρικής μεμβράνης και αυτή η διάταξη του αντιδραστήρα είναι γνωστή ως καταλυτικός αντιδραστήρας μεμβράνης (KAM) (catalytic membrane reactor, CMR). Παρ'όλα αυτά, μια σταθερή ή μια ρευστοστερεά κλίνη ενός συμβατικού υποστηριγμένου καταλύτη μπορεί επίσης να υπάρχει μέσα ή έξω από τη μεμβράνη. Σχετικά με την αποδοτικότητα διαχωρισμού ενός AM, η μεμβράνη είναι είτε εκλεκτική για ένα (ή περισσότερα) προϊόντα, είτε μη εκλεκτική. Όταν ο εκλεκτικός διαχωρισμός ενός συστατικού συνοδεύεται από σχετικά υψηλούς ρυθμούς διαπεράσεως, η παραπάνω διάταξη αναφέρεται ως καταλυτικός αντιδραστήρας διαπερατο-εκλεκτικής μεμβράνης. Διαφορετικά, όταν η μεμβράνη δεν διαχωρίζει τα συστατικά της αντίδρασης εκλεκτικά, η διάταξη αυτή είναι γνωστή ως καταλυτικός αντιδραστήρας μη διαπερατο-εκλεκτικής μεμβράνης (catalytic non-permselective membrane reactor, CNMR) ή ειδικότερα, μεμβράνη επαφής (catalytic membrane contactor). Σε αυτή την περίπτωση, ο ρόλος του πορώδους φράγματος δεν είναι να διαχωρίζει αέρια συστατικά αλλά να παρέχει μια καλά καθορισμένη διεπιφάνεια για δυο ή περισσότερα συστατικά που αντιδρούν στην επιφάνεια της καταλυτικής φάσης εντός των πόρων καθώς διαχέονται προς τις αντίθετες επιφάνειες της μεμβράνης.

Στους καταλυτικούς αντιδραστήρες μεμβράνης στους οποίους η καταλυτική φάση βρίσκεται μόνο πάνω στην πορώδη επιφάνεια της μεμβράνης (δηλαδή απουσία πακτωμένης κλίνης κόνεως), η αυξημένη διάχυση μέσω των πόρων οδηγεί σε μικρή διάρκεια επαφής των αντιδρώντων με τα καταλυτικά κέντρα, παρεμποδίζοντας την απενεργοποίησή τους λόγω εναπόθεσης άμορφου άνθρακα. Στην απλή περίπτωση, όπου η έξοδος της ροής τροφοδοσίας (δηλαδή το κατακράτημα) είναι κλεισμένη, λαμβάνεται μια διάταξη αντιδραστήρα εξαναγκασμένης διέλευσης (forced flow ή dead-end mode), στην οποία η συνολική ροή όλων των αερίων συστατικών αναγκάζεται να διέλθει διαμέσω του δικτύου πόρων προς την πλευρά του διηθήματος και η οποία μπορεί να λειτουργεί με ή χωρίς αέριο σάρωσης. Με τη χρησιμοποίηση

αρκετά διαπερατών μεμβρανών μπορούν να ληφθούν ροές αερίων στο διήθημα που είναι επαρκείς για επιτυχή εφαρμογή αυτών των μεμβρανών σε διεργασίες με ΑΜ. Οι ΑΜ εξαναγκασμένης διέλευσης με τον καταλύτη να τοποθετείται μέσα στους πόρους της μεμβράνης έχει αναφερθεί ελάχιστα στη βιβλιογραφία [52, 53]. Σε αυτή τη διάταξη, η μεμβράνη παρέχει μικρούς χρόνους επαφής των αερίων με τη φάση του καταλύτη, επειδή το πάχος του διαχωριστικού στρώματος είναι λίγων μικρομέτρων ή ακόμη και μικρότερο του 1 μm. Αυτό είναι αντίθετο με την παραδοσιακή περίπτωση των υποστηριγμένων καταλυτών σε μορφή σκόνης, που είναι στερεωμένα μέσα σε μια σταθερή κλίνη, όπου ο χρόνος επαφής είναι μεγαλύτερος επειδή η ζώνη καταλύτη είναι της τάξης των χιλιοστομέτρων ή εκατοστομέτρων. Αυτό το πλεονέκτημα επιτρέπει την ενίσχυση της εκλεκτικότητας ως προς το επιθυμητό προϊόν, ενώ περιορίζεται ο σχηματισμός παραπροϊόντων και επίσης η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω της εναπόθεσης κωκ.

Σε αυτό το κεφάλαιο, μια υβριδική (σύνθετη) κεραμική μεμβράνη, που φέρει ένα διαχωριστικό μεσοπορώδες στρώμα ζirkονίας (ZrO_2), τροποποιείται ακινητοποιώντας ένα σιλανοποιημένο ιοντικό υγρό πάνω στην πορώδη επιφάνεια μέσω χημικής σύνδεσης. Η μεμβράνη αυτή κατέστη καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO, μέσω ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοσωματιδίων Au πάνω στα πορώδη τοιχώματα της. Το ακινητοποιημένο ΙΥ αλληλεπιδρά ισχυρά και εκλεκτικά με CO_2 , γεγονός που αποτελεί ένα τυπικό χαρακτηριστικό των ΙΥ. Ο ρόλος του ΙΥ ήταν να απομακρύνει το παραγόμενο CO_2 από τη ζώνη αντίδρασης μέσω φυσικής ρόφησης, βοηθώντας έτσι στην οξείδωση CO. Το διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας έχει ονομαστικό εύρος πόρων 3 nm, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από την κινητική διάμετρο, d_k , των συστατικών της αντίδρασης (CO $d_k = 0.376$ nm, O_2 $d_k = 0.346$ nm και CO_2 $d_k = 0.33$ nm) και επομένως δεν θα μπορούσε να διαχωρίσει τα συστατικά εκλεκτικά. Έτσι, η διάταξη ΑΜ που μελετήθηκε εμπεριέχει μια μεμβράνη υποστηριγμένης φάσης ιοντικού υγρού (ΜΥΦΙΥ) (supported ionic liquid membrane, SILM), που είναι στην πραγματικότητα μια (μη εκλεκτική) μεμβράνη επαφής. Τα πορώδη τοιχώματα του υποστρώματος παρέχουν μια καταλυτική επιφάνεια για αντίδραση των αερίων CO και O_2 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτή είναι η πρώτη μελέτη που δημοσιεύεται για την οξείδωση CO χρησιμοποιώντας μεμβράνη επαφής. Η μικρή διάμετρος των μεσοπόρων της ζirkονίας (3 nm) έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρών και εξαιρετικά ενεργών νανοσωματιδίων Au με μέγεθος μικρότερο από 3 nm.

Η διεργασία της οξείδωσης διεξάγεται σε διάταξη εξαναγκασμένης διέλευσης, μέσα στην οποία ισομοριακές ποσότητες των αντιδρώντων εξαναγκάζονται να ρέουν μέσα από τη σύνθετη μεμβράνη με τον καταλύτη τοποθετημένο μέσα στους πόρους. Μελετώνται η επίδραση της προοδευτικής απενεργοποίησης του καταλύτη κατά τους κύκλους αντιδράσεων οξείδωσης στη μετατροπή του CO και την απόδοση σε προϊόν CO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες αντίδρασης πραγματοποιώντας μετρήσεις σε ακολουθίες (σειρές) διαδοχικών πειραμάτων με είτε αυξανόμενη, είτε ελαττούμενη θερμοκρασία (με σταθερή θερμοκρασία σε κάθε ξεχωριστό πείραμα της κάθε μίας από τις δύο σειρές πειραμάτων). Οι κύκλοι οξείδωσης δηλαδή εκτελούνται κατά την αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας και η αναγέννηση του υποστηριζόμενου καταλύτη πραγματοποιείται στο τέλος κάθε σειράς πειραμάτων. Η επίδραση των παροχών (ροών) των αντιδρώντων στους δυο τρόπους λειτουργίας (αύξηση και μείωση της θερμοκρασίας) μελετάται στο θερμοκρασιακό εύρος από 27-110°C (και αντίστροφα). Επίσης, μια σειρά πειραμάτων οξείδωσης στην οποία η καταλυτική μεμβράνη επαφής αναγεννάται σε κάθε μία ξεχωριστή θερμοκρασία αντίδρασης λαμβάνει χώρα με σκοπό να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες διεργασίας για τη βελτίωση της μετατροπής του CO και της απόδοσης σε CO₂.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Χημικές Ενώσεις και Υλικά

Μια εμπορική κεραμική πολυστρωματική μεμβράνη κοίλου κυλινδρικού (σωληνωτού) τύπου χρησιμοποιείται ως πορώδες υπόστρωμα με σκοπό να μετατραπεί σε υβριδική καταλυτική ΜΥΦΙΥ. Η μεμβράνη περιλαμβάνει ένα λεπτό μεσοπορώδες διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας με ονομαστικό μέγεθος πόρων 3 nm. Η μεμβράνη (15 cm μήκος, 0.67 cm (εσωτερική διάμετρος ID, 1 cm OD εξωτερική διάμετρος) με άκρα που φέρουν αεροστεγές υάλωμα (μήκους 1.25 cm) είναι από την εταιρία Inopor® GmbH. Η ενεργή επιφάνεια του διαχωριστικού στρώματος είναι 26.3 cm². Το στρώμα διαχωρισμού, είναι τοποθετημένο στην εσωτερική πλευρά της κυλινδρικής μεμβράνης και υποστηρίζεται πάνω σε ένα παχύ μακροπορώδες υπόστρωμα α-αλουμίνας (που συνιστά την εξωτερική πλευρά της μεμβράνης) και δυο διαδοχικά μακροπορώδη στρώματα α-αλουμίνας με ενδιάμεσο μέγεθος πόρων.

Το ΙΥ τριαθοξύ[3-(3-μεθυλιμιδαζόλιο)προπυλ] σιλάνιο δι(τριφθορομεθυλσουλφονύλιο) ιμίδιο (triethoxy[3-(3-methylimidazolium)propyl] silane bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ([spmim][Tf₂N]) είναι της εταιρείας Iolitec GmbH. Η καθαρότητα του ΙΥ είναι > 95%, το ποσοστό των αλογονιδίων είναι < 2 % και το ποσοστό του νερού είναι 0.0021 %. Το διάλυμα υδρογονούχου τετραχλωριούχου χρυσού (hydrogen tetrachloroaurate(III) solution, AuCl₃ in 30 wt % HCl, 99.9%, Sigma Aldrich) και το βοροϋδρίδιο του καλίου (potassium borohydride, KBH₄, 99.9%, Sigma Aldrich) χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων Au. Τα πειράματα οξείδωσης CO και οι μετρήσεις διαπέρασης διενεργούνται χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα αέρια: He (99.999 %), O₂ (99.999 %), CO (99.999 %) και CO₂ (99.998 %).

2.2 Παρασκευή της καταλυτικής Μεμβράνης Υποστηριγμένης Φάσης Ιοντικού Υγρού (ΜΥΦΙΥ)

Η κεραμική καταλυτική μεμβράνη αναπτύσσεται εφαρμόζοντας τα παρακάτω τρία στάδια [54]: α) ενεργοποίηση του υποστρώματος, β) χημική σύνδεση του σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού πάνω στο ενεργοποιημένο πορώδες υπόστρωμα και γ) σχηματισμός/αναγωγή των καταλυτικών σωματιδίων χρυσού. Η πολυστρωματική νανοπορώδης μεμβράνη αργιλίας/ζirkονίας ενεργοποιείται μέσω όξινης επεξεργασίας

με διάλυμα $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ και θερμαίνεται μέσα σε αυτόκλειστο ανοξειδωτού χάλυβα, στους 60°C για 1 ώρα. Με τη διεργασία αυτή επιτυγχάνεται η αύξηση του πληθυσμού των υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια της μεμβράνης, τα οποία δρουν ως ενεργές περιοχές για την ανάπτυξη δεσμών με το ιοντικό υγρό. Η μεμβράνη ξεπλένεται με απιονισμένο νερό αρκετές φορές μέχρι το έκπλυμα παύσει να δείχνει όξινο pH. Στη συνέχεια η μεμβράνη στεγνώνει, τοποθετείται σε αυτόκλειστο και απαερώνεται με θέρμανση στους 150°C (ρυθμός θέρμανσης 10°C/h) και υπό κενό (10^{-2} mbar) με τη βοήθεια μηχανικής περιστροφικής αντλίας για 24 ώρες. Μετά την απαερίωση, η θερμοκρασία στο αυτόκλειστο πέφτει με τον ίδιο σταθερό ρυθμό στη θερμοκρασία δωματίου και κατόπιν το αυτόκλειστο απομονώνεται από τη μηχανική αντλία κενού. Το ιοντικό υγρό [srmim][Tf₂N] (με όγκο ίσο με τον όγκο του κενού κοίλου εσωτερικού χώρου της μεμβράνης) εισάγεται μέσα στο αυτόκλειστο εμποτίζοντας την εσωτερική πλευρά της μεμβράνης, μέσω μιας on/off βαλβίδας στο πάνω μέρος του αυτόκλειστου. Μετά την εισαγωγή του ΙΥ το αυτόκλειστο συνδέεται με φιάλη αδρανούς αερίου N_2 (99.999 %) και ακολουθεί εφαρμογή πίεσης (5 bar) για να διευκολυνθεί η διείσδυση του ΙΥ μέσα στο πορώδες στρώμα της ζιρκονίας. Κατόπιν το αυτόκλειστο θερμαίνεται στους 80°C για 48 ώρες και σε αυτό το στάδιο το ΙΥ ακινητοποιείται μέσα στους πόρους της μεμβράνης με χημική σύνδεση (μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης με τα επιφανειακά υδροξύλια). Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω χημικής σύνδεσης και μετά την εκτόνωση και την επακόλουθη απομάκρυνση του διαλύματος, γίνεται ξανά απαερίωση με εφαρμογή κενού. Στη συνέχεια, διάλυμα AuCl_3 (0.6 mM) προστείνεται μέσα στο αυτόκλειστο ενώ η μεμβράνη παραμένει υπό κενό. Τα ιόντα Au ανάγονται σε νανοσωματίδια *in situ*, με αναγωγικό μέσο KBH_4 (0.01 M). Τελικά, πραγματοποιείται θερμική προεπεξεργασία με ρέων συνθετικό αέρα στους 200°C , με σκοπό το σχηματισμό μεταλλικών σωματιδίων Au, τα οποία αποτελούν την ενεργή καταλυτική φάση.

Αναφέρεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, ότι τα ιόντα του ΙΥ λειτουργούν ως κέντρα προσκόλλησης των ιόντων Au^{3+} που ανάγονται σε μεταλλικά νανοσωματίδια Au. Τα ιόντα του ΙΥ εξασφαλίζουν καλύτερη διασπορά και σταθερότητα των AuN Σ κατά την καταλυτική αντίδραση [54]. Επίσης, στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφεται ότι το ιοντικό υγρό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο εξαφθοροφωσφορικό (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, [BMIM][PF₆]) σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα (στοιβάδα) περιβάλλοντα τα νανοσωματίδια. Αυτό το

στρώμα αποτελείται από ημιοργανωμένα ιμιδαζολικά ανιονικά υπερμοριακά συσσωματώματα $[(\text{BMIM})_{x-n}(\text{PF}_6)_x]^{n-}$ που τοποθετούνται ακριβώς δίπλα στην επιφάνεια των σωματιδίων Au και των αντισταθμιστικών υπερμοριακών κατιονικών συσσωματωμάτων $[(\text{BMIM})_x(\text{PF}_6)_{x-n}]^{n+}$ παρέχοντας έτσι ισορροπία φορτίου [55, 56]. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση προκύπτει από τη σχετικά υψηλή πυκνότητα φορτίου των ιόντων του $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ και τη στερεοχημική παρεμπόδιση, εξαιτίας των υπερμοριακών ανιονικών και κατιονικών συσσωματωμάτων, τα οποία σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια Au.

2.3 Χαρακτηρισμός

Η μορφολογία της υβριδικής Au-MYΦIY και η επιφανειακή κατανομή (διασπορά) των νανοσωματιδίων Au εξετάζονται με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI/Quanta Inspect D8334 (scanning electron microscope). Στο μικροσκόπιο αυτό είναι συνδεδεμένη συσκευή ανάλυσης ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDAX PV7760/68 ME) σε κατάσταση οπισθοσκέδασης, για να εντοπιστούν ευκολότερα τα νανοσωματίδια Au. Ακόμα, η διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων μελετάται με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (transmission electron microscopy, JEOL 2011 TEM, με τάση λειτουργίας 200 kV). Τα δείγματα για την ανάλυση TEM προετοιμάζονται διαλύοντας μια μικρή ποσότητα ξυσμάτων (σε μορφή κόνεως) στρώματος ζirkονίας που περιλαμβάνει Au, μέσα σε αιθανόλη με χρήση υπερήχων και εναποθέτοντας μια σταγόνα του αιωρήματος επάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμμένο με άνθρακα (carbon-coated copper grid). Στη συνέχεια, ο διαλύτης αφήνεται να εξατμιστεί στον αέρα και έπειτα πραγματοποιείται η ανάλυση TEM.

Οι μετρήσεις Raman λαμβάνουν χώρα πάνω στη μεμβράνη μετά τη ρόφηση του IY $[\text{spmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ σε θερμοκρασία δωματίου σε διάταξη οπισθοσκέδασης πάνω σε ένα μικροσκόπιο Renishaw inVia Reflex με χρήση διόδου λέιζερ εγγύς υπερόθρου (NIR) ($\lambda = 785 \text{ nm}$), ως πηγή διέγερσης. Η δέσμη του λέιζερ εστιάστηκε πάνω στο δείγμα μέσω ενός φακού μεγέθυνσης x50 μεγάλης απόστασης. Η ανάλυση της σκεδαζόμενης δέσμης πραγματοποιείται σε ένα φασματόμετρο εστιακού μήκους 250 mm με ένα διάφραγμα περίθλασης 1200 lines/mm και έναν υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτή CCD. Η ανάλυση Raman της εγκάρσιας τομής (cross section) της σύνθετης

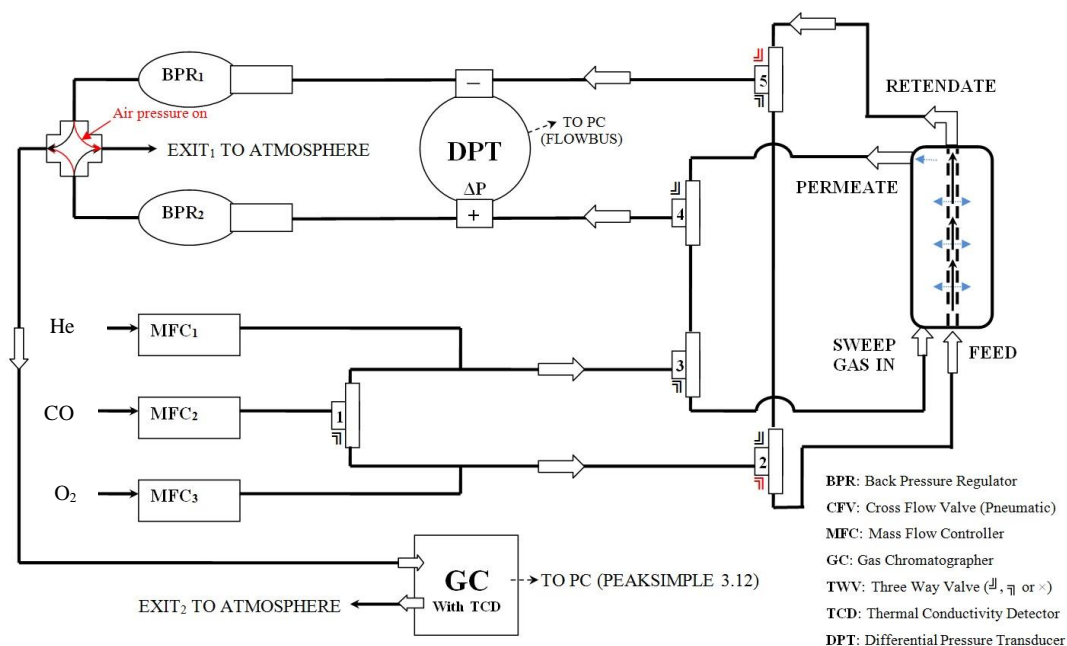
μεμβράνης εφαρμόστηκε πάνω σε μια βάση δείγματος με XYZ χαρτογράφηση, που επιτρέπει την καταγραφή φασμάτων Raman κατά μήκος νοητής εγκάρσιας ευθείας με βήμα 0.1 μm για τη λήψη εγκάρσιας κατανομής (προφίλ) συγκέντρωσης του IY. Το υπόβαθρο της φωταύγειας στα φάσματα Raman αφαιρέθηκε. Οι μετατοπίσεις της συχνότητας βαθμονομούνται με ένα εσωτερικό Si αναφοράς.

2.4 Διάταξη Αντιδραστήρα Μembrάνης Επαφής

Στη διάταξη αντιδραστήρα καταλυτικής μεμβράνης επαφής διεξάγονται οι διεργασίες οξειδωσης καθώς και μετρήσεις διαπεράσεως αερίων απλής φάσης (single gas permeance measurements). Απαρτίζεται από το τμήμα διανομής των αντιδρώντων αερίων και του αερίου σάρωσης, τον αντιδραστήρα, το τμήμα για μετρήσεις της διαπεράσεως αερίων και το τμήμα για την ανάλυση της σύστασης των ρευμάτων τροφοδοσίας, κατακρατήματος και διηθήματος. Στο Σχήμα 1 περιγράφεται η πειραματική διάταξη. Η καταλυτική μεμβράνη είναι μη-εκλεκτική για το διαχωρισμό των συστατικών του συστήματος αντίδρασης. Η καταλυτική δράση της μεμβράνης προέρχεται από τα νανοσωματίδια χρυσού, που είναι υποστηριγμένα στα πορώδη τοιχώματα. Ο ρόλος της μεμβράνης είναι να παρέχει μια καταλυτική διεπιφάνεια για τα αέρια CO και O₂, καθώς αυτά διαχέονται μέσα στο πορώδες δίκτυο. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κελί ανοξειδωτού χάλυβα, με θύρες εισόδου και εξόδου για το αέριο σάρωσης. Η κεραμική μεμβράνη τοποθετείται μέσα στο κελί και σφραγίζεται ερμητικά στα άκρα με ελαστομερείς δακτυλίους (o-rings) τύπου Kalrez.

Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε διάταξη εξαναγκασμένης διέλευσης με ομοροή των αντιδρώντων αερίων τροφοδοσίας, τα οποία αναμιγνύονται πριν εισαχθούν στο κελί. Το μίγμα τροφοδοτείται στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης (όπου βρίσκεται το διαχωριστικό στρώμα) ενώ η έξοδος της εσωτερικής πλευράς του κελιού της μεμβράνης (που αντιστοιχεί στο κατακράτημα) διατηρείται κλειστή. Ως αποτέλεσμα, τα αέρια συστατικά αναγκάζονται να διέρχονται μέσω των πόρων της μεμβράνης προς την αντίθετη (εξωτερική) πλευρά, δηλαδή την πλευρά διηθήματος. Ένα αδρανές αέριο (Ηλιον), δρα ως αέριο σάρωσης και τροφοδοτείται στην πλευρά του διηθήματος για να αραιώσει τα αέρια που διαπερνούν τη μεμβράνη. Οι ογκομετρικές παροχές των μεμονωμένων αντιδρώντων και του αερίου σάρωσης,

καθώς και η συνολική παροχή τροφοδοσίας ελέγχονται με ηλεκτρονικούς ρυθμιστές μαζικής παροχής (Brooks® 5850E MFCs). Η σύνθεση των ροών τροφοδοσίας και ροών διαπέρασης αναλύονται χρησιμοποιώντας ένα αέριο χρωματογράφο HP 5890 Series II εξοπλισμένο με μια βαλβίδα επιλογής ροής, μια βαλβίδα δειγματοληψίας αερίου και έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD. Η βαθμίδα πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διαπέρασης αερίων απλής φάσης, μετράται από ένα διαφορικό πιεσόμετρο (ABB 2600T series). Οι ρυθμοί ροής κάθε τροφοδοτούμενου αερίου και ο συνολικός ρυθμός ροής του ρεύματος του διηθήματος μετρώνται χρησιμοποιώντας ένα μετρητή ροής υμενίου σαπουνοδιαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ταυτόχρονα η μεμβράνη διατηρείται στη θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 1. Η πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή των κύκλων οξείδωσης CO και των μετρήσεων διαπέρασης αερίων απλής φάσης.

2.5 Πειραματική διαδικασία

2.5.1 Διεργασίες οξείδωσης

Η ροή τροφοδοσίας αποτελείται από ισομοριακές ποσότητες των αερίων CO και O₂ για όλα τα πειράματα. Η πλευρά του διηθήματος διατηρείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Ρύθμιση και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται μέσω ενός προγραμματιζόμενου ρυθμιστή θερμοκρασίας (PID controller) και ενός θερμοζεύγους Type J, που είναι σε επαφή με το κελί της μεμβράνης. Οι αντιδράσεις οξείδωσης λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες 27, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 100 και 110 °C.

Οι κύκλοι οξείδωσης αρχίζουν όταν η επιθυμητή θερμοκρασία του αντιδραστήρα σταθεροποιείται υπό ροή ηλίου και ακολουθεί η τροφοδοσία του αντιδρώντος μίγματος. Μετά το αρχικό μεταβατικό χρονικό διάστημα όπου λαμβάνονται υψηλότερες μετατροπές του CO, η μετατροπή στον αντιδραστήρα (παρακολουθούμενη με βάση τη συγκέντρωση του CO στην έξοδο της ροής των αερίων) παρατηρείται ότι σταθεροποιείται σε όλους τους κύκλους οξείδωσης. Η σταθεροποίηση των μετατροπών στις διάφορες θερμοκρασίες οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται όταν εκτείνεται για παρατεταμένες περιόδους στο αντιδρών μείγμα. Η αποκατάσταση της δραστηρότητας του καταλύτη πραγματοποιείται με αναγέννηση του σε ρέον μίγμα από συνθετικό αέρα και ήλιο στους 200 °C κατά τη διάρκεια της νύχτας, πριν την έναρξη των κύκλων οξείδωσης.

Οι κύκλοι οξείδωσης διεξάγονται κατά α) την ανοδική πορεία της θερμοκρασίας αντίδρασης, β) την καθοδική πορεία αυτής και γ) την εφαρμογή των σταδίων αναγέννησης μετά από κάθε αντίδραση (κύκλο) οξείδωσης. Όταν εφαρμόζεται αύξηση της θερμοκρασίας η διεξαχθείσα σειρά των αντιδράσεων οξείδωσης χαρακτηρίζεται ως (ΑΘ). Σε αυτό τον τρόπο λειτουργίας οι κύκλοι οξείδωσης λαμβάνουν χώρα κατά σειρά στους 27, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 100 και 110 °C για όλες τις παροχές που εξετάστηκαν. Το αρχικό στάδιο της αναγέννησης εφαρμόζεται μόνο πριν την έναρξη της αντίδρασης οξείδωσης CO στους 27 °C, με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας στους 200 °C. Όταν εφαρμόζεται μείωση της θερμοκρασίας η σειρά των αντιδράσεων οξείδωσης χαρακτηρίζεται ως (ΜΘ). Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται διαδοχικά στους 110, 100, 85, 75, 65, 55, 45, 35 και 27 °C. Το αρχικό στάδιο αναγέννησης εφαρμόζεται μόνο μία φορά, πριν την έναρξη της αντίδρασης στους 110 °C. Οι ρυθμοί ροής των αντιδρώντων αερίων He/CO/O₂

(σε $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) διακρίνονται σε χαμηλούς, 5/2/2, ενδιάμεσους, 5/5/5, 10/10/10 και υψηλούς, 30/30/30. Η επίδραση των ρυθμών ροής των αντιδρώντων στην οξείδωση του CO μελετάται σε όλες τις παραπάνω θερμοκρασίες και για τις τρεις σειρές αντιδράσεων οξείδωσης.

Επιπλέον, μια σειρά κύκλων οξείδωσης λαμβάνει χώρα με εφαρμογή του σταδίου αναγέννησης του υποστηριγμένου καταλύτη σε κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά, πριν την έναρξη της εκάστοτε αντίδρασης οξείδωσης. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιείται οξειδωτική διαδικασία, με σκοπό την αποκατάσταση της καταλυτικής δράσης των AuNS, σε όλες τις θερμοκρασίες από τους 27 έως τους 110 °C. Ο ρυθμός ροής των αντιδρώντων αερίων για όλες τις μετρήσεις οξείδωσης CO αυτής της σειράς είναι $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Η μετατροπή του CO (X%) και η απόδοση σε CO₂ (Y%) προσδιορίζονται με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$X \%_{CO} = 100 \times \frac{C_{CO_{\epsilon\sigma}} - C_{CO_{\epsilon\xi}}}{C_{CO_{\epsilon\sigma}}} \quad (1)$$

$$Y \%_{CO_2} = 100 \times \frac{C_{CO_2_{\epsilon\xi}}}{C_{CO_{\epsilon\sigma}}} \quad (2)$$

2.5.2 Μετρήσεις διαπερατότητας αερίων

Οι διαπερατότητες απλής φάσης αερίων μετρώνται στην ίδια διάταξη εξαναγκασμένης ροής. Ένα καθαρό αέριο παρέχεται μέσα στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης με ένα σταθερό ρυθμό ροής, προκαθορισμένο μέσω ενός ηλεκτρονικού ελεγκτή ροής μάζας. Διατηρώντας, την έξοδο κατακρατήματος κλειστή μέσω μιας βαλβίδας on/off, το τροφοδοτούμενο αέριο αναγκάζεται να διαπεράσει μέσω των πόρων και απομακρύνεται από την πλευρά διηθήματος. Διαφορά πίεσης αναπτύσσεται μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης, εξαιτίας της αντίστασης της μεμβράνης στη μεταφορά μάζας μέσω των πόρων, η οποία παρακολουθείται συνεχώς μέσω ενός ψηφιακού διαφορικού πιεσομέτρου.

Οι πειραματικές τεχνικές που εφαρμόζονται για να αξιολογηθούν οι ιδιότητες διαπερασης και η εκλεκτικότητα διαχωρισμού των πορωδών μεμβρανών είναι δυο. Οι δυο αυτές τεχνικές βασίζονται σε διαφορετικές μορφές κινητήριας δύναμης και για το

λόγο αυτό διακρίνονται στην τεχνική της εξαναγκασμένης διέλευσης (ή σταθερής κατάστασης, γνωστή επίσης ως dead-end διάταξη) και σε εκείνη που βασίζεται στη διαφορά συγκέντρωσης (ή Wicke-Kallenbach, WK). Η μέθοδος WK συνήθως διεξάγεται υπό ισοβαρείς συνθήκες, ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις διαπέρασης και με εφαρμογή βαθμίδας πίεσης μεταξύ των αντίθετων πλευρών της μεμβράνης. Σε αυτό το κεφάλαιο, τα δεδομένα διαπέρασης του αερίου απλής φάσης λαμβάνονται με τη μέθοδο της εξαναγκασμένης διέλευσης. Περιγράφοντας την αρχή αυτής της μεθόδου, ένα είδος αερίου με έναν προκαθορισμένο ρυθμό ροής F ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) τροφοδοτείται στη μεμβράνη, συνήθως από την πλευρά του διαχωριστικού στρώματος. Μια βαλβίδα on/off στην έξοδο κατακρατήματος διατηρείται κλειστή, ενώ η πλευρά διηθήματος παραμένει ανοιχτή. Στη συνέχεια, η συνολική ροή του αερίου αναγκάζεται να διέλθει μέσα από τους πόρους της μεμβράνης προς την αντίθετη πλευρά και ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του ρεύματος διηθήματος μετράται με τη βοήθεια ενός μετρητή ροής υμενίου σαπουνοδιαλύματος. Η διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται ανάμεσα στις δυο πλευρές της μεμβράνης, ΔP (Pa), σταθεροποιείται (επίτευξη σταθερής κατάστασης) και μετριέται με ακρίβεια χρησιμοποιώντας ένα ψηφιακό διαφορικό πιεσομέτρο.

Η διαπέραση, Q ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$), υπολογίζεται τότε από τη σχέση:

$$Q = \frac{P_e}{l} = \frac{F}{S \cdot \Delta P} \quad (3)$$

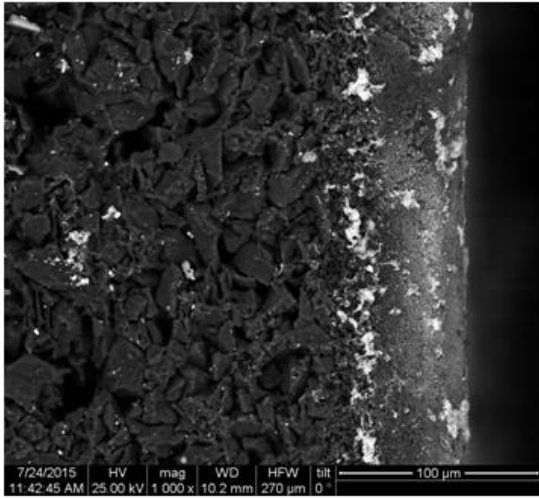
όπου S (m^2) είναι η επιφάνεια της μεμβράνης στην πλευρά τροφοδοσίας (στην περίπτωση μας η πλευρά όπου βρίσκεται το διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας), P_e είναι η διαπερατότητα και l (m) είναι το πάχος της μεμβράνης. Οι μετρήσεις διαπέρασης διεξάγονται στη διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

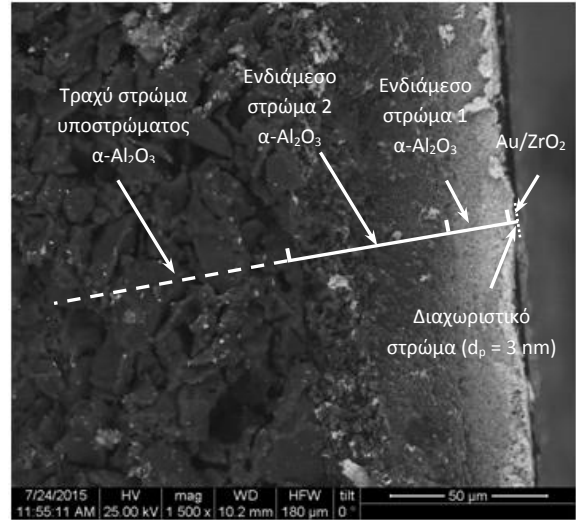
3.1 Χαρακτηρισμός της υβριδικής Au-MYΦΙΥ

3.1.1 SEM και TEM μικροσκοπία

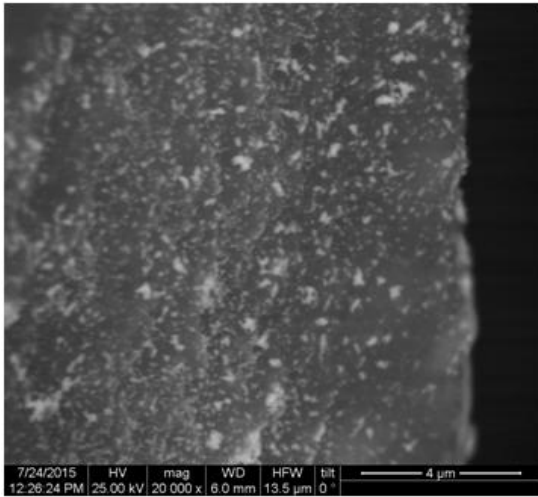
Η μορφολογία της υβριδικής κεραμικής μεμβράνης και των υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Au μελετάται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Όπως δείχνουν οι εικόνες SEM 2(α)-(γ), τα σωματίδια Au εκτείνονται σε ολόκληρη την εγκάρσια διατομή (δηλαδή σε όλο το πάχος) της μεμβράνης, γεγονός που υποδεικνύει εκτεταμένη διείσδυση του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης Au μέσα στο πορώδες δίκτυο. Στην εικόνα 2β απεικονίζονται το λεπτό διαχωριστικό στρώμα χρυσού/ζιρκονίας (εσωτερική πλευρά της μεμβράνης, πάχους $\sim 2-3 \mu\text{m}$), δύο ενδιάμεσα μακροπορώδη στρώματα α-αργιλίας και ένα παχύ μακροπορώδες υπόστρωμα α-αργιλίας (εξωτερικό στρώμα). Τα νανοσωματίδια Au (όπως αποκαλύπτεται από την ανάλυση EDAX, Σχήμα 2(δ)) εναποτίθενται μέσα σε όλο το πλάτος ($50 \mu\text{m}$) των εσωτερικών στρωμάτων της μεμβράνης, παρουσιάζοντας μια σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεών τους προς το εσωτερικό των δυο ενδιάμεσων στρωμάτων. Η μέγιστη συγκέντρωση επιτυγχάνεται στα πρώτα $5 \mu\text{m}$. Το εναποτιθέμενο υλικό, μέσα στα ενδιάμεσα στρώματα, χαρακτηρίζεται από συσσωματώματα Au, το μέσο μέγεθος των οποίων κυμαίνεται ανάμεσα στα 30 με 80 nm . Τα συσσωματώματα αυτά αποτελούνται από μεμονωμένα νανοσωματίδια Au διαμέτρου $5-7 \text{ nm}$. Αυτό συμφωνεί με το μέγεθος των σωματιδίων που βρίσκονται στη διεπιφάνεια $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, όπως συνεπάγεται από την ανάλυση TEM σε δείγμα σκόνης προερχόμενο από τα εσωτερικά στρώματα αλουμίνας και ζιρκονίας. Η μέση συγκέντρωση (ατομικό ποσοστό %) του Au μέσα σε ολόκληρο το υπόστρωμα είναι 4.7% , σύμφωνα με την ανάλυση EDAX. Η ανάλυση EDAX πραγματοποιείται σε περιοχή εγκάρσιας τομής του υποστρώματος, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2(δ). Μεμονωμένα συσσωματώματα Au κατανέμονται ομοιογενώς σε όλο το εύρος των στοιβάδων της μεμβράνης, ενώ στη διεπιφάνεια των διαφορετικών στοιβάδων παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση Au.



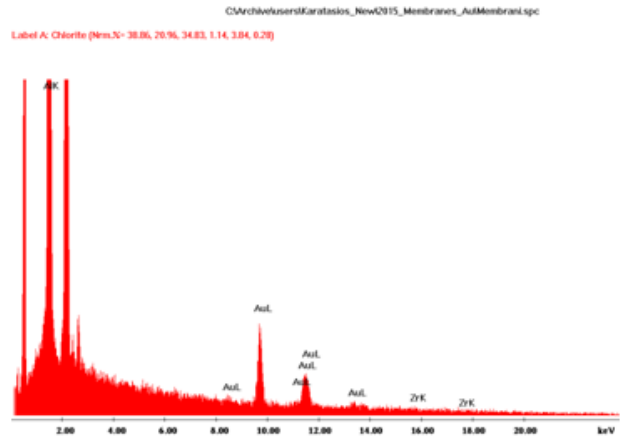
(α)



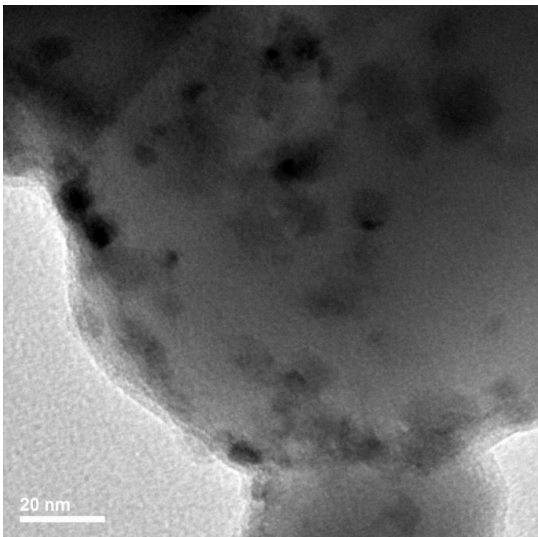
(β)



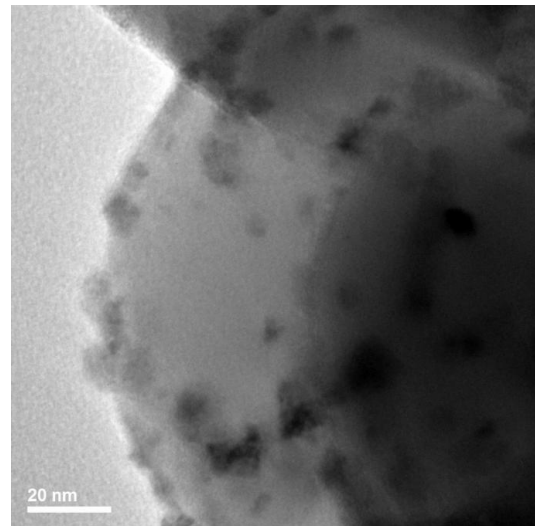
(γ)



(δ)



(ε)

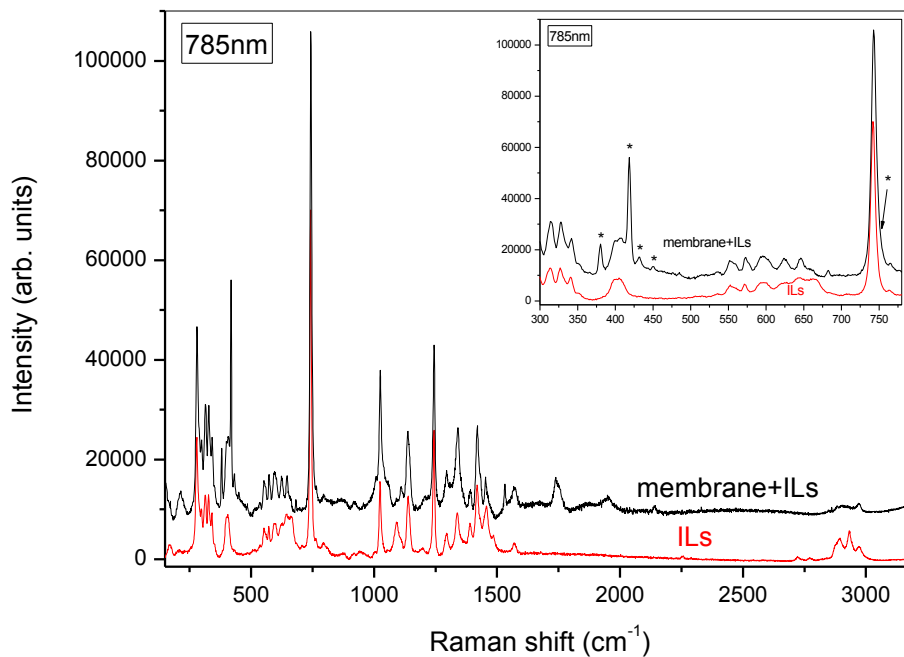


(στ)

Σχήμα 2 (α)-(γ) Εικόνες SEM εγκάρσιας τομής της υβριδικής κεραμικής μεμβράνης με το εναποτιθέμενο Au, (δ) φάσμα EDAX της εγκάρσιας τομής της μεμβράνης, (ε), (στ) εικόνες TEM του δείγματος σε σκόνη της διεπιφάνειας των στρωμάτων ζirkονίας/ α -αλουμίνας της μεμβράνης.

3.1.2 Ανάλυση Raman

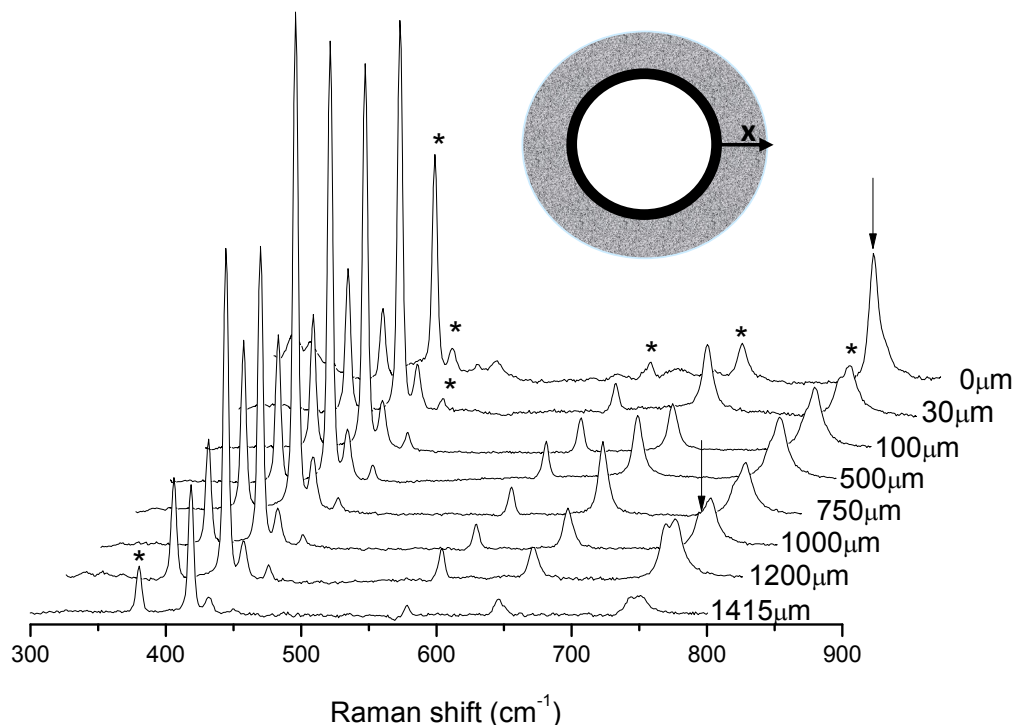
Το φάσμα Raman του ιοντικού υγρού [spmim][Tf₂N] στην καθαρή υγρή (bulk) κατάσταση, σε εύρος συχνοτήτων 150-3200 cm⁻¹ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Οι παρατηρούμενες κορυφές Raman περιέχουν αυτές που δημιουργούνται από τα ιόντα [spmim]⁺ και [Tf₂N]⁻. Οι κορυφές στα 279, 313, 327, 341, 350, 399, 405, 551, 572, 591, 742, 764, 1137, 1192, 1244, και 1334 cm⁻¹ οφείλονται στα ανιόντα [Tf₂N]⁻ [67-71]. Από την άλλη οι κορυφές Raman στα 287, 298, 535, 624, 648, 663, 684, 706, 794, 918, 941, 1004, 1024, 1094, 1104, 1295, 1391, 1420, 1457, 1484, 1571, 2723, 2771, 2877, 2892, 2932 και 2972 cm⁻¹ σχετίζονται με το [spmim]⁺. Το Σχήμα 3 παρουσιάζει επίσης το φάσμα Raman της μεμβράνης μετά τον εμποτισμό και την ακινητοποίηση του ιοντικού υγρού και πριν την προσθήκη Au. Η προσρόφιση του ΙΥ πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης παρατηρείται στο φάσμα Raman του υποστρώματος της μεμβράνης όπως και οι κορυφές της α-Al₂O₃ (380, 418, 431, 450, 578, και 751 cm⁻¹, τονίζονται με ένα αστερίσκο) [72, 73]. Δεν παρατηρείται καμμία συνεισφορά του λεπτού (1μm) διαχωριστικού στρώματος ζirkονίας [74]. Οι καταστάσεις Raman για το κατιόν και το ανιόν επηρεάζονται ελάχιστα από την ακινητοποίηση του ΙΥ πάνω στη μεμβράνη. Σημειώνεται μόνο μια αρκετά ελαφριά διεύρυνση και μετατόπιση σε υψηλότερες συχνότητες από 1 cm⁻¹.



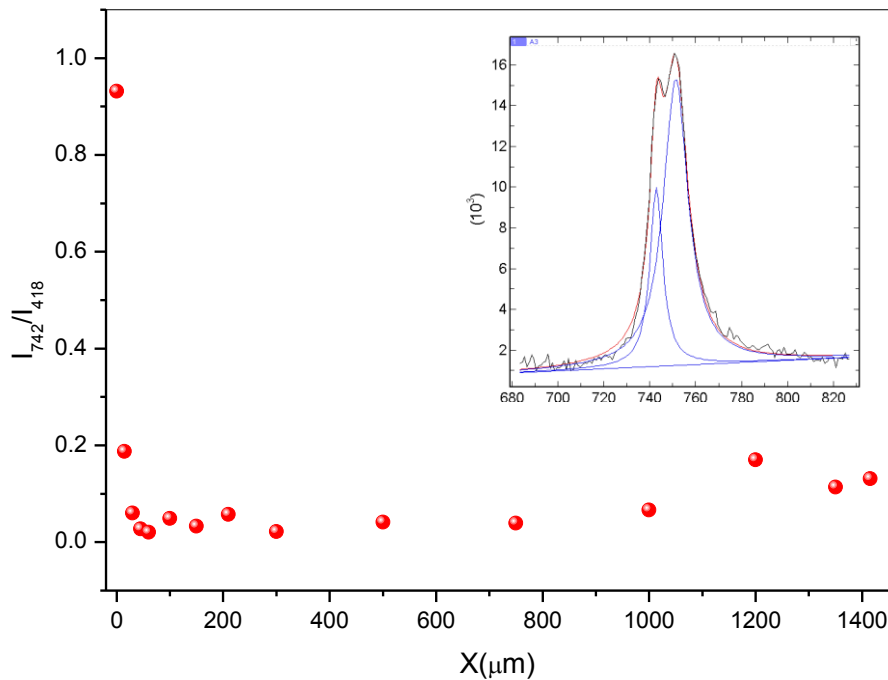
Σχήμα 3. Το φάσμα Raman του ΙΥ στην υγρή φάση και μετά την ρόφηση πάνω στη μεμβράνη. Το ένθετο παρουσιάζει με λεπτομέρειες το φάσμα Raman στην περιοχή των 300-780 cm^{-1} . Οι καταστάσεις Raman της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ σημειώνονται με αστερίσκους.

Η ανάλυση Raman ακολούθως, πραγματοποιείται κατά μήκος της εγκάρσιας τομής (δηλαδή ως προς το βάθος) της μεμβράνης για να προσδιοριστεί η κατανομή της συγκέντρωσης του ΙΥ στο εσωτερικό της μεμβράνης (προφίλ συγκέντρωσης), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4. Η μετακίνηση, από την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης προς την εξωτερική, συνοδεύεται από μια χαρακτηριστική παρέκλιση των εντάσεων Raman του ΙΥ, σε σχέση με την $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Με αυτόν τον τρόπο ποσοτικοποιείται το βάθος διείσδυσης του ΙΥ μέσα στο υπόστρωμα της μεμβράνης. Το Σχήμα 5 παρουσιάζει το πάχος (x) εξαρτώμενο από την ολοκληρωμένη αναλογία εντάσεων της πιο έντονης κατάστασης $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ στα 742 cm^{-1} σε σχέση με την κατάσταση στα 418 cm^{-1} της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Είναι προφανές ότι το ΙΥ κατανέμεται σε όλη την εγκάρσια διατομή της μεμβράνης, εφόσον η κορυφή στα $\sim 742 \text{ cm}^{-1}$ παρουσιάζεται σε όλα τα φάσματα Raman που μετρήθηκαν. Παρόλα αυτά, το σήμα Raman του ιοντικού υγρού είναι ισχυρότερο από αυτό που λαμβάνεται από το εσωτερικό της διατομής της μεμβράνης και μειώνεται απότομα μετά από το λεπτό στρώμα ζirkονίας

και προς τα μέσα, αποδεικνύοντας έτσι μια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ΙΥ μέσα στα μακροπορώδη στρώματα της α - Al_2O_3 .



Σχήμα 4. Το φάσμα Raman πάνω στην εγκάρσια τομή της ΜΥΦΙΥ με $[\text{srmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ σε διάφορες αποστάσεις από την εσωτερική επιφάνεια. Οι καταστάσεις της α - Al_2O_3 σημειώνονται με αστερίσκο. Η κορυφή στα 742 cm^{-1} του $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ παρουσιάζεται με ένα βέλος.

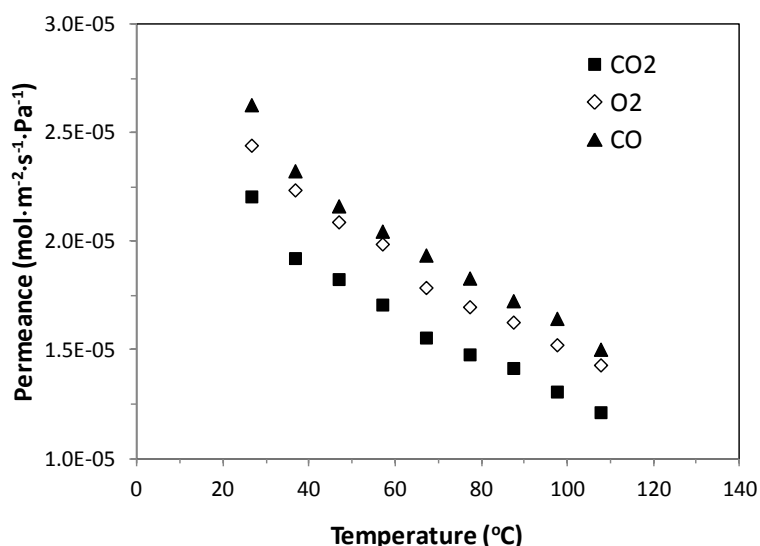


Σχήμα 5. Η μεταβολή του ολοκληρωμένου λόγου εντάσεων I_{742}/I_{418} με την απόσταση από την εσωτερική επιφάνεια της μεμβράνης (x) κατά μήκος της εγκάρσιας τομής της μεμβράνης. Το ένθετο παρουσιάζει τη φασματική αποσυνέλιξη της διπλής κορυφής στα $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ (742 cm^{-1} του $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ και 751 cm^{-1} της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) μετά την αφαίρεση του υπόβαθρου (γραμμή laser: 785nm).

3.2 Αποτελέσματα Διαπερατότητας

Το Σχήμα 6 παρουσιάζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της διαπέρασης των αερίων CO , O_2 και CO_2 , μέσω της καταλυτικής υβριδικής μεμβράνης, στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Ο μηχανισμός διάχυσης αυτών των αερίων, σε θερμοκρασίες πάνω από $35 \text{ }^\circ\text{C}$, είναι τύπου Knudsen. Αυτό είναι αναμενόμενο για μια μεμβράνη που έχει ένα μεσοπορώδες διαχωριστικό στρώμα με μέγεθος πόρων 3 nm, με την προϋπόθεση ότι η ρόφηση και η επιφανειακή διάχυση είναι αμελητέες. Αυτό σημαίνει ότι οι διαπεράσεις των αερίων μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η αναλογία των τιμών διαπέρασης για κάθε ζεύγος από τα τρία αυτά αέρια (CO_2/CO , CO_2/O_2 και CO/O_2) είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα του αντίστροφου λόγου των μοριακών μαζών τους. Παρ' όλα αυτά σε θερμοκρασίες κάτω από $35 \text{ }^\circ\text{C}$, η επιφανειακή διάχυση μοιάζει να συνεισφέρει στη μεταφορά των αερίων CO_2 και CO .

Οι τιμές διαπεράσεως τοποθετούνται σε ένα εύρος $\sim 1.2 - 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ για όλα τα αέρια όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 6. Συνεπώς, η υβριδική ΜΥΦΙΥ παρουσιάζει αρκετά υψηλές τιμές διαπεράσεως, καθιστώντας το σύστημα AM ικανό για εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες οξείδωσης με τη διάταξη της εξαναγκασμένης διέλευσης.

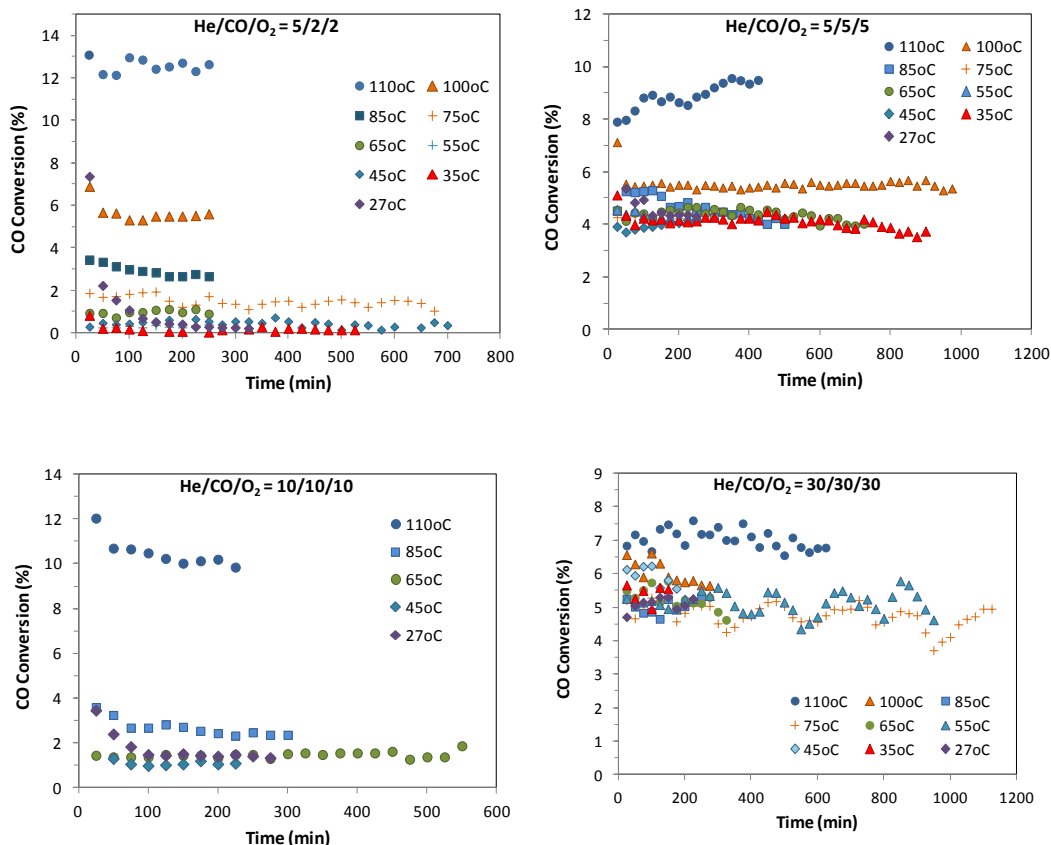


Σχήμα 6. Διαπεράση των αερίων O₂, CO και CO₂ μέσω της ΜΥΦΙΥ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

3.3 Μελέτη της Au-ΜΥΦΙΥ ως AM

3.3.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας και του τρόπου λειτουργίας στην οξείδωση CO

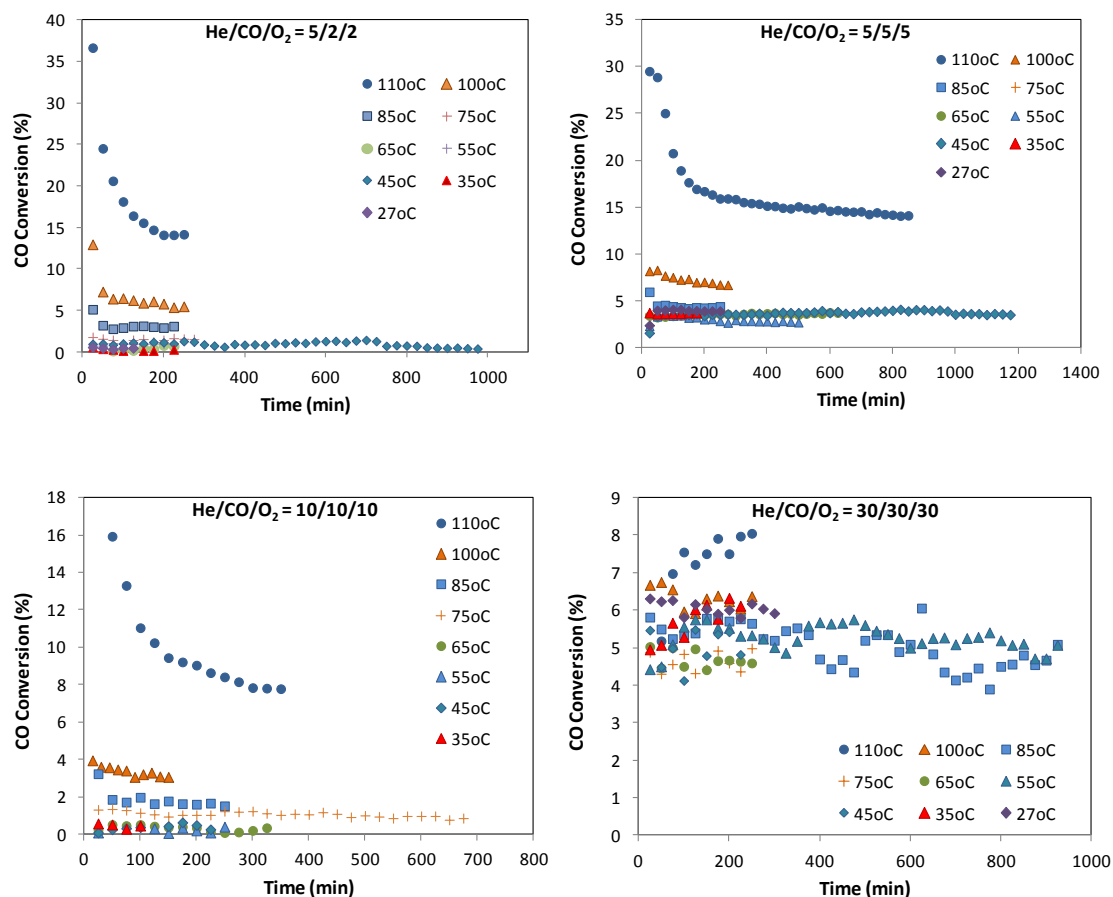
Στη σειρά των αντιδράσεων οξείδωσης με αύξηση της θερμοκρασίας (ΑΘ), μια ευκρινής ενίσχυση της μετατροπής του CO λαμβάνει χώρα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στο εύρος των 75-110 °C και όταν παρέχεται ο πιο χαμηλός ρυθμός ροής (δηλαδή, $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ για κάθε αντιδρών) (Σχήμα 7). Επιπλέον, η μετατροπή ενισχύεται αισθητά από τους 100 °C στους 110 °C για τη συγκεκριμένη παροχή. Αυτή η αύξηση είναι περισσότερο αισθητή από εκείνη που παρατηρείται όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 85 στους 100 °C. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (27-65 °C), η μετατροπή είναι μάλλον ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 7. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατροπής του CO με το χρόνο, για όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τη σειρά αντιδράσεων με αύξηση της θερμοκρασίας (ΑΘ)

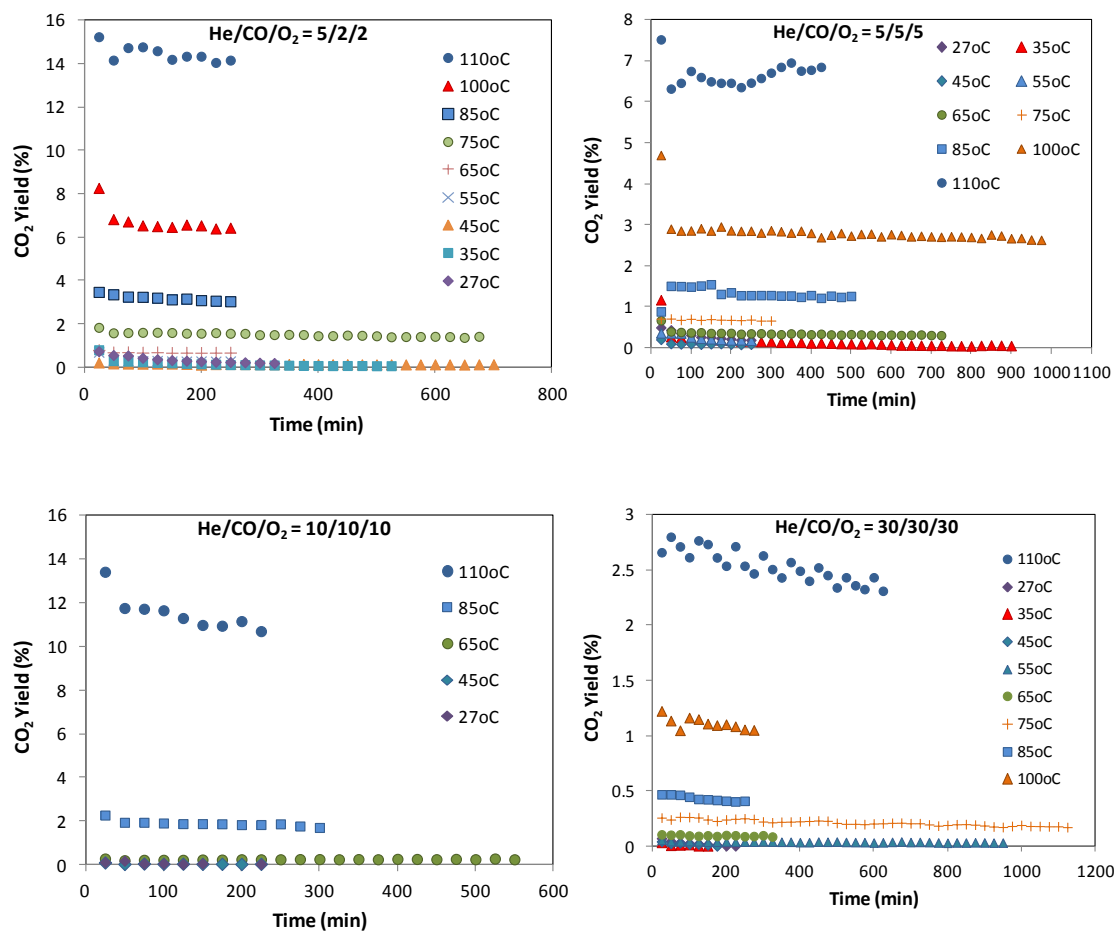
Από την άλλη μεριά, δεν παρατηρείται καμμία εξάρτηση από τη θερμοκρασία μέχρι τους 100 °C, όταν τροφοδοτούνται οι υψηλότεροι ρυθμοί ροής (δηλαδή, 30 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Με ενδιάμεσες ροές τροφοδοσίας (5 και 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ για κάθε αντιδρών) η μετατροπή του CO εξαρτάται από τη θερμοκρασία στο εύρος 85-110 °C. Ωστόσο, η αύξηση της μετατροπής (αύξηση > 100 %) με χαμηλές και ενδιάμεσες ροές αερίων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται όταν εισάγονται οι μεγαλύτερες ροές αερίων (αύξηση ~ 30 %). Αυτό είναι ενδεικτικό της σταδιακής απενεργοποίησης του υποστηριγμένου καταλύτη στον τρόπο λειτουργίας ΑΘ με χαμηλούς και ενδιάμεσους ρυθμούς ροής τροφοδοσίας. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες ροές τροφοδοσίας προκαλούν άμεση απενεργοποίηση του καταλύτη. Ως συνέπεια, η καταλυτική απόδοση στους 110 °C αναμένεται να είναι αρκετά υψηλότερη, όταν η τροφοδοσία γίνεται με χαμηλότερους ρυθμούς ροής αντιδρώντων από εκείνη σε μεγαλύτερες ροές.

Στη σειρά αντιδράσεων με μείωση της θερμοκρασίας (ΜΘ) (Σχήμα 8), η μετατροπή του CO μειώνεται κατά την άνοδο της θερμοκρασίας στο εύρος από 110 °C μέχρι 85 ή 75 °C, όταν εισάγονται οι χαμηλοί και ενδιάμεσοι ρυθμοί ροής. Αντίθετα, δεν παρατηρείται καμμία θερμοκρασιακή εξάρτηση, όταν οι ροές των αντιδρώντων είναι $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, όπως επίσης συμβαίνει με τη σειρά ΑΘ. Η απουσία επίδρασης της θερμοκρασίας, κατά την εισαγωγή μεγάλων ρυθμών ροής σε αυτή τη σειρά αντιδράσεων, μπορεί να προέρχεται από τη γρήγορη απενεργοποίηση του διεσπαρμένου καταλύτη (AuNΣ) σε συνδυασμό με τη συνεισφορά παράπλευρων αντιδράσεων των μορίων CO με την επιφάνεια της ζιρκονίας. Επίσης, η μετατροπή CO, όταν η θερμοκρασία μειώνεται από τους 110 °C στους 100 °C είναι μεγαλύτερη (μέχρι και 120 %) από την αντίστοιχη μετατροπή όταν η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 100 °C στους 110 °C (~ 80 %). Η διαφορά αυτή ανάμεσα στις δυο σειρές αντιδράσεων αποδίδεται στην υψηλή ενεργότητα της «φρέσκιας» καταλυτικής φάσης στους 110 °C (πρώτη σειρά πειραμάτων της σειράς ΜΘ). Η χαμηλή ενεργότητα των υποστηριγμένων AuNΣ στη σειρά ΑΘ στους 110 °C, οφείλεται στην απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας του σχηματισμού κωκ.

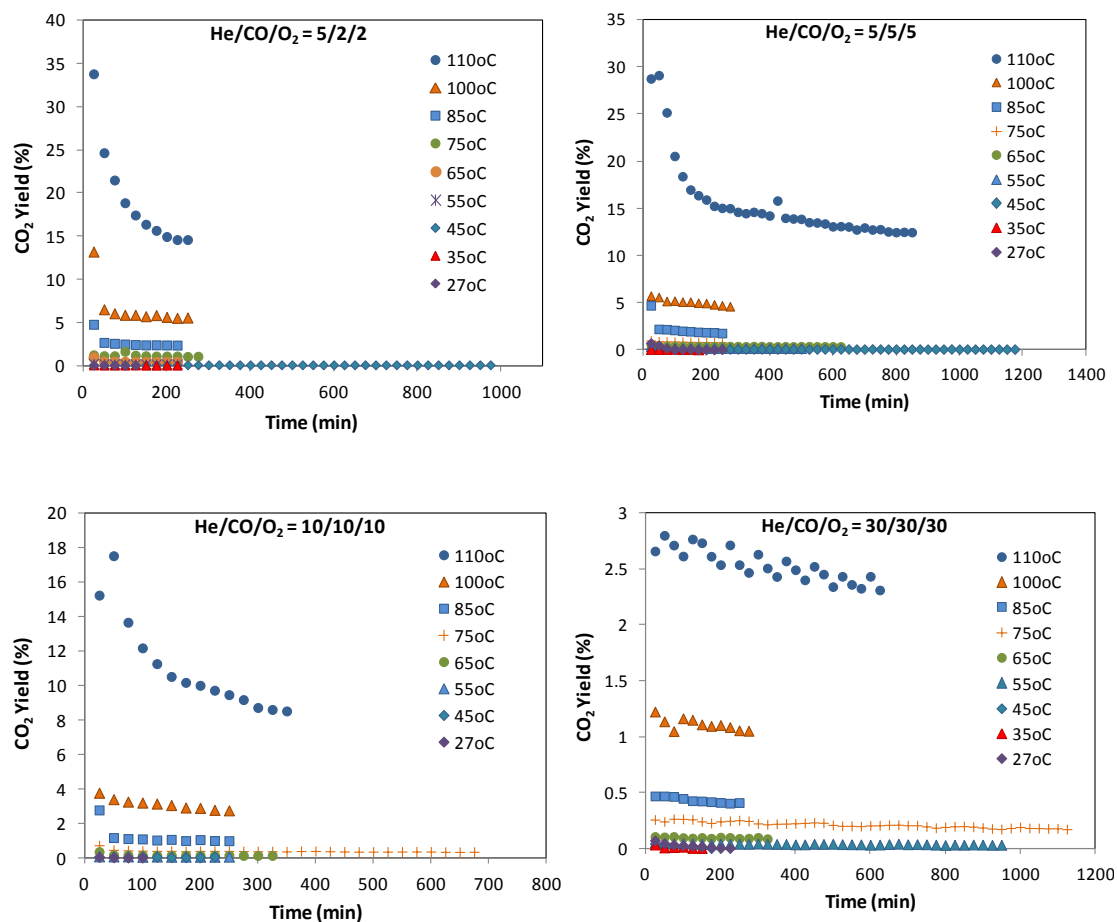


Σχήμα 8. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της μετατροπής CO με το χρόνο, για όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τον τρόπο λειτουργίας με μείωση της θερμοκρασίας (ΜΘ)

Στα Σχήματα 9 και 10 παρατηρείται ότι η απόδοση σε CO₂ είναι εξαρτημένη από τη θερμοκρασία για όλους τους ρυθμούς ροής που εισάγονται, στο εύρος θερμοκρασιών 65-110 °C για τις δυο σειρές αντιδράσεων. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (27-55 °C) η απόδοση σε CO₂ δεν μοιάζει να εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η πρόωρη έναρξη της θερμοκρασιακής εξάρτησης, όταν η αντίδραση οξείδωσης πραγματοποιείται στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ, μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή καταλυτική δράση των AuNS. Η εξαιρετική ενεργότητα του καταλύτη στις αντιδράσεις των χαμηλών θερμοκρασιών αποδίδεται στο περιορισμένο σχηματισμό κωκ. Αντίθετα, παρατηρείται σημαντική απενεργοποίηση των υποστηριγμένων AuNS, όταν στις υψηλότερες θερμοκρασίες της σειράς αντιδράσεων ΜΘ λαμβάνει χώρα εκτεταμένος σχηματισμός κωκ .



Σχήμα 9. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόδοσης σε CO₂ με το χρόνο, για όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τη σειρά αντιδράσεων με αύξηση της θερμοκρασίας.

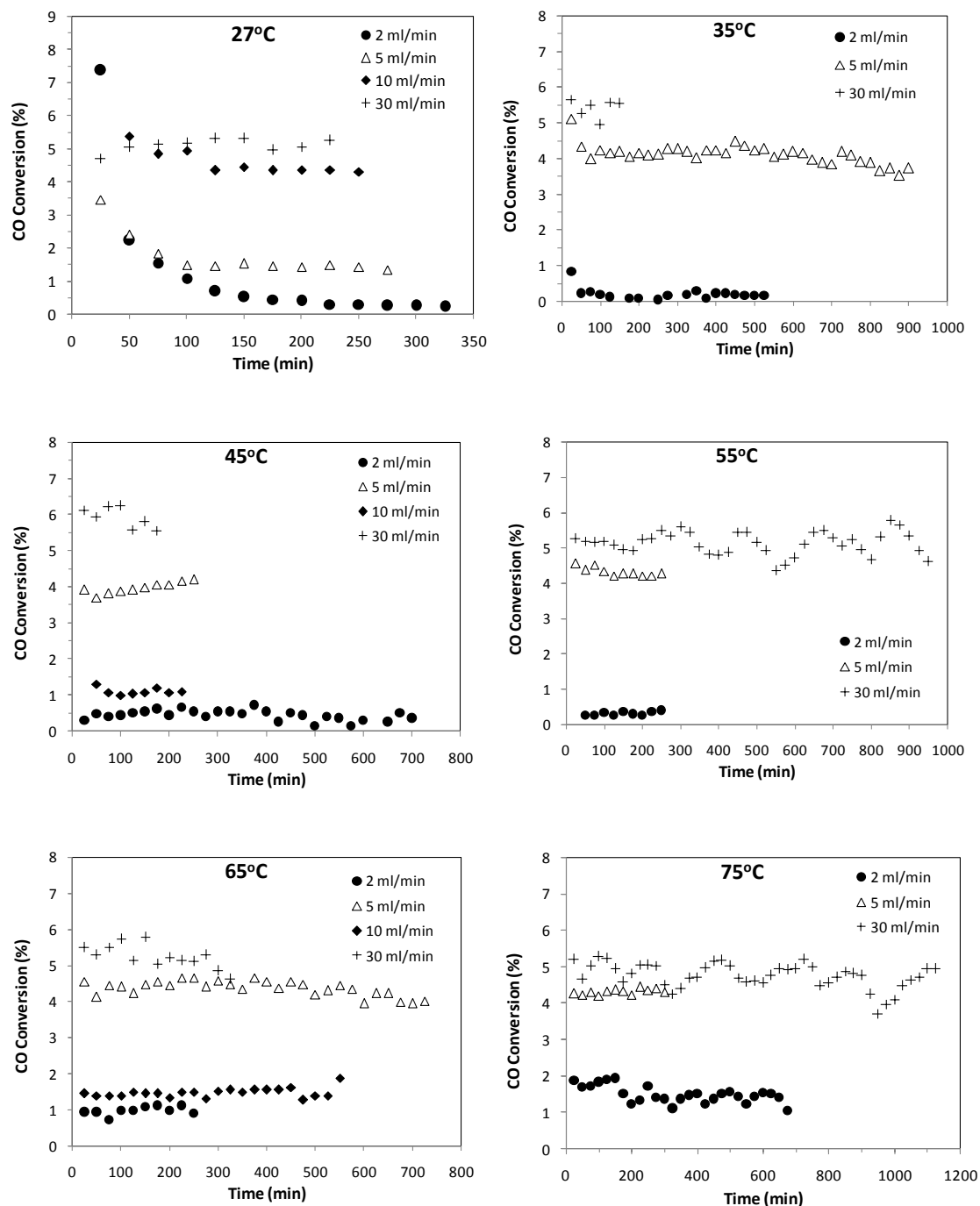


Σχήμα 10. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόδοσης CO₂ με το χρόνο, για όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τον τρόπο λειτουργίας με μείωση της θερμοκρασίας.

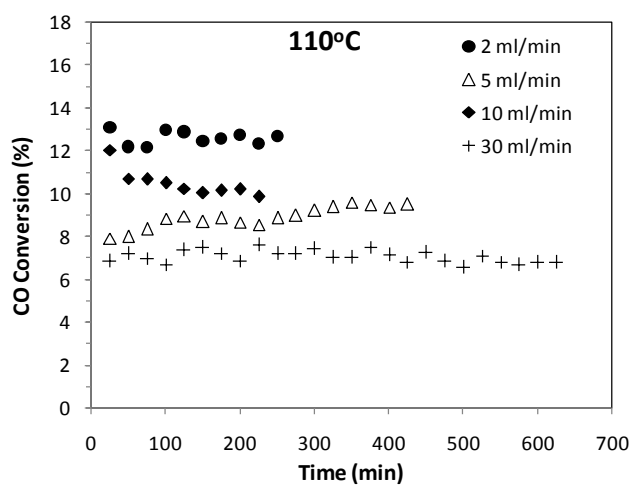
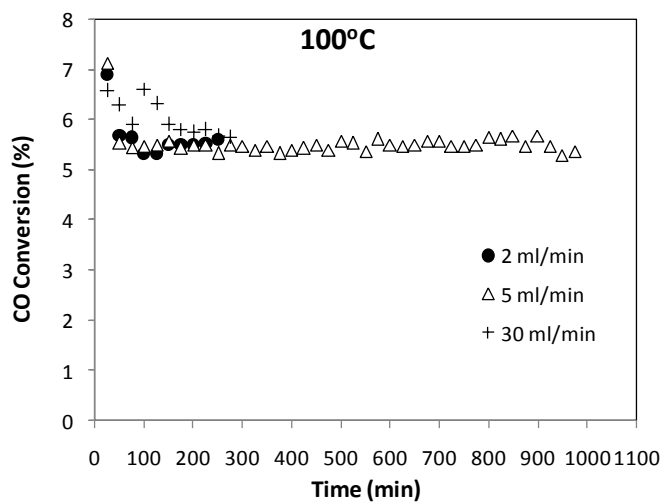
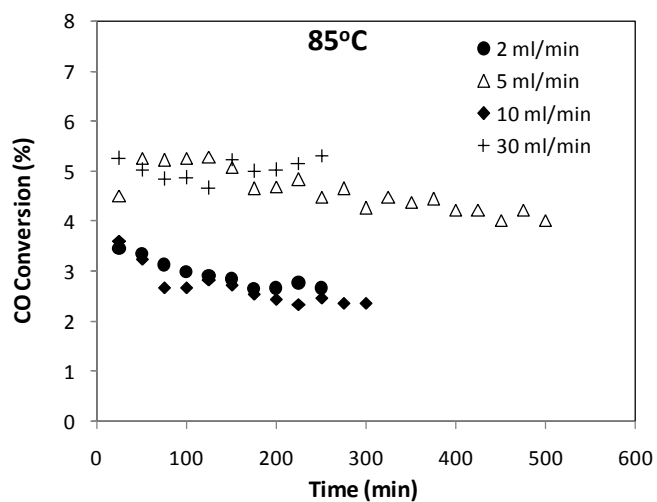
3.3.2 Επίδραση των ρυθμών ροής των αντιδρώντων στην οξείδωση CO

Η μετατροπή του CO, στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ, είναι εντονότερη κατά την παροχή του ρυθμού ροής 30 cm³·min⁻¹ στον ΑΜ, όπως διαφαίνεται στα Σχήματα 11-14. Ο ρυθμός ροής 2 cm³·min⁻¹ έχει ως αποτέλεσμα τις πιο χαμηλές μετατροπές με εξαίρεση τις δυο υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, στις οποίες η μετατροπή είναι σημαντικά ενισχυμένη. Ένα όμοιο φαινόμενο παρατηρείται επίσης για τους ίδιους ρυθμούς ροής στη σειρά ΜΘ. Συγκεκριμένα, σταδιακή αύξηση της μετατροπής του CO πραγματοποιείται παρέχοντας ροή 2 cm³·min⁻¹ σε εύρος θερμοκρασιών 75-110 °C. Η μετατροπή αυτή ανέρχεται και ξεπερνά τις αντίστοιχες που ελήφθησαν με ρυθμό ροής 30 cm³·min⁻¹, παρά τη χαμηλή μοριακή ροή των αντιδρώντων (Σχήμα 13, 14). Αυτή η μάλλον μη αναμενόμενη αντιστροφή της μετατροπής του CO, μπορεί να

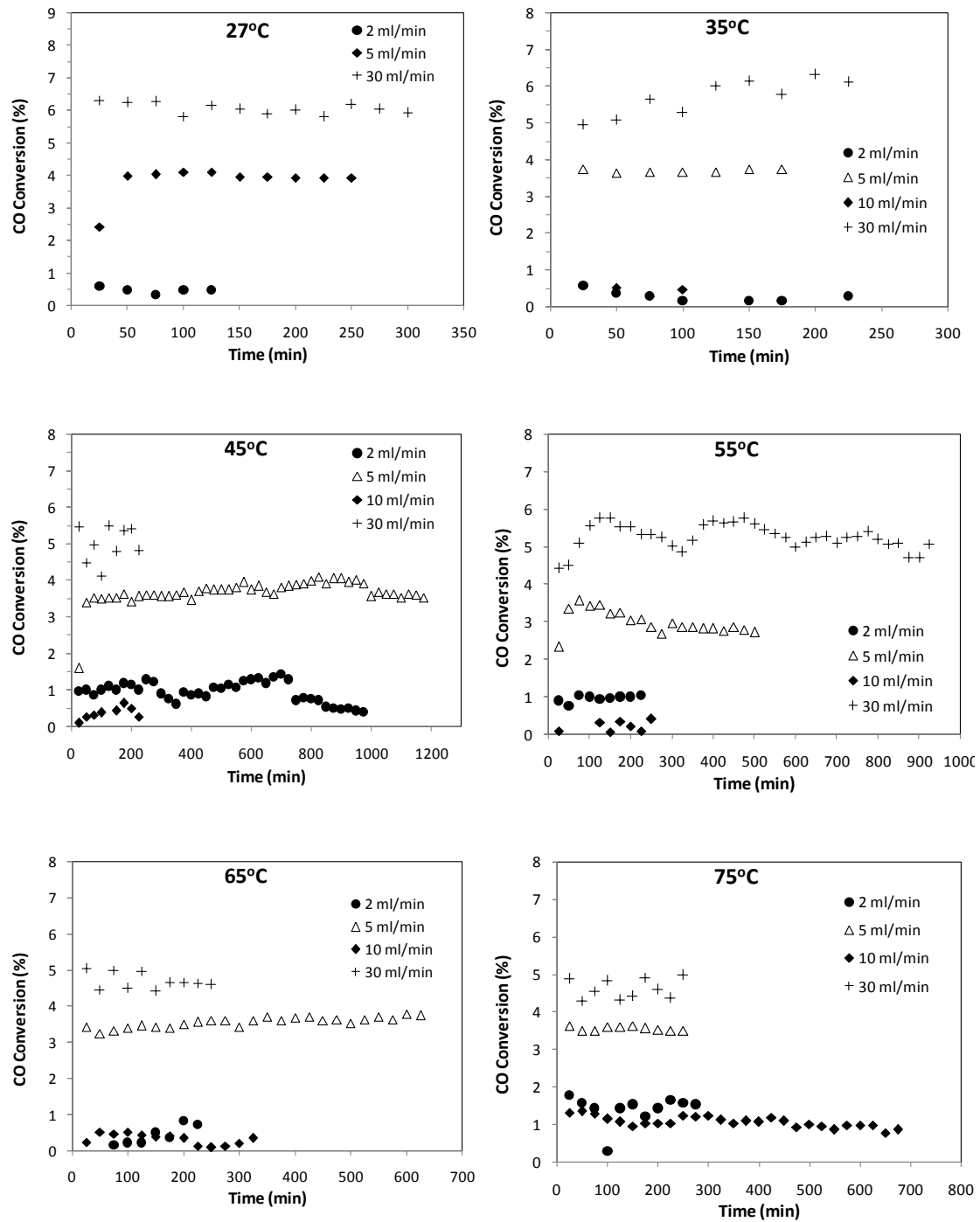
αποδοθεί στην επίδραση της μεμβράνης και συγκεκριμένα, στην απρόσκοπτη και ταχεία απομάκρυνση των αντιδρώντων CO και O₂ μέσω των πόρων της μεμβράνης. Τα αντιδρώντα με ροή 30 cm³·min⁻¹ απομακρύνονται από τον ΑΜ σχεδόν αμέσως, χωρίς να αντιδράσουν με συνέπεια να καταλήγουν σε μικρότερες μετατροπές.



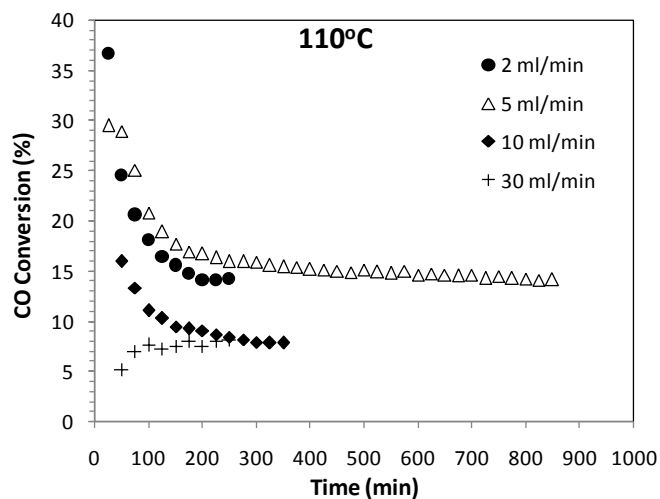
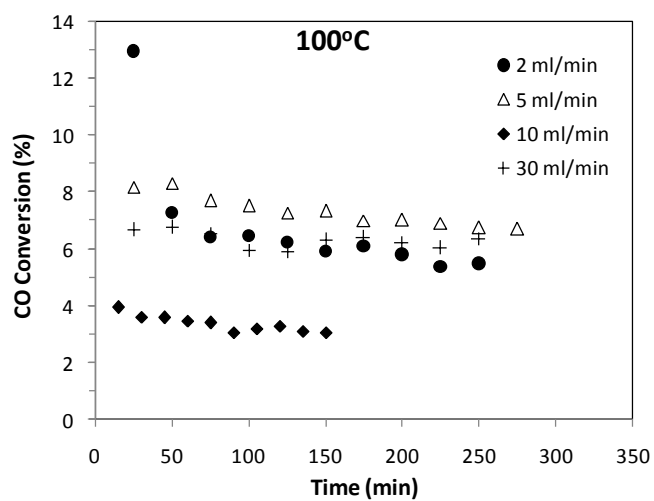
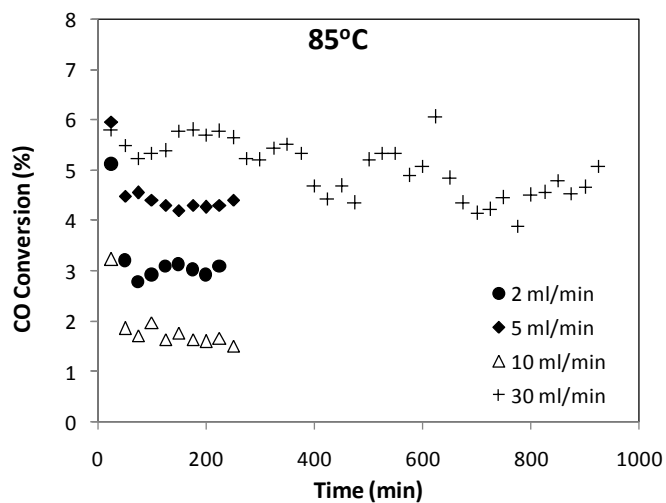
Σχήμα 11. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 27, 35, 45, 55, 65 και 75 °C.



Σχήμα 12. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροών στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 85, 100 και 110 °C.



Σχήμα 13 Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής στη σειρά αντιδράσεων ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 27, 35, 45, 55, 65 και 75 °C.



Σχήμα 14. Εξάρτηση της μετατροπής του CO από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής στη σειρά αντιδράσεων ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 85, 100 και 110 °C.

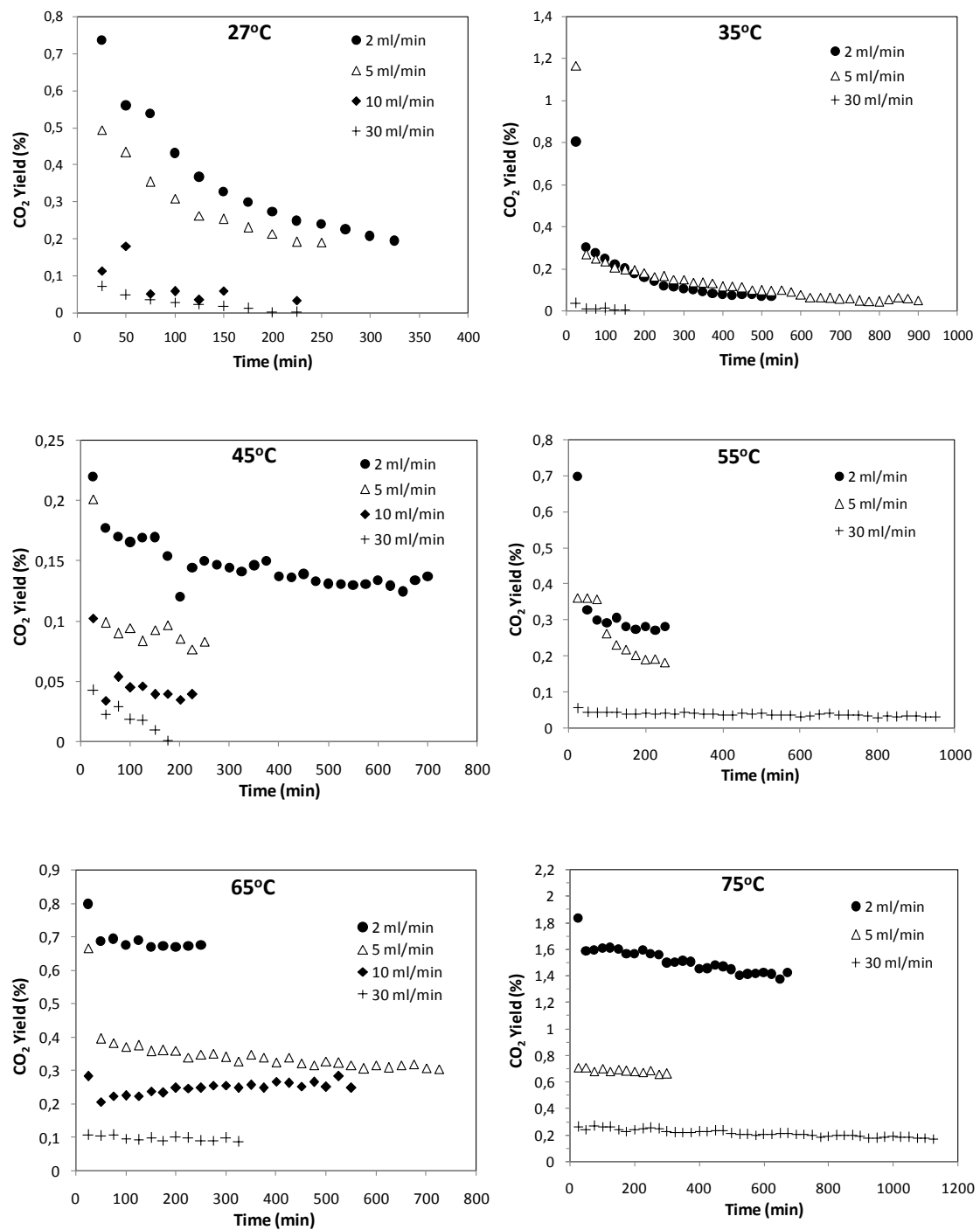
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαπέραση των δυο αντιδρώντων αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6. Αυτό έχει ως συνέπεια στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τα δυο αέρια να έχουν περιορισμένο χρόνο επαφής με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων του καταλύτη. Συνεπώς, σε συνδυασμό με την ελάττωση της ειδικής ταχύτητας της αντίδρασης (με βάση την εξίσωση Arrhenius) καταστέλλεται η δραστηριότητα των νανοσωματιδίων. Σε αυτή την περίπτωση, οι μικροί ρυθμοί ροών οδηγούν σε δραστικά μειωμένη μετατροπή του CO, σε σύγκριση με την μετατροπή που πραγματοποιείται από τις μεγαλύτερες μοριακές ροές (υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιδρώντων). Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με την εξίσωση (2), σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης και για τις χαμηλές και υψηλές μοριακές ροές τροφοδοσίας (δηλαδή, $C_{CO_{εσ}}$ και $C_{CO_{εσ'}}$ αντίστοιχα) προκύπτει ότι $C_{CO_{εσ}} - C_{CO_{εζ}} \ll C_{CO_{εσ'}} - C_{CO_{εζ}}$ αφού $C_{CO_{εσ}} < C_{CO_{εσ'}}$. Επομένως, για τη μετατροπή του CO ισχύει ότι $X_{CO} < X_{CO'}$ και οι συγκεντρώσεις του CO₂ στο διήθημα, καθώς και λαμβανόμενες αποδόσεις σε CO₂ είναι μεγαλύτερες στις υψηλότερες ροές.

Παρόλα αυτά, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, η ειδική ταχύτητα αντίδρασης αυξάνεται και στο ρεύμα του διηθήματος, το ποσοστό των αντιδρώντων που έχουν μετατραπεί σε σχέση με το ποσοστό των CO και O₂ που δεν έχουν αντιδράσει είναι μεγαλύτερο όταν παρέχονται χαμηλότεροι ρυθμοί ροής των δύο αντιδρώντων απ' ό,τι όταν παρέχονται υψηλές ροές. Στη δεύτερη περίπτωση, δηλαδή στους υψηλούς ρυθμούς ροής, το μεγαλύτερο μέρος του ρεύματος διηθήματος αποτελείται από CO και O₂ που δεν έχουν αντιδράσει και κατά συνέπεια λαμβάνονται μικρότερες μετατροπές CO και αποδόσεις προϊόντος. Έτσι, για μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε καταλύτη σχετικά μικροί ρυθμοί ροής ευνοούν τη μετατροπή του CO στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης, ενώ οι μεγαλύτεροι ρυθμοί ροής προτιμώνται, όταν η οξείδωση CO στον AM λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες.

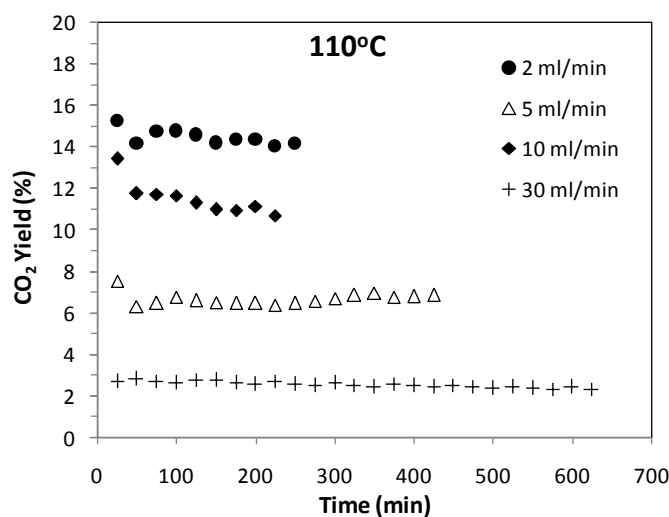
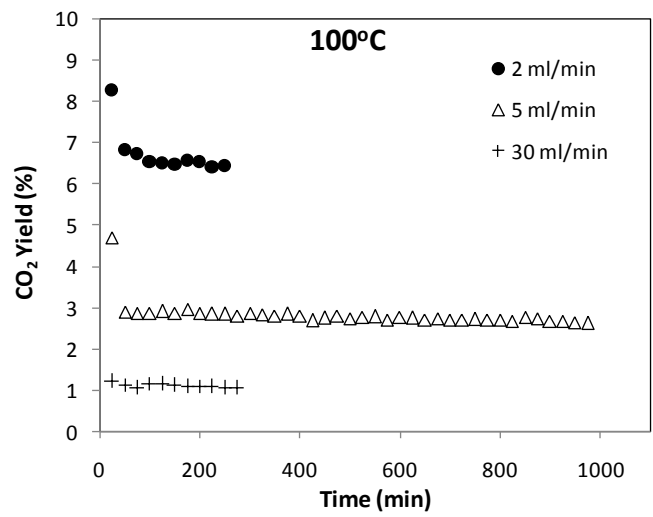
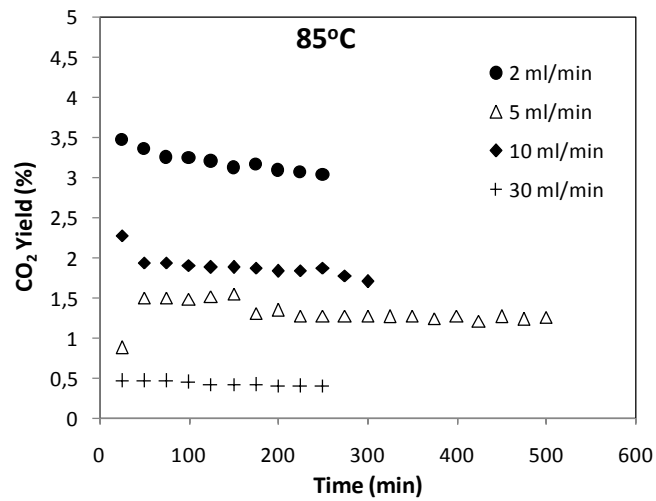
Σύμφωνα με τα Σχήματα 15-18, η απόδοση σε CO₂ είναι ξεκάθαρα μεγαλύτερη στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ από ό,τι στη σειρά ΜΘ, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (μέχρι τους 65 °C) και για τους πιο χαμηλούς ρυθμούς ροής. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στο εύρος 85-110 °C, οι αποδόσεις σε CO₂ στις δύο σειρές αντιδράσεων συγκλίνουν μεταξύ τους και καταλήγουν να είναι παρόμοιες στους 110 °C.

Όταν εφαρμόζονται οι ενδιάμεσοι ρυθμοί ροής, 5 cm³·min⁻¹, για κάθε αντιδρών, η ανώτερη θερμοκρασία στην οποία η σειρά αντιδράσεων ΑΘ προσφέρει

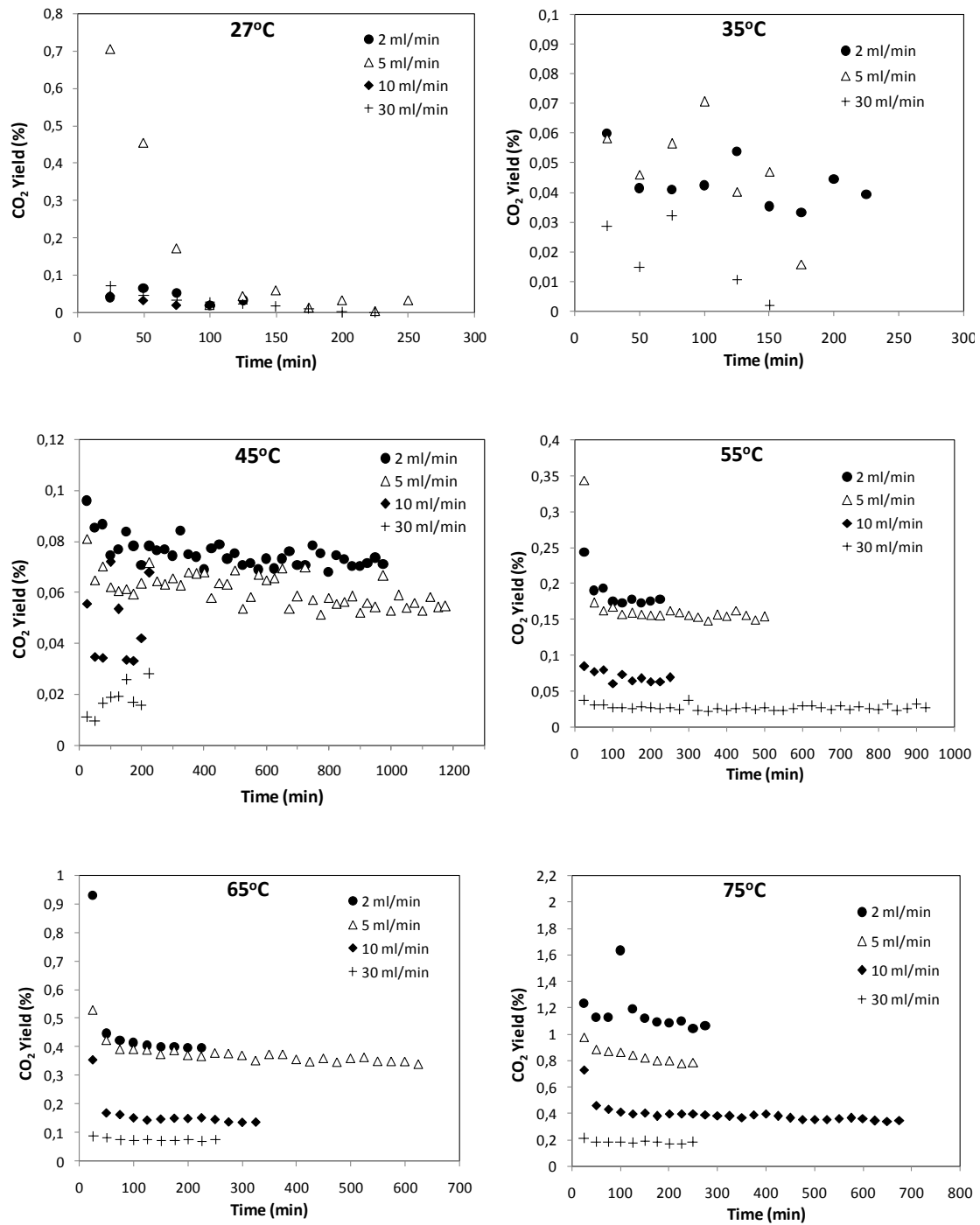
μεγαλύτερες αποδόσεις σε CO₂, μειώνεται στους 45 °C και η σύγκλιση στις προκύπτουσες αποδόσεις σε CO₂ από τις δύο σειρές αντιδράσεων λαμβάνει χώρα στους 55 °C. Από εκεί και έπειτα, η απόδοση σε CO₂ γίνεται σαφώς μεγαλύτερη στη σειρά αντιδράσεων ΜΘ (σε σχέση με τη σειρά ΑΘ) μέχρι και τους 110 °C. Το γεγονός ότι οι αποδόσεις σε CO₂ των δύο σειρών αντιδράσεων συμπίπτουν σε μία ορισμένη θερμοκρασία (στους 55 °C) και στη συνέχεια με άνοδο ή πτώση της θερμοκρασίας η απόδοση της μιας σειράς ξεπερνά αυτήν της άλλης, μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπ' όψιν η επίδραση της κάθε μίας σειράς αντιδράσεων στη δραστηριότητα του καταλύτη. Σε σχετικά χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες αντίδρασης, η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι αρκετά εντονότερη, όταν οι κύκλοι οξείδωσης CO ξεκινούν από το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο των 110 °C, σε αντίθεση με εκείνη που προκαλείται όταν οι οξειδώσεις αρχίζουν από το χαμηλότερο όριο των 27 °C. Ως συνέπεια, οι ληφθέντες αποδόσεις προϊόντος σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες, όταν εφαρμόζεται η σειρά αντιδράσεων ΑΘ. Το γεγονός αυτό, μπορεί να εξηγήσει τις υψηλότερες αποδόσεις προϊόντος, που αποκτώνται στη σειρά ΑΘ, για παρεχόμενους ρυθμούς ροής 2 cm³·min⁻¹ για κάθε αντιδρών. Εκτός αυτού, έχει καταδειχθεί ότι το CO αναστέλλει την προσρόφιση O₂ αποτελεσματικότερα από ότι τα επιφανειακά οξυγόνα αναστέλλουν την προσρόφιση CO. Κατά συνέπεια, στις χαμηλές θερμοκρασίες η παραγωγή CO₂ αναστέλλεται από το προσροφημένο CO. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες, ο ρυθμός παραγωγής CO₂ αυξάνεται παράλληλα με τον ρυθμό εκρόφισης CO. Έτσι, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής CO₂ πραγματοποιείται σε συνθήκες που παράγουν ελάχιστες επιφανειακές καλύψεις CO, δηλαδή μικρότερους ρυθμούς ροών και υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.



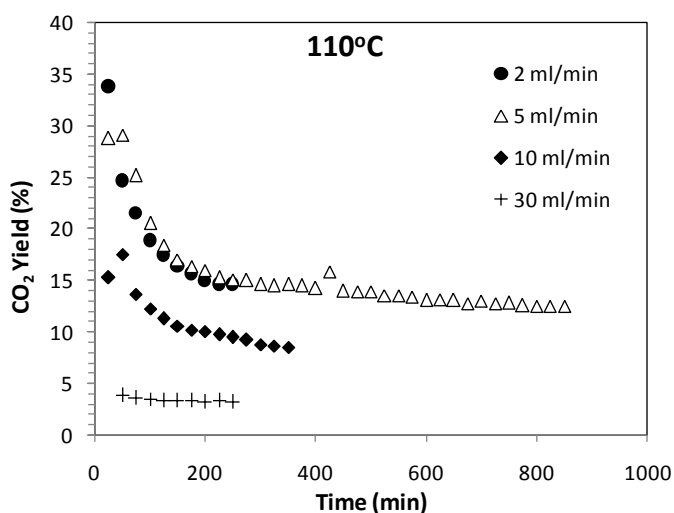
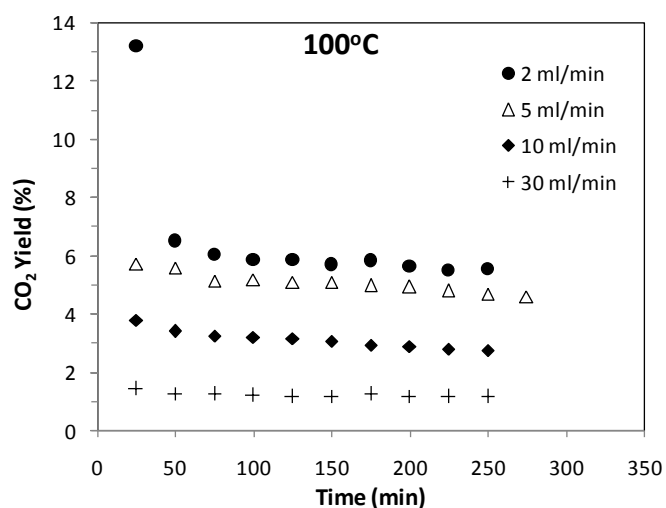
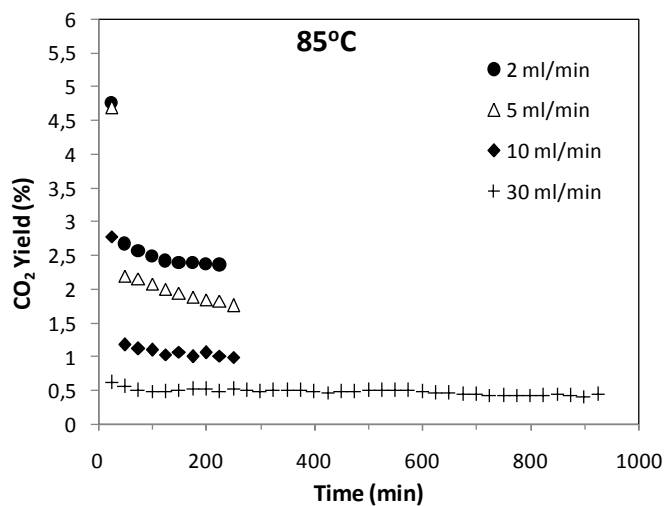
Σχήμα 15. Εξάρτηση της απόδοσης σε CO₂ από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής (2, 5, 10 και 30 ml/min για κάθε αντιδρών) στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 27, 35, 45, 55, 65 και 75 °C.



Σχήμα 16. Εξάρτηση της απόδοσης σε CO₂ από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής (2, 5, 10 και 30 ml/min για κάθε αντιδρών) στη σειρά αντιδράσεων ΑΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 85, 100 και 110 °C.



Σχήμα 17. Εξάρτηση της απόδοσης σε CO₂ από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής (2, 5, 10 και 30 ml/min για κάθε αντιδρών) στη σειρά αντιδράσεων ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 27, 35, 45, 55, 65 και 75 °C.



Σχήμα 18. Εξάρτηση της απόδοσης σε CO₂ από τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής (2, 5, 10 και 30 ml/min για κάθε αντιδρών) στη σειρά αντιδράσεων ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 85, 100 και 110 °C.

Από την άλλη μεριά, στους μεγάλους ρυθμούς ροής των αντιδρώντων, οι αποδόσεις σε CO₂ είναι τόσο χαμηλές, μέχρι τους 55 °C, και για τις δύο σειρές αντιδράσεων ενώ σχεδόν όμοιες αποδόσεις προϊόντος λαμβάνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μέχρι τους 100 °C. Στο ανώτερο όριο των 110 °C η σειρά ΜΘ προσφέρει μεγαλύτερη απόδοση προϊόντος, όπως αναμενόταν από το γεγονός ότι ο υποστηριγμένος καταλύτης είναι περισσότερο ενεργός, αφού δεν έχει υποστεί αρκετούς κύκλους οξείδωσης CO.

3.4 Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών διεργασίας και της αποδοτικότερης σειράς αντιδράσεων

Όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 19 και 20, και για τις δύο σειρές αντιδράσεων οι πιο υψηλοί ρυθμοί ροής (30 cm³·min⁻¹) αποδίδουν τις υψηλότερες μετατροπές CO σε όλες τις θερμοκρασίες με εξαίρεση την υψηλότερη θερμοκρασία των 110 °C. Οι ρυθμοί ροής 2 και 10 cm³·min⁻¹ βρέθηκε ότι καταλήγουν στις πιο χαμηλές μετατροπές ειδικά σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Οι μετατροπές του CO, που λαμβάνονται εισάγοντας 5 cm³·min⁻¹ για κάθε αντιδρών, βρίσκονται ανάμεσα στις μετατροπές των δυο οριακών ρυθμών ροής σε όλες τις θερμοκρασίες και για τις δύο σειρές αντιδράσεων.

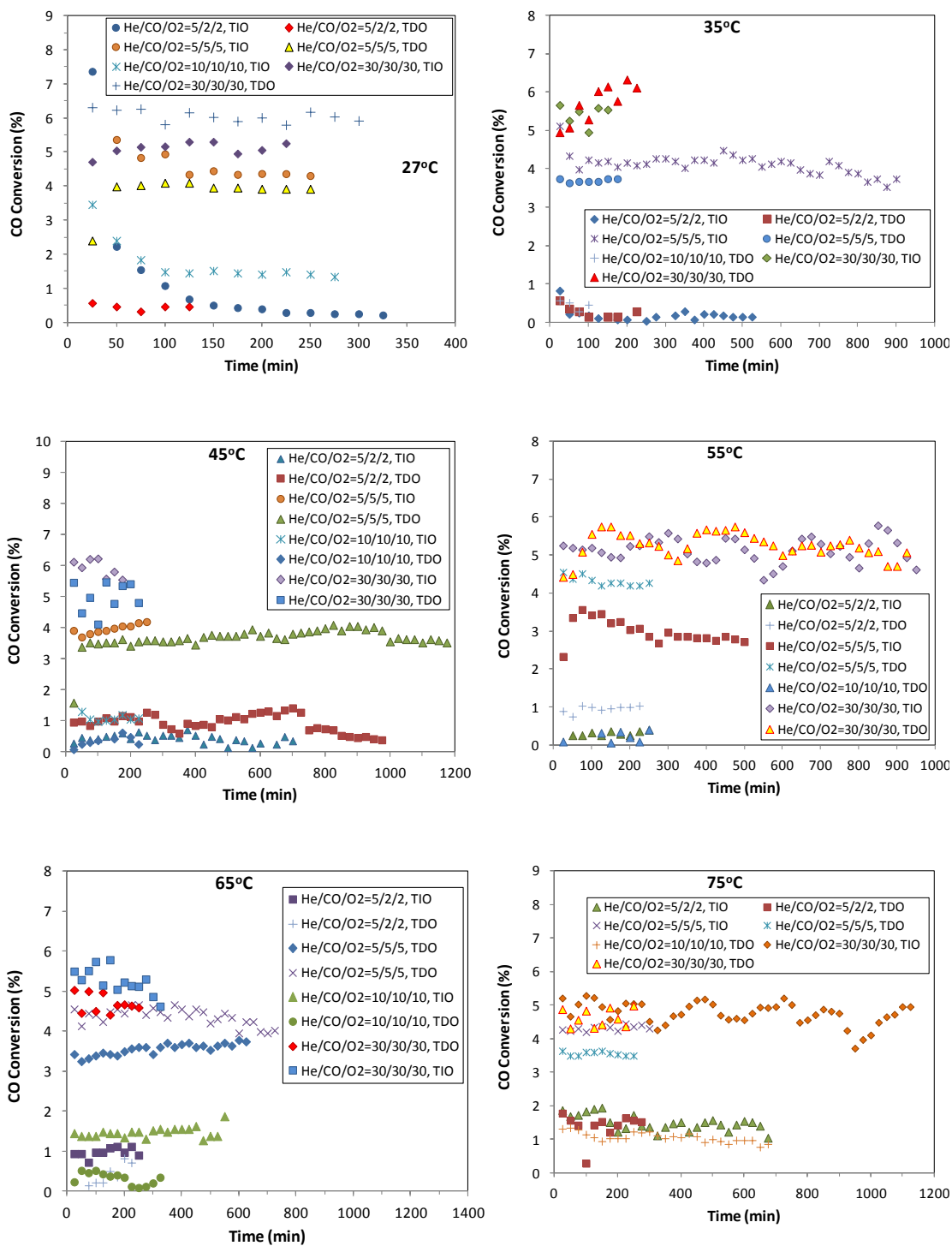
3.5 Αξιολόγηση των αποδόσεων

Η απόδοση της καταλυτικής ΜΥΦΙΥ εκτιμάται από τη διεξαγωγή κύκλων οξείδωσης με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας (27-110 °C) και ρυθμό ροής των αντιδρώντων 2 cm³·min⁻¹. Μετά την ολοκλήρωση σε κάθε θερμοκρασία των κύκλων οξείδωσης, ο υποστηριγμένος καταλύτης (AuNΣ) αναγεννάται μέσω κατεργασίας σε ρέοντα συνθετικό αέρα στους 200 °C όλη τη νύχτα. Η μέγιστη μετατροπή του CO είναι 40.73 % και η αντίστοιχη απόδοση σε CO₂ είναι 28.35 %, μετά τα πρώτα 25 min αντίδρασης και παρατηρείται στη θερμοκρασία των 110 °C, όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. Η πιο χαμηλή μετατροπή είναι 7.3 % στους 27 °C και η αντίστοιχη απόδοση σε CO₂ είναι 2.31 %. Η μετατροπή του CO φτάνει το 14.15 % και η αντίστοιχη απόδοση CO₂ το 13.81 % στους 110°C, όταν η αντίδραση ολοκληρώνεται στα 250 min. Από

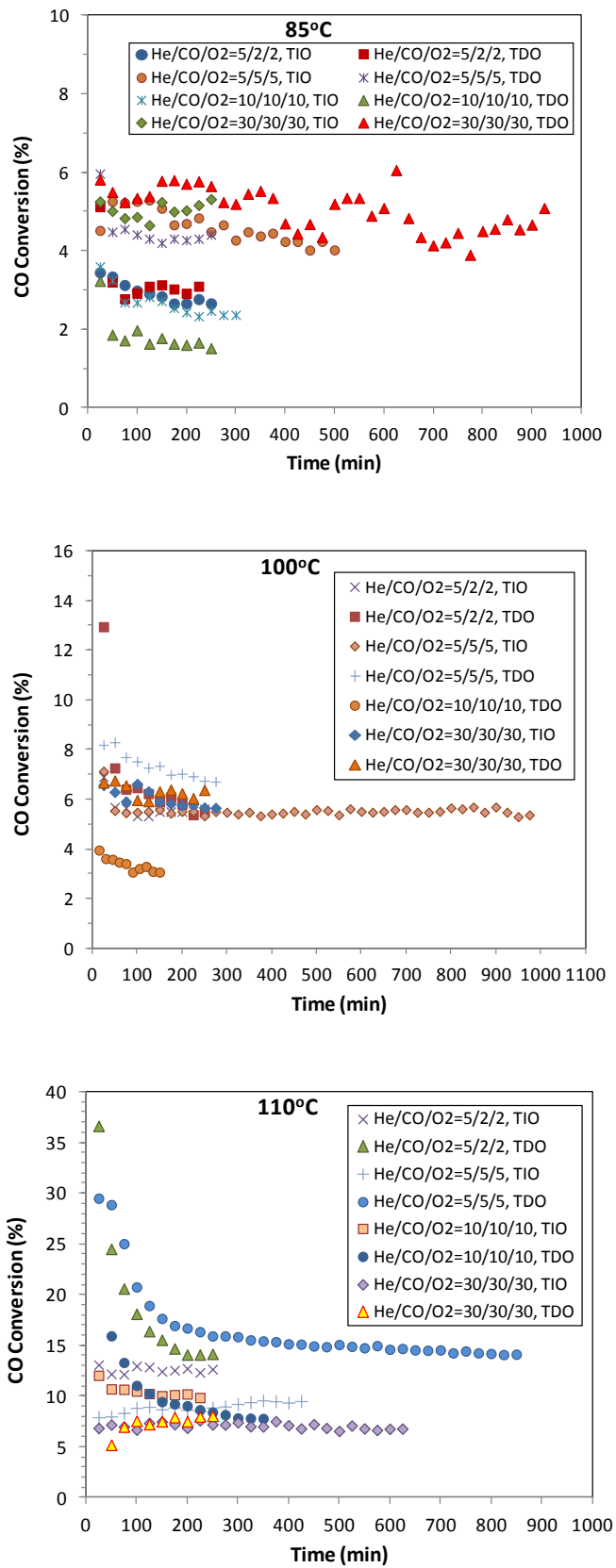
την άλλη, η μετατροπή του CO μειώνεται στο 1.78 % και η απόδοση σε CO₂ γίνεται 0.75 %, για χρόνο αντίδρασης 150 min στους 27 °C.

Αναφέρεται επίσης ότι, μια όμοια κυλινδρική υβριδική Au-MYΦΙΥ, που περιλαμβάνει ένα λεπτό διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας με μέγεθος πόρων 10 nm, υποβάλλεται σε ίδια ενεργοποίηση και επεξεργασία τροποποίησης με την παραπάνω αναπτυγμένη Au-MYΦΙΥ (με μέγεθος πόρων 3 nm). Οι διαστάσεις και τα δομικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης περιγράφονται στην ενότητα 2.1. Το σιλανοποιημένο ιοντικό υγρό [srpim][Tf₂N] ακινητοποιείται πάνω στην πορώδη επιφάνεια μέσω χημικής σύνδεσης και έπειτα, η εναπόθεση ιόντων χρυσού και η αναγωγή σε νανοσωματίδια επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας τη διαδικασία που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2. Παρόλα αυτά, η υβριδική αυτή μεμβράνη διαπιστώνεται ανενεργή στην οξείδωση του CO. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται κύκλοι οξείδωσης στους χαμηλότερους (δηλαδή 2 cm³·min⁻¹ για κάθε αντιδρών) και στους υψηλότερους (δηλαδή 30 cm³·min⁻¹) ρυθμούς ροής στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, 27-110 °C, στη διάταξη εξαναγκασμένης ροής. Πριν την αρχή κάθε κύκλου οξείδωσης λαμβάνει χώρα θερμική οξειδωτική επεξεργασία για την αναγέννηση του καταλύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις, μετά την αρχική προσωρινή περίοδο, λαμβάνονται αμελητέες (σχεδόν μηδενικές) μετατροπές και αποδόσεις CO₂.

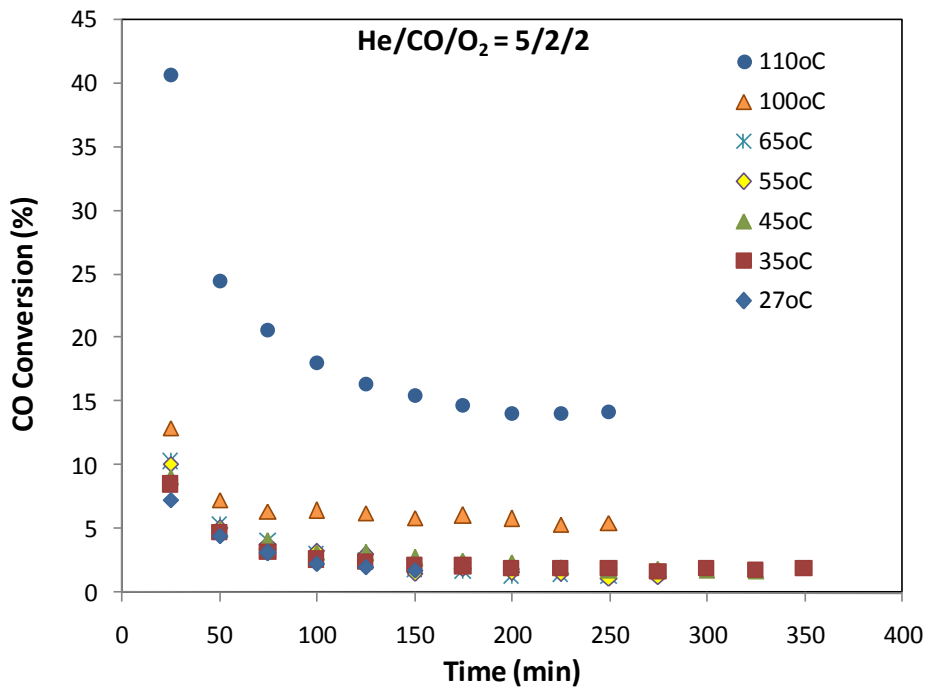
Συνεπώς, υπάρχουν δυο παράγοντες που σχετίζονται με την επιλογή του μεγέθους των πόρων του λεπτού διαχωριστικού στρώματος της μεμβράνης, που θα μπορούσαν να εξηγήσουν αυτή τη μηδενική απόδοση στην οξείδωση CO. Ο πρώτος παράγοντας είναι το μεγάλο μέγεθος των πόρων που οδηγεί στην ανάπτυξη σωματιδίων Au με έναν άναρχο τρόπο. Τα ανηγμένα σωματίδια με μέγεθος μέχρι 10 nm δεν έχουν καλή διασπορά και μπορούν επίσης να συσσωματωθούν μέσα στους πόρους του διαχωριστικού στρώματος. Τα σωματίδια αυτά είναι πολύ μεγάλα για να παρουσιάσουν καταλυτική δράση (> 3 nm). Επίσης, ο δεύτερος παράγοντας είναι το μεγάλο μέγεθος πόρων που επιτρέπει υπερβολικά υψηλούς ρυθμούς διαπέρασης μέσω της μεμβράνης επαφής. Οι υψηλοί ρυθμοί διαπέρασης περιορίζουν το χρόνο επαφής των αντιδρώντων με τα σωματίδια Au και τα συσσωματώματα αυτών που εμφανίζουν χαμηλή ειδική επιφάνεια. Άρα, το μέγεθος των πόρων του υποστρώματος έχει κυρίαρχο ρόλο στην ανάπτυξη μιας αποδοτικής καταλυτικής μεμβράνης επαφής, σε ότι αφορά την απαιτούμενη ισορροπία ανάμεσα στο ρυθμό αντίδρασης και τη διαπέραση των συστατικών της αντίδρασης υπό δεδομένες συνθήκες διεργασίας.



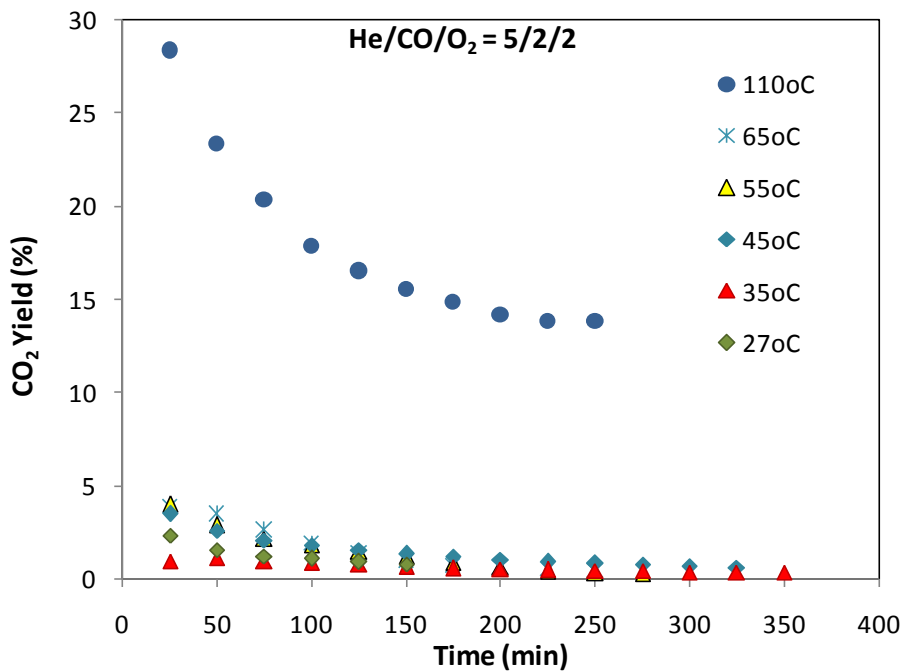
Σχήμα 19. Μετατροπή του CO σε όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τις δυο σειρές αντιδράσεων ΑΘ και ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 27, 35, 45, 55, 65 και 75 °C.



Σχήμα 20. Μετατροπή του CO σε όλους τους παρεχόμενους ρυθμούς ροής για τις δυο σειρές αντιδράσεων ΑΘ και ΜΘ. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης είναι 85, 100 και 110 °C.



(α)



(β)

Σχήμα 21. Πειραματικά αποτελέσματα της οξείδωσης CO με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 110 °C με ρυθμούς ροής 2 ml/min για τα δυο αντιδρώντα **(α)** τη μετατροπή του CO και **(β)** την απόδοση σε CO₂.

4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα ενός αντιδραστήρα μεμβράνης επαφής που φέρει μία υβριδική καταλυτική μεμβράνη, όσον αφορά την οξείδωση του CO, ως μια εναλλακτική διάταξη σε σχέση με τη συμβατική διάταξη ενός αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Για το σκοπό αυτό, μια πολυστρωματική κεραμική μεμβράνη που φέρει ένα διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας, με μέγεθος πόρων 3 nm, τροποποιείται μέσω χημικής σύνδεσης ενός σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού πάνω στην πορώδη επιφάνεια. Η μεμβράνη αυτή καθίσταται καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO με την ανάπτυξη και διασπορά νανοσωματιδίων Au στο IY, τα οποία λειτουργούν ως υποστηριγμένη ενεργή καταλυτική φάση. Ο σκοπός επιλογής του συγκεκριμένου νανοπορώδους στρώματος ζirkονίας, είναι η ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοσωματιδίων Au με μέγεθος όχι μεγαλύτερο από 3 nm, παρουσιάζοντας έτσι ενισχυμένη καταλυτική δράση. Επιπλέον, η απώλεια καταλυτικής δράσης μειώνεται εξαιτίας των υψηλής διαπερατότητας διόδων διάχυσης, που ελαχιστοποιούν το χρόνο επαφής του καταλύτη με τα αντιδρώντα, εφόσον υπάρχει μια αξιοσημείωτη διαφορά μεγέθους ανάμεσα στα συστατικά της αντίδρασης και τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης. Τα καταλυτικά πειράματα έδειξαν μια πρόσθετη λειτουργία του IY, κατά την οποία δρά ως ισχυρός ροφητής που παγιδεύει κατά προτίμηση το προϊόν, CO₂ από τη ζώνη αντίδρασης. Η ιδιότητα αυτή των IY ανοίγει νέους ορίζοντες για το σχεδιασμό και ανάπτυξη προσροφητών και καταλυτών που βασίζονται σε πορώδεις μεμβράνες με IY.

Οι αντιδράσεις οξείδωσης του CO διεξάγονται σε διάταξη εξαναγκασμένης ροής, εντός του αντιδραστήρα μεμβράνης επαφής. Οι κύκλοι οξείδωσης εκτελούνται μέσω σειρών (ακολουθιών) διαδοχικών αντιδράσεων είτε αυξάνοντας, είτε μειώνοντας μονότονα τη θερμοκρασία. Στη σειρά αντιδράσεων με αύξηση της θερμοκρασίας (AΘ), προκαλείται ασήμαντη απενεργοποίηση του καταλύτη σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες, όταν παρέχονται οι πιο χαμηλοί ρυθμοί ροής. Συνεπώς, για δεδομένη περιεκτικότητα της μεμβράνης σε καταλύτη, σχετικά μικροί ρυθμοί ροής στον AM ευνοούν τη μετατροπή του CO στις υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης (> 100°C), ενώ υψηλότεροι ρυθμοί ροής προτιμώνται όταν η οξείδωση του CO λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Οι ρυθμοί ροής των 2 και 10 cm³·min⁻¹ προκαλούν τις πιο χαμηλές μετατροπές ειδικά σε

χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Οι μετατροπές του CO, που προκύπτουν με την τροφοδοσία $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ για κάθε αντιδρών, βρίσκονται ανάμεσα στα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την τροφοδοσία των χαμηλών και των υψηλών ρυθμών ροής.

Έρευνες στα χαρακτηριστικά των μεμβρανών, όπως το μέγεθος πόρων, το δαιδαλώδες, τη φύση του υλικού τους και τα χαρακτηριστικά του υποστηριγμένου καταλύτη (π.χ. μέγεθος σωματιδίων, διασπορά και περιεκτικότητα), σε ότι αφορά την επίδρασή τους στην αποδοτικότητα της οξείδωσης του CO, είναι απαραίτητες για την εφικτή και επιτυχή χρήση των μεμβρανών σε συστήματα καταλυτικών AM. Η μελέτη της απόδοσης των καταλυτικών μεμβρανών κάτω από ποικίλες παραμέτρους λειτουργίας όπως, τη σύνθεση τροφοδοσίας, τη θερμοκρασία και τη βαθμίδα πίεσης ανάμεσα στις δυο πλευρές της μεμβράνης μπορεί να συνεισφέρει στη βελτίωση του πειραματικού σχεδιασμού για την ανάπτυξη αποδοτικότερων AM.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. T. Engel, G. Ertl, “Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals”, *Adv. Catal.* 28 (1979) 1–78
2. H.-I. Lee, J.M. “White Carbon-monoxide oxidation over Ru (0 0 1)”, *J. Catal.* 63 (1980) 261–264.
3. P.J. Berlowitz, C.H.F. Peden, D.W. Goodman, “Kinetics of carbon monoxide oxidation on single-crystal palladium, platinum, and iridium”, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5213–5221.
4. G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, H.-J. Freund, “High-pressure carbon monoxide adsorption on Pt(111) revisited: A sum frequency generation study”, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3797–3802.
5. S.M. McClure, D.W. Goodman, “New insights into catalytic CO oxidation on Pt-group metals at elevated pressures”, *Chem. Phys. Lett.* 469 (2009) 1–13.
6. A.D. Allian, K. Takanabe, K.L. Fudjala, X. Hao, T.J. Truex, J. Cai, C. Buda, M. Neurock, E. Iglesia, “Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters”, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4498–4517.
7. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, “Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide”, *J. Catal.*, 115 (1989) 301–309.
8. C.K. Costello, J.H. Young, H.-Y. Law, Y. Wang, J.-N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, “On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃”, *Appl. Catal. A: General*, 243 (2003) 15–24.
9. N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K.Norskov, “On the origin of the catalytic activity of Au nanoparticles for low-temperature CO oxidation”, *J. Catal.* 223 (2004) 232–235.
10. K.Wong, Q. Zeng, A. Yu., “Gold catalysts: A new insight into the molecular adsorption and CO oxidation”, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 824–828.
11. N. Lopez, J.K. Norskov, “Catalytic CO oxidation by a Au nanoparticle: a density functional study”, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11262–11263.
12. J.A. Rodriguez, M. Perez, T. Jirsak, J. Evans, J. Hrbek, L. Gonzalez, “Activation of Au nanoparticles on oxide surfaces: reaction of SO₂ with Au/MgO(1 0 0)”, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 526–532

13. G. Mills, M.S. Gordon, H. Metiu, "Oxygen adsorption on Au particles and a rough Au(111) surface: the role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap", *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4198–4205.
14. D. Gavril, A. Georgaka, V. Loukopoulos, G. Karaiskakis, B.E. Nieuwenhuys, "On the mechanism of selective CO oxidation on nanosized Au/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Gold Bulletin* 39/4 (2006) 192–199.
15. C. Galletti, S. Fiorot, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, "Catalytic performance of Au–TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation for CO preferential oxidation in H₂- rich gases", *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 45–50.
16. D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, "Gold's future role in fuel cell systems", *J. Power Sources* 18 (2003) 298–303.
17. T.V. Choudhary, D.W. Goodman, "CO-free fuel processing for fuel cell applications", *Catal. Today* 77 (2002) 65–78.
18. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijjiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, "Adsorption of CO on gold supported on TiO₂", *Catal. Today* 36 (1997) 115–123
19. L. Guzzi, G. Peto, A. Beck, K. Frey, O. Geszti, G. Molnar, C. Daroczi, "Au nanoparticles deposited on SiO₂/Si(1 0 0): Correlation between size, electron structure, and activity in CO oxidation", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4332–4337.
20. L. Guzzi, D. Horvath, Z. Paszti, L. Toth, Z.E. Horvath, A. Karacs, G. Peto, "Modeling Au nanoparticles: Morphology, electron structure, and catalytic activity in CO oxidation", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3183–3193.
21. S.A. Varganov, R.M. Olson, M.S. Gordon, H. Metiu, "The interaction of oxygen with small gold clusters", *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 2531–2537.
22. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, "Low temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄", *J. Catal.* 144 (1993) 175–192.
23. J. Guzman, B.C. Gates, "Catalysis by supported Au: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of Au", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2672–2673.
24. J.C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, B.C. Gates, "Role of cationic gold in supported CO oxidation catalysts", *Topics in Catalysis* 44 (2007) 103–114.

25. G. Mills, M.S. Gordon, H. Metiu, "The adsorption of molecular oxygen on neutral and negative Au_n clusters ($n=2-5$)", *Chem. Phys. Lett.* 359 (2002) 493–499.
26. W.T. Wallace, R.L. Whetten, "Carbon monoxide adsorption on selected Au particles: highly size-dependent activity and saturation compositions", *J. Phys. Chem. B* 104 (47) (2000) 10964–10968.
27. G.C. Bond, D.T. Thomson, "Catalysis by gold", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319–388.
28. C.K. Costello, M.C. Kung, S.-H. Oh, Y. Wang, H.H. Kung, "Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/ γ -Al₂O₃", *Appl. Catal. A* 232 (2002) 159–168.
29. M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold", *Catal. Today* 36 (1997) 153–166.
30. C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, "CO adsorption on oxide supported gold: from small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles", *Surf. Sci.* 552 (2004) 27–34.
31. B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, "Catalytic activity of Au nanoparticles", *Nano Today* 8 (2013) 403–416.
32. G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and Au supported on TiO₂ for CO oxidation", *Catal. Lett.* 44 (1997) 83–87.
33. M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, "Onset of catalytic activity of Au particles on titania with the appearance of nonmetallic properties", *Science* 281 (1998) 1647–1650.
34. M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Nørskov, "Making gold less noble", *Catal. Lett.* 64 (2000) 101–106.
35. Y. Xu, M. Mavrikakis, "Adsorption and dissociation of O₂ on gold surfaces: effect of steps and strain", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9298–9307.
36. Z. Yan, S. Chinta, A.A. Mohamed, J.P. Fackler Jr., D.W. Goodman, "The role of Fcenters in catalysis by Au supported on MgO", *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1604–1605.
37. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Hakkinen, R.N. Barnett, U. Landman, "When gold is not noble: nanoscale gold catalysts", *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 9573–9578.

38. L.M. Molina, B. Hammer, “Active role of oxide support during CO oxidation at Au/MgO”, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 206102.
39. J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker, “Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via size-controlled gold colloids”, *J. Catal.* 181 (1999) 223–232.
40. S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, “Effect of calcination temperature on the catalytic activity of Au colloids mechanically mixed with TiO₂ powder for CO oxidation”, *Catal. Lett.* 56 (1998) 131–135.
41. M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, CO Oxidation over supported gold catalysts inert and active support materials and their role for the oxygen supply during reaction”, *J. Catal.* 197 (2001) 113–122.
42. S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno, “FT-IR study of Au/Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperature”, *Catal. Lett.* 47 (1997) 273–276.
43. M.A. Bollinger, M.A. Vannice, “A kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au—TiO₂ catalysts”, *Appl. Catal. B Environ.* 8 (1996) 417–443.
44. J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, “Use of a ceramic membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene and higher hydrocarbons”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4229–4234.
45. E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, “Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects”, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 198–220.
46. R. Dittmeyer, V. Höllein, K. Daub, “Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium”, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 173 (2001) 135–184.
47. L. Chalakov, L.K. Rihko-Struckmann, B. Munder, K. Sundmacher, “Oxidative dehydrogenation of ethane in an electrochemical packed-bed membrane reactor: Model and experimental validation”, *Chem. Eng. J.* 145 (2009) 385–392.
48. D. Casanave, P. Ciavarella, K. Fiaty, J.-A. Dalmon, “Zeolite membrane reactor for isobutane dehydrogenation: Experimental results and theoretical modeling”, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2807–2815.

49. N. Itoh, W.C. Xu, "Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone using palladium based membranes as catalysts", *Applied Catalysis A: General* 107 (1993) 83–100.
50. S. Tosti, A. Basile, G. Chiappetta, C. Rizzello, V. Violante, "Pd–Ag membrane reactors for water gas shift reaction", *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 23–30.
51. G. Saracco, H.W.J.P. Neomagus, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, "High-temperature membrane reactors: potential and problems", *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1997–2017.
52. M. Nakajima, A. Watanabe, N. Jimbo, K. Nishizawa, S. Nakao, "Forced-flow bioreactor for sucrose inversion using ceramic membrane activated by silanization", *Biotechnol Bioeng.* 33 (1989) 856–861.
53. J. Macanás, L. Ouyang, M.L. Bruening, M. Muñoz, J.C. Remigy, J.F. Lahitte, "Development of polymeric hollow fiber membranes containing catalytic metal nanoparticles", *Catal. Today* 156 (2010) 181–186.
54. A.V. Perdikaki, O.C. Vangeli, G.N. Karanikolos, K.L. Stefanopoulos, K.G. Beltsios, P. Alexandridis, N.K. Kanellopoulos, G.E. Romanos, "Ionic liquid-modified porous materials for gas separation and heterogeneous catalysis", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 16398–16411.
55. P. Migowski, J. Dupont, "Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids", *Chem.–Eur. J.* 13 (2007) 32–39.
56. H.L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, "Au@ZIF-8: CO oxidation over gold nanoparticles deposited to metal-organic framework", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11302–11303.
57. D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, M. Haruta, "Preparation and catalytic behavior of sub-nanometer gold deposited on TiO₂ by vacuum calcinations", *Res. Chem. Intermed.* 19 (1993) 1–13.
58. F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, "FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO₂.", *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 3625–3631.
59. R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of Au nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition–precipitation with NaOH and urea", *J. Catal.* 222 (2004) 357–367.

60. C.K. Costello, J. Guzman, J.H. Yang, Y.M. Wang, M.C. Kung, B.C. Gates, H.H. Kung, "Activation of Au/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: characterization by X-ray absorption near edge structure and temperature programmed reduction", *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12529–12536.
61. M.S. Chen, D.W. Goodman, "The structure of catalytically active Au on titania", *Science* 306 (2004) 252–255.
62. C.T. Campbell, "The active site in nanoparticle Au catalysis", *Science* 306 (2004) 234–235.
63. M.S. Chen, D.W. Goodman, "Structure–activity relationships in supported Au catalysts", *Catal. Today* 111 (2006) 22–33.
64. Y. Maeda, M. Okumura, S. Tsubota, M. Kohyama, M. Haruta, "Local barrier height of Au nanoparticles on a TiO₂ (1 1 0)-(1 × 2) surface", *Appl. Surf. Sci.* 222 (2004) 409–414.
65. D.C. Meier, D.W. Goodman, "The influence of metal particle size on adsorption energies: CO adsorbed on Au particles supported on TiO₂", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1892–1899.
66. D.C. Meier, V. Bukhtiyarov, D.W. Goodman, "CO adsorption on Au(1 1 0)-(1 × 2): an IRAS investigation", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12668–12671.
67. A. Martinelli, A. Matic, P. Johansson, P. Jacobsson, L. Börjesson, A. Fernicola, S. Panero, B. Scrosati, H. Ohno, "Conformational evolution of TFSI⁻ in protic and aprotic ionic liquids", *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 522–528.
68. K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, "Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a roomtemperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8179–8183.
69. J.C. Lassègues, J. Grondin, R. Holomb, P. Johansson, "Raman and *ab initio* study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid", *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 551–558.
70. L.F.O. Faria, M.M. Nobrega, M.L.A. Temperini, M.C.C. Ribeiro, "Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements", *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 481–484.

71. L.F.O. Faria, J.R. Matos, M.C.C. Ribeiro, “Thermal analysis and Raman spectra of different phases of the ionic liquid Butyltrimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide”, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 9238–9245.
72. S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela, “Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method”, *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 394–399.
73. M.C. Munisso, W. Zhu, G. Pezzotti, “Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina”, *Phys. Status Solidi B* 246 (2009) 1893–1900.
74. A.P. Naumenko, N.I. Berezovska, M.M. Biliy, O.V. Shevchenko, *Physics and Chemistry of Solid State* 9 (2008) 121–125.
75. K.L. Yeung, R. Aravind, R.J.X. Zawada, J. Szegner, G. Cao, A. Varma, “Nonuniform catalyst distribution for inorganic membrane reactors: Theoretical considerations and preparation techniques”, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4823–4838.

ΑΜΕΣΗ *IN SITU* ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ FERROFLUID

ΣΥΝΟΨΗ

Η ανάπτυξη σύνθετων υλικών, που συνδυάζουν τις εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου, διεγείρει το επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς προσδίδει νέες ευκαιρίες σε εφαρμογές γραφενίων ως υποστρώματα υβριδικών υλικών. Παρόλα αυτά, οι προσπάθειες για να αναπτυχθούν αυτές οι δομές είναι πολύπλοκες και περιέχουν την αναγωγή του γραφενίου και την περαιτέρω επεξεργασία του για την ανάπτυξη γραφενίου ιδανικό ως δομικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Σε αυτό το κεφάλαιο, περιγράφεται η ανάπτυξη του γραφενίου σε ένα στάδιο χωρίς καμμία χημική τροποποίηση ή περαιτέρω επεξεργασία χρησιμοποιώντας μια ένωση διπλής δράσης το μαγνητικό ρευστό «ferrofluid», που δρά τόσο ως καταλύτης, όσο και ως πρόδρομη ένωση χημικής εναπόθεσης ατμών (carbon chemical vapor deposition, CVD). Το υλικό αυτό αποτελείται από 2-5 στοιβάδες γραφενίου με εγκλεισμένα μαγνητικά νανοσωματίδια που του προσδίδουν μαγνητικές ιδιότητες. Το γραφένιο αυτό παρουσιάζει υψηλή ποιότητα, όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία Raman. Επίσης, οι ιδιότητες του ακατέργαστου γραφενίου διατηρούνται πλήρως, όπως και η μαγνητική ευαισθησία του, γεγονός που διαφαίνεται από τις μαγνητικές μετρήσεις Mossbauer, εξαιτίας των εγκλεισμένων νανοσωματιδίων Fe. Ιδιαίτερα, το υλικό είναι σταθερό εξαιτίας του εγκλεισμού των σωματιδίων από τις στοιβάδες του γραφενίου. Η σύνθεσή του υλικού είναι απλή και πραγματοποιείται σε CVD τεχνική, που είναι ιδανική για μεγάλης κλίμακας παραγωγή μαγνητοηλεκτρονικών, αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας, σύνθετων υλικών κ.α.

1. Εισαγωγή

Η μαγνητική λειτουργικότητα αποτελεί δέλεαρ σε εγγενώς μη μαγνητικό γραφένιο, ανοίγοντας νέους ορίζοντες σε υψηλής απόδοσης μαγνητοηλεκτρονικές συσκευές, συνδυάζοντας τις εξαιρετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου με το μαγνητισμό [1, 2]. Ανάλογες μαγνητικές γραφιτικές δομές πραγματοποιούνται μέσω εγκλεισμού μαγνητικών νανοσωματιδίων μέσα σε παχιά γραφιτικά φύλλα, [3, 4] παρουσιάζοντας μαγνητική συμπεριφορά [5, 6] και πολύ καλή σταθερότητα [7, 8]. Τα χαρακτηριστικά αυτά οφείλονται στο ανθεκτικό φύλλο του άνθρακα γύρω από τα λειτουργικά σωματίδια, στοχεύοντας σε εφαρμογές όπως στην ηλεκτρονική, μαγνητικό διαχωρισμό, μεταφορά φαρμάκων κ.α. Παρόλα αυτά, πρόσφατη εξέλιξη στις ιδιότητες και στις εφαρμογές του γραφενίου στοχεύει στην ελαχιστοποίηση του αριθμού των στοιβάδων, παράγοντας δομές οι οποίες είναι διακεκριμένες από τις ομόλογες του γραφίτη και με μοναδικά χαρακτηριστικά [9-11]. Διαπιστώνοντας τη δυνατότητα συνδυασμού των ιδιοτήτων του γραφενίου με μαγνητική συμπεριφορά, δίνεται έμφαση στην ανάπτυξη λειτουργικών δομών ή μέσω χειρισμού του πλέγματος γραφενίου ή μέσω συνδυασμού των γραφενίων με νανοσωματίδια, που έχουν μαγνητική συμπεριφορά. Σύμφωνα με αυτό, ένα μη-μαγνητικό γραφένιο υποβάλλεται σε πρόσμιξη, μέσω απομάκρυνσης των ατόμων άνθρακα από το πλέγμα γραφενίου και αντικατάστασής τους από μη-μαγνητικά, παράγοντας έτσι δομές που παρουσιάζουν μαγνητισμό [12]. Επίσης, αντίστοιχες δομές παρασκευάζονται μέσω σχηματισμού ατελειών πάνω σε λεπτά φύλλα Fe [2]. Εν τω μεταξύ, θεωρητικές μελέτες έχουν προβλέψει υψηλή μαγνητοαντίσταση του γραφενίου με Fe με επίκεντρο συσκευές ελέγχου spin [13]. Σύνθετες δομές γραφενίων με μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν επίσης παρασκευαστεί προσκολλώντας νανοσωματίδια πάνω σε σωρό γραφιτικών οξειδίων (graphene oxide, GO) ή τροποποιώντας το γραφένιο μέσω ένστροφησης (intercalation) ή επικαλύπτοντας τα σωματίδια με στοιβάδες γραφιτικών οξειδίων, χρησιμοποιώντας την υψηλή πυκνότητα των λειτουργικών ομάδων, που βρίσκονται στις επεξεργασμένες γραφιτικές επιφάνειες [14, 15]. Παρόλα αυτά, η μαγνητική λειτουργικότητα συνήθως βασίζεται στο σχηματισμό ατελειών πάνω στο πλέγμα γραφενίου και στην τροποποίηση της επιφάνειας με ισχυρά μέσα [15-21]. Οι διαδικασίες αυτές συχνά περιορίζουν τα χαρακτηριστικά των γραφενίων, άρα και των τελικών σύνθετων δομών. Οι διεργασίες που ακολουθούνται, κατά τη

μετατροπή σε γραφένιο με μαγνητική λειτουργικότητα, είναι οι οξειδωση-αποφλοίωση-αναγωγή, με σκοπό οι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο (υδρόξυ, καρβόξυ, επόξυ) να σχηματίζονται πάνω στα επίπεδα και στις κορυφές γραφενίων. Έτσι, παράγεται χημικά αναγμένο γραφιτικό οξείδιο (reduced graphene oxide, rGO), το οποίο αποτελείται από υψηλό ποσοστό ατελειών που παράγονται κατά τη διάρκεια της ισχυρής οξειδωσης και δεν μπορούν να εξαλειφθούν από την ακόλουθη θερμική κατεργασία [22]. Συνεπώς, τα τελικά προϊόντα (rGO or GO) είναι σημαντικά διαφορετικά από το γραφένιο.

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζεται ένα υλικό που αποτελείται από μη-τροποποιημένο γραφένιο λίγων στοιβάδων, που περιέχει εγκλεισμένα μαγνητικά νανοσωματίδια Fe. Το υλικό αυτό έχει ισχυρή δομή και ενσωματώνει τις ιδιότητες του μη επεξεργασμένου γραφενίου και τα μαγνητικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Έμφαση δίνεται, στις ενδείξεις της φασματοσκοπίας Raman. Οι μετρήσεις αυτές αποκαλύπτουν την υψηλή γραφιτική ποιότητα και επιβεβαιώνουν ότι, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, το τελικό γραφένιο αποτελείται από λίγες στοιβάδες (2-5), ισχυρές και συμμετρικές κορυφές 2D και υψηλή αναλογία εντάσεων, I_G/I_D . Ταυτόχρονα, τα ενσωματωμένα σωματίδια εισάγουν μαγνητική ευαισθησία στο υλικό με υψηλό ποσοστό φερομαγνητισμού, όπως επιβεβαιώνεται από την ανάλυση Mossbauer. Το υλικό παρασκευάζεται *in situ* πάνω σε υποστρώματα Si, μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών ενός σταδίου, με χρήση ferrofluid. Ένα αιώρημα νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου επικαλυμμένα με επιφανειοδραστικό, δρα ως καταλύτης και ως πηγή άνθρακα [23-25].

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Ανάπτυξη νανοδομών γραφενίων

Το οργανικό ferrofluid (EMG 911, Ferrotec Corp.) αποτελείται από ένα αιώρημα σταθεροποιημένων με επιφανειοδραστικό Fe_3O_4 σωματιδίων, και εφαρμόζεται πάνω σε ένα υπόστρωμα (wafer) Si, μέχρι να καλυφθεί πλήρως η επιφάνειά του. Ακολουθεί θερμική κατεργασία στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 ώρα για να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σταθεροποιηθούν τα σωματίδια πάνω στο υπόστρωμα. Έπειτα, τα υποστρώματα Si, που φέρουν το ferrofluid, τοποθετούνται πάνω σε ένα κεραμικό δειγματοφορέα και εισάγονται στο κέντρο του αντιδραστήρα CVD. Ο θάλαμος του αντιδραστήρα αποτελείται από ένα σωλήνα ανοξειδώτου χάλυβα που εισέρχεται ομοαξονικά μέσα σε ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών εξοπλισμένο από έναν ελεγκτή θερμοκρασίας. Μια σειρά από τρεις ηλεκτρονικούς ελεγκτές ροής μάζας (Bronkhorst F-201C) ελέγχουν τη ροή των αερίων He, H_2 , και C_2H_4 . Η θερμοκρασία μέσα στο φούρνο αυξάνεται μέχρι το σημείο CVD με ρυθμό $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ υπό ροή H_2/He και διατηρείται σταθερή υπό ροή αερίου μίγματος $\text{H}_2/\text{He}/\text{C}_2\text{H}_4$ στην επιθυμητή χρονική διάρκεια CVD. Η σύνθεση ολοκληρώνεται με καθαρισμό με He και ψύξη με μείωση της θερμοκρασίας με ρυθμό $1\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

2.2 Χαρακτηρισμός

Η φασματοσκοπία Mossbauer διεξάγεται χρησιμοποιώντας ένα σταθερό φασματόμετρο επιτάχυνσης με μια πηγή Co^{57} (Rh) ρυθμισμένη, χρησιμοποιώντας ένα μεταλλικό φύλλο α-σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου. Όλες οι ισομερείς μετατοπίσεις παραθέτονται σε σχέση με τον α-Fe σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα σε μορφή σκόνης μετρώνται σε ένα κρυοστάτη Oxford Instruments σε εύρος θερμοκρασιών 78-300 K. Ένα μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID χρησιμοποιείται για τις μαγνητικές μετρήσεις. Οι μετρήσεις SQUID ZFC/FC διεξάγονται σε ένα πεδίο 200 Oe. Η φασματοσκοπία Raman εκτελείται χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Renishaw Invia Raman, εξοπλισμένο με ένα αναπόσπαστο μικροσκόπιο (Leica DM 2500 M) και ένα ψυχρό ανιχνευτή Peltier συζευγμένου φορτίου. Η ακτινοβολία στα 514.5 nm από ένα λέιζερ 50 mW Ar-ion

χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης στα 1.5 mW, με σκοπό να αποφευχθούν τα θερμικά φαινόμενα. Η διέγερση πραγματοποιείται μέσω ενός αντικειμενικού φακού 50x και η σκέδαση Raman ανιχνεύεται σε μια γεωμετρία οπισθοσκέδασης (180°). Η φασματική ανάλυση με χρήση βήματος 2400 grooves/mm είναι περίπου 1 cm⁻¹. Τα δείγματα για ανάλυση TEM προετοιμάζονται με απομάκρυνση λίγης ποσότητας γραφενίου από το υπόστρωμα, διασπείροντας το σε αιθανόλη και εναποθέτοντας μια σταγόνα του αιωρήματος πάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμμένο με άνθρακα (a carbon-coated copper TEM grid). Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, FEI CM20, που λειτουργεί στα 200 kV. Ο χαρακτηρισμός SEM πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, JEOL JSM-7401F. Η υγρή ποροσιμετρία αζώτου πραγματοποιείται με ένα ποροσίμετρο, Autosorb-1MP (Quantachrome). Τα δείγματα πριν τις μετρήσεις απαερώνονται κατά τη διάρκεια της νύχτας στους 250 °C και σε υψηλό κενό. Η χωρητικότητα προσρόφησης του νερού και του n-εξανίου μετράται σε διάταξη σταθμική. Το σύστημα μέτρησης (balance head MK2-M5, CI Precision) έχει ανάλυση 0.1 μg και ακρίβεια ±0.3 μg. Πριν ξεκινήσουν τα πειράματα, το νερό και το n-εξάνιο απαερώνονται με διαδοχικούς κύκλους τήξης /ψύξης, ενώ κενό αέρος αντλεί μη συμπυκνωμένα αέρια. Η ποσότητα του γραφενίου, που χρησιμοποιείται σε κάθε πείραμα έχει μάζα περίπου 50 mg. Τα δείγματα απαερώνονται υπό υψηλό κενό (10⁻⁵ mbar) και σε μια μέγιστη θερμοκρασία στους 250 °C, για 24 ώρες. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες και η χωρητικότητα του υλικού μελετώνται σε ένα ποτενσιόμετρο, Metrohm Autolab PGSTAT302, στο οποίο γίνονται μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (cyclic voltammetry, CV), ηλεκτροχημικής εμπέδησης και γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης. Ένα φύλλο Pt χρησιμοποιείται ως μετρητής και ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάζεται με εναπόθεση σταγόνας του αιωρήματος γραφενίου πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC). Ένα υδατικό διάλυμα 0.5 M KCl χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης. Το υλικό του ηλεκτροδίου ετοιμάζεται ως εξής: αναμίχνούνται 5 mg του υλικού προς μελέτη με 0.5 mL αιθανόλης και 10 μL nafion και αναδεύονται σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Στη συνέχεια, 30 μL του αιωρήματος στάζουν στο ηλεκτρόδιο GC και το ηλεκτρόδιο στεγνώνει σε φούρνο για 2 ώρες στους 70 °C. Η μάζα του υλικού στο ηλεκτρόδιο υπολογίζεται να είναι ίση με 30 μg, θεωρώντας ότι η μύτη του ηλεκτροδίου GC έχει διάμετρο 3 mm. Οι μετρήσεις CV πραγματοποιούνται μεταξύ -

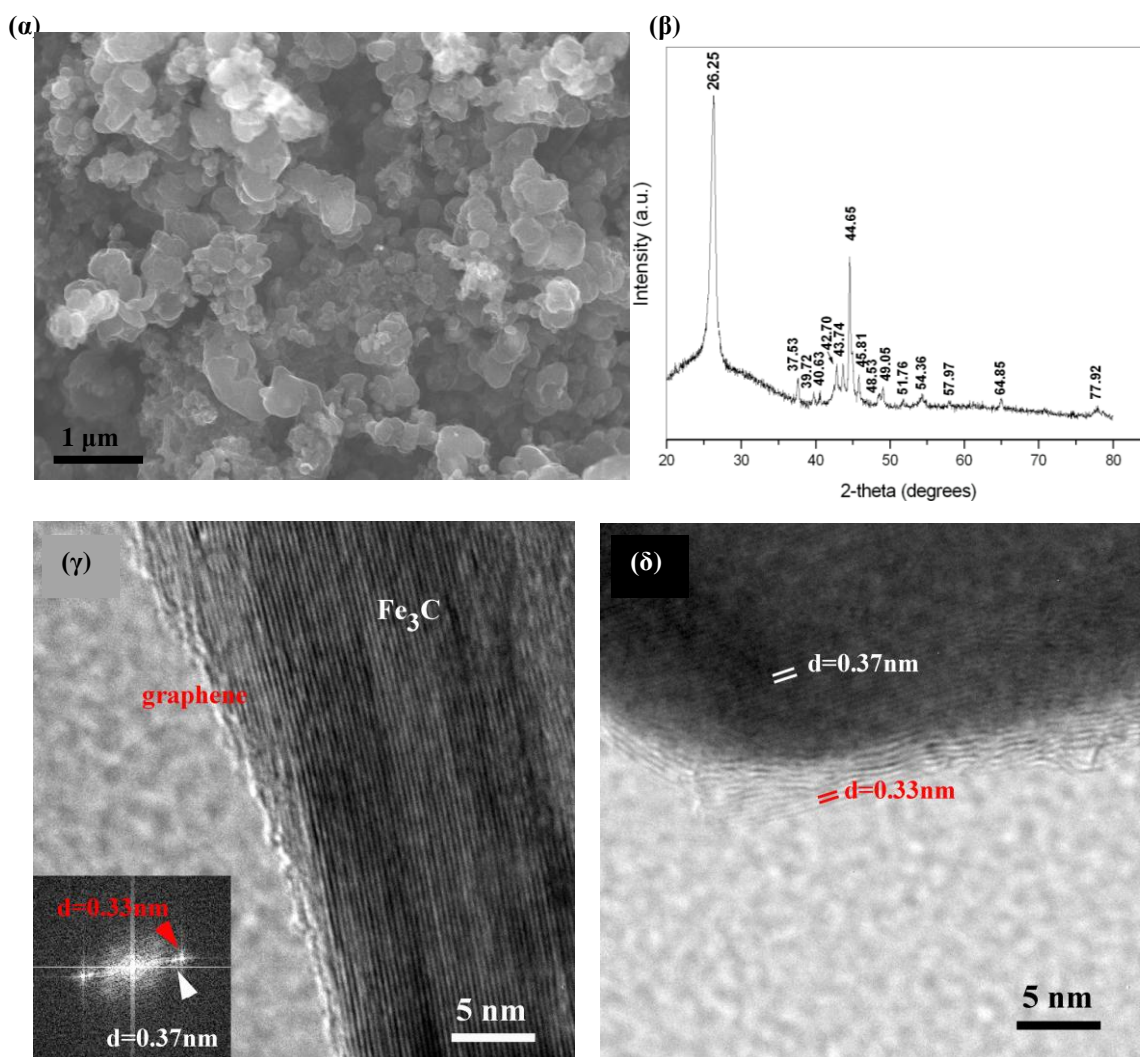
1V και +1V σε διάφορους δυνητικούς ρυθμούς σάρωσης. Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης διεξάγονται σε περιοχή συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz. Οι μετρήσεις φόρτισης-εκφόρτισης πραγματοποιούνται σε σταθερές τιμές ρεύματος 0.01 mA και 0.05 mA. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του υλικού παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Η υψηλής ανάλυσης απεικόνιση του TEM (Σχήμα 1γ, δ), που αντιστοιχεί σε 3 ώρες ανάπτυξης στους 740 °C, παρουσιάζει τα σωματίδια του καταλύτη και τις πυρηνοποιημένες στοιβάδες γραφενίων γύρω από αυτά. Το ένθετο στο Σχήμα 1γ αντιστοιχεί σε Fast Fourier Transform του πλέγματος και δείχνει δυο σημεία που σχετίζονται με την πλεγματική απόσταση του σεμεντίτη (καρβίδιο σιδήρου) ($d=0.37$ nm) και των στοιβάδων γραφενίου ($d=0.33$ nm). Ο αριθμός των στοιβάδων κυμαίνεται από 2 έως 6. Τα αποτελέσματα από την τεχνική περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) (Σχήμα 1β) δείχνουν μια οικογένεια κορυφών περίθλασης στην περιοχή 2θ από 35° έως 80° . Οι κορυφές αυτές κυρίως αντιστοιχούν σε σεμεντίτη καρβίδιο σιδήρου επιβεβαιώνοντας τη σύνθεση των εγκλεισμένων σωματιδίων. Η κορυφή στις 26.25° προέρχεται από αντανάκλαση (002) λίγων γραφιτικών στοιβάδων, που περιβάλλουν τα σωματίδια ή συγχωνεύονται στους χώρους μεταξύ των σωματιδίων. Ιδιαίτερα, οι εικόνες SEM (Σχήμα 1α) δείχνουν ότι νανοσωλήνες άνθρακα δεν σχηματίζονται σε αυτό το επίπεδο υπόστρωμα ανάπτυξης [24].

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση των δομών, πραγματοποιείται συστηματική τροποποίηση των συνθηκών ανάπτυξης και ταυτόχρονα οι ιδιότητες των δειγμάτων μελετώνται με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman. Συγκεκριμένα, ρυθμίζονται η διάρκεια ανάπτυξης, η θερμοκρασία, και ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας κατά την ψύξη. Το στάδιο της πύρωσης στους 400 °C για 5 λεπτά έγινε σε επιλεγμένα δείγματα. Ο ρυθμός ροής των αερίων και η σύστασή τους, όπως και οι ιδιότητες του καταλύτη δεν υπόκεινται σε αλλαγές. Βρέθηκε ότι, η διάρκεια της ισόθερμης επεξεργασίας CVD επηρεάζει τη γραφιτική ποιότητα και καθόρισε τον αριθμό των στοιβάδων. Το φάσμα Raman, που απεικονίζεται στο Σχήμα 2α, αντιστοιχεί σε χρόνους CVD από 5 min έως 5 ώρες στους 740 °C. Το φάσμα αποτελείται από τρεις βασικές χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου. Συγκεκριμένα, η κορυφή 2D γύρω στα 2700 cm^{-1} οφείλεται στη δεύτερης τάξης διαδικασία δυο φωνονίων (second-order two-phonon process), η κορυφή G στα 1600 cm^{-1} εκπροσωπεί την εφαπτομενική κατάσταση (tangential stretching mode) του εξαιρετικά προσανατολισμένου

εξαγωνικού γραφίτικου πλέγματος και η κορυφή D στα 1350 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των πλεγματικών ατελειών των υβριδικών sp^2 ατόμων άνθρακα, των



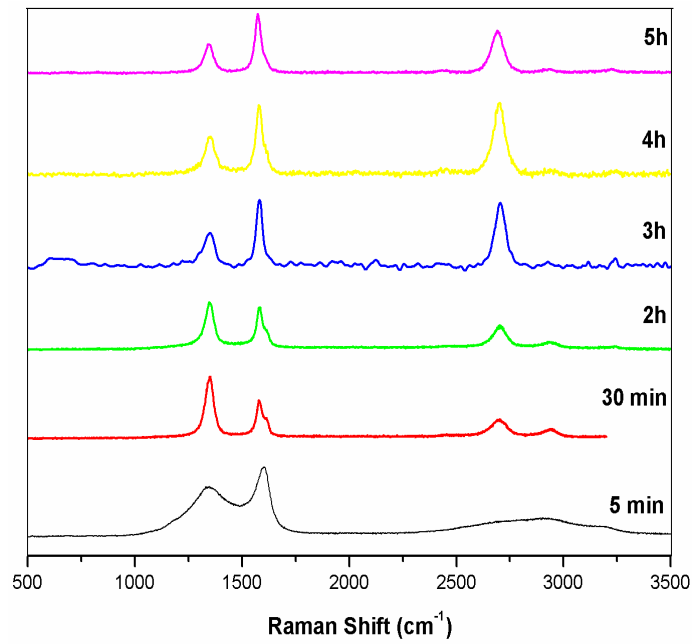
Σχήμα 1. (α) Εικόνα SEM του γραφενίου που αναπτύχθηκε με CVD. (β) Το φάσμα XRD που ταυτοποιεί τη φάση σεμεντίτη (Fe_3C). (γ), (δ) Εικόνες HR-TEM δείχνουν στις στοιβάδες γραφενίου γύρω από το σεμεντίτη για το δείγμα που αναπτύχθηκε στους $740\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες. Επιβεβαιώνονται με FFT οι πλεγματικές αποστάσεις γραφενίου και σεμεντίτη.

επιδράσεων κακού προσανατολισμού των επιπέδων ή/και των εναποθέσεων άμορφου άνθρακα. Οι αλλαγές στο σχήμα, τη θέση και τη σχετική ένταση των τριών κορυφών αντικατοπτρίζουν την εξέλιξη στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του τελικού υλικού [26]. Σε γραφένιο πολλαπλών στοιβάδων, το σχήμα της κορυφής 2D είναι ακανόνιστο και παρουσιάζει περισσότερες από μια κορυφές, σε αντίθεση με τα γραφένια μονής και λίγων στοιβάδων, όπου η κορυφή 2D παρουσιάζεται

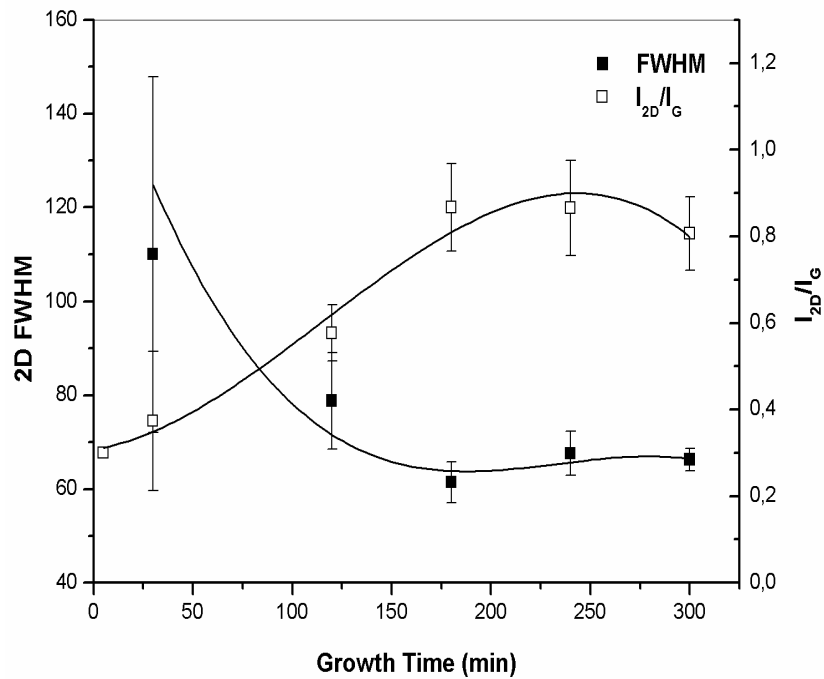
ομοιόμορφη, οξεία και συμμετρική [27]. Επιπλέον, η τιμή FWHM της κορυφής 2D έχει βρεθεί ότι αποτελεί ποσοτικό καθορισμό του αριθμού των στοιβάδων σε γραφένιο λίγων στοιβάδων (έως και πέντε στοιβάδες) [28]. Ο Hao και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη συμπεριφορά Raman αυτών των δομών και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, σύμφωνα με την τιμή του FWHM της κορυφής 2D, υπάρχουν σταθερές, σημαντικές, και διακριτές τιμές για γραφένια μιας, δυο, τριών, τεσσάρων και πέντε στοιβάδων γραφενίου στα $27.5 \pm 3.8 \text{ cm}^{-1}$, $51.7 \pm 1.7 \text{ cm}^{-1}$, $56.2 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, $63.1 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$, και $66.1 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Στα γραφένια, τα οποία είναι παχύτερα από πέντε στοιβάδες, η κορυφή 2D γίνεται ίδια με του γραφίτη εξαιτίας της συνεχούς ρήξης της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας [26].

Είναι εμφανές από το φάσμα στο Σχήμα 2α ότι στα 30 min CVD, η ποιότητα του υλικού είναι αρκετά χαμηλή. Η κορυφή 2D είναι ευρεία με χαμηλή ένταση και η κυρίαρχη κορυφή D έχει υψηλότερη ένταση από τη κορυφή G. Όσο η διάρκεια ανάπτυξης αυξάνεται, η ένταση της κορυφής 2D αυξάνει και για χρόνους ανάπτυξης πάνω από 3 ώρες γίνεται σχεδόν ίση με τη κορυφή G με ομοιόμορφο και συμμετρικό σχήμα. Αντίθετα, η σχετική ένταση της κορυφής D περιορίζεται σημαντικά και γίνεται χαμηλότερη από τις άλλες κορυφές. Η τέλεια ποιότητα δομής του υλικού, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις Raman, οφείλεται στην απουσία χημικής επεξεργασίας κατά τη σύνθεση. Το αντίθετο ισχύει σε ανάλογες μελέτες, κατά τις οποίες συνήθως παράγουν μαγνητικά σωματίδια που καλύπτονται από παχιά φύλλα γραφίτη [29, 30], ή μαγνητικά σύνθετα γραφενίων που υποβάλλονται σε χημική τροποποίηση για να παραχθεί το τελικό προϊόν [18, 21]. Εστιάζοντας περισσότερο στη κορυφή 2D, στο Σχήμα 2β απεικονίζεται η ένταση της σε σχέση με την αναλογία των εντάσεων των κορυφών, I_{2D}/I_G , και η τιμή FWHM έναντι του χρόνου ανάπτυξης. Παρατηρείται ότι, κατά τη διάρκεια αύξησης του χρόνου ανάπτυξης, η ένταση της κορυφής 2D αυξάνεται και η τιμή FWHM μειώνεται. Για μικρούς χρόνους ανάπτυξης (μέχρι 2 ώρες) η τιμή FWHM είναι υψηλότερη από 70 κυματάριθμους, επιβεβαιώνοντας ότι το γραφένιο πολλαπλών στοιβάδων παράγεται καλύπτοντας τα μαγνητικά σωματίδια. Η σταθεροποίηση επέρχεται στην ανάπτυξη 3 ωρών και η συμπεριφορά έχει την τάση να αντιστραφεί σε παρατεταμένη διάρκεια ανάπτυξης (5 ώρες). Σύμφωνα με τις τιμές FWHM, γραφένια με 3-5 γραφιτικές στοιβάδες αναπτύσσονται σε χρόνους CVD μεταξύ 3 έως 5 ωρών. Η διάρκεια ανάπτυξης αυτή θεωρείται η βέλτιστη, υπό τις συνθήκες που μελετάται. Το γεγονός αυτό

επιβεβαιώνεται με την ανάλυση TEM, όπως φαίνεται στα Σχήματα 1γ και δ, που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη 3 ωρών σε θερμοκρασία 740 °C. Η εξάρτηση του αριθμού των στοιβάδων από τη διάρκεια ανάπτυξης οφείλεται στη διάχυση του ατομικού άνθρακα στα καταλυτικά σωματίδια Fe στην εσωτερική δομή του γραφενίου καθώς και στην κινητική διάχυσης στην εξωτερική δομή, κατά τη λήξη της ανάπτυξης, που καθορίζει την έκταση σχηματισμού του γραφενίου.



α



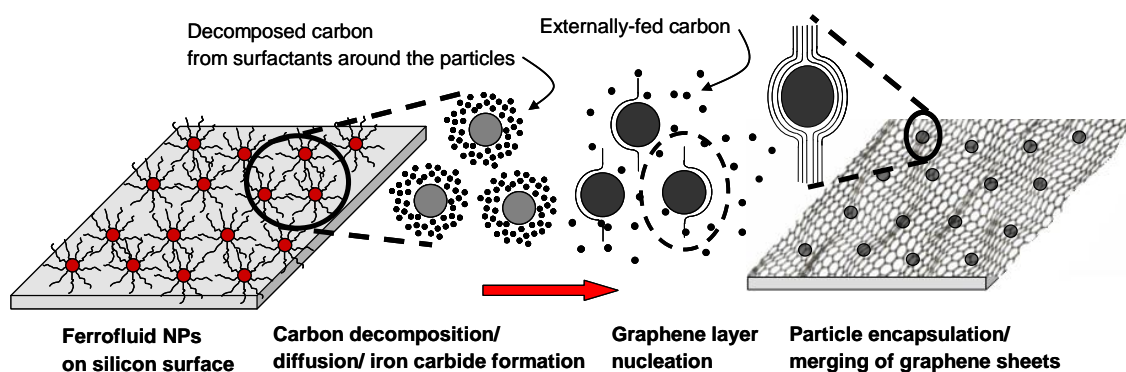
β

Σχήμα 2. (α) Το φάσμα Raman για διάφορους χρόνους ανάπτυξης. **(β)** Οι τιμές FWHM της κορυφής 2D και η αναλογία εντάσεων I_{2D}/I_G με το χρόνο. Η θερμοκρασία ανάπτυξης είναι 740 °C.

Επίσης, μελετάται η επίδραση του ρυθμού ψύξης μετά την ανάπτυξη. Δυο τρόποι ψύξης εφαρμόζονται, ο γρήγορος και ο αργός. Συγκεκριμένα, κατά το γρήγορο τρόπο τα δείγματα εκθέτονται από τη θερμοκρασία CVD κατευθείαν στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ κατά τον αργό τρόπο τα δείγματα ψύχονται σταδιακά μέσα στο θάλαμο CVD υπό αδρανή ατμόσφαιρα χρησιμοποιώντας ρυθμό πτώσης της θερμοκρασίας $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Παρατηρείται σε κάθε ανάλυση Raman ότι, τα δείγματα που υποβάλλονται σε αργή ψύξη, παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά, από εκείνα με το γρήγορο τρόπο ψύξης. Επιπλέον, πραγματοποιείται θερμική κατεργασία μετά την ανάπτυξη επιλεγμένων δειγμάτων, και βρέθηκε ότι η θέρμανση στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 5 min σε αέρα περιορίζει τη σχετική ένταση της κορυφής D και για δείγματα που αναπτύσσονται στους $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 3, 4, και 5 ώρες CVD ευνοεί την αύξηση της αναλογίας εντάσεων ανάμεσα στις κορυφές 2D και D (I_{2D}/I_D) από 30% σε 60%. Συνήθως, η κορυφή D προέρχεται από τις ατέλειες πλέγματος, τον κακό προσανατολισμό των στοιβάδων γραφενίου ή/και τις εναποθέσεις άμορφου άνθρακα. Παρ'όλα αυτά, η σημαντική μείωση της έντασης της κορυφής D, που επιτυγχάνεται με τη σύντομη θερμική κατεργασία στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, υποδηλώνει ότι ένα μεγάλο τμήμα της κορυφής D προέρχεται από άμορφο άνθρακα. Ο άμορφος άνθρακας έχει εναποτεθεί κατά τη διάρκεια του CVD, όπως επίσης έχει παρατηρηθεί όταν νανοσωληνές άνθρακα αναπτύχθηκαν όμοια [31, 32]. Πραγματοποιούνται πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες ανάπτυξης και δείχνουν ότι η ανάπτυξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες παράγει δομές κατώτερης ποιότητας από τις δομές που αναπτύσσονται στους $740\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ένας προτεινόμενος μηχανισμός για το σχηματισμό μαγνητικών δομών γραφενίου, σύμφωνα με τα δομικά και μορφολογικά στοιχεία. Πιο αναλυτικά, ένα λεπτό στρώμα του αιωρήματος ferrofluid εφαρμόζεται αρχικά πάνω στην πυριτική επιφάνεια. Το αιώρημα δρά όχι μόνο ως καταλύτης, μέσω των νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου, αλλά και ως αρχική πηγή άνθρακα, μέσω των οργανικών ομάδων, που σταθεροποιούν τα σωματίδια μέσα στο αιώρημα. Αρχικά, τα καλυμμένα με επιφανειοδραστικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 ανάγονται κατά την έκθεσή τους σε H_2 (ροή σταθερή), όσο η θερμοκρασία του φούρνου CVD αυξάνεται και έπειτα μετατρέπονται σε καρβίδια σιδήρου μέσω διάχυσης των ατόμων άνθρακα [33], όπως επιβεβαιώνεται από το XRD (Σχήμα 1β). Ο ατομικός άνθρακας αρχικά προέρχεται από την αποσύνθεση του καλυμμένου σωματιδίου με τα

επιφανειοδραστικά και στη συνέχεια από την εξωτερική τροφοδοσία C_2H_4 που εισάγεται μέσω του αντιδραστήρα στη θερμοκρασία CVD [24, 31]. Η πυρηνοποίηση του γραφενίου λαμβάνει χώρα πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων και τις στοιβάδες γραφενίου. Οι στοιβάδες γραφενίου διαχωρίζονται από τα πυκνά εναποτιθέμενα σωματίδια καρβιδίων σιδήρου, συγχωνεύονται μεταξύ τους ενώ εμπεριέχουν τα σωματίδια, τα οποία αναδιατάσσονται κατά την ανάπτυξη.

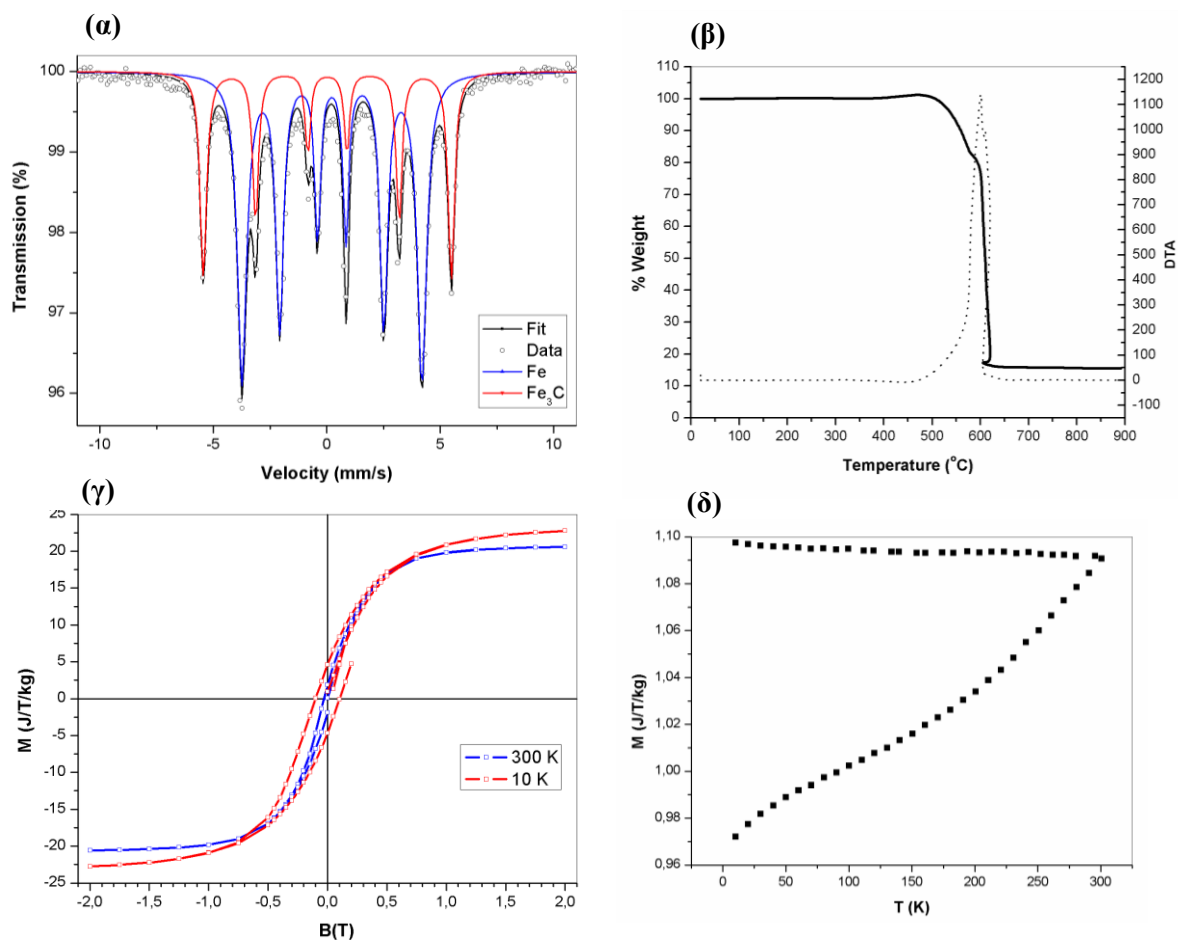


Σχήμα 3. Μηχανισμός ανάπτυξης γραφενίου. Τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 που περιβάλλονται με το επιφανειοδραστικό εφαρμόζονται σε επιφάνεια Si και μετατρέπονται σε καρβίδιο σιδήρου μέσω διάχυσης άνθρακα, που προέρχεται από την αποσύνθεση των ομάδων του επιφανειοδραστικού και της εξωτερικής τροφοδοσίας C_2H_4 .

Οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιούνται στο τελικό προϊόν για να αξιολογηθεί η μαγνητική του συμπεριφορά. Το φάσμα Mossbauer στους 80 K (Σχήμα 4α) παρουσιάζει δυο φάσεις που περιέχουν σίδηρο, αυτή του καρβιδίου Fe_3C και του α -Fe, αντίστοιχα. Η φάση καρβιδίου αποτελεί σχεδόν το 70% του σιδήρου και αποτελεί μια ενιαία, ελαφρώς διευρυμένη και καλά αναλυμένη εξάδα με ισομερής μετατόπιση 0.33 mm/s και πεδίο 24.7 T, και με αμελητέα αλληλεπίδραση τετραπολική, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [34]. Οι μετρήσεις μαγνήτισης Squid (Σχήμα 4γ) αποδεικνύουν ότι το υλικό είναι φερομαγνητικό με υστέρηση σε χαμηλή θερμοκρασία (10 K) και σε θερμοκρασία δωματίου. Η μαγνήτιση του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου είναι 21 J/T/kg σε 2 T. Η Θερμοσταθμική ή θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA) υπό οξειδωτικές συνθήκες, υποδεικνύει ότι το δείγμα αποτελείται από 10.8 wt % Fe, όπως διαφαίνεται

στο Σχήμα 4β, αποδίδοντας μία αντίστοιχη μαγνήτιση 194J/T/kg για το σίδηρο στο σύνθετο υλικό. Δεδομένου ότι, ο σίδηρος είναι στις μορφές Fe₃C (70%) και α-Fe (30%), προσδίδει μια μέση μαγνήτιση για τις φάσεις σιδήρου στα 185 J/T/kg. Αυτή η τιμή είναι υψηλότερη από την αναμενόμενη. Πράγματι, σε θερμοκρασία δωματίου η μαγνήτιση του Fe₃C είναι 140 J/T/kg [35], και του α-Fe είναι 220 J/T/kg, και η θεωρητική τιμή είναι 163 J/T/kg για κάθε μίγμα 70/30. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην ενίσχυση του σιδήρου των σωματιδίων που είναι εγκλεισμένα στις στοιβάδες γραφενίου. Οι μετρήσεις πεδίου ψύξης (field cooling, FC) (Σχήμα 4δ) δείχνουν μια μονότονη αύξηση του τμήματος ZFC και ένα επίπεδο πλατώ στα δεδομένα FC καθώς το δείγμα ψύχεται.

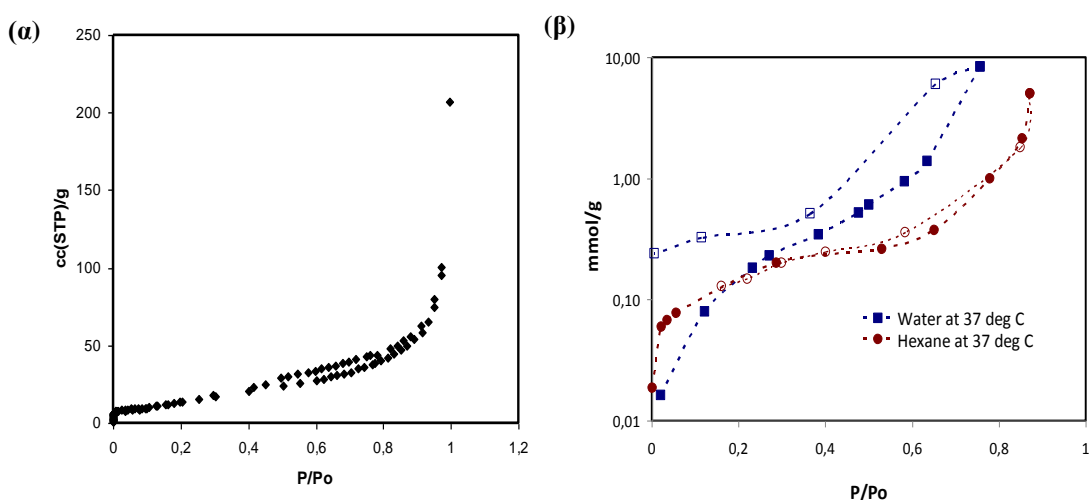
Τα πειράματα ρόφησης και οι μετρήσεις ποροσιμετρίας, που ακολουθούν, διερευνούν επιπρόσθετες παραμέτρους μορφολογίας του υλικού. Οι πληροφορίες από τις μετρήσεις αυτές είναι σημαντικές για τη συμπεριφορά του γραφενίου σε πολικά και μη πολικά περιβάλλοντα και ταυτόχρονα για την εφαρμογή του ως υπόστρωμα για υβριδικά υλικά. Η ισόθερμη προσρόφησης αζώτου του δείγματος που παράγεται στους 740 °C για 3 ώρες παρουσιάζεται στο Σχήμα 5α. Το δείγμα εμφανίζει ισόθερμη προσρόφησης με βρόγχο υστέρησης που ταιριάζει σε υλικό με συμπεριφορά τριχοειδούς συμπύκνωσης με μεσοπόρους. Αυτοί οι μεσοπόροι πιθανόν να σχηματίζονται λόγω της κοντινής διευθέτησης των σωματιδίων σιδήρου κατά την εναπόθεση ferrofluid, και την αναδιάταξη των σωματιδίων και συγχώνευση των στοιβάδων γραφενίου που παράγονται γύρω τους κατά την ανάπτυξη [23], όπως φαίνονται στις εικόνες SEM (Σχήμα 1α). Η ειδική επιφάνεια είναι 60 m²/g, όπως υπολογίζεται με τη μέθοδο Brunauer Emmett Teller (BET). Αυτός ο *in situ* σχηματισμός πορώδους κατά την ανάπτυξη σε πυρίτιο, μπορεί να είναι επωφελής για την πρόσβαση υγρών μέσων στα ενεργά κέντρα των δομών. Για παράδειγμα, διευκολύνεται η διάχυση ιόντων ηλεκτρολύτη με μικρότερη αντίσταση σε όλο τον όγκο και συνδυάζεται με τις ιδιότητες και την σταθερότητα του υλικού, όπως περιγράφεται παραπάνω. Ακόμα, το υλικό αυτό είναι ιδανικό για εφαρμογές υψηλής απόδοσης υπερπυκνωτών, για μπαταρίες ιόντων λιθίου και γενικά για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών εκμεταλλεύοντας την ύπαρξη των μεσοπόρων για την προσκόλληση μεταλλικών νανοσωματιδίων [21, 36].



Σχήμα 4. (α) Το Φάσμα Mössbauer στα 80K αποκαλύπτει την παρουσία καρβιδίου Fe_3C (70%) και $\alpha-Fe$ (30%). (β) Φάσμα TGA (γ) Μαγνήτιση Squid σε 10K και θερμοκρασία δωματίου. (δ) Μετρήσεις ZFC και FC. Το δείμα αναπτύχθηκε στους 740 °C για 3 ώρες.

Οι ισόθερμες προσρόφησης του n-εξανίου και του νερού στους 37 °C παρουσιάζονται στο Σχήμα 5β. Παρατηρείται ότι προσροφώνται υψηλότερες ποσότητες n-εξανίου από ότι νερού στη χαμηλής πίεσης περιοχή ($P/P_0 < 0.2$), όπου η προσρόφηση είναι κυρίαρχη από την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων ατμού και των στοιβάδων γραφενίου. Αυτό το χαρακτηριστικό αποκαλύπτει ότι το σύνθετο παρουσιάζει πρώτα υδροφοβικό χαρακτήρα. Για σχετικές πιέσεις υψηλότερες από 0.3, η κατανάλωση νερού ανεβαίνει γρηγορότερα και εντατικότερα σε σχέση με του n-εξανίου. Αυτό οφείλεται στο μικρό μέγεθος των μορίων του νερού, που επιτρέπει μεγαλύτερες ποσότητες μορίων νερού να φιλοξενηθούν σε ένα δεδομένο χώρο. Επίσης, κατά το σχηματισμό πολλαπλών στρωμάτων των

προσροφημένων μορίων, οι δεσμοί υδρογόνου στο νερό ενισχύουν τη διαμοριακή συγγένεια αυξάνοντας τη χωρητικότητα ρόφησης σε αντίθεση με το n-εξάνιο. Αντίθετα, η πρόσληψη n-εξανίου παρουσιάζει μια ξαφνική βελτίωση μετά την σχετική πίεση με τιμή 0.85, η οποία αποδίδεται στην τριχοειδή συμπύκνωση των διασωματιδιακών χώρων, που ευνοούνται σε αυτό το εύρος πίεσης. Είναι επίσης αξιοσημείωτη η έντονη υστέρηση εκρόφησης νερού σε όλο το εύρος των σχετικών πιέσεων. Αυτό αποδίδεται στη δυσκολία των μορίων του νερού, που προσροφώνται στα ενδιάμεσα διαστήματα του υλικού, να απελευθερώνονται κατά την εκκένωση λόγω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών μοριακών στρωμάτων, σε αντίθεση με τα μόρια του n-εξανίου, που δεν εμφανίζουν τέτοιες διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις.



Σχήμα 5. (α) Ποροσιμετρία LN₂ του γραφενίου **(β)** Ισόθερμες ρόφησης (προσρόφηση:γεμάτα σημεία, εκρόφηση:ανοιχτά σημεία) σε πολικές (νερό) και μη-πολικές (εξάνιο) φάσεις στους 37 °C. Το δείγμα αναπτύχθηκε στους 740 °C για 3 ώρες.

Στη συνέχεια πραγματοποιούνται μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας, ηλεκτροχημικής εμπέδησης και μετρήσεις γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης στο αναπτυγμένο υλικό. Οι μετρήσεις CV γίνονται με ρυθμούς σάρωσης δυναμικού στα 10, 50, 100, 200, 300 και 500 mV/s, και οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιούνται σε εύρος συχνοτήτων από 0.1 Hz έως 100 kHz. Η ειδική χωρητικότητα του υλικού εκτιμάται με ποικίλους τρόπους. Αρχικά, υπολογίζεται με ενσωμάτωση της περιοχής που περικλείεται εντός του βρόχου CV ως εξής:

$$C_{CV} = \frac{1}{2m\Delta V_s} \int i\Delta V \quad (1)$$

Όπου m είναι η μάζα του ηλεκτροδίου, DV είναι το εύρος δυναμικού ($DV = 2$), s είναι ο ρυθμός σάρωσης και i είναι το ρεύμα απόκρισης σε ένα δεδομένο δυναμικό V . Η δεύτερη μέθοδος συνεπάγεται την εκτίμηση από την αντίσταση του φανταστικού μέρους στη χαμηλότερη μετρούμενη συχνότητα χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$C_z = \frac{1}{2\pi f Z_{imag} m} \quad (2)$$

Όπου f είναι η χαμηλότερη συχνότητα που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις, Z_{imag} είναι το μετρούμενο φανταστικό μέρος της εμπέδησης και m είναι η μάζα του ηλεκτροδίου. Επίσης, οι καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης χρησιμοποιούνται για εκτίμηση της ειδικής χωρητικότητας λαμβάνοντας υπόψιν την κλίση της εκφόρτισης:

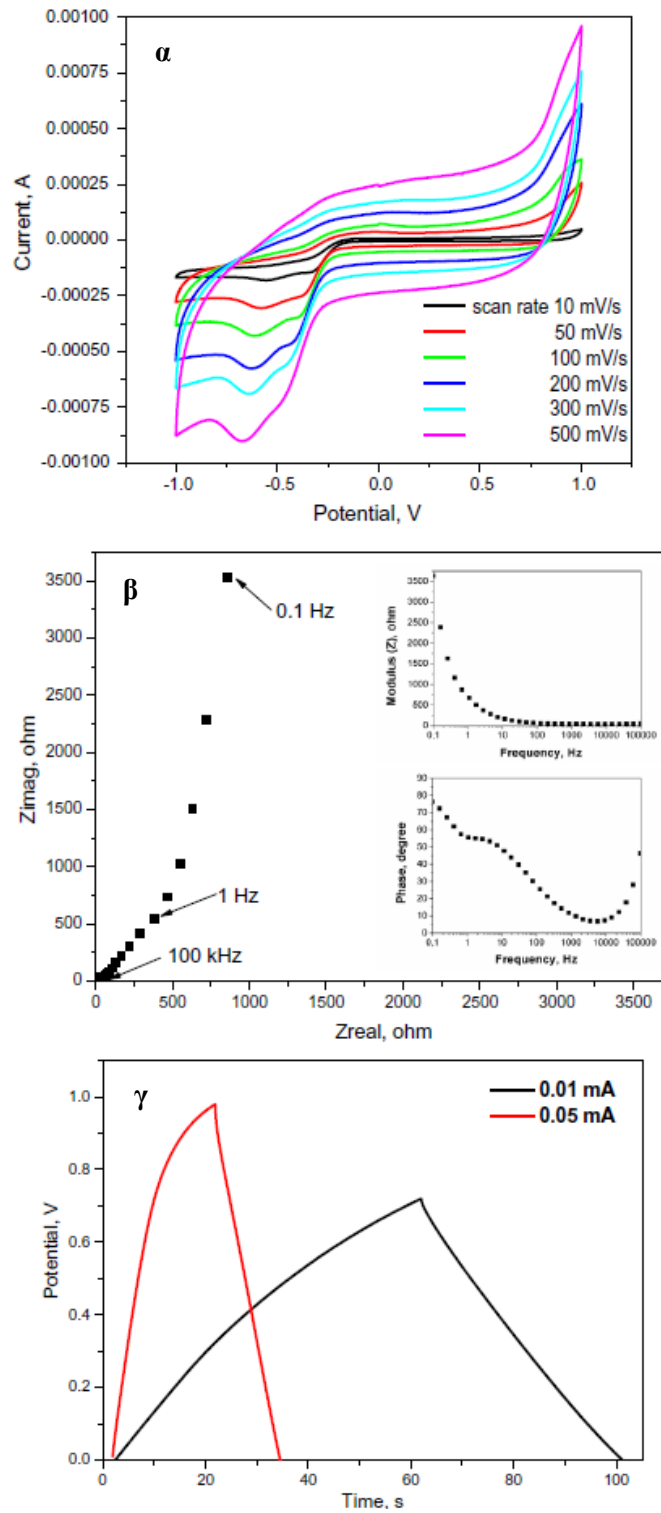
$$C_{CH-DCH} = \frac{i}{m\left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right)} \quad (3)$$

Όπου i είναι η σταθερή τιμή ρεύματος, m είναι η μάζα του ηλεκτροδίου, και $\Delta V/\Delta t$ είναι η κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης εκφόρτισης.

Οι καμπύλες CV σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης δυναμικού παρουσιάζονται στο Σχήμα 6α. Οι αντίστοιχες υπολογισμένες τιμές της ειδικής χωρητικότητας του υλικού δίνονται στον Πίνακα 1. Παρατηρείται ότι, η περιοχή του βρόγχου CV αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Η μεγαλύτερη τιμή χωρητικότητας είναι 45.7 F/g και αντιστοιχεί στο μικρότερο ρυθμό σάρωσης στα 10 mV/s, ενώ η μικρότερη τιμή χωρητικότητας είναι 18.0 F/g και λαμβάνεται στο μεγαλύτερο ρυθμό σάρωσης στα 500 mV/s. Η μείωση της χωρητικότητας καθώς αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης αποδίδεται στα φαινόμενα διάχυσης των ιόντων του ηλεκτρολύτη διαμέσου των πόρων του υλικού, οι οποίες αξιολογούνται από τις μετρήσεις του πορώδους που αναφέρθηκαν ανωτέρω (Σχήμα 5), ή στο γεγονός ότι μέρος των εσωτερικών πόρων του υλικού μπορεί να γίνει απρόσιτο σε ιόντα ηλεκτρολύτη σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης [37]. Επιπλέον, πολλές οξειδοαναγωγικές κορυφές, που παρουσιάζουν

ελαφρώς αρνητική μετατόπιση με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης, παρατηρούνται στο καθοδικό τμήμα των Volt από -0.34 μέχρι -0.45 V και από -0.56 έως -0.67 V. Αυτές οι κορυφές πιθανόν να αποδίδονται σε οξειδοαναγωγικά φαινόμενα από τις αλληλεπιδράσεις με το Fe και το Fe₃C, αποδεικνύοντας ότι η συνολική χωρητικότητα του υλικού ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τον μηχανισμό ψευδο-χωρητικότητας.

Η καμπύλη αντίστασης Nyquist παρουσιάζεται στο Σχήμα 6β. Είναι προφανές ότι η καμπύλη αποτελείται από δυο ευθείες γραμμές. Στην περιοχή υψηλής-μέσης συχνότητας ($f > 1$ Hz), η κλίση της γραμμής είναι ίση περίπου με 45°. Το μέτρο της αντίστασης (ένθετο του Σχήμα 6β) εξαρτάται ασθενώς από τη συχνότητα και παρουσιάζει χαμηλές τιμές. Η συμπεριφορά αντίστασης στην περιοχή αυτή μπορεί να αποδοθεί σε διαδικασίες διάχυσης των ιόντων ηλεκτρολύτη στο πορώδες υλικό και σε μεθόδους ταχείας φόρτισης στην επιφάνειά του [38]. Στην περιοχή χαμηλής συχνότητας, η σχεδόν κάθετη κλίση του διαγράμματος αποδεικνύει χωρητική συμπεριφορά του υλικού του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, όπως μπορεί να φανεί από τις γραφικές παραστάσεις Bode που δίδονται στο ένθετο του Σχήματος 6β, οι τιμές φάσης αντίστασης σε αυτήν την περιοχή είναι μεγαλύτερες από 50°. Η ειδική χωρητικότητα υπολογίζεται από το φανταστικό μέρος της αντίστασης στη χαμηλότερη συχνότητα 0.1 Hz, που είναι ίση περίπου με 15.2 F/g, και είναι σε καλή συμφωνία με τις τιμές που υπολογίζονται από τις καμπύλες CV. Οι καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 6γ. Οι καμπύλες εμφανίζουν σχεδόν τριγωνικό σχήμα που είναι χαρακτηριστικό της χωρητικής συμπεριφοράς του υλικού του ηλεκτροδίου. Οι τιμές της ειδικής χωρητικότητας υπολογίζονται από την εκφόρτιση ίσα με 19.0 F/g και 22.9 F/g για 0.01 mA και 0.05 mA, αντιστοίχως. Αυτές οι τιμές είναι σε συμφωνία με αυτές που λαμβάνονται από τις καμπύλες CV και αντίστασης.



Σχήμα 6. (α) Κυκλική βολταμετρία του υλικού σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης **(β)** Ένθετα Nyquist και Bode καμπύλες σε 10mV. **(γ)** Καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης σε δυο διαφορετικές τιμές ρεύματος

4. Συμπεράσματα

Η άμεση ανάπτυξη μη επεξεργασμένου γραφενίου με χρήση ferrofluid, μέσω της τεχνικής CVD, παράγει μαγνητικές νανοδομές γραφενίων. Η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε μέτριες θερμοκρασίες στους (740 °C) και σε ένα στάδιο σύνθεσης μέσω CVD, σε σύγκριση με τις περισσότερες μεθόδους παραγωγής. Η τεχνική αυτή σύνθεσης χρησιμοποιείται ευρέως σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή. Τα γραφένια που αναπτύσσονται αποτελούνται από 2-5 στοιβάδες γραφενίων και παρουσιάζουν υψηλή γραφιτική ποιότητα εξαιτίας της απουσίας επεξεργασιών τροποποίησης (οξείδωση/αναγωγή, χημική σύνδεση λειτουργικών ομάδων ή σωματιδίων κ.α). Έτσι, οι ιδιότητες του ακατέργαστου αυτού γραφενίου διατηρούνται και συνδυάζονται με τη μαγνητική ευαισθησία των εγκλεισμένων νανοσωματιδίων. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων προσδίδει σταθερότητα στο τελικό σύνθετο υλικό, εξαλείφοντας την πιθανότητα συσσωμάτωσης των σωματιδίων, αποκόλλησης, ή υποβάθμισης κατά την έκθεση σε περιβαλλοντική εφαρμογή. Επίσης, ο σχηματισμός μεσοπορώδους στα ενδιάμεσα κενά κατά την ανάπτυξη, μπορεί να διευκολύνει την εύκολη πρόσβαση στα ενεργά κέντρα του υλικού. Οι παραπάνω ιδιότητες του αναπτυγμένου γραφενίου το καθιστούν ιδανικό δομικό υλικό για εφαρμογές ανάπτυξης υβριδικών συστημάτων με προσκολλημένα μεταλλικά νανοσωματίδια.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Maassen J, Ji W, Guo H. “Graphene spintronics: the role of ferromagnetic electrodes”, *Nano Lett* 2010,11(1), 151–5.
2. Lin W-C, Lo F-Y, Huang Y-Y, Wang C-H, Chern M-Y. “Canted magnetization in Fe thin films on highly oriented pyrolytic graphite”, *J Appl Phys* 2011,110(8), 083911
3. Dravid VP, Host JJ, Teng MH, Hwang BEJ, Johnson DL, Mason TO, et al., “Controlled-size nanocapsules”, *Nature* 1995,374(6523), 602.
4. Hayashi T, Hirono S, Tomita M, Umemura S, “Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon” *Nature* 1996, 381 (6585), 772–4
5. Zhang J, Du J, Ma D, Xi G, Hu X, Qian Y, “One-dimensional chain Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in worm-shaped carbon shell”, *Solid State Commun* 2007, 144 (3–4), 168–73.
6. Zhao XQ, Liang Y, Hu ZQ, Liu BX, “Oxidation characteristics and magnetic properties of iron carbide and iron ultrafine particles”, *J Appl Phys* 1996, 80 (10), 5857–60
7. Dong XL, Zhang ZD, Jin SR, Kim BK. “Carbon-coated Fe–Co(C) nanocapsules prepared by arc discharge in methane”, *J Appl Phys*, 1999, 86 (12), 6701–6.
8. Song H, Chen X. Large-scale synthesis of carbonencapsulated iron carbide nanoparticles by co-carbonization of durene with ferrocene. *Chem Phys Lett* 2003;374(3– 4):400–4.
9. Duan H, Xie E, Han L, Xu Z. “Turning PMMA nanofibers into graphene nanoribbons by in situ electron beam irradiation”, *Adv Mater* 2008, 20 (17), 3284–8
10. Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. “Raman spectrum of graphene and graphene layers”, *Phys Rev Lett* 2006, 97 (18), 187401
11. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* 2004, 306, (5696), 666–9.

12. Nair RR, Sepioni M, Tsai IL, Lehtinen O, Keinonen J, Krasheninnikov AV, et al., “Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects”, *Nat Phys* 2012, 8, (3), 199–202.
13. Cao C, Wang Y, Cheng H-P, Jiang J-Z. “Perfect spin-filtering and giant magnetoresistance with Fe-terminated graphene nanoribbon”, *Appl Phys Lett* 2011, 99, (7), 073110.
14. Liang J, Huang Y, Oh J, Kozlov M, Sui D, Fang S, et al., “Electromechanical actuators based on graphene and graphene/Fe₃O₄ hybrid paper”, *Adv Funct Mater* 2011, 21, (19), 3778–84.
15. Singh AP, Mishra M, Chandra A, Dhawan SK., “Graphene oxide/ferrofluid/cement composites for electromagnetic interference shielding application”, *Nanotechnol* 2011, 22, (46), 465701.
16. Fan Z-J, Kai W, Yan J, Wei T, Zhi L-J, Feng J, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide. *ACS Nano* 2010;5(1):191–8.
17. Hou C, Zhang Q, Zhu M, Li Y, Wang H., “One-step synthesis of magnetically-functionalized reduced graphite sheets and their use in hydrogels”, *Carbon* 2011, 49, (1), 47–53.
18. Li X, Huang X, Liu D, Wang X, Song S, Zhou L, et al., “Synthesis of 3D hierarchical Fe₃O₄/graphene composites with high lithium storage capacity and for controlled drug delivery”, *J Phys Chem C* 2011, 115, (44), 21567–73.
19. Wang G, Liu T, Xie X, Ren Z, Bai J, Wang H, “Structure and electrochemical performance of Fe₃O₄/graphene nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries”, *Mater Chem Phys* 2011, 128, (3), 336–40.
20. Zhan Y, Yang X, Meng F, Wei J, Zhao R, Liu X, “Controllable synthesis, magnetism and solubility enhancement of graphene nanosheets/magnetite hybrid material by covalent bonding”, *J Colloid Interface Sci* 2011, 363, (1), 98–104.
21. Zhou G, Wang D-W, Li F, Zhang L, Li N, Wu Z-S, et al. “Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries”, *Chem Mater* 2010, 22, (18), 5306–13.
22. Zhu J. “Graphene production: new solutions to a new problem”, *Nat Nanotechnol* 2008, 3, (9), 528–9.

23. Pilatos G, Vermisoglou EC, Romanos GE, Karanikolos GN, Boukos N, Likodimos V, et al., “A closer look inside nanotubes: pore structure evaluation of anodized alumina template carbon nanotube membranes through adsorption and permeability studies”, *Adv Funct Mater* 2010, 20, (15), 2500–10.
24. Vermisoglou EC, Karanikolos GN, Pilatos G, Devlin E, Romanos GE, Veziri CM, et al., “Aligned carbon nanotubes with ferromagnetic behavior”. *Adv Mater* 2010, 22, (4), 473–7.
25. Mattia D et al., “Multifunctional carbon nanotubes with nanoparticles embedded in their walls”, *Nanotechnol* 2007, 18, (15), 155305.
26. Hao Y, Wang Y, Wang L, Ni Z, Wang Z, Wang R, et al., “Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy”, *Small* 2010, 6, (2), 195–200.
27. Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cancado LG, Jorio A, Saito R., “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, *Phys Chem Chem Phys* 2007, 9, (11), 1276–90.
28. Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, et al., “Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene”, *Nano Lett* 2007, 7, (2), 238–42.
29. Chen Y-J, Xiao G, Wang T-S, Ouyang Q-Y, Qi L-H, Ma Y, et al., “Porous Fe₃O₄/carbon core/shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties”, *J Phys Chem C* 2011, 115, (28), 13603–8.
30. Kim JH, Kim J, Park JH, Kim CK, Yoon CS, Shon Y, “Synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles on a polyimide thin film”, *Nanotechnology* 2007, 18, (11), 115609.
31. Veziri CM, Karanikolos GN, Pilatos G, Vermisoglou EC, Giannakopoulos K, Stogios C et al., “Growth and morphology manipulation of carbon nanostructures on porous supports” *Carbon* 2009, 47, (9), 2161–73.
32. Veziri CM, Pilatos G, Karanikolos GN, Labropoulos A, Kordatos K, Kasselouri-Rigopoulou V, et al., “Growth and optimization of carbon nanotubes in activated carbon by catalytic chemical vapor deposition” *Microporous Mesoporous Mater* 2008, 110, (1), 41–50.

33. Stephens FA, Williamson DL, Hager JP. "Monitoring iron carbide production from iron ore by quantitative Mossbauer spectroscopy" *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 1993, 76, (1–4), 354–6.
34. David B, Schneeweiss O, Mashlan M, Santava E, Morjan I, "Low-temperature magnetic properties of iron oxide nanocomposite" *J Magn Magn Mater* 2007, 316, (2), 422–5.
35. Sajitha EP, Prasad V, Subramanyam SV, Ajay Kumar M, Subhajit S, Chandrahaas B, "Size-dependent magnetic properties of iron carbide nanoparticles embedded in a carbon matrix", *J Phys Condens Matter* 2007, 19, (4), 046214.
36. Ujimine K, Tsutsumi A, "Electrochemical characteristics of iron carbide as an active material in alkaline batteries", *J Power Sources* 2006, 160, (2), 1431–5.
37. Shou Q, Cheng J, Zhang L, Nelson BJ, Zhang X, "Synthesis and characterization of a nanocomposite of graphite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors", *J Solid State Chem* 2012, 185, 191–7.
38. Farsi H, Gobal F, Raissi H, Moghiminia S, "On the pseudocapacitive behavior of nanostructured molybdenum oxide" *J Solid State Electrochem* 2010, 14, (4), 643–50.

ΑΜΕΣΗ «*IN SITU*» ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΕΝΩΣΗ ΦΕΡΟΚΕΝΙΟ

ΣΥΝΟΨΗ

Η ανάπτυξη λίγων στοιβάδων γραφενίου (few-layer graphene) με την τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιώντας φεροκένιο, ως πρόδρομη ένωση, μελετάται στο παρόν κεφάλαιο. Το γραφένιο λίγων στοιβάδων ενδείκνυται για εφαρμογές σε υβριδικά υλικά ως υπόστρωμα, αξιοποιώντας στο έπακρο τις ιδιότητες του χωρίς την αλλοίωση της επιφάνειάς του από πρόσθετη επεξεργασία. Η ανάπτυξη δεν εμπεριέχει πρόσθετη πηγή άνθρακα ή καταλύτη ή εξωτερικά αέρια υδρογονανθράκων. Οι συνθήκες ανάπτυξης παραμετροποιούνται, δηλαδή μελετώνται οι θερμοκρασίες ανάπτυξης από 600 °C μέχρι 1000 °C, η διάρκεια ανάπτυξης από 5 min μέχρι 3 ώρες, καθώς επίσης και η γρήγορη ή η σταδιακή ψύξη μετά τη θερμική επεξεργασία, με σκοπό να εξεταστεί η επίδρασή τους στην ποιότητα του παραγόμενου γραφενίου. Η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα πάνω σε υποστρώματα πυριτίου (silicon wafers) και καταλήγει, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, στο σχηματισμό γραφενίων με 2-3 στοιβάδες με υψηλή γραφιτική ποιότητα, όπως αποδεικνύεται από τη φασματοσκοπία Raman. Το χαρακτηριστικό full width at half maximum (FWHM) της κορυφής 2D είναι στα 49.46 cm^{-1} , και οι αναλογίες εντάσεων I_{2D}/I_G και I_D/I_G είναι 1.15 και 0.26, αντίστοιχα. Μετρήσεις AFM και XPS πραγματοποιούνται για περαιτέρω εκτίμηση των χαρακτηριστικών του γραφενίου και διαφωτισμού του μηχανισμού ανάπτυξης. Η ηλεκτροχημική αξιολόγηση, που λαμβάνει χώρα στο αναπτυγμένο υλικό, πραγματοποιείται με χρήση κυκλικής βολταμετρίας, ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης και γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης.

1. Εισαγωγή

Η ερευνητική προσπάθεια και πρόοδος σε νανοδομές άνθρακα είναι έντονη και ιδιαίτερα επίκαιρη, ειδικά σε γραφένια και νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Τα υλικά αυτά είναι ιδανικά για μελλοντικές τεχνολογικές καινοτομίες και εξασφαλίζουν μια οικονομικά αποδοτική παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Οι ιδιότητες και οι εφαρμογές του γραφενίου κατευθύνονται προς την ελαχιστοποίηση του αριθμού των στοιβάδων, παράγοντας δομές που είναι πιο επιφανείς από εκείνες της συμπαγούς δομής γραφίτη. Για το λόγο αυτό, ανάλογες δομές λίγων στοιβάδων παρουσιάζουν μοναδικά χαρακτηριστικά και εξαιρετικές προοπτικές σε εφαρμογές, όπως στην ηλεκτρονική, στα φωτοβολταϊκά, στους υπερπυκνωτές και σε πολύ ελαφριά σύνθετα υλικά [1-3]. Από την σκοπιά της σύνθεσης, η πρόκληση είναι να παραχθεί γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα με την ικανότητα μείωσης του αριθμού των στοιβάδων. Αυτό θα πρέπει να επιτευχθεί με ελεγχόμενο και αναπαράξιμο τρόπο, έτσι ώστε το υλικό να παρουσιάζει τις μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου λίγων στοιβάδων ή μιας στοιβάδας, με ελάχιστο το ποσοστό των πλεγματικών ατελειών. Επιπλέον, η ομοιότητα στη δομή και τις εφαρμογές του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως και οι σημαντικές διαφορές των ιδιοτήτων, της απόδοσής και της πρακτικότητάς τους, οδηγούν στην ανάπτυξη τεχνικών κατασκευής που επιτρέπουν προσαρμογή από τη μια δομή στην άλλη, χωρίς δραστικές αλλαγές στον κατασκευαστικό εξοπλισμό, στην ανάπτυξη πρόδρομης ένωσης και στις συνθήκες ανάπτυξης.

Η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) είναι στενά συνδεδεμένη με τη μικροηλεκτρονική βιομηχανία και χρησιμοποιείται εμπορικά για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Παρ'όλα αυτά, αν και εφαρμόζεται ευρέως αυτή η τεχνική για νανοσωλήνες άνθρακα [4-9], όταν πρόκειται για γραφένια, κυριαρχούν κυρίως τεχνικές που βασίζονται σε χημική ή μηχανική αποφλοιώση του γραφίτη. Η αιτία είναι η επιλεκτική και αναπαράξιμη παραγωγή γραφενίου λίγων στοιβάδων ή μιας στοιβάδας [10, 11]. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν το μικρομηχανικό σχισμό του γραφίτη [2], την αναγωγή γραφιτικού οξειδίου και την αποφλοιώση υγρής φάσης [12]. Φαίνεται ότι, η τεχνική CVD έχει μεγαλύτερη προοπτική για δομές γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες, όπως απαιτείται για την ενσωμάτωση τους σε συσκευές σε βιομηχανική κλίμακα [13]. Γενικά, για τη σύνθεση μονής στοιβάδας ή λίγων

στοιβάδων γραφενίου μέσω CVD, χρησιμοποιούνται διάφορα μέταλλα μετάπτωσης ως υποστρώματα, όπως Cu και Ni. Ο Cu χρησιμοποιείται κατά προτίμηση στη σύνθεση μονής στοιβάδας γραφενίου, επειδή ο άνθρακας έχει χαμηλή διαλυτότητα στο Cu. Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι, ο άνθρακας έχει υψηλότερη διαλυτότητα στο Fe, η χρήση του Fe, όσο ο αριθμός των στοιβάδων διατηρείται ελάχιστος, παρέχει πρόσθετη λειτουργικότητα στις τελικές δομές, όπως μαγνητικά χαρακτηριστικά [14].

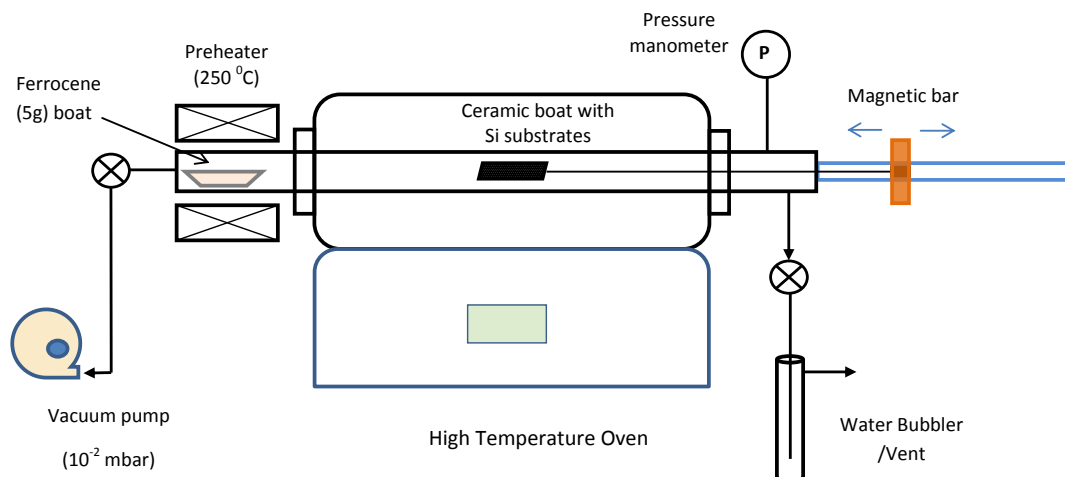
Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετάται το φεροκένιο και η ικανότητά του να παράγει γραφένιο με χρήση CVD, αφού αποτελεί μια κοινή πρόδρομη ένωση για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Το φεροκένιο είναι μια οργανομεταλλική ένωση, που αποτελείται από δυο κυκλοπενταδιενυλ-δακτύλιους, που συνδέονται αντικριστά στο κεντρικό άτομο σιδήρου [15]. Η χρήση του φεροκενίου για ανάπτυξη νανοανθρακικών υλικών, συνήθως με την αρωγή μιας δεύτερης πρόδρομης ένωσης για εφοδιασμό του απαραίτητου άνθρακα, έχει μελετηθεί εκτενώς. Οι δομές που παράγονται είναι νανοσωλήνες άνθρακα, ανθρακικά σφαιρίδια, δενδρικές δομές και σύνθετα με Fe-C [15-20]. Παρ'όλα αυτά η χρήση του φεροκενίου για άμεση ανάπτυξη γραφενίου δεν έχει μελετηθεί συστηματικά μέχρι σήμερα. Περιγράφεται παρακάτω λοιπόν, ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες CVD και με αποκλειστική χρήση φεροκενίου, χωρίς προσθήκη άλλης πρόδρομης ένωσης άνθρακα, μπορούν να παραχθούν καλής ποιότητας γραφένια λίγων στοιβάδων, πάνω στα υποστρώματα Si. Η φασματοσκοπία Raman αποδεικνύει ότι ο αριθμός των στοιβάδων είναι 2 έως 5 και οι κορυφές 2D είναι έντονες και συμμετρικές. Οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες των τελικών δομών αξιολογούνται και δείχνουν ότι το υπόστρωμα Fe συνεισφέρει στην ενίσχυση της απόδοσης της χωρητικότητας.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Ανάπτυξη Γραφενίου

Ένα ιδιόχειρο σύστημα CVD κατασκευάζεται, με σκοπό να μελετηθεί η ανάπτυξη γραφενίων από φεροκένιο, και το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1. Η ζώνη προθέρμανσης A πριν την είσοδο στο φούρνο χρησιμοποιείται για να θερμανθεί η σκόνη φεροκενίου στην επιθυμητή θερμοκρασία και να παραχθούν οι ατμοί φεροκενίου. Οι ατμοί αυτοί, ακολούθως, κατευθύνονται στο θάλαμο αντίδρασης με ρύθμιση της βαλβίδας πίεσης. Δεν χρησιμοποιούνται άλλα αέρια ή πρόδρομες ενώσεις άνθρακα. Η μαγνητική ράβδος, η οποία έχει την ικανότητα να ολισθαίνει μέσα και έξω, ενσωματώνεται και σφραγίζεται μέσα στη διάταξη CVD. Με αυτό τον τρόπο, αποσύρονται τα δείγματα από το φούρνο μετά από κάθε επιθυμητό χρόνο αντίδρασης. Πιο αναλυτικά, ο δειγματοφορέας προσκολλάται μαγνητικά στη μπάρα, η οποία τραβάει έξω το δείγμα επιτρέποντας έτσι ξαφνική ψύξη του δείγματος από τη θερμοκρασία CVD σε θερμοκρασία δωματίου.

Το υπόστρωμα Si τοποθετείται στο κέντρο του υψηλής θερμοκρασίας φούρνο CVD. Έπειτα, το υπόστρωμα συνδέεται με μια μαγνητική μπάρα, που χρησιμοποιείται για την μετακίνηση του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Η ποσότητα σκόνης φεροκενίου, που τοποθετείται μέσα στον προθερμαντήρα, είναι 5 g. Ο θάλαμος, στον οποίο γίνεται η αντίδραση, εκκενώνεται σε 10^{-2} mbar και η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι το σημείο CVD με ρυθμό 10 °C/min. Το κενό αποσυνδέεται στη θερμοκρασία CVD, και η ζώνη προθέρμανσης ανεβαίνει μέχρι τους 250 °C για να εξατμιστεί το φεροκένιο. Η πίεση τότε αυξάνεται από τους ατμούς του φεροκενίου και παραμένει σταθερή σε πίεση 1 bar, όσο διαρκεί η ανάπτυξη. Μετά την ανάπτυξη, το κενό εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν πλήρως οι ατμοί. Η θερμοκρασία μειώνεται σε θερμοκρασία δωματίου, κάτω από την πίεση των 10^{-2} mbar, με ρυθμό μείωσης 10 °C/min. Όταν η θερμοκρασία είναι η επιθυμητή, χρησιμοποιείται η μαγνητική μπάρα για γρήγορη απομάκρυνση του δείγματος από τη ζώνη CVD και μεταφορά σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση του ιδιόχειρου CVD αντιδραστήρα για την ανάπτυξη γραφενίου από φεροκενίο. Ατμοί φεροκενίου απελευθερώνονται από τη ζώνη προθέρμανσης της σκόνης φεροκενίου στους 250 °C, ταυτόχρονα η μαγνητική μπάρα επιτρέπει την απομάκρυνση των δειγμάτων σε διάφορους χρόνους και την γρήγορη ψύξη του δείγματος από τη θερμοκρασία της αντίδρασης στη θερμοκρασία δωματίου.

2.2 Χαρακτηρισμός

Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Renishaw Invia Raman που είναι εξοπλισμένο με ένα αναπόσπαστο μικροσκόπιο (Leica DM 2500M) και έναν ανιχνευτή Peltier ψυχόμενου συζευγμένου φορτίου (cooled charged-coupled). Η δέση ακτινοβολίας στα 514.5 nm, από ένα λέιζερ Ar-ion στα 50 mW, χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης, που λειτουργεί στα 1.5 mW με σκοπό να αποφευχθούν θερμικά φαινόμενα. Η διέγερση πραγματοποιείται μέσω ενός αντικειμενικού φακού 50x και η σκέδαση Raman ανιχνεύεται σε μια γεωμετρία οπισθοσκέδασης (180°). Η φασματική ανάλυση με χρήση βήματος 2400 grooves/mm ήταν περίπου 1 cm^{-1} . Τα δείγματα για ανάλυση TEM προετοιμάζονται με απομάκρυνση λίγης ποσότητας γραφενίου από το υπόστρωμα, διασπείροντας το σε αιθανόλη και εναποθέτοντας μια σταγόνα του αιωρήματος πάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμμένο με άνθρακα (a carbon-coated copper TEM grid). Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης FEI CM20 και λειτουργεί στα 200 kV. Ο χαρακτηρισμός SEM πραγματοποιείται με χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης JEOL JSM-7401F. Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM) πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας

VEECO AFM και εναποθέτοντας μια σταγόνα από αιώρημα αιθανόλης με το γραφένιο πάνω σε επιφάνεια mica. Η θερμοσταθμική (ή θερμοβαρυμετρική) ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) λαμβάνει χώρα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες μέχρι τους 900 °C. Τα εναποτιθέμενα δείγματα αναλύονται σε φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (Xray Photoelectron Spectroscopy, XPS), συλλέγοντας φάσμα φωτοεκπομπής από τον πυρήνα με ένα ημισφαιρικό αναλυτή PHOIBOS 100 (SPECS), με πέρασμα ενέργειας 7 eV. Μία συμβατική πηγή ακτινοβολίας Mg K α (1253.6 eV) χρησιμοποιείται για τη φωτοδιέγερση. Η γωνία απογείωσης ορίστηκε σε 37° σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Η κλίμακα ενέργειας σύνδεσης βαθμονομείται χρησιμοποιώντας τη θέση των κορυφών Au 4f $_{7/2}$ και Ag 3d $_{5/2}$ στα 84 και 368.3 eV, αντίστοιχα, και μετράται σε φύλλα από καθαρό χρυσό και ασήμι. Τα σχήματα Gaussian-Lorentzian (συναρτήσεις Voigt) χρησιμοποιούνται για αποσυνέλιξη του καταγεγραμμένου φάσματος μετά την τυπική αφαίρεση φόντου.

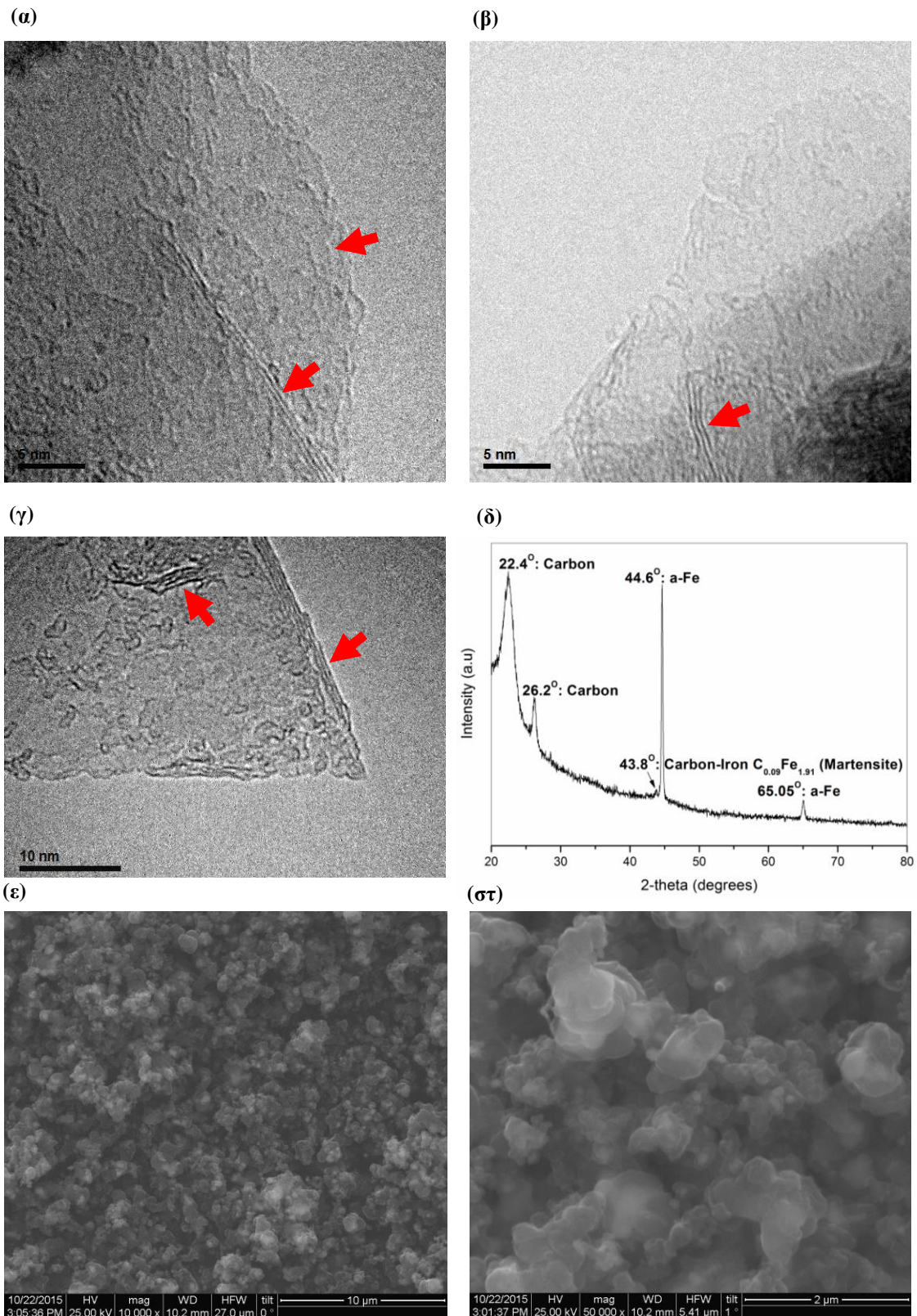
2.3 Ηλεκτροχημική Αξιολόγηση

Η ηλεκτροχημική απόδοση των παρασκευασμένων γραφενίων αξιολογείται μέσω κυκλικής βολταμετρίας (CV) χρησιμοποιώντας ποτενσιόμετρο Metrohm Autolab PGSTAT 302, μέσω φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS), και μέσω γαλβανοστατικής τεχνικής φόρτισης-εκφόρτισης. Ένα φύλλο Pt χρησιμοποιείται ως μετρητής και ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάζεται με εναπόθεση σταγόνας του αιωρήματος γραφενίου πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC). Συνήθως, 5 mg του υλικού διασπείρονται σε 0.5 mL διαλύματος αιθανόλης. Το αιώρημα αυτό αναδεύεται σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Στη συνέχεια, 30 μ L του αιωρήματος στάζουν πάνω στο ηλεκτρόδιο GC. Το ηλεκτρόδιο στεγνώνει στο φούρνο στους 70 °C για 3 ώρες. Η μάζα του υλικού στο ηλεκτρόδιο υπολογίζεται να είναι ίση με 30 μ g, θεωρώντας ότι η μύτη του ηλεκτροδίου GC έχει διάμετρο 3 mm. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα υδατικό διάλυμα 0.5 M KCl. Η ειδική χωρητικότητα προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας τις τρεις παραπάνω ηλεκτροχημικές τεχνικές [14]. Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου υπό σταθερή ροή Ar.

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η μορφολογία του τελικού γραφενίου μελετάται με υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο TEM (high-resolution TEM), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Τα Σχήματα 2α και 2β αντιστοιχούν σε γραφένιο σε θερμοκρασία ανάπτυξης 800 °C και χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα. Μετά τη σύνθεση ακολουθεί σταδιακή ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Το Σχήμα 2γ αντιστοιχεί σε ανάπτυξη στους 740 °C. Είναι διακριτό το γραφένιο με διάφορους προσανατολισμούς, όπως σημειώνεται από τα βέλη, και με αριθμό στοιβάδων 4 ή μικρότερο. Το φάσμα XRD για το δείγμα που αναπτύσσεται στους 800 °C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2δ. Εντοπίζονται δυο κορυφές στο φάσμα XRD που προέρχονται από το γραφένιο. Η κορυφή στις 26.2° υποδεικνύει μια εξαιρετικά οργανωμένη κρυσταλλική δομή, αποκαλύπτοντας μια ενδιάμεση απόσταση ανάμεσα στις λίγες στοιβάδες του αναπτυγμένου γραφενίου, που συμπίπτει με την απόσταση των στοιβάδων του γραφίτη (0.34 nm). Η κορυφή σε χαμηλότερες μοίρες (22.4°) υποδεικνύει μια ευρύτερη ενδιάμεση απόσταση στοιβάδων και υποδηλώνει την ύπαρξη περιοχών αναπτυγμένων σωρών από πολλά κυματοειδή ή ακανόνιστα φύλλα γραφενίου [21, 22], ή στροβιλοστρωματικών σωρών [23, 24], σύμφωνα και με τις πληροφορίες από το TEM. Επιπλέον, οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε α-Fe, εμφανίζονται στις 44.6° και 65.05° και οφείλονται στον καταλύτη, και οι φάσεις Fe-C στις 43.8° σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι εικόνες SEM του γραφενίου που παράγεται στους 800 °C σε χρόνο ανάπτυξης 1 ώρας φαίνονται στα Σχήματα 2ε και 2στ. Συγκεκριμένα, με την ανάλυση SEM δεν παρατηρείται ένδειξη σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα.

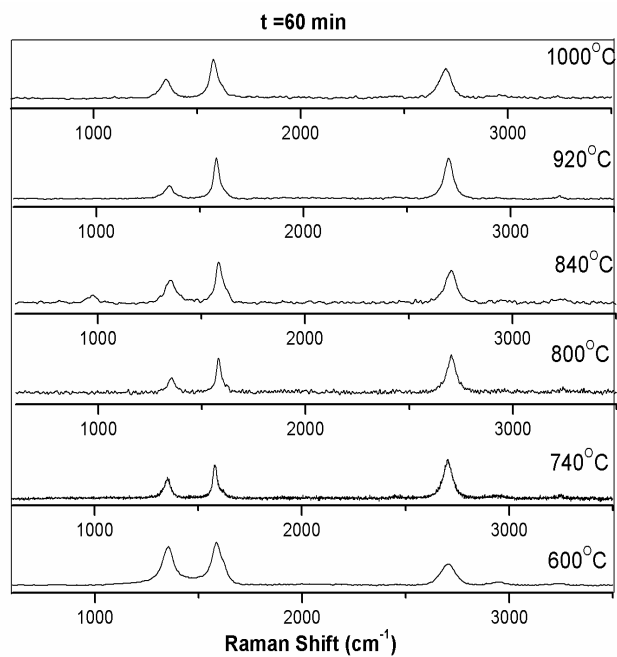
Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιείται σε δείγματα λίγων στοιβάδων γραφενίων, που αναπτύσσονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Ο στόχος είναι να μελετηθεί η επίδραση της διάρκειας ανάπτυξης, της θερμοκρασίας και του ρυθμού πτώσης της θερμοκρασίας κατά την ψύξη (σταδιακή ψύξη υπό κενό ή γρήγορη ψύξη από τη θερμοκρασία και πίεση CVD στη θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος) στη γραφιτική ποιότητα. Το Σχήμα 3α συγκρίνει τα χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας Raman του σχηματισμένου γραφενίου στις διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης, διατηρώντας τη διάρκεια ανάπτυξης σταθερή στα 60 min. Οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου είναι εμφανείς στο φάσμα. Συγκεκριμένα, η κορυφή 2D γύρω στα 2700 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της διαδικασίας δεύτερης τάξης δυο φωνονίων.



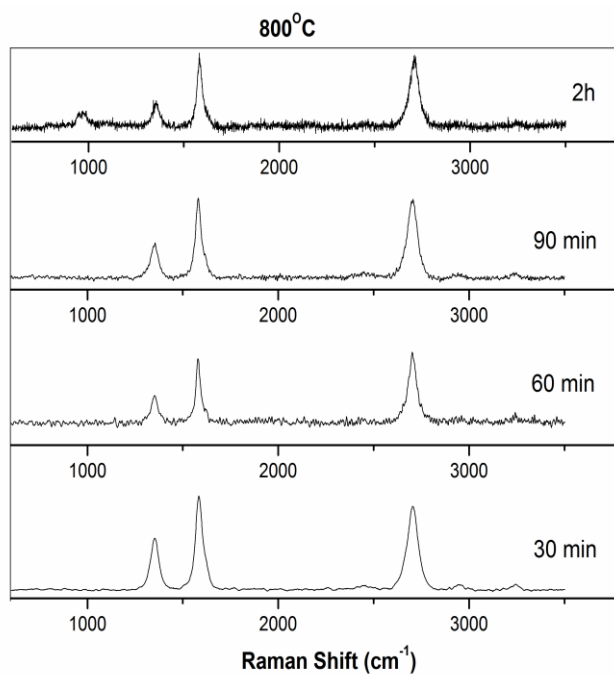
Σχήμα 2. (α), (β), (γ) Εικόνες HR-TEM υποδεικνύουν γραφένια λίγων στοιβάδων σε διάφορους προσανατολισμούς μετά από ανάπτυξη στους 800 °C για τις (α) και (β) και στους 740 °C στη (γ). (δ) Φάσμα XRD αντιστοιχεί σε θερμοκρασία ανάπτυξης στους 800 °C, και οι κορυφές στις 26.2° και 22.4° αντιστοιχούν στο γραφένιο και επαληθεύονται οι κορυφές του Fe καταλύτη. (ε), (στ) Εικόνες SEM του δείγματος που αναπτύχθηκε στους 800 °C για 1 ώρα.

Η κορυφή G στα 1600 cm^{-1} , είναι ενδεικτική της εφαιπτομενικής κατάστασης των εξαιρετικά προσανατολισμένων γραφιτικών επιπέδων. Ακολούθως, η κορυφή D στα 1350 cm^{-1} , σχετίζεται με τις πλεγματικές ατέλειες του υβριδικού άνθρακα sp^2 ή /και με τις εναποθέσεις του άμορφου άνθρακα, που μπορούν να συνεισφέρουν στην ένταση αυτής της κορυφής [14, 25-27]. Η συμμετρία και η σχετική ένταση της κορυφής 2D είναι ενδεικτική της ποιότητας του αναπτυγμένου γραφενίου. Σε μονής στοιβάδας ή λίγων στοιβάδων γραφένιο, αναμένεται μια ομοιόμορφη, οξεία και συμμετρική κορυφή 2D, σε αντίθεση με το γραφένιο πολλαπλών στοιβάδων και του γραφίτη, όπου το σχήμα της κορυφής 2D είναι ακανόνιστο και εμφανίζει παραπάνω από μια κορυφές [27]. Επίσης, η κορυφή 2D χρησιμοποιείται για τον καθορισμό του αριθμού των στοιβάδων, μέσω των τιμών FWHM. Συγκεκριμένα, μιας, δυο, τριών, τεσσάρων και πέντε στοιβάδων γραφένια εμφανίζουν FWHM στα $27.5\pm 3.8\text{ cm}^{-1}$, $51.7\pm 1.7\text{ cm}^{-1}$, $56.2\pm 1.6\text{ cm}^{-1}$, $63.1\pm 1.6\text{ cm}^{-1}$, και $66.1\pm 1.4\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Η κορυφή 2D γίνεται όμοια με του γραφίτη, σε γραφένιο που είναι παχύτερο από πέντε στοιβάδες. Αυτό οφείλεται στο συνεχή διαχωρισμό των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και αποδεικνύεται από τη διάσπαση της κορυφής D σε μια κύρια και μια δευτερεύουσα κορυφή [25, 26].

Είναι προφανές, από το φάσμα στο Σχήμα 3α, ότι η κορυφή 2D είναι ήδη σχηματισμένη από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Επίσης, σε αυτή τη θερμοκρασία η κορυφή 2D είναι συμμετρική και παρουσιάζει μια μονή κορυφή, αποκαλύπτοντας ότι έχει σχηματιστεί γραφένιο λίγων στρωμάτων. Αντίθετα, η ένταση της κορυφής 2D συγκρινόμενη με την ένταση της κορυφής D είναι αρκετά χαμηλή αποδεικνύοντας την ύπαρξη πλεγματικών ατελειών, ενώ η τιμή FWHM δείχνει ότι περισσότερες από 5-6 στοιβάδες έχουν σχηματιστεί. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, η ένταση της κορυφής 2D γίνεται κυρίαρχη, συγκρινόμενη με τις κορυφές D και G, ενώ οι τιμές FWHM δείχνουν το σχηματισμό κατά μέσο όρο 2-3 στοιβάδων. Μελετάται επίσης, η επίδραση του χρόνου ανάπτυξης, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία ανάπτυξης. Το Σχήμα 3β παρουσιάζει το φάσμα Raman του γραφενίου που σχηματίζεται στους $800\text{ }^\circ\text{C}$, για διάρκεια ανάπτυξης από 30 min μέχρι 2 ώρες, υπό σταδιακή ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι αξιοσημείωτο ότι ακόμα και σε σχετικά μικρούς χρόνους ανάπτυξης (30 min), σχηματίζεται μια ισχυρή και συμμετρική κορυφή 2D. Όσο ο χρόνος ανάπτυξης αυξάνεται, η ένταση της κορυφής 2D αυξάνεται, ενώ η ένταση της κορυφής D μειώνεται. Οι τιμές FWHM της κορυφής



(α)



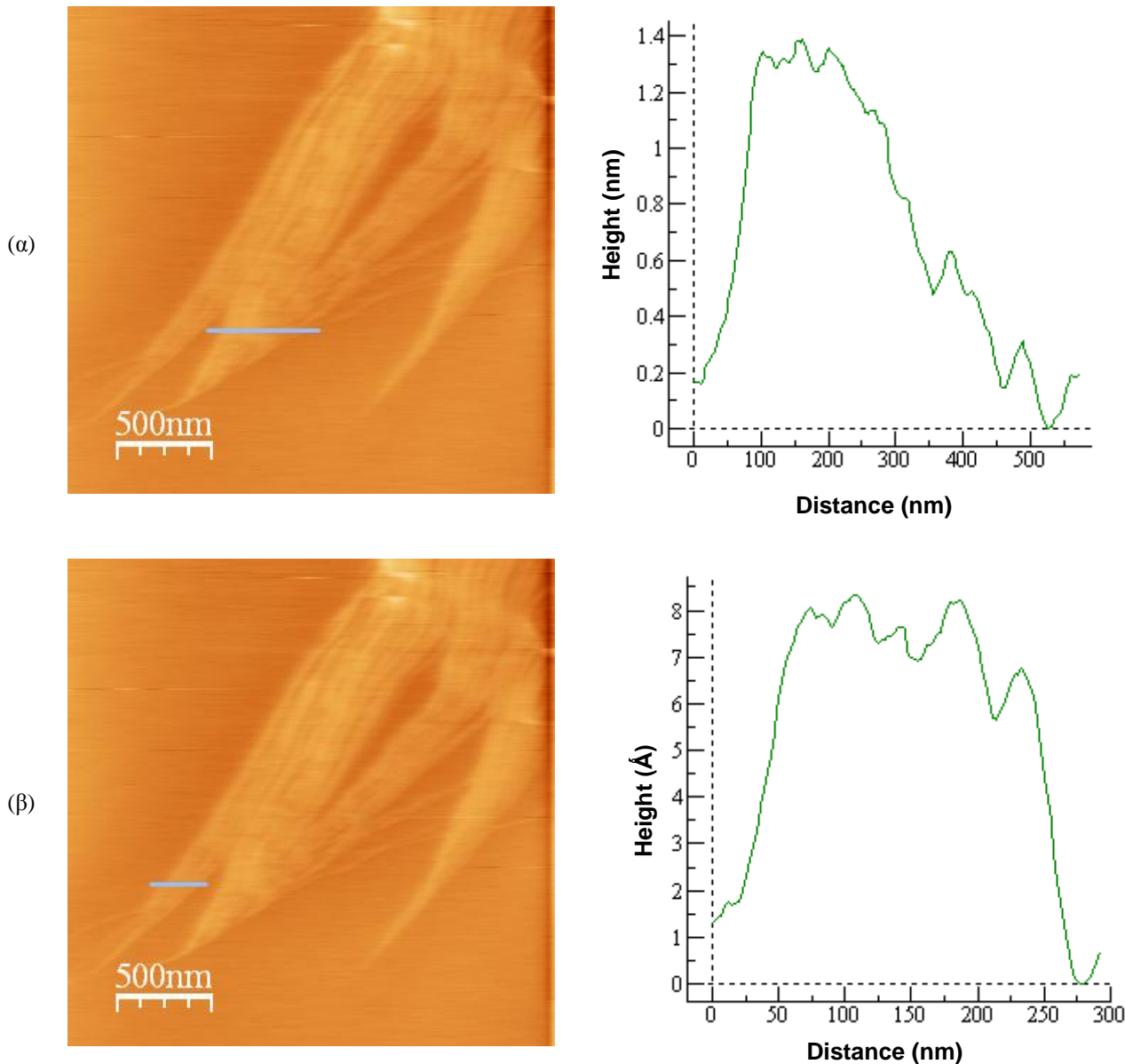
(β)

Σχήμα 3. Φάσμα Raman των γραφενίων παρουσιάζοντας εξάρτηση των δομικών χαρακτηριστικών με τις συνθήκες ανάπτυξης. **(α)** Σταθερή διάρκεια ανάπτυξης (60min) σε διάφορες θερμοκρασίες και **(β)** Σταθερή θερμοκρασία (800 °C) σε διάφορους χρόνους ανάπτυξης.

2D αποκαλύπτουν το σχηματισμό γραφενίου 2-3 στοιβάδων. Οι χαρακτηριστικές τιμές των FWHM της κορυφής 2D και των λόγων των εντάσεων I_{2D}/I_G και I_D/I_G είναι 49.46 cm^{-1} , 1.15, και 0.26, αντίστοιχα.

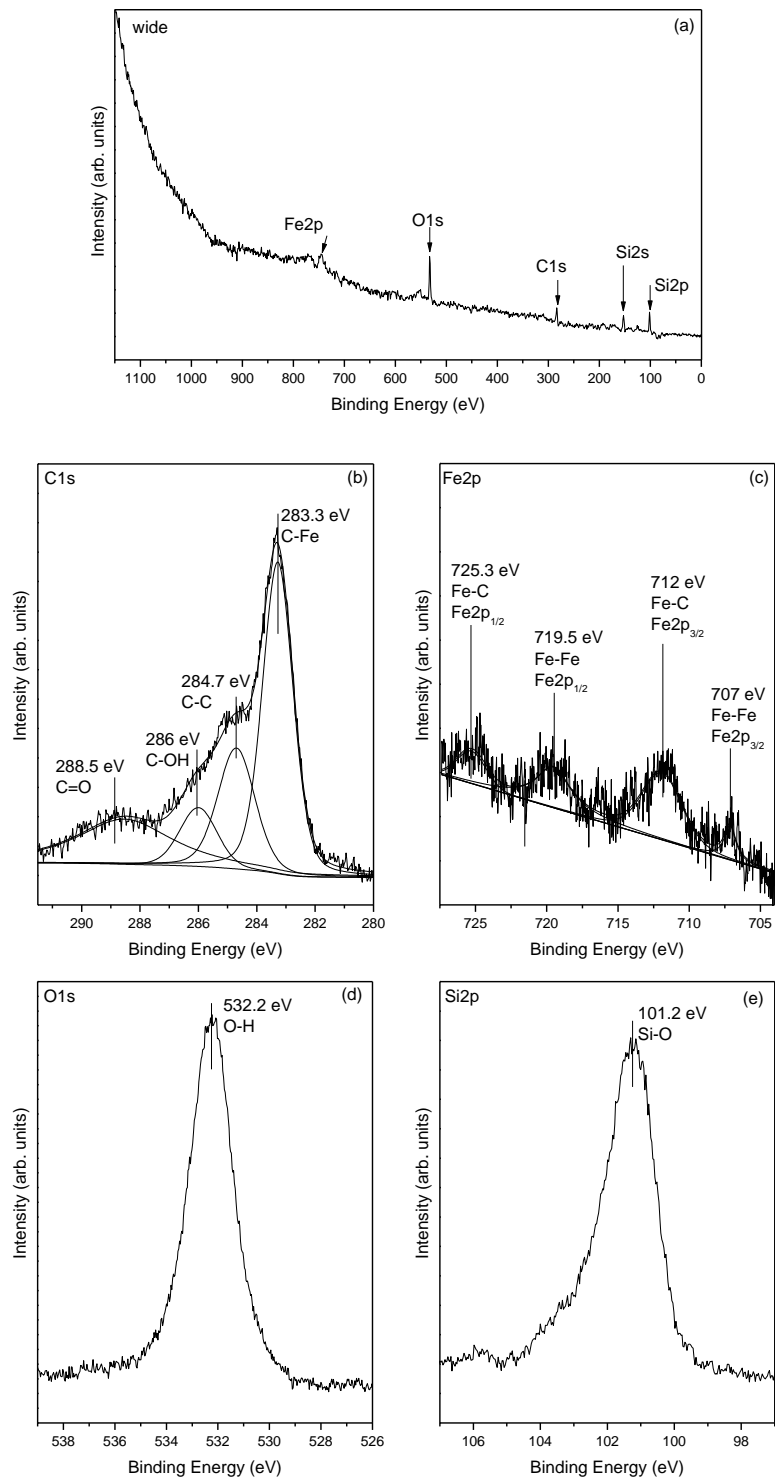
Η απεικόνιση AFM των τελικών δομών γραφενίου, αφότου μεταφέρθηκαν από το υπόστρωμα Si σε μια επιφάνεια mica παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Ακόμα, εκθέτονται οι μετρήσεις ύψους διατομής, που αντιστοιχούν στη σάρωση κατά μήκος των γραμμών, όπως φαίνονται στις αντίστοιχες εικόνες στα αριστερά. Τα δείγματα που αναλύονται αντιστοιχούν σε μια θερμοκρασία ανάπτυξης στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ και σε χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα. Ο Gubta και οι συνεργάτες του [28] αποδεικνύει μια γραμμική εξάρτηση ανάμεσα στο μετρούμενο πάχος (h) AFM και στον αριθμό των στοιβάδων γραφενίου (n). Ενώ, ο Lee και συνεργάτες του [29] ανέφεραν ότι, το γραφένιο με λιγότερα από 3 στοιβάδες αντιστοιχεί σε μια εγκάρσια τομή AFM πάχους από 0.9 έως 1.3 nm. Το πάχος των 1.3 nm και 0.75 nm είναι εμφανές για τις περιοχές που παρουσιάζονται στα σχήματα (α) και (β), αντίστοιχα. Αυτό αποδεικνύει ότι, ο αριθμός των στοιβάδων γραφενίου στα δείγματα αυτά είναι ανάμεσα σε 1 και 3 [28-30], και συνάδει με τις μελέτες των Raman και TEM.

Το φάσμα XPS του αναπτυγμένου γραφενίου λίγων στοιβάδων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5. Το Σχήμα 5α παρουσιάζει μια ευρεία σάρωση, που ταυτοποιεί συνεισφορές από C1s, Fe2p, O1s, Si2p, και Si2s κορυφές. Το φάσμα φωτοεκπομπής του C1s από τον πυρήνα του δείγματος γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5β. Μια διαδικασία προσαρμογής τεσσάρων κορυφών εφαρμόζεται για να αναπαραχθούν τα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, οι χαμηλότερες ενέργειες δεσμού στα 283.3 eV και 284.7 eV είναι χαρακτηριστικές των διευθετήσεων των δεσμών C-Fe και C-C, αντίστοιχα. Οι υψηλότερες ενέργειες δεσμού στα 286 eV και 288.5 eV είναι ενδεικτικές του σχηματισμού των επιφανειακών δεσμών C-OH και C=O, αντίστοιχα [31]. Επίσης, θα πρέπει να επισημανθεί ότι η θέση της ενέργειας δεσμού των C-C δεσμών στα 284.7eV, είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφική τιμή (284.6 eV) για τα υβριδικά άτομα C sp^2 [31]. Επιπρόσθετα, οι δεσμοί Fe-C πιθανόν να προέρχονται από φάσεις καρβιδίων [32], η ύπαρξη των οποίων έχει παρουσιαστεί και σε νανοσωλήνες άνθρακα, που αναπτυχθήκαν με CVD από ανάλογες πρόδρομες ενώσεις Fe [7, 14].



Σχήμα 4. Εικόνες AFM και μετρήσεις ύψους σε δυο θέσεις κατα μήκος των γραμμών αριστερά. Τα δείγματα αντιστοιχούν σε θερμοκρασία ανάπτυξης 800 °C και χρόνο ανάπτυξης 1 ώρα. Οι μετρήσεις ύψους δείχνουν το μέσο αριθμό των στοιβάδων γραφενίου που είναι 3 ή μικρότερο.

Ο σχηματισμός των Fe-C αποδεικνύεται και στο Σχήμα 5γ, όπου παρουσιάζεται λεπτομερειακά το φάσμα XPS του Fe2p. Σε αυτή την περίπτωση, η γραμμή προφίλ μπορεί να αναλυθεί σε τέσσερις εισφορές, ή ισοδύναμα σε δύο ζεύγη κορυφών spin-τροχιάς (Fe2p_{3/2} και Fe2p_{1/2}). Πιο αναλυτικά, η κορυφή Fe2p παρουσιάζει 2p_{3/2} σε BE=707 eV και 2p_{3/2} σε BE=720 eV, που αντιστοιχούν στο στοιχείο του Fe, καθώς επίσης μια δεύτερη ομάδα κορυφών στα 712 eV και 725 eV αποδίδεται στις φάσεις Fe-C. Η αντίστοιχη κορυφή O1s παρουσιάζεται στο Σχήμα 5δ. Η ενέργεια δεσμού

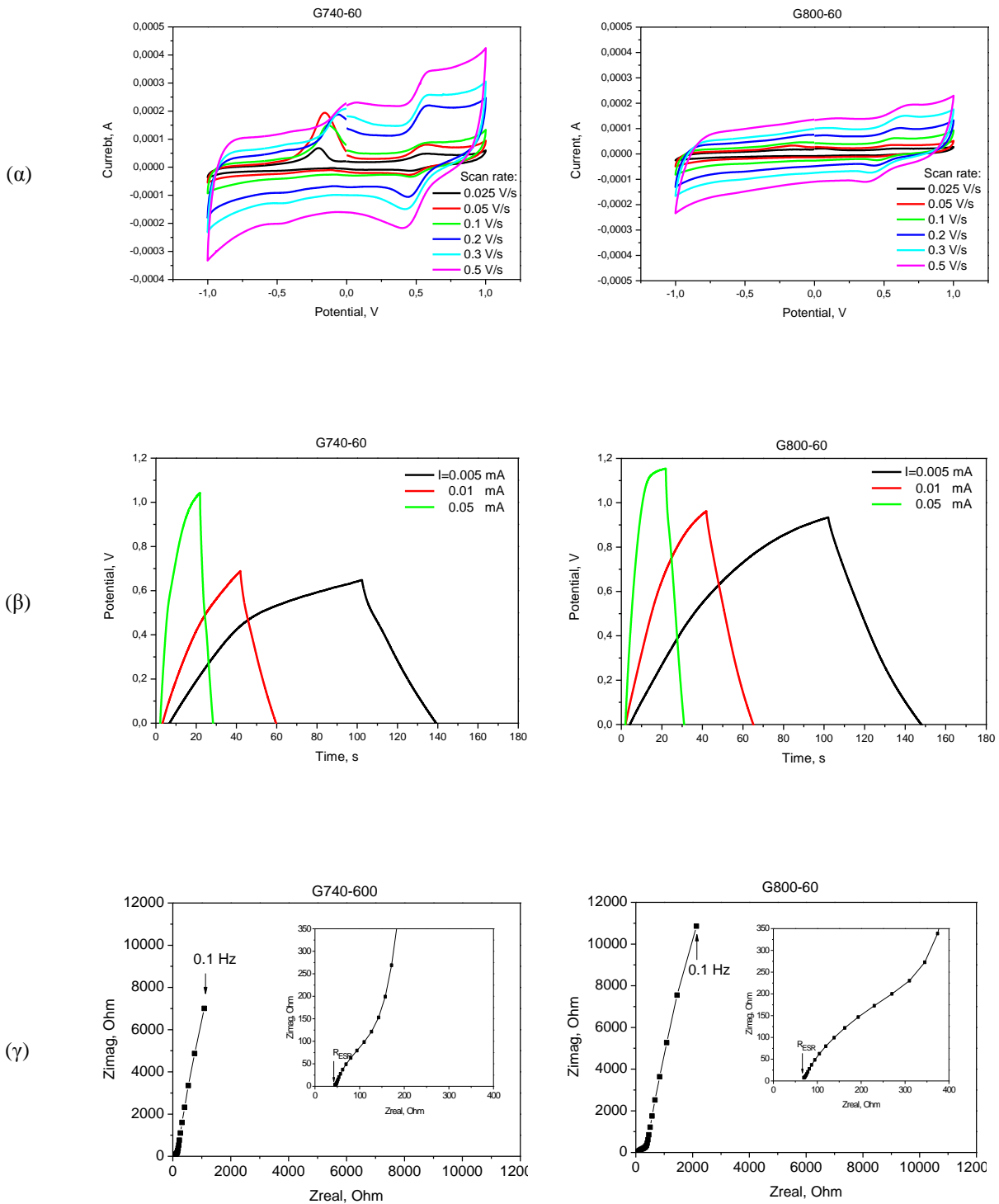


Σχήμα 5. Φάσμα XPS (α) ευρεία σάρωση, (β) C1s, (γ) Fe2p, (δ) O1s και (ε) Si2p του γραφενίου

O1s για όλα τα οξείδια σιδήρου είναι 530,3 eV [32]. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει καθόλου σήμα σε αυτή την ενέργεια δεσμού για τα δείγματα που μελετήθηκαν, αποκαλύπτει ότι δεν έχουν σχηματιστεί οξείδια, όπως επαληθεύεται και από τις μετρήσεις XRD (Σχήμα 2δ). Η ενέργεια δεσμού O1s στα 532 eV οφείλεται στο προσροφημένο OH [32]. Τελικά, η κορυφή Si2p (Σχήμα 5ε) στα 101.2 eV, αντιστοιχεί σε δεσμούς Si-O [33], που σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος Si, εξαιτίας της έκθεσής τους σε οξυγόνο.

Η διαπίστωση των δεσμών άνθρακα-σιδήρου, αποκαλύπτοντας την ύπαρξη φάσεων καρβιδίου του σιδήρου, είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και με ανάλογες τεχνικές ανάπτυξης γραφενίων λίγων στοιβάδων [6, 7]. Η ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων των δεσμών C-Fe τονίζουν το μηχανισμό ανάπτυξης, που βασίζεται στο σχηματισμό καρβιδίου του σιδήρου [7, 14, 29, 34]. Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα μέσω διάχυσης του ατομικού άνθρακα, που προέρχεται από την αποσύνθεση του οργανικού μέρους του φεροκενίου της φάσης σιδήρου, σε υψηλή θερμοκρασία ανάπτυξης. Ακολουθεί η πυρηνοποίηση του γραφενίου πάνω στην επιφάνεια του καρβιδίου του σιδήρου, μέσω εξωτερικής διάχυσης του άνθρακα.

Η ηλεκτροχημική εκτίμηση των υλικών, που αναπτύχθηκαν, διεξάγεται με χρήση κυκλικής βολταμετρίας, φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης. Οι βρόγχοι CV του δείγματος, που αναπτύχθηκε στους 740 °C (G740-60) και του δείγματος, που αναπτύχθηκε στους 800 °C (G800-60) για 1 ώρα, μετρώνται σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης δυναμικού (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 και 0.5 V) (Σχήμα 6α). Το σχήμα των βρόχων είναι χονδρικά ορθογωνικό, υποδεικνύοντας τη χωρητική συμπεριφορά των υλικών. Ακόμα, το σχήμα είναι διαστρεβλωμένο από αρκετές κορυφές οξειδοαναγωγής (faradaic), που είναι πιο έντονες στο δείγμα G740-60 και είναι χαρακτηριστικές για ψευδοχωρητική απόδοση. Η παρουσία των οξειδοαναγωγικών κορυφών πιθανόν να σχετίζεται με την ηλεκτροχημεία της επιφάνειας των σωματιδίων του καταλύτη Fe, που παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων γραφενίου.



Σχήμα 6. Ηλεκτροχημική εκτίμηση των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν στους 740 °C (αριστερά) και 800 °C (δεξιά) για 1 ώρα (G740-60 και G800-60, αντίστοιχα). (α) Βρόχοι κυκλικής βολταμετρίας σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης. (β) Καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης σε διάφορες τιμές ρεύματος. (γ) Καμπύλες Nyquist. Τα ένθετα παρουσιάζουν μεγενθυμένη περιοχή του αριστερού μέρους της γραφικής, που αντιστοιχεί στις υψηλότερες συχνότητες.

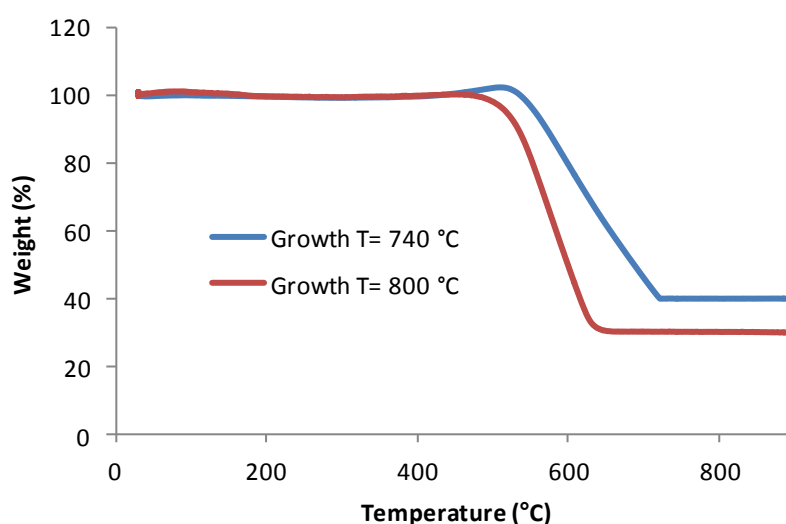
Οι περιοχές βρόγχου είναι μεγαλύτερες για το δείγμα G740-60 σε σύγκριση με το δείγμα G800-60, που μετρώνται στους ίδιους ρυθμούς σάρωσης, αποδεικνύοντας μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα του πρώτου (Πίνακας 1). Η μείωση στην ειδική χωρητικότητα κατά την αύξηση του ρυθμού σάρωσης, αποδίδεται σε δυσκολίες της προσβασιμότητας των ιόντων ηλεκτρολύτη μέσω των πολύ μικρών πόρων.

Πίνακας 1. Ειδική χωρητικότητα καθορισμένη με διάφορες τεχνικές

Δείγμα	C from CV		C from charge/discharge		C from imp. (f=0.1Hz), F/g
	Scan rate, V/s	C, F/g	I, mA	C, F/g	
G740-60	0.025	20.6	0.005	10.5	7.6
	0.05	21.8	0.01	9.7	
	0.1	14.2	0.05	12.3	
	0.2	14.8			
	0.3	13.2			
	0.5	11.7			
G800-60	0.025	13.9	0.005	8.6	4.9
	0.05	11.8	0.01	8.3	
	0.1	10.5	0.05	13.3	
	0.2	9.2			
	0.3	8.7			
	0.5	7.5			

Η χωρητική συμπεριφορά των δειγμάτων παρουσιάζεται έξω από την πρακτικά τριγωνική μορφή των καμπυλών γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης. Αυτό είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα, δεδομένου ότι η απόδοση αυτού του δείγματος ρυθμίζεται σε μεγάλο βαθμό από φαινόμενα ψευδοχωρητικότητας σύμφωνα με την ανάλυση CV. Οι τιμές ειδικής χωρητικότητας καθορίζονται από το τμήμα εκφόρτισης των καμπυλών που δίνονται στον Πίνακα 1. Η χωρητικότητα στα μικρότερα ρεύματα είναι υψηλότερη για το δείγμα G740-60 σε σύγκριση με το δείγμα G800-60. Σε υψηλότερες τιμές ρεύματος, παρόλο που τα ρεύματα εκφόρτισης είναι σε θέση να "ξεπεράσουν" την αντίσταση που προκαλείται από την οξειδοαναγωγή του Fe, οδηγούν σε υψηλότερη χωρητικότητα.

Οι καμπύλες Nyquist των υλικών που μελετώνται λαμβάνονται με ανάλυση EIS και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6γ. Οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν το φανταστικό μέρος της εμπέδησης σαν συνάρτηση του πραγματικού μέρος, με κάθε σημείο να μετράται σε μια διαφορετική συχνότητα. Τα ένθετα των καμπύλων που λαμβάνονται σε χαμηλότερες συχνότητες επιβεβαιώνουν την χωρητική συμπεριφορά των υλικών εκεί που πλησιάζει μια κάθετη γραμμή. Το σημείο τομής του αριστερού άκρου της καμπύλης με τον άξονα χ αντιστοιχεί ισοδύναμα σε αντιστάσεις σε σειρά (R_{ESR}) και περιλαμβάνει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, την εγγενή αντίσταση του υλικού, και την αντίσταση επαφής υλικού/ηλεκτροδίου. Σύμφωνα με τα ένθετα του Σχήματος 6γ, η R_{ESR} είναι μικρότερη στο δείγμα G740-60 συγκριτικά με το G800-60. Είναι αξιοσημείωτο ότι, η ανάλυση TGA υπό οξειδωτικές συνθήκες αποδεικνύει ότι το δείγμα G740-60 περιέχει περίπου 10 wt% περισσότερα σωματίδια Fe σε σύγκριση με το δείγμα G800-60 (Σχήμα 7). Η παρουσία των σωματιδίων Fe αποτρέπει τα φύλλα γραφενίων από τη συσσωμάτωση και την αναδιάταξη σωρών και συνεισφέρει στο σχηματισμό διακλαδισμένου και ανοιχτού αγωγίμου δικτύου. Ακόμα, η μεγαλύτερη ποσότητα των σωματιδίων Fe, που εμφανίζεται στο δείγμα G740-60, προσδίδει μεγαλύτερη επιφάνεια προσβάσιμη στον ηλεκτρολύτη. Αυτό συνεπάγεται, την παρουσία υψηλής ειδικής χωρητικότητας, ενώ είναι πιθανόν η μικρή απόσταση των φύλλων γραφενίου να ενισχύεται, βελτιώνοντας την ωμική επαφή και μειώνοντας την αντίσταση R_{ESR} .



Σχήμα 7. Μετρήσεις TGA υπό οξειδωτικές συνθήκες των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν στους 740 °C και 800 °C για 1 ώρα.

4. Συμπεράσματα

Η ανάπτυξη λίγων στοιβάδων μη κατεργασμένων γραφενίων αποτελεί κίνητρο για εξαιρετικές εφαρμογές σε νανοσύνθετα υλικά που αποτελούνται από το δομικό στοιχείο του γραφενίου διατηρώντας τις πρωταρχικές του ιδιότητες. Γραφένια λίγων στοιβάδων αναπτύσσονται χρησιμοποιώντας το φεροκένιο, που αποτελεί μια κοινή πρόδρομη ένωση για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μέσω *in situ* ενός σταδίου τεχνικής CVD πάνω σε υποστρώματα Si. Το υλικό του γραφενίου, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, αποτελείται από 2-3 στοιβάδες. Ταυτόχρονα, η καλή γραφιτική ποιότητα επιβεβαιώνεται με τη φασματοσκοπία Raman και την ύπαρξη κυρίαρχων και συμμετρικών κορυφών 2D. Αυτό οφείλεται στην απουσία επεξεργασίας τροποποίησης κατά την παρασκευή του υλικού, διατηρώντας έτσι τις ιδιότητες του αναπτυγμένου γραφενίου. Τα σωματίδια Fe σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη και λειτουργούν ως καταλύτες για το σχηματισμό γραφενίου, συνεισφέροντας στην αύξηση της ειδικής χωρητικότητας με δυο τρόπους: μέσω της αύξησης της ενεργής ειδικής επιφάνειας του δικτύου του γραφενίου παίζοντας ρόλο αποστάτη, και επίσης μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής πάνω στην επιφάνειά τους. Το ακατέργαστο αυτό αναπτυγμένο γραφένιο λίγων στοιβάδων λειτουργεί ως υπόστρωμα για την προσκόλληση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η αξιοποίηση των ιδιοτήτων των υβριδικών αυτών νανοδομών (γραφενίου/μεταλλικών νανοσωματιδίων) θέτει πληθώρα καινοτόμων εφαρμογών στη βιολογία, στο περιβάλλον, στην μικροηλεκτρονική κ.α.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. Duan, E. Xie, L. Han, and Z. Xu, *Adv. Mater.*, 20 (17), 3284–3288 (2008).
2. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (18), 187401 (2006).
3. C. H. Lui, Z. Ye, C. Keiser, X. Xiao, and R. He, *Nano Lett.*, 14 (8), 4615–4621 (2014).
4. D. A. Gomez-Gualdron, J. M. Beetge, J. C. Burgos, and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, 117, (20), 10397–10409 (2013).
5. R. R. Ismagilov, P. V. Shvets, A. A. Zolotukhin, and A. N. Obraztsov, *Chem. Vap. Deposition*, 19, (10–12), 332–337 (2013).
6. G. Pilatos, E. C. Vermisoglou, G. E. Romanos, G. N. Karanikolos, N. Boukos, V. Likodimos, and N. K. Kanellopoulos, *Adv. Funct. Mater.*, 20 (15), 2500–2510 (2010).
7. E. C. Vermisoglou, G. N. Karanikolos, G. Pilatos, E. Devlin, G. E. Romanos, C. M. Veziri, and N. K. Kanellopoulos, *Adv. Mater.*, 22 (4), 473–477 (2010).
8. C. M. Veziri, G. Pilatos, G. N. Karanikolos, A. Labropoulos, K. Kordatos, V. Kasselouri-Rigopoulou, and N. K. Kanellopoulos, *Microporous Mesoporous Mater.*, 110, (1), 41–50 (2008).
9. Y. Zou, Q. Li, J. Liu, Y. Jin, Q. Qian, K. Jiang, and S. Fan, *Adv. Mater.*, 25, (42), 6050–6056 (2013).
10. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, 45, (7), 1558–1565 (2007).
11. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, 22, (35), 3906–3924 (2010).
12. A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T. A. Steriotis, and A. K. Stubos, *Small*, 5, (16), 1841–1845 (2009).
13. L. Zhi and K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, 18, (13), 1472–1484 (2008).
14. G. Pilatos, E. C. Vermisoglou, A. Perdikaki, E. Devlin, G. S. Pappas, G. E. Romanos, N. Boukos, T. Giannakopoulou, C. Trapalis, N. K. Kanellopoulos, and G. N. Karanikolos, *Carbon*, 66, 467–475 (2014).
15. G. Huang and J. Weng, *Curr. Org. Chem.*, 15, (21), 3653–3666 (2011).

16. K. G. Dassios and C. Galiotis, *Carbon*, 50, (11), 4291–4294 (2012).
17. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, 307, (34), 158–162 (1999).
18. D. Conroy, A. Moisala, S. Cardoso, A. Windle, and J. Davidson, *Chem. Eng. Sci.* 65, (10), 2965–2977 (2010).
19. K.E. Kim, K.-J. Kim, W. S. Jung, S. Y. Bae, J. Park, J. Choi, and J. Choo, *Chem. Phys. Lett.*, 401, (46), 459–464 (2005).
20. X.-Y. Liu, B.-C. Huang, and N. J. Coville, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 10, (4), 339–352 (2002).
21. S. Q. Chen and Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 20, (43), 9735–9739 (2010).
22. Y. Wu, B. Wang, Y. Ma, Y. Huang, N. Li, F. Zhang, and Y. Chen, *Nano Res.*, 3 (9), 661–669 (2010).
23. S. M. Kim, A. Hsu, P. T. Araujo, Y.-H. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, J.C. Idrobo, K. K. Kim, and J. Kong, *Nano Lett.*, 13, (3), 933–941 (2013).
24. Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, *Carbon*, 45, (8), 1686–1695 (2007).
25. D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, *Nano Lett.*, 7, (2), 238–242 (2007).
26. Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, and J. T. L. Thong, *Small*, 6, (2), 195–200 (2010).
27. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, (11), 1276–1290 (2007).
28. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and P. C. Eklund, *Nano Lett.*, 6, (12), 2667–2673 (2006).
29. S. Lee, K. Lee, and Z. H. Zhong, *Nano Lett.*, 10, (11), 4702–4707 (2010).
30. A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, 9, (1), 30–35 (2009).
31. R. Hawaldar, P. Merino, M. R. Correia, I. Bdikin, J. Gracio, J. Mendez, J. A. Martín-Gago, and M. K. Singh, *Sci. Rep.* 2, 682 (2012).
32. J. Butt, *Catal. Lett.*, 7, (1–4), 61–82 (1990).
33. F.J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B*, 38, (9), 6084–6096 (1988).

34. E. C. Vermisoglou, G. Pilatos, G. E. Romanos, E. Devlin, N. K. Kanellopoulos, and G. N. Karanikolos, *Nanotechnology*, 22, (35), 355602 (2011).
35. Y. Xue, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, L. Jiang, J. Chen, D. Geng, Y. Liu, W. Hu, and G. Yu, *Nano Res.*, 4(12), 1208–1214 (2011).
36. R. C. N. Rao, A. Govindaraj, R. Sen, and C. B. Satishkumar, *Mater. Res. Innovations*, 2, (3), 128–141 (1998).
37. S. Bai, F. Li, Q. Yang, H.M. Cheng, and J. Bai, *Chem. Phys. Lett.* 376, (12), 83–89 (2003).
38. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 313, (12), 91–97 (1999).
39. R. Bhatia and V. Prasad, *Solid State Commun.*, 150, (78), 311–315 (2010).

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Ag ΣΕ ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ

ΣΥΝΟΨΗ

Νανοςωματίδια αργύρου (AgN_Σ) αναπτύσσονται σε αυτο-οργανωμένες (self-assembled) δομές από τριαδρομερή αμφιφιλικά συμπολυμερή (πολυ(αιθυλενοξείδιο)-πολυ(προπυλενοξείδιο)-πολυ(αιθυλενοξείδιο), poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) (PEO/PPO)) μέσα σε επιλεγμένους διαλύτες. Τα τριαδικά συστήματα συμπολυμερούς, νερού και π-ξυλενίου χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν μια διασπορά μικρού μεγέθους υδατικών περιοχών (droplets) σε έλαιο (ανάστροφα μικκύλια, reverse micellar), καθώς επίσης και δυαδικά διαλύματα νερού/αδρομερούς συμπολυμερούς. Ακόμα, εξετάζεται ο ρόλος του συμπολυμερούς ως μέσο σταθεροποίησης και ως αναγωγικό μέσο του μεταλλικού άλατος της πρόδρομης ένωσης. Παρατηρείται ότι η αναγωγή, η οποία ενεργοποιείται από το αδρομερές συμπολυμερές, διεξάγεται κυρίως από τα αδρομερή PEO υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι συνθήκες αυτές σχετίζονται με τη μεταλλική πρόδρομη ένωση, τη συγκέντρωση του συμπολυμερούς και την αυτο-οργανωμένη διάταξη μικκυλίων. Επιπλέον, μελετάται η επίδραση των τριαδρομερών συμπολυμερών στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση νανοςωματιδίων χρυσού. Η αντιβακτηριακή δράση των νανοςωματιδίων Ag διερευνάται στα βακτηριακά κύτταρα *Escherichia coli*. Η συμπεριφορά των νανοςωματιδίων αξιολογείται μέσω μιας σειράς παραμετροποιημένων πειραμάτων, που περιλαμβάνουν την επίδραση της μεταλλικής συγκέντρωσης, της σταθερότητας, της ενεργότητας κατά τη διάρκεια του χρόνου και της δοσολογίας αυτών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην αντιβακτηριακή δράση των ιόντων σε σύγκριση με αυτή των νανοςωματιδίων αργύρου.

1. Εισαγωγή

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια σε μεγέθη νανομέτρων παρουσιάζουν ιδιότητες, οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του ίδιου υλικού σε συμπαγή ή ιοντική μορφή [1-3]. Εκτός από το θεμελιώδες ενδιαφέρον, αυτά τα σωματίδια συναντώνται όλο και πιο συχνά στην καθημερινή ζωή εξαιτίας της χρήσης τους σε ποικιλία εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων [4, 5]. Ο άργυρος, γενικά, είναι γνωστός για την αντιβακτηριακή του δράση από την αρχαία Ελλάδα μέχρι σήμερα. Η εμφάνιση νέων βακτηριακών στελεχών, τα οποία είναι ανθεκτικά στα τρέχοντα αντιβιοτικά, απαιτεί την ανάπτυξη καινοτόμων υψηλής απόδοσης μέσων με βελτιωμένη αντιβακτηριακή δράση και ελάχιστες παρενέργειες [2, 6]. Τα νανοσωματίδια αργύρου στην ιατρική μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μειώσουν τις μολύνσεις, για παράδειγμα στη θεραπεία εγκαυμάτων και στην αρθροπλαστική, καθώς επίσης στην πρόληψη αποικίας βακτηρίων σε προθετικά υλικά, σε καθετήρες και οδοντικά υλικά [6, 7]. Νέες εφαρμογές παρουσιάζουν κίνητρο για πρόσθετα σε υφάσματα, για συσκευασίες φαγητών, για καλλυντικά και απολλυμαντικά προϊόντα, και για καθαρισμό νερού [8].

Ποικίλες μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωματιδίων αργύρου έχουν αναπτυχθεί, εξαιτίας της αξιόλογης αντιβακτηριακής τους δράσης, με πιο γνωστή τη χημική αναγωγή του άλατος της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης σε διάλυμα. Ποικίλα αναγωγικά μέσα χρησιμοποιούνται συμπεριλαμβανομένου ισχυρών μέσων, όπως βοροϋδρίδια, ασθενή μέσα, όπως κιτρικά, ή ένας συνδυασμός ισχυρών και ασθενών μέσων. Ακολουθώντας τη σύνθεση των νανοσωματιδίων με συνδυασμό ισχυρών και ασθενών αναγωγικών μέσων, εφαρμόζεται πρώτα το ισχυρό αναγωγικό για να παράγει μικρά σωματίδια και έπειτα τα νανοσωματίδια μεγαλώνουν διαδοχικά με την προσθήκη του ασθενούς αναγωγικού [9, 10].

Επίσης, εφαρμόζεται η σύνθεση με τη διαδικασία Tollens [6, 11], ως μια εναλλακτική μέθοδος πιο φιλική στο περιβάλλον, σύμφωνα με την οποία η αναγωγή των μεταλλικών αλάτων λαμβάνει χώρα με τη χρήση αναγωγικών σακχαριτών. Είναι ενδιαφέρον ότι, η σύνθεση με φλόγα παράγει καλής ποιότητας μεταλλικά σωματίδια άμεσα εναποτιθέμενα σε υποστρώματα, όπως SiO_2 . Ο ενδεδειγμένος έλεγχος του μεγέθους και της μορφολογίας των σωματιδίων και η αποφυγή συσσωματωμάτων επιτυγχάνονται με τη βελτίωση των συνθηκών της αντίδρασης και της εναπόθεσης. Με αυτή τη μέθοδο σύνθεσης, δεν εξαλείφεται ο σχηματισμός εξωτερικού στρώματος

οξειδίου γύρω από το μεταλλικό πυρήνα, καταλήγοντας έτσι σε σχηματισμό σωματιδίου μεταλλικού οξειδίου [12].

Οι αντιβακτηριακές ιδιότητες των ιόντων αργύρου είναι γνωστές πριν από πολλά χρόνια, ενώ αυτές των AgNΣ έχουν μελετηθεί πολύ πρόσφατα, ακολουθώντας τη ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας [13-16]. Οι μελέτες αποκαλύπτουν ότι, ο άργυρος έχει την ικανότητα να προσβάλλει υγιή, παθογενή και καρκινικά κύτταρα. Έρευνες όμως δείχνουν ότι, η μακράς διάρκειας επίδραση σε θηλαστικά είναι περιορισμένη σε σύγκριση με αυτή σε μικροοργανισμούς, επειδή οι πρώτοι είναι ευκαρυωτικοί οργανισμοί και το ανοσοποιητικό τους σύστημα τους προστατεύει από εξωτερικές επιθέσεις [17]. Λαμβάνοντας υπόψιν, το μηχανισμό που είναι υπεύθυνος για τις αντιμικροβιακές ιδιότητες του αργύρου, αναφέρεται ότι η αντιβακτηριακή δράση βασίζεται στην αναστολή της αναπνευστικής λειτουργίας. Αυτό πραγματώνεται, μέσω της αλληλεπίδρασης του αργύρου με ομάδες θειόλων των ενζύμων αναπνοής του βακτηριακού κυττάρου. Ο άργυρος διατρυπά το κύτταρο μετατρέποντας το DNA του σε συμπυκνωμένη μορφή με ελλιπής αναπαραγωγική ικανότητα [2, 18-20].

Η αδρανοποίηση των πρωτεϊνών μετά την προσκόλληση του Ag στις ομάδες θειόλων, είναι μια πιθανή διαδρομή, όμοια με αυτή που παρατηρείται στα βαρέα μέταλλα. Τα AgNΣ, εξαιτίας του μικρού μεγέθους τους, έχουν επίσης την ικανότητα να διεισδύουν μέσα στα βακτήρια και να αλληλεπιδρούν με τις πρωτεΐνες που περιέχουν θείο, καθώς επίσης και με μόρια που περιέχουν φώσφορο, όπως το DNA. Ακόμα, η εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων παρέχει καλύτερη επαφή με τους μικροοργανισμούς, ενισχύοντας την αντιβακτηριακή απόδοση. Έχει αναφερθεί πως τα νανοσωματίδια, όπως και τα ιόντα τους, επιτίθενται στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας κυτταρικό θάνατο, ενώ ταυτόχρονα μέσα στο κύτταρο απελευθερώνουν ιόντα από την επιφάνειά τους, παρέχοντας έτσι διπλή αντιβακτηριακή δράση [2, 14, 18-20]. Για το λόγο αυτό, δεν θα πρέπει να αμεληθεί ότι τα ιόντα Ag σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικά για τα ευκαρυωτικά κύτταρα, σε αντίθεση με τα AgNΣ, που σε αυτή τη μορφή, παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερη τοξικότητα, ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις [5, 12, 14, 19, 21]. Επομένως, είναι αξιοσημείωτο να συγκριθεί η αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων έναντι των ιόντων, με σκοπό να αναπτυχθούν σταθερά αντιβακτηριακά συστήματα νανοσωματιδίων. Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν

αυξημένη επίδραση σε παθογενή μικροοργανισμούς, όπως επίσης ασθενή τοξικότητα/οικοτοξικότητα για τα ανθρώπινα κύτταρα και το περιβάλλον.

Σε αυτό το κεφάλαιο, αναπτύσσονται AgN Σ μέσα σε σταθερά αυτο-οργανωμένα συστήματα, που βασίζονται σε αμφιφιλικά αδρομερή συμπολυμερή (ΑΣ) (poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) (PEO-b-PPOb-PEO)) (block copolymers, BCs, Pluronics). Τα αμφιφιλικά ΑΣ φέρουν πολικές και μη πολικές ομάδες που διαχωρίζονται αυθόρμητα, όταν έλθουν σε επαφή με διαλύτες κατάλληλης πολικότητας, σχηματίζοντας έτσι σταθερές αυτο-οργανωμένες δομές [22, 23]. Οι δομές αυτές αποτελούν το ιδανικό περιβάλλον για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων μη υποστηριγμένων σε κάποιο υπόστρωμα. Για το λόγο αυτό, ποικίλα ΑΣ χρησιμοποιούνται ως περιοριστικό περιβάλλον για την ανάπτυξη των AgN Σ , όπως polystyrene-b-poly-(acrylic acid), [24] polyether-b-polyamide, [25] polystyrene-b-poly-(vinyl pyrrolidone), [26] και poly(styrene-b-isoprene-b-styrene), [27, 28] με κάθε ένα να παρουσιάζει ξεχωριστές ιδιότητες και ικανότητα σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων. Στη βιβλιογραφία, οι περιοριστικές δομές PEO-b-PPO-b-PEO χρησιμοποιούνται για άμεση ανάπτυξη νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών, παράγοντας εξαιρετικά σταθερά σωματίδια με διάφορες μορφολογίες, ελέγχοντας τις αντιδράσεις πυρήνωσης και αναπτυξης μέσα στις αυτο-οργανωμένες νανοδομές [29, 30]. Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή χρησιμοποιούνται επίσης, για το σχηματισμό και σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα [31, 33]. Σε αυτό το κεφάλαιο, τα συμπολυμερή μόρια δρουν ως αναγωγικά μέσα μέσω των ομάδων PEO των αδρομερών υπό συγκεκριμένες συνθήκες, και τα οποία είναι σε επαφή με την υδατική φάση και την μεταλλική πρόδρομη ένωση. Ακόμα, έχουν τη δυνατότητα οι ομάδες αυτές να δρουν ως εμπόδια και να ελέγχουν την απελευθέρωση ιόντων από την επιφάνεια των σωματιδίων και συνεπώς την επαφή/αλληλεπίδραση των ελεύθερων ή σε περίσσεια ιόντων με τα κύτταρα. Η χρήση των συστημάτων ΑΣ, παρέχει ευελιξία στην εναλλαγή των χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων, μέσω των διαφορετικών μορφολογιών ΑΣ και των παραμέτρων ανάπτυξης. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιώντας τριαδικά συστήματα, που αποτελούνται από δυο μη αναμίξιμους διαλύτες και δυαδικά μίγματα μικυλίων, ενεργοποιείται η αναγωγή μέσω ΑΣ. Επίσης, ο σχηματισμός σωματιδίων λαμβάνει χώρα με τη χρήση εξωτερικού αναγωγικού μέσου κατά την ανάμειξη μικρογαλακτώματος. Ακόμα,

αναπτύσσονται νανοσωματίδια χρυσού. Άρα, παρέχεται μεγάλη ελευθερία και προσαρμοστικότητα στην προετοιμασία των νανοσωματιδίων.

Η αντιβακτηριακή δράση των συστημάτων ΑΣ με Ag μελετάται ενάντια στα κύτταρα *Escherichia coli*. Οι παράμετροι που εξετάζονται στα πειράματα είναι η ελεγχόμενη μεταβολή της σχετικής ποσότητας ιόντος έναντι σωματιδίου και η επίδραση των μεταβολών αυτών στη βακτηριακή ανάπτυξη. Σύνεπώς, τα ΑΣ PEO-b-PPO-b-PEO, που χρησιμοποιούνται, όχι μόνο σταθεροποιούν τα νανοσωματίδια και τα προστατεύουν από συσσωμάτωση/αποδόμηση για μεγάλη χρονική περίοδο, αλλά επίσης αναπτύσσουν δεσμούς με τα ιόντα αργύρου μέσω αλληλεπιδράσεων συμπλοκοποίησης [34], γεγονός που προλαμβάνει την επίδραση στην ενεργότητα τους. Δεδομένου αυτού, χρησιμοποιείται μια πολύ καλά ελεγχόμενη μη αναστρέψιμη αντίδραση για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Χρήσιμες πληροφορίες λαμβάνονται για την ποιότητα και ποσότητα του Ag (δηλαδή, σωματίδια ή ιόντα), στην αντιβακτηριακή εφαρμογή. Επίσης, προσδιορίζεται η βέλτιστη συγκέντρωση των ιόντων και των σωματιδίων σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ΑΣ. Τα ΑΣ PEO-b-PPO-b-PEO ευνοούν αυτού του είδους τη μελέτη, επειδή δεν παρουσιάζουν καμία αντιβακτηριακή δράση στις δεδομένες συνθήκες των πειραμάτων, σε αντίθεση με ανάλογα συστήματα [35]. Η αξιολόγηση του αντιβακτηριακού φαινομένου προέρχεται αποκλειστικά από τον Ag. Η χρήση των συστημάτων περιοριστικών δομών έχει αποδειχθεί πολύ αποδοτική στη σταθεροποίηση των κολλοιδών διαλυμάτων των νανοσωματιδίων και ιόντων Ag, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επομένως, η αντιβακτηριακή δράση των συστημάτων αυτών διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά τη σύνθεσή τους.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Σύνθεση Νανοδομημάτων σε Τριαδικά Συστήματα

PEO-b-PPO-b-PEO/Νερό/π-Ξυλένιο

Τα μεταλλικά νανοδομημένα αναπτύσσονται μέσα σε ανάστροφα μικκύλια της φάσης L_2 του τριαδικού συστήματος. Τα συστήματα ανάστροφων μικκυλίων αποτελούνται από το ΑΣ P104 (με μοριακό τύπο $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$, και μοριακό βάρος 5900, με περιεκτικότητα 40% PEO, BASF Corporation), το π-ξυλένιο ($\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich), ως μη πολική συνεχής φάση, και το νερό ως διεσπαρμένη πολική φάση, μέσα στην οποία είναι διαλυμένα τα μεταλλικά άλατα. Η ομάδα PEO αποτελεί το υδατοδιαλυτό αδρομερές και η ομάδα PPO είναι διαλυτή στο διαλύτη π-ξυλένιο. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται οι λυοτροπικές ιδιότητες αυτού του τριαδικού συστήματος [23]. Οι μεταλλικές πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι ο νιτρικός άργυρος (silver nitrate, $AgNO_3$, Panreac) και το διάλυμα υδρογονούχου τετραχλωριούχου χρυσού (hydrogen tetrachloroaurate(III) 99.9%, Sigma Aldrich). Ακόμα, τα AgNS αναπτύσσονται σύμφωνα με δυαδικά υδατικά διαλύματα ΑΣ, που περιλαμβάνουν το ΑΣ P105 (με μοριακό τύπο $EO_{37}PO_{56}EO_{37}$, μοριακό βάρος 6500, περιεκτικότητα 50% PEO, BASF Corporation) και το βοροϋδρίδιο του καλίου (potassium borohydride, KBH_4 , 99.9%, Sigma Aldrich), ως αναγωγικό μέσο. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα.

Τα νανοδομημένα χρυσού AuNS, συνθέτονται ως εξής: 0.617 g του ΑΣ P104 προστείνονται σε 1.83 mL π-ξυλενίου, και το μίγμα υποβαλλεται σε ανάδευση με υπερήχους μέχρι να ομογενοποιηθεί και να γίνει διαφανές, ενδεικτικό του σχηματισμού μικκυλίων. Η ποσότητα των 0.008 mL υδατικού διαλύματος hydrogen tetrachloroaurate(III) διαφόρων συγκεντρώσεων, ακολούθως προστίθενται στο παραπάνω μίγμα. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται με χρήση υπερήχων μέχρι να ομογενοποιηθεί και να γίνει επίσης, διαφανές. Η σύνθεση των AgNS λαμβάνει χώρα με 1.96 mL π-ξυλενίου, 0.67 g P104 και 0.025 mL υδατικού διαλύματος νιτρικού αργύρου και η σύσταση του συστήματος ανάστροφων μικκυλίων είναι 27.5 wt % P104, 71.5 wt % π-ξυλενίου, και 1 wt % νερό.

2.2 Σύνθεση AgNΣ σε Δυαδικά Συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO/H₂O

Τα AgNΣ σε δυαδικά μίγματα ΑΣ συνθέτονται προσθέτοντας 0.0715 g P105 σε 1.6 mL H₂O (3.5 wt % P105). Στη συνέχεια, ακολουθεί ανάδευση με υπερήχους μέχρι το διάλυμα να ομογενοποιηθεί. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα 0.2 mL υδατικού διαλύματος AgNO₃, και ακολούθως η ποσότητα 0.2 mL υδατικού διαλύματος KBH₄, υπό ανάδευση. Επίσης, ως δείγματα αναφοράς παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα ιόντων αργύρου, όπως και διαλύματα χωρίς την πρόδρομη ένωση AgNO₃.

2.3 Χαρακτηρισμός

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet–visible (UV–vis) absorption spectroscopy) διεξάγεται με χρήση ενός φασματοφωτόμετρου Hitachi U-3010/U-3310 σε εύρος 200-700 nm, για να παρατηρηθούν οι αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης για τα διάφορα διαλύματα νανοσωματιδίων, με σκοπό να μελετηθεί η βακτηριακή ανάπτυξη. Ο χαρακτηρισμός με ακτίνες X (X-ray characterization) πραγματοποιείται σε ένα περιθλασόμετρο Siemens D500 X-ray. Τα δείγματα, που μελετώνται με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy (TEM)), προετοιμάζονται εναποθέτοντας μια σταγόνα από το μεταλλικό διάλυμα νανοσωματιδίων πάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμένο με άνθρακα (carbon-coated copper TEM grid). Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι ένα μικροσκόπιο TEM FEI CM20, που λειτουργεί στα 200 kV.

2.4 Δοκιμασία Αναστολής Ανάπτυξης/Αντιβακτηριακή Δράση.

Η αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων αξιολογείται μέσω της δοκιμασίας αναστολής ανάπτυξης, χρησιμοποιώντας κύτταρα *E.coli* (στελέχη DH5α). Όλες οι βακτηριακές καλλιέργειες αναπτύσσονται σε μέσο Luria–Bertani (LB) [1% (w/v) tryptone, 0.5% (w/v) yeast extract, και 0.5% (w/v) NaCl] στους 37 °C, υπό σταθερή ανάδευση (220 rpm). Η δοκιμασία αναστολής της ανάπτυξης

πραγματοποιείται ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: μια μικρή βακτηριακή καλλιέργεια, που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της νύχτας, χρησιμοποιείται για να εμβολιαστούν 10 mL LB μέσα σε γυάλινες φιάλες Erlenmeyer, με αραιώση 1:50. Έπειτα, προστίθεται ποσότητα 1 mL από τα ποικίλα διαλύματα νανοαργύρου (εκτός από το πείραμα με τις διαφορετικές δοσολογίες). Ακολουθεί η μεταφορά των καλλιεργιών στο εκκολαπτήριο και αφήνονται να αναπτυχθούν αερόβια στους 37 °C, όπως περιγράφεται παραπάνω, για περίπου 6 ώρες. Η βακτηριακή ανάπτυξη παρακολουθείται περιοδικά, λαμβάνοντας 1 mL δείγματος από τις καλλιέργειες και μετρώντας την οπτική πυκνότητα απορρόφησης (OD) στα 600 nm. Το δείγμα λαμβάνεται αμέσως μετά την προσθήκη των νανοσωματιδίων στις καλλιέργειες («ώρα μηδέν», zero time), και οι μετρήσεις διορθώνονται για τις διαφορετικές τιμές φόντου απορρόφησης των διαλυμάτων AgNS. Σε κάθε σειρά πειραμάτων συμπεριλαμβάνεται μια καλλιέργεια αναφοράς βακτηρίων *E. coli* (που αναπτύσσεται παράλληλα με τα άλλα δείγματα, χωρίς την προσθήκη νανοσωματιδίων). Δυο ή τρία ανεξάρτητα πειράματα λαμβάνουν χώρα για κάθε σειρά μετρήσεων, που παρουσιάζονται.

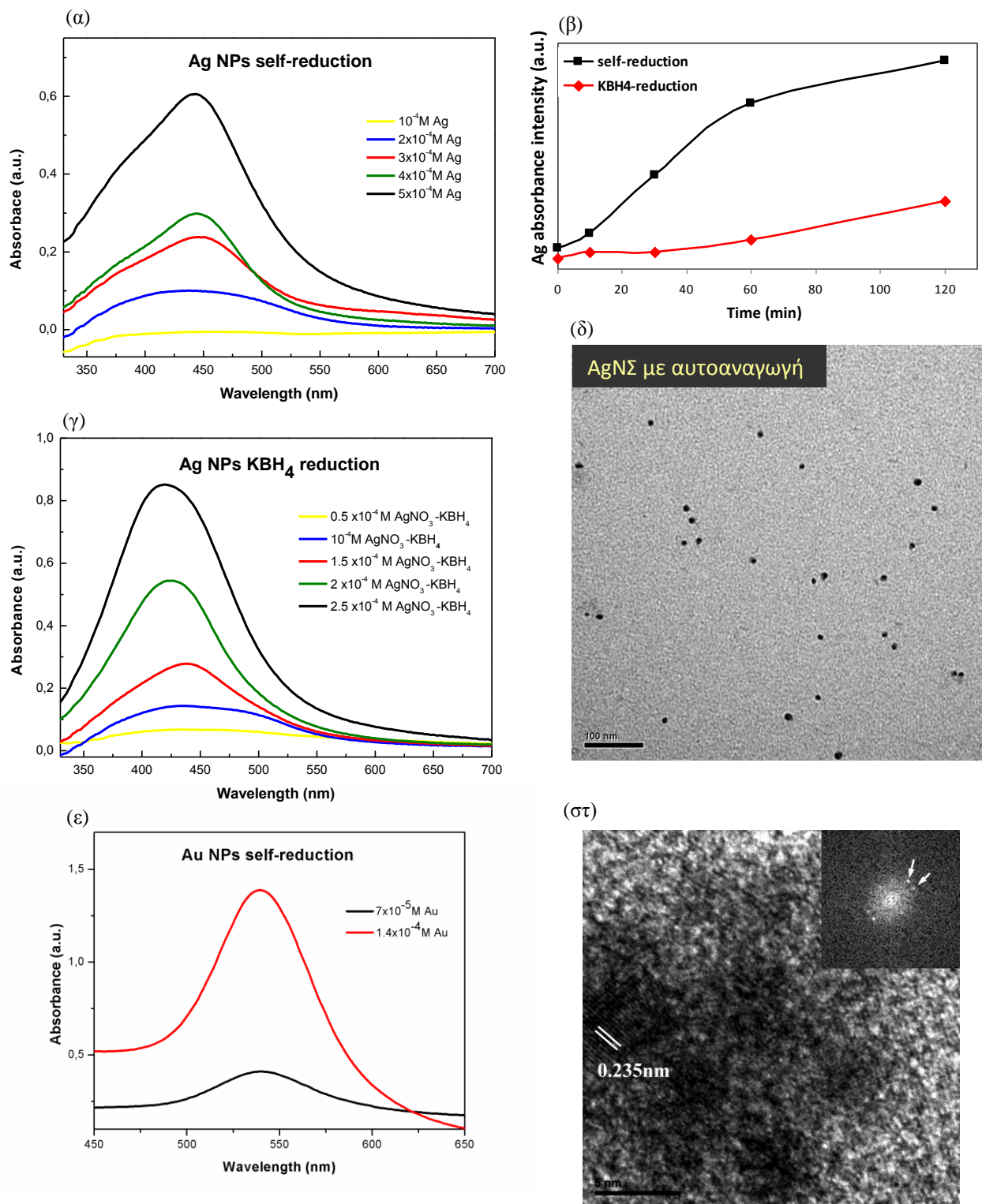
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Ανάπτυξη των Μεταλλικών Νανοσωματιδίων

Τα AgN_Σ αναπτύσσονται σε τριαδικά συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO, που αποτελούνται από νερό και π-ξυλένιο, ως δυο μη αναμίξιμοι διαλύτες, για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των πολικών PEO και λιγότερο πολικών PPO ομάδων του συμπολυμερούς και να επιτραπεί η αυτο-οργάνωση των σταθεροποιημένων υδατικών περιοχών διεσπαρμένων σε έλαιο. Η σύσταση του διαλύματος ανάστροφων μικκυλίων είναι 27.5 wt % P104, 71.5 wt % π-ξυλένιο, και 1 wt % νερό. Σε αυτό το σύστημα, η αναγωγή της πρόδρομης ένωσης Ag (AgNO₃) πραγματοποιείται στις υδατοδιαλυτές περιοχές, κυρίως μέσω των ομάδων PEO, η συγκέντρωση των οποίων είναι 11 wt % στο τελικό μίγμα. Ο μηχανισμός αυτού του τύπου αναγωγής (αναγωγή μέσω ΑΣ) έχει αναλυθεί στη βιβλιογραφία [34]. Το Σχήμα 1α παρουσιάζει τα φάσματα UV-vis των νανοσωματιδίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης στο τελικό μίγμα. Οι κορυφές τοποθετούνται στα 440 nm, όπου είναι το χαρακτηριστικό μήκος κύματος απορρόφησης για τα AgN_Σ. Η ένταση των κορυφών αυξάνει στις υψηλές συγκεντρώσεις Ag. Η εικόνα TEM στο Σχήμα 1δ, παρουσιάζει σφαιρικά νανοσωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10 nm, που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 5×10^{-4} M της πρόδρομης ένωσης Ag. Η εικόνα TEM υψηλής ανάλυσης (High-resolution TEM imaging, Σχήμα 1στ) αποκαλύπτει την κρυσταλλική ποιότητα των AgN_Σ και ταυτόχρονα με την ανάλυση μετασχηματισμού Fourier αποδεικνύεται το d-spacing στα 0.235 nm, το οποίο αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο του Ag. Είναι αξιοσημείωτο ότι, μετά την ομογενοποίηση του διαλύματος, τα σωματίδια συνεχίζουν να αναπτύσσονται για αρκετές ώρες. Αυτό είναι ενδεικτικό ότι, η διαδικασία αυτοαναγωγής (μέσω του ΑΣ) παρουσιάζει σχετικά αργή κινητική. Πράγματι, όπως διαφαίνεται στο Σχήμα 1β, η ένταση απορρόφησης μετά τη σύνθεση αυξάνεται με το χρόνο, αποδεικνύοντας ότι τα ιόντα Ag⁺ συνεχίζουν να ανάγονται από τα αδρομερή PEO και να ενσωματώνονται στα αρχικά σωματίδια μέσα στις υδατικές περιοχές, μέσω συνένωσης σωματιδίου-συμπλέγματος [36-38].

Για το λόγο αυτό, η ενίσχυση στην αναγωγή προήλθε από ένα εξωτερικό αναγωγικό μέσο (KBH₄), το οποίο προστίθεται μέσα στο μικρογαλάκτωμα που συγκρατεί το Ag σε μορφή μικρογαλακτώματος (νερό σε έλαιο), που περιέχει το

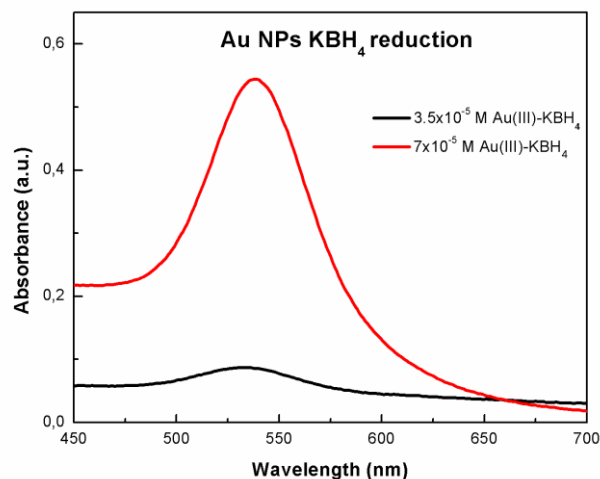
KBH_4 . Η σύσταση είναι η ίδια για τα δυο τριαδικά συστήματα, τα οποία αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται, υπό ανάδευση με χρήση υπερήχων για 15 min. Οι πληροφορίες της κινητικής της ανάπτυξης νανοσωματιδίων μετά τη σύνθεσή τους (Σχήμα 1β) επιβεβαιώνουν ότι, η ανάπτυξη με αναγωγή με KBH_4 δεν είναι αξιοσημείωτη, συγκριτικά με την ανάπτυξη νανοσωματιδίων με αυτοαναγωγή. Αυτό υποδεικνύει ότι, κατά τη διάρκεια της αναγωγής με KBH_4 , η πλειοψηφία των ιόντων Ag^+ ανάγεται και μετατρέπεται σε νανοσωματίδια κατά τη διάρκεια της ανάδευσης με υπερήχους. Αντίθετα, η διαδικασία αναγωγής με ΑΣ (αυτοαναγωγή) παρουσιάζει αργή κινητική, και συνεπώς τα 15 min που διαρκεί η σύνθεση, δεν επαρκούν να αναχθούν όλα τα ιόντα. Άρα, η αναγωγή και η ανάπτυξη των σωματιδίων με την αυτοαναγωγή συνεχίζονται μετά τη σύνθεση με υψηλότερο ρυθμό μετατροπής σε σύγκριση με τη μέθοδο αναγωγής με KBH_4 . Το φάσμα UV-vis των νανοσωματιδίων, που προέρχονται από την αναγωγή με KBH_4 , παρουσιάζεται στο Σχήμα 1γ. Παρατηρείται ότι, η ένταση απορρόφησης αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, όμοια με τα νανοσωματίδια αυτοαναγωγής, ενώ οι κορυφές των σωματιδίων με το αναγωγικό μέσο KBH_4 είναι ομοιόμορφα στενές, για όλες τις συγκεντρώσεις Ag που μελετήθηκαν. Η μορφολογία των κορυφών αυτών υποδεικνύει, τέλεια διασπορά των νανοσωματιδίων, αν και τα νανοσωματίδια με το αναγωγικό μέσο είναι περισσότερο διαλυτά, εξαιτίας της προσθήκης του μικρογαλακτώματος με το KBH_4 . Επιπλέον, η κορυφή απορρόφησης για τα νανοσωματίδια με το αναγωγικό μέσο εμφανίζει έντονη μετατόπιση με την αύξηση της συγκέντρωσης Ag , σε αντίθεση με τα νανοσωματίδια αυτοαναγωγής, όπου η μετατόπιση είναι ασθενής. Το γεγονός αυτό τονίζει τη τέλεια διασπορά των νανοσωματιδίων και το μικρό τους μέγεθος, σε αντίθεση με εκείνων της αυτοαναγωγής, όπου λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Τα συσσωματώματα είναι αποτέλεσμα της μερικής αποσταθεροποίησης των αυτοοργανομένων δομών, εξαιτίας της οξείδωσης των ομάδων PEO . Οι ομάδες αυτές ανάγουν τα Ag^+ , και το φαινόμενο γίνεται εντονότερο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις AgNO_3 , επειδή απαιτούνται περισσότερες ομάδες PEO να οξειδωθούν. Αντίθετα, το KBH_4 βοηθάει να διατηρηθεί η ποιότητα του συμπολυμερούς, αφού ανάγει τα ιόντα Ag , και ταυτόχρονα προάγει την σταθεροποίηση των παραγόμενων σωματιδίων. Η ενίσχυση της σταθερότητας είναι σημαντική, δεδομένης της αργής κινητικής της αναγωγής μέσω των ομάδων PEO , όπως περιγράφεται παραπάνω. Όμως, το



Σχήμα 1. Νανοδοματίδια που αναπτύσσονται με αυτοαναγωγή του ΑΣ Ρ104 σε τριαδικό σύστημα (νερό σε π-ξυλένιο). **(α)** Φάσμα UV-vis των AgNΣ (αυτοαναγωγής) σε διάφορες συγκεντρώσεις AgNO₃. **(β)** Η χρονική εξέλιξη της αυτοαναγωγής και με το αναγωγικό μέσο αναγωγής των AgNΣ μετά τη σύνθεση. **(γ)** Φάσμα UV-vis των AgNΣ με το αναγωγικό μέσο KBH₄ σε διάφορες συγκεντρώσεις AgNO₃ και τις αντίστοιχες ισομοριακές του KBH₄. **(δ)** Εικόνα TEM των AgNΣ (αυτοαναγωγής) με 5x10⁻⁴ M AgNO₃ στο τελικό μίγμα. **(ε)** Φάσμα UV-vis των AuNΣ (αυτοαναγωγής) σε 2 συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης Au. **(στ)** Εικόνα High-resolution (HR)-TEM των AgNΣ. Το ένθετο αντιστοιχεί σε fast Fourier transform δείχνοντας το d-spacing 0.235 nm, που αντιστοιχεί στο (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο Ag.

αναγωγικό μέσο KBH_4 ανάγει τα Ag^+ , πριν λάβει χώρα η αποσταθεροποίηση του συμπολυμερούς.

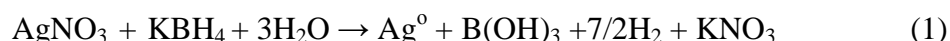
Τα ίδια τριαδικά συστήματα χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων χρυσού. Το σύστημα που χρησιμοποιείται αποτελείται από 27.3 wt % PEO-b-PPO-b-PEO, 72.3 wt % π-ξυλένιο, και 0.4 wt % νερό. Το ποσοστό του νερού περιέχει το διάλυμα hydrogen tetrachloroaurate(III), ως πρόδρομη ένωση του Au. Όμοια με τον Ag, κατά τη διάρκεια της αυτοαναγωγής, τα ιόντα χρυσού (AuCl_4^-) μετατρέπονται σε Au^0 μέσω των ομάδων PEO (11 wt % PEO), αναπτύσσοντας τα Au νανοσωματίδια. Το Σχήμα 1ε παρουσιάζει το φάσμα απορρόφησης των AuNΣ, με συγκεντρώσεις 7×10^{-5} και 1.4×10^{-4} M πρόδρομης ένωσης Au, αντίστοιχα. Οι κορυφές απορρόφησης των AuNΣ τοποθετούνται στα 540 nm [39]. Επίσης, διεξάγονται πειράματα με χρήση του αναγωγικού μέσου KBH_4 , και λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης για δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις πρόδρομη ένωσης με ισομοριακή συγκέντρωση KBH_4 (Σχήμα 2). Όμοια με τα σωματίδια Ag, οι κορυφές απορρόφησης χαρακτηρίζουν κυρίως τα σφαιρικά σωματίδια [33]. Ταυτόχρονα η μετατόπιση των κορυφών AuNΣ με το αναγωγικό μέσο, από 532 σε 538 nm, καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται, υποδεικνύει ότι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται.



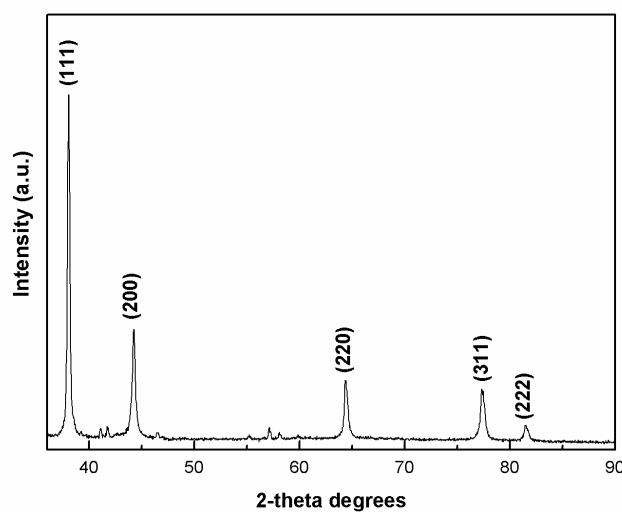
Σχήμα 2. Φάσμα UV-vis των AuNΣ με το αναγωγικό μέσο KBH_4 για δυο συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης Au.

3.2 Αντιβακτηριακή Δράση των AgNΣ

Τα σταθεροποιημένα AgNΣ με PEO-b-PPO-b-PEO μελετώνται για την αντιβακτηριακή τους δράση ενάντια σε κύτταρα *E.coli*. Τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν σε δυαδικό διάλυμα αδρομερούς συμπολυμερούς P105 σε νερό. Έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία ανάλογα συστήματα για σταθεροποίηση νανοσωματιδίων Au [34]. Η σύσταση του ΑΣ είναι 3.5 wt % στο τελικό διάλυμα. Επίσης, αναπτύσσονται AgNΣ, με αυτοαναγωγή, στο τριαδικό σύστημα π-ξυλένιο/PEO-b-PPO-b-PEO/H₂O σε συγκέντρωση 3×10^{-4} M AgNO₃ στο τελικό μίγμα. Παρόλα αυτά, η προσθήκη του διαλύματος των σωματιδίων στο υγρό μέσο της βακτηριακής καλλιέργειας επιδρά αρνητικά στην καλλιέργεια. Αυτό οφείλεται, στην παρουσία του π-ξυλενίου, που προκαλεί αποσταθεροποίηση των ανάστροφων μικκυλίων (νερό μέσα σε έλαιο), που περιέχουν τα νανοσωματίδια, δημιουργώντας έτσι θολά μίγματα. Τα μίγματα αυτά είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν με φασματοσκοπία UV-vis, για να ποσοτικοποιηθεί η αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Συνεπώς, η ανάπτυξη των σωματιδίων πραγματοποιείται με την προσθήκη KBH₄, για να αναχθούν τα Ag⁺ ιόντα σε Ag⁰ σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση, εφόσον σε δυαδικά συστήματα και με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ΑΣ, δεν λαμβάνει χώρα η αυτοαναγωγή [40, 41]:



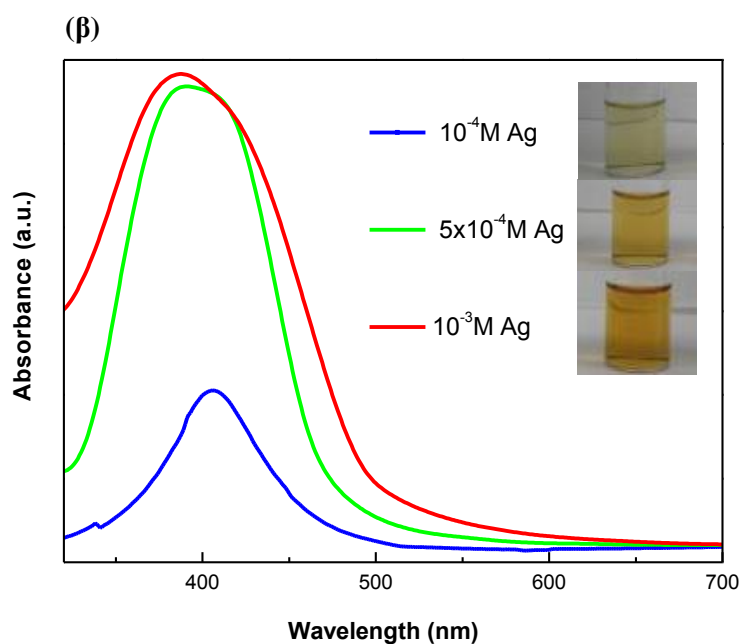
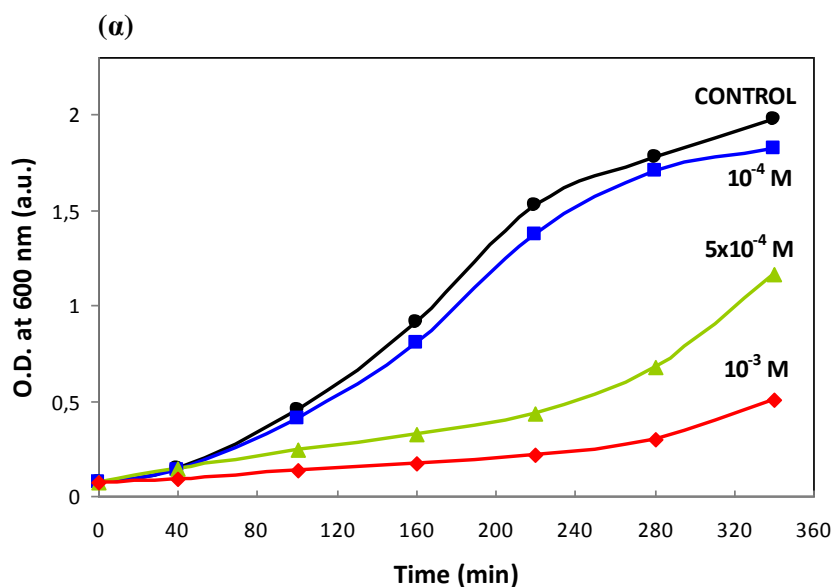
Οι κορυφές περίθλασης (Σχήμα 3) επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση παράγει κρυσταλλικό Ag σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 3. Φάσμα περίθλασης X-ray diffraction των AgNΣ. Οι κορυφές στις 38.12°, 44.34°, 64.40°, 77.33°, 81.40° αντιστοιχούν στις γωνίες περίθλασης των (111), (200), (220), (311), και (222) κρυσταλλογραφικών επιπέδων του Ag.

Αρχικά, μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης Ag. Η βακτηριακή ανάπτυξη μέσα στο υγρό μέσο με την παρουσία των ποικίλων συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων παρακολουθείται με τη φασματοσκοπία UV-vis, μετρώντας την οπτική πυκνότητα απορρόφησης (OD) στα 600 nm. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την έμμεση μέτρηση του αριθμού των βακτηριακών κυττάρων. Στο Σχήμα 4α συγκρίνεται η βακτηριακή ανάπτυξη, που αντιστοιχεί σε τρία δείγματα, που παράγονται με ίσες συγκεντρώσεις των AgNO₃ και KBH₄, δηλαδή, 10⁻³, 5x10⁻⁴, και 10⁻⁴ M, για τη χρονική περίοδο 6 ωρών. Είναι προφανές, ότι η βακτηριακή ανάπτυξη επηρεάζεται αρνητικά και από τα τρία δείγματα. Η επίδραση αυτή γίνεται ισχυρότερη με την αύξηση της συγκέντρωσης. Πράγματι, για το δείγμα που αντιστοιχεί σε 10⁻³ M Ag, παρατηρείται μια ελάχιστων αύξηση της OD στα 600 nm, σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στο δείγμα με 10 φορές περισσότερο διαλυτό διάλυμα νανοσωματιδίων, η επίδραση είναι αμυδρή και η καμπύλη ανάπτυξης μοιάζει με αυτή του δείγματος αναφοράς. Συγκεκριμένα, η καμπυλότητα των γραφικών παραστάσεων αλλάζει σε όλο το εύρος τους, τονίζοντας το ρόλο του Ag στην αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Με σκοπό να επιβεβαιωθεί ότι η μόνη επίδραση στη βακτηριακή ανάπτυξη προκαλείται από τον Ag, διεξάγονται πειράματα αναφοράς

χρησιμοποιώντας κενά δείγματα, δηλαδή χωρίς την προσθήκη AgNO_3 . Τα δείγματα αυτά αποτελούνται μόνο από PEO-b-PPO-b-PEO και KBH_4 στις ίδιες συγκεντρώσεις



Σχήμα 4. (α) Η αντιβακτηριακή δράση των AgN_2 σε διάφορες συγκεντρώσεις της πρόδρομης ένωσης Ag και τις ισομοριακές του KBH_4 , μελετάται μέσω της κορυφής απορρόφησης στα 600 nm. (β) Φάσμα απορρόφησης των αντίστοιχων δειγμάτων AgN_2 . Το ένθετο περιέχει τις εικόνες των δειγμάτων των AgN_2 .

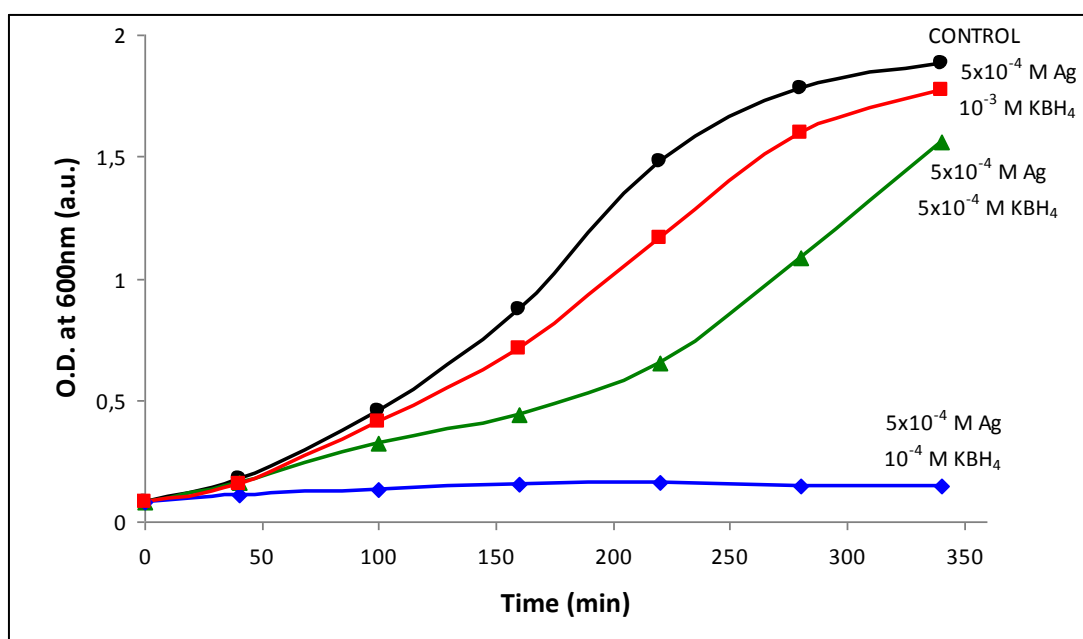
(5×10^{-4}) με τα δείγματα που περιέχουν τα AgN_2 , και παρατηρείται ότι αυτά τα συστατικά δεν επιδρούν στην ανάπτυξη της βακτηριακής καλλιέργειας.

Συγκεκριμένα, το PEO-b-PPO-b-PEO δεν παρουσιάζει καμμία αντιβακτηριακή δράση, και αυτό το καθιστά κατάλληλο για μελέτη εξ'ολοκλήρου της επίδρασης των νανοσωματιδίων. Αντίθετα, άλλα επιφανειοδραστικά (που δρουν ως σταθεροποιητές), όπως τα PVP360, SDS και Tween80 παρουσιάζουν επίδραση στη βακτηριακή ανάπτυξη [35].

Το Σχήμα 4β απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης και την αντίστοιχη εικόνα των τριών δειγμάτων νανοσωματιδίων, που χρησιμοποιούνται στη δοκιμασία αναστολής της ανάπτυξης, πριν την προσθήκη στη βακτηριακή καλλιέργεια. Όλα τα δείγματα είναι προφανώς οπτικά διαφανή και η ένταση της κορυφής στα 400 nm αντιστοιχεί στα AgNΣ, η οποία αυξάνεται με τη συγκέντρωση. Επίσης, η κορυφή απορρόφησης γίνεται ευρεία, αν και μετατοπίζεται σε χαμηλότερα μήκη κύματος, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση. Η συμπεριφορά αυτή αποκαλύπτει ότι, η διασπορά των σωματιδίων αυξάνεται, ενώ το μέσο μέγεθος της πλειοψηφίας των σωματιδίων γίνεται μικρότερο. Επιπλέον, το δείγμα που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 10^{-4} M Ag παρουσιάζει την χαμηλότερη ένταση, όπως διαφαίνεται και από την εικόνα στο ένθετο του Σχήματος 4, επιβεβαιώνοντας τη μικρή αντιβακτηριακή δράση (Σχήμα 4α).

Στη συνέχεια, μελετάται η επίδραση των AgNΣ έναντι της ιοντικής μορφής Ag. Λαμβάνοντας υπόψιν, την υψηλή τοξικότητα των ελεύθερων ιόντων Ag^+ , μια τέτοια ανάλυση είναι κρίσιμη για να επιτευχθεί η σωστή ισορροπία μεταξύ της δραστηρότητας και της πιθανής τοξικότητας των νανοσωματιδίων. Δεδομένου ότι, η αυτοαναγωγή των ιόντων Ag^+ δεν βρέθηκε να πραγματοποιείται στα δυαδικά συστήματα, ο έλεγχος των σχετικών συγκεντρώσεων των ιόντων και των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται με ρύθμιση της ποσότητας KBH_4 , που προστίθεται στο διάλυμα πρόδρομης ένωσης Ag (διάλυμα με ΑΣ). Επομένως, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση $AgNO_3$ και εναλλάσσοντας τη συγκέντρωση KBH_4 (σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης 1), μελετάται το ποσοστό των ελεύθερων ιόντων Ag^+ και η αντιβακτηριακή τους δράση. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ένα δείγμα με συγκέντρωση 5×10^{-4} Ag, το οποίο παρασκευάζεται με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις KBH_4 . Οι συγκεντρώσεις αυτές περιέχουν μια μικρότερη (10^{-4} M), που εξασφαλίζει την ύπαρξη περίσσειας ελεύθερων ιόντων Ag^+ , μια μεγαλύτερη (10^{-3} M), χωρίς την παρουσία ιοντικού Ag, και μια ισομοριακή (5×10^{-4} M). Το Σχήμα 5 παρουσιάζει την αντίστοιχη βακτηριακή ανάπτυξη, όπως

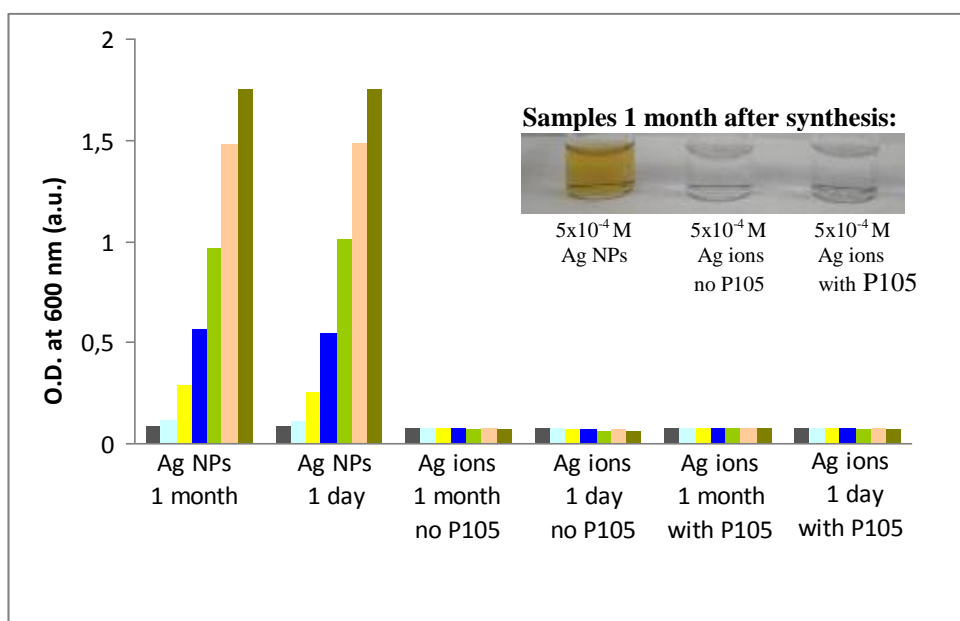
ανιχνεύτηκε μέσω της OD στα 600 nm, έναντι του χρόνου. Είναι προφανές ότι η ύπαρξη των ιόντων Ag^+ ενισχύουν την ενεργότητα. Το δείγμα, που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη συγκέντρωση KBH_4 , προκαλεί σχεδόν ολοκληρωτική αναστολή της καλλιέργειας, ενώ στο δείγμα με περίσσεια KBH_4 , αν και εμφανίζει ακόμα κάποια αντιβακτηριακή δράση, η ενεργότητά του καταστέλλεται σημαντικά. Αυτό δείχνει ότι, τα ιόντα παίζουν τον πρωταρχικό ρόλο στην αντιβακτηριακή απόδοση. Τα ιόντα αυτά μπορούν να διασπείρονται στην υδατική φάση, να σχηματίζουν σύμπλοκα με τις αλυσίδες του ΑΣ, μέσω συμπλοκοποίησης ιόντων-PEO, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για το Au [34], και να δεσμεύονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, ανάλογα με την σχετική περιεκτικότητα του αναγωγικού μέσου και του ΑΣ. Για το λόγο αυτό, οι αλυσίδες του ΑΣ μπορούν να δρουν ως ένα εμπόδιο, για να ελέγχουν την απελευθέρωση των ιόντων Ag^+ από την επιφάνεια των σωματιδίων.



Σχήμα 5. Η αντιβακτηριακή δράση των AgNPs υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων. Οι συγκεντρώσεις ρυθμίζονται με τη συγκέντρωση του KBH_4 αναγωγικού μέσου.

Θέλοντας να δοθεί έμφαση στη δράση των ιόντων Ag^+ , διεξάγονται πειράματα με AgNO_3 χωρίς το αναγωγικό μέσο, για να εξασφαλιστεί ότι η ποσότητα του Ag που παρέχεται είναι σε ιοντική μορφή. Το Σχήμα 6 παρουσιάζει την αντιβακτηριακή δράση των δειγμάτων ιόντων με και χωρίς την παρουσία ΑΣ, σε σύγκριση με τα δείγματα των νανοσωματιδίων που προετοιμάζονται με ίδια

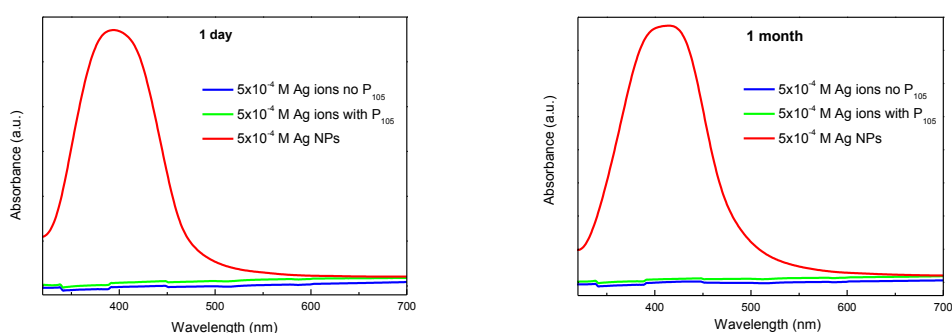
συγκέντρωση Ag και KBH_4 (5×10^{-4} M). Τα πειράματα επαναλαμβάνονται με παράλληλη σύγκριση φρέσκων δειγμάτων Ag και των ίδιων μετά από ένα μήνα, για να μελετηθούν πιθανές αλλαγές με την πάροδο του χρόνου. Σχεδόν πλήρης αναστολή της ανάπτυξης προκαλείται από τα δείγματα ιόντων, και η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται από τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ένα μήνα μετά τη σύνθεσή τους. Ακόμα, τα δείγματα που περιέχουν αποκλειστικά ιόντα Ag^+ δεν παρουσιάζουν κανένα χρωματισμό αμέσως μετά τη σύνθεσή τους, ακόμα και ένα μήνα αργότερα (ένθετο Σχήμα 6), ανεξάρτητα της προσθήκης ή όχι ΑΣ. Αυτό δείχνει ότι το δυαδικό μίγμα ΑΣ που χρησιμοποιείται δεν προκαλεί αυτοαναγωγή των ιόντων Ag^+ σε νανοσωματίδια Ag, σε αντίθεση με ότι διαπιστώθηκε σε ανάλογα συστήματα για νανοσωματίδια Au [31, 34]. Αυτό επαληθεύεται και από τις μετρήσεις UV-vis για τα δείγματα αναφοράς μετά το πέρας 1 μέρας και 1 μήνα από τη σύνθεσή τους (Σχήμα 7).



Σχήμα 6. Η αντιβακτηριακή δράση των ιόντων Ag^+ έναντι των AgNPs μια μέρα και ένα μήνα μετά τη σύνθεση. Τα δείγματα αντιστοιχούν στη συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης Ag και KBH_4 , 5×10^{-4} M. Οι μπάρες από αριστερά προς δεξιά αντιστοιχούν στη βακτηριακή ανάπτυξη σε 0 min, 40 min, 1h, 2h, 3h, 4h, και 5h μετά την προσθήκη του διαλύματος AgNPs στη βακτηριακή καλλιέργεια.

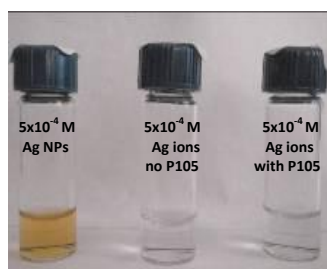
Επίσης, τα τριαδικά συστήματα που περιγράφονται παραπάνω (Σχήμα 1) συμμετέχουν στην αυτοαναγωγή των ιόντων Ag^+ , χρησιμοποιώντας ένα ΑΣ με χαμηλή περιεκτικότητα PEO (P104 με 40 wt% έναντι του P105 με 50 wt%, που

χρησιμοποιείται στα δυαδικά συστήματα). Το αδρομερές αυτό έχει κυρίαρχο ρόλο στην αναγωγή [34], ακόμα και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις PEO του τελικού διαλύματος (11 έναντι 1.7 wt%, που χρησιμοποιείται στα δυαδικά συστήματα). Συνεπώς, η αυτοαναγωγή είναι μια συνάρτηση της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης, της συγκέντρωσης ΑΣ και του μίγματος διαμόρφωσης. Όσον αφορά το τελευταίο, τα τριαδικά συστήματα ανάστροφων μικυλλίων αποτελούνται από σταθεροποιημένα ΑΣ μεμονομένων υδατικών περιοχών μικρού μεγέθους. Αυτές οι δομές είναι διεσπαρμένες σε ένα μη πολικό συνεχές μέσο, το οποίο κατευθύνει τις υδατοδιαλυτές ομάδες PEO να είναι εξαιρετικά συγκεντρωμένες γύρω από τις υδατικές νανοπεριοχές, για να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση με τη μη πολική συνεχής φάση. Εξαιτίας της τέλει τοπικής διαμόρφωσης, η επίδραση των ομάδων PEO στην αναγωγή της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης που είναι διαλυμένη στις διεσπαρμένες υδατικές περιοχές, αναμένεται να είναι πολύ ισχυρότερη σε σύγκριση με αυτή στα δυαδικά μίγματα. Στα δυαδικά αυτά μίγματα, το ΑΣ και η μεταλλική πρόδρομη ένωση είναι ευρέως κατανεμημένα σε όλο τον όγκο του διαλύματος, όπου το νερό είναι το συνεχές μέσο.



(α)

(β)

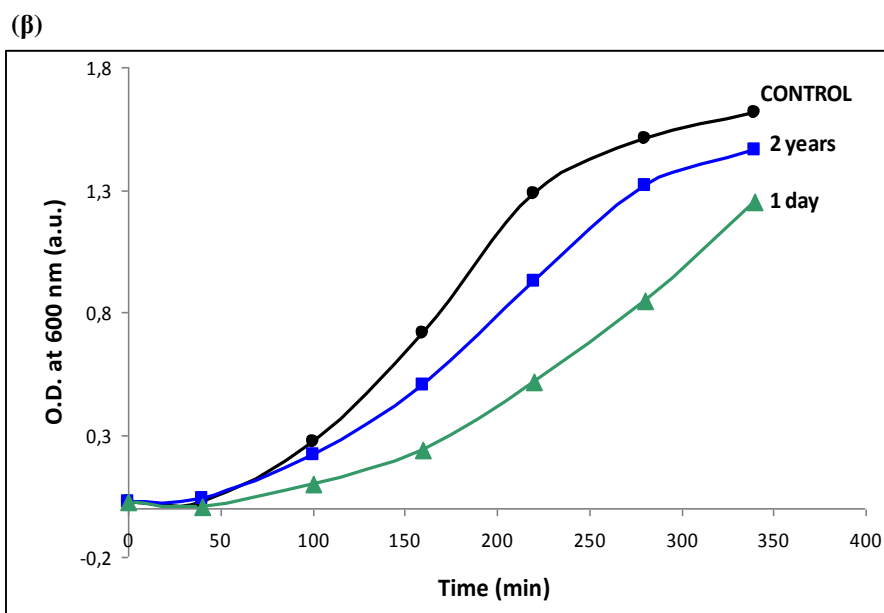
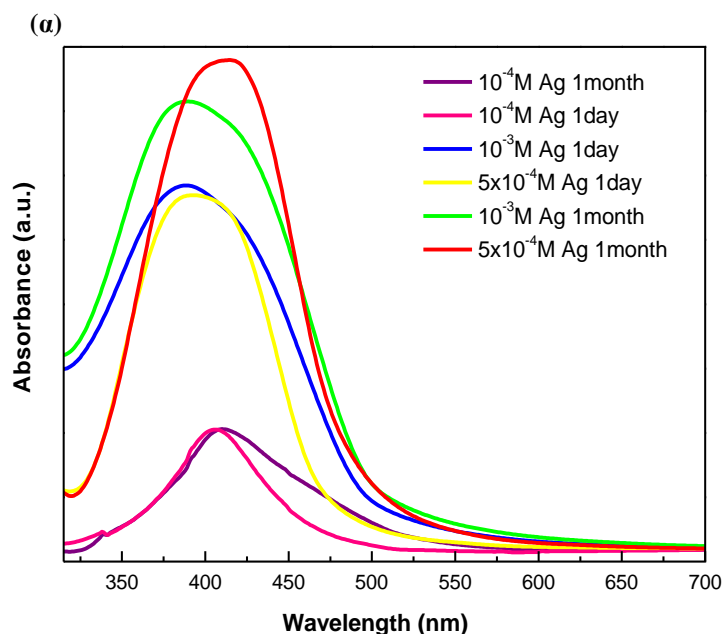


Σχήμα 7. Φάσμα απορρόφησης AgN_Σ από το δυαδικό σύστημα PEO-*b*-PPO-*b*-PEO/νερό με συγκεντρώσεις 5x10⁻⁴ M AgNO₃ και KBH₄ συγκριτικά με διαλύματα ιόντων Ag με και χωρίς συμπολυμερές, (α) μια μέρα και (β) ένα μήνα μετά τη σύνθεση. Η φωτογραφία παρουσιάζει τα δείγματα.

Η σταθερότητα των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων στο ΑΣ και η αντιβακτηριακή τους ιδιότητα μέσα στην πάροδο 2 ετών, μετά τη σύνθεσή τους, είναι το επόμενο που μελετάται. Το Σχήμα 8α παρουσιάζει το φάσμα απορρόφησης των διαλυμάτων AgNΣ με συγκεντρώσεις 10^{-4} , 5×10^{-4} και 10^{-3} M μετά το πέρας 1 μήνα και 1 μέρας από τη σύνθεσή τους. Οι κορυφές απορρόφησης μετά από 1 μήνα είναι ευρύτερες. Η ένταση των κορυφών αυξάνεται και οι κορυφές μετατοπίζονται σε υψηλότερα μήκη κύματος. Για παράδειγμα, παρατηρείται μετατόπιση για το δείγμα που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 5×10^{-4} M, από τα 392 στα 412 nm. Αυτό είναι ενδεικτικό της σωματιδιακής διασποράς και της αύξησης του μέσου μεγέθους. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στη συσσωμάτωση των σωματιδίων, που πραγματοποιείται με την πάροδο του χρόνου και την μετατροπή των μη αναγμένων ιόντων σε μεταλλικό Ag⁰. Ακόμα, συμβάλει η ακόλουθη ενσωμάτωση των σωματιδίων στο αρχικό σωματίδιο ή ο σχηματισμός πρόσθετων συμπλεγμάτων που στη συνέχεια αναπτύσσονται σε σωματίδια. Σύμφωνα με το τελευταίο, είναι προφανές ότι μετά τη σύνθεση, και παρά το γεγονός των ισομοριακών ποσοτήτων της πρόδρομης ένωσης του Ag και του αναγωγικού μέσου, μπορεί να υπάρχουν ακόμα μη ανηγμένα ιόντα Ag⁺ μέσα στο διάλυμα, τα οποία αντιδρούν σταδιακά με το KBH₄. Είναι πιθανόν, η παρουσία του ΑΣ να παρέχει ένα προστατευτικό κέλυφος εγκλεισμού στα ιόντα μέσω της συμπλοκοποίησης και ταυτόχρονα να αποτρέπει την ακαριαία αναγωγή όταν προστίθεται το αναγωγικό μέσο. Παρόλα αυτά, η αντιβακτηριακή δράση των σωματιδίων ένα μήνα μετά την παρασκευή τους παραμένει σχεδόν αμετάβλητη σε σύγκριση με τα σωματίδια μιας μέρας μετά τη σύνθεσή τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Επομένως, οι αλλαγές στα διαλύματα των νανοσωματιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο, όπως διαφαίνεται και στο φάσμα UV-vis, είναι ήσσονος σημασίας, όταν πρόκειται για την αντιβακτηριακή απόδοση και δεν επηρεάζουν σημαντικά την αντιβακτηριακή δράση.

Η σταθερότητα αυτή και η παρατεταμένη ενεργότητα των σωματιδίων αποδίδεται στο ρόλο του PEO-b-PPO-b-PEO ως σταθεροποιητή, αν και η συγκέντρωση του συμπολυμερούς που χρησιμοποιείται είναι σχετικά μικρή (3.5 wt %). Επιπλέον, πραγματοποιούνται πειράματα, για την αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων, δυο χρόνια μετά τη σύνθεσή τους, με σκοπό να αξιολογηθεί η ενεργότητα τους στη διάρκεια του χρόνου (Σχήμα 8β, 5×10^{-4} M). Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια είναι ακόμα ενεργά, παρά το πέρας της μεγάλης χρονικής περιόδου

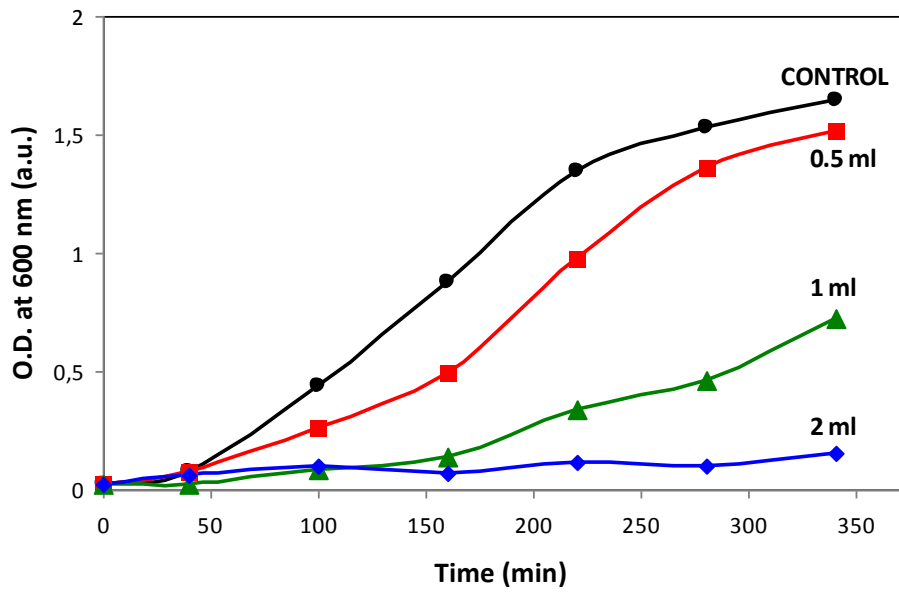
μετά τη σύνθεση τους. Δίνεται έμφαση στο γεγονός ότι, το ΑΣ ενισχύει τη σταθερότητα και διατηρεί την ενεργότητα των AgNΣ. Η μείωση της ενεργότητας αποδίδεται στη μείωση των ιόντων που δεν έχουν αντιδράσει, και στην αύξηση του μέσου μεγέθους νανοσωματιδίων, λόγω των φαινομένων συσσωμάτωσης, όπως συζητήθηκαν παραπάνω. Εν συνεχεία, η συσσωμάτωση μειώνει την περιεκτικότητα



Σχήμα 8. (α) Φάσμα απορρόφησης των AgNΣ με συγκεντρώσεις 10⁻⁴ M, 5x10⁻⁴ M και 10⁻³ M των AgNO₃ και KBH₄ μια μέρα και ένα μήνα μετά τη σύνθεση (β) Αναστολή ανάπτυξης βακτηριακής καλλιέργειας των AgNΣ δυο χρόνια από τη σύνθεσή του δείγματος, με συγκέντρωση 5x10⁻⁴ M των AgNO₃ και KBH₄.

των δεσμευμένων ιόντων στην επιφάνεια, εξαιτίας της ελάττωσης της συνολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Για το λόγο αυτό, η υψηλότερη περιεκτικότητα συμπολυμερούς και η κατάλληλη ρύθμιση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων, θα μπορούσαν να ενισχύσουν περαιτέρω την αντιβακτηριακή απόδοση συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η δοσολογία του διαλύματος νανοσωματιδίων.

Όσον αφορά το τελευταίο, εξετάζεται η επίδραση της δοσολογίας των νανοσωματιδίων στην καταστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Για το σκοπό αυτό, η συγκέντρωση του διαλύματος νανοσωματιδίων, που προστίθεται στη βακτηριακή καλλιέργεια παραμένει σταθερή και η ποσότητα του διαλύματος, που εγχέεται σε σταθερό όγκο βακτηριακής καλλιέργειας, αλλάζει. Αυτή η μελέτη είναι σημαντική, επειδή στοχεύει στην ενίσχυση της ενεργότητας μέσω ρύθμισης της δοσολογίας, χωρίς να αλλάζουν τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν η ενεργότητα ρυθμίζεται αλλάζοντας τη συγκέντρωση της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης, πριν την ανάπτυξη των σωματιδίων (Σχήμα 4), αυτό αλλάζει αναπόφευκτα τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Το Σχήμα 9 παρουσιάζει τη χρονικά εξαρτημένη αλλαγή της OD στα 600 nm, κατά τη διάρκεια 6 ωρών, για διαφορετικές δοσολογίες του διαλύματος νανοσωματιδίων με συγκέντρωση 5×10^{-4} M Ag, που προστίθενται σε 10 mL βακτηριακής καλλιέργειας. Είναι προφανές ότι, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιείται ένα σχετικά αραιό διάλυμα νανοσωματιδίων, η αντιβακτηριακή δράση ενισχύεται καθώς η δοσολογία των νανοσωματιδίων αυξάνεται. Πιο αναλυτικά, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης, χρησιμοποιώντας όγκο 2 mL του υπό εξέταση διαλύματος AgNS. Συνεπώς, η βέλτιστη απόδοση μπορεί να επιτευχθεί με την εκτέλεση συνδυασμένων πειραμάτων, με χειρισμό της συγκέντρωσης διαλύματος νανοσωματιδίων κατά τη σύνθεση τους και ταυτόχρονα, των χαρακτηριστικών των σωματιδίων, καθώς και της δοσολογίας κατά τη διάρκεια της αντιβακτηριακής εφαρμογής.



Σχήμα 9. Η επίδραση της δοσολογίας στην αντιβακτηριακή δράση των AgNS με συγκέντρωση 5×10^{-4} M των AgNO_3 και KBH_4 .

4. Συμπεράσματα

Τα ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια παρασκευάζονται με χρήση αμφιφιλικών τριαδρομερών συμπολυμερών PEO-b-PPO-b-PEO, μέσω αυτοαναγωγής. Η αναγωγή αυτή, αποδίδεται στις ομάδες PEO, και στην άμεση αναγωγή από ένα εξωτερικό αναγωγικό μέσο (KBH_4). Τα τριαδικά συστήματα αποτελούνται από δυο μη αναμίξιμους διαλύτες, που είναι ικανοί να φιλοξενήσουν τη διπλή φύση του αδρομερούς συμπολυμερούς (υδρόφιλες, υδρόφοβες ομάδες). Στα συστήματα αυτά τα αδρομερή συμπολυμερή κατευθύνονται να σχηματίσουν ανάστροφα μικκύλια (νερό σε έλαιο). Ακόμα, χρησιμοποιούνται και δυαδικά μίγματα ΑΣ/ H_2O . Συμπερασματικά, στην περίπτωση των τριαδικών συστημάτων ενεργοποιείται η αυτοαναγωγή μέσω του ΑΣ. Στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος, ο σχηματισμός σωματιδίων λαμβάνει χώρα, μόνο μετά την προσθήκη KBH_4 , υποδεικνύοντας ότι η ενεργοποίηση της αυτοαναγωγής είναι μια συνάρτηση της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης, της συγκέντρωσης ΑΣ, και της διεύθεσης του μίγματος μικκυλίων. Τα AgN_Σ , που σταθεροποιούνται με το ΑΣ, παρουσιάζουν σημαντική σταθερότητα και αντιβακτηριακή δράση ενάντια στα βακτήρια *E. coli*. Ακόμα, η παρουσία ιόντων Ag^+ στο διάλυμα, τα οποία συμπλοκοποιούνται με τις αλυσίδες συμπολυμερούς ή δεσμεύονται πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Συνεπώς, εξάγονται αποτελέσματα σχετικά με την ισορροπία μεταξύ των συγκεντρώσεων των ιόντων και των νανοσωματιδίων και αξιολογείται η αντιβακτηριακή τους δράση, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σημαντικά για την προσπάθεια αντιστάθμισης της τοξικότητας των ιόντων Ag^+ . Επιπλέον, τα μίγματα νανοσωματιδίων, που αναπτύσσονται, είναι φιλικά με το περιβάλλον, επειδή εμπεριέχουν νερό και πολυμερή, τα οποία όχι μόνο δεν είναι τοξικά αλλά εγκρίνονται για φαρμακευτική χρήση. Τα δεδομένα που λαμβάνονται, σχετικά με τη συγκέντρωση και τη δοσολογία των νανοσωματιδίων, συμμετέχουν στη βελτιστοποίηση της απόδοσης αυτών. Συμπερασματικά, τα πειραματικά αποτελέσματα παραμετροποίησης που απορρέουν από τα σταθερά και ενεργά συστήματα νανοσωματιδίων, που αναπτύσσονται χωρίς υπόστρωμα είναι ευοίωνα για την ανάπτυξη καινοτόμων και φιλικών με το περιβάλλον νανοσωματιδίων, για αντιβακτηριακές εφαρμογές υψηλών αποδόσεων.

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. DeVries G. A., Brunnbauer M., Hu Y., Jackson A. M., Long B., Neltner B. T., Uzun O., Wunsch B. H., Stellacci F., “Divalent metal nanoparticles”, *Science* 2007, 315, 358.
2. Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramirez J. T., Yacaman M. J., “The bactericidal effect of silver nanoparticles”, *Nanotechnology* 2005, 16, 2346.
3. Kalaycı Ö., Cömert F., Hazer B., Atalay T., Cavicchi K., Cakmak M., “Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers”, *Polym. Bull.* 2010, 65, 215.
4. Xu J., Chen L., Choi H., Konish H., Li X., “Assembly of metals and nanoparticles into novel nanocomposite superstructures”, *Sci. Rep.* 2013, 3, 1730.
5. Kvitek L., Vanickova M., Panacek A., Soukupova J., Dittrich M., Valentova E., Pucek R., Bancirova M., Milde D., Zboril R., “Initial study on the toxicity of silver nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*”, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 4296.
6. Panacek A., Kvitek L., Pucek R., Kolar M., Vecerova R., Pizurova N., Sharma V. K., Nevecna T., Zboril R., “Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity”, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16248.
7. Hazer D., Mut M., Dinçer N., Saribas Z., Hazer B., Özgen T., “The efficacy of silver-embedded polypropylene-grafted polyethylene glycol-coated ventricular catheters on prevention of shunt catheter infection in rats”, *Childs Nerv. Syst.* 2012, 28, 839.
8. Li Q. L., Mahendra S., Lyon D. Y., Brunet L., Liga M. V., Li D., Alvarez P. J. J. “Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications”, *Water Res.* 2008, 42, 4591.
9. Schneider S., Halbig P., Grau H., Nickel U., “Reproducible preparation of silver sols with uniform particle-size for application in surface-enhanced Raman spectroscopy”, *Photochem. Photobiol.* 1994, 60, 605.
10. Shirtcliffe N., Nickel U., Schneider S., “Reproducible preparation of silver sols with small particle size using borohydride reduction: For use as nuclei for preparation of larger particles”, *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 211, 122.

11. Saito Y., Wang J. J., Batchelder D. N., Smith D. A., “Simple chemical method for forming silver surfaces with controlled grain sizes for surface plasmon experiments”, *Langmuir* 2003, 19, 6857.
12. Sotiriou G. A., Pratsinis S. E., “Antibacterial activity of nanosilver ions and particles”, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 5649.
13. Bragg P. D., Rainnie D. J., “The effect of silver ions on the respiratory chain of *Escherichia coli*”, *Can. J. Microbiol.* 1974, 20, 883.
14. Feng Q. L., Wu J., Chen, G. Q., Cui F. Z., Kim T. N., Kim J. O., “A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*”, *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, 52, 662.
15. Gogoi S. K., Gopinath P., Paul A., Ramesh A., Ghosh S. S., Chattopadhyay A., “Green fluorescent protein-expressing *Escherichia coli* as a model system for investigating the antimicrobial activities of silver nanoparticles”, *Langmuir* 2006, 22, 9322.
16. Liao S. Y., Read D. C., Pugh, W. J., Furr J. R., Russell A. D., “Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: Relationship to the antibacterial action of silver ions”, *Lett. Appl. Microbiol.* 1997, 25, 279.
17. You C. G., Han C. M., Wang X. G., Zheng Y. R., Li Q. Y., Hu X. L., Sun H. F., “The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity”, *Mol. Biol. Rep.* 2012, 39, 9193.
18. Raffi M., Hussain F., Bhatti T. M., Akhter J. I., Hameed A., Hasan M. M., “Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *E. coli* ATCC-15224”, *J. Mater. Sci. Technol.* 2008, 24, 192.
19. Rai M., Yadav A., Gade A., “Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials”, *Biotechnol. Adv.* 2009, 27, 76.
20. Sondi I., Salopek-Sondi B., “Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria”, *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 275, 177.
21. Kvitek L., Panacek A., Prucek R., Soukupova J., Vanickova M., Kolar M., Zboril R., “Antibacterial activity and toxicity of silver Nanosilver versus ionic silver”, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2011, 304, 012029.
22. Alexandridis P., Olsson U., Lindman B., “A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two

- micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil)”, *Langmuir* 1998, 14, 2627.
23. Svensson B., Alexandridis P., Olsson U., “Self-assembly of a poly(ethylene oxide) poly(propylene oxide) block copolymer (Pluronic P104, (EO)₂₇(PO)₆₁(EO)₂₇) in the presence of water and xylene”, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 7541.
 24. Lei Z., Zhang L., Wei X., “One-step synthesis of silver nanoparticles by sonication or heating using amphiphilic block copolymer as templates”, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 324, 216.
 25. Nisola G. M., Park J. S., Beltran A. B., Chung W.J. “Silver nanoparticles in a polyether-block-polyamide copolymer towards antimicrobial and antifouling membranes” *RSC Adv.* 2012, 2, 2439.
 26. Park J. T., Koh J. H., Lee K. J., Seo J. A., Min B. R., Kim J. H., “Formation of silver nanoparticles created in situ in an amphiphilic block copolymer film”. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 2352.
 27. Peponi L., Tercjak A., Torre L., Kenny J. M., Mondragon I., “Morphological analysis of self-assembled SIS block copolymer matrices containing silver nanoparticles”, *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 1631.
 28. Zalakain I., Politakos N., Ramos J. A., Fernandez R., Etxeberria H., Mondragon I., Corcuera M. A., Eceiza A., “Synthesis and incorporation of dodecanethiol capped silver nanoparticles into poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) block copolymer and their influence in the morphology”, *Colloid Surf., A*, 2013, 436, 170.
 29. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Mountziaris, T. J., “Growth of ZnSe and CdSe nanostructures in self-assembled block copolymerstabilized templates”, *Mater. Sci. Eng., B* 2008, 152, 66.
 30. Karanikolos G. N., Law N. L., Mallory R., Petrou A., Alexandridis P., Mountziaris T. J., “Water-based synthesis of ZnSe nanostructures using amphiphilic block copolymer stabilized lyotropic liquid crystals as templates”, *Nanotechnology* 2006, 17, 3121.
 31. Sakai, T.; Alexandridis, P. Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature. *Langmuir* 2004, 20, 8426.
 32. Sakai, T., Alexandridis P., “Size- and shape- controlled synthesis of colloidal gold through autoreduction of the auric cation by poly(ethylene oxide)-poly(propylene

- oxide) block copolymers in aqueous solutions at ambient conditions”, *Nanotechnology* 2005, 16, S344.
33. Zhang R., Liu J., Han B. X., He J., Liu Z. M., Zhang J. L., “Recovery of nanoparticles from (EO)₈(PO)₅₀(EO)₈/p-xylene/H₂O microemulsions by tuning the temperature”, *Langmuir* 2003, 19, 8611.
34. Sakai T., Alexandridis P., “Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions”, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 7766.
35. Kvitek L., Panacek A., Soukupova J., Kolar M., Vecerova R., Pucek R., Holecova M., Zboril R., “Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)”, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 5825.
36. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Itskos G., Petrou A., Mountziaris T. J., “Synthesis and size control of luminescent ZnSe nanocrystals by a microemulsion-gas contacting technique”, *Langmuir* 2004, 20, 550.
37. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Mallory R., Petrou A., Mountziaris T. J., “Templated synthesis of ZnSe nanostructures using lyotropic liquid crystals”, *Nanotechnology* 2005, 16, 2372.
38. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Mountziaris T. J. “Block copolymer-templated synthesis and organization of semiconductor nanocrystals”, *Macromol. Symp.* 2010, 289, 43.
39. Link S., El-Sayed M. A., “Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods”, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8410.
40. Chen, J. P., Lim L. L., “Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals”, *Chemosphere* 2002, 49, 363.
41. Song K. C., Lee S. M., Park T. S., Lee B. S., “Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method”, *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 153.

**ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΓΡΑΦΕΝΙΩΝ ΜΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΑ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ
ΤΟΥΣ ΔΡΑΣΗ****ΣΥΝΟΨΗ**

Η εξαιρετικά αυξημένη εμφάνιση νέων στελεχών ανθεκτικών σε αντιμικροβιακές ουσίες έχει σοβαρό αντίκτυπο στην υγεία, το περιβάλλον και τις τεχνολογικές εξελίξεις με αποτέλεσμα να απαιτείται ο σχεδιασμός νέων, υψηλής απόδοσης αντιβακτηριακών παραγόντων. Υβριδικά γραφένια με υποστηριγμένα νανοσωματίδια αργύρου και χαλκού αναπτύσσονται για το σχηματισμό καινοτόμων νανοϋλικών. Μονομεταλλικά νανοσωματίδια Ag, Cu και διμεταλλικά νανοσωματίδια Ag/Cu αναπτύχθηκαν «επιτόπια» στην επιφάνεια του γραφενίου, που δρα ως υπόστρωμα. Το γραφένιο παρήχθη με χημική εναπόθεση ατμών χρησιμοποιώντας φεροκένιο ως πρόδρομο ένωση και υπέρστη περαιτέρω τροποποίηση για να εισαχθούν επιφανειακές ομάδες οξυγόνου. Η αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών νανοϋλικών μελετάται ενάντια σε κύτταρα *Escherichia coli* και η απόδοσή τους εκτιμάται μέσω μιας σειράς παραμετροποιημένων πειραμάτων, που περιλαμβάνουν την επίδραση της συγκέντρωσης των μόνο- (Ag, Cu) και δι- (Ag/Cu) μεταλλικών υποστηριγμένων νανοσωματιδίων σε γραφένιο, των μη-υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ag και του γραφενίου. Διαπιστώθηκε ότι το μονομεταλλικό υβριδικό γραφένιο τόσο με Ag- όσο και με Cu- καταστέλλει σημαντικά την ανάπτυξη βακτηρίων, όμως τα γραφένια με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag εμφανίζουν υψηλότερη δράση σε σύγκριση με τα αντίστοιχά τους με Cu. Η σύγκριση των κolloειδών μη υποστηριγμένων AgN₂ ίδιας συγκέντρωσης μετάλλου με τα αντίστοιχα υβριδικά γραφένια Ag και Cu απέδειξε ασθενέστερη αντιβακτηριακή δράση για τα υποστηριγμένα νανοσωματίδια. Ωστόσο, τα υβριδικά γραφένια διμεταλλικών νανοσωματιδίων Ag/Cu παρουσίασαν υψηλή

απόδοση σε σύγκριση με όλα τα άλλα υλικά που δοκιμάστηκαν, δηλαδή των μονομεταλλικών δομών γραφενίου καθώς και των κολλοειδών ΝΣ, επιτυγχάνοντας πλήρη βακτηριακή αναστολή σε όλες τις μεταλλικές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν. Αυτή η εντυπωσιακή απόδοση αποδίδεται στην συνεργειακή δράση των δυο διαφορετικών μετάλλων που συνυπάρχουν στην επιφάνεια, ταυτόχρονα με τον ενισχυτικό ρόλο του υποστρώματος γραφενίου.

1. Εισαγωγή

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νέων αντιβακτηριακών μέσων με εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση χρήζουν προσοχής για το ανθρώπινο περιβάλλον, εξαιτίας της εμφάνισης βακτηριακών στελεχών ανθεκτικών στις τρέχουσες αντιμικροβιακές ουσίες [1, 2]. Η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία, τη τελευταία δεκαετία, παρουσιάζουν ευκαιρίες για μελέτη καινοφανών αντιβακτηριακών συστημάτων που περιέχουν μεταλλικά νανοσωματίδια. Το βακτηριοκτόνο φαινόμενο των μεταλλικών νανοσωματιδίων αποδίδεται στο μικρό τους μέγεθος και στην υψηλή αναλογία της επιφάνειας προς τη μάζα τους, χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν να αλληλεπιδρούν έντονα με τις μικροβιακές μεμβράνες [3]. Επίσης, τα μεταλλικά νανοσωματίδια με αντιβακτηριακή ενεργότητα μπορούν να ακινητοποιηθούν σε επιφάνειες και να τις επικαλύψουν. Οι επιφάνειες αυτές εφαρμόζονται σε διάφορους τομείς, δηλαδή, ιατρικά όργανα και συσκευές, καθαρισμό νερού και επεξεργασία τροφίμων.

Ο άργυρος και ο χαλκός θεωρούνται παραδοσιακά αντιμικροβιακά υλικά. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η χρήση ιόντων αργύρου και χαλκού, ως ανώτερο απολύμαντικό για λύματα, που προέρχονται από νοσοκομεία και περιέχουν μολυσματικούς μικροοργανισμούς [4-12]. Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες των AgN₂ είναι γνωστές και έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για την βακτηριακή αναστολή καλλιέργειας [13]. Τα CuN₂ είναι πολλά υποσχόμενα ως αντιβακτηριακά μέσα, παρά το γεγονός ότι λίγες μελέτες αναφέρουν τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες [9]. Αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι, αυτά τα μέταλλα αντιδρούν με τις πρωτεΐνες και ενώνονται με τις -SH ομάδες των ενζύμων. Συνεπώς, αυτή η αντίδραση οδηγεί σε απενεργοποίηση των κυτταρικών πρωτεϊνών [14]. Ο Yoon και οι συνεργάτες του αναφέρουν σε προκαταρκτικές μελέτες τους την τοξικότητα των CuN₂ σε κύτταρα *E.coli* και *Bacillus subtilis* [15]. Ο Ruparelia και οι συνεργάτες του παρουσίασαν την εξειδίκευση των CuN₂ να αναστέλλουν εκλεκτικά την ανάπτυξη ορισμένων στελεχών *E.coli*. Από την άλλη μεριά, τα νανοσωματίδια Pt, Au, SiO₂, Ni δεν επιδρούν αρνητικά στην καλλιέργεια των κυττάρων *Escherichia coli* [6].

Το γραφένιο έγινε γνωστό ως ένα πολλά υποσχόμενο νανοϋλικό εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων του και του ευρύ φάσματος εφαρμογών του [16-24]. Έτσι, εμφανίστηκε κίνητρο για ανάπτυξη υβριδικών νανოსύνθετων συστημάτων με δομικό

υλικό το γραφένιο που παρέχει ενισχυμένη πολυλειτουργικότητα [24-27]. Υβριδικά γραφένια με διεσπαρμένα μεταλλικά νανοσωματίδια αποκτούν καταλυτικές, μαγνητικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες [28]. Για παράδειγμα, τα γραφένια χρησιμοποιούνται να καλύψουν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων χαλκού, με σκοπό να αποτραπεί η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων και η επαφή του οξυγόνου με τον μεταλλικό πυρήνα [29]. Ο Wang και οι συνεργάτες του αναπτύσσουν γραφένια με υποστηριγμένα νανοσωματίδια και δείχνουν ότι είναι ικανά τα υλικά αυτά να μεταφέρουν αντικαρκινικές ουσίες σε κύτταρα [30]. Στα σύνθετα συστήματα, το γραφένιο είναι είτε στην εξαγωνική ανθρακική μορφή με υβριδισμό sp^2 , είτε στη μορφή γραφιτικού οξειδίου και έχει υποστεί χημική τροποποίηση με υδροξυλικές, καρβοξυλικές και εποξειδικές λειτουργικές ομάδες [31-33]. Αυτή η τροποποιημένη μορφή του γραφενίου, που αποκτά υδροφιλικότητα εξαιτίας των λειτουργικών ομάδων, αποτελεί τη βάση για να παρασκευαστούν νέα σύνθετα υλικά μετά την προσκόλληση νανοσωματιδίων στις λειτουργικές αυτές ομάδες [21]. Η βιοσυμβατότητα του γραφενίου ερευνήθηκε και προτάθηκε η καταλληλότητά του σε βιοϊατρικές εφαρμογές [34-36]. Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι η αλληλεπίδραση των γραφιτικών οξειδίων και των γραφενίων με τα βακτήρια και τα ευκαρυωτικά κύτταρα έχει ως αποτέλεσμα αντιβακτηριακή δράση με ελάχιστη κυτταροτοξικότητα [36-37]. Ο Liu και οι συνεργάτες του σύγκριναν την αντιβακτηριακή δράση του γραφιτικού οξειδίου, του γραφενίου, του γραφίτη και του αναγμένου γραφιτικού οξειδίου έναντι του βακτηρίου *E.coli* και διαπίστωσαν ότι το γραφιτικό οξείδιο έχει τη μεγαλύτερη αναστολή καλλιέργειας [38]. Αντίθετα, ο Ruiz και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μια μελέτη για να χαρακτηριστεί η αντιμικροβιακή δράση του γραφιτικού οξειδίου, και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα βακτήρια αυξάνονται ταχύτερα με την προσθήκη του γραφιτικού οξειδίου στη βακτηριακή καλλιέργεια [39]. Συνεπώς, είναι προφανές ότι απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την καλύτερη εκτίμηση της αντιβακτηριακής συμπεριφοράς του γραφιτικού οξειδίου και των υβριδικών δομών γραφενίου. Ελάχιστες μελέτες αποδεικνύουν την αλληλεπίδραση υβριδικών γραφενίων με ευγενή μεταλλικά νανοσωματίδια έναντι ζωντανών οργανισμών. Ο Ma και οι συνεργάτες του μελέτησαν την αντιβακτηριακή δράση του τροποποιημένου γραφιτικού οξειδίου με Ag [40], ενώ ο Shen και οι συνεργάτες του αποδεικνύουν ότι τα AgN₂ διατηρούν την αντιβακτηριακή τους δράση πάνω σε αναγμένο γραφένιο [41]. Ο Xu αναπτύσσει

ομοιόμορφα νανοσύνθετα γραφενίων με υποστηριγμένα AgN₂ και τα υλικά αυτά εκθέτουν καλύτερες αντιβακτηριακές ιδιότητες σε σχέση με ελεύθερα AgN₂ [42].

Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετώνται υποστηριγμένα AgN₂ και CuN₂ σε γραφένιο έναντι καλλιεργείων *Escherichia coli* σε διάφορες συγκεντρώσεις, όπως και η δράση του γραφενίου σε αυτά τα βακτήρια. Το γραφένιο αναπτύσσεται με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) με πρόδρομη ένωση το φεροκένιο (προηγούμενο κεφάλαιο). Ακόμα, λαμβάνει χώρα η σύγκριση υποστηριγμένων AgN₂ και CuN₂ σε γραφένιο σε σχέση μη υποστηριγμένα αυτο-οργανωμένα AgN₂ (προηγούμενο κεφάλαιο). Τα διμεταλλικά Ag-Cu γραφένια εξετάζονται σε βακτήρια και η απόδοσή τους εκτιμάται με παραμετροποιημένα πειράματα. Τα πειράματα αυτά περιέχουν την επίδραση της μεταλλικής συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης των διμεταλλικών γραφενίων σε σύγκριση με τα μονομεταλλικά γραφένια και τα μη υποστηριγμένα AgN₂ σε βακτήρια. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υβριδικά διμεταλλικά Ag-Cu νανοσύνθετα έχουν διαφορετικές ιδιότητες καταλυτικές, μαγνητικές, οπτοηλεκτρονικές, σε σχέση με το κάθε μέταλλο μεμονωμένο [43-45]. Σε αυτό το κεφάλαιο, τα υποστηριγμένα διμεταλλικά γραφένια εκθέτουν εξαιρετική αντιβακτηριακή ιδιότητα.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Ανάπτυξη Γραφενίου

Το υπόστρωμα Si τοποθετείται στο υψηλής θερμοκρασίας φούρνο CVD, στο κέντρο του. Η ποσότητα σκόνης φεροκενίου, που τοποθετείται μέσα στον προθερμαντήρα, είναι 5 g. Ο θάλαμος, στον οποίο γίνεται η αντίδραση, εκκενώνεται σε 10^{-2} mbar και η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι το σημείο CVD με ρυθμό 10 °C/min. Το κενό αποσυνδέεται στη θερμοκρασία CVD, και η ζώνη προθέρμανσης ανεβαίνει μέχρι τους 250 °C για να εξατμιστεί το φεροκένιο. Η πίεση τότε αυξάνεται από τους ατμούς του φεροκενίου και παραμένει σταθερή σε πίεση 1 bar, όσο διαρκεί η ανάπτυξη. Μετά την ανάπτυξη, το κενό εφαρμόζεται για να απομακρυνθούν πλήρως οι ατμοί. Η θερμοκρασία μειώνεται σε θερμοκρασία δωματίου, κάτω από την πίεση των 10^{-2} mbar, με ρυθμό μείωσης 10 °C/min. Όταν η θερμοκρασία είναι 800 °C, και ο χρόνος ανάπτυξης 1 ώρα απομακρύνεται αργά το δείγμα από τη ζώνη CVD και μεταφέρεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα αυτό γραφενίου, όπως εξετάστηκε στο κεφάλαιο 8, παρουσιάζει τα βέλτιστα χαρακτηριστικά [46].

2.2 Τροποποίηση Γραφενίου

Το γραφένιο τροποποιείται για να βελτιωθεί η επιφανειακή συνάφειά του με τις πρόδρομες ενώσεις των μεταλλικών νανοσωματιδίων και για την σταθερότητα αυτών των μεταλλικών νανοσωματιδίων που θα αναπτυχθούν στην επιφάνειά του [47]. Σύμφωνα με τη διαδικασία, όξινο διάλυμα με 8 M HNO_3 (65%) και 8 M H_2SO_4 (98%) προστίθεται στο γραφένιο. Η φιάλη με το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων με θερμοκρασία 60 °C για 3 ώρες. Ακολουθεί απομάκρυνση των οξέων από το υλικό με φυγοκέντρηση στις 4500 rpm για 10 min. Το τελικό υλικό ξεπλένεται με άφθονο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο και στεγνώνει στους 80 °C.

2.3 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα AgNS

Τα AgNS συνθέτονται με πρόδρομη ένωση το νιτρικό άργυρό (silver nitrate, AgNO₃, Panreac). Αρχικά, το τροποποιημένο γραφένιο με μάζα 0.03 gr διασπείρεται σε 11 mL νερού και αναδεύεται σε λουτρό υπερήχων για 10 min. Το υδατικό διάλυμα 9 mL του AgNO₃ προστίθεται στο αιώρημα του τροποποιημένου γραφενίου. Το μίγμα αναδεύεται με χρήση υπερήχων για 30 min. Στη συνέχεια προστίθονται 4 mL του *N,N*-dimethylformamide (DMF) και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 60 °C για 6 ώρες υπό μαγνητική ανάδευση [48]. Το τελικό υλικό συλλέγεται με φυγοκέντρηση, ξεπλένεται με άφθονο νερό και στεγνώνει υπό κενό με περιστροφική εξάτμιση, για να αποφευχθούν απώλειες υλικού.

2.4 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα CuNS

Τα CuNS αναπτύσσονται με την πρόδρομη διχλωριούχου χαλκού, (copper (II) chloride, CuCl₂). Τα υβριδικά γραφένια ακολουθούν την παρακάτω διαδικασία σύνθεσης: ποσότητα 0.03gr τροποποιημένου γραφενίου με υδατικό διάλυμα copper (II) chloride 20 mL, αναδεύονται με χρήση υπερήχων για 1 ώρα. Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα 1 mL βοροϋδριδίου του καλίου προστίθεται αργά. Το μίγμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα στους 100 °C για 24 ώρες. Το τελικό υλικό συλλέγεται με φυγοκέντρηση, ξεπλένεται με άφθονο νερό και στεγνώνει υπό κενό με περιστροφική εξάτμιση [49].

2.5 Σύνθεση υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα διμεταλλικά Ag/Cu NS

Η σύνθεση του υβριδικού αυτού γραφενίου πραγματοποιείται σύμφωνα με τις δυο παραπάνω διαδικασίες. Πρώτα, αναπτύσσεται το γραφένιο με τα υποστηριγμένα CuNS και έπειτα λαμβάνει χώρα η σύνθεση των AgNS.

2.6 Σύνθεση των μη υποστηριγμένων AgNΣ σε δυαδικά συστήματα PEO-b-PPO-b-PEO/H₂O

Τα AgNΣ σε δυαδικά μίγματα ΑΣ συνθέτονται προσθέτοντας 0.0715 g P105 σε 1.6 mL H₂O (3.5 wt% P105). Στη συνέχεια, ακολουθεί ανάδευση με υπερήχους μέχρι το διάλυμα να ομογενοποιηθεί. Έπειτα, προστίθεται η ποσότητα 0.2 mL υδατικού διαλύματος AgNO₃, και ακολούθως η ποσότητα 0.2 mL υδατικού διαλύματος KBH₄, υπό ανάδευση. Η διαδικασία είναι η ίδια με του κεφαλαίου 9 [50].

2.7 Χαρακτηρισμός

Ο χαρακτηρισμός με ακτίνες X (X-ray characterization) πραγματοποιείται σε ένα περιθλασόμετρο Siemens D500 X-ray. Τα δείγματα, που μελετώνται με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy (TEM)), προετοιμάζονται εναποθέτοντας μια σταγόνα από το μεταλλικό διάλυμα νανοσωματιδίων πάνω σε ένα πλέγμα από Cu επικαλυμένο με άνθρακα (carbon-coated copper TEM grid). Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι ένα TEM FEI CM20, που λειτουργεί στα 200 kV. Η θερμοσταθμική (ή θερμοβαρυμετρική) ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) λαμβάνει χώρα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες μέχρι τους 900 °C. Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Renishaw Invia Raman που είναι εξοπλισμένο με ένα αναπόσπαστο μικροσκόπιο (Leica DM 2500M) και έναν ανιχνευτή Peltier ψυχόμενου συζευγμένου φορτίου (cooled charged-coupled). Η δέσμη ακτινοβολίας στα 514.5 nm, από ένα λέιζερ Ar-ion στα 50 mW, χρησιμοποιείται ως πηγή διέγερσης, που λειτουργεί στα 1.5 mW με σκοπό να αποφευχθούν θερμικά φαινόμενα. Η διέγερση πραγματοποιείται μέσω ενός αντικειμενικού φακού 50x και η σκέδαση Raman ανιχνεύεται σε μια γεωμετρία οπισθοσκέδασης (180°). Η φασματική ανάλυση με χρήση βήματος 2400 grooves/mm ήταν περίπου 1 cm⁻¹.

2.8 Δοκιμασία Αναστολής Ανάπτυξης/Αντιβακτηριακή Δράση.

Η αντιβακτηριακή δράση των υλικών αξιολογείται μέσω της δοκιμασίας αναστολής ανάπτυξης, χρησιμοποιώντας *E.coli* (στελέχη DH5α) κύτταρα. Όλες οι βακτηριακές καλλιέργειες αναπτύσσονται σε μέσο Luria-Bertani (LB) [1% (w/v) tryptone, 0.5% (w/v) yeast extract, και 0.5% (w/v) NaCl]. Στις στερεές καλλιέργειες βακτηρίων στο LB προστίθονται 15 g/L άγαρ. Η δοκιμασία αναστολής της ανάπτυξης πραγματοποιείται ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία: μια μικρή βακτηριακή καλλιέργεια, που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της νύχτας, χρησιμοποιείται για να εμβολιαστούν 10 mL LB μέσα σε γυάλινες φιάλες Erlenmeyer, με αραιώση 1:50. Έπειτα, προστίθεται ποσότητα 1 mL από τα ποικίλα διαλύματα υλικών. Ακολουθεί η μεταφορά των καλλιεργιών στο εκκολαπτήριο και αφήνονται να αναπτυχθούν αερόβια στους 37 °C, υπό σταθερή ανάδευση (220 rpm) για περίπου 6 ώρες. Η βακτηριακή ανάπτυξη παρακολουθείται περιοδικά, λαμβάνοντας 1 mL δείγματος από τις καλλιέργειες, το οποίο υπόκειται σε αραιώσεις από 10^{-1} έως 10^{-6} . Ποσότητα 100 μ L από τις τελευταίες δυο αραιώσεις απλώνεται σε τριβλία με LB-άγαρ και ακολουθεί επώαση στους 37 °C για 16 ώρες. Στα τριβλία με το άγαρ (agar plates) παρακολουθείται η βακτηριακή ανάπτυξη. Λαμβάνονται ψηφιακές εικόνες από όλα τα δείγματα, που έχουν στρωθεί στο άγαρ. Οι αποικίες/mL (CFU/mL) για κάθε δείγμα απεικονίζονται συναρτήσει του χρόνου, ως ένδειξη του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων. Δυο ή τρία ανεξάρτητα πειράματα λαμβάνουν χώρα για κάθε σειρά μετρήσεων, που παρουσιάζονται. Σε κάθε σειρά πειραμάτων συμπεριλαμβάνεται μια καλλιέργεια αναφοράς βακτηρίων *E. coli* (που αναπτύσσεται παράλληλα με τα άλλα δείγματα, χωρίς την προσθήκη δειγμάτων). Όλα τα πειράματα έχουν επαναληψιμότητα.

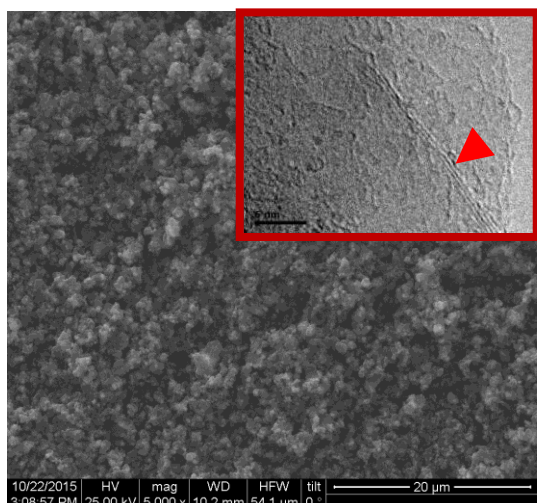
Είναι προφανές ότι, το ήμισυ της μέγιστης αποτελεσματικής συγκέντρωσης, (half maximal effective concentration, EC₅₀), παραπέμπει στη συγκέντρωση όπου το 50% του πληθυσμού παρουσιάζουν απόκριση, μετά από καθορισμένο χρόνο έκθεσης. Στη συνέχεια, οι καμπύλες συγκέντρωσης-επίδρασης χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς EC₅₀, μέσω τεσσάρων παραμέτρων λογιστικής εξίσωσης που χρησιμοποιούνται στο πρόγραμμα Sigma Plot Curves Analysis Origin [51, 52].

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

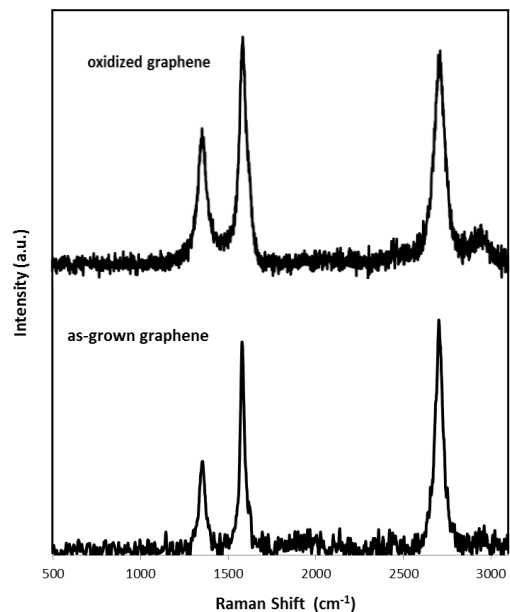
3.1 Αντιβακτηριακή δράση του γραφενίου και του τροποποιημένου γραφενίου

Το γραφένιο λίγων στοιβάδων, που λειτουργεί ως υπόστρωμα για τα μεταλλικά νανοσωματίδια, αναπτύχθηκε μέσω CVD στους 800 °C για 1 ώρα. Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του αναπτυγμένου γραφενίου απεικονίζονται στο Σχήμα 1. Το Σχήμα 1α περιέχει την εικόνα SEM που αποκαλύπτει τη μορφολογία του γραφενίου που αποτελείται από ακανόνιστα σωματίδια σαν σε ελικοειδές δίκτυο. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει τη διασπορά των εναποτιθέμενων μεταλλικών νανοσωματιδίων και κατ'έπекταση την επαφή της υψηλής ειδικής επιφάνειας του υλικού με τα βακτήρια. Το ένθετο στο Σχήμα 1α είναι μια υψηλής ανάλυσης εικόνα TEM του αναπτυγμένου γραφενίου που αποτελείται περίπου από 3 στοιβάδες. Το φάσμα Raman (Σχήμα 1β) αποδεικνύει τις στοιβάδες και την καλή ποιότητα του γραφενίου, από την τιμή FWHM της κορυφής 2D, την ομοιομορφία αυτής της κορυφής και την τιμή των αναλογιών των εντάσεων I_{2D}/I_G και I_D/I_G που είναι 50.7 cm^{-1} , 1.1, και 0.4, αντίστοιχα που συνάδουν με την εικόνα TEM [53-56].

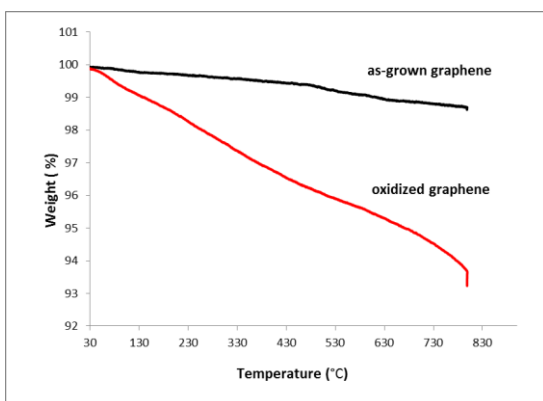
Η τροποποίηση του αναπτυγμένου γραφενίου έλαβε χώρα έτσι ώστε οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου που προστίθενται στην επιφάνειά του να συμμετέχουν στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το Σχήμα 1γ απεικονίζει τις καμπύλες TGA του γραφενίου και εκείνου που υπέστη οξείδωση, το οποίο παρουσιάζει μικρότερη θερμική σταθερότητα. Η απώλεια βάρους μέχρι τους 100 °C αποδίδεται στην απελευθέρωση του νερού και περισσότερο έντονη στο οξειδωμένο γραφένιο εξαιτίας της υδροφιλικής φύσης του και της ενισχυμένης εκρόφησης υγρασίας. Η απώλεια μάζας στο εύρος θερμοκρασιών 200-350 °C του οξειδωμένου γραφενίου αντιστοιχεί στην αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες προκαλείται από την πυρόλυση των υπόλοιπων ομάδων οξυγόνου και του ανθρακικού σκελετού [41]. Το φάσμα Raman του τροποποιημένου δείγματος (Σχήμα 1β) αποδεικνύει ότι η οξείδωση δεν επηρέασε σημαντικά τα γραφιτικά δομικά χαρακτηριστικά του. Παρόλα αυτά η αναλογία εντάσεων I_{2D}/I_G ελατώθηκε από 1.1 του αναπτυγμένου γραφενίου σε 0.9 του τροποποιημένου, ενώ η αναλογία I_D/I_G αυξήθηκε από 0.4 σε 0.6, αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει κάποια δομική αλλοίωση του γραφενίου κατά την οξείδωση.



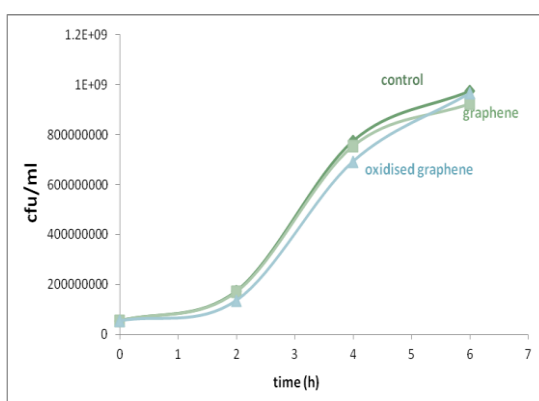
(α)



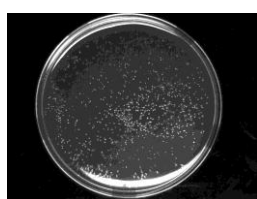
(β)



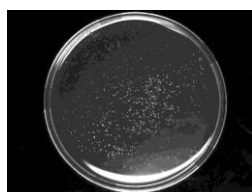
(γ)



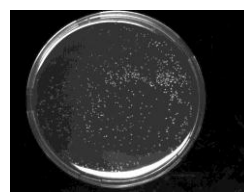
(δ)



control



γραφένιο



Τροποποιημένο
γραφένιο

(στ)

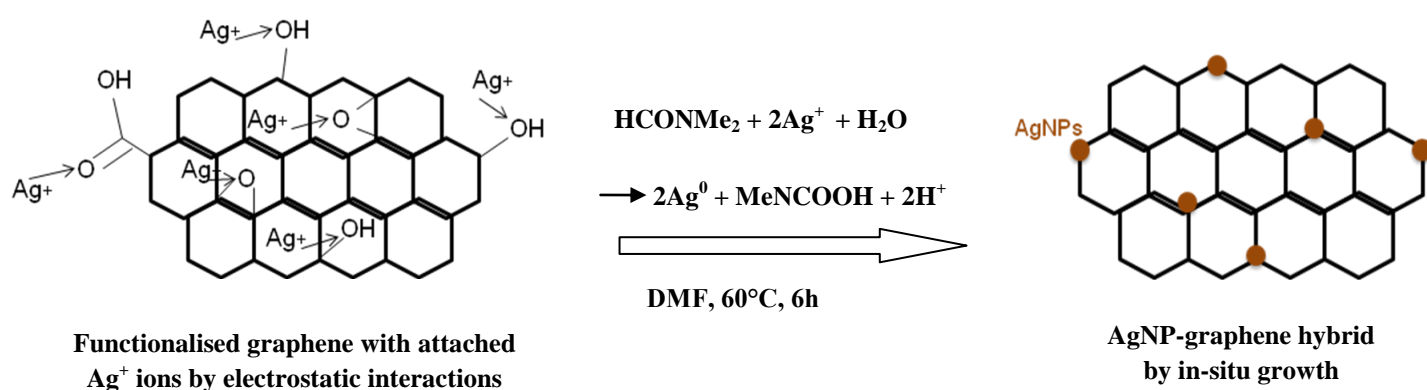
Σχήμα 1. (α) Εικόνα SEM του γραφενίου, παρουσιάζει μια σαν πορώδη μορφολογία. Το ένθετο είναι εικόνα HR-TEM αποδεικνύοντας το γραφένιο λίγων στοιβάδων, (β) Φάσμα Raman, (γ) Φάσμα TGA του τροποποιημένου και μη-τροποποιημένου γραφενίου, (δ) Ασήμαντη αντιβακτηριακή δράση του μη τροποποιημένου και τροποποιημένου γραφενίου σε καλλιέργεια *E.coli* για 6 ώρες επώαση, (στ) Εικόνες από δισκία με άγαρ καλλιέργειας κυττάρων *E.coli* μετά την προσθήκη γραφενίου και τροποποιημένου γραφενίου για 6 ώρες επώαση.

Το γραφένιο και το τροποποιημένο γραφένιο μελετώνται για την αντιβακτηριακή δράση τους, έτσι ώστε να αποσαφηνιστεί εάν το υπόστρωμα των υβριδικών γραφενίων με τα μεταλλικά νανοσωματίδια συνεισφέρει στην αντιβακτηριακή απόδοση του υλικού. Όμοια με τα πειράματα των υβριδικών γραφενίων, ίδια ποσότητα (1 mL) του υδατικού διαλύματος γραφενίου και του τροποποιημένου, με συγκέντρωση $5 \times 10^{-4} \text{M}$ εγχύεται σε 10 mL βακτηριακής καλλιέργειας. Όπως φαίνεται Σχήμα 1δ, δεν εμφανίζεται καμμία αντιβακτηριακή δράση σε καλλιέργεια *E.coli*, κατά τη διάρκεια του χρόνου επώασης 6 ωρών. Οι καμπύλες ανάπτυξης της καλλιέργειας έχουν την ίδια συμπεριφορά με την καμπύλη αναφοράς. Οι εικόνες των δειγμάτων γραφενίου και τροποποιημένου γραφενίου σε άγαρ και του αντίστοιχου αναφοράς επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, τα εγκλεισμένα νανοσωματίδια Fe στο γραφένιο (κεφάλαιο 8) εξαιτίας της πρόδρομης ένωσης (φεροκένιο) δεν παρουσιάζουν καμία αντιβακτηριακή δράση. Ο Williams και οι συνεργάτες του [57] απέδειξαν ότι η παρουσία του σιδήρου ή σύνθετων υλικών του έχουν αντιβακτηριακή δράση εξαιτίας των ιόντων Fe^{2+} . Στο παρόν γραφένιο τα εγκλεισμένα νανοσωματίδια Fe δεν απελευθερώνουν ιόντα στη βακτηριακή καλλιέργεια. Ακόμα και αν υπάρχει σίδηρος που δεν είναι εγκλεισμένος στις στοιβάδες γραφενίων έχει οξειδωθεί από την ατμόσφαιρα και από τη διαδικασία οξείδωσης. Τα οξείδια σιδήρου που τυχόν υπάρχουν δεν εμφανίζουν αντιβακτηριακή δράση ενάντια στα κύτταρα *E.coli* [58].

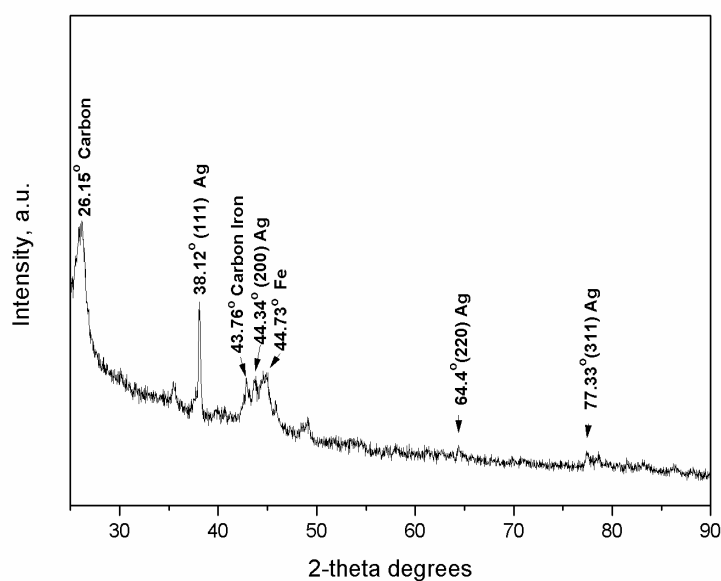
3.2 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα AgNΣ

Το υβριδικό γραφένιο με υποστηριγμένα AgNΣ εξετάζεται σε υγρή καλλιέργεια *E.coli*. Τα νανοςύνθετα αυτά υλικά αναπτύχθηκαν με το τροποποιημένο γραφένιο, ως υπόστρωμα. Η παρουσία των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του τροποποιημένου γραφενίου παίζουν σημαντικό ρόλο στην πυρηνοποίηση, ομοιόμορφη διασπορά και ανάπτυξη των νανοσωματιδίων αργύρου. Θεωρείται ότι, οι συνολικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου είναι υπεύθυνες για την προσκόλληση των ιόντων Ag, λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2α [41, 59]. Στη συνέχεια, η προσθήκη του αναγωγικού παράγοντα DMF σε περίσσεια ανάγει τα προσκολλημένα ιόντα Ag σε νανομεταλλικό Ag. Η ανάπτυξη *in situ* των AgNΣ στην επιφάνεια γραφενίου πραγματοποιείται

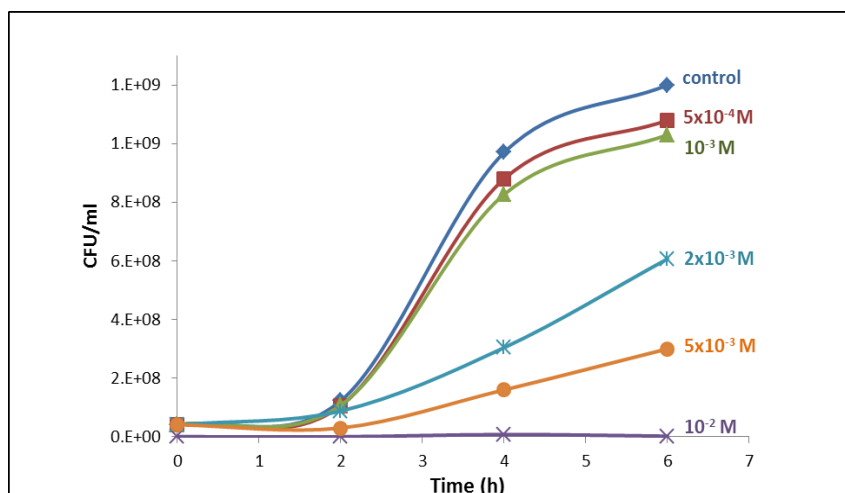
σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 2α) [60, 61]. Η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων Ag στο υβριδικό γραφένιο χαρακτηρίζεται με την τεχνική XRD (Σχήμα 2β). Οι μεγάλες κορυφές περίθλασης του δείγματος γραφενίου με τα υποστηριγμένα AgNΣ ταυτοποιούνται με την κυβική φάση fcc του Ag. Οι κορυφές στις 38.12°, 44.34°, 64.40° και 77.33° αντιστοιχούν στις αναμενόμενες κορυφές περίθλασης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (111), (200), (220) και (311) του κρυσταλλικού Ag. Η κάθετη γραμμή στις 26.15° αποδίδεται στο γραφένιο και οι γραμμές στις 43.76° και 44.73° αντιστοιχούν στις φάσεις Fe, που προέρχονται από τον καταλύτη.



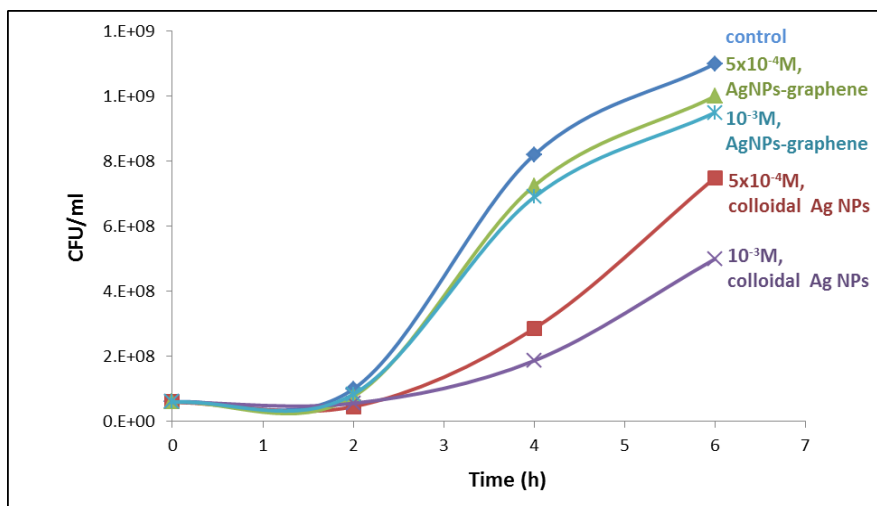
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 2. (α) Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού επιτόπιας ανάπτυξης μεταλλικού νανοσωματιδίου στην επιφάνεια του υποστρώματος γραφενίου, (β) Φάσμα XRD του υβριδικού γραφενίου με AgNΣ, (γ) Αντιβακτηριακή δράση του υβριδικού γραφενίου με AgNΣ σε διάφορες συγκεντρώσεις του μετάλλου που προστίθεται στη βακτηριακή καλλιέργεια, (δ) Σύγκριση της αντιβακτηριακής δράσης του υβριδικού γραφενίου με υποστηριγμένα AgNΣ με τα κολλοειδή μη υποστηριγμένα AgNΣ.

Η αντιβακτηριακή επίδραση των υβριδικών γραφενίων με AgNΣ μελετάται παρακολουθώντας την ανάπτυξη της καλλιέργειας των κυττάρων *E.coli* στη στερεή καλλιέργεια άγαρ για χρόνο επώασης 6 ώρες. Το Σχήμα 2γ παρουσιάζει την εξέλιξη

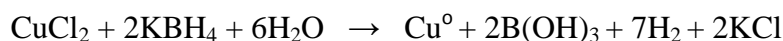
της βακτηριακής ανάπτυξης της καλλιέργειας με την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομης ένωσης στο τελικό διάλυμα. Δείγματα υβριδικών γραφενίων με AgN₂ σε πέντε συγκεντρώσεις δηλαδή 5×10^{-4} , 10^{-3} , 2×10^{-3} , 5×10^{-3} και 10^{-2} M μελετώνται ως προς την αναστολή στην καλλιέργεια βακτηρίων στην οποία εγχύονται. Είναι προφανές ότι όλα τα δείγματα επηρεάζουν την ανάπτυξη των βακτηρίων και το φαινόμενο γίνεται εντονότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο υβριδικό υλικό. Οι καμπύλες ανάπτυξης που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις πάνω από 2×10^{-3} M υποδεικνύουν ότι αλλάζει η μορφή τους. Το τελευταίο δείγμα με συγκέντρωση 10^{-2} M, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως βακτηριοκτόνο, λόγω του ότι σκοτώνει όλα τα βακτήρια. Όλα τα υπόλοιπα δείγματα αναστέλλουν στην καλλιέργεια και δρουν ως αντιβακτηριακά μέσα. Προφανώς, το ήμισυ της μέγιστης αποτελεσματικής συγκέντρωσης, EC₅₀, αναφέρεται στη συγκέντρωση την οποία ο πληθυσμός των κυττάρων μειώνεται στο 50% (σε σχέση με το control), μετά από καθορισμένο χρόνο έκθεσης. Η τιμή EC₅₀, για περισσότερο από 4 ώρες ανάπτυξης, υπολογίζεται σε συγκέντρωση 1.6×10^{-3} M του υβριδικού γραφενίου με AgN₂.

Η αντιβακτηριακή απόδοση των υβριδικών γραφενίων με τα υποστηριγμένα νανοσωματίδια συγκρίνεται με εκείνη των μη υποστηριγμένων μεταλλικών νανοσωματιδίων σταθεροποιημένων με αδρομερή συμπολυμερή. Τα AgN₂ από το δυαδικό σύστημα PEO-b-PPO-b-PEO/νερό, ελέγχονται σε καλλιέργειες *E. coli* και τα αποτελέσματα είναι όμοια με αυτά του κεφαλαίου 9. Τα AgN₂ παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας το P105 ως αδρομερές συμπολυμερές με περιεκτικότητα 3.5 wt % στο τελικό διάλυμα. Η ανάπτυξη των σωματιδίων πραγματοποιείται με την προσθήκη KBH₄. Τα δείγματα που μελετώνται έχουν ισόποσες συγκεντρώσεις AgNO₃ και KBH₄, δηλαδή, 10^{-3} και 5×10^{-4} M, για χρονικό διάστημα μέχρι 6 ώρες (Σχήμα 2δ). Είναι προφανές ότι η βακτηριακή ανάπτυξη επηρεάζεται αρνητικά από τα δείγματα νανοσωματιδίων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση. Πράγματι, για το δείγμα που αντιστοιχεί σε 10^{-3} M Ag, παρατηρείται μια μικρή αύξηση των cfu/mL σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η επίδραση των υποστηριγμένων AgN₂ σε γραφένιο είναι ασθενέστερη από τα μη υποστηριγμένα AgN₂ όμοιων συγκεντρώσεων. Τα κolloειδή AgN₂ είναι εξαιρετικά διεσπαρμένα και απομονωμένα μεταξύ τους λόγω του αδρομερούς συμπολυμερούς που τα περιβάλλει. Η επικάλυψη των AgN₂ από το συμπολυμερές έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη εμφάνισης συσσωμάτωσης. Τα

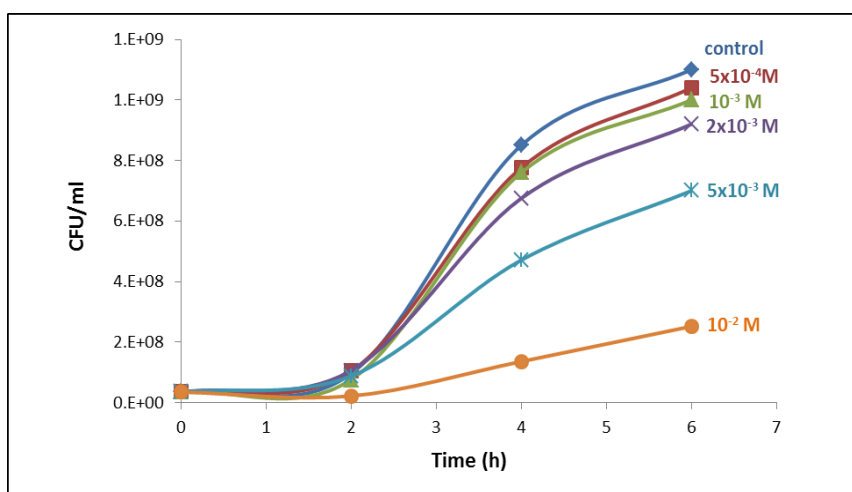
συσσωματώματα νανοσωματιδίων έχουν μικρή ειδική επιφάνεια, συνεπώς η αντιβακτηριακή δράση τους μειώνεται λόγω του μικρού ποσοστού ιόντων που απελευθερώνεται και είναι πολύ πιθανό να παρουσιαστούν στα υβριδικά γραφένια.

3.3 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα CuNΣ

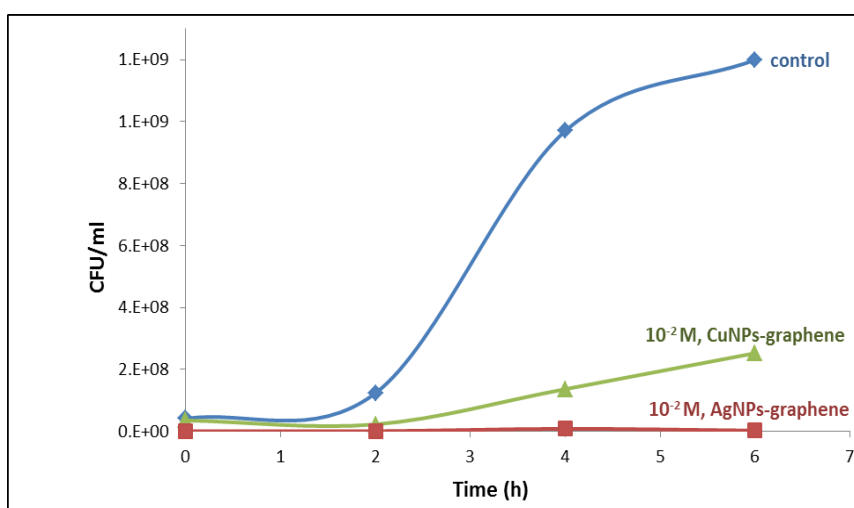
Το υβριδικό γραφένιο με υποστηριγμένα CuNΣ αναπτύσσεται με ανάλογη διαδικασία με αυτή του γραφενίου με AgNΣ, κατά την οποία τα ιόντα χαλκού προσκολλώνται στην επιφάνεια του τροποποιημένου γραφενίου και έπειτα ανάγονται σε μεταλλικό Cu σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση



Χρησιμοποιώντας τις ίδιες συγκεντρώσεις CuCl₂ στην επιφάνεια γραφενίου με του AgNO₃, παρασκευάζονται πέντε δείγματα με 5x10⁻⁴, 10⁻³, 2x10⁻³, 5x10⁻³ και 10⁻² M στο τελικό διάλυμα, για συγκρίσιμα αποτελέσματα. Αυτά τα νανοςύνθετα εγχύονται στις καλλιέργειες *E.coli* και οι καμπύλες βακτηριακής ανάπτυξης αλλάζουν με την αύξηση της συγκέντρωσης (Σχήμα 3α). Συγκρίνοντας την αντιβακτηριακή δράση μεταξύ των γραφενίων με AgNΣ και των γραφενίων με CuNΣ, όπως αποδεικνύεται στα Σχήματα 2γ και 3α, οι χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν την ίδια συμπεριφορά στις αποικίες βακτηρίων. Παρόλα αυτά, καθώς η συγκέντρωση της πρόδρομης μεταλλικής ένωσης αυξάνεται, τα υβριδικά γραφένια με AgNΣ έχουν εντονότερη επιρροή στην ανάπτυξη των βακτηρίων, σε σύγκριση με τα γραφένια με CuNΣ ισομοριακών συγκεντρώσεων. Η σύγκριση αυτή γίνεται ξεκάθαρη, όταν μελετήθηκαν τα δυο αυτά υβριδικά γραφένια με ίδια συγκέντρωση AgNΣ και CuNΣ, δηλαδή 10⁻² M σε καλλιέργεια βακτηρίων. Στο Σχήμα 3β είναι ευδιάκριτο ότι τα δυο υλικά αναστέλλουν την καλλιέργεια σημαντικά, ενώ το γραφένιο με τα AgNΣ έχει την καλύτερη απόδοση. Η τιμή EC₅₀, πάνω από 4 ώρες ανάπτυξης, υπολογίζεται σε συγκέντρωση 4.2x10⁻² M των γραφενίων με CuNΣ και μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του υβριδικού γραφενίου με AgNΣ (1.6x10⁻³ M). Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη λιγότερη συγκέντρωση του γραφενίου με AgNΣ, έτσι ώστε να έχει την αναμενόμενη αντιβακτηριακή δράση με το ανάλογο γραφένιο με CuNΣ.



(α)

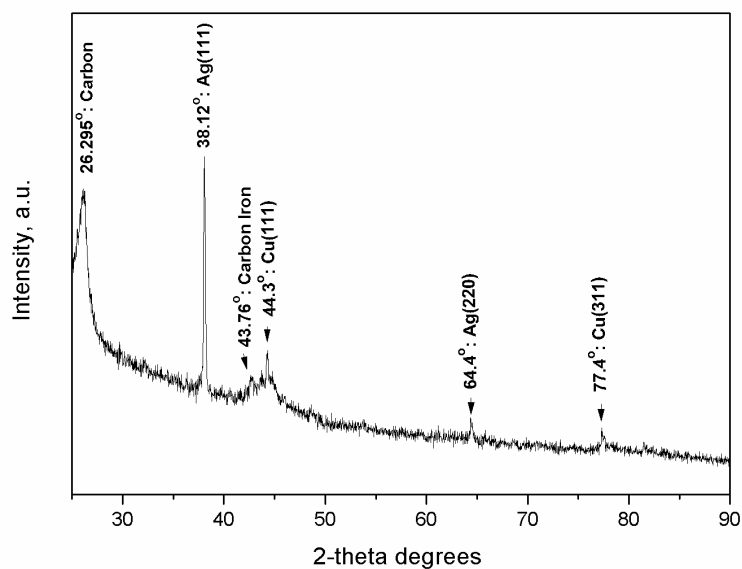


(β)

Σχήμα 3. (α) Αντιβακτηριακή δράση των υποστηριγμένων CuNΣ σε διάφορες συγκεντρώσεις πρόδρομης ένωσης Cu, όπως 5×10^{-4} M, 10^{-3} M, 2×10^{-3} M, 5×10^{-3} M και 10^{-2} M. (β) Αντιβακτηριακή δράση των υποστηριγμένων AgNΣ έναντι των υποστηριγμένων CuNΣ στην ίδια συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 10^{-2} M αποδεικνύοντας την καλύτερη απόδοση των πρώτων.

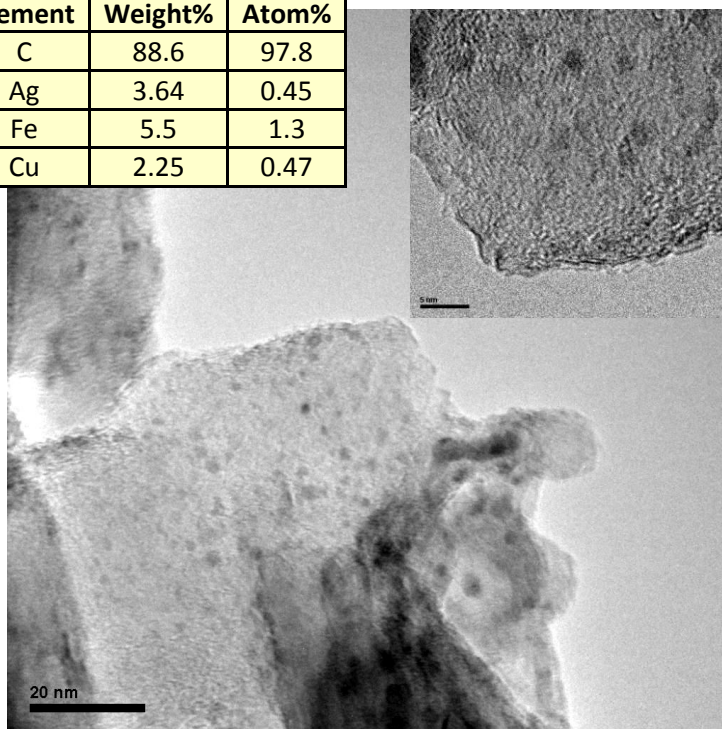
3.4 Αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών γραφενίων με υποστηριγμένα διμεταλλικά Ag/CuNΣ

Τα πολλά υποσχόμενα μονομεταλλικά υβριδικά γραφένια αποτέλεσαν κίνητρο για τη διεξαγωγή πειραμάτων με διμεταλλικά Ag/Cu συστήματα γραφενίων με ίσες συγκεντρώσεις για κάθε μέταλλο. Τα γραφένια με υποστηριγμένα διμεταλλικά Ag/CuNΣ συνθέτονται σε τρεις συγκεντρώσεις. Τα διμεταλλικά νανოსύνθετα με συνολική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 10^{-3} , 2×10^{-3} , 5×10^{-3} M, εξετάζονται σε καλλιέργειες βακτηρίων. Κάθε δείγμα διμεταλλικού γραφενίου συγκρίνεται με το ομόλογο δείγμα μονομεταλλικού γραφενίου. Το φάσμα XRD απεικονίζεται στο Σχήμα 4α. Οι κορυφές περίθλασης που βρίσκονται σε 38.12° και 64.4° οφείλονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111) και (220) του Ag, αντίστοιχα και στις 44.3° , 77.4° αποδίδονται στα επίπεδα (111) και (311) του κρυσταλλικού Cu. Το μικρό μέγεθος των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων πάνω στο γραφένιο επιβεβαιώνεται με μικροσκοπία TEM όπως φαίνεται στο Σχήμα 4β, με μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων περίπου 3 nm. Το μέγεθος αυτό είναι ενδεικτικό, αφού αναμένεται να υπάρχουν και μεγαλύτερα νανοσωματίδια εξαιτίας της συσσωμάτωσης των μικρότερων. Η ανάλυση EDS της επιφάνειας του υβριδικού υλικού παρουσιάζει το μέσο ποσοστό των στοιχείων από διάφορες περιοχές της επιφάνειας (ένθετο Σχήμα 4β). Η ανάλυση αυτή δείχνει ότι το ποσοστό του μεταλλικού Ag είναι 3.64 wt % και του μεταλλικού Cu 2.25 wt %, τα ποσοστά αυτά αντιστοιχούν σε ατομικά ποσοστά 0.45% και 0.47%, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας την ισομοριακή μεταλλική σύνθεση πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου. Το ποσοστό Fe προέρχεται από τον καταλύτη του γραφενίου και δεν παρουσιάζει καμία επίδραση στη βακτηριακή καλλιέργεια όπως προαναφέρθηκε.



(α)

Element	Weight%	Atom%
C	88.6	97.8
Ag	3.64	0.45
Fe	5.5	1.3
Cu	2.25	0.47

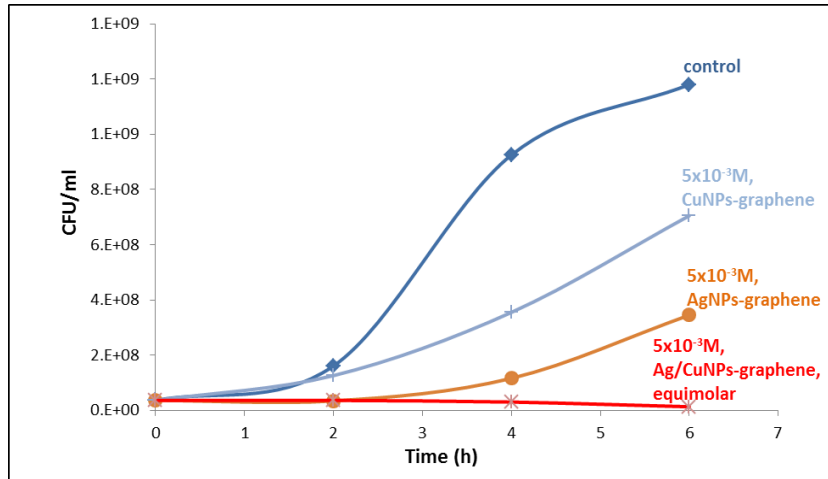


(β)

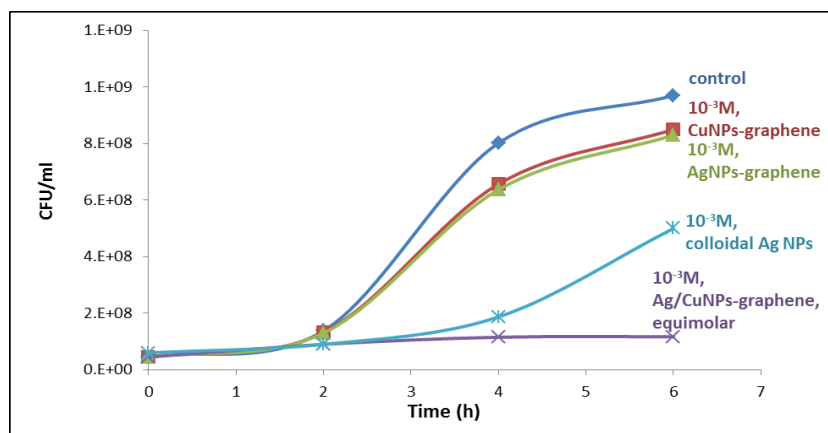
Σχήμα 4. (α) Φάσμα XRD, (β) Εικόνες TEM του υβριδικού διμεταλλικού Ag/Cu γραφενίου. Το ένθετο περιέχει την στοιχειακή ανάλυση μέσω EDS του υλικού.

Οι διμεταλλικές νανοδομές αποδεικνύεται, ότι έχουν την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση από τις ομόλογες μονομεταλλικές. Το Σχήμα 5α παρουσιάζει την ολοκληρωτική καταστροφή των αποικιών που επιτυγχάνεται με το διμεταλλικό Ag/Cu δείγμα συγκέντρωσης 5×10^{-3} M σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μονομεταλλικά γραφένια, που απλά αναστέλλουν την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Οι μεταλλικές συγκεντρώσεις των διμεταλλικών δειγμάτων είναι ισομοριακές για κάθε μέταλλο. Στο Σχήμα 5β το φαινόμενο είναι αντίστοιχο για το δείγμα με συγκέντρωση 10^{-3} M του υβριδικού γραφενίου με CuNΣ ή του αντίστοιχου με AgNΣ και ενεργεί αμελητέα στην ανάπτυξη των βακτηρίων, όπως φαίνεται στις φωτογραφίες των στερεών καλλιέργειών με άγαρ, σε σύγκριση με το ομόλογο διμεταλλικό γραφένιο που η αναστολή καλλιέργειας είναι 100%. Επιπλέον, διεξήχθη σύγκριση του δείγματος των μη υποστηριγμένων AgNΣ με συγκέντρωση 10^{-3} M, που έχουν καλύτερη απόδοση από τα μονομεταλλικά υποστηριγμένα δείγματα, με το αντίστοιχο διμεταλλικό γραφένιο. Το Σχήμα 5β αποδεικνύει ότι τα διμεταλλικά γραφένια υπερτερούν σε αντιβακτηριακή απόδοση έναντι των κολλοειδών AgNΣ, όπως επιβεβαιώνεται οπτικά και στα δισκία με άγαρ μετά από 6 ώρες επώασης (Σχήμα 5γ). Καμμία αποικία βακτηρίων δεν παρατηρείται στο δισκίο που έχει εγχυθεί το διμεταλλικό γραφένιο.

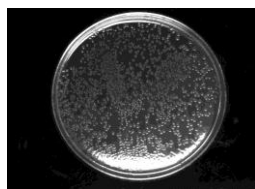
Η ενισχυμένη αντιβακτηριακή δράση των υβριδικών διμεταλλικών Ag/Cu γραφενίων αποδίδεται στο συνεργειακό φαινόμενο εξαιτίας της συνύπαρξης των δυο μετάλλων, σε συνδυασμό με το υπόστρωμα γραφενίου. Πράγματι, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι σύνθετα Ag/Cu θανατώνουν βακτήρια *E.coli* κατά την απελευθέρωση ιόντων χαλκού [62]. Επιπλέον, η υψηλή πυκνότητα των λειτουργικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του τροποποιημένου γραφενίου κατανέμει τα νανοσωματίδια Ag και Cu ανάμικτα στην επιφάνεια, εμποδίζοντας το σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων. Η ανάπτυξη μεγάλων συσσωματωμάτων του ίδιου μετάλλου προλαμβάνεται εξαιτίας της ενδιάμεσης παρέμβασης ιόντων/μετάλλων του δεύτερου μετάλλου στα σημεία προσκόλλησης. Για το λόγο αυτό, τα μικρά νανοσωματίδια, που αναπτύσσονται, με την υψηλή ειδική επιφάνεια απελευθερώνουν περισσότερα ιόντα και ενισχύουν ταυτόχρονα την αντιβακτηριακή απόδοση του υλικού [6, 63]. Ακόμα, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι το διμεταλλικό υβριδικό κράμα Ag/Cu εκθέτει ενισχυμένη αντιβακτηριακή δράση [64]. Επίσης, το υπόστρωμα γραφενίου συνεισφέρει ενισχύοντας οξειδωτικά την τάση της κυτταρικής μεμβράνης [38] και



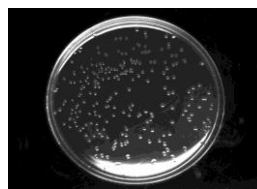
(α)



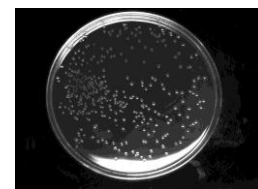
(β)



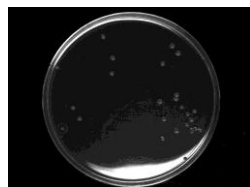
control



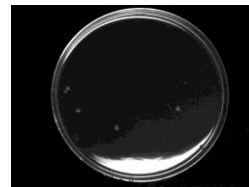
10⁻³ M, AgNPs-graphene



10⁻³ M, CuNPs-graphene



10⁻³ M, colloidal Ag NPs



10⁻³ M, Ag/CuNPs-graphene, equimolar

(γ)

Σχήμα 5. (α) Αντιβακτηριακή δράση του διμεταλλικού Ag/Cu υβριδικού γραφενίου συγκριτικά με τα αντίστοιχα μονομεταλλικά στην ίδια συγκέντρωση. (β) Η εξαιρετική αντιβακτηριακή απόδοση των διμεταλλικών γραφενίων σε σύγκριση με τα ομόλογα μονομεταλλικά γραφένια αλλά και με τα κολλοειδή μη υποστηριγμένα AgNPs (γ) Εικόνες δισκίων με άγαρ με τις αποικίες των βακτηρίων που αναπτύχθηκαν μετά από 6 ώρες επώασης.

εξασφαλίζοντας την κατάλληλη διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνειά του [40, 42]. Η δαιδαλώδης/πορώδης μορφολογία του γραφενίου, όπως φαίνεται στην εικόνα SEM του Σχήματος 1α, διευκολύνει την παγίδευση των βακτηριακών κυττάρων. Η μορφολογία αυτή βοηθά την άμεση επαφή των βακτηριακών κυττάρων με τα υποστηριγμένα μεταλλικά νανοσωματίδια, κατά την οποία απελευθερώνεται τοπικά υψηλή συγκέντρωση ιόντων προκαλώντας την έντονη αναστολή της κυτταρικής ανάπτυξης.

4. Συμπεράσματα

Υβριδικά μονομεταλλικά γραφένια με υποστηριγμένα νανοσωματίδια Ag και Cu συγκρίνονται με διμεταλλικά Ag/Cu γραφένια νανοσωματιδίων ως προς την απόκρισή τους σε βακτηριακές καλλιέργειες *E.coli*. Το υπόστρωμα γραφενίου αναπτύχθηκε με χημική εναπόθεση ατμών και μια περαιτέρω τροποποίησή του εισήγαγε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν *in situ* πάνω την επιφάνεια του γραφενίου, όπου τα μεταλλικά ιόντα προσκολλήθηκαν αρχικά στις ομάδες οξυγόνου και στη συνέχεια με τη βοήθεια αναγωγικού μέσου ανάχθηκαν σε μεταλλικά νανοσωματίδια υποστηριγμένα στην επιφάνεια του γραφενίου. Τα πειράματα στα βακτήρια έδειξαν ότι τα γραφένια με AgN₂ παρουσιάζουν μεγαλύτερη αναστολή στην ανάπτυξη καλλιέργειας *E.coli* σε σύγκριση με τα αντίστοιχα με CuN₂. Επίσης, κολλοειδή AgN₂ χωρίς υπόστρωμα έχουν καλύτερη αντιβακτηριακή επίδραση συγκριτικά με τα ομόλογα μονομεταλλικά γραφένια με AgN₂ και CuN₂, λόγω της ύπαρξης του συμπολυμερούς, το οποίο δεν επιτρέπει την ανάπτυξη συσσωματωμάτων, παρέχει ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων και άρα ενισχύει την απελευθέρωση ιόντων στην καλλιέργεια. Παρόλα αυτά, το διμεταλλικό Ag/Cu γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές αντιβακτηριακές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα σε συγκεντρώσεις μονομεταλλικά γραφένια και κολλοειδή νανοσωματίδια. Η πλήρης αναστολή της βακτηριακής καλλιέργειας αποδίδεται στη συνεργειακή δράση των δυο διαφορετικών μετάλλων που συνυπάρχουν στην επιφάνεια του γραφενίου, ενισχύοντας το ρόλο του γραφενίου ως υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά ανοίγουν νέους ορίζοντες για την εξέλιξη και βελτιστοποίηση πολυμεταλλικών δομών υποστηριγμένων στο γραφένιο ως νέα γενιά αντιμικροβιακών μέσων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Grishchenkov, V. G. Townsend R. T., McDonald T. J., Autenrieth R. L., Bonner J. S., Boronin A. M., "Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions", *Process Biochem.* **2000**, *35*, 889.
2. Udikovic-Kolic N., Wichmann F., Broderick N. A., Handelsman J., "Bloom of resident antibiotic-resistant bacteria in soil following manure fertilization", *PNAS* **2014**, *111*, 15202.
3. Jose Ruben M., Jose Luis E., Alejandra C., Katherine H., Juan B. K., Jose Tapia R., Miguel Jose Y., "The bactericidal effect of silver nanoparticles", *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2346.
4. Jiang, B., Tian C., Song G., Chang W., Wang G., Wu Q., Fu H., "A novel Ag/graphene composite: facile fabrication and enhanced antibacterial properties" *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 1980.
5. Chernousova S., Epple M., "Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1636.
6. Ruparelia J. P., Chatterjee A. K., Duttagupta S. P., Mukherji S., "Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles", *Acta Biomaterialia* **2008**, *4*, 707.
7. Rispoli F., Angelov A., Badia D., Kumar A., Seal S., Shah V., "Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against *Escherichia coli*", *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 212.
8. Chatterjee A. K., Sarkar R. K., Chattopadhyay A. P., Aich P., Chakraborty R., Basu T., "A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against *E. coli*", *Nanotechnology* **2012**, *23*, 085103.
9. Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L., Blev-Zacheo T., D'Alessio M., Zambonin P. G., Traversa E., "Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties", *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5255.
10. Chaloupka K., Malam Y., Seifalian A. M., "Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications" *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 580.

11. Xiu Z., Zhang Q., Puppala H. L., Colvin V. L., Alvarez P. J. J., "Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles", *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4271.
12. Pal, S.; Yoon, E. J.; Tak, Y. K.; Choi, E. C.; Song, J. M. Synthesis of Highly Antibacterial Nanocrystalline Trivalent Silver Polydiguanide. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16147.
13. Sondi I., Salopek-Sondi B., "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a B model for Gram-negative bacteria", *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 177.
14. Jeon H., Yi S., Oh S., "Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method" *Biomaterials* **2003**, *24*, 4921.
15. Yoon K., Hoon Byeon J., Park J., Hwang J., "Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles", *Sci. Total Environ.* **2007**, *373*, 572.
16. Geim A. K., Novoselov K. S., "The rise of graphene". *Nat Mater* **2007**, *6*, 183.
17. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene" *Nature* **2005**, *438*, 197.
18. Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S., "Graphene-based composite materials". *Nature* **2006**, *442*, 282.
19. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K. S., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nat Mater* **2007**, *6*, 652.
20. Li D., Muller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", *Nat Nano* **2008**, *3*, 101.
21. Park S., Ruoff R. S., "Chemical methods for the production of graphenes", *Nat Nano* **2009**, *4*, 217.
22. Hodes G., "When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena", *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 639.
23. Lu G., Mao S., Park S., Ruoff R., Chen J., "Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals", *Nano Research* **2009**, *2*, 192.

24. Pasricha R., Gupta S., Srivastava A. K., "A Facile and Novel Synthesis of Ag-Graphene-Based Nanocomposites", *Small* **2009**, *5*, 2253.
25. Zhou X., Dorn M., Vogt J., Spemann D., Yu W., Mao Z., Estrela-Lopis I., Donath E., Gao C., "A quantitative study of the intracellular concentration of graphene/noble metal nanoparticle composites and their cytotoxicity", *Nanoscale* **2014**, *6*, 8535.
26. Goncalves G., Marques P. A., Granadeiro C. M., Nogueira H. I. S., Singh M. K., Gracio J., "Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth", *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796
27. Jiang B., Tian C., Zhou W., Wang J., Xie Y., Pan Q., Ren Z., Dong Y., Fu D., Han J., et al. "In Situ Growth of TiO₂ in Interlayers of Expanded Graphite for the Fabrication of TiO₂-Graphene with Enhanced Photocatalytic Activity", *Chemistry -A European Journal* **2011**, *17*, 8379.
28. Xu Z., Gao H., Guoxin H., "Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film", *Carbon* **2011**, *49*, 4731.
29. D'Urso L., Grasso G., Messina E., Bongiorno C., Scuderi V., Scalese S., Puglisi O., Spoto G., Compagnini G., "Role of Linear Carbon Chains in the Aggregation of Copper, Silver, and Gold Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 907.
30. Wang C., Li J., Amatore C., Chen Y., Jiang H., Wang X., "Gold Nanoclusters and Graphene Nanocomposites for Drug Delivery and Imaging of Cancer Cells" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11644.
31. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E., "Production, properties and potential of graphene", *Carbon* **2010**, *48*, 2127.
32. Rao C. N. R., Sood A. K., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752.
33. Li J., Liu C., "Ag/Graphene Heterostructures: Synthesis, Characterization and Optical Properties", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1244.
34. Agarwal S., Zhou X., Ye F., He Q., Chen G. C. K., Soo J., Boey F., Zhang H., Chen P., "Interfacing Live Cells with Nanocarbon Substrates", *Langmuir* **2010**, *26*, 2244.

35. Chen H., Müller M. B., Gilmore K. J., Wallace G. G., Li D., "Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper", *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3557.
36. Akhavan O., Ghaderi E., "Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria", *ACS Nano* **2010**, *4*, 5731.
37. Hu W., Peng C., Luo W., Lv M., Li X., Li D., Huang Q., Fan C., "Graphene-Based Antibacterial Paper", *ACS Nano* **2010**, *4*, 4317.
38. Liu S., Zeng T. H., Hofmann M., Burcombe E., Wei J., Jiang R., Kong J., Chen Y., "Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress", *ACS Nano* **2011**, *5*, 6971.
39. Ruiz O. N., Fernando K. A. S., Wang B., Brown N. A., Luo P. G., McNamara N. D., Vangsness M., Sun Y., Bunker C. E., "Graphene Oxide: A Nonspecific Enhancer of Cellular Growth", *ACS Nano* **2011**, *5*, 8100.
40. Ma J., Zhang J., Xiong Z., Yong Y., Zhao X. S., "Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide", *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3350.
41. Shen, J.; Shi, M.; Li, N.; Yan, B.; Ma, H.; Hu, Y.; Ye, M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Research* **2010**, *3*, 339.
42. Xu W., Zhang L., Li J., Lu Y., Li H., Ma Y., Wang W., Yu S., "Facile synthesis of silver@graphene oxide nanocomposites and their enhanced antibacterial properties", *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4593.
43. Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P. D., Kappe C. O., "Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11312.
44. Chen Z., Mochizuki D., Maitani M. M., Wada Y., "Facile synthesis of bimetallic Cu-Ag nanoparticles under microwave irradiation and their oxidation resistance", *Nanotechnology* **2013**, *24*, 265602.
45. Butovsky E., Perelshtein I., Gedanken A., "Air stable core-shell multilayer metallic nanoparticles synthesized by RAPET: fabrication, characterization and suggested applications", *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15025.

46. Pilatos G., Perdikaki A. V., Sapalidis A., Pappas G. S., Giannakopoulou T., Tsoutsou D., Xenogiannopoulou E., Boukos N., Dimoulas A., Trapalis C., et al. "Graphene by one-step chemical vapor deposition from ferrocene vapors: Properties and electrochemical evaluation", *J. Appl. Phys.* **2016**, *119*, 064303.
47. Xing Y., "Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19255.
48. Yang Y., He C., He W., Yu L., Peng R., Xie X., Wang X., Mai Y., "Reduction of silver nanoparticles onto graphene oxide nanosheets with N,N-dimethylformamide and SERS activities of GO/Ag composites", *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 5571.
49. Zhang K., "Fabrication of copper nanoparticles/graphene oxide composites for surface-enhanced Raman scattering", *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7327.
50. Perdikaki A. V., Tsitoura P., Vermisoglou E. C., Kanellopoulos N. K. Karanikolos G. N., "Poly(ethylene oxide)-b-Poly(propylene oxide) Amphiphilic Block Copolymer-Mediated Growth of Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Behavior", *Langmuir* **2013**, *29*, 11479.
51. Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Marconi F., Kaegi R., Odzak N., Sigg L., Behra R., "Toxicity of Silver Nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*", *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 8959.
52. Mortimer M., Kasemets K., Kahru A., "Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa *Tetrahymena thermophila*", *Toxicology* **2010**, *269*, 182.
53. Pilatos G., Vermisoglou E. C., Perdikaki A., Devlin E., Pappas G. S., Romanos G. E., Boukos N., Giannakopoulou T., Trapalis C., Kanellopoulos N. K., et al. "One-step, in situ growth of unmodified graphene-magnetic nanostructured composites", *Carbon* **2014**, *66*, 467.
54. Hao Y., Wang Y., Wang L., Ni Z., Wang Z., Wang R., Koo C. K., Shen Z., Thong J. T. L., "Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy", *Small* **2010**, *6*, 195.
55. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R., "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy", *PCCP* **2007**, *9*, 1276.

56. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L., "Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene" *Nano Lett.* **2007**, 7, 238.
57. Williams L. B., Metge D. W., Eberl D. D., Harvey R. W., Turner A. G., Prapaipong P., Poret-Peterson A. T., "What Makes a Natural Clay Antibacterial?", *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, 3768.
58. Arakha M., Pal S., Samantarrai D., Panigrahi T. K., Mallick B. C., Pramanik K., Mallick B., Jha S., "Antimicrobial activity of iron oxide nanoparticle upon modulation of nanoparticle-bacteria interface", *Scientific Reports* **2015**, 5, 14813.
59. Goncalves G., Marques P. A., Granadeiro C. M., Nogueira H. I. S., Singh M. K., Grcio J., "Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth", *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4796.
60. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M., "Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide", *Langmuir* **1999**, 15, 948.
61. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L. M., "N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis", *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 679.
62. Hans M., Támara J. C., Mathews S., Bax B., Hegetschweiler A., Kautenburger R., Solioz M., Mücklich F., "Laser cladding of stainless steel with a copper-silver alloy to generate surfaces of high antimicrobial activity", *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 320, 195.
63. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V. K., Nevěčná T., Zbořil R., "Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity", *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 16248.
64. Paszkiewicz M., Golabiewska A., Rajski L., Kowal E., Sajdak A., Zaleska-Medynska A., "Synthesis and Characterization of Monometallic (Ag, Cu) and Bimetallic Ag-Cu Particles for Antibacterial and Antifungal Applications", *Journal of Nanomaterials* **2016**, 2016, 11.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά, η διδακτορική διατριβή πραγματεύεται τα υβριδικά συστήματα Ιοντικού Υγρού/πορώδους στερεού (ΣΥΦΙΥ και ΣΚΣΙΥ) με σκοπό εφαρμογές διαχωρισμού αερίων ή ετερογενούς κατάλυσης. Τα πορώδη στερεά, που εφαρμόστηκαν ως υποστρώματα, είναι αυτά της διατεταγμένης μεσοπορώδους πυριτίας με χαρακτηριστικά όπως τεράστια ειδική επιφάνεια, μεγάλη πυκνότητα επιφανειακών υδροξυλίων κ.α. Τα ΙΥ λειτούργησαν ως επιφανειακοί τροποποιητές και οι βασικές αλληλεπιδράσεις του ΙΥ με ένα αέριο περιορίζονται μέσα στην περιοχή γύρω από το ανιόν του ΙΥ. Έτσι, ο προτιμώμενος προσανατολισμός των μορίων ΙΥ μέσα στο εναποτιθέμενο στρώμα ΙΥ επετεύχθει με το ανιόν να είναι στραμμένο στον πυρήνα του πόρου (ΙΥ/αέριο διεπιφάνεια). Η ωφέλιμη επίδραση της προσανατολισμένης εναπόθεσης του ΙΥ αποδείχθηκε από τις υψηλές τιμές των διαχύσεων αερίου, που ήταν 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές που λήφθηκαν από τα τροποποιημένα ΣΥΦΙΥ με ένα μη τροποποιημένο ΙΥ. Επιπλέον, η υγροκρυσταλλική διάταξη του ΙΥ αποδείχθηκε επιζήμια για τη χωρητικότητα απορρόφησης του αερίου που δεν αντιδρά με το ΙΥ, δηλαδή του CO. Επομένως, οι εκλεκτικότητες διαχωρισμού CO₂/CO μέσω απορρόφησης, εξαρτώνται από το βαθμό υγροκρυσταλλικής κατάστασης και το εύρος πλήρωσης των πόρων. Επίσης, η προσανατολισμένη εναπόθεση του ΙΥ στο ΣΥΦΙΥ συμμετείχε στη διασπορά των καταλυτικών νανοσωματιδίων και συνεπώς στην ανάπτυξη ενός νανοδομημένου καταλύτη με ΙΥ (ΣΚΣΙΥ). Συγκεκριμένα, τα ανιόντα του εναποτιθέμενου ΙΥ αλληλεπιδράσαν ισχυρά με τα μεταλλικά κατιόντα Au και σταθεροποίησαν τα ανηγμένα νανοσωματίδια Au, με μέση διάμετρο 2 nm. Τα πειράματα ετερογενούς κατάλυσης έδειξαν μια πρόσθετη λειτουργία του ΙΥ, κατά την οποία δρά ως ισχυρός ροφητής που παγιδεύει κατα προτίμηση το προϊόν (CO₂) από τη ζώνη αντίδρασης. Η λειτουργία αυτή του ΙΥ ανοίγει νέους ορίζοντες για το σχεδιασμό και ανάπτυξη προσροφητών και καταλυτών που βασίζονται σε συστήματα πορώδων υλικών με ΙΥ.

Έπειτα, μελετήθηκε η ανάπτυξη και αποτελεσματικότητα μιας υβριδικής καταλυτικής μεμβράνης (αντιδραστήρας μεμβράνης επαφής) σε εφαρμογή ετερογενούς κατάλυσης ως μια εναλλακτική διάταξη αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Για το σκοπό αυτό, μια πολυστρωματική κεραμική μεμβράνη που φέρει ένα

διαχωριστικό στρώμα ζirkονίας, με μέγεθος πόρων 3 nm, αποτέλεσε το υπόστρωμα για να αναπτυχθεί η καταλυτική μεμβράνη. Η ανάπτυξη έλαβε χώρα με τροποποίηση μέσω χημικής σύνδεσης ενός σιλανοποιημένου ιοντικού υγρού πάνω στην πορώδη επιφάνεια της μεμβράνης. Η ΜΥΦΙΥ κατέστη καταλυτικά ενεργή για οξείδωση CO με την εναπόθεση και διασπορά των νανοσωματιδίων Au στο ΙΥ τα οποία λειτουργούν ως υποστηριγμένη ενεργή καταλυτική φάση. Ο σκοπός επιλογής του συγκεκριμένου νανοπορώδους στρώματος ζirkονίας, είναι η ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοσωματιδίων Au με μέγεθος όχι μεγαλύτερο από 3 nm, παρουσιάζοντας έτσι ενισχυμένη καταλυτική δράση. Επιπλέον, η απώλεια καταλυτικής δράσης μειώθηκε εξαιτίας των υψηλής διαπερατότητας διόδων διάχυσης, που ελαχιστοποιούν το χρόνο επαφής του καταλύτη με τα αντιδρώντα, εφόσον υπάρχει μια αξιοσημείωτη διαφορά μεγέθους ανάμεσα στα συστατικά της αντίδρασης και τη διάμετρο πόρων της μεμβράνης. Τα καταλυτικά πειράματα επιβεβαίωσαν τη λειτουργία του ΙΥ, κατά την οποία δρά ως ισχυρός ροφητής που παγιδεύει κατά προτίμηση το προϊόν, CO₂ από τη ζώνη αντίδρασης. Έρευνες στα χαρακτηριστικά των μεμβρανών, όπως το μέγεθος πόρων, το δαιδαλώδες, η φύση του υλικού τους και τα χαρακτηριστικά του υποστηριγμένου καταλύτη (π.χ. μέγεθος σωματιδίων, διασπορά και περιεκτικότητα), σε ότι αφορά την επίδρασή τους στην αποδοτικότητα της οξείδωσης του CO, είναι απαραίτητες για την εφικτή και επιτυχή χρήση των μεμβρανών σε συστήματα καταλυτικών αντιδραστήρων μεμβράνης. Η μελέτη της απόδοσης των καταλυτικών μεμβρανών κάτω από ποικίλες παραμέτρους λειτουργίας όπως, τη σύνθεση τροφοδοσίας και τη θερμοκρασία μπορεί να συνεισφέρει στη βελτίωση και ανάπτυξη αποδοτικότερων AM.

Επιπλέον, υβριδικά υλικά γραφενίων εξετάστηκαν με σκοπό αντιβακτηριακές εφαρμογές. Τα γραφένια λειτούργησαν ως υποστρώματα στη σύνθεση των νανοϋλικών, αξιοποιώντας την υψηλή ειδική επιφάνειά τους. Η τεχνική ανάπτυξης γραφενίων ήταν η CVD με πρόδρομες ενώσεις το μαγνητικό ρευστό “ferrofluid” και το φεροκένιο. Με τις δυο αυτές ενώσεις αναπτύχθηκαν μαγνητικές νανοδομές γραφενίων με εγκλεισμένα νανοσωματίδια Fe. Το γραφένιο που προέκυψε με πρόδρομη ένωση το ferrofluid αποτελείται από 2-5 στοιβάδες γραφενίων. Το υλικό αυτό παρουσιάζει υψηλή γραφενική ποιότητα εξαιτίας της απουσίας επεξεργασιών τροποποίησης (οξείδωση/αναγωγή, χημική σύνδεση λειτουργικών ομάδων ή σωματιδίων κ.α). Έτσι, οι ιδιότητες του ακατέργαστου αυτού γραφενίου διατηρούνται

και συνδυάζονται με τη μαγνητική ευαισθησία των εγκλεισμένων νανοσωματιδίων. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων προσδίδει σταθερότητα στο τελικό σύνθετο υλικό, εξαλείφοντας την πιθανότητα συσσωμάτωσης των σωματιδίων, αποκόλλησης, ή υποβάθμισης κατά την έκθεση σε περιβαλλοντική εφαρμογή. Επίσης, ο σχηματισμός μεσοπορώδους στα ενδιάμεσα κενά κατά την ανάπτυξη, μπορεί να διευκολύνει την εύκολη πρόσβαση στα ενεργά κέντρα του υλικού. Το υλικό του γραφενίου με πρόδρομη ένωση το φεροκένιο, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, αποτελείται από 2-3 στοιβάδες. Ταυτόχρονα, η καλή γραφική ποιότητα επιβεβαιώνεται με τη φασματοσκοπία Raman και την ύπαρξη κυρίαρχων και συμμετρικών κορυφών 2D. Αυτό οφείλεται στην απουσία επεξεργασίας τροποποίησης για την παρασκευή του υλικού, διατηρώντας έτσι τις ιδιότητες του αναπτυγμένου γραφενίου. Τα σωματίδια Fe σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη και λειτουργούν ως καταλύτες για το σχηματισμό γραφενίου, συνεισφέροντας στην αύξηση της ειδικής χωρητικότητας με δυο τρόπους: μέσω της αύξησης της ενεργής ειδικής επιφάνειας του δικτύου του γραφενίου παίζοντας ρόλο αποστάτη, και επίσης μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής πάνω στην επιφάνεια τους. Η ανάπτυξη των παραπάνω νανοδομών γραφενίου έλαβε χώρα σε μέτριες θερμοκρασίες και σε ένα στάδιο σύνθεσης μέσω CVD, σε σύγκριση με τις περισσότερες μεθόδους παραγωγής.

Τα γραφένια αυτά λειτούργησαν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη υβριδικών νανοδομών με υποστηριγμένα νανοσωματίδια αργύρου και χαλκού με στόχο τη μελέτη της αντιβακτηριακής τους δράσης. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια και το γραφένιο ως υπόστρωμα συνδυάζοντας τις μοναδικές ιδιότητες τους δημιουργούν νέα πολλά υποσχόμενα υβριδικά υλικά. Τα εγκλεισμένα νανοσωματίδια σιδήρου (από την πρόδρομη ένωση) στις στοιβάδες γραφενίου δεν απελευθερώνουν ελεύθερα ιόντα και δεν έρχονται σε επαφή με τα βακτηριακά κύτταρα. Για το λόγο αυτό, το γραφένιο δεν είχε καμία αρνητική επίδραση σε βακτηριακή καλλιέργεια. Τα γραφένια με AgN₂ παρουσιάζουν μεγαλύτερη αναστολή στην ανάπτυξη καλλιέργειας *E.coli* σε σχέση με τα ομόλογα μονομεταλλικά γραφένια με CuN₂. Επίσης, τα AgN₂ χωρίς υπόστρωμα έχουν καλύτερη αντιβακτηριακή επίδραση εξαιτίας της άμεσης επαφής της επιφάνειάς τους με τα βακτηριακά κύτταρα και της απελευθέρωσης ιόντων. Ακόμα, η ύπαρξη συμπολυμερούς των μη υποστηριγμένων AgN₂ δεν επιτρέπει την ανάπτυξη των συσσωματωμάτων, γεγονός που επικουρεί την αναστολή της καλλιέργειας. Όμως, το διμεταλλικό γραφένιο με Ag/CuN₂ υπερτερεί των παραπάνω υλικών αφού

παρουσιάζει εξαιρετικές αντιβακτηριακές ιδιότητες. Η πλήρης αναστολή της βακτηριακής καλλιέργειας από τα διμεταλλικά γραφένια αποδίδεται στη συνεργειακή δράση των δυο διαφορετικών μετάλλων που συνυπάρχουν στην επιφάνεια του γραφενίου και τον ενισχυτικό ρόλο του γραφενίου ως υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά ανοίγουν νέους ορίζοντες για την εξέλιξη και βελτιστοποίηση πολυμεταλλικών δομών υποστηριγμένων στο γραφένιο ως νέα γενιά αντιμικροβιακών μέσων.

Τα μη υποστηριγμένα AgNS παρασκευάστηκαν με χρήση αμφιφιλικών τριαδρομερών συμπολυμερών PEO-b-PPO-b-PEO, μέσω αυτοαναγωγής και αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης αυτής της διδακτορικής διατριβής. Η αναγωγή αυτή, αποδίδεται στις ομάδες PEO, και στην άμεση αναγωγή από ένα εξωτερικό αναγωγικό μέσο (KBH_4). Στα τριαδικά αυτά συστήματα τα αδρομερή συμπολυμερή κατευθύνονται να σχηματίσουν ανάστροφα μικκύλια (νερό σε έλαιο). Ακόμα, χρησιμοποιήθηκαν και δυαδικά μίγματα ΑΣ/ H_2O . Στην περίπτωση του δυαδικού συστήματος, ο σχηματισμός σωματιδίων έλαβε χώρα, μόνο μετά την προσθήκη του KBH_4 , υποδεικνύοντας ότι η ενεργοποίηση της αυτοαναγωγής είναι μια συνάρτηση της μεταλλικής πρόδρομης ένωσης, της συγκέντρωσης ΑΣ, και της διευθέτησης του μίγματος μικκυλίων. Τα AgNS, που σταθεροποιούνται με το ΑΣ, παρουσίασαν σημαντική σταθερότητα και αντιβακτηριακή δράση ενάντια στα βακτήρια *E. coli*. Ακόμα, η παρουσία Ag^+ ιόντων στο διάλυμα, τα οποία συμπλοκοποιούνται με τις αλυσίδες συμπολυμερούς ή δεσμεύονται πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην αναστολή της βακτηριακής ανάπτυξης. Επιπλέον, τα μίγματα νανοσωματιδίων, που αναπτύχθηκαν, είναι φιλικά με το περιβάλλον, επειδή εμπεριέχουν νερό και πολυμερή, τα οποία όχι μόνο δεν είναι τοξικά αλλά εγκρίνονται για φαρμακευτική χρήση. Τα δεδομένα που λήφθηκαν, σχετικά με τη συγκέντρωση και τη δοσολογία των νανοσωματιδίων, συμμετέχουν στη βελτιστοποίηση της απόδοσης αυτών και είναι ευοίωνα για την ανάπτυξη καινοτόμων και φιλικών με το περιβάλλον υβριδικών συστημάτων νανοσωματιδίων, για αντιβακτηριακές εφαρμογές υψηλών αποδόσεων.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

- Anna Perdikaki, Angeliki Galeou, George Pilatos, Anastasia Prombona, Nick K. Kanellopoulos, and Georgios N. Karanikolos,
“Ag and Cu Monometallic and Ag/Cu Bimetallic Nanoparticle Graphene Composites with Enhanced Antibacterial Performance”
ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (41), 27498-27510
- Anna V. Perdikaki, Anastasios I. Labropoulos, Eirini Siranidi, Ioannis Karatasios, Nikos Kanellopoulos, Nikos Boukos, Polycarpos Falaras, Georgios N. Karanikolos, George E. Romanos,
“Efficient CO oxidation in an ionic liquid-modified, Au nanoparticle-loaded membrane contactor”,
Chemical Engineering Journal, 2016, 305, 79-91
- George Pilatos, Anna Perdikaki, Andreas Sapalidis, George Pappas, Tatiana Giannakopoulou, Dimitra Tsoutsou, Evangelia Xenogiannopoulou, Nikos Boukos, Athanasios Dimoulas, C. Trapalis, Nick Kanellopoulos, Georgios Karanikolos,
“Graphene by one-step CVD from ferrocene vapors: Properties and electrochemical evaluation”,
Journal of Applied Physics, 2016 (119), 064303-1 - 064303-10
- George Pilatos, Eleni C. Vermisoglou, Anna Perdikaki, Eamon Devlin, George S. Pappas, George E. Romanos, Nikos Boukos, Tatiana Giannakopoulou, Christos Trapalis, Nick K. Kanellopoulos, and Georgios N. Karanikolos,
“One-step, in-situ growth of unmodified graphene-magnetic nanostructured composites”,
Carbon, 2014 (66), 467-475

- Anna V. Perdikaki, Panagiota Tsitoura, Eleni C. Vermisoglou, Nick K. Kanellopoulos, and Georgios N. Karanikolos
“Poly(ethylene oxide)-b-Poly(propylene oxide) Amphiphilic Block Copolymer: Mediated Growth of Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Behavior”,
***Langmuir*, 2013 (29), 11479-11488**

- A.V. Perdikaki, O.C. Vangeli, G.N. Karanikolos, K.L. Stefanopoulos, K.G. Beltsios, Paschalis Alexandridis, N.K. Kanellopoulos and G.Em. Romanos
“Ionic Liquid-Modified Porous Materials for Gas Separation and Heterogeneous Catalysis”,
***The Journal of Physical Chemistry C*, 2012 (116), 16398-16411**