



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΠΕΡ-ΚΑΘΑΡΟΥ ΝΕΡΟΥ  
ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ ΣΕ ΣΩΛΗΝΕΣ  
NAFION™**

**Διπλωματική Εργασία**

**ΖΑΦΕΙΡΗΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ**

**Επιβλέπων Καθηγητής: Ευάγγελος Χριστοφόρου**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2017**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΠΕΡ-ΚΑΘΑΡΟΥ ΝΕΡΟΥ  
ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ ΣΕ ΣΩΛΗΝΕΣ  
NAFION™**

**Διπλωματική Εργασία**

**ΚΩΝ/ΝΟΣ ΖΑΦΕΙΡΗΣ**

**Επιβλέπων Καθηγητής: Ευάγγελος Χριστοφόρου**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 23/02/2017

Χριστοφόρου Ευάγγελος, Καθηγητής, .....

Ρεμουντάκη Εμμανουέλα, Καθηγήτρια, .....

Παπασιώπη Νυμφοδόρα, Καθηγήτρια, .....

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2017**

*στον πατέρα μου*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται στην επιβεβαίωση και στην εξήγηση ενός ακατανόητου φυσικού φαινομένου που παρατηρήθηκε πρόσφατα στο νερό. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιγραφεί, εν συντομία, ως μια ιδιότροπη αύξηση της αγωγιμότητας του νερού μετά από την εκτέλεση μιας, ή περισσότερων, διαδρομών αυτού μέσα από ένα σωληνάριο κατασκευασμένο από το υλικό NAFION™.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της μελέτης αυτής, εξετάστηκαν οι βασικότερες ιδιότητες του υλικού NAFION™, κυρίως από την προϋπάρχουσα βιβλιογραφία πάνω στις Μεμβράνες Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchanging Membranes-PEMs), στις οποίες και αυτό ανήκει. Έγινε, επίσης, μία σύντομη ανασκόπηση των ιδιοτήτων του νερού, με σκοπό την άντληση χρήσιμων πληροφοριών για την όποια προσπάθεια εξήγησης του εξεταζόμενου φαινομένου.

Αρχικά, γίνεται μια σχετικά εκτενής αναφορά των χαρακτηριστικών του NAFION™, με έμφαση στην κατανόηση της δομής και της μορφολογίας αυτού, καθώς και στις ιδιότητες και την συμπεριφορά του νερού όταν αλληλεπιδρά με το NAFION™, αντλώντας σημαντική πληροφορία από την υπάρχουσα εκτενή έρευνα των χαρακτηριστικών διαφόρων διατάξεων κυψελίδων καυσίμων (fuel cells). Στη συνέχεια, παρατίθενται αναλυτικά τα πειράματα που έγιναν και αναφέρονται ορισμένα καινούρια αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν. Τέλος, αναφέρονται οι πιθανές αιτίες αύξησης της αγωγιμότητας, κατόπιν σύγκρισης, συσχέτισης και συνδυασμού με βιβλιογραφικά αντίστοιχα δεδομένα, προκειμένου να εξηγηθούν, κατά το δυνατό, τα συγκεκριμένα πειραματικά ευρήματα.

## ABSTRACT

This study focuses on ascertaining the existence of, and offering an explanation on, a thus far incomprehensible phenomenon which might be described as an unexpected rise of conductivity that a body of water consistently exhibits after traveling through a short, small diameter, NAFION™ tube.

In conducting this study the most fundamental properties of NAFION™ were studied, mostly by examining published literature relevant to Proton Exchanging Membranes. Furthermore, some basic properties of water were reviewed, with the purpose of discovering hints as to the explanation of the incomprehensible phenomenon described earlier.

Firstly, this study analyses the most fundamental properties of NAFION™ with emphasis on understanding the morphology and microstructure that it exhibits when it interacts with water, most commonly in a Fuel Cell set-up, as well as a short review of the basic properties of water itself. Secondly, the experiments conducted to ascertain and study the phenomenon are described and new results are presented. Finally, several possible

explanations of the phenomenon are considered, with emphasis on, a thorough examination of, and some additional literature review on the one considered the prevailing mechanism in the explanation so far.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο, για τη στήριξη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και πάνω από όλα για την εμπιστοσύνη του.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Σ.Μ.Μ.Μ. κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη για την τεχνική βοήθεια που παρείχε.

Ευχαριστίες οφείλω ακόμα στην Δρ. κυρία Ελένη Μεταξά για την υποστήριξη, τη βοήθεια, τη συμβολή της, την υπομονή της και την συμπαράσταση της κατά τη διάρκεια όχι μόνο των πειραμάτων αλλά και της συγγραφής.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον κύριο Γεώργιο Μπάνη για τη βοήθεια του καθώς και όλους τους άλλους μεταπτυχιακούς και τους διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Αισθητήριων, (Π. Βουρνά, Κ. Berkesi, Ε. Μαγγιώρου, Μ.-Ε. Κούλη, Χ. Στεφανή, Μ. Ρεβύθη, Παπαδοπούλου Σ. Αγγελόπουλο Σ.) για τις συμβουλές τους και για τις επιστημονικές μας συζητήσεις.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για διαφορετικούς λόγους αγαπημένα πρόσωπα, για τις ώρες που μου αφιέρωσαν. Πρώτη από όλους τη μητέρα μου για τη θερμή της υποστήριξη και επίμονη βοήθεια της, τους συμφοιτητές μου, τα εξαδέλφια μου και φυσικά τους φίλους από τα μαθητικά και φοιτητικά χρόνια για τις στιγμές που έχουν χαρίσει.

Δεν θα γινόταν να μην εκφράσω τις βαθύτερες μου ευχαριστίες και τον ειλικρινή θαυμασμό μου στον παππού μου, Νικόλαο Βλαχογεώργο, που δίνει ένα εξαιρετικό παράδειγμα, συνεχίζοντας, παρά τις δυσκολίες του, πρώτη εκ των οποίων είναι πλέον το γήρας, να μελετά, ακατάβλητα, Ιστορία.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πατέρα μου για λόγους υπεράνω κάθε εκφραστικού μέσου που θα μπορούσε κανείς να χρησιμοποιήσει για να τους αποδώσει, αναγνωρίζοντας ότι η συμβολή του στην εργασία αυτή θα ήταν η μεγίστη αν υπήρχε η ευκαιρία να συμβάλει.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	Σελ. 10
1. NAFION™	Σελ. 10
1.1. Γενικά Στοιχεία	Σελ. 10
1.2. Ιδιότητες	Σελ. 12
1.3. Εφαρμογές	Σελ. 14
1.4. Μορφολογία - Μοντέλα Μικροδομής για το NAFION™	Σελ. 14
2. Ο Ρόλος του Νερού στη Μεταφορά Πρωτονίων Διαμέσου Μεμβράνης NAFION™ σε Κυψέλες Καυσίμου	Σελ. 21
2.1. Γενικά	Σελ. 21
2.2. Μεταφορά Νερού και Πρωτονίων σε Νανο-χώρους Πολυμερικών Μεμβρανών	Σελ. 22
3. Νερό σε Νανο-χώρους	Σελ. 23
3.1. Γενικά για το Νερό και την Κβαντική Συμπεριφορά του Νερού	Σελ. 24
3.2. Φυσικοχημικές Διεργασίες σε Νανο-χώρους – Ο Περιορισμός του Νερού σε Νανο-χώρους	Σελ. 26
4. Χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας για το Χαρακτηρισμό Υλικών	Σελ. 29
4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	Σελ. 29
4.1.1. Εισαγωγικά Στοιχεία	Σελ. 29
4.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης/Διαπερατότητας (TEM)	Σελ. 31
4.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	Σελ. 36
4.1.4. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)	Σελ. 41
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	Σελ. 44
1. Σκοπός του Πειραματικού Έργου	Σελ. 44
2. Διάρθρωση Πειραμάτων	Σελ. 44
3. Πειραματικά Υλικά - Οργανολογία	Σελ. 44
4. Πειραματική Διαδικασία - Μετρήσεις	Σελ. 45
4.1. Προετοιμασία	Σελ. 45
4.2. 1 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 47
4.3. 2 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 47
4.4. 3 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 48
4.5. 4 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 48
4.6. 5 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 49
4.6.1. Πείραμα Α	Σελ. 50
4.6.2. Πείραμα Β	Σελ. 50
4.6.3. Πείραμα Γ	Σελ. 51
4.6.4. Πείραμα Δ	Σελ. 51
4.7. 6 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 52
4.7.1. Πείραμα Α	Σελ. 52
4.7.2. Πείραμα Β	Σελ. 52
4.8. 7 <sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων	Σελ. 53
4.8.1. Πείραμα Α	Σελ. 53
<b>Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	Σελ. 54
1. Γραφικές Απεικονίσεις Μετρήσεων Αγωγιμότητας Δειγμάτων Νερού Εκάστου Κύκλου Πειραμάτων (Σύμφωνα με τα Δεδομένα των Πινάκων 1-4)	Σελ. 54
2. Αποτελέσματα Αναλύσεων Δομής – Μικροδομής Δειγμάτων Νερού	Σελ. 59



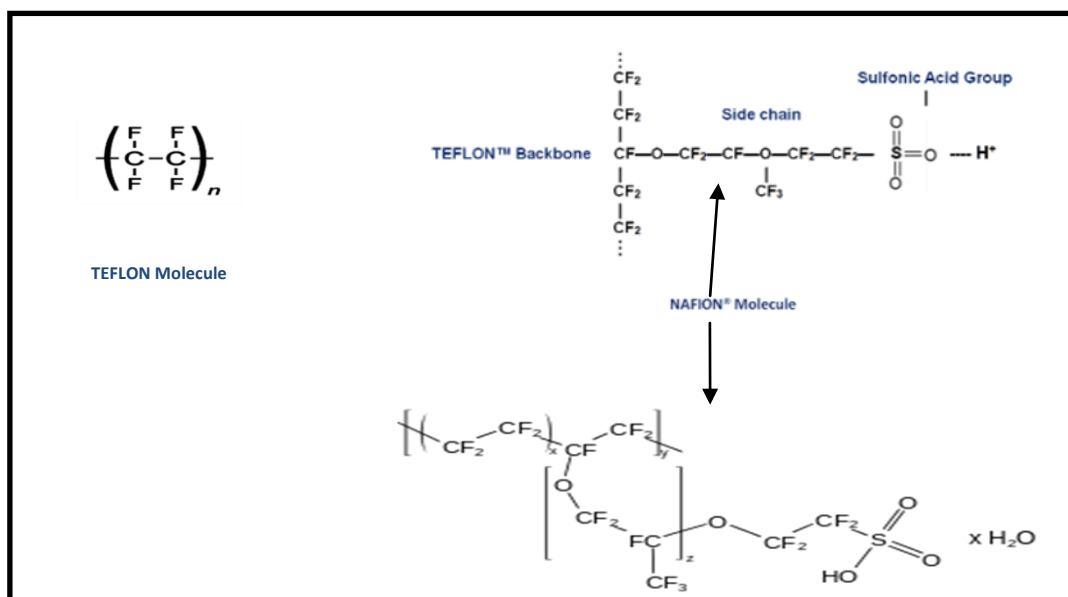
Δ.	ΣΧΟΛΙΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σελ. 63
Ε.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σελ. 65

## Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. NAFION™

#### 1.1. Γενικά Στοιχεία

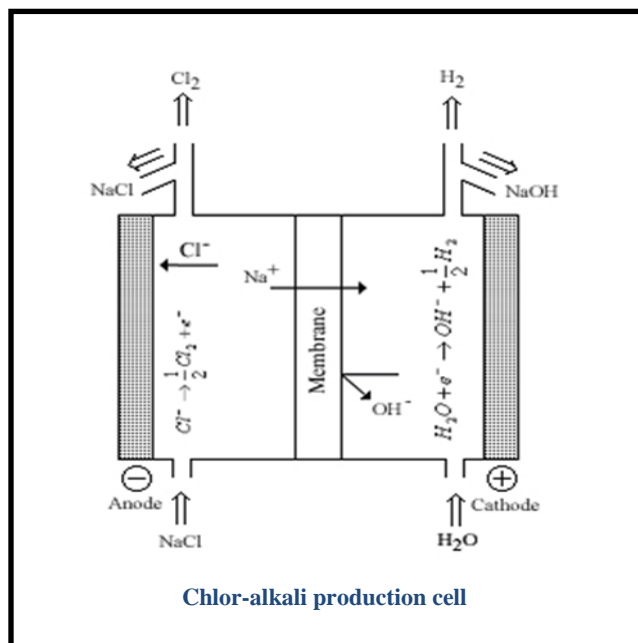
“NAFION™” είναι η εμπορική ονομασία μιας ημιπερατής μεμβράνης, η οποία είναι ένα χημικά αδρανές πολυμερές (ιοντομερές), με φθοριοανθρακικές αλυσίδες και σουλφονικές ανιοντικές ομάδες, που επιτρέπει τη διέλευση κατιόντων και αποκλείει τη διέλευση ανιόντων διαμέσου αυτής. Το NAFION™ ανακαλύφθηκε στα τέλη του 1960 από τον Walter Grot της DuPont και είναι το πρώτο μιας κατηγορίας συνθετικών πολυμερών με ιοντικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται «ιοντομερή (ionomers)». Οι μοναδικές ιοντικές ιδιότητες του NAFION™ είναι το αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης, στο μόριο της πολυμερικής αλυσίδας, υπερφθορο-βινυλλο-αιθερικών ομάδων, που τερματίζουν με όξινες σουλφονικές ομάδες, πάνω σε έναν σκελετό τετραφθοροαιθυλενίου (Teflon) (Σχήμα 1) [1-3].



Σχήμα 1. Συντακτικοί χημικοί τύποι για το μόριο του Teflon και του NAFION™

Το NAFION™ βρίσκεται, κυρίως, εφαρμογή στην ηλεκτρολυτική παραγωγή NaOH και Cl<sub>2</sub>, από το θαλασσινό νερό, όπου διαχωρίζει την άνοδο από την κάθοδο (στις οποίες παράγονται, αντίστοιχα, Cl<sub>2</sub> και NaOH) στην ηλεκτρολυτική κυψέλη (Σχήμα 2). Στη διεργασία αυτή, το νερό αποσυντίθεται στην κάθοδο της κυψέλης, οπότε παράγεται καυστικό νάτριο και υδρογόνο. Ταυτόχρονα, θαλασσινό νερό τροφοδοτείται στο χώρο της ανόδου, όπου το ανιόν χλωρίου ανάγεται σε αέριο χλώριο. Ο

ρόλος της μεμβράνης είναι να διαχωρίζει τα δύο τμήματα (άνοδο – κάθοδο) της κυψέλης, επιτρέποντας την εύκολη μεταφορά των κατιόντων νατρίου από το χώρο της ανόδου στο χώρο της καθόδου, καθώς και να περιορίζει τη ροή ανιόντων υδροξυλίου διαμέσου της μεμβράνης. Το NAFION™ έχει αποδειχθεί αποτελεσματική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (proton conductor) και ως τέτοια χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου (proton exchange membrane (PEM) fuel cells), καθόσον, αφενός επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων υδρογόνου (πρωτονίων) ενώ εμποδίζει την αγωγή ηλεκτρονίων και αφετέρου, έχει εξαιρετική θερμική και μηχανική σταθερότητα [1-3].



**Σχήμα 2. Ηλεκτρολυτική κυψέλη για την παραγωγή χλωρίου (Cl<sub>2</sub>) και καυστικού νατρίου (NaOH) από την ηλεκτρόλυση του θαλασσινού νερού (NaCl)**

Η χημική βάση που εξηγεί την ιδιαίτερη αγωγίμη συμπεριφορά του NAFION™ αποτελεί αντικείμενο συνεχιζόμενης έρευνας. Πρωτόνια από τις σουλφονικές ομάδες (-SO<sub>3</sub>H) μεταπηδούν (hop) από τη μία θέση στην άλλη. Οι πόροι του υλικού επιτρέπουν τη μετακίνηση των κατιόντων, αλλά η μεμβράνη δεν άγει ανιόντα ούτε ηλεκτρόνια. Το NAFION™ μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορες κατιοντικές αγωγιμότητες. Μπορεί, δε, να παραχθεί είτε ως σκόνη ρητίνης, είτε ως συμπολυμερές. Έχει διάφορες χημικές απεικονίσεις και χωροδιατάξεις και ως εκ' τούτου, αρκετές χημικές ονομασίες στο διεθνές σύστημα ονοματολογίας των χημικών ενώσεων (IUPAC). Το μοριακό βάρος του NAFION™ είναι αβέβαιο, λόγω διαφορών στη διαδικασία παρασκευής του υλικού και στη μορφολογία των διαλυμάτων του [1-3]. Η δομή του μορίου του NAFION™, έτσι όπως απεικονίζεται στο παραπάνω Σχήμα 1, διασαφηνίζει τη μεταβλητότητα του υλικού.

Συμβατικές μέθοδοι προσδιορισμού του μοριακού βάρους (Molecular Weight, MW), όπως είναι, π.χ., η σκέδαση του φωτός (light scattering) και η χρωματογραφία διαπέρασης μέσω πηκτής (gel permeation chromatography), δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση αυτή, λόγω του ότι το NAFION™ είναι αδιάλυτο. Εντούτοις, το μοριακό βάρος (MW) αυτού εκτιμάται στα  $10^5 - 10^6$  Da [1-3]. Αντί του μοριακού βάρους (MW) χρησιμοποιείται το «ισοδύναμο βάρος (equivalent weight, EW)» και το «πάχος του υλικού (material thickness)», προκειμένου να περιγραφούν οι εμπορικά διαθέσιμες μεμβράνες. Το «ισοδύναμο βάρος (equivalent weight, EW)» ορίζεται ως το βάρος του NAFION™ (σε όρους «μοριακής μάζας») ανά σουλφονική ομάδα ( $-SO_3H$ ) [2]. Για παράδειγμα, ως «NAFION™ 117» υποδηλώνεται ένα υλικό με 1100 g EW και πάχος 0,007 inches. Αντί της χρήσης του όρου του ισοδύναμου βάρους, οι συμβατικές ιονανταλλακτικές ρητίνες (ion-exchange resins) συνήθως περιγράφονται χρησιμοποιώντας τον όρο της «ιονανταλλακτικής ικανότητας (ion-exchange capacity, IEC)», που είναι το αντίστροφο του ισοδύναμου βάρους, δηλαδή  $IEC=1/EW$ .

Το NAFION™ παράγεται, αρχικά, σε μορφή άλατος, με εξουδετερωμένες τις όξινες σουλφονικές ομάδες αυτού. Στη μορφή αυτή, το NAFION™ είναι θερμοπλαστικό (ικανό, δηλαδή, να μορφοποιηθεί (extrudable), υποβαλλόμενο σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία), αλλά όχι χημικά ενεργό. Άπαξ και μορφοποιηθεί το NAFION™ (σε φύλλα ή σωλήνες), ενεργοποιείται χημικά, με μετατροπή του άλατός του στην όξινη μορφή. Στην κατάσταση αυτή, το NAFION™ είναι ημιδιαφανές (translucent) πλαστικό, που μοιάζει με το Teflon, αλλά είναι πιο στιλπνό από αυτό [1,3].

## 1.2. Ιδιότητες

Το NAFION™ συνδυάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του Teflon με τα φυσικά χαρακτηριστικά που προσδίνουν σε αυτό οι προστιθέμενες όξινες σουλφονικές ομάδες ( $-SO_3H$ ), με αποτέλεσμα [4]:

- Όπως και το Teflon, το NAFION™ είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στις χημικές προσβολές. Σύμφωνα με τη DuPont, μόνο τα αλκαλιμέταλλα, στη μεταλλική τους κατάσταση ( $M^0$ ) – και ιδιαίτερα, το νάτριο – μπορούν να προσβάλλουν άμεσα το NAFION™, υπό συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Αυτό, περαιτέρω, σημαίνει ότι το NAFION™ δεν απελευθερώνει μοριακά θραύσματα ή προϊόντα αποικοδόμησης μέσα στο περιβάλλον μέσο.
- Όπως και το Teflon, το NAFION™ έχει σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, σε σύγκριση με πολλά άλλα πολυμερή. Συγκεκριμένα, το NAFION™ μπορεί να χρησιμοποιηθεί, σε ορισμένες εφαρμογές, σε θερμοκρασίες μέχρι τους  $190^\circ C$ . Ωστόσο, το

συνηθισμένο NAFION™ θα αφυδατωθεί και άρα, θα χάσει την πρωτονική του αγωγιμότητα, όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 80°C. Ο περιορισμός αυτός δημιουργεί προβλήματα στο σχεδιασμό των κυψελών καυσίμου, καθόσον απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για μεγαλύτερη απόδοση, καθώς επίσης και ανθεκτικότητα στο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) για τον καταλύτη λευκοχρύσου (Pt). Πυριτία (SiO<sub>2</sub>) και φωσφορικό ζirkόνιο (Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>) μπορούν να ενσωματωθούν στα υδάτινα κανάλια του NAFION™, μέσω in situ χημικών αντιδράσεων, για να αυξήσουν τη θερμοκρασία εργασίας πάνω από τους 100°C.

- Σε αντίθεση με το Teflon, το NAFION™ παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία του επιτρέπει να λειτουργεί ως πολυμερές ανταλλαγής κατιόντων. Η πρωτονική αγωγιμότητα του NAFION™ 117 ανέρχεται στα 0,078 S/cm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και 100% σχετική υγρασία και η τιμή της, γενικά, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την κατάσταση ενυδάτωσης του NAFION™ [5].
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων περίθλασης ακτίνων-X υπό μεγάλη γωνία (wide-angle X-ray Diffraction, WAXD) σε δείγματα NAFION™ με διαφορετικό ισοδύναμο βάρος, ξηρά ή/και ενυδατωμένα, σε διάφορες θερμοκρασίες, όσο ελαττώνεται το ισοδύναμο βάρος (EW) του πολυμερούς, η κρυσταλλικότητα του ξηρού υλικού επίσης ελαττώνεται [6], γεγονός αναμενόμενο, καθόσον η συγκέντρωση των πλευρικών αλυσίδων του πολυμερούς αυξάνεται κατά την ελάττωση του ισοδύναμου βάρους του πολυμερούς. Ωστόσο, η επίδραση αυτή είναι ασθενέστερη στην περίπτωση των ενυδατωμένων δειγμάτων NAFION™. Περαιτέρω, οι ιοντικές συστάδες που υπάρχουν στο πολυμερές δεν διαταράσσουν τις κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς. Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνει, βαθμιαία, την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα αυτό να χάνει, εντελώς, την κρυσταλλικότητά του πάνω από τους 270°C. Το σημείο τήξεως του εν λόγω πολυμερούς (NAFION™) έχει προσδιοριστεί με διαφορεική θερμιδομετρία σάρωσης ότι είναι, περίπου, στους 275°C. Η συμπεριφορά αυτή είναι απολύτως αντίθετη με αυτήν που παρατηρείται για το υψηλά κρυσταλλικό Teflon, οποίου η κρυσταλλικότητα μεταβάλλεται μόνο πλησίον του σημείου τήξεώς του. Αυτό, περαιτέρω, σημαίνει ότι στο NAFION™ η τήξη λαμβάνει χώρα σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών [6].
- Το NAFION™ είναι ένας υπερόξινος καταλύτης (superacid catalyst), με pKa ≈ - 6, λόγω της παρουσίας των όξινων σουλφονικών ομάδων στο φθοροανθρακικό σκελετό του πολυμερούς, οι οποίες καθιστούν το NAFION™ ισχυρό δότη πρωτονίων, συνεπεία της σταθεροποιητικής επίδρασης που αυτές ασκούν στην πολυμερική μήτρα με την οποία είναι συνδεδεμένες. Από την άποψη αυτή, το NAFION™ μοιάζει με το τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H),

μολονότι το τελευταίο είναι, κατά τουλάχιστον 3 τάξεις μεγέθους, ισχυρότερο του NAFION™ [7].

- Το NAFION™ είναι εκλεκτικό και πολύ διαπερατό για το νερό, λόγω του ότι οι υπάρχουσες, στο εν λόγω πολυμερές, όξινες σουλφονικές ομάδες ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) αφενός απορροφούν πολύ ισχυρά το νερό και αφετέρου επιτρέπουν τη γρήγορη μεταφορά του διαμέσου της μεμβράνης, μέσω των αλληλοσυνδεόμενων καναλιών της [7].
- Τόσο η στερεά όσο και η υδατική φάση του NAFION™ είναι αμφότερες διαπερατές σε αέρια, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για χρήση του NAFION™ σε συσκευές ενεργειακής μετατροπής, όπως είναι τα τεχνητά φύλλα (artificial leafs), οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) και οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης του νερού (water electrolyzers) [8,9].

### 1.3. Εφαρμογές

Οι ιδιότητες του NAFION™ το καθιστούν κατάλληλο για ευρεία περιοχή εφαρμογών. Συγκεκριμένα, το NAFION™ έχει χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου (fuel cells), σε ηλεκτροχημικές συσκευές/διατάξεις (electrochemical devices), για την παραγωγή χλωρίου και καυστικού αλκάλειου (chlor-alkali production), για την ανάκτηση μεταλλικών ιόντων (metal-ion recovery), για την ηλεκτρόλυση του νερού (water electrolysis), για την επιμετάλλωση (plating), για την επιφανειακή κατεργασία μετάλλων (surface treatment of metals), για μπαταρίες (batteries), αισθητήρες (sensors), κυψέλες διαπίδυσης Donnan (Donnan dialysis cells), για την απελευθέρωση φαρμάκων (drug release), για την ξήρανση ή την ύγρανση αερίων (gas drying or humidification) και την κατάλυση από υπεροξεία (superacid catalysis) για την παραγωγή προηγμένων χημικών ενώσεων. Τέλος, το NAFION™ χρησιμοποιείται σε πληθώρα θεωρητικών μελετών σε διάφορα επιστημονικά πεδία [1-3,10].

### 1.4. Μορφολογία – Μοντέλα Μικροδομής για το NAFION™

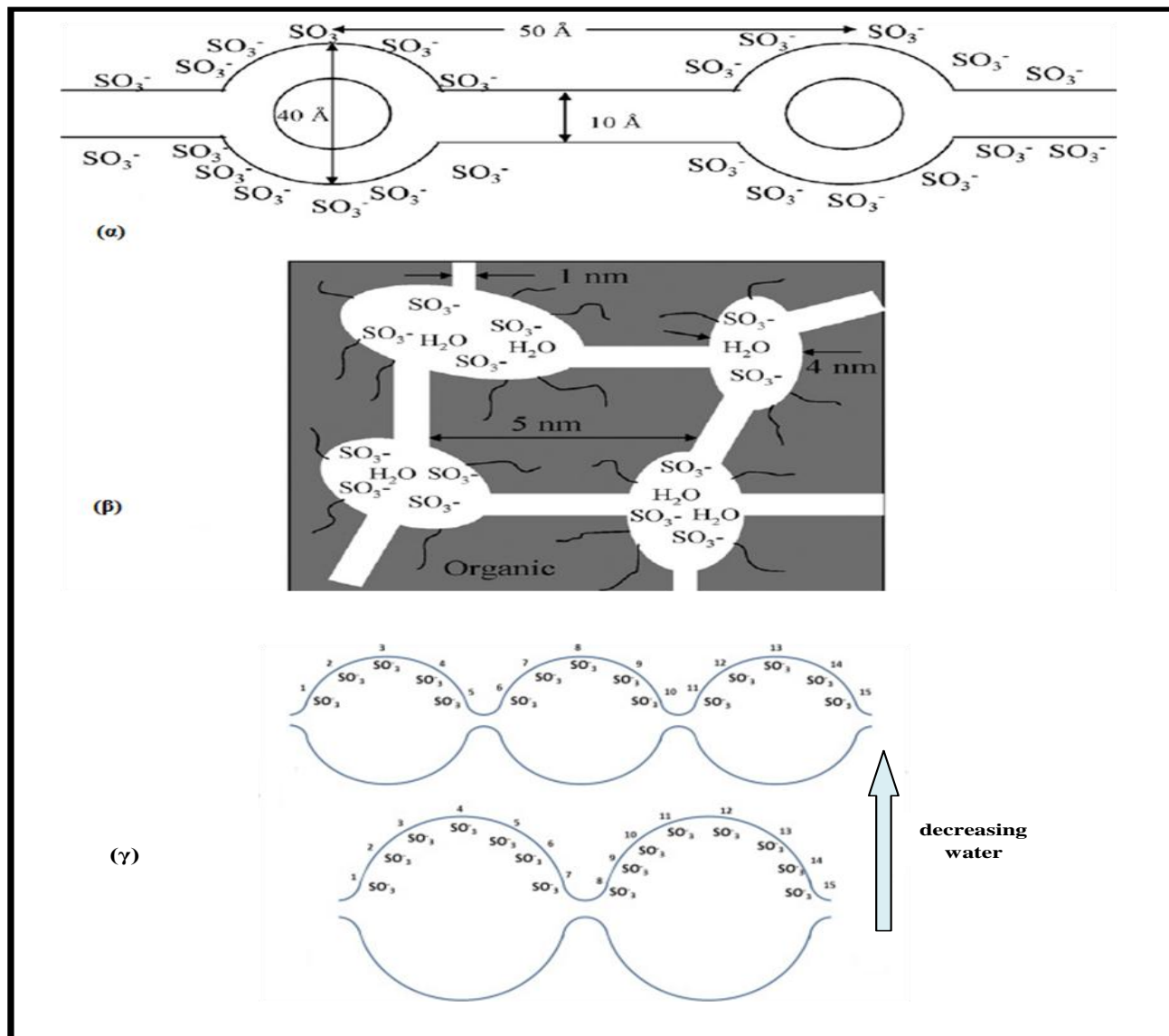
Η δομή και η μορφολογία του NAFION™ έχει μελετηθεί, εκτενώς, από το 1970 μέχρι και σήμερα και αποτελεί θέμα συνεχιζόμενης έρευνας, προς την κατεύθυνση του αποτελεσματικότερου ελέγχου των ιδιοτήτων του εν λόγω υλικού, ιδιαίτερος όσον αφορά στη συμπεριφορά των μεμβρανών NAFION™ απέναντι στο νερό, σε διάφορες θερμοκρασίες, στην ηλεκτρο-οσμωτική έλξη (electro-osmotic drag) [10], καθώς και στη μηχανική, θερμική και οξειδωτική σταθερότητά τους [1,2,6].

Έχει παρατηρηθεί ότι στα ιοντικά πολυμερή (ιοντομερή) τα κέντρα ανταλλαγής ιόντων/ιονανταλλακτικές θέσεις (ion-exchange sites) συναθροίζονται (aggregate) και σχηματίζουν συστάδες (clusters) [11]. Τέτοια συσταδοποίηση ιόντων (ionic clustering) θα έχει μία σαφή

επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες μεταφοράς του πολυμερούς [6]. Ιοντική συσταδοποίηση σε μεμβράνες NAFION™ έχει υποδειχθεί από πληθώρα φυσικών αναλύσεων και μελετών προσομοίωσης, όπως: μηχανική και διηλεκτρική χαλάρωση (mechanical and dielectric relaxation), σκέδαση (ακτίνων-X ή/και νετρονίων) υπό μικρές γωνίες (small-angle X-ray scattering (SAXS) or/and small-angle neutron scattering (SANS)), ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy), πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (nuclear magnetic resonance, NMR), υπέρυθη φασματοσκοπία (infrared spectroscopy, IR), κ.α. [1,2,5-7,12-15]. Τα μοντέλα που έχουν διατυπωθεί, κατά καιρούς, διαφοροποιούνται, κυρίως, στο ότι αποδίδουν στη «μορφή» των ιοντικών αυτών συστάδων διαφορετικά χαρακτηριστικά. Σε κάθε περίπτωση, τα προτεινόμενα μοντέλα στηρίζονται τόσο στην πειραματική μαρτυρία όσο και στην προσέγγιση του «προβλήματος» με χρήση μοντέλων προσομοίωσης της συμπεριφοράς του NAFION™. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει ομοφωνία σχετικά με το ποιο από αυτά τα μοντέλα περιγράφει καλύτερα τη συσταδοποίηση στα ιοντικά πολυμερή (ιοντομερή). Στη συνέχεια, γίνεται σύντομη αναφορά σε κάποια από τα υπάρχοντα μοντέλα:

Το μοντέλο «καναλιών-συστάδων (cluster-channel model)» ή μοντέλο «δικτύου-συστάδων (cluster-network model)» αποτελείται (Σχήμα 3) από μία ίση κατανομή συστάδων σουλφονικών ιόντων – οι οποίες περιγράφονται ως «περίπου σφαιρικά, ανεστραμμένα μικύλλια (approximately spherical, inverted micelles)» – με διάμετρο ίση με 40Å (ή 4nm), που συγκρατώνται μέσα σε ένα συνεχές φθοριοανθρακικό πλέγμα. Στενά κανάλια, διαμέτρου ~ 10Å (ή 1nm), αλληλοσυνδέουν τις συστάδες αυτές, γεγονός που εξηγεί τις ιδιότητες μεταφοράς του NAFION™ [1,2,6]. Στο μοντέλο αυτό, η προσροφημένη υδατική φάση διαχωρίζεται σε περίπου σφαιρικές περιοχές και οι ιονανταλλακτικές θέσεις / τα ιονανταλλακτικά κέντρα βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια, πιθανώς καθηλωμένα στην υδατική φάση. Μία τέτοια δομή αφενός ικανοποιεί την ισχυρή τάση των όξινων σουλφονικών θέσεων/κέντρων για ενυδάτωση και αφετέρου ελαχιστοποιεί ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ νερού και φθοριοανθρακικής μήτρας / φθοριοανθρακικού σκελετού. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μεταφορά ιόντων και την απόρριψη των υδροξυλίων από τις μεμβράνες NAFION™. Θα πρέπει, επίσης, να αναφερθεί ότι (σύμφωνα με το μοντέλο αυτό) οι διεργασίες μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα στο NAFION™ περιγράφονται ικανοποιητικά με τη θεωρία της διήθησης (percolation theory) [6,16]. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους (connectivity) οι ιοντικές συστάδες είναι κρίσιμος και ελέγχει, κατ' ουσίαν, τη μεταφορά των ιόντων διαμέσου της μεμβράνης. Αυτό, στην πραγματικότητα, αντανακλά την ετερογενή φύση μιας υγρής μεμβράνης. Αν και η μεταφορά διαμέσου μιας μεμβράνης αντιμετωπίζεται, συνήθως, ως μία μονοδιάστατη διεργασία, το εν λόγω μοντέλο «δικτύου-συστάδων» αντιμετωπίζει τη μεταφορά των ιόντων διαμέσου της μεμβράνης NAFION™ ως μία

καθαρά τρισδιάστατη διεργασία. Το εν λόγω μοντέλο αποκαλύπτει, επίσης, ότι όταν η μεμβράνη NAFION™ προσλαμβάνει 10% κ.ο. ηλεκτρολύτη μετατρέπεται από ιοντικός μονωτής σε αγωγό [6,16].

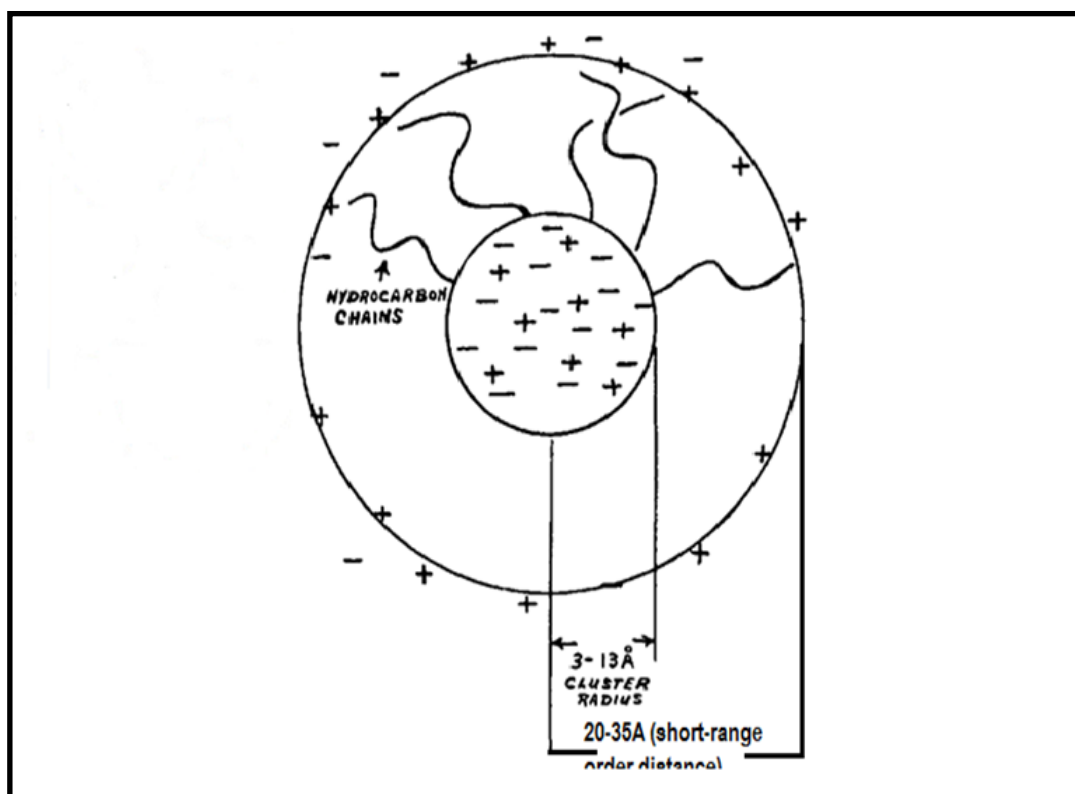


Σχήμα 3. Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου «δικτύου-συστάδων (cluster-network)»: (α) Δομή της συστάδας (cluster), (β) Απεικόνιση του δικτύου (network) των συστάδων και (γ) Απεικόνιση της ανακατανομής των ιονταλλακτικών θέσεων/κέντρων κατά τις διεργασίες ενυδάτωσης & αφυδάτωσης της μεμβράνης NAFION™. Κατά την αφυδάτωση, τα κέντρα ιονταλλαγής από τις δύο συστάδες ανακατανέμονται, για να σχηματίσουν μία τρίτη, νέα συστάδα, χωρίς σημαντική αλλαγή στις πολυμερικές αλυσίδες [6,10,16].

Το μοντέλο «πυρήνα-φλοιού (core-shell model)» (Σχήμα 4), στο οποίο ένας πλούσιος σε ιόντα πυρήνας – δηλαδή, μία ιοντική συστάδα σφαιρικής γεωμετρίας, με ακτίνα 3-13Å – περιβάλλεται από έναν φτωχό σε ιόντα φλοιό, επίσης σφαιρικής γεωμετρίας, ο οποίος συγκρατείται με

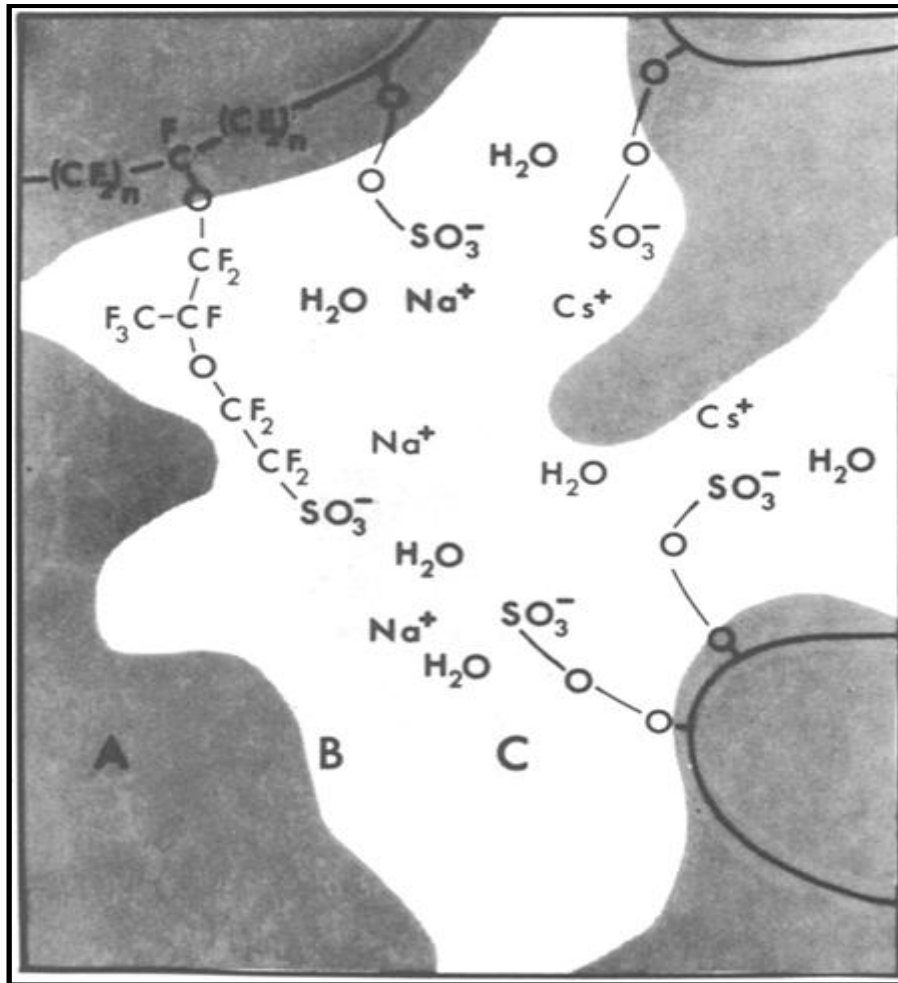


ηλεκτροστατικές έλξεις γύρω από την ιοντική συστάδα, σε μια απόσταση 20-35Å, από το κέντρο της συστάδας. Η ιοντική συστάδα (πυρήνας) προασπίζεται από το φλοιό με την παρεμβολή υδρογονοανθρακικών αλυσίδων. Η προσθήκη νερού ελαττώνει τις ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ πυρήνα-φλοιού, συνεισφέροντας, τοιουτοτρόπως, στο διαχωρισμό των ιόντων [17]. Το εν λόγω μοντέλο, το οποίο πρωτοδιατυπώθηκε για την περιγραφή της μορφολογίας των ιοντομερών των υδρογονανθράκων [17], θεωρείται πολύ λιγότερο πιθανό για το NAFION™, καθόσον δεν ευνοείται, ενεργειακά, η απομόνωση και καθήλωση ζευγών ιοντικών διπόλων μέσα σε ένα φθοριοανθρακικό μέσο, το οποίο έχει μία πολύ χαμηλή διηλεκτρική σταθερά [11].



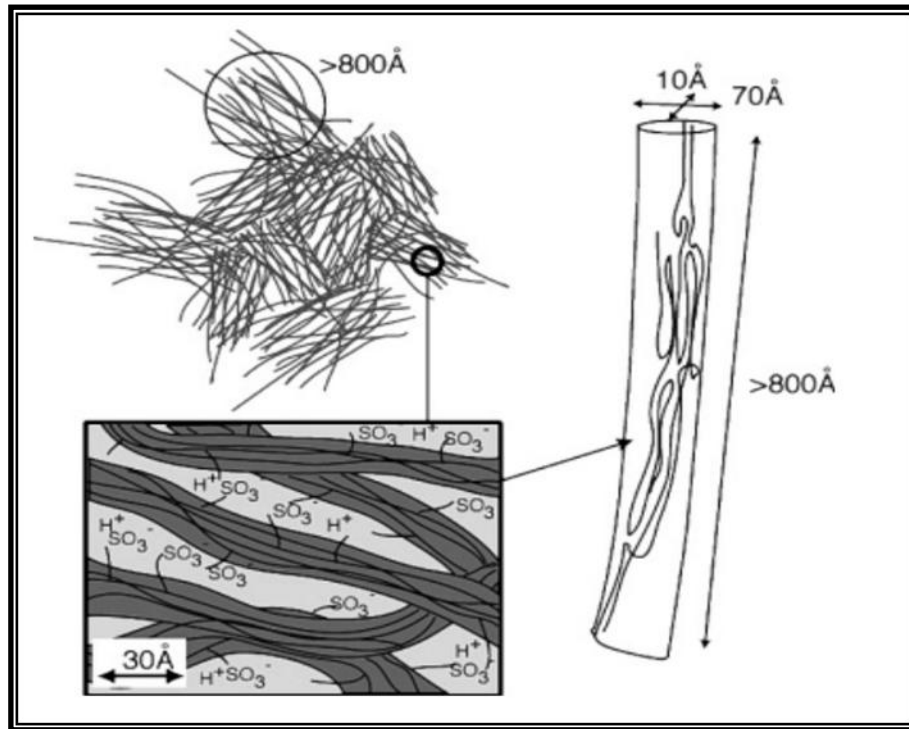
**Σχήμα 4. Μοντέλο «πυρήνα-φλοιού (core-shell model)» για τις ιοντικές συστάδες [17].**

Το μοντέλο «τριών φάσεων (three-region model)» (Σχήμα 5) διατυπώθηκε από τους Yeager & Steck το 1981 και διαφέρει, σημαντικά, από το μοντέλο του Gierke, κυρίως ως προς το ότι «οι ιοντικές συστάδες δεν έχουν αυστηρό γεωμετρικό προσδιορισμό» και ως εκ' τούτου, η γεωμετρική τους κατανομή έχει χαμηλότερο βαθμό τάξεως, συγκριτικά με το μοντέλο των συστάδων-δικτύου. Ένα επίσης πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του 3-φασικού μοντέλου είναι ότι θεωρεί την ύπαρξη «μεταβατικών διεπιφανειών (transitional interfaces)» μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών, μία έννοια που, με την πάροδο του χρόνου, κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος [2,18].



Σχήμα 5. Μοντέλο των τριών φάσεων για το NAFION™ [18].

Το μοντέλο των «πολυμερικών δεσμίδων (polymer-bundle model)» (Σχήμα 6) περιγράφει τη μεμβράνη NAFION™ ως μία συνάθροιση/συστάδα πολυμερικών αλυσίδων, που σχηματίζουν επιμήκη αντικείμενα, που μοιάζουν με κυλίνδρους ή ράβδους, εγκλεισμένα σε ένα συνεχές ιοντικό μέσο. Σε μεγαλύτερες κλίμακες, οι πολυμερικές αυτές συστάδες σχηματίζουν δεσμίδες (bundles), οι οποίες χαρακτηρίζονται από έναν τοπικό προσανατολισμό, με την έννοια ότι καθεμιά από τις δεσμίδες αυτές αποτελούνται από στοιχισμένες συστάδες. Το συγκεκριμένο μοντέλο διαμορφώνει, στην ουσία, την αντίληψη μιας κλιμακούμενης δομής, που μπορεί να εξηγήσει τη διεργασία διόγκωσης της μεμβράνης (membrane swelling process) από την ξηρή κατάσταση προς την ενυδατωμένη μορφή της (στην πραγματικότητα, μια κολλοειδή διασπορά), με έναν συνεχή τρόπο [12,13].

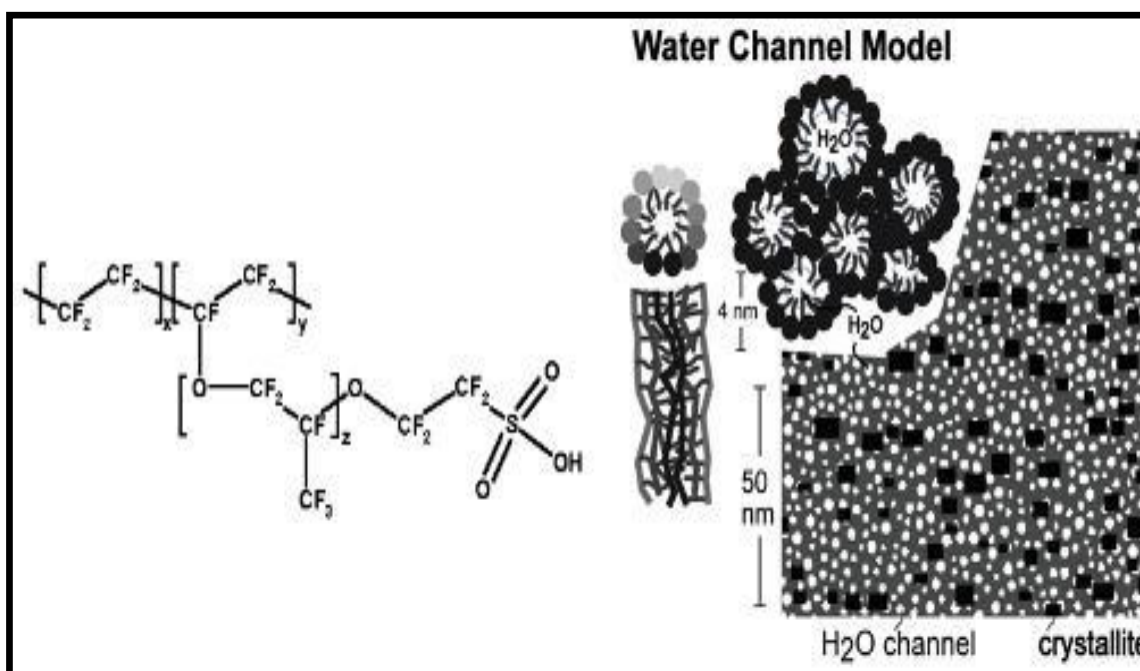


Σχήμα 6. Το μοντέλο των «πολυμερικών δεσμίδων (polymer-bundle model)» για το NAFION™ [12,13].

Στο παραπάνω μοντέλο, το περιεχόμενο νερό προσδιορίζεται ως συνάρτηση του ροφημένου νερού και περιγράφεται ως ένα συνεχές 3D-συνεχές μέσο και όχι ως μόρια νερού καθηλωμένα σε ένα δίκτυο μικυλλίων (όπως περιγράφεται στο μοντέλο του Gierke) [6,12,13,16]. Περαιτέρω, οι σχετικές δυναμικές διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα κατά την επαφή της μεμβράνης NAFION™ με το υδατικό μέσο, αναμένεται να λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές χρονικές κλίμακες: εσωτερική κίνηση των πρωτονίων κατά μήκος των συστάδων, κίνηση από τη μία συστάδα στην άλλη, κίνηση από τη μία δεσμίδα στην άλλη και διαμέσου της συνολικής μεμβράνης. Οι χρόνοι χαλάρωσης (relaxation times), που σχετίζονται με το δυναμικό αγωγιμότητας των πρωτονίων διαμέσου των μεμβρανών NAFION™, αναμένεται, κατά συνέπεια, να κυμαίνονται από picosecond (προκειμένου για «τοπική μεταπήδηση (local jump)» ενός πρωτονίου μεταξύ δύο σουλφονικών ομάδων) σε λίγα δέκατα του second (προκειμένου για τη μακροσκοπική αγωγιμότητα μέσω της συνολικής μεμβράνης) [12,13].

Το μοντέλο των «παράλληλων υδάτινων καναλιών / ανεστραμμένων κυλινδρικών μικυλλίων (water-channel/inverted-micelle cylinder)» προτάθηκε [19] με βάση προσομοιώσεις δεδομένων σκέδασης, υπό μικρή γωνία, ακτίνων-X (small-angle X-ray scattering, SAXS) και μελετών πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στη στερεά κατάσταση (solid-state nuclear magnetic resonance, ssNMR). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό (Σχήμα 7), οι χαρακτηριστικές όξινες σουλφονικές ομάδες αυτοοργανώνονται σε συστοιχίες/σειρές/παρατάξεις (arrays) που περιβάλλουν επιμήκη παράλληλα

κυλινδρικά κανάλια νερού, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ανεστραμμένα κυλινδρικά μικύλλια. Κάθε συστοιχία έχει διάμετρο  $\sim 2,5\text{nm}$  και διαπερνάται εύκολα από μικρά ιόντα. Μεταξύ των υδρόφιλων καναλιών είναι διεσπαρμένοι υδρόφοβοι πολυμερικοί σκελετοί, οι οποίοι εξασφαλίζουν την παρατηρούμενη μηχανική σταθερότητα για το ιοντομερές. Σε μεμβράνη NAFION™ με 20% κ.ο. ροφημένο νερό, τα υδάτινα κανάλια έχουν διαμέτρους 1,8-3,5nm, με μέσο όρο τα 2,4nm. Οι κρυσταλλίτες NAFION™ ( $\sim 10\%$  κ.ο.), οι οποίοι αποτελούν/σχηματίζουν φυσικές διασταυρώσεις για το πλέγμα του υλικού με κρίσιμη σημασία για τις μηχανικές ιδιότητες του NAFION™, είναι επιμήκεις και παράλληλοι με τα υδάτινα κανάλια και έχουν διατομές  $\sim 5\text{nm}^2$ .



Σχήμα 7. Το μοντέλο των «παράλληλων υδάτινων καναλιών / ανεστραμμένων κυλινδρικών μικύλλιων (water-channel/inverted-micelle cylinder)» για το NAFION™ [19].

Το μοντέλο αυτό μπορεί να εξηγήσει σημαντικά χαρακτηριστικά του NAFION™, όπως είναι η υψηλή πρωτονική αγωγιμότητά του (high proton conductivity) και η υδατοπερατότητά του (water permeability), ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην πραγματικότητα, το εν λόγω μοντέλο είναι το μόνο που μπορεί εύκολα να εξηγήσει γιατί η διάχυση του νερού στο NAFION™, σε  $\Phi_{H_2O} = 20\%$ , είναι μόνο μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από ότι σε μεγάλο όγκο νερού (bulk water) [20,21,22]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η διάμετρος των καναλιών είναι σχετικά μεγάλη ( $\sim 2,4\text{nm}$ ), ενώ άλλα προηγούμενα μοντέλα για το NAFION™, σε  $\Phi_{H_2O} = 20\%$ , περιέχουν περιορισμούς πάχους ( $< 1,2\text{nm}$ ) για τα κανάλια [6,16,23-35.]. Οι περιορισμοί αυτοί αντιστοιχούν σε μια ακτίνα  $\sim 0,6\text{nm}$  μόνο, η οποία ισοδυναμεί με το πάχος δύο μορίων νερού, που δεν είναι πολύ μεγαλύτερο από το πάχος μιας τυπικής στοιβάδας ενωμένου νερού (bound-water layer). Αυτό δυσχεραίνει, σημαντικά, τη διάχυση

του νερού, δεδομένου ότι η διάχυση στις επιφανειακές στοιβάδες νερού είναι τάξεις μεγέθους πιο αργή από ότι σε μεγάλο όγκο νερού (bulk water) [36-38]. Τα σχετικά ευρεία, παράλληλα κυλινδρικά κανάλια, που προσδιορίζει το εν λόγω μοντέλο για το NAFION™, ευνοούν τη διάχυση και την ηλεκτρο-οσμωτική έλξη, ενώ αντίθετα οι περισσότερο τυχαίες και με μικρότερη διάμετρο δομές σε άλλα πολυμερή, με πιο εύκαμπτους ανθρακικούς σκελετούς και λιγότερο εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες, είναι λιγότερο ευνοϊκές για την υδατοπερατότητα και την ηλεκτρο-οσμωτική έλξη [39].

Μολονότι το ήμισυ της ποσότητας του νερού στο NAFION™ φαίνεται να παγώνει στους  $\sim -20^{\circ}\text{C}$  [40,41], το NAFION™ εξακολουθεί να είναι αγωγίμο και υδατοπερατό και κάτω από τους  $-20^{\circ}\text{C}$  και μάλιστα, μέχρι και τους  $-50^{\circ}\text{C}$  [21,22,40], μόνο που στις χαμηλές αυτές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης από ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Το μοντέλο των υδάτινων καναλιών εξηγεί τα ευρήματα αυτά, θεωρώντας ότι το νερό παγώνει στα φαρδύτερα κανάλια, ενώ η διάχυση συνεχίζεται στους πόρους/κανάλια με μικρότερες διαμέτρους, όπου το νερό δεν παγώνει πριν τους  $-70^{\circ}\text{C}$ . Στις σφαιροειδείς συστάδες του μοντέλου του Gierke, που είναι μεγαλύτερες από ότι στο μοντέλο των υδάτινων καναλιών, όλο το νερό – πλην του επιφανειακά προσροφημένου που είναι, ουσιαστικά, ακινητοποιημένο – θα παγώσει στις παραπάνω αρνητικές θερμοκρασίες, γεγονός που θα επιβραδύνει, δραματικά, τη διάχυση [6,16,19].

## **2. Ο Ρόλος του Νερού στη Μεταφορά Πρωτονίων Διαμέσου Μεμβράνης NAFION™ σε Κυψέλες Καυσίμου**

### **2.1. Γενικά**

Οι κυψέλες καυσίμου είναι εξαιρετικά σημαντικές από περιβαλλοντική άποψη, αλλά η εφαρμογή τους κωλύεται, σημαντικά, από την έλλειψη φθηνών υλικών με μεγάλη πρωτονική αγωγιμότητα. Η δημιουργία υλικών αγωγίμων για τα πρωτόνια προϋποθέτει την πολύ καλή κατανόηση και γνώση των μηχανισμών μεταφοράς πρωτονίων, γεγονός που με τη σειρά του απαιτεί το συνδυασμό εκτεταμένης πειραματικής και θεωρητικής έρευνας. Η πρόσληψη και η μεταφορά του νερού στις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membranes, PEM), που αλλιώς ονομάζονται και πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες (polymer electrolyte membranes, PEM), είναι θεμελιώδους σημασίας για τη λειτουργία τους, καθόσον επηρεάζει την απόκρισή τους τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες. Η ενυδάτωση της μεμβράνης είναι αναγκαία προϋπόθεση ώστε αυτή να καταστεί πολύ αγωγίμη για τα πρωτόνια [15].

Ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, ευρέως, στις μεμβράνες των κυψελών καυσίμου είναι το NAFION™. Η χρήση της μεμβράνης NAFION™, στις κυψέλες καυσίμου, αποσκοπεί στο να μεταφέρει πρωτόνια από την άνοδο στην κάθοδο, ώστε να «κλείσει» το ηλεκτροχημικό κύκλωμα. Οι λόγοι για τους οποίους οι μεμβράνες NAFION™ χρησιμοποιούνται, επιτυχώς, στις κυψέλες καυσίμου αφορούν στην ανθεκτική δομή του υλικού και την υψηλή πρωτονική αγωγιμότητά του, που επιτρέπουν στις εν λόγω μεμβράνες να λειτουργούν, ικανοποιητικά, στις απαιτητικές συνθήκες των κυψελών καυσίμου, χωρίς να υφίστανται γρήγορη υποβάθμιση. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, το NAFION™ είναι ένα ιοντικό πολυμερές (ιοντομερές), καθόσον αποτελείται από έναν φθοριοανθρακικό σκελετό, με πλευρικές αλυσίδες που περατώνονται με σουλφονικές ομάδες (βλ. Σχήμα 1). Η ακραία διαφορά στην πολικότητα του φθοριοανθρακικού σκελετού και των σουλφονικών ομάδων είναι η αιτία για το διαχωρισμό του πολυμερούς σε υδρόφιλες και υδρόφοβες περιοχές. Οι υδρόφοβες περιοχές εξασφαλίζουν μορφολογική σταθερότητα στη μεμβράνη, ενώ οι υδρόφιλες περιοχές είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά του νερού και των πρωτονίων. Πιο συγκεκριμένα, οι υδρόφιλες περιοχές είναι πολύ υγροσκοπικές και απορροφούν εύκολα νερό, το οποίο ενυδατώνει τις σουλφονικές ομάδες. Το νερό που περιέχεται στα «νανο-κανάλια (nano-channels / nanoscopic channels)» του NAFION™ είναι το μέσο που επιτρέπει στα πρωτόνια να διαχέονται από την άνοδο στην κάθοδο μιας κυψέλης καυσίμου. Κατά συνέπεια, η κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη μεταφορά πρωτονίων σε αποστάσεις νανοκλίμακας είναι απολύτως απαραίτητη, προκειμένου για την ανάπτυξη νέων και πιο αποτελεσματικών μεμβρανών. Σαφέστατα, το επίπεδο ενυδάτωσης (hydration level) της μεμβράνης διαδραματίζει τον πιο σημαντικό ρόλο, αν και για οιοδήποτε συγκεκριμένο βαθμό/επίπεδο ενυδάτωσης, η τοπολογία του συστήματος, η φύση των διεπιφανειών και η κατανομή των μεγεθών των υδρόφιλων περιοχών είναι επίσης σημαντικοί παράγοντες [7,14].

## 2.2. Μεταφορά Νερού και Πρωτονίων σε Νανο-χώρους Πολυμερικών Μεμβρανών

Γενικά, η πρωτονική αγωγιμότητα (proton conductivity) διαμέσου μιας μεμβράνης μπορεί να λάβει χώρα με ένα συνδυασμό τριών διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς: (1) της «οχηματικής μεταφοράς (vehicular transport or vehicle mechanism)», (2) του «μηχανισμού Grotthuss» και (3) της «επιφανειακής μεταφοράς (surface transport)» [42].

(1) Η «οχηματική μεταφορά (vehicular transport or vehicle mechanism)» είναι η απλή μετακίνηση ιόντων με τη μορφή εφυδατωμένων ειδών (water-solvated species), όπου, στην περίπτωση των πρωτονίων, μπορεί να είναι:  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$ ,  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ,  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  [43].

(2) Ο «μηχανισμός Grotthuss» λαμβάνει χώρα όταν πρωτόνια μεταφέρονται με τη διαμεσολάβηση δεσμών υδρογόνου μεταξύ διαφορετικών μορίων νερού. Ο εν λόγω μηχανισμός έχει χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, ισοδύναμη με αυτή που απαιτείται για το σπάσιμο ενός ασθενούς δεσμού υδρογόνου [44].

(3) Ο μηχανισμός «επιφανειακής μεταφοράς (surface transport)» λαμβάνει χώρα όταν πρωτόνια μπορούν να μεταφέρονται μεταξύ όξινων επιφανειακών ομάδων, όπως είναι, π.χ., οι όξινες σουλφονικές ομάδες ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ) του NAFION™. Ο μηχανισμός αυτός έχει την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, καθόσον πρέπει να υπερνικηθεί η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση προκειμένου να διαχωριστεί το θετικά φορτισμένο πρωτόνιο από την αρνητικά φορτισμένη όξινη (επιφανειακή) ομάδα [45]. Είναι σαφές ότι η επιφανειακή μεταφορά καθίσταται σημαντική όταν η συγκέντρωση του νερού γίνεται πολύ χαμηλή. Αναμένεται, λοιπόν, ότι όταν η επιφανειακή μεταφορά επικρατεί, σε συστήματα με χαμηλό περιεχόμενο νερού, η αγωγιμότητα θα ελαττώνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Εντούτοις, ένας επιπρόσθετος παράγοντας που ενδέχεται να επηρεάζει το όλο φαινόμενο, στην περίπτωση αυτή, είναι το «σχήμα» του συστήματος ή, με άλλα λόγια, η «μορφολογία» του συστήματος/της μεμβράνης, καθόσον μπορεί να περιορίζει, σημαντικά, την απόσταση των πρωτονίων από τις όξινες (επιφανειακές) ομάδες. Για παράδειγμα, η μαιανδρότητα (tortuosity), η συμφύξης στις πολυμερικές μεμβράνες, περιορίζει σημαντικά την αγωγιμότητα, καθόσον αναγκάζει τα πρωτόνια να ακολουθήσουν μεγαλύτερη διαδρομή και περιορίζει την κίνηση του νερού στα «στριμμένα (kinked)» τμήματα του σκελετού του πολυμερούς.

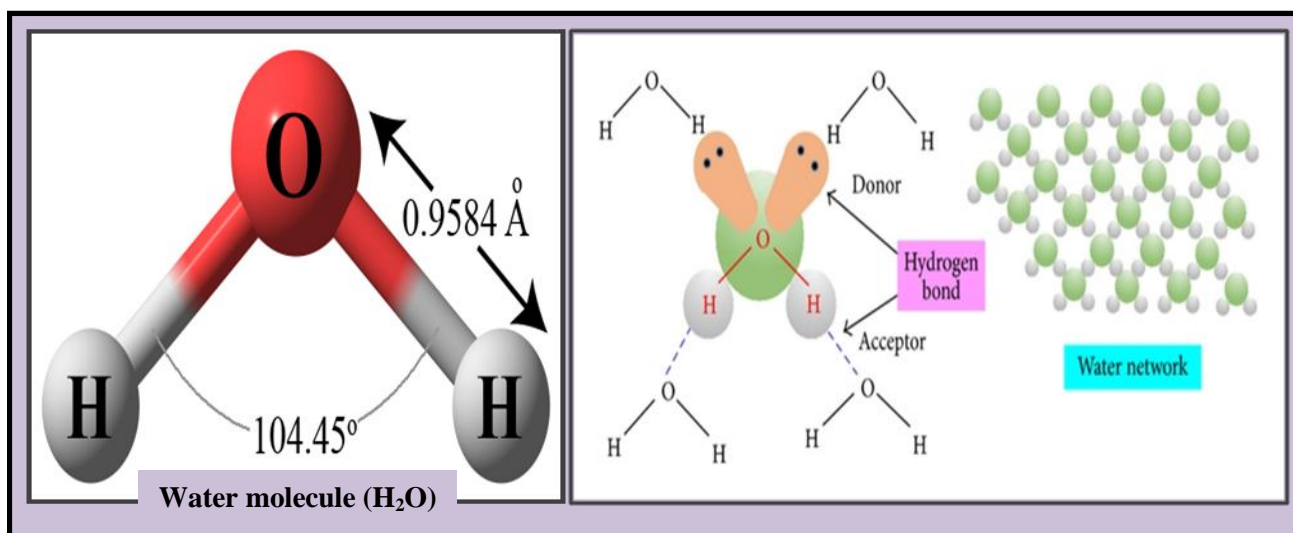
Η επίδραση αυτή έχει μετρηθεί για το NAFION™ – ένα πολυμερές με υψηλή πρωτονική αγωγιμότητα – με μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρή γωνία (small-angle X-ray scattering, SAXS) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα αγωγικά κανάλια για τα πρωτόνια είναι μεγάλα, με περιορισμένο βαθμό μαιανδρότητας (tortuosity) – δηλαδή, με χαμηλή τιμή του λόγου του πραγματικού μήκους του πόρου προς το μακροσκοπικό μήκος – ενώ ισοδύναμα πολυμερή χαμηλής αγωγιμότητας (π.χ., σουλφονομένη πολυαιθερο-κετόνη (sulfonated polyether ketone, SPEEK)) έχουν πολύ στενά κανάλια, με μεγάλο αριθμό «νεκρών άκρων (dead ends)» [33]. Τα παραπάνω έχουν επιβεβαιωθεί και με μετρήσεις σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS), από τις οποίες προέκυψε ότι μεταπτώσεις/μεταβάσεις λαμβάνουν χώρα, στο NAFION™, από διαχωρισμένες/ξεχωριστές σφαιρικές ιοντικές περιοχές σε περιοχές που συνδέονται με κανάλια και τέλος, σε ιοντικές ράβδους [33].

### 3. Νερό σε Νανο-χώρους

### 3.1. Γενικά για το Νερό και την Κβαντική Συμπεριφορά του Νερού

Το νερό αποτελεί μια μοναδική χημική ένωση στον πλανήτη, που βρίσκεται σε αφθονία και απαντάται στη φύση στις τρεις μορφές της ύλης, δηλαδή στη στερεά, την υγρή και την αέρια. Οι ιδιότητές του αυτές, μαζί με την εκπληκτικά μεγάλη διαλυτική του ικανότητα, το κάνουν να είναι το σημαντικότερο υλικό, που έχει καθορίσει τις περισσότερες διεργασίες στο στερεό φλοιό της γης, από το κλίμα, τη διάβρωση και τη μεταφορά, ως τη δημιουργία και τη συντήρηση της ζωής. Με άλλα λόγια, το νερό θεωρείται ως «το αίμα» της γήινης ζωής.

Το νερό είναι μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα και πολύπλοκη ένωση, της οποίας η κατανόηση δεν είναι δύσκολη, αρκεί να γίνει αντιληπτή η μοριακή της δομή και οι ιδιότητες που πηγάζουν από αυτή. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού προσδίδονται από αυτή την ίδια τη χημική του σύνθεση, που είναι δύο άτομα υδρογόνου συνδεδεμένα με γωνία  $105^\circ$  (Σχήμα 8) με ένα άτομο οξυγόνου. Η διάταξη αυτή δημιουργεί μια ασυμμετρία στο μόριο του νερού, το οποίο εμφανίζει μια θετική και μια αρνητική πλευρά. Το άτομο του οξυγόνου είναι ελαφρά θετικά φορτισμένο και τα άτομα του υδρογόνου αρνητικά. Η μοριακή πολικότητα κάνει τα μόρια του νερού να συνδέονται μεταξύ τους χαλαρά, με δεσμούς υδρογόνου και να σχηματίζουν αλυσίδες. Αυτή είναι και η αιτία που το νερό έχει ασυνήθεις ιδιότητες σε σχέση με συγγενείς του χημικές ενώσεις.



Σχήμα 8. Σχηματική απεικόνιση του μορίου του νερού (αριστερά) και των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού (δεξιά).

Οι δεσμοί υδρογόνου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και έτσι σε κάθε θερμοκρασία σχηματίζονται και διαφορετικές διατάξεις των μορίων με τάση να σχηματίζουν εξαγωνικές αλυσίδες (Σχήμα 8). Η στατιστική κατανομή των ελευθέρων μορίων και αυτών που βρίσκονται σε εξαγωνικές αλυσίδες, καθορίζει την πυκνότητα του νερού. Η εμφάνιση του μεγίστου της πυκνότητας του νερού στους  $4^\circ\text{C}$ ,



είναι το αποτέλεσμα μιας στατιστικής κατανομής αλυσίδων και ελεύθερων μορίων αυτού, τέτοια ώστε ανά μονάδα όγκου να περιέχεται ο μέγιστος αριθμός μορίων νερού. Η πλήρης ταξινόμηση σε εξαγωνική διάταξη καταλαμβάνει το μέγιστο όγκο. Η κατάσταση αυτή συμβαίνει, όταν το νερό παγώνει. Η μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας, όμως, κάνει τη θερμική διαστολή να υπερσχύσει των δεσμών υδρογόνου. Μεγάλα ποσά θερμότητας δεσμεύονται ή αποδεσμεύονται, κατά τη σύνδεση και την αποσύνδεση αυτών των αλυσίδων. Έτσι εξηγούνται η μεγάλη λανθάνουσα θερμότητα που απαιτείται για να παγώσει, αλλά και να εξατμιστεί το νερό, καθώς επίσης και η μεγάλη θερμοχωρητικότητα του, που επιδρούν, καθοριστικά, στο κλίμα των παράκτιων περιοχών. Η μεγάλη θερμοχωρητικότητα, η υψηλή διηλεκτρική σταθερά και η μεγάλη διαλυτική ικανότητα, είναι μερικές από τις εκπληκτικές ιδιότητες του νερού [46].

Οι παραπάνω (και όχι μόνο) εκπληκτικές ιδιότητες του νερού είναι αυτές που το καθιστούν ζωογόνο. Για παράδειγμα, η υψηλότερη πυκνότητα του που έχει ως υγρό, παρά ως πάγος, του επιτρέπει να επιπλέει στο νερό, βοηθώντας έτσι να επιβιώσουν τα ψάρια κάτω από παγωμένες λίμνες και ποτάμια. Και σε αντίθεση με πολλά άλλα υγρά, χρειάζεται πολλή θερμότητα για να θερμανθεί ακόμα και λίγους βαθμούς Κελσίου, ένα χαρακτηριστικό που επιτρέπει στα θηλαστικά να ρυθμίσουν τη θερμοκρασία του σώματός τους.

Όμως, πρόσφατες προσομοιώσεις σε υπολογιστή δείχνουν ότι, στην κβαντομηχανική οφείλει το νερό αυτά τα ζωοποιά χαρακτηριστικά [47,48]. Τα περισσότερα από αυτά οφείλονται στους ασθενείς δεσμούς υδρογόνου, που συγκρατούν τα μόρια του νερού  $H_2O$  μαζί σε μια δικτυωμένη δομή. Για παράδειγμα, οι δεσμοί του υδρογόνου είναι αυτοί που συγκρατούν τα μόρια του πάγου σε μια πιο ανοικτή δομή, σε σχέση με το υγρό νερό, οδηγώντας το έτσι σε μια χαμηλότερη πυκνότητα. Αντίθετα, χωρίς δεσμούς υδρογόνου, τα υγρά μόρια του νερού θα κινούνταν ελεύθερα και θα καταλάμβαναν περισσότερο χώρο από ότι στις άκαμπτες δομές του στερεού πάγου.

Ωστόσο, σε προσομοιώσεις που περιλαμβάνουν τα κβαντικά φαινόμενα, τα μήκη των δεσμών του υδρογόνου αλλάζουν διαρκώς, χάρη στην αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg, σύμφωνα με την οποία «κανένα μόριο δεν μπορεί να έχει μια σαφή θέση σε σχέση με τα άλλα». Αυτό, βεβαίως, αποσταθεροποιεί το δίκτυο των δεσμών του υδρογόνου, αφαιρώντας τους πολλές από τις ειδικές ιδιότητες του νερού. Το πώς, όμως, το νερό εξακολουθεί να υπάρχει σαν ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, αντίθετα με αυτές τις αποσταθεροποιητικές συνέπειες της κβαντομηχανικής, ήταν ένα μυστήριο. Το 2009 προτάθηκε ότι η εύθραυστη δομή του νερού δεν καταρρέει εντελώς, διότι, σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας, πρέπει, επίσης, να επηρεάζονται και τα μήκη των δεσμών σε κάθε μόριο του νερού, και μάλιστα, κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να ενισχύεται η έλξη μεταξύ των

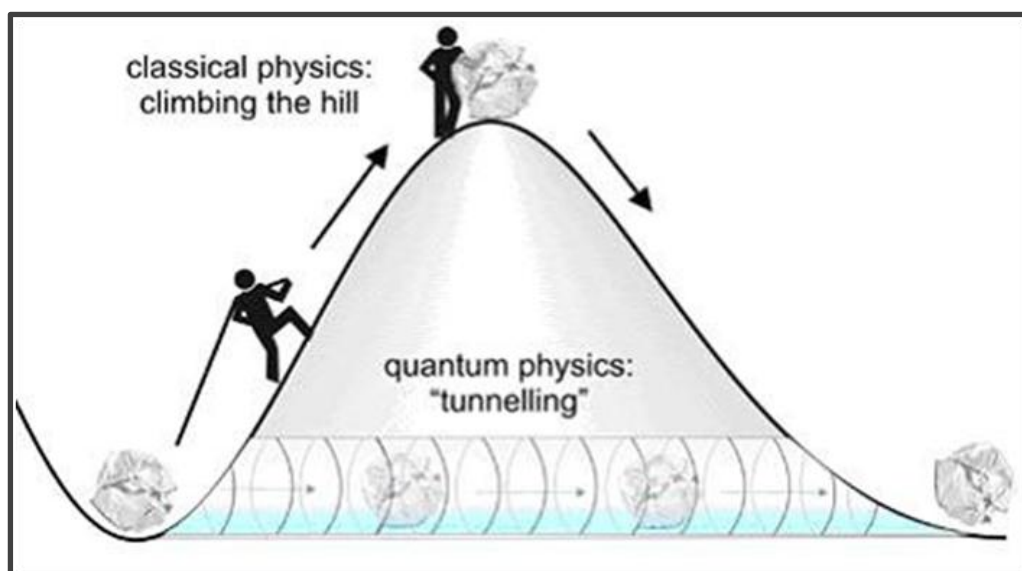
μορίων και έτσι να διατηρείται το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου. Όπως πολύ χαρακτηριστικά διατυπώθηκε από τον Markland, «το νερό έχει τυχαία δύο κβαντικά φαινόμενα που ακυρώνουν το ένα το άλλο» [47,48].

Προκειμένου να ανακαλυφθεί αν υπάρχει καμία μεταβολή στο μήκος του δεσμού στο μόριο του νερού, χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο νερό, το λεγόμενο «βαρύ ύδωρ», του οποίου τα δύο άτομα του κανονικού υδρογόνου αντικαταστάθηκαν με δευτέριο. Αυτό το ισότοπο του υδρογόνου περιέχει ένα νετρόνιο στον πυρήνα, καθώς και ένα πρωτόνιο. Η επιπλέον μάζα καθιστά το νερό λιγότερο ευάλωτο σε κβαντική αβεβαιότητα. Περαιτέρω, η εκτόξευση ακτίνων νετρονίων σε κοινό νερό αλλά και σε δευτεριωμένο, αποδείχθηκε ακριβής τρόπος για τη μέτρηση του μήκους των δεσμών, διερευνώντας τον τρόπο αναπήδησης των ατόμων. Διαπιστώθηκε, λοιπόν, ότι ο δεσμός υδρογόνου-οξυγόνου ήταν ελαφρώς μεγαλύτερος από ότι του δευτερίου-οξυγόνου, το οποίο είναι αυτό που θα περίμενε κανείς, αν η κβαντική αβεβαιότητα επηρεάζει τη δομή του νερού [47,48].

### **3.2. Φυσικοχημικές Διεργασίες σε Νανο-χώρους – Ο Περιορισμός του Νερού σε Νανο-χώρους**

Φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε υπερ-μικρούς χώρους (ultra-small spaces) προσελκύουν, έντονα, την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης σημασίας που έχουν στη βιολογία, τη χημική σύνθεση και τη χημική ανάλυση [49-51]. Ενώ η φυσικοχημεία των συστημάτων μικροροής (microfluidic systems) είναι ένα πολύ ώριμο πεδίο [52], η φυσικοχημεία σε καθεστώς νανοροής (nanofluidic regime) αποτελεί ένα αναδύομενο πεδίο. Μόνο τα τελευταία χρόνια, έχουν σημειωθεί εκπληκτικές εξελίξεις στην περιοχή της νανοκλίμακας, όσον αφορά στην παραγωγή διαφόρων νανοεξαρτημάτων (nanocomponents), π.χ., νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes), επαφών/συνδέσμων νανοϊνών (nanofiber junctions), καθώς επίσης και στο σχηματισμό και το χειρισμό υγρών νανοσταγονιδίων (liquid nanodroplets) [53-55]. Καθίσταται, επομένως, αντιληπτό ότι είναι υψίστης σημασίας η κατανόηση των διαφορετικών παραμέτρων που διαδραματίζουν κάποιο ρόλο, για οποιοδήποτε φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε επίπεδο νανοκλίμακας. Για παράδειγμα, θεωρητικές εργασίες, που βασίζονται σε στατιστικά επιχειρήματα [56], έχουν επινοήσει τον όρο «εντροπικά φαινόμενα νανοπεριορισμού (nanoconfinement entropic effects)», για να περιγράψουν τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζεται η συμπεριφορά των μορίων, όταν αυτά αναγκάζονται να περιοριστούν σε υπερ-μικρούς χώρους. Πάνω σε αυτή τη βάση, έχουν γίνει πολλές μελέτες πάνω στις επιδράσεις του νανοπεριορισμού στις φυσικοχημικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, ένας μεγάλος όγκος δουλειάς έχει γίνει όσον αφορά στο νερό που περιορίζεται σε ανεστραμμένα μικύλλια [57]. Επίσης, έχουν γίνει μελέτες που αφορούν στην αλλαγή της συμπεριφοράς του νερού που περιορίζεται σε νανοσωλήνες άνθρακα [58,59], καθώς επίσης και του νερού που περιορίζεται σε

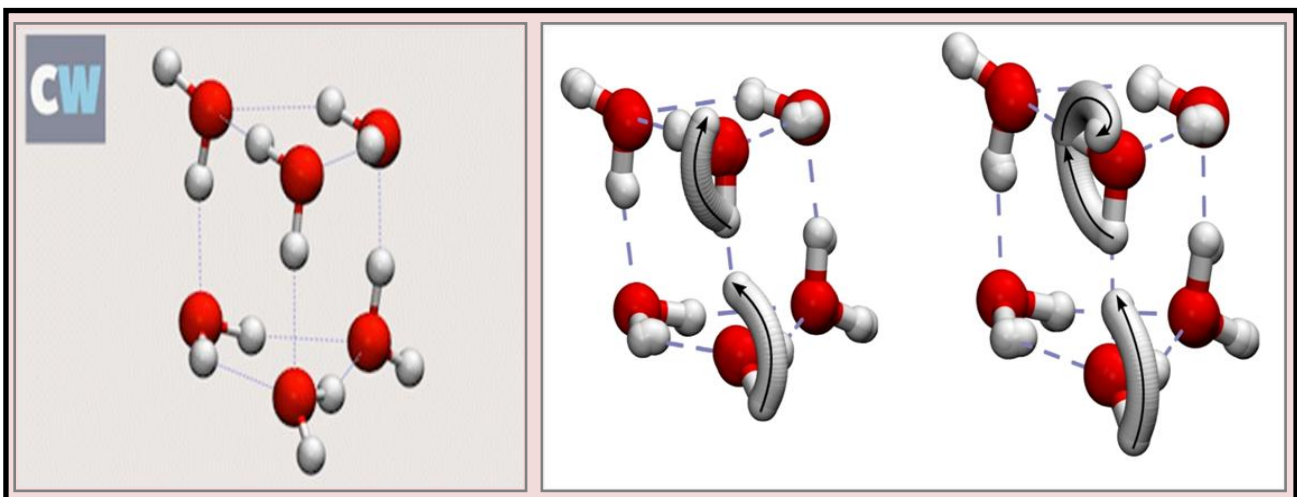
νανοκανάλια βηρυλλίου, με διάμετρο μικρότερη των 5 Å [60]. Τέτοιες μελέτες υποδηλώνουν ότι το νερό που περιέχεται σε νανοκανάλια εμφανίζει «υπεραγωγιμότητα (superconductivity)» [58,59], την οποία αποδίδουν σε «κβαντικό απεντοπισμό» των μορίων του νερού μάλλον, παρά στη μεταπήδηση πρωτονίων (proton jump conductivity) κατά μήκος των αλυσίδων των μορίων του νερού, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Στην πραγματικότητα, ο εν λόγω «κβαντικός απεντοπισμός» των μορίων του νερού λαμβάνει χώρα στα πλαίσια του φαινομένου της «κβαντικής σήραγγας (quantum tunneling)» (Σχήμα 9), το οποίο πρωτοαναφέρθηκε για το νερό το 1992 [61]. Τότε ήταν γνωστό ότι οι κινήσεις των μορίων μπορούν να καταστρέψουν και να αναπαράξουν το δεσμό υδρογόνου, μέσω εσωτερικών περιστροφών των μεμονωμένων/μονομερών μορίων νερού [61].



Σχήμα 9. Μία εύστοχη απεικόνιση του φαινομένου της σήραγγας [62]. Το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας, που θα μπορούσαμε να το πούμε και σαν «πέραςμα μέσα από ένα φράγμα δυναμικού», είναι μια, κατεξοχήν, κβαντική διαδικασία, η οποία επιτρέπει στα σωματίδια του μικρόκοσμου να "διεισδύουν" διαμέσου φραγμάτων δυναμικής ενέργειας, που είναι ενεργειακά απαγορευμένες για τα κλασικά σωματίδια.

Το Μάρτιο του 2016 αναφέρθηκε ότι ο δεσμός υδρογόνου μπορεί να σπάσει μόνο λόγω κβαντικής σήραγγωσης στο εξαμερές νερό και μάλιστα, με το συντονισμένο/ταυτόχρονο σπάσιμο δύο δεσμών υδρογόνου, αντίθετα προς παλαιότερους μηχανισμούς περιγραφής της κβαντικής σήραγγας για το νερό [63]. Σύμφωνα με το εν λόγω μοντέλο, στο εσωτερικό μιας μικρότατης τρισδιάστατης σταγόνας νερού, η οποία αποτελείται, επακριβώς, από έξι μόρια νερού, τα μόρια αυτά μπορούν να αναδιατάσσονται, όχι ένα μόριο τη φορά, αλλά ανά δύο μόρια κάθε φορά. Συγκεκριμένα, δύο μόρια

νερού μπορούν, ταυτόχρονα, να σπάνε τους δεσμούς υδρογόνου με τα γειτονικά τους μόρια και να περιστρέφονται το ένα ως προς το άλλο σαν γρανάζια [63]. Η αναδιαμόρφωση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω του φαινομένου σήραγγας, κατά το οποίο (Σχήμα 10), η σταγόνα δεν έχει αρκετή ενέργεια για να «στριφογυρίσει» από τη μία απεικόνιση στην άλλη, αλλά απλώς μεταπίπτει, απότομα, από τη μία στην άλλη απεικόνιση, σαν να ανοίγει ένα «λαγούμι» μέσα στο ενεργειακό φράγμα δυναμικού [63]. Τον Απρίλιο του 2016, το φαινόμενο της κβαντικής σήραγγας επίσης ανακαλύφθηκε και για το νερό που περιορίζεται σε νανοκανάλια βηρυλλίου, με διάμετρο μικρότερη των 5Å [60]. Καθίσταται, επομένως, σαφές ότι τα αποτελέσματα αυτών των μελετών γίνονται πολύ χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση διαφόρων χημικών και φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε περιορισμένους χώρους, όπως είναι, π.χ., η σύνθεση των νανοσωματιδίων και η μεταφορά των πρωτονίων. Εντούτοις, ο διαχωρισμός των ιδιαίτερων επιδράσεων του νανοπεριορισμού (nanoco confinement), στα διάφορα συστήματα, από τις επιδράσεις που οφείλονται στην ειδική φύση των διεπιφανειών είναι, πολλές φορές, εξαιρετικά δύσκολος [64].



**Σχήμα 10.** (Αριστερά) Η εξαμερής πρισματική διάταξη των μορίων νερού στο εσωτερικό της τρισδιάστατης μικρότατης σταγόνας νερού – δομή με την ελάχιστη ενέργεια και (δεξιά) οι διαδρομές της ταυτόχρονης «σηράγγωσης» των μορίων του νερού για τη μετάπτωση από τη μία διαμόρφωση στην άλλη [63].

Τα πιο ασθενή επιδρώντα περιβάλλοντα περιορισμού, όπως είναι, π.χ., οι νανοσωλήνες άνθρακα [58,59] ή άλλοι αδρανείς νανοπόροι, αποκαλύπτουν, με σαφήνεια, τις επιδράσεις του νανοπεριορισμού (nanoco confinement effects) στο νερό αυτό καθεαυτό. Χρησιμοποιώντας τέτοια συστήματα, μελέτες σχετικές με τη βιολογία αποκαλύπτουν ισχυρές επιδράσεις του διαλύτη, λόγω συνωστισμού και παραμόρφωσης, στην ισορροπία διαμόρφωσης των βιομορίων [65,66]. Η πλειονότητα των μελετών αυτών εξηγεί το ρόλο αυτό σε όρους εντροπικών παραγόντων, με την

εντροπία του διαλύτη (solvent entropy), σε συνθήκες νανοπεριορισμού, να είναι πολύ μεγαλύτερη από ότι στην κύρια μάζα του διαλύτη (bulk), λόγω του πιο δομημένου χαρακτήρα (structured character) του περιορισμένου διαλύτη (confined solvent). Από την άλλη πλευρά, άλλες μελέτες θεωρούν ότι, το γεγονός ότι ο νανοπεριορισμένος διαλύτης έχει εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από τον μεγάλο όγκο αυτού είναι μία από τις πιθανές εξηγήσεις [67]. Συγκεκριμένα, αρκετές μελέτες έχουν αποκαλύψει την υψηλά ανομοιογενή και ανισότροπη φύση των διακυμάνσεων (λόγω) πόλωσης του διεπιφανειακού [68,69] και του νανοπεριορισμένου νερού [58,59], αλλά, μέχρι στιγμής, κανένας άμεσος συσχετισμός μεταξύ των παρατηρήσεων αυτών και του γεγονότος ότι κάποιες φυσικές/χημικές διεργασίες σε νανοπεριορισμένο νερό διαφέρουν, σημαντικά, από εκείνες σε καθεστώς μεγάλου όγκου νερού (bulk regime) δεν έχει αποδειχθεί [59]. Περαιτέρω, παρόμοιες μελέτες [70] για νερό περιορισμένο από «μαλακές» διεπιφάνειες («soft» interfaces) δείχνουν σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα, συγκριτικά με αυτά που παρατηρούνται για νερό περιορισμένο σε «σκληρές» διεπιφάνειες («hard» interfaces) [68,69]. Η παρατήρηση αυτή δείχνει, ακράδαντα, ότι η αχανής υπάρχουσα πειραματική γνώση για το νερό υπό «μαλακές» συνθήκες περιορισμού (soft confinement conditions), χρησιμοποιώντας, π.χ., μικύλλια ή λιπιδικές διπλοστοιβάδες (micelles or lipid bilayers), ενδέχεται να είναι παραπλανητική παρά βοηθητική, για την επεξήγηση της συμπεριφοράς του νερού που είναι περιορισμένο σε ορυκτό.

## **4. Χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας για το Χαρακτηρισμό Υλικών**

### **4.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία**

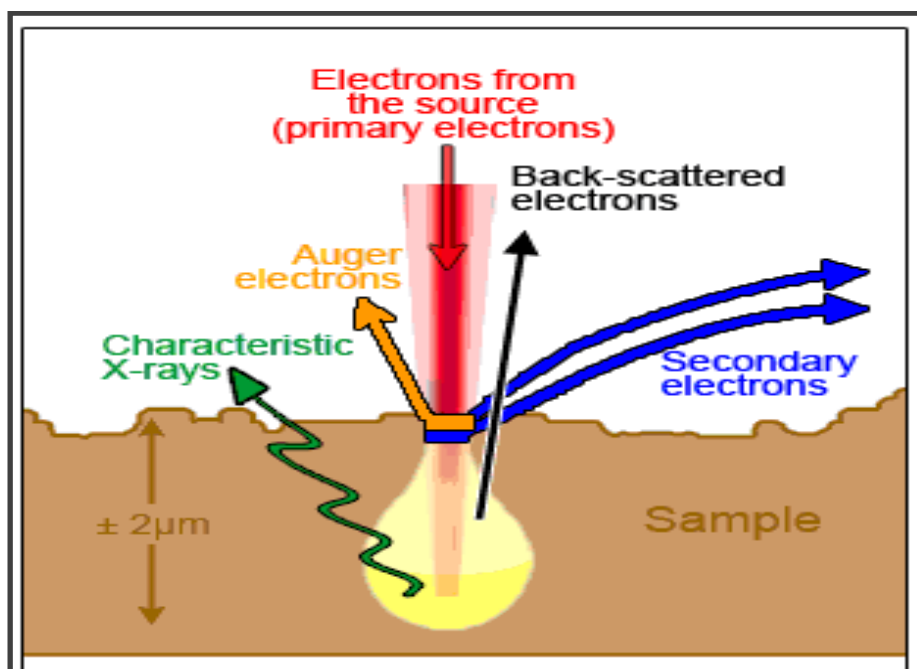
#### **4.1.1. Εισαγωγικά Στοιχεία**

Μικροσκοπία είναι η επιστήμη του να βλέπει κανείς μικρά αντικείμενα και η δουλειά του μικροσκοπιστή είναι να διαμορφώνει τις συνθήκες, κάτω από τις οποίες να ξεχωρίζει μικρά αντικείμενα. Μικροσκόπιο είναι μία διάταξη που μετατρέπει ένα αντικείμενο σε ένα είδωλο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που το είδωλο είναι μεγαλύτερο του αντικειμένου. Υπάρχουν διάφορες διατάξεις με τις οποίες είναι δυνατό να επιτευχθεί αυτή η μεγέθυνση.

Ο άνθρωπος ανακάλυψε πρώτα το απλό και αργότερα το σύνθετο οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο γρήγορα τελειοποιήθηκε. Εξέλιξη του Οπτικού Μικροσκοπίου (Ο.Μ.) ήταν το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (Η.Μ). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει ένα βασικό πλεονέκτημα, απέναντι ακόμη και στο τελειότερο οπτικό μικροσκόπιο. Μπορεί να δώσει καθαρές και ακριβείς εικόνες αντικειμένων, μέχρι και 1000 φορές μικρότερων από αυτά που μπορεί να δώσει το οπτικό μικροσκόπιο (δηλαδή, διακρίνει μέχρι και μεγάλα μόρια). Έτσι, το Η.Μ. έγινε το κύριο όργανο για παρατηρήσεις «υπέρμικρης» δομής της ύλης.

Ο όρος «ηλεκτρονικό μικροσκόπιο» έχει επικρατήσει, γενικά, να χαρακτηρίζει το χρονολογικά πρώτο είδος μικροσκοπίου που κατασκευάστηκε, αυτό, δηλαδή, που σήμερα είναι γνωστό σαν «Η.Μ. διαπερατότητας ή διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM)». Σήμερα, όμως, υπάρχουν πολλά «ηλεκτρονικά μικροσκόπια», τα οποία δίνουν διαφορετικές πληροφορίες για τα υπό ανάλυση δείγματα, στη Φυσική, τη Βιολογία και την Ιατρική.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία [71,72] είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων. Γενικά, στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, αντί για φως, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, με το οποίο αλληλεπιδρά. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται, κυρίως, δευτερογενή (secondary), οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, ή ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς: (1) καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια, ή/και (2) καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια (Σχήμα 11).



**Σχήμα 11.** Αλληλεπίδραση ταχύως κινούμενης δέσμης ηλεκτρονίων με την επιφάνεια στερεού στην οποία προσπίπτει.

Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων αντί φωτός, για το σχηματισμό εικόνων, είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση (resolution). Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια (Η.Μ.) είναι διαθέσιμα από το 1930. Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), που παρέχουν μοναδικές και συχνά συμπληρωματικές πληροφορίες. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), η εικόνα δημιουργείται σαρώνοντας, αναλυτικά, με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων την επιφάνεια του δείγματος. (Η δέσμη e- αλληλεπιδρά με την λεπτή επιφάνεια του δείγματος, μόλις μερικά μm, χωρίς να παρέχονται πληροφορίες για όλο το δείγμα). Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM), η εικόνα δημιουργείται, όταν δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά μέσα από ολόκληρο το δείγμα, άρα πρέπει αυτό να είναι πολύ λεπτό ανεξάρτητα το είδος αυτού.

#### **4.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης/Διαπερατότητας (TEM)**

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης ή διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) βασίζεται στη διέλευση μιας δέσμης ηλεκτρονίων μέσα από ένα λεπτό διαφανές δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα, μπορούν να αποκλίνουν από τη βασική δέσμη, λόγω ελαστικής ή ανελαστικής σκέδασης. Τα ελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί αλλαγή κατεύθυνσης από τη βασική δέσμη, ενώ τα ανελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν υποστεί τόσο απώλεια ενέργειας (αλλαγή ταχύτητας και φάσης), όσο και αλλαγή ταχύτητας στην κύρια δέσμη. Πρόκειται για μία από τις σημαντικότερες τεχνικές, εξαιτίας του γεγονότος ότι μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας, που μπορεί να φθάσει, περίπου, τα  $2,5\text{\AA}$  [73].

Όπως συμβαίνει στην τεχνική περίθλασης ακτίνων-X, έτσι και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια περιθλώνται, από τα κρυσταλλικά επίπεδα του υπό εξέταση δείγματος, έτσι ώστε να ισχύει ο νόμος Bragg, με τη διαφορά ότι το μήκος κύματος είναι πολύ μικρότερο. Ωστόσο, η σκέδαση είναι πιο ισχυρή, όσο μεγαλύτερο είναι το ατομικό βάρος των ατόμων του δείγματος, το πάχος και η πυκνότητά του. Η τεχνική βασίζεται στο διαφορετικό ποσοστό σκέδασης της δέσμης των ηλεκτρονίων, ανάλογα με την διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα ή το διαφορετικό πάχος που έχουν τα υλικά, δημιουργώντας ένα είδωλο με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Τα μεταλλικά σωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα σκεδαζουν ελάχιστα. Επίσης, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, επειδή αυξάνεται η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη των ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην εικόνα που καταγράφεται.

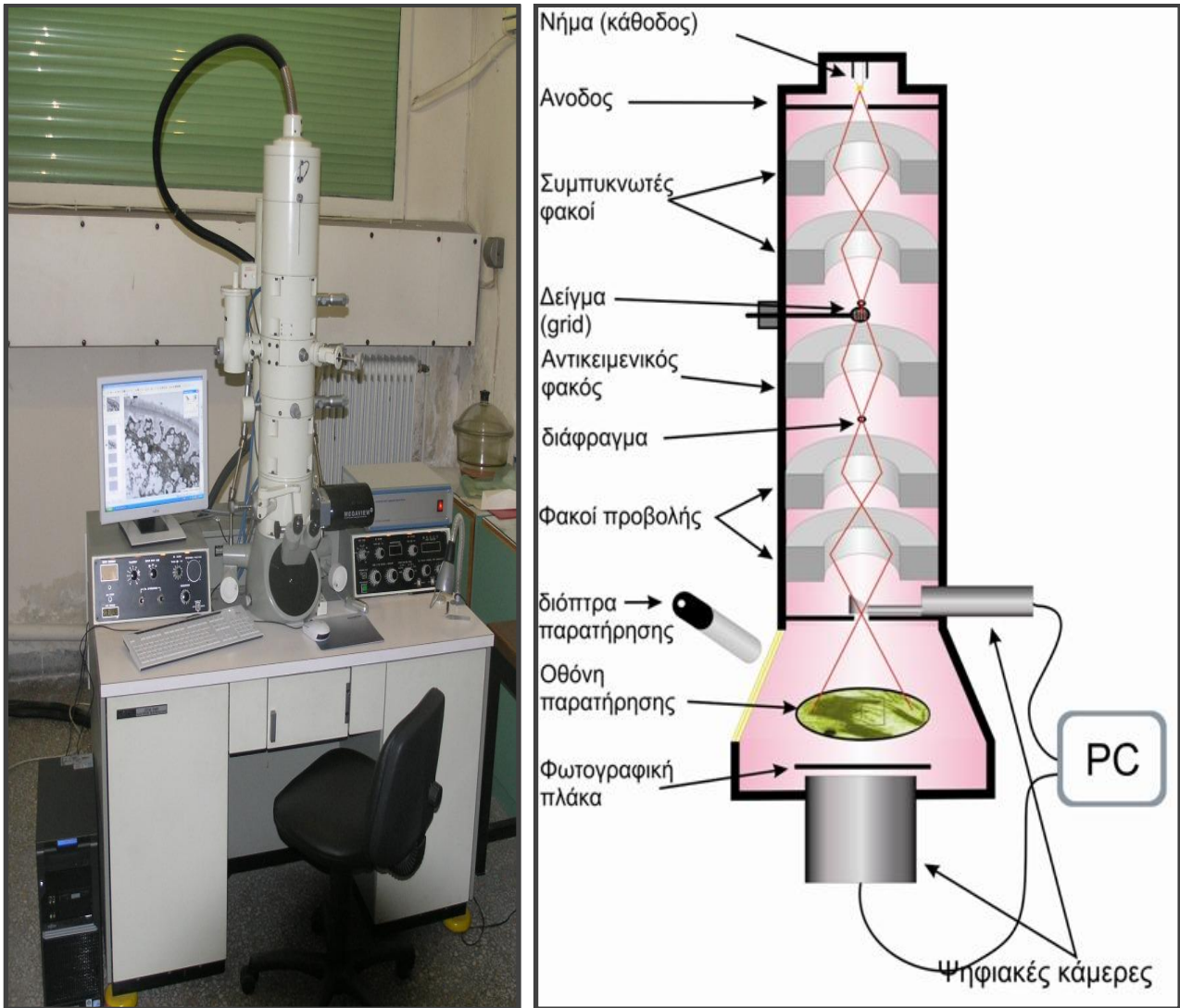
Στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) (Σχήμα 12), η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται ένα νήμα βολφραμίου (ή ακίδα  $\text{LaB}_6$ ) που με την πυράκτωσή του, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο και της ανόδου εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως, της τάξης των 60-100 kV), η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, στους οποίους, αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή, την εστιακή τους απόσταση) και επομένως, να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα [73].

Οι κύριες ρυθμίσεις σε ένα Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης επιτυγχάνονται με:

- (α) τους συγκεντρωτικούς φακούς (condenser lens), για την εστίαση της δέσμης στο παρασκεύασμα,
- (β) τους αντικειμενικούς φακούς (objective lens), για την εστίαση της εικόνας στην οθόνη και
- (γ) τους ενδιάμεσους ή/και φακούς προβολής (intermediate/projector lens), για τη ρύθμιση της μεγέθυνσης, ώστε η τελική μεγέθυνση να είναι έως και 750.000 φορές.

Η τελική εικόνα του δείγματος μπορεί να είναι ορατή σε μια οθόνη.





Σχήμα 12. Φωτογραφία (αριστερά) και σχηματική απεικόνιση (δεξιά) ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης [74].

Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία, η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το παρασκεύασμα. Τα σημεία του παρασκευάσματος, που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, μας δίνουν σκοτεινές περιοχές (ηλεκτρονιόφιλες, ηλεκτρονιακά πυκνές, electron dense), ενώ αντίθετα, τα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονιακά διαφανή, electron lucent) μας δίνουν φωτεινές περιοχές. Αυτή η διαφοροποίηση επιτυγχάνεται με την εκλεκτική «χρώση» του παρασκευάσματος. Φυσικά, αυτές τις εικόνες, εκτός του ότι μπορούμε να τις παρατηρήσουμε απ' ευθείας στην οθόνη του μικροσκοπίου, μπορούμε και να τις απεικονίσουμε με τις ειδικές φωτογραφικές μηχανές, που είναι πάντα ενσωματωμένες στα μικροσκόπια. Τα πιο σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα και μικροϋπολογιστή και έτσι μπορεί να γίνει απευθείας ψηφιοποίηση και αποθήκευση της εικόνας. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο

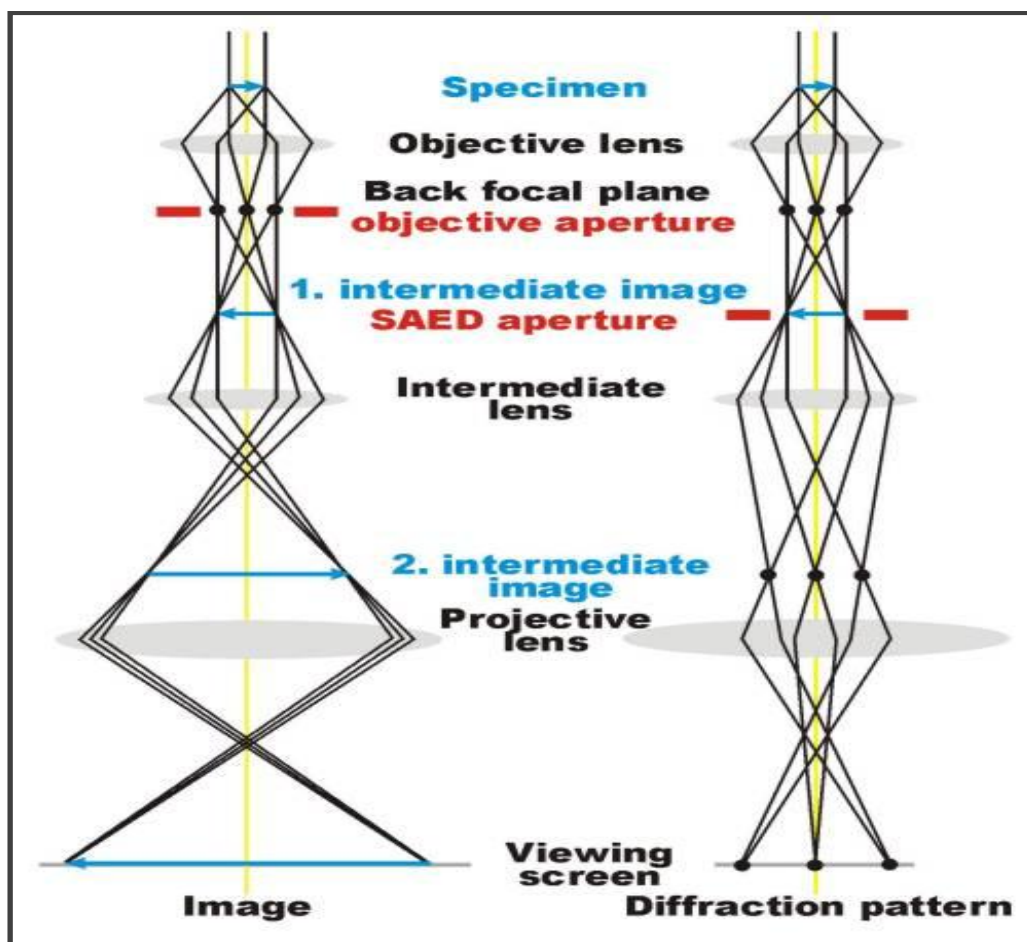
σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκευάσμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφισης, πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό, της τάξης των  $10^{-4}$  Torr, τουλάχιστον [73].

Η τεχνική TEM χρησιμοποιείται, ευρύτατα, για τη μελέτη πολλών συστημάτων και ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, δίνοντας τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Το αποτέλεσμα της απεικόνισης μπορεί να είναι (Σχήμα 13) είτε εικόνα περίθλασης είτε είδωλο, επιτρέποντας τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής του αντικειμένου. Το είδωλο αυτό αποτελεί το αντικείμενο για τον ενδιάμεσο φακό, ο οποίος δίνει ένα ενδιάμεσο είδωλο και ο προβολέας φακός απεικονίζει, τελικά, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση, την εικόνα περίθλασης (πρώτος τρόπος λειτουργίας) ή ένα μεγεθυμένο είδωλο του δείγματος (δεύτερος τρόπος λειτουργίας). Στα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια η μέγιστη μεγέθυνση είναι 1-1,5 εκατομμύρια φορές. Υπάρχουν, λοιπόν, τρεις βασικοί τρόποι σχηματισμού ειδώλου, ανάλογα με τον αριθμό των ανακλάσεων που συνεισφέρουν στο σχηματισμό του ειδώλου [73]:

A) Αν το είδωλο σχηματίζεται μόνο από τη διερχόμενη δέσμη, ονομάζεται «είδωλο φωτεινού πεδίου (bright field image)»

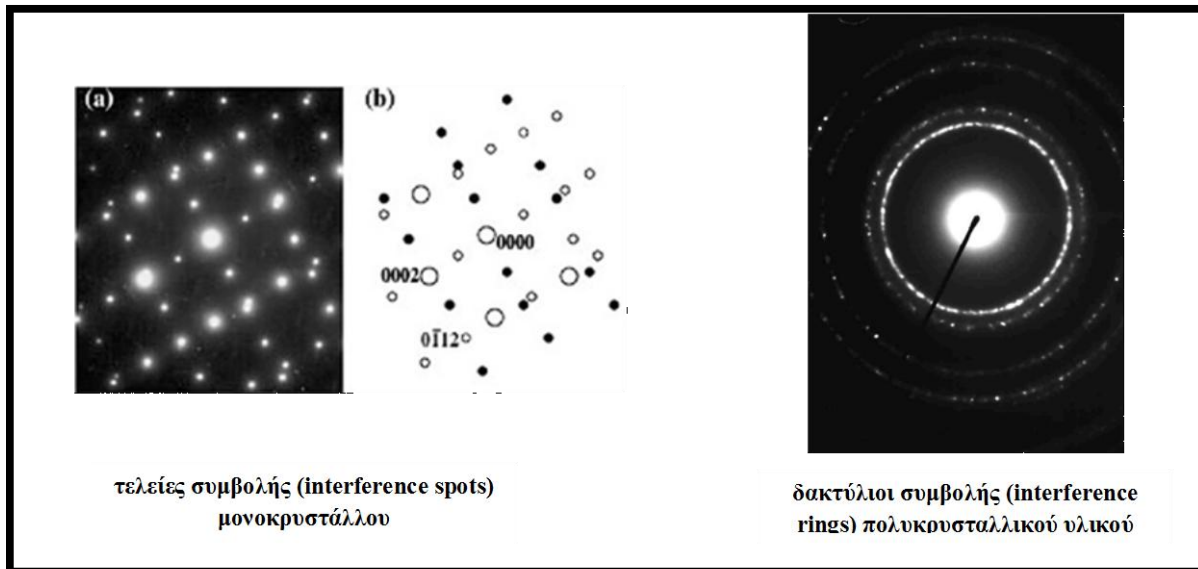
B) Αν σχηματίζεται μόνο από μια ανακλώμενη δέσμη, ονομάζεται «είδωλο σκοτεινού πεδίου (dark field image)»

Γ) Αν συνεισφέρουν η διερχόμενη και ένας αριθμός ανακλώμενων δεσμών, αναφερόμαστε σε «είδωλο υψηλής διακριτικής ικανότητας (high resolution image)».



Σχήμα 13. Οι δύο βασικοί τρόποι λειτουργίας του TEM είναι: (αριστερά) σε Image-Mode (δηλ σαν κλασικό οπτικό μικροσκόπιο) και (δεξιά) σε Diffraction mode (δηλαδή, σαν κάμερα XRD).

Η εικόνα που παρατηρείται στα «φάσματα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (selected-area electron-diffraction (pattern), SAED (SADP)), που λαμβάνονται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), είναι μία εικόνα «ανάστροφου χώρου (reverse space)», που αποτελείται από ένα σημείο που εκπέμπει, έντονα, φως και γύρω του υπάρχουν μερικοί ομόκεντροι κύκλοι, η ένταση των οποίων φθίνει, όσο η διάμετρός τους αυξάνει. Έτσι, στην ιδανική περίπτωση ενός μονοκρυστάλλου – όπου η περιοδικότητα εκτείνεται σε όλη την έκταση του δείγματος – ανιχνεύονται σημεία μεγάλης φωτεινότητας, που ονομάζονται «τελείες συμβολής (interference spots)», ενώ στην κοινή περίπτωση ενός πολυκρυσταλλικού υλικού – όπου η περιοδικότητα εκτείνεται σε περιοχές της τάξης των  $10^5$  περιόδων (δηλαδή, της τάξης των nm) – ανιχνεύονται ακολουθίες σημείων που σχηματίζουν δακτυλίους, που ονομάζονται «δακτύλιοι συμβολής (interference fringes/rings)». Στην περίπτωση ενός άμορφου υλικού, οι δακτύλιοι αυτοί είναι «συνεχείς (diffuse rings)» (Σχήμα 14) [73].



**Σχήμα 14. Φράγματα περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής ληφθέντα με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM/SAED).**

Τα προς μελέτη υλικά εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες, οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα την δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών, ώστε να είναι ομοιογενής η διασπορά των νανοσωματιδίων. Οι πληροφορίες που δύναται να εξαχθούν με το TEM αφορούν στη μορφολογία του δείγματος (μέγεθος, σχήμα, διάταξη σωματιδίων), στην κρυσταλλογραφική κατάσταση αυτού (διάταξη ατόμων στο υλικό, το βαθμό της δομικής τους τάξης, ανίχνευση ατελειών), καθώς επίσης και στη σύστασή του [73].

#### **4.1.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)**

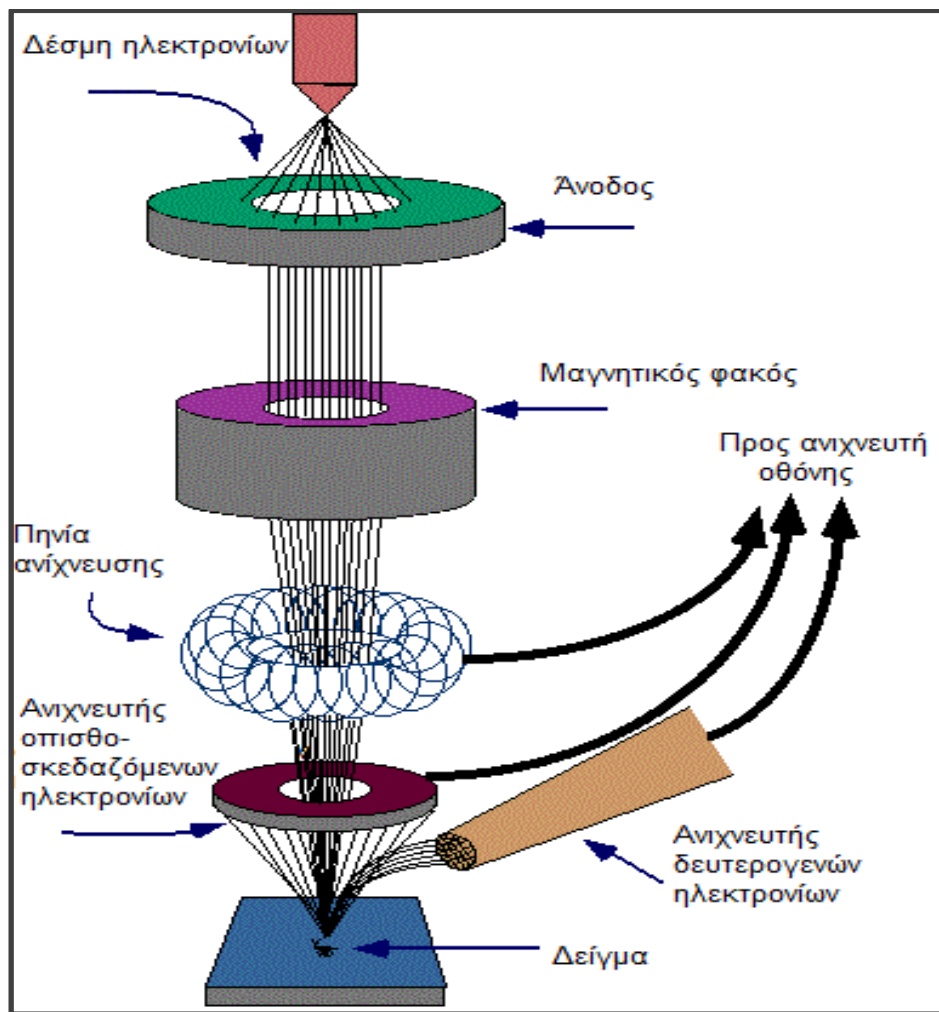
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), είναι μία αναλυτική τεχνική από την οποία εξάγεται λεπτομερειακή πληροφορία/εικόνα της επιφανειακής μορφολογίας και σύστασης στερεών δειγμάτων. Επισημαίνεται ότι η μέθοδος έχει διακριτική ικανότητα στην τάξη του nm. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην δισδιάστατη σάρωση μίας επιφάνειας με μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και κατάλληλους ανιχνευτές, που καταμετρούν σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτινοβολία από τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς δέσμης με τα επιφανειακά άτομα του δείγματος, συναρτήσσει της θέσης. Το σήμα/καταμετρήσεις από τους ανιχνευτές για την εκάστοτε θέση σάρωσης, κατευθύνεται διαμορφωμένο από ηλεκτρονικές διατάξεις προς ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου κατόπιν επεξεργασίας με κατάλληλο λογισμικό, ανακατασκευάζεται η εικόνα και η πληροφορία σύστασης της επιφάνειας.

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία τεχνική με την οποία μπορούμε να αποκτήσουμε λεπτομερειακή γνώση της επιφανειακής μορφολογίας και σύστασης στερεών δειγμάτων. Επισημαίνεται ότι η μέθοδος έχει διακριτική ικανότητα στην τάξη του nm. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στη δισδιάστατη παλινδρομική σάρωση μιας επιφάνειας, με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και κατάλληλους ανιχνευτές, που καταμετρούν σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτινοβολία από τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς δέσμης με τα επιφανειακά άτομα του δείγματος, συναρτήσει της θέσης. Το σήμα/καταμετρήσεις από τους ανιχνευτές, για την εκάστοτε θέση σάρωσης, κατευθύνεται διαμορφωμένο από ηλεκτρονικές διατάξεις προς ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου κατόπιν επεξεργασίας με κατάλληλο λογισμικό, μετατρέπεται σε εικόνα και σε πληροφορία σύστασης της επιφάνειας [71,72].

Οι βασικές διατάξεις που αποτελούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι: το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, τα συστήματα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού. Μια εικόνα των βασικών τμημάτων λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δίνεται στο Σχήμα 15, που ακολουθεί. Ο βασικός αλγόριθμος λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι ο εξής:

1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή, που επιταχύνεται προς το δείγμα, μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Με χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης, επιτυγχάνεται η δημιουργία μίας λεπτής εστιασμένης μονοχρωματικής δέσμης, η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και τα ηλεκτρονικά τους και μετατρέπονται σε εικόνα, με χρήση υπολογιστή και κατάλληλου λογισμικού.

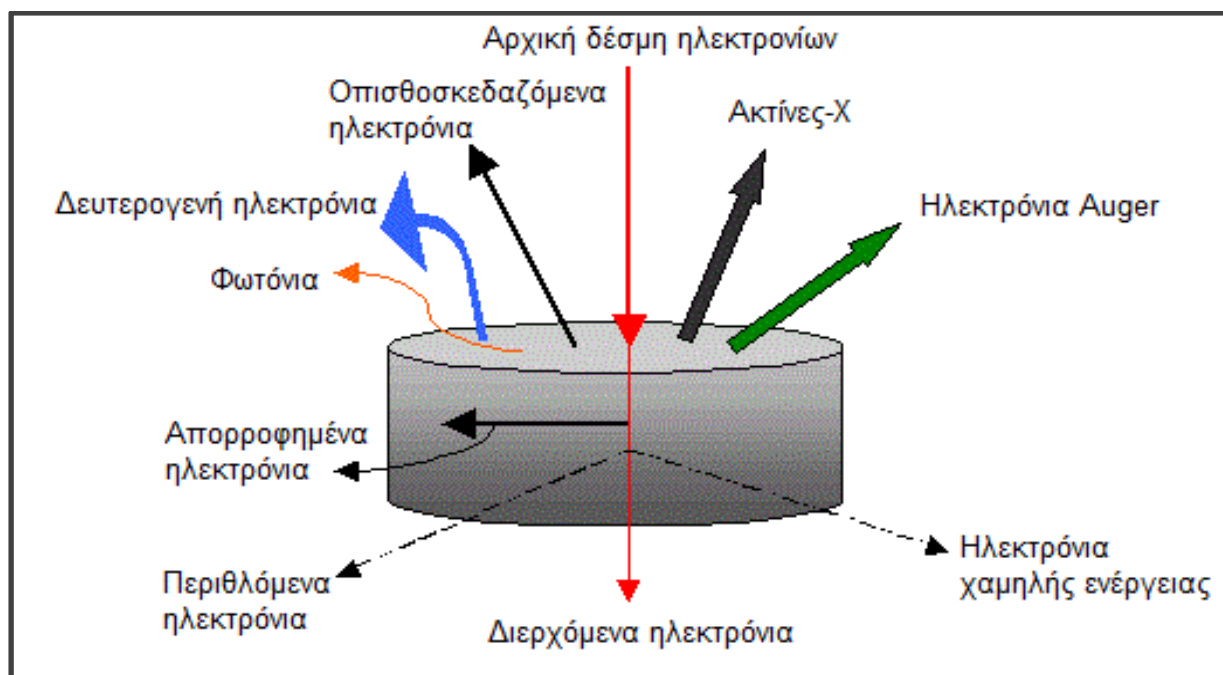
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Σχήμα 15. Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscope, SEM) [75].

Πιο αναλυτικά, λαμβάνουν χώρα οι εξής διεργασίες: Το δείγμα βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ορισμένης ενέργειας, 5-40 keV. Κατά τον βομβαρδισμό αυτό παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες-X. Στη μελέτη με σαρωτικό μικροσκόπιο, ιδιαίτερη σημασία έχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια και τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, γιατί με αυτά παράγεται το είδωλο της εικόνας που παρατηρούμε με μεγάλη διακριτική ικανότητα (βλ. παρακάτω Σχήμα 16). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από ανελαστικές κρούσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της δέσμης και τα άτομα του στόχου. Τα ηλεκτρόνια χάνουν, συνήθως, το 40% της αρχικής τους ενέργειας και εξέρχονται από το στόχο με ενέργεια μικρότερη από 50 eV. Η δέσμη που έχει διάμετρο 50 ως 11 nm, συνήθως, φτάνει σε βάθος από 0.5 μέχρι 5 μm. Κατά τη σάρωση γίνεται μετακίνηση της δέσμης σε δύο διαστάσεις X, Y για τη μικροσκοπική μελέτη του δείγματος. Η παραγωγή ακτίνων-X, που είναι χαρακτηριστικές των στοιχείων του υλικού, γίνεται με επιβράδυνση των ηλεκτρονίων και όταν ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στοιβάδες εγκαταλείπει

τη θέση του, μετά τη σύγκρουση με τα ηλεκτρόνια της δέσμης, δημιουργείται ένα κενό, που συμπληρώνεται γρήγορα από άλλο ηλεκτρόνιο των εξωτερικών στοιβάδων. Η διαφορά ενέργειας που υπάρχει με τη μετακίνηση του ηλεκτρονίου από υψηλότερες ενεργειακά στοιβάδες σε χαμηλότερες, ισοσταθμίζεται με την εκπομπή φωτονίων (ακτίνες-X) και των ηλεκτρονίων Auger, που έχουν ορισμένο μήκος κύματος  $\lambda$  (nm) και το οποίο προσδιορίζεται από τη σχέση:  $\lambda = h \cdot c / e \cdot E$ , όπου  $h$ : σταθερά Planck,  $c$ : ταχύτητα του φωτός,  $e$ : φορτίο ηλεκτρονίου,  $E$ : ενέργεια (keV).



Σχήμα 16. Αλληλεπίδραση προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων-δείγματος στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης [76].

Κατά τη λειτουργία του SEM, η πηγή ηλεκτρονικής δέσμης, το δείγμα και οι ανιχνευτές βρίσκονται υπό κενό, προς αποφυγή ηλεκτρονικών συγκρούσεων με τα μόρια του αέρα που θα είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια σημαντικού μέρους της ενέργειάς τους, ή την απορρόφησή τους. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται, συνήθως, είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων, όπως ο ανιχνευτής Everhart-Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής ιονισμού αερίου (Gaseous Electron Detector, GED), ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης πυριτίου (Si(Li)), με τον οποίο πραγματοποιείται η καταγραφή του φάσματος της ενεργειακής διασποράς ακτινοβολίας-X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Η

ανίχνευση των ακτίνων-X με το σύστημα EDS (Energy Dispersive System) παρέχει τη δυνατότητα για ποιοτική *και* ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου δείγματος [71,72].

Η παρατήρηση με το μικροσκόπιο μιας πολύ μικρής περιοχής ενός δείγματος και η ταυτόχρονη στοιχειομετρική της ανάλυση ονομάζεται *μικροανάλυση*. Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα, ο χώρος μέσα στον οποίο δημιουργείται ακτινοβολία X ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*. Τα φωτόνια X που παράγονται είναι γενικά δύο ειδών. Φωτόνια χαμηλής ενέργειας και υψηλής ενέργειας. Τα φωτόνια χαμηλής ενέργειας απορροφούνται από το υλικό, ενώ ικανοποιητικό ποσοστό όσων έχουν υψηλή ενέργεια εξέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος καταλήγοντας στον ανιχνευτή SiLi προς ανίχνευση και καταγραφή του ενεργειακού φάσματός τους. Ο όγκος αλληλεπίδρασης είναι της τάξης των  $\mu\text{m}^3$  και είναι ο μεγαλύτερος όγκος από τον οποίο μπορεί να γίνει μικροανάλυση με φωτόνια X [71,72].

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την ατομική αποδιέγερση εκπέμπεται ακτινοβολία X, χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Η πιθανότητα διέγερσης και αποδιέγερσης, μέσω φωτονίων X, σε διάφορες χαρακτηριστικές ενέργειες από κάποιο στοιχείο, καθορίζεται κυρίως από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης, αλλά και από τη δυνατότητα αποδιέγερσης του ατόμου με μετάπτωση ηλεκτρονίων από διάφορες ενεργειακές στάθμες. Έτσι έχουμε την εκπομπή των K $\alpha$ 1, K $\alpha$ 2, K $\beta$  κλπ χαρακτηριστικών ακτινοβολιών-X, όταν η αποδιέγερση γίνεται με μετάπτωση ηλεκτρονίου από την LIII στην K στοιβάδα, από την LII στην K, από την M στην K αντίστοιχα. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων X, ίση με την ενεργειακή διαφορά δύο ατομικών στοιβάδων, είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο προέρχονται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος μέσω ανάλυσης με τη φασματομετρική μέθοδο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Ορισμένα από τα εκπεμπόμενα χαρακτηριστικά φωτόνια X επαναπορροφούνται από τα αποδιεγείρομενα άτομα, με αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων από την εξωτερική στοιβάδα τους, γνωστών ως ηλεκτρονίων Auger [71,72].

Σημειώνεται ότι «φάσμα της (χαρακτηριστικής) ακτινοβολίας X», ονομάζεται η κατανομή της έντασης των φωτονίων συναρτήσει της ενέργειάς τους. Στο εν λόγω φάσμα καταγράφεται μια συνεχής κατανομή ακτινοβολίας πέδησης (Bremsstrahlung) χαμηλής έντασης, στην οποία υπερτίθενται στενές και σχετικά υψηλές Γκαουσιανές κορυφές που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ενεργειακές “γραμμές” κάθε στοιχείου του δείγματος. Οι κορυφές του φάσματος χρησιμοποιούνται για τη στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος μέσω της ενεργειακής θέσης και του καθαρού εμβαδού τους. Η συνεχής κατανομή-υπόβαθρο Bremsstrahlung δεν περιέχει καμία



χρήσιμη πληροφορία για το υλικό, ενώ αποτελεί θόρυβο που επιδρά αρνητικά στα ελάχιστα όρια ανίχνευσης της εκάστοτε ανάλυσης. Τέλος, αναφέρεται ότι η μέγιστη ενέργεια πέραν της οποίας δεν καταγράφεται ένταση φωτονίων X στο φάσμα, είναι ίση με την ενέργεια της ηλεκτρονικής δέσμης [71,72].

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X, δίνουν πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος. Έτσι, αφού το προς εξέταση δείγμα επικαλυφθεί με ένα λεπτό μεταλλικό στρώμα, προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του και τοποθετηθεί στο θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα με την βοήθεια της οποίας γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται, ευρύτατα, σε όλες τις αναλυτικές εργασίες, όπου η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής παρουσιάζει ερευνητικό ενδιαφέρον. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, κονιάματα, κεραμικά, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε μεγάλο εύρος, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, οι τρισδιάστατες απεικονίσεις (σε αντίθεση με τη μέθοδο TEM, όπου η απεικόνιση είναι δισδιάστατη) και γενικότερα, οι χρήσιμες πληροφορίες που εξάγονται από το SEM, το καθιστούν απαραίτητο εργαλείο έρευνας. Το μειονέκτημα, σε σχέση με τη μέθοδο TEM, είναι η μικρότερη διακριτική ικανότητα. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης υλοποιούνται ποσοτικές αναλύσεις με λεπτομερείς γεωμετρικές πληροφορίες, παρέχοντας έτσι και τη δυνατότητα διάκρισης των φάσεων. Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το SEM, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματά του για τον χαρακτηρισμό των τύπων τους και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Από συνδυασμό των δύο τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, στην περίπτωση ανάλυσης νανοϋλικών, εξάγεται μία πληρέστερη εικόνα για την μορφολογία των νανοφορέων [71,72].

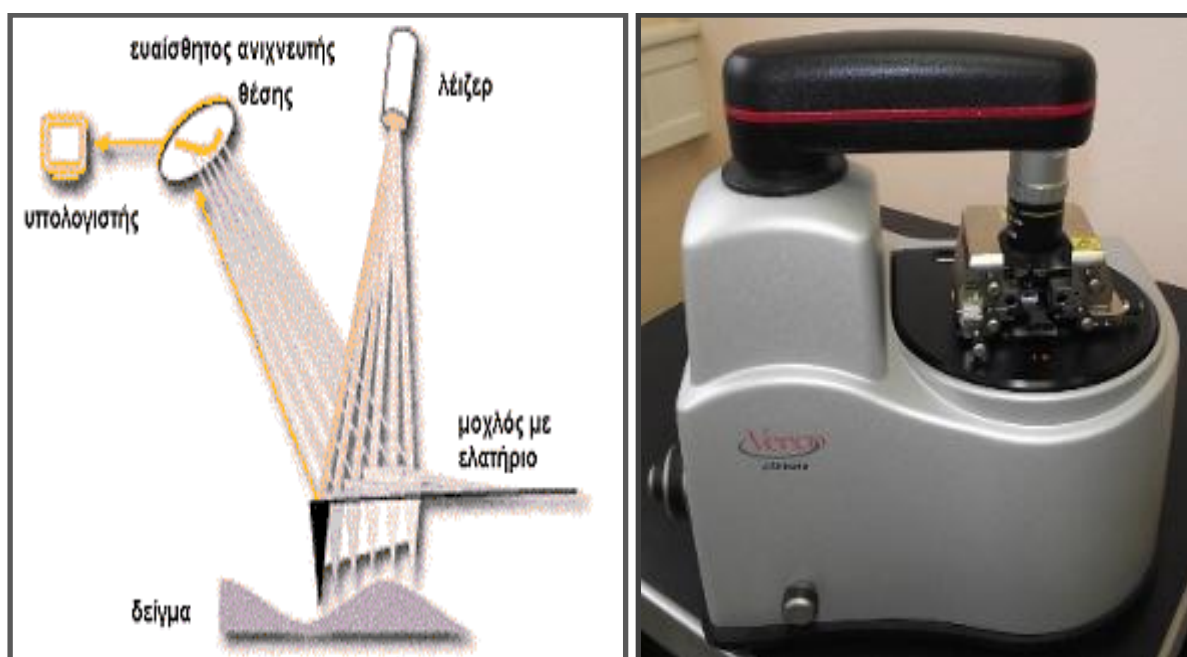
#### **4.1.4. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM)**

Αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία στην απεικόνιση αντικειμένων – τάξης μεγέθους του Å – που βρίσκονται πάνω σε μια επιφάνεια ή μέσα σ' αυτήν. Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (atomic force microscope, AFM) στηρίζεται στο μικροσκόπιο σήραγγας (scanning tunneling microscope, STM), δηλαδή το φαινόμενο που εκμεταλλευόμαστε είναι το «φαινόμενο σήραγγας (τα ηλεκτρόνια που υπερνικούν το φράγμα δυναμικού που υπάρχει μεταξύ της άκρης της ακίδας και της

επιφάνειας)», με την διαφορά ότι το AFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα, σε ημιαγώγιμα και μονωτικά υλικά.

Το AFM χρησιμοποιεί [77] έναν μοχλοβραχίονα (πρόβολο) με μια αιχμηρή, λεπτή, κεραμική ή από ημιαγώγιμο υλικό βελόνα, που σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, κατά τον ίδιο περίπου τρόπο που η βελόνα ενός πικάπ σαρώνει τα αυλάκια ενός δίσκου βινυλίου (Σχήμα 17). Η αιχμή της βελόνας τοποθετείται στην άκρη του μοχλοβραχίονα, ο οποίος μπορεί να ταλαντώνεται, ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο, όπως περίπου ένας βατήρας καταδύσεων.

Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αυτός αποκλίνει/ανακλάται/«τινάζεται», λόγω των δυνάμεων αυτών, σύμφωνα με τον νόμο του Hooke. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ, η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Η διακύμανση του σημείου ανάκλασης επί μιας φωτοευαίσθητης επιφάνειας χρησιμοποιείται για να ληφθούν τα στοιχεία των δυνάμεων. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ, σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει την ανάλυση της επιφάνειας, σε όρη και κοιλάδες που αυτή περιέχει. Μας δίνει, δηλαδή, τη μορφολογία της επιφάνειας.



**Σχήμα 17. (Αριστερά) Βασική αρχή λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). (Δεξιά) Τυπική μορφή ενός μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM microscope Veeco di Innova) [77]**

Το AFM μπορεί να δουλέψει με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα, είτε με την ακίδα να χτυπά ελαφρά την επιφάνεια, όπως περίπου κάνουν οι τυφλοί με τα μπαστούνια τους. Τότε καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται, ως προς τη σκληρότητα της επιφάνειας, ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια.

Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, πετυχαίνουμε διακριτική ικανότητα, επί της επιφάνειας, από Å μέχρι μερικά μm. Η ακτίνα της ακίδας είναι της τάξης των 20 nm. Η δύναμη που ασκείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι της τάξης των  $10^{-11}$  έως  $10^{-6}$  N.

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **1. Σκοπός του Πειραματικού Έργου**

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η πειραματική μελέτη των ιδιοτήτων του νερού, όταν αυτό διέρχεται μέσα από ένα σωλήνα NAFION™.

### **2. Διάρθρωση Πειραμάτων**

Πραγματοποιήθηκαν δύο βασικές σειρές πειραμάτων-αναλύσεων:

(A) Πειράματα με σύριγγα και (περισταλτική) αντλία

(B) Αναλύσεις δομής-μικροδομής (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) και Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM))

### **3. Πειραματικά Υλικά – Οργανολογία**

1. **Σωλήνας NAFION™** (l=40cm,  $\varnothing$ =1,5mm) (Χρησιμοποιήθηκε τμήμα σωλήνα NAFION™ με l=40 cm. Ανάμεσα σε κάθε κύκλο πειράματος ο σωλήνας αφηνόταν σε ηρεμία, για χρονικά διαστήματα 1-3 ημερών, σε συνθήκες θερμοκρασίας 25-30°C και φωτισμού του εργαστηρίου (λάμπες αερίου))

2. **Σύριγγα φαρμακείου των 10 mL** (Χρησιμοποιήθηκε μια πλαστική σύριγγα φαρμακείου, χωρητικότητας 10 mL. Για να επιβεβαιωθεί η καταλληλότητά της, έγιναν δοκιμές κατά τις οποίες, μέσω της σύριγγας, μεταφέρθηκε υπερ-καθαρό νερό ανάμεσα στα κατάλληλα δοχεία και καταγράφηκε η τιμή της αγωγιμότητάς του μετά από κάθε δοκιμή. Σε καμία δεν βρέθηκε αύξηση της αγωγιμότητας.)

3. **Οκτώ (8) γυάλινα ποτήρια ζέσεως**

4. **Περισταλτική αντλία**

5. **Αγωγιμόμετρο** (Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα Lutron CD-4301 και είχε ονομαστική ακρίβεια 0,1  $\mu$ S/cm. Για τη μέτρηση χρησιμοποιούσε δύο ενσωματωμένα στο όργανο ηλεκτρόδια. Περισσότερα στοιχεία δίνονται παρακάτω:

CONDUCTIVITY METER Model : CD-4301

## ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ:

Εύρος Μετρήσεων 199.9  $\mu$ S (σκάλα 1), 1.999 mS (σκάλα 2), 19.99 mS (σκάλα 3)

Resolution 0.1  $\mu$ S για τη σκάλα 1 (μέχρι 199.9  $\mu$ S).  
0.001 mS για τη σκάλα 2 (μέχρι 1.999 mS range).  
0.01 mS για τη σκάλα 3 (19.99 mS range.)\*

Ακρίβεια  $\pm$  ( 2% F.S. + 1 d )

Χρόνος μέτρησης:  $\sim$ 0.4 s.

Θερμοκρασιακό Εύρος λειτουργίας: 0-50 °C

Αυτόματη διόρθωση θερμοκρασίας: Ναι, για θερμοκρασίες 0 – 50°C

Μέγιστη ανεκτή σχετική υγρασία λειτουργίας: 80% RH

Power Supply: 006P DC 9V battery

Power Current: Approx. DC 5 mA )

6. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEM-7000P)

7. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (JEOL 2010)

8. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (Veeco)

## 4. Πειραματική Διαδικασία – Μετρήσεις

### 4.1. Προετοιμασία

Συνολικά, έλαβαν χώρα 6 (έξι) κύκλοι πειραμάτων. Η διάταξη κάθε πειράματος για τα πρώτα 4 (τέσσερα) πειράματα αποτελείτο από ένα σωληνάριο  $l \sim 40$  cm NAFION™, μία σύριγγα των 10 mL και 8 (οκτώ) γυάλινα δοχεία (ποτήρια ζέσεως) αποθήκευσης ύδατος. Εδώ θα εξεταστεί η προετοιμασία κάθε στοιχείου του πειράματος.

### Δοχεία

Για την επιλογή των δοχείων ακολουθήθηκε η ακόλουθη διαδικασία:

- I. Αρχικά, όλα τα διαθέσιμα δοχεία/ποτήρια ζέσεως (σύνολο 11) εκπλύθηκαν με νερό (ύδρευσης).
  - II. Εν συνεχεία, με σαπούνι και νερό (ύδρευσης).
  - III. Στη συνέχεια με ακετόνη (acetone) προκειμένου να απομακρυνθεί κάθε οργανικό υπόλειμμα.
  - IV. Στο επόμενο βήμα τα δοχεία αφέθηκαν να στεγνώσουν έως ότου η ακετόνη απομακρύνθηκε και τα δοχεία πλύθηκαν εκ νέου με νερό ύδρευσης.
  - V. Στο τελευταίο βήμα τα δοχεία πλύθηκαν εκ νέου με υπέρ-καθαρό νερό (Conductivity  $<1,8 \mu\text{S/cm}$ ) ώστε να απομακρυνθεί κάθε υπόλειμμα νερού ύδρευσης και αλάτων.
- Στα δοχεία τοποθετήθηκε υπέρ-καθαρό νερό του οποίου η αγωγιμότητα μετρήθηκε ( $<1,8 \mu\text{S/cm}$ ), κατόπιν σφραγίστηκαν για διάστημα τριών ωρών (3 hrs). Η τιμή κάθε δοχείου κατεγράφη. Τα δοχεία στα οποία η τιμή της αγωγιμότητας δεν ξεπέρασε το όριο  $C=2 \mu\text{S/cm}$  κρίθηκαν κατάλληλα για περαιτέρω δοκιμές. Όσα έδειξαν τιμές αγωγιμότητας μεγαλύτερες του  $C=2 \mu\text{S/cm}$  απορρίφθηκαν.
  - Όλη η διαδικασία επαναλήφθηκε. Η επανάληψη επιβεβαίωσε πλήρως την 1<sup>η</sup> δοκιμή ως προς την καταλληλότητα /ακαταλληλότητα του κάθε δοχείου.

Τελικά, 5 δοχεία των 500 mL και 3 δοχεία των 50 mL έγιναν δεκτά. Ακολούθως, παρατίθεται μία φωτογραφία (Σχήμα 8) όπου φαίνεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα όπου η άντληση του νερού έγινε με τη σύριγγα:



**Σχήμα 18.** Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα όπου η άντληση του νερού γινόταν με σύριγγα.

#### 4.2. 1<sup>ος</sup> κύκλος πειραμάτων

- A) C=1,5  $\mu\text{S/cm}$
- B) C=2->8 $\mu\text{S/cm}$
- C) C=2->6,9 $\mu\text{S/cm}$

Το δείγμα (C) κρατήθηκε ως αρχείο και επανεξετάστηκε στον 2<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων

**Πίνακας 1.** Μετρήσεις 1<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων

	1 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	2 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	3 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	4 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	5 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	6 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	7 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )	8 <sup>η</sup> μέτρηση ( $\mu\text{S/cm}$ )
A) Δ1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
B) Δ2-Δ3	2,0	3,2	4,5	6,2	8,0	-	-	-
C) Δ4	2,0	3,4	3,8	4,9	5,2	6,0	6,5	6,9

#### 4.3. 2<sup>ος</sup> Κύκλος πειραμάτων

Εκτελέστηκαν δύο πειράματα:

1) Από το πείραμα (C) του προηγούμενου κύκλου, αφαιρέθηκε ο σωλήνας NAFION™ και επαναλήφθηκε η διαδικασία του πειράματος (B), χρησιμοποιώντας πάντα τον ίδιο σωλήνα.

2) Στη συνέχεια του (1) επαναλήφθηκε ακριβώς το (B) του πειράματος (1) με αρχική τιμή C=2 $\mu\text{S/cm}$

3) Έγινε μια ακόμα μέτρηση, 3 ημέρες μετά την μέτρηση M-11

**Πίνακας 2.** Μετρήσεις 2<sup>ο</sup> κύκλου πειραμάτων

	M-1 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-2 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-3 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-4 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-5 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-6 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-7 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-8 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-9 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-10 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-11 ( $\mu\text{S/cm}$ )	M-12 ( $\mu\text{S/cm}$ )
1) $\Delta 2$ - $\Delta 3$	6,9	9,7	12,2	15,6	18,0	24,0	31,0	34,0	37,5	40,5	41,5	11,2
2) $\Delta 1$ - $\Delta 2$	2,0	3,4	4,9	6,8	8,5	11,0	13,7	16,3	18,4	-	-	-

**4.4. 3<sup>ο</sup> κύκλος πειραμάτων**

Επανάληψη του πειράματος (2) του προηγούμενου κύκλου, αναλυτικότερη καταγραφή δεδομένων.

**Πίνακας 3.** Μετρήσεις 3<sup>ο</sup> κύκλου πειραμάτων (Κι εδώ όλες οι τιμές είναι σε  $\mu\text{S/cm}$ )

	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11 (16 ώρες μετά την 10 <sup>η</sup> )
$\Delta 1$	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
$\Delta 2$	2,1		10,7		24,8		37,8		39,5		
$\Delta 3$		6,3		17,1		30		39,0		41,5	32,2

**4.5. 4<sup>ο</sup> Κύκλος Πειραμάτων**

Στον κύκλο αυτό μελετήθηκε ξανά το δείγμα του 3<sup>ο</sup> κύκλου, ενώ παράλληλα εξετάστηκε και ένα καινούριο δείγμα. Χρησιμοποιήθηκαν τα δύο δοχεία των 50 mL,  $\delta 1$ - $\delta 2$ . Το πείραμα αυτό ξεκίνησε λίγα λεπτά μετά την 11<sup>η</sup> μέτρηση του 3<sup>ο</sup> κύκλου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε καινούριο τμήμα NAFION™. Παρατηρείται η ίδια χαρακτηριστική πτώση της τιμής του C.



**Πίνακας 4.** Μετρήσεις 4<sup>οο</sup> κύκλου πειραμάτων (Κι εδώ όλες οι τιμές είναι σε  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12
$\Delta 3$	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta 1-\delta 2$	3	3,5	6,7	11,2	17,3	22,1	30,2	32,5	36,1	41,4	46,5	50,2
	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17 (περίπου 72 ώρες μετά την M-16)							
$\Delta 3$	-	-	-	-	11,8							
$\Delta 1-\delta 2$	51,6	56,4	59,1	70,2	25							

Τα δείγματα σφραγίστηκαν όσο καλύτερα ήταν εφικτό και διατηρήθηκαν στο αρχείο του εργαστηρίου.

#### 4.6. 5<sup>οο</sup> Κύκλος Πειραμάτων

Σε αυτόν τον κύκλο, η σύριγγα αντικαταστάθηκε από περισταλτική αντλία. Εν αντιθέσει με τον 4<sup>ο</sup> κύκλο, δεν δόθηκε έμφαση στο να επιτευχθεί κατά το δυνατόν μεγάλη τιμή αλλά στο να επιβεβαιωθεί ότι ποιοτικά παρόμοια συμπεριφορά θα συνέχιζε να εμφανίζεται. Δύο λόγοι μας οδήγησαν σε αυτή τη μελέτη.

A) Η σύριγγα ήταν μη πρακτική για την διενέργεια παρατεταμένων πειραμάτων. Απαιτούσε πολύ χρόνο για να αντλήσει όλο το νερό-δείγμα από το ένα δοχείο στο άλλο

B) Για την απίθανη περίπτωση που το φαινόμενο οφειλόταν στην μεγάλη πίεση που ασκεί το έμβολο της σύριγγας στο νερό (το οποίο ενδεχόμενο και τελικά καταρρίφθηκε ως ήταν αναμενόμενο).

Στον κύκλο αυτό (που αποτέλεσε και την τελευταία μεγάλης κλίμακας ενότητα της πειραματικής διαδικασίας) έλαβαν χώρα τα εξής:

Χρησιμοποιήθηκαν δύο από τα δοχεία των προηγούμενων πειραμάτων. Το ένα ήταν άδειο και το άλλο γεμάτο με υπέρ-καθαρό νερό. Με την αντλία, πραγματοποιήθηκαν διαδρομές από το ένα δοχείο στο άλλο, όπως και στα προηγούμενα πειράματα.

Επίσης, σε αυτόν τον κύκλο έλαβαν χώρα δοκιμές άντλησης χρησιμοποιώντας μόνο τον πλαστικό σωλήνα της ίδιας της αντλίας, προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι η διαδρομή μέσα από τον σωλήνα NAFION™ είναι αυτή που προκαλεί την αύξηση της αγωγιμότητας. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τις προηγούμενες εκτιμήσεις.

#### **4.6.1. Πείραμα A**

Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιήθηκε σύρμα χαλκού, προκειμένου να τοποθετηθεί ο σωλήνας NAFION™ στη σωστή θέση. Το πείραμα αντιμετώπισε τεχνικές δυσκολίες, καθώς οι κύλινδροι περιστολής της αντλίας παραμόρφωσαν τον σωλήνα του NAFION™, ελαττώνοντας κατά πολύ τη διατομή του. Ως φυσικό επακόλουθο, η άντληση μετά κατέστη ανέφικτη. Ωστόσο, ήταν εφικτό το 80% περίπου του νερού να μεταφερθεί από το αρχικό δοχείο στο τελικό, μια μόνο φορά. Η μέτρηση αγωγιμότητας έδειξε μια αύξηση από την τιμή του 1,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  στα 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$ :

Αρχική τιμή	→ 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Τιμή στο αρχικό δοχείο (όταν το πείραμα σταμάτησε)	→ 1,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Τιμή στο τελικό δοχείο (όταν το πείραμα σταμάτησε)	→ 25,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Ακολούθως, έγιναν προσπάθειες να διορθωθεί το πρόβλημα στο σωλήνα του NAFION™, ώστε να συνεχιστεί η άντληση, αλλά αυτό δεν επιτεύχθηκε. Το συγκεκριμένο κομμάτι του σωλήνα NAFION™ απέτυχε στις επόμενες δοκιμές άντλησης και απορρίφθηκε.

#### **4.6.2. Πείραμα B**

Στο πείραμα αυτό δοκιμάστηκε το κατά πόσο, χρησιμοποιώντας μόνο τον πλαστικό σωλήνα της ίδιας της αντλίας, θα επιτυγχανόταν αύξηση της αγωγιμότητας. Το πείραμα ακολουθεί παρακάτω:

Αρχική τιμή	-> 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Τιμή 1 <sup>ης</sup> άντλησης	-> 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Τιμή 2 <sup>ης</sup> άντλησης	-> 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Τιμή 3 <sup>ης</sup> άντλησης	-> 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Η μικρή αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας μπορεί να εξηγηθεί από το ότι τα δοχεία δεν ήταν σφραγισμένα-λαμβάνοντας ιόντα από την ατμόσφαιρα με έναν σχετικά ταχύ ρυθμό.

Στη συνέχεια του πειράματος, έγιναν διαδρομές του ίδιου νερού, μέσω σύριγγας και σωλήνα NAFION™. Τα αποτελέσματα δίνονται παρακάτω:

Αρχική τιμή -> 6,5μS/cm  
Τιμή 1<sup>ης</sup> άντλησης -> 15μS/cm  
Τιμή 2<sup>ης</sup> άντλησης -> 25,1μS/cm

#### 4.6.3. Πείραμα Γ

Σε αυτό το πείραμα πραγματοποιήθηκαν διαδρομές νερού από δύο δείγματα, μέσω άντλησης με σύριγγα σε σωλήνα NAFION™ και στη συνέχεια επαναλήφθηκε το πείραμα Β, με τις δύο πρώτες αντλήσεις να πραγματοποιούνται με την περισταλτική αντλία και τον συνηθισμένο πλαστικό σωλήνα και τις ακόλουθες δύο αντλήσεις με σύριγγα και σωλήνα NAFION™. Τα δοχεία ήταν σφραγισμένα.

##### Δείγμα (1)

Αρχική τιμή  $C_1 = 16,5 \mu\text{S/cm}$   
Τιμή 2<sup>ης</sup> άντλησης (περισταλτική αντλία, συνηθισμένος σωλήνας)  $C_1^a = 17,1 \mu\text{S/cm}$   
Τιμή 4<sup>ης</sup> άντλησης (σύριγγα, σωλήνας NAFION™)  $C_1^b = 19,1 \mu\text{S/cm}$

##### Δείγμα (2)

Αρχική τιμή  $C_1 = 17,1 \mu\text{S/cm}$   
Τιμή 2<sup>ης</sup> άντλησης (περισταλτική αντλία, συνηθισμένος σωλήνας)  $C_1^a = 17,2 \mu\text{S/cm}$   
Τιμή 4<sup>ης</sup> άντλησης (σύριγγα, σωλήνας NAFION™)  $C_1^b = 21,5 \mu\text{S/cm}$

Είναι εμφανές ότι η άντληση μέσω κανονικού σωλήνα και αντλίας δεν προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας. Η μικρή αύξηση της αγωγιμότητας στο δείγμα (1) μπορεί να αποδοθεί στο ότι έμεινε εκτεθειμένο για λίγο περισσότερο χρόνο στην ατμόσφαιρα, ή στο ότι, ενδεχομένως, το σφράγισμά του να ήταν ατελές.

#### 4.6.4. Πείραμα Δ

Στο πείραμα αυτό διασταυρώθηκε ότι η συμπεριφορά που παρουσίαζε, αρχικά, το νερό (Χαμηλή τιμή→Σταδιακή αύξηση, όσο γίνονται διαδρομές μέσα από σωλήνα NAFION™→Μείωση υπό συνθήκες ηρεμίας) επαναλαμβάνεται, όταν χρησιμοποιείται περισταλτική αντλία.

Παρεμβάλλοντας έναν πλαστικό σωλήνα, ο οποίος δοκιμασμένα δεν προκαλούσε αύξηση της αγωγιμότητας του νερού που εκτελούσε διαδρομές μέσα από αυτόν, ανάμεσα στην αντλία και στον σωλήνα NAFION™ ελήφθη μια διάταξη, η οποία δεν εμφάνισε τα προβλήματα του πειράματος Α. Εκτελώντας διαδρομές νερού, ανέβηκε η τιμή της αγωγιμότητας στο  $C_1 = 28 \mu\text{S/cm}$  και σφραγίστηκε

το δοχείο. Ανά μια ημέρα (περίπου 24 ώρες) το δοχείο αποσφραγιζόταν και λαμβανόταν, εκ νέου, η τιμή της αγωγιμότητας του δείγματος. Παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα:

Αρχική τιμή  $\rightarrow 28 \mu\text{S/cm}$

Ημέρα 1<sup>η</sup>  $\rightarrow 29,1 \mu\text{S/cm}$

Ημέρα 2<sup>η</sup>  $\rightarrow 20,5 \mu\text{S/cm}$

Ημέρα 3<sup>η</sup>  $\rightarrow 12,8 \mu\text{S/cm}$

Ημέρα 4<sup>η</sup>  $\rightarrow 15,6 \mu\text{S/cm}$

Γίνεται εμφανές, ότι η συμπεριφορά που είχε παρατηρηθεί στους προηγούμενους κύκλους πειραμάτων επαναλαμβάνεται, με ικανοποιητική συνέπεια. Ωστόσο, κάποια εντύπωση προκαλεί η μικρή αύξηση της τιμής στην μέτρηση της 1<sup>ης</sup> ημέρας και κάποιο ενδιαφέρον προκαλεί η τιμή της 4<sup>ης</sup> ημέρας, πάλι λόγω της μικρής αύξησης.

#### **4.7. 6<sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων**

Σε αντίθεση με τους προηγούμενους κύκλους πειραμάτων, οι οποίοι υπόκειντο σε αυστηρό σχεδιασμό και είχαν μία συνοχή, αυτός ο κύκλος αποτελείται από πειράματα που, αν και αρχικά σχεδιάστηκαν ως μέρη άλλων κύκλων, πραγματοποιήθηκαν πολύ μεταγενέστερα των αντίστοιχων κύκλων τους.

##### **4.7.1. Πείραμα A**

Στο πείραμα αυτό, τα δείγματα του 4<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων αποσφραγίστηκαν και έγινε μέτρηση της τιμής της αγωγιμότητας τους. Βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

Δείγμα δ1-δ2  $\rightarrow C=41,4 \mu\text{S/cm}$

Δείγμα δ3  $\rightarrow C=27 \mu\text{S/cm}$

Παρατηρούμε ότι, αν και η τιμή της αγωγιμότητας εμφάνισε άνοδο (λογικό, για πολλούς διαφορετικούς λόγους, όπως αυτόν των πιθανών ατελειών στο σφράγισμα των δοχείων), δεν έφτασε στις τιμές που παρατηρήσαμε αμέσως μετά την άντληση, σε κανένα από τα δύο δείγματα.

##### **4.7.2. Πείραμα B**

Προετοιμάστηκε άλλο ένα δείγμα. Η τιμή της αγωγιμότητας του ανέβηκε στο  $C=28\mu\text{S/cm}$  (μέσω διάταξης περισταλτικής αντλίας-σωλήνα NAFION™) και στη συνέχεια, το δείγμα σφραγίστηκε και υποβλήθηκε σε φασματοσκοπία Raman, όπου και συγκρίθηκε με άλλα δύο δείγματα, εκ των οποίων το ένα ήταν ζαχαρόνερο και το άλλο νερό βρύσης. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στην ενότητα Γ.

## 4.8. 7<sup>ος</sup> Κύκλος Πειραμάτων

### 4.8.1. Πείραμα Α

Στο πείραμα αυτό προετοιμάστηκε ένα δείγμα, το οποίο διοχετεύθηκε σε υγρό άζωτο, ώστε να προκύψει άμεσα στερεό νερό (πάγος), δείγματα του οποίου δόθηκαν για μικροσκοπικές αναλύσεις, συγκεκριμένα:

I) Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

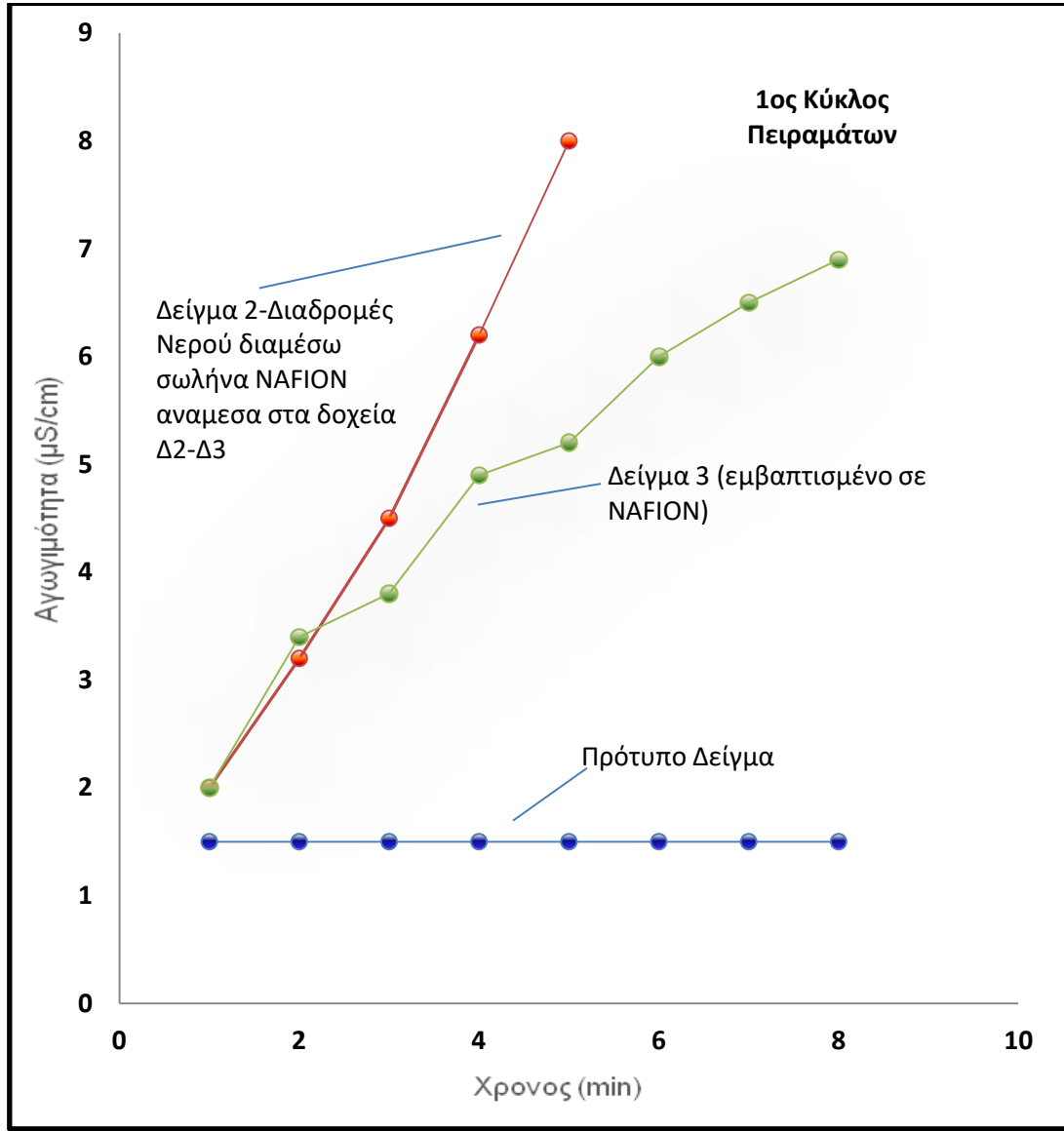
II) Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και

III) Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy).

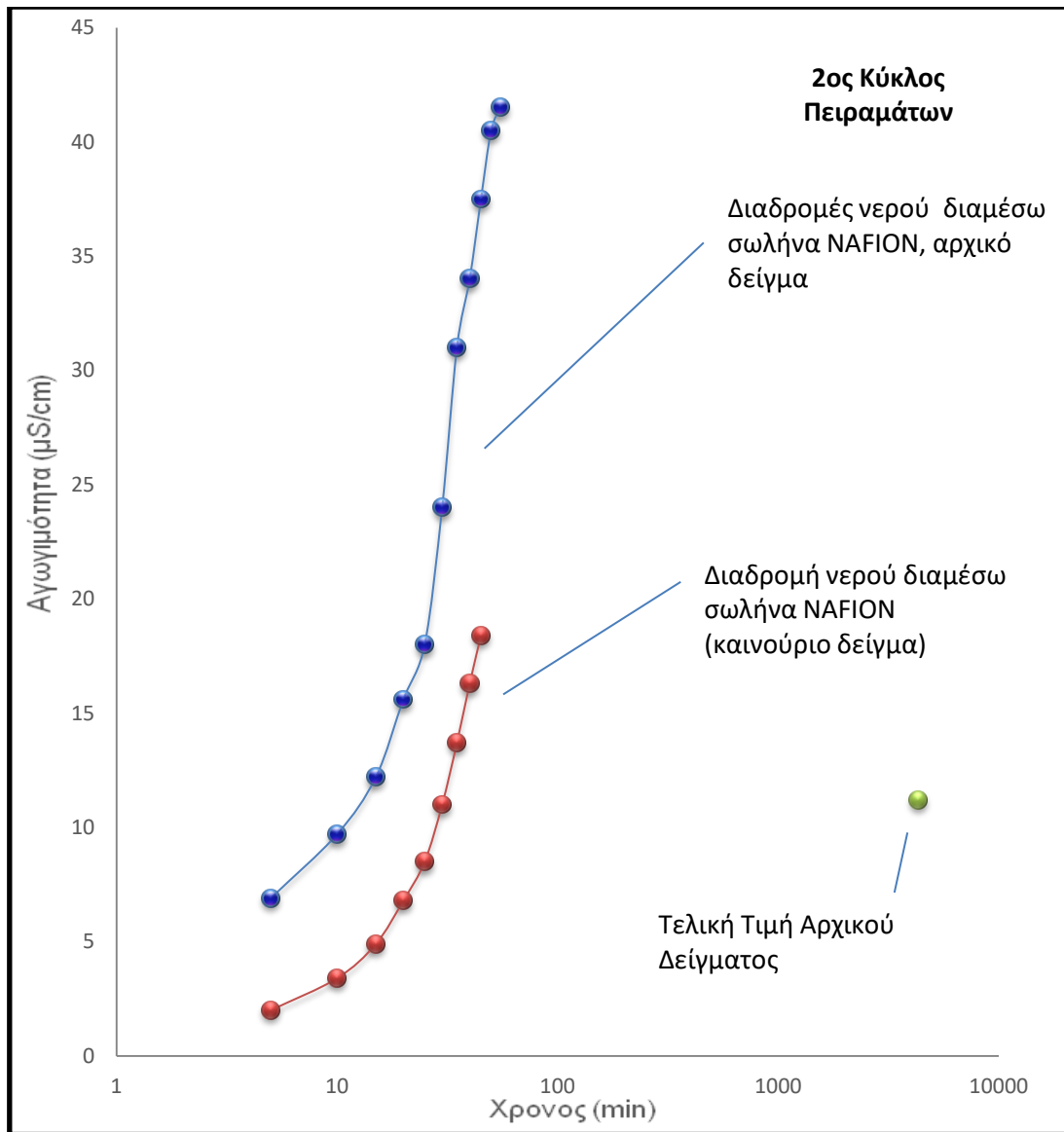
Τα δείγματα διατηρήθηκαν στο αρχείο. (Οι ληφθείσες εικόνες παρατίθενται στην ενότητα Γ.)

## Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

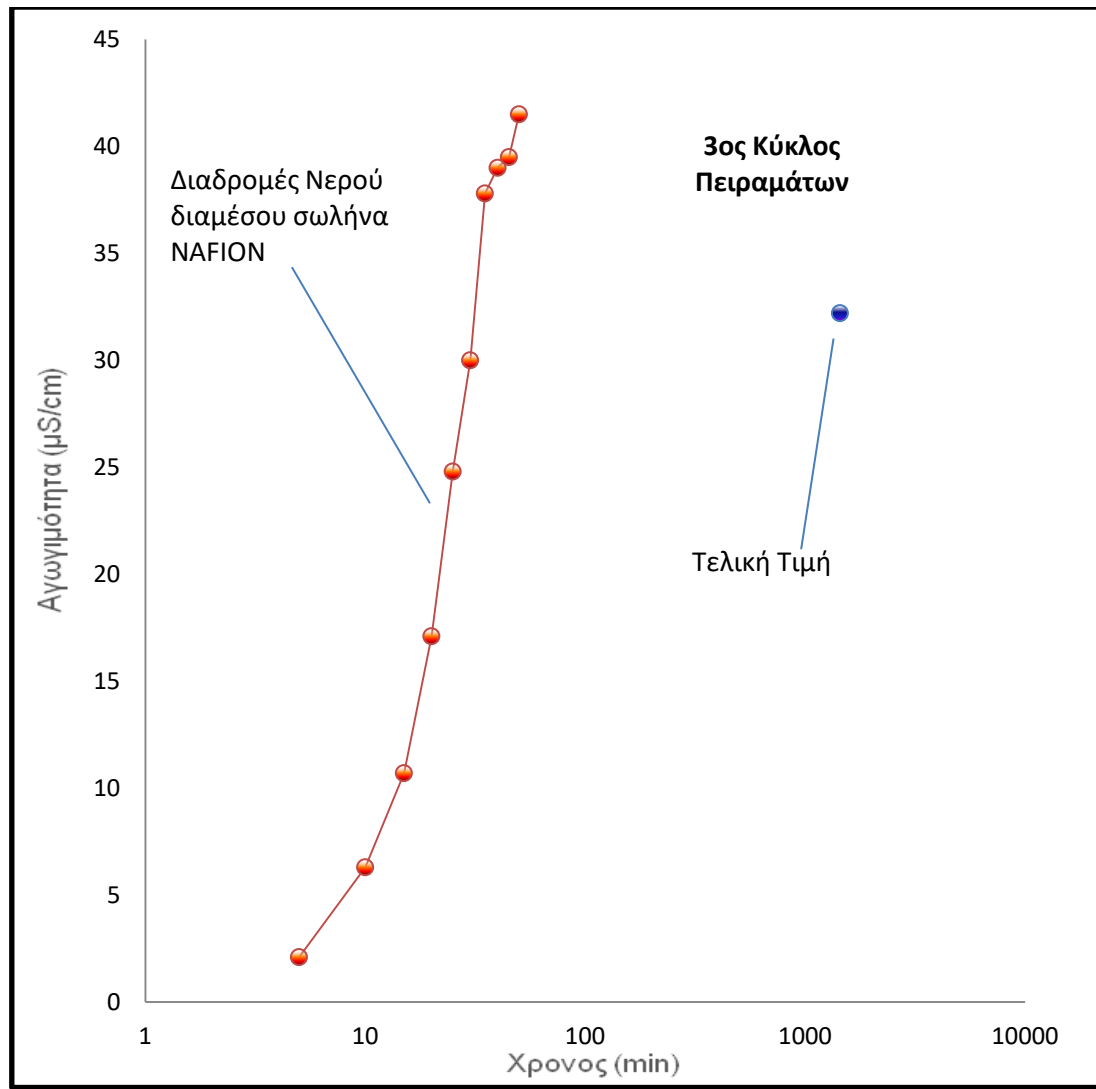
### 1. Γραφικές Απεικονίσεις Μετρήσεων Αγωγιμότητας Δειγμάτων Νερού Εκάστου Κύκλου Πειραμάτων (Σύμφωνα με τα Δεδομένα των Πινάκων 1-4):



Σχήμα 19. Μεταβολή της αγωγιμότητας των δειγμάτων του 1<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων. (Παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας στα δείγματα νερού που ήρθαν σε επαφή με το NAFION™)

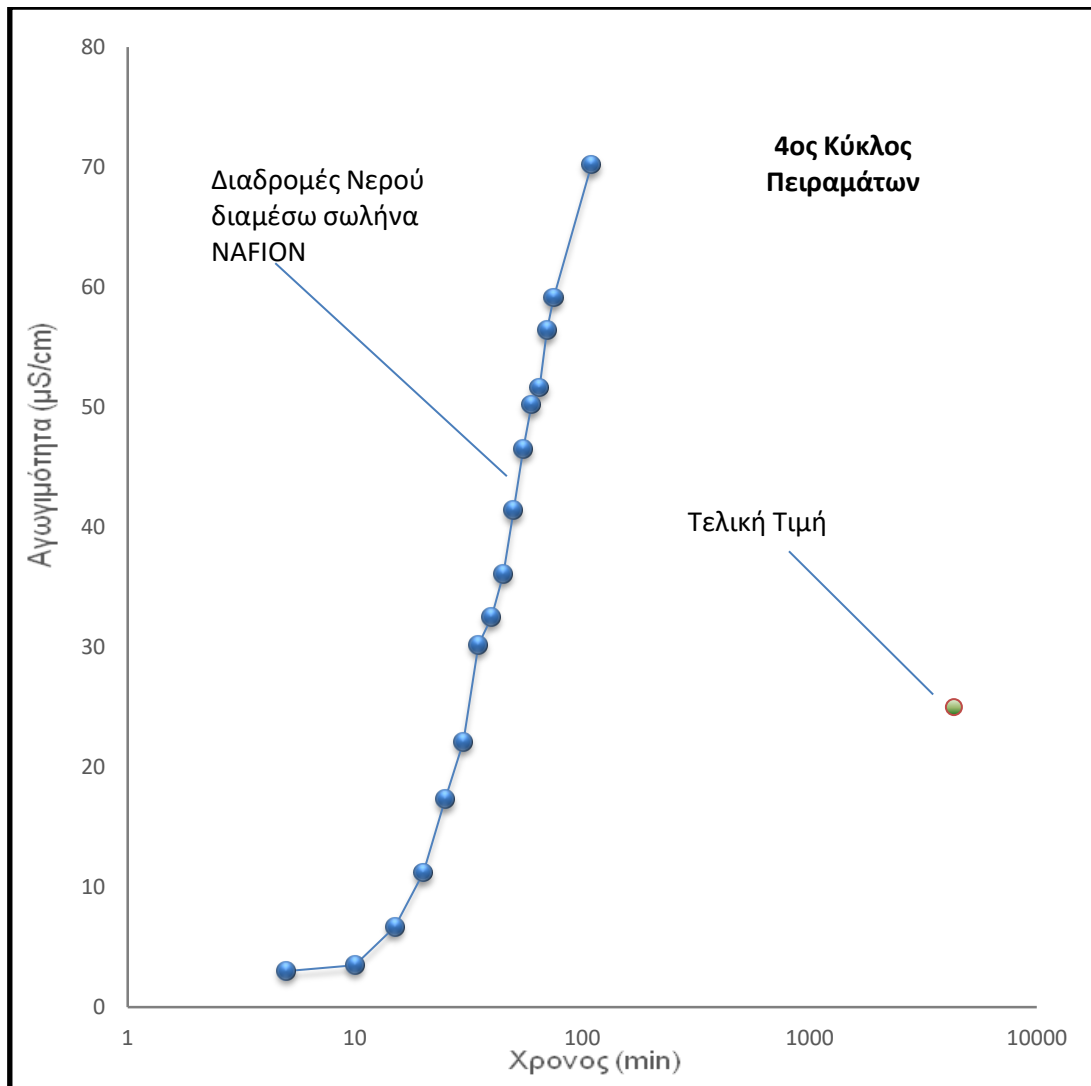


**Σχήμα 20.** Χρονική ανάλυση της μεταβολής της αγωγιμότητας των δειγμάτων του 2<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων (Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα αυξάνεται γρήγορα στην αρχή, τουλάχιστον μέχρι τα πρώτα 100 min, ενώ μετά την πάροδο 72 ωρών η τιμή της έχει ελαττωθεί σημαντικά)

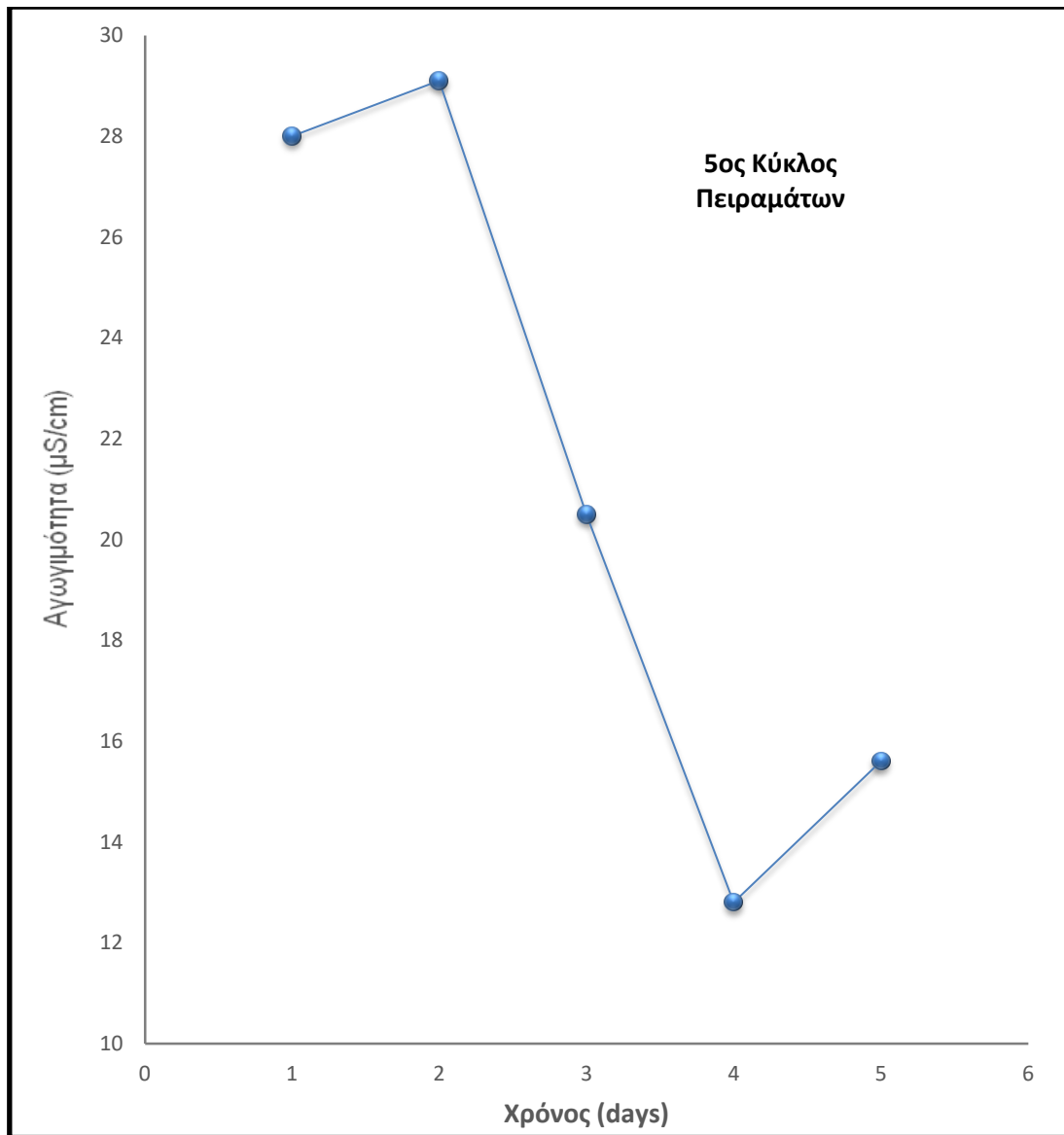


Σχήμα 21. Χρονική ανάλυση της μεταβολής της αγωγιμότητας των δειγμάτων του 3<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων (Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα αυξάνεται γρήγορα στην αρχή, τουλάχιστον μέχρι τα πρώτα 100 min, ενώ μετά την πάροδο 36 ωρών η τιμή της έχει ελαττωθεί αρκετά, δηλαδή μεταβάλλεται παρόμοια με τον 2<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων. Περαιτέρω, η αλλαγή του δοχείου που έγινε στον κύκλο αυτό, δεν επηρέασε τη μορφή μεταβολής της αγωγιμότητας.)





Σχήμα 22. Χρονική ανάλυση της μεταβολής της αγωγιμότητας των δειγμάτων του 4<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων (Μελετήθηκε ξανά το δείγμα του 3<sup>ου</sup> κύκλου, 72 ώρες μετά (τον 3<sup>ο</sup> κύκλο). Παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά για τη χρονική μεταβολή της αγωγιμότητας.)



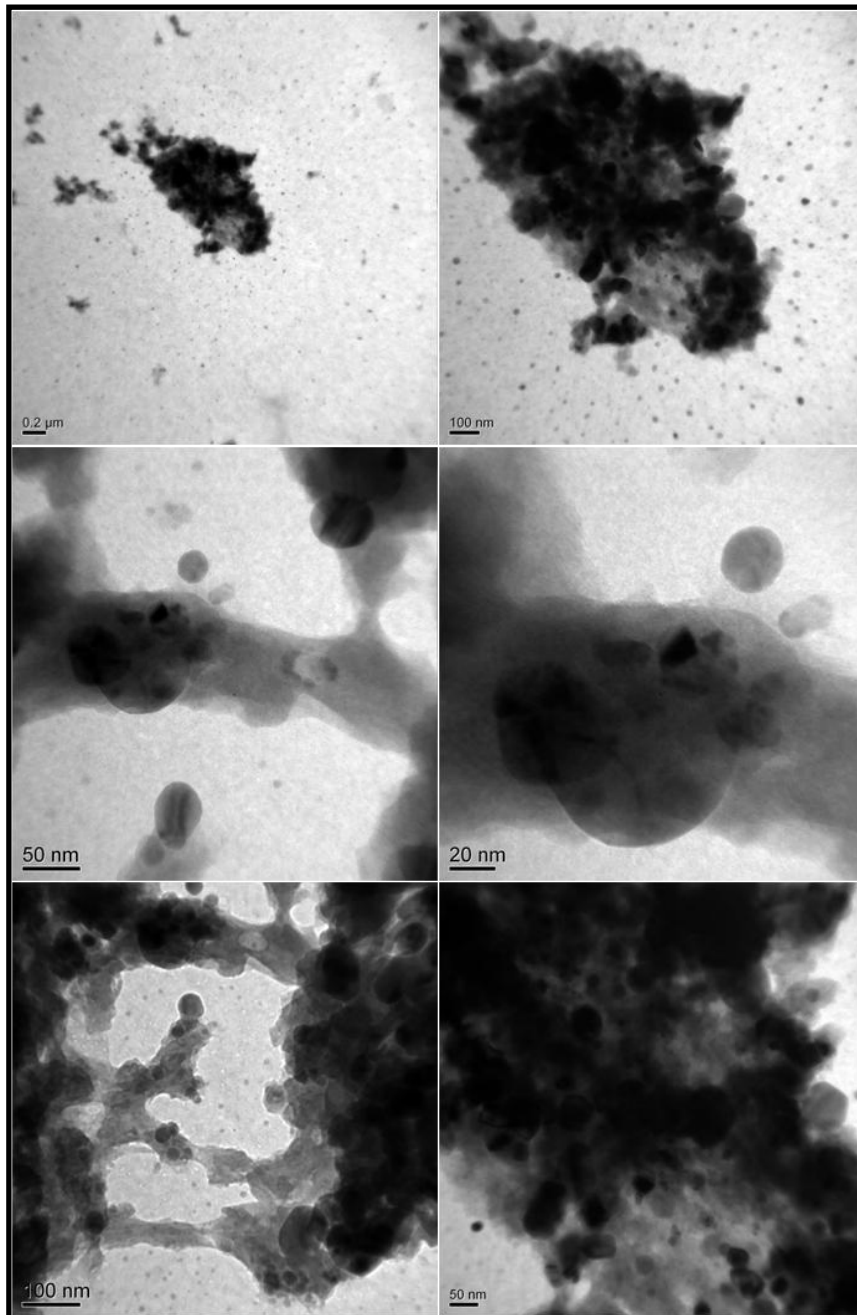
Σχήμα 23. Χρονική ανάλυση της μεταβολής της αγωγιμότητας των δειγμάτων του 5<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων (Στον κύκλο αυτό, χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία για την άντληση του νερού. Παρατηρείται αλλαγή στη συμπεριφορά για τη χρονική μεταβολή της αγωγιμότητας.)

## 2. Αποτελέσματα Αναλύσεων Δομής – Μικροδομής Δειγμάτων Νερού

(Α) Πείραμα Α(Ι) – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) Η εικόνα TEM-SAED δείχνει συσσωματώματα, που πιθανώς υποδηλώνουν τον πολυμερισμό του νερού.

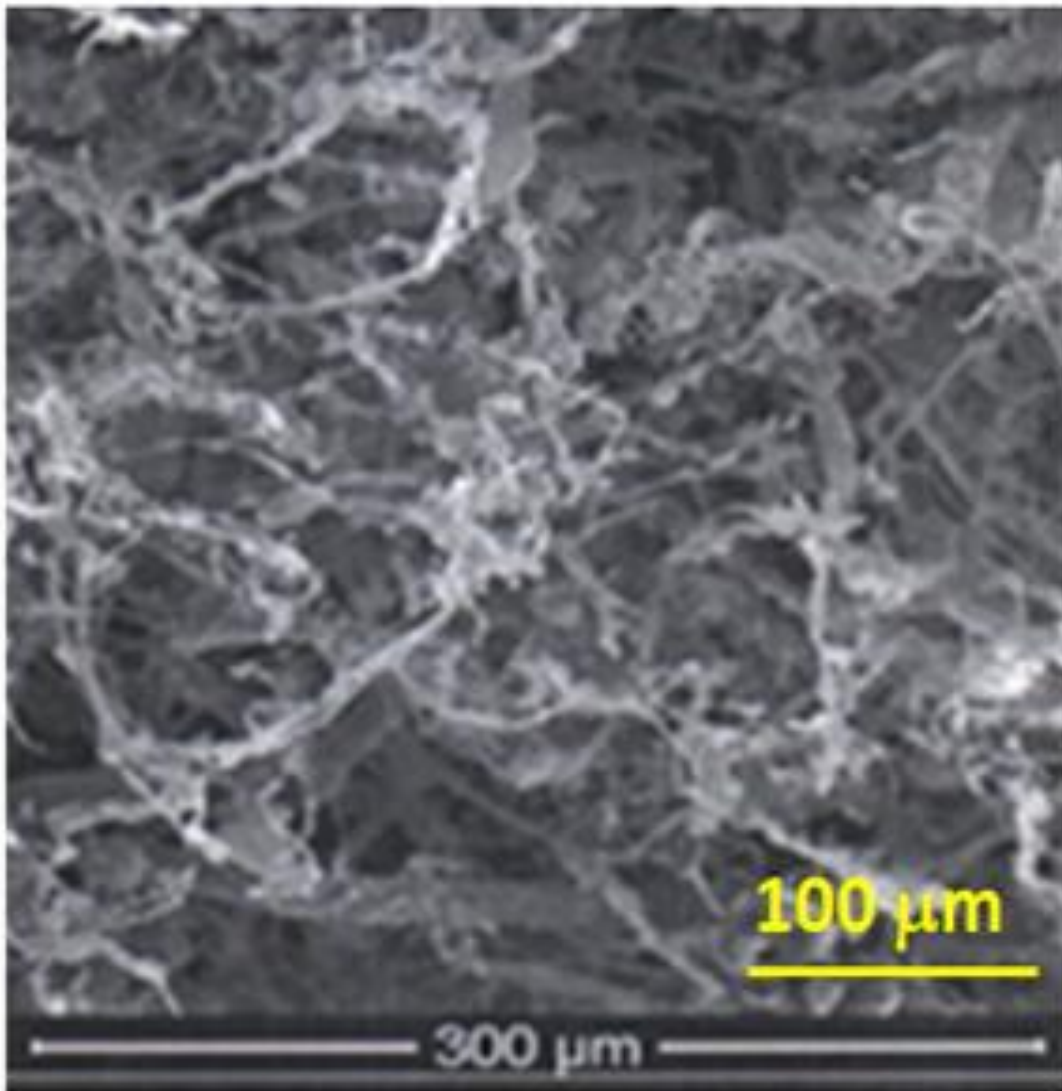


Σχήμα 24. Φάσμα περίθλασης ηλεκτρονίων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM), το οποίο υποδεικνύει μικρή κρυσταλλικότητα και ασυνήθιστα στίγματα.



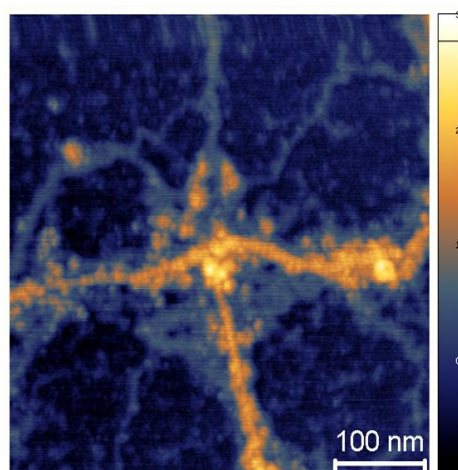
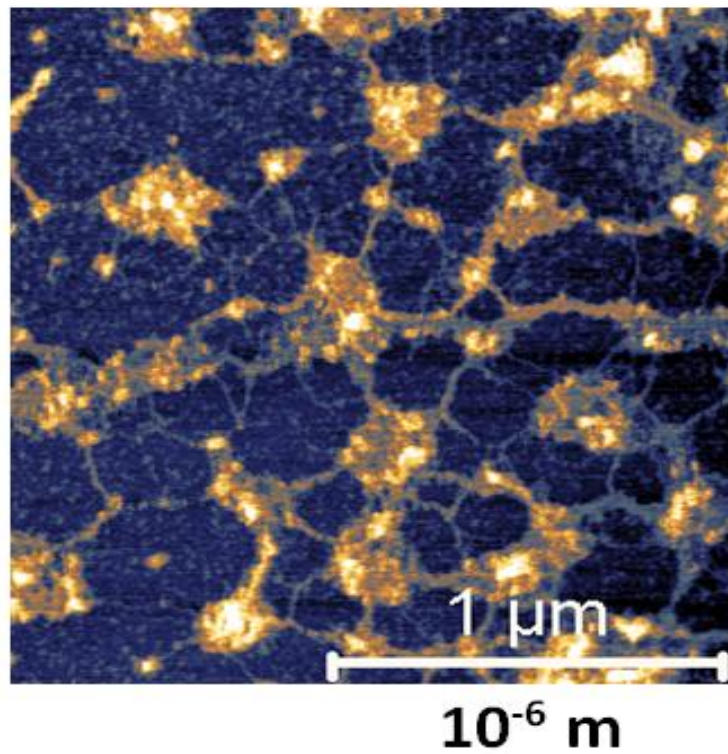
**Σχήμα 25.** Στιγμιότυπα επιφάνειας TEM-SAED, όπου φαίνονται συσσωματώματα που υποδηλώνουν μία πολυμερισμένη μορφή νερού. Ιδιαίτερα η κάτω αριστερή εικόνα μοιάζει πολύ με την εικόνα του SEM και του AFM.

Πείραμα Α(II) – Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM): Παρατηρείται η εικόνα που εμφανίστηκε τόσο στο TEM (κάτω δεξιά-μεγέθυνση 100nm), όσο (και πιο ευδιάκριτα) και στο AFM.



Σχήμα 26. Στιγμιότυπο δείγματος νερού (πειράματος Β του 7<sup>ου</sup> κύκλου πειραμάτων) στο SEM (20kV). (Παρατηρείται η ίδια δομή με αυτήν του AFM και του TEM.)

Πείραμα Α(III) – Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM): Παρατηρείται μια «πολυμερισμένη» μορφή νερού, που φαίνεται να έχει (κάπως παραμορφωμένη) εξαγωνική δομή.



**Σχήμα 27.** Στιγμιότυπα AFM για το δείγμα νερού (διαφορετικές μεγεθύνσεις). Παρατηρείται η ίδια δομή με αυτήν του SEM και του TEM. Οι «κόμποι» που διακρίνονται (χρυσίζοντες) μοιάζουν με παραμορφωμένα εξάγωνα.

## Δ. ΣΧΟΛΙΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα παραπάνω πειραματικά ευρήματα:

1. Παρατηρείται, επανειλημμένα, μία αύξηση της αγωγιμότητας στα δείγματα του νερού που υποβλήθηκαν σε πειράματα με σωλήνα NAFION™.
2. Η παρατηρούμενη αύξηση δεν εξαρτάται από την ποσότητα του δείγματος του νερού, αλλά τείνει να είναι εντονότερη όταν το πείραμα επαναλαμβάνεται.
3. Η αύξηση αυτή τείνει να αναιρεθεί με την πάροδο του χρόνου, για τις πρώτες 72 ώρες, αλλά όχι μετά.
4. Οι αναλύσεις με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης (TEM), σάρωσης (SEM) και ατομικής δύναμης (AFM) έδειξαν μία «πολυμερισμένη» μορφή του νερού, που μοιάζει να έχει εξαγωνική δομή (αν και κάπως, παραμορφωμένη).

Πιθανές αιτίες για τα παραπάνω ευρήματα θα μπορούσαν να είναι:

1. Η ιδιαίτερη δομή και μορφολογία του NAFION™, το οποίο είναι ένα ισχυρά όξινο πολυμερές
2. Η ιδιαίτερη υγροσκοπικότητα που παρουσιάζουν οι όξινες σουλφονικές ομάδες αυτού, οι οποίες απορροφούν το νερό πολύ ισχυρά και μάλιστα, η συγκεκριμένη διεργασία είναι εξόχως εξώθερμη, γεγονός που δεν αποκλείει την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας του σωλήνα NAFION™ (σε μικροσκοπικό/νανοσκοπικό επίπεδο), κατά τη διέλευση του νερού διαμέσου αυτού
3. Ο περιορισμός (confinement) που υφίσταται το νερό κατά τη διέλευσή του από το σωλήνα NAFION™, τόσο σε επίπεδο νανοκλίμακας (μέσω των πόρων/καναλιών του NAFION™, που έχουν διάμετρο ~5nm), όσο και σε επίπεδο μικροκλίμακας, δεδομένου ότι το νερό υποβάλλεται, στα πειράματα αυτά, σε εξαναγκασμένη διέλευση μέσω του NAFION™, γεγονός που πιθανότατα προκαλεί μεγάλες «καταπονήσεις» τόσο στους ενδομοριακούς δεσμούς του μορίου του νερού, όσο και στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου τόσο μεταξύ των μορίων του νερού, όσο και μεταξύ μορίων νερού και των σουλφονικών ομάδων του πολυμερούς
4. Ο σχηματισμός «πολυμερικών» αλυσίδων από το νερό φαίνεται να ενισχύει την άποψη για μια υφιστάμενη μεταβολή της γεωμετρίας του μορίου του νερού, συνεπεία του υφιστάμενου περιορισμού για τα μόρια του νερού, κατά τη διαδικασία αυτή (αρκεί να θεωρήσουμε, πολύ απλά, το γεγονός ότι είναι δυνατό ένας ομοιοπολικός (ενδομοριακός) δεσμός O-H, που είναι σαν «ελατήριο», να υποστεί μία μόνιμη παραμόρφωση, λόγω αυτού του περιορισμού...)
5. Σύμφωνα, βέβαια, με τη βιβλιογραφία – όπως αναφέρεται παραπάνω – όταν το νερό υφίσταται «περιορισμό», λαμβάνει χώρα «κβαντικός απεντοπισμός», που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη διαμόρφωση των μορίων του νερού και τους υφιστάμενους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού (εκδήλωση φαινομένου «κβαντικής σήραγγας»).

Από τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι μία αλλαγή στη γεωμετρία του μορίου του νερού ή/και στο πλήθος και τη διαμόρφωση των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, κυρίως λόγω εκδήλωσης του φαινομένου της κβαντικής σήραγγας, συνεπεία του «περιορισμού (confinement)» του νερού κατά την εξαναγκασμένη διέλευσή του από το σωλήνα NAFION™, τόσο σε επίπεδο νανοκλίμακας (μέσω των πόρων/καναλιών του NAFION™, που έχουν διάμετρο ~5nm), όσο και σε επίπεδο μικροκλίμακας, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή (μείωση) του όγκου, άρα την αύξηση της πυκνότητας του νερού, με επακόλουθο την αύξηση της αγωγιμότητάς του, λόγω της ευκολότερης μεταπήδησης των πρωτονίων (proton jump conductivity) αυτού μεταξύ των αλυσίδων του νερού που ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.

Σε κάθε περίπτωση, είναι απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα του όλου φαινομένου, τόσο με την εκπόνηση επιπλέον πειραμάτων, όσο και με τη χρήση και άλλων αναλυτικών εργαλείων, π.χ. τεχνικών σκέδασης (ακτίνων-Χ ή/και νετρονίων) υπό μικρή γωνία (SAXS/SANS), κ.α.



## E. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Heitner-Wirguin C. (1996), “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications”, *J. Membr. Sci.* 120, 1–33, doi: 10.1016/0376-7388(96)00155-X
2. Mauritz K.A., Moore R.B. (2004), “State of Understanding of NAFION™”, *Chem. Rev.* 104 (10), 4535–4585, doi: 10.1021/cr0207123
3. Nakajima T., Groult H., Eds. (2005), “Fluorinated Materials for Energy Conversion”, Elsevier, ISBN: 0-08-044472-5
4. Perma Pure L.L.C. (2004), “NAFION™: Physical and Chemical Properties”, available online: <http://www.permapure.com/tech-notes/key-concepts/NAFION™-physical-and-chemical-properties/> (accessed on 20 April 2012)
5. Sone Y., Ekdunge P., Simonsson D. (1996), “Proton Conductivity of NAFION™ 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”, *J. Electrochem. Soc.* 143 (4), 1253–1259, doi: 10.1149/1.1836625
6. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. (1981), “The morphology in NAFION™ perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies”, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19 (11), 1687–1704, doi:10.1002/pol.1981.180191103
7. Kreuer K.D., Ise M., Fuchs A., Maier J. (2000), “Proton and water transport in nano-separated polymer membranes” *J. Phys. IV France* 10, Pr7-279-Pr7-281, International Workshop on Dynamics in Confinement, doi: 10.1051/jp4:2000756
8. Schalenbach M., Hoefner T., Paciok P., Carmo M., Lueke W., Stolten D. (2015), “Gas Permeation through NAFION™. Part 1: Measurements”, *J. Phys. Chem. C.* 119, 25145–25155, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04155
9. Schalenbach M., Hoeh M.A., Gostick J.T., Lueke W., Stolten D. (2015), “Gas Permeation through NAFION™. Part 2: Resistor Network Model”, *J. Phys. Chem. C.* 119, 25156–25169, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04157
10. Gelbard G. (2005), “Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(23), 8468–8498, doi: 10.1021/ie0580405
11. Eisenberg A., King M. (1977), “Ion Containing Polymers” in *Polymer Physics*, Vol. 2, Academic, New York
12. Rubatat L., Rollet A.L., Gebel G., Diat O. (2002), “Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in NAFION™”, *Macromolecules* 35, 4050-4055, doi: 10.1021/ma011578b
13. Rubatat L., Rollet A.L., Gebel G., Diat O. (2004), “Fibrillar Structure of NAFION™: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions”, *Macromolecules* 37, 7772-7783, doi: 10.1021/ma049683j
14. Moilanen D.E., Spry D.B., Fayer M.D. (2008), “Water Dynamics and Proton Transfer in NAFION™ Fuel Cell Membranes”, *Langmuir* 24, 3690-3698, doi: 10.1021/la703358a
15. Majsztrik P., Bocarsly A., Benziger J. (2008), “Water Permeation through Nafion Membranes: The Role of Water Activity”, *J. Phys. Chem. B* 112 (51), 16280-16289, doi: 10.1021/jp804197x
16. Gierke T.D., Hsu W.Y. (1982), “The Cluster-Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes” (Ch.13), in *Perfluorinated Ionomer Membranes*, Eisenberg A., Yeager H.L., Eds., ACS Symposium Series, pp. 283-307, doi: 10.1021/bk-1982-0180.ch013
17. Macknight W.J., Taggart W.P., Stein R.S. (1974), “Model for Ionomer Structure”, *J. Polymer Sci.: Symposium No. 45*, 113-128, doi: 10.1002/polc.5070450110
18. Yeager H.L., Steck A. (1981), “Cation and Water Diffusion in NAFION™ Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure”, *J. Electrochem. Soc.* 128, 1880–1884, doi: 10.1149/1.2127757

19. Schmidt-Rohr K., Chen Q. (2008), "Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes", *Nature Mater.* 7, 75-83, doi:10.1038/nmat2074
20. Choi P., Jalani N.H., Datta R. (2005), "Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity", *J. Electrochem. Soc.* 152, E123–E130, doi: 10.1149/1.1859814
21. Cappadonia M., Erning J.W., Stimming U. (1994), "Proton conduction of Nafion-117 membrane between 140K and room temperature", *J. Electroanal. Chem.* 376, 189–193, doi: 10.1016/0022-0728(94)03586-5
22. Saito M., Hayamizu K., Okada T. (2005), "Temperature dependence of ion and water transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells", *J. Phys. Chem. B* 109, 3112–3119, doi: 10.1021/jp045624w
23. Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. (2004), "Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology", *Chem. Rev.* 104, 4637–4678, doi: 10.1021/cr020715f
24. Dreyfus B., Gebel G., Aldebert P., Pineri M., Escoubes M. (1990), "Distribution of the 'micelles' in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments", *J. Phys. France* 51, 1341–1354, doi: 10.1051/jphys:0199000510120134100
25. Gebel G., Lambard J. (1997), "Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes", *Macromolecules* 30, 7914–7920, doi: 10.1021/ma970801v
26. Kumar S., Pineri M. (1986), "Interpretation of small-angle X-ray and neutron scattering data for perfluorosulfonated ionomer membranes", *J. Polym. Sci. B* 24, 1767–1782, doi: 10.1002/polb.1986.090240812
27. Ioselevich A.S., Kornyshev A.A., Steinke J.H.G. (2004), "Fine morphology of proton-conducting ionomers", *J. Phys. Chem. B* 108, 11953–11963, doi: 10.1021/jp049687q
28. Jang S.S., Molinero V., Çagin T., Goddard III W.A. (2004), "Effect of monomeric sequence on nanostructure and water dynamics in Nafion 117", *Solid State Ion.* 175, 805–808, doi: 10.1016/j.ssi.2004.08.039
29. Starkweather H.W.Jr. (1982), "Crystallinity in perfluorosulfonic acid ionomers and related polymers", *Macromolecules* 15, 320–323, doi: 10.1021/ma00230a023
30. Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. (2001), "Nanostructure of NAFION™: A SAXS study", *Electrochim. Acta* 46, 1559–1563, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00753-2
31. Litt M.H. (1997), "A reevaluation of Nafion morphology", *Polym. Preprint* 38, 80–81
32. Krivandin A.V., Solov'eva A.B., Glagolev N.N., Shatalova O.V., Kotova S.L. (2003), "Structure alterations of perfluorinated sulfocationic membranes under the action of ethylene glycol (SAXS and WAXS studies)", *Polymer* 44, 5789–5796, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00588-3
33. Kreuer K.D. (2001), "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.* 185, 29–39, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00632-3
34. Kim M.-H., Glinka C.J., Grot S.A., Grot W.G. (2006), "SANS study of the effects of water vapor sorption on the nanoscale structure of perfluorinated sulfonic acid (NAFION™) Membranes", *Macromolecules* 39, 4775–4787, doi: 10.1021/ma060576u
35. Roche E.J., Pineri M., Duplessix R., Levelut A.M. (1981), "Small-angle scattering studies of Nafion membranes", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 19, 1–11, doi: 10.1002/pol.1981.180190101
36. Choi P., Jalani N.H., Datta R. (2005), "Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity", *J. Electrochem. Soc.* 152, E123–E130, doi: 10.1149/1.1859814
37. Paddison S.J., Paul R. (2002), "The nature of proton transport in fully hydrated Nafion", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1158–1163, doi: 10.1039/B109792J

38. Cui S.T. (2005), "Molecular self-diffusion in nanoscale cylindrical pores and classical Fick's law predictions", *J. Chem. Phys.* 123, 054706, doi: 10.1063/1.1989314
39. Ise M., Kreuer K.D., Maier J. (1999), "Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study", *Solid State Ion.* 125, 213–223, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00178-2
40. Thompson E.L., Capehart T.W., Fuller T.J., Jorne J. (2006), "Investigation of low-temperature proton transport in Nafion using direct current conductivity and DSC" *J. Electrochem. Soc.* 153, A2351–A2362, doi: 10.1149/1.2359699
41. Tasaka M., Suzuki S., Ogawa Y., Kamaya M. (1988), "Freezing and nonfreezing water in charged membranes", *J. Membr. Sci.* 38, 175–183, doi: 10.1016/S0376-7388(00)80878-9
42. Venkatnathan A., Devanathan R., Dupuis M. (2007), "Atomistic simulations of hydrated NAFION™ and temperature effects on hydronium ion mobility", *J. Phys. Chem. B* 111, 7234–7244, doi: 10.1021/jp0700276
43. Kirchner B. (2007), "Eigen or Zundel ion: news from calculated and experimental photoelectron spectroscopy", *ChemPhysChem* 8, 41–43, doi: 10.1002/cphc.200600476
44. Agmon N. (1995), "The Grotthuss mechanism", *Chem. Phys. Lett.* 50, 456–462, doi: 10.1016/0009-2614(95)00905-J
45. Eikerling M., Kornyshev A. (2001), "Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane", *J. Electroanalytic. Chem.* 502, 1–14, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00368-5
46. [https://msu.edu/course/css/850/snapshot.afs/teppen/physical\\_chemistry\\_of\\_water.htm](https://msu.edu/course/css/850/snapshot.afs/teppen/physical_chemistry_of_water.htm)
47. [http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_anomalies.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html);
48. <https://phys.org/news/2013-06-quantum-mysteries.html>
49. Urban P.L. (2014), "Compartmentalised chemistry: from studies on the origin of life to engineered biochemical systems", *New J. Chem.* 38, 5135–5141, doi: 10.1039/C4NJ00894D
50. Millman J.R., Bhatt K.H., Prevo B.G., Velez O.D. (2004), "Anisotropic particle synthesis in dielectrophoretically controlled microdroplet reactors", *Nat. Mater.* 4, 98–102, doi: 10.1038/nmat1270
51. Carbonell C., Stylianou K.C., Hernando J., Evangelio E., Barnett S.A., Nettiadan S., Imaz I., Maspoch D. (2013), "Femtolitre chemistry assisted by microfluidic pen lithography", *Nat. Commun.* 4, 2173, doi: 10.1038/ncomms3173
52. Elvira K.S., Solvas X.C.I., Wootton R.C., deMello A.J. (2013), "The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis", *Nat. Chem.*, 2013, 5, 905–915, doi: 10.1038/nchem.1753
53. Khlobystov A.N. (2011), "Carbon Nanotubes: From Nano Test Tube to Nano-Reactor", *ACS Nano* 5, 9306–9312, doi: 10.1021/nn204596p
54. Christensen S.M., Bolinger P.-Y., Hatzakis N.S., Mortensen M.W., Stamou D. (2012), "Mixing subattolitre volumes in a quantitative and highly parallel manner with soft matter nanofluidics", *Nat. Nanotechnol.* 7, 51–55, doi: 10.1038/nnano.2011.185
55. Huang J.Y., Lo Y.-C., Niu J.J., Kushima A., X. Qian X., Zhong L., Mao S.X., Li J. (2013), "Nanowire liquid pumps", *Nat. Nanotechnol.* 8, 277–281, doi: 10.1038/nnano.2013.41
56. Rubinovich L., Polak M. (2013), "The Intrinsic Role of Nanoconfinement in Chemical Equilibrium: Evidence from DNA Hybridization", *Nano Lett.* 13, 2247–2251, doi: 10.1021/nl4008198
57. Levinger N.E. (2002), "Water in confinement", *Science* 298, 1722–1723
58. Reiter G., Burnham C., Homouz D., Platzman P.M., Mayers J., Abdul-Redah T., Moravsky A.P., Li J.C., Loong C.-K., Kolesnikov A.I. (2006), "Anomalous behaviour of proton zero point motion in water confined in carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 247801, doi: doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.247801
59. Renou R., Szymczyk A., Maurin G., Malfreyt P., Ghoufi A. (2015), "Superpermittivity of nanoconfined water", *J. Chem. Phys.*, 142, 184706, doi: 10.1063/1.4921043

60. Kolesnikov A.I., G.F. Reiter G.F., Choudhury N., Timothy R., Mamontov P.E., Podlesnyak A., Ehlers G., Seel A.G., Wesolowski D.J., Anovitz L.M. (2016), “Quantum Tunneling of Water in Beryl: A New State of the Water Molecule”, *Phys. Rev. Lett.* 116, 167802, doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.167802
61. Pugliano N. (1992), “Vibration-Rotation-Tunneling Dynamics in Small Water Clusters”, Lawrence Berkeley Laboratory, p. 6
62. Hey T., Walters P.(2008), “Το Νέο Κβαντικό Σύμπαν”, Εκδόσεις Κάτοπτρο, Αθήνα
63. Richardson J.O., Pérez C., Lobsiger S., Reid A.A., Temelso B., Shields G.C., Kisiel Z., Wales D.J., Pate B.H., Althorpe S.C. (2016), “Concerted hydrogen-bond breaking by quantum tunneling in the water hexamer prism”, *Science* 351 (6279), 1310-1314, doi: 10.1126/science.aae0012
64. Muñoz-Santiburcio D., Marx D. (2017), “Chemistry in nanoconfined water”, *Chem. Sci.*, doi:10.1039/c6sc04989c
65. Sorin E.J., Pande V.S., “Nanotube Confinement Denatures Protein Helices”, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6316–6317, doi: 10.1021/ja060917j
66. Rao J.S., Cruz L. (2013), “Effects of Confinement on the Structure and Dynamics of an Intrinsically Disordered Peptide: A Molecular-Dynamics Study”, *J. Phys. Chem. B* 117, 3707–3719, doi: 10.1021/jp310623x
67. Lucent D., Snow C.D., Aitken C.E., Pande V.S. (2010), “Non-bulk-like solvent behavior in the ribosome exit tunnel”, *PLoS Comput. Biol.* 6, e1000963, doi: 10.1371/journal.pcbi.100096
68. Bonthuis D.J., Gekle S., Netz R.R. (2012), “Profile of the Static Permittivity Tensor of Water at Interfaces: Consequences for Capacitance, Hydration Interaction and Ion Adsorption”, *Langmuir* 28, 7679–7694, doi: 10.1021/la2051564
69. Zhang C., Gygi F., Galli G. (2013), “Strongly Anisotropic Dielectric Relaxation of Water at the Nanoscale”, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 2477–2481, doi: 10.1021/jz401108n
70. Schlaich A., Knapp E.W., Netz R.R. (2016), “Water Dielectric Effects in Planar Confinement”, *Phys. Rev. Lett.* 2016, 117, 048001, doi: doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.048001
71. Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2002), “Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης”, Εκδόσεις Κωσταράκη
72. Ντούτση Ι. (2013), “Μη καταστρεπτικός προσδιορισμός και ταυτοποίηση των πιγμέντων σε ιστορικές τοιχογραφίες με τη χρήση φασματοσκοπικών μεθόδων”, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα
73. Κυριακίδης Γ., Μπίνας Β. (2014), “Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία”, Σχολή Θετικών & Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Κρήτης
74. [http://www.aua.gr/fasseas/electron microscopes.htm](http://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm)
75. <http://www.microtechsciences.com/how-the-sem-works.php>
76. <http://www.globalsino.com/micro/1/micro9998.html>
77. <http://www.physics4u.gr/faq/forcemicroscope.html>

