



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ, ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟ-
ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**«Μελέτη της υδροθερμικής απόθεσης (νανο)δομών ZnO σε
δοκίμια υαλώδους άνθρακα εργαστηριακής σύνθεσης, με
προοπτική την εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΔΥΣΣΕΑΣ ΚΟΥΒΕΛΙΩΤΗΣ-ΛΥΣΙΚΑΤΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ

ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας» του Τομέα III «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη χρονική περίοδο 2019-2020.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου με τον πιο θερμό τρόπο, στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Λ. Ζουμπουλάκη, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την εμπιστοσύνη που έδειξε απέναντι μου και την ανάθεση του θέματος, καθώς και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας.

Ιδιαίτερες και θερμότερες ευχαριστίες πρέπει επίσης να εκφραστούν στο πρόσωπο της Δρ. Παντελίτσας Γεωργίου Ε.Δι.Π. του Τομέα III της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την αμέριστη βοήθειά της τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη διάρκεια επίβλεψης της συγγραφής της Διπλωματικής Εργασίας. Με την εμπειρία της και τις επιστημονικές της γνώσεις έπαιξε καταλυτικό ρόλο στη διεξαγωγή και στην ολοκλήρωση της συγκεκριμένης έρευνας. Επίσης θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την υπομονή και την αμέριστη συμπαράσταση, που οδήγησε σε μια εξαιρετική συνεργασία.

Τέλος ευχαριστίες πρέπει να εκφραστούν γενικότερα προς τα μέλη ΕΔΙ.Π. και Ε.Τ.Ε.Π. κκ. Σούλη Σπυρίδωνα και Κανελλοπούλου Ειρήνη, για την πολύ καλή συνεργασία στα πλαίσια όλων των δραστηριοτήτων του Εργαστηρίου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----|
| «Μελέτη της υδροθερμικής απόθεσης (νανο)δομών ZnO σε δοκίμια υαλώδους άνθρακα εργαστηριακής σύνθεσης, με προοπτική την εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια» | 1 |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ..... | 2 |
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ | 3 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 7 |
| ABSTRACT | 9 |
| 1. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ | 12 |
| 1.1. Γενικά | 12 |
| 1.2. Συνθετικά οργανικά πολυμερή | 13 |
| 1.2.1. Σύνθεση πολυμερών περιληπτικά | 13 |
| 1.2.2. Δομή πολυμερών | 14 |
| 1.2.3. Κατάταξη οργανικών πολυμερών | 16 |
| 1.2.4. Ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΰδης | 17 |
| 1.3. Φυσικά οργανικά πολυμερή | 21 |
| 1.3.1. Λιγνινοκυτταρινούχα υλικά (κυτταρίνη-ημικυτταρίνη-λιγνίνη)..... | 21 |
| 1.3.1.1. Ξύλο..... | 21 |
| 1.3.1.2. Κυτταρίνη - Ημικυτταρίνη..... | 23 |
| 1.3.1.3. Λιγνίνη..... | 24 |
| 1.3.1.4. Λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα | 25 |
| 1.4. Διεργασίες πυρόλυσης/ανθρακοποίησης προς στερεά ανθρακούχα προϊόντα | 26 |
| 1.4.1. Γενική θεώρηση ανθρακοποίησης..... | 26 |
| 1.4.2. Γενική θεώρηση πυρόλυσης | 28 |
| 1.4.3. Πυρόλυση με καταλυτικό πολυμερισμό προς σύνθεση υαλώδους άνθρακα | 29 |
| 1.4.4. Πυρόλυση βιομάζας..... | 29 |
| 1.5. Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου | 32 |
| 2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ..... | 34 |
| 2.1. Γενικά | 34 |
| 2.2. Κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα | 34 |
| 2.3. Δομή ανθρακούχων υλικών | 35 |
| 2.3.1. Βασική διάκριση ανθρακούχων υλικών | 35 |
| 2.3.2. Μικροδομή - Μακροδομή..... | 37 |
| 2.4. Ταξινόμηση ανθρακούχων υλικών | 42 |
| 2.4.1. Συνοπτική περιγραφή | 42 |

| | |
|---|----|
| 2.4.2. Άμορφοι άνθρακες – Μη δομημένοι άνθρακες | 44 |
| 2.4.3. Γραφίτης : Φυσικός - Συνθετικός | 45 |
| 2.4.4. Κοκκώδης άνθρακας | 47 |
| 2.5. Εφαρμογές ανθρακούχων υλικών | 50 |
| 2.5.1. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές | 50 |
| 2.5.2. Καταλυτικές εφαρμογές | 52 |
| 2.5.3. Εφαρμογές με απαίτηση υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων..... | 54 |
| 2.6. Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου | 55 |
| 3. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ | 58 |
| 3.1. Εισαγωγή..... | 58 |
| 3.2. Μέθοδοι παραγωγής | 61 |
| 3.3. Κρυσταλλική δομή | 63 |
| 3.4. Χαρακτηριστικά- ιδιότητες | 64 |
| 3.4.1. Μηχανικές ιδιότητες | 64 |
| 3.4.2. Οπτικές ιδιότητες | 67 |
| 3.4.3. Θερμικές ιδιότητες..... | 69 |
| 3.4.4. Ηλεκτρικές ιδιότητες..... | 70 |
| 3.5. Εφαρμογές του ZnO | 71 |
| 3.6. Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου | 74 |
| 4. ΣΚΟΠΟΣ | 75 |
| II. Πειραματικό μέρος | 79 |
| 5. ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ | 80 |
| 5.1. Περιγραφή υλικών και διεργασιών | 80 |
| 5.1.1. Σύνθεση νεολάκης | 80 |
| 5.1.2. Πειραματική διαδικασία..... | 82 |
| 5.2. Μορφοποίηση δοκιμίων νεολάκης / ελαιοπυρήνα | 86 |
| 5.2.1. Διεργασία της σκλήρυνσης | 86 |
| 5.2.2. Πυρόλυση δοκιμίων νεολάκης / ελαιοπυρήνα | 89 |
| 5.3. Χημική ενεργοποίηση δοκιμίων συνθέτου υλικού νεολάκης / ελαιοπυρήνα | 92 |
| 5.4. Αποτελέσματα- Σχολιασμός..... | 95 |
| 5.5. Βιβλιογραφία 5 ^{ου} κεφαλαίου | 95 |
| 6. ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΝΕΟΛΑΚΗΣ/ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ | 97 |
| 6.1. Πειραματική διαδικασία | 97 |

| | |
|--|-----|
| 6.1.1. Προεπεξεργασία ανθρακούχων δοκιμών συνθέτου υλικού νεολάκης/ελαιοπυρήνα | 97 |
| 6.1.2. Υδροθερμική απόθεση ZnO στα ανθρακούχα δοκίμια συνθέτου υλικού νεολάκης / ελαιοπυρήνα..... | 99 |
| ΓΕΝΙΚΑ | 99 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ | 100 |
| 6.2. Αποτελέσματα | 104 |
| 6.3. Σχολιασμός | 105 |
| 6.3. Βιβλιογραφία 6 ^{ου} κεφαλαίου | 106 |
| 7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ, Χ- RAY DIFFRACTION (XRD)..... | 107 |
| 7.1. Αρχή της μεθόδου | 107 |
| 7.2. Αποτελέσματα | 110 |
| 7.2.1. Χαρακτηρισμός ανθρακούχων δοκιμών, με απόθεση ZnO, και συμπαραγόμενης κόνεως..... | 110 |
| 7.3. Σχολιασμός | 121 |
| 7.4. Βιβλιογραφία 7 ^{ου} κεφαλαίου | 122 |
| 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM/EDS)..... | 123 |
| 8.1. Αρχή της μεθόδου | 123 |
| 8.2. Πειραματική διαδικασία | 127 |
| 8.2.1. Χαρακτηρισμός ανθρακούχων δοκιμών με απόθεση ZnO..... | 128 |
| 8.2.2. Χαρακτηρισμός συμπαραγόμενης κόνεως ZnO | 136 |
| 8.3. Αποτελέσματα – Σχολιασμός | 143 |
| 8.4. Βιβλιογραφία 8 ^{ου} κεφαλαίου | 143 |
| 9. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΝΕΟΛΑΚΗΣ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO | 144 |
| 9.1. Κυκλική βολταμετρία | 144 |
| 9.2. Μελέτη χωρητικότητας πυκνωτή μέσω της κυκλικής βολταμετρίας..... | 151 |
| 9.3. Χαρακτηρισμός των ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα H ₂ SO ₄ | 154 |
| 9.4. Χαρακτηρισμός των ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα Na ₂ SO ₄ | 157 |
| 9.5. Αποτελέσματα | 160 |
| 9.6. Σχολιασμός | 163 |
| 9.6. Βιβλιογραφία 9 ^{ου} κεφαλαίου | 163 |
| 10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ..... | 165 |

| | |
|---|-----|
| 10.1. Γενικά συμπεράσματα | 165 |
| 10.2. Προτάσεις..... | 166 |
| 10.3. Βιβλιογραφία 10 ^{ου} κεφαλαίου | 166 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο άνθρακας μπορεί να αξιοποιηθεί για ηλεκτροχημικές εφαρμογές καθώς και για αποθήκευση ενέργειας. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών μεγάλο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην εφαρμογή των ανθράκων ως υλικά ηλεκτροδίων λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους, της εύκολης διαχείρισής τους και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Ο αμφοτερικός χαρακτήρας του άνθρακα επιτρέπει τη χρήση των πολύ καλών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων αυτού του στοιχείου από την κατάσταση του δότη έως αυτή του δέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον, τα ηλεκτρόδια άνθρακα ειδικά, έχουν την δυνατότητα να μπορούν να πολωθούν επαρκώς, ωστόσο η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους εξαρτάται έντονα από τη θερμική επεξεργασία, τη μικροδομή, την υβριδοποίηση και το περιεχόμενο σε ετεροάτομα. Οι άνθρακες που υπόκεινται σε μια ισχυρή διαδικασία οξειδωσης μπορούν να δώσουν πολύ καλές ιδιότητες ψευδο-χωρητικότητας λόγω των φαρανταϊκών οξειδο-αναγωγικών αντιδράσεων. Επίσης αγωγή πολυμερή αλλά και σωματίδια στη μικρο-νανο κλίμακα μεταλλικών οξειδίων (Ru, Mn, Co,..) που έχουν αποθεθεί σε άνθρακα, έχει βρεθεί ότι συνεισφέρουν στην ενίσχυση της ολικής χωρητικότητας μέσω γρήγορων φαινομένων φαρανταϊκής ψευδο-χωρητικότητας. Εκτός από τα παραπάνω, τα ανθρακούχα υλικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Τα νανοϋλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε ποικίλους τομείς της καθημερινότητάς μας, όπως στα τρόφιμα, στα ηλεκτρονικά, στα φάρμακα, καθώς εμφανίζουν διακριτές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε κλίμακα μεγαλύτερου μεγέθους, από τη μία λόγω του μεγέθους τους, και από την άλλη λόγω άλλων φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών που τους προσδίδει η νανοκλίμακα όπως το σχήμα και η επιφάνειά τους.

Στην οικογένεια των νανοϋλικών ανήκει και το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO, ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες όπως μηχανικές και ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ξεχωριστό καθώς παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής ενώ παράλληλα συνεχίζονται οι έρευνες για νέους τομείς αξιοποίησής του.

Στην έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρασκευάστηκαν δοκίμια υαλώδους άνθρακα (μετά από πυρόλυση/ενεργοποίηση δοκιμίων ρητίνης νεολάκης αναμεμειγμένης με βιόμαζα ελαιοπυρήνα σε αναλογία 60/40) και μελετήθηκαν οι (ιδανικότερες) συνθήκες της υδροθερμικής απόθεσης (νανο)δομών ZnO σε αυτά. Επίσης, διερευνήθηκε η προοπτική της χρησιμοποίησης/αξιοποίησής αυτών των υβριδικών δοκιμίων C/ZnO ως ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικούς (υπερ)πυκνωτές, με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας.

Συγκεκριμένα, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν, εργαστηριακά, από κατά βάση οικονομικά υλικά. Η μήτρα συνίσταται από ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΰδης, η οποία αναμίχθηκε με βιόμαζα ελαιοπυρήνα (πηγή άνθρακα) και πραγματοποιήθηκε η σκλήρυνση των δοκιμίων με HEXA (εξαμεθυλενοτετραμίνη). Τα σκληρωμένα δοκίμια πυρολύθηκαν προς πολυμερή άνθρακα και ενεργοποιήθηκαν για την αύξηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειάς τους. Επιπροσθέτως, σε επιλεγμένα δοκίμια τοποθετήθηκε έλασμα (κράμα NiCr3020

ειδικής αντίστασης 104 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ στους 20 °C) έτσι ώστε να διερευνηθούν οι δυνατότητες των δοκιμίων ως ηλεκτρόδια.

Η απόθεση (νανο)δομών ZnO στα δοκίμια άνθρακα έγινε με τη μέθοδο της υδροθερμικής απόθεσης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα σε ήπιες συνθήκες. Μελετήθηκε η επίδραση της προεπεξεργασίας των δοκιμίων (ενεργοποίηση ή μη) καθώς και πώς επηρεάζουν το είδος και οι συγκεντρώσεις των μητρικών διαλυμάτων δηλ. της περιεχόμενης βάσης (NaOH, NH₃) την υδροθερμική απόθεση του ZnO στα ανθρακούχα δοκίμια.

Οι χαρακτηρισμοί των υλικών που παράχθηκαν μελετήθηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων X και μέσω της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM/EDS). Ενώ, μέσω της κυκλικής βολταμετρίας ελέγχθηκε η δυνατότητα χρησιμοποίησης/αξιοποίησης των υβριδικών δοκιμίων C/ZnO ως ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικούς (υπερ)πυκνωτές.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ❖ Αποτελέσματα XRD : η καλύτερη απόθεση κρυσταλλικού ZnO παρατηρείται στο δοκίμιο ενεργοποιημένου άνθρακα Cact-NaOH-C0.32, που επεξεργάστηκε στη χαμηλή συγκέντρωση του μητρικού διαλύματος βάσης NaOH. Σε αυτό είναι περισσότερο διακριτές οι κύριες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων (100), (002) και (101) του ZnO πάνω στο υπόστρωμα του άνθρακα. Αμέσως επόμενο είναι το υλικό Cact-NH₃-C0.32, όπου η χρησιμοποιούμενη βάση στο μητρικό διάλυμα ήταν η NH₃ συγκέντρωσης 0.32 M
- ❖ Αποτελέσματα SEM/EDS: η απόθεση του στοιχείου Zn στο ενεργοποιημένο δοκίμιο άνθρακα Cact-NaOH-C8 φθάνει το 10 at.%. Οι αποθέσεις (νανο)δομών ZnO στα ενεργοποιημένα δοκίμια ήταν καλύτερες στη χαμηλή συγκέντρωση (0.32 M) της χρησιμοποιούμενης βάσης (NaOH ή NH₃) στο μητρικό διάλυμα. Στην περίπτωση της συγκέντρωσης 0.32 M NaOH, παρατηρούνται σφαιροειδή σωματίδια ZnO καθώς και συνενωμένες ράβδοι σε σχηματισμούς «λουλουδιών». Η παρουσία 0.32 M NH₃ ευνόησε τη δημιουργία ράβδων ZnO μεγαλύτερου μήκους πάνω στο ανθρακούχο δοκίμιο. Παράλληλα με την απόθεση ZnO πάνω στο ανθρακούχο υλικό, συμπαράχθηκε και ίζημα ZnO
- ❖ Με βάση τα ανωτέρω, η ενεργοποίηση των ανθρακούχων δοκιμίων αποτελεί μια απαραίτητη προεπεξεργασία των υλικών αυτών, ώστε να αυξηθεί η επιφάνεια και το πορώδες τους και να είναι αποτελεσματική η υδροθερμική απόθεση των δομών ZnO στην επιφάνειά τους
- ❖ Από τις μετρήσεις της ειδικής χωρητικότητας μάζας και επιφανείας που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας συμπεραίνεται ότι γενικά οι εναποθέσεις ZnO στα ενεργοποιημένα ανθρακούχα ηλεκτρόδια οδήγησαν σε αρκετά υψηλές τιμές της (ενδεικτικά οι μέγιστες 3 F/cm² και 70 με 125 F/g στον ηλεκτρολύτη Na₂SO₄ και 189 F/g, 9 F/cm² στον ηλεκτρολύτη H₂SO₄)

ABSTRACT

Carbon as a material can be used for electrochemical applications as well as for energy storage. In recent years, great interest has been focused on the application of carbon as electrode materials due to their high availability, ease of management and their relatively low cost. The amphoteric behaviour of carbon allows the exploitation of the very-good electrochemical properties this element exhibits, from the state of the electron donor to that of electron acceptor. Besides, carbon electrodes, in particular, have the potential to be sufficiently polarized; however, their electrical conductivity is highly dependent on their prior heat treatment, microstructure, hybridization and heteroatom content. Carbon that undergoes a strong oxidation process can give very-good pseudo-capacitance properties due to the faradaic redox reactions. Also, conductive polymers and particles in the micro-nanometer scale of metal oxides (Ru, Mn, Co, ..) deposited on carbon, have been found to contribute to the enhancement of total capacity through rapid phenomena of faradaic pseudo-capacity. In addition to the above, carbonaceous materials are environmentally friendly.

Nanomaterials are widely used in various areas of our daily lives, such as in the food industry, electronics, and medicine. On the one hand, this is because they exhibit distinct properties relative to the corresponding materials of a larger scale, and on the other hand, due to the physical or chemical characteristics originated from their nanoscale sizes, such as their shape and surface area.

The family of nanomaterials also includes zinc oxide, ZnO, a type II-IV semiconductor that has very-good properties such as mechanical and electrical, thermal and optical. These properties make zinc oxide a special material of great scientific and technological interest. In recent years, it has been used in many applications in state-of-the-art technologies while at the same time, research for new areas of its utilization continues.

In the research carried out in the present diploma thesis, glass-carbon specimens were manufactured (after carbonization/activation of novolac resin cylindric specimens, mixed with biomass of kernel olive in a ratio of 60/40) and the (optimum) conditions of hydrothermal deposition of ZnO (nano)-structures, were studied. Also, the prospect of using/utilizing these C / ZnO hybrid specimens as electrodes in electrochemical (super)-capacitors was investigated, with the aid of cyclic voltammetry.

Specifically, the samples were manufactured, in the laboratory, from basically low-cost materials. The matrix is a phenol-formaldehyde resin, mixed with biomass of kernel olive (source of carbon) and the specimens were cured with HEXA (hexamethylenetetramine). The cured specimens were pyrolyzed towards carbon polymers and activated to increase their porosity and specific surface area. Also, a wire (104 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ resistor NiCr3020 alloy at 20 °C) was placed on selected specimens to investigate the potential use of the specimens as electrodes.

The deposition of ZnO (nano)-structures on the carbon specimens was performed hydrothermally using an autoclave reactor under mild conditions. It is studied, the effect of

pre-treatment of the specimens (i.e. chemical activation), as well as how the type and concentrations of the mother solutions, i.e. the base content (NaOH, NH₃) influence the hydrothermal deposition of ZnO on the carbonaceous specimens.

The characterizations of the materials produced were studied by X-ray diffraction and Scanning electron microscopy (SEM / EDS). While, through the aid of cyclic voltammetry, the possibility of using/utilizing the C/ZnO hybrid specimens, as electrodes in electrochemical (super)-capacitors were examined.

Based on the results of this thesis, the following conclusions are drawn:

- ❖ XRD results: the best deposition of crystalline ZnO is observed on the activated carbon specimen Cact-NaOH-C0.32, which was treated at the low concentration of the NaOH base solution. In this specimen, the main reflection peaks of ZnO planes (100), (002) and (101) on the carbon substrate are more distinct. Next, it follows the material Cact-NH₃-C0.32, where the base used in the mother solution was NH₃ with a concentration of 0.32 M
- ❖ SEM / EDS results: the deposition of the element Zn on the activated carbon specimen Cact-NaOH-C8 reaches the value of 10 at.%. The deposits of ZnO (nano)-structures on the activated specimens were best at the lowest concentration (0.32 M) of the base used (NaOH or NH₃) in the mother solution. In the case of the 0.32 M NaOH, spherical ZnO particles, as well as fused rods in "flower" formations, are observed. The presence of 0.32 M NH₃ favoured the forming of longer ZnO rods on the carbon specimen. Along with the deposition of ZnO on the carbonaceous materials, a ZnO precipitate was co-produced
- ❖ Based on the above, the activation of carbonaceous samples is a necessary pre-treatment process, to increase their surface area and porosity and to be effective during their hydrothermal deposition of ZnO structures on their surface
- ❖ From the measurements of the specific mass and surface capacity, carried out with the aid of cyclic voltammetry, is concluded that generally, the ZnO deposits on the activated carbon electrodes led to quite-higher values. Indicatively the maximum were 3 F / cm² and 70 to 125 F / g at electrolyte Na₂SO₄ and 189 F / g, 9 F / cm² in electrolyte H₂SO₄

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΟ ΥΛΙΚΟ

Η χρησιμοποίηση ανθρακούχων υλικών για τη μετέπειτα εφαρμογή τους ως ηλεκτροδια έχει μεγάλη επιστημονική και τεχνολογική σημασία. Ο άνθρακας, εξαιτίας της αγωγιμότητάς του, αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για να διασπείρεται το μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται ανθρακούχα υλικά (εργαστηριακά παρασκευασμένα), όπου βασίζονται σε οικονομικά υλικά.

1.1. Γενικά

Η σημασία των πολυμερών υλικών στη καθημερινή ζωή, στη σύγχρονη τεχνολογία, αλλά και ειδικότερα στις τεχνολογίες που έχουν να κάνουν με την παραγωγή και τη χρήση ενέργειας είναι πολύ μεγάλη. Γενικά, στα πολυμερή, μέσω της χημείας και της επεξεργασίας τους, είναι δυνατόν να τροποποιηθούν οι ιδιότητές τους έτσι ώστε αυτά να χρησιμοποιηθούν για διάφορες εφαρμογές. Τα προϊόντα αυτά μπορούν να ληφθούν και από πρώτες ύλες, όπως είναι ο ορυκτός άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

Ως πολυμερές [1,2] ορίζεται μια ουσία, που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και τα οποία μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων. Στη μελέτη των μακρομοριακών ενώσεων (πολυμερών) ο τύπος της δομής που κυριαρχεί είναι το μεγάλο μόριο (μακρομόριο) με μορφή αλυσίδας από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Η ικανότητα ενός στοιχείου να σχηματίζει μακρομοριακές ενώσεις εξαρτάται από τη θέση του στο περιοδικό σύστημα των στοιχείων. Τα στοιχεία της πρώτης ομάδας και τα στοιχεία με σθένος 1 των άλλων ομάδων (υδρογόνο και αλογόνα) δεν μπορούν να σχηματίσουν πολυμερή, καθόσον για να σχηματίσει ένα στοιχείο μια αλυσίδα πρέπει να έχει σθένος τουλάχιστον δυο. Όταν ο κορμός της αλυσίδας του μακρομορίου αποτελείται από άτομα ενός στοιχείου, το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως ομοαλυσωτό πολυμερές, ενώ όταν αποτελείται από δυο ή περισσότερα στοιχεία χαρακτηρίζεται ως ετεροαλυσωτό πολυμερές.

Τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και σε οργανικά πολυμερή. Ως οργανικά πολυμερή χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται επίσης πολυμερή που περιέχουν και άλλα στοιχεία στο μακρομόριό τους με την προϋπόθεση ότι τα άτομα αυτών των στοιχείων δεν περιέχονται στον κορμό της κύριας αλυσίδας. Ως ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (περίπτωση π.χ. γραφίτη). Λαμβάνοντας ως κριτήριο την ύπαρξη ενός πολυμερούς στη φύση ή την αποκλειστικά συνθετική παρασκευή του διακρίνονται αυτά σε φυσικά και σε συνθετικά πολυμερή. Συνδυάζοντας αυτή την κατάταξη με την προηγούμενη διακρίνονται: τα οργανικά πολυμερή σε φυσικά (βιολογικά) και συνθετικά και τα ανόργανα πολυμερή σε ορυκτά και συνθετικά. Παραδείγματα φυσικών μακρομοριακών ενώσεων είναι το καουτσούκ, η γουταπέρκα, οι πολυσακχαρίτες (π.χ.

κυτταρίνη, άμυλο), οι πρωτεΐνες (π.χ. μετάξι, κερατίνη, ζελατίνη, καζεΐνη) [1,2]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οργανικά πολυμερή, συνθετικά όπως είναι οι ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης, καθώς και φυσικά οργανικά πολυμερή, όπως είναι τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά και συγκεκριμένα η βιόμαζα ελαιοπυρήνα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο γραφίτης εντάσσεται στα ανόργανα πολυμερή. Ο γραφίτης είναι μια από τις δυο κύριες αλλοτροπικές μορφές του στοιχείου άνθρακα (η άλλη είναι ο αδάμας), και έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα αποτελείται από σειρά εξαγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ μεταξύ των στοιβάδων ασκούνται ασθενείς δυνάμεις Van der Waals [3]. Σύμφωνα με την ορολογία σχετικά με τον «άνθρακα», όπως έχει καθοριστεί από τη Διεθνή Επιτροπή για Χαρακτηρισμό και Ορολογία του άνθρακα [4], ο όρος άνθρακα χωρίς μια πρόσθετη ονομασία ή ένα διευκρινιστικό επίθετο πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο για το χημικό στοιχείο άνθρακα. Αντίθετα, ορολογίες, όπως στερεός άνθρακα (solid carbon), ανθρακούχο υλικό (carbon material), ηλεκτρόδιο άνθρακα (carbon electrode), ίνες άνθρακα (carbon fibres) υποδηλώνουν υλικά που έχουν δομή «προσομοιάζουσα» (εξαγωνική διάταξη) με αυτήν του γραφίτη. Αυτά περιγράφονται λεπτομερέστερα στο Κεφάλαιο 2.

Γενικά τα ανθρακούχα υλικά, πέραν από το φυσικό γραφίτη και τους ορυκτούς άνθρακες (ανθρακίτης, λιγνίτης, τύρφη κ.λ.π.) που απαντώνται στη φύση, παράγονται από οργανικά πολυμερή (ή οργανικά υλικά ή οργανικές ύλες, μικρού μοριακού βάρους) με την διεργασία της ανθρακοποίησης. Η τελευταία ουσιαστικά αποτελεί πυρόλυση (δηλαδή θέρμανση του υλικού σε θερμοκρασίες κάτω από 1000 °C απουσία οξυγόνου) προς σχηματισμό στερεού ανθρακούχου υλικού. Τα ανθρακούχα υλικά, εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που υπήρχαν στο αρχικό οργανικό πολυμερές [3].

1.2. Συνθετικά οργανικά πολυμερή

1.2.1. Σύνθεση πολυμερών περιληπτικά

Τα πολυμερή παράγονται από ορισμένες απλές χημικές ενώσεις, που ονομάζονται μονομερή, με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση, που ονομάζεται πολυμερισμός. Μονομερές είναι μια απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση. Η προϋπόθεση, για να χαρακτηριστεί ως μονομερές μια απλή χημική ένωση, είναι να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δυο μονοδραστικές ομάδες. Δηλαδή να έχει βαθμό δραστικότητας τουλάχιστον δύο. Ως πολυμερισμός (polymerization) ορίζεται μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς [1,5]. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού, βάσει του μηχανισμού και της κινητικής της αντίδρασης, διακρίνονται σε δυο κατηγορίες:

α) αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, όπου περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως και πολυπροσθήκης και

β) αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (step – reaction polymerization) χαρακτηρίζονται από την αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που βρίσκονται στο μίγμα αντιδράσεως και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Ένα μονομερές αντιδρά με ένα άλλο μονομερές ή ένα αναπτυσσόμενο (αυξανόμενο ως προς το μέγεθος) μόριο, καθώς επίσης και τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις αυτές προχωρούν κατά στάδια. Η πολυσυμπύκωση (polycondensation), είναι μια χημική αντίδραση, κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων (με βαθμό δραστικότητας μεγαλύτερο του δύο) με απόσπαση μικρού μοριακού βάρους ένωσης (π.χ. νερού ή αλκοόλης), η οποία προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Η πολυπροσθήκη (polyaddition) είναι μια χημική αντίδραση, κατά την οποία προστίθενται διδραστικές τουλάχιστον ενώσεις προς σχηματισμό μακρομορίων, χωρίς να αποσπώνται ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Συχνά σε κάθε στάδιο της αντιδράσεως μαζί με την σύνδεση των βασικών δομικών μονάδων εμφανίζεται συγχρόνως και κάποια μετάθεση ενός ατόμου υδρογόνου [1,2,5].

Οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (chain polymerization), είναι χημικές αντιδράσεις μονομερών ενώσεων, που φέρουν δραστικούς διπλούς δεσμούς ή περιέχουν δακτυλίους τέτοιους, οι οποίοι με ή χωρίς την επίδραση διεγερτών ή καταλυτών σχηματίζουν μακρομόρια με ταχύτατες διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Το μονομερές, αντιδρά γενικά μόνον με την άκρη μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας μακρομορίου, δηλαδή υπάρχει στο άκρο της ένα ενεργό κέντρο. Ανάλογα με το ενεργό κέντρο, οι αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού διακρίνονται σε: α) αντιδράσεις μηχανισμού ελευθέρων ριζών (ενεργό κέντρο: ρίζα) και β) αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών (ιοντικού μηχανισμού). Οι τελευταίες διακρίνονται σε αντιδράσεις ομογενούς καταλύσεως και ειδικότερα σε ανιοντικές (ενεργό κέντρο: ανιόν) και κατιοντικές (ενεργό κέντρο: κατιόν), και αντιδράσεις ετερογενούς καταλύσεως (στερεοειδικό πολυμερισμοί με ενεργό κέντρο σύμπλοκη ένωση) [1,2,5].

1.2.2. Δομή πολυμερών

Η δομή των μακρομοριακών ενώσεων, περιγράφεται συγκεντρωτικά από τη χημική και τη φυσική δομή. Η χημική δομή αναφέρεται στη δόμηση του μακρομορίου, ενώ η φυσική δομή στη δόμηση συγκροτημάτων μακρομορίων. Η χημική δομή περιγράφεται από τη σύσταση και τη στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση. Η σύσταση (constitution) αφορά στη λεπτομερειακή περιγραφή ενός μακρομορίου (κορμός του μακρομορίου, υποκαταστάτες, μέγεθος μακρομορίου κ.λ.π.) και η στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση (configuration) δίνει τη διευθέτηση στο χώρο των ατόμων του μορίου και ειδικότερα γύρω από κάθε ασύμμετρο άτομο άνθρακα της αλυσίδας του μακρομορίου (ατακτικά και τακτικά πολυμερή, ανάλογα με την τοποθέτηση του υποκαταστάτη τυχαία ή με κανονικότητα) [1,2,5].

Η φυσική δομή περιγράφεται από τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα. Ο προσανατολισμός (orientation) αναφέρεται στην προτιμώμενη διεύθυνση που παίρνουν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων στην στερεά κατάσταση χωρίς να διαμορφώνεται μια τάξη σε μεγαλύτερες περιοχές. Απεναντίας, η κρυσταλλικότητα (crystallinity) προϋποθέτει μια τρισδιάστατη προτιμώμενη διευθέτηση των αλυσίδων αλλά επίσης και μια αυστηρή,

αμοιβαία συσχέτιση μεταξύ των κορυφών ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Ως κορυφές του πλέγματος μπορούν να θεωρηθούν τα μέλη των αλυσίδων [1,2,5].

Το πολυμερές υλικό αποτελείται από μακρομόρια (macromolecules) (μόρια πολύ μεγάλου μεγέθους) ή αλυσίδες μακρομορίων. Κάθε μακρομόριο ή αλυσίδα μακρομορίου έχει τον κορμό (ή βασική ή κύρια αλυσίδα) και (ενδεχομένως) τον υποκαταστάτη, ο οποίος επαναλαμβάνεται καθ' όσον περιέχεται στη δομική μονάδα και είναι ίδιος με τον υποκαταστάτη του μονομερούς από το οποίο προέρχεται το πολυμερές. Τα μακρομόρια διαφέρουν όχι μόνο ως προς τη σύσταση της αλυσίδας και τη σύνδεση ή αντίστοιχα τη διαδοχή των δομικών μονάδων, αλλά και ως προς τη μοριακή αρχιτεκτονική [1,2,5].

Η μοριακή αρχιτεκτονική καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους οι επί μέρους μακρομοριακές αλυσίδες. Οι τελευταίες διακρίνονται σε γραμμικές (ή μη διακλαδωμένες αλυσίδες), διακλαδωμένες και πλέγματα αλυσίδων.

Η απλούστερη μοριακή αρχιτεκτονική αφορά μη διακλαδωμένες ή «μιας διαστάσεως» αλυσίδες που ονομάζονται επίσης γραμμικές αλυσίδες (έχουν δυο άκρα). Οι υποκαταστάτες που είναι διευθετημένοι κανονικά θεωρούνται ως μη διακλαδώσεις και το αντίστοιχο πολυμερές είναι μη διακλαδωμένο [1,2,5].

Σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές (branching=διακλάδωση) τα μόρια αποτελούνται από την κύρια αλυσίδα ή κορμό του πολυμερούς και από τους κλάδους ή πλευρικές διακλαδώσεις ή πλευρικές αλυσίδες (περιλαμβάνονται περισσότερα από δυο άκρα). Ως κύρια αλυσίδα, χαρακτηρίζεται το μακρύτερο ενιαίο τμήμα της συνολικής αλυσίδας. Οι πλευρικές διακλαδώσεις μπορούν να είναι μικρού ή μεγάλου μήκους. Το διακλαδωμένο μακρομόριο αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις του χώρου [1,5].

Η τρίτη κατηγορία μοριακής αρχιτεκτονικής είναι τα πολυμερή πλέγματος. Σε αυτά τα πολυμερή υπάρχουν διασταυρούμενες συνδέσεις (cross – linking = διασταύρωση πλέγματος), έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα πλέγμα που μπορεί να αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις ή συνήθως τρεις διαστάσεις του χώρου. Αυτά τα πλέγματα μπορεί να είναι διευθετημένα (ή οργανωμένα ή να έχουν τάξη) όπου οι διασταυρώσεις τους γίνονται με χημικό δεσμό, ή μη διευθετημένα πλέγματα όπου οι διασταυρώσεις είναι χημικές ή φυσικές.

Η μορφολογία ενός συνόλου μακρομορίων δηλαδή η μορφή που αποκτούν τα μακρομόρια με τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και που αυτή αντικατοπτρίζει τη μορφή του πολυμερούς (από απόψεως μικροδομής και όχι μακροσκοπικής θεωρήσεως) διακρίνεται γενικά σε κρυσταλλική δομή (κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά πολυμερή), σε μεσόμορφες δομές, σε άμορφη κατάσταση, στον προσανατολισμό και σε άλλες μορφές μακρομοριακών συστημάτων (όπως αδρομερή συμπολυμερή κ.λ.π.). Για τη στερεά κατάσταση των πολυμερών υπάρχουν δυο ιδανικές καταστάσεις: πολυμερή με τέλειους κρυστάλλους (ideal crystals) και πλήρως άμορφα πολυμερή (totally amorphous). Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή περιέχουν κρυσταλλικές περιοχές καθώς και άμορφες περιοχές. Οι κρύσταλλοι εμφανίζουν μια τάξη σε τρεις διαστάσεις, ενώ αντιθέτως τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν καμία τάξη. Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις που παρουσιάζουν τάξη σε μια διάσταση ή σε δυο διαστάσεις και ονομάζονται αυτές μεσοφάσεις (mesophases) ή μεσόμορφες δομές

(mesomorphic structures), καθ'όσον ευρίσκονται στο μέσον μεταξύ της πλήρους τάξεως δομών και αυτών της πλήρους ελλείψεως τάξης. Οι υγροί κρύσταλλοι (liquid crystals) αποτελούν τη συνηθέστερη κατηγορία μεσοφάσεων. Η υγρή κρυσταλλικότητα (liquid crystallinity) δημιουργείται όταν τα μόρια περιέχουν μεσογενή (mesogens), τα οποία είναι μικρά, ραβδόμορφα μέρη που συμπεριλαμβάνουν ολόκληρο το μόριο σε χαμηλού μοριακού βάρους υγρούς κρυστάλλους (LCs) ή τμήματά τους περιλαμβάνονται σε πολυμερείς υγρούς κρυστάλλους (LCPs). Τα μεσογενή είναι ανισότροπα και προσανατολίζονται σε σχέση με τον κατά μήκος άξονά τους, αλλά όχι σε σχέση με τις θέσεις τους. Οι υγροί κρύσταλλοι κατέχουν ορισμένη οργανωμένη δομή όπως οι κρύσταλλοι, αλλά ρέουν όπως τα υγρά [1,5].

1.2.3. Κατάταξη οργανικών πολυμερών

Τα οργανικά πολυμερή κατατάσσονται βάσει διαφόρων κριτηρίων :

A) Βάσει των στοιχείων της κύριας αλυσίδας και τη χημική σύσταση, [1] τα πολυμερή διακρίνονται σε ομοαλυσωτά και ετεροαλυσωτά πολυμερή.

Τα ομοαλυσωτά πολυμερή περιλαμβάνουν: πολυμερή κορεσμένων υδρογονανθράκων (όπως το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο κ.ά.), πολυμερή ακόρεστων υδρογονανθράκων (όπως το πολυϊσοπρένιο και το πολυβουταδιένιο), πολυμερή περιέχοντα αλογόνο (όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο), πολυμερείς αλκοόλες και παράγωγά τους (όπως η πολυβινυλική αλκοόλη), πολυμερείς αλδεΐδες και κετόνες (όπως η πολυβινυλική μεθυλοκετόνη), πολυμερή οξέα και παράγωγά τους (όπως το πολυμεθακρυλικό οξύ, το πολυακρυλονιτρίλιο κ.ά.), πολυμερή περιέχοντα άζωτο σε παράπλευρη ομάδα (όπως η πολυβινυλική αμίνη), πολυμερή με αρωματική παράπλευρη ομάδα (όπως το πολυστυρένιο), πολυμερή με αρωματικό δακτύλιο στον κορμό της αλυσίδας (όπως τα πολυμερή φαινόλης – φορμαλδεΐδης / νεολάκη και τα πολυφαινυλένια) και πολυμερή συζυγιακών δεσμών (εκτός αρωματικών) (όπως τα πολυακετυλένια).

Τα ετεροαλυσωτά πολυμερή περιλαμβάνουν: πολυμερή περιέχοντα οξυγόνο στον κορμό της αλυσίδας (όπως το πολυαιθυλενοξείδιο, πολυακετάλες όπως η κυτταρίνη που αποτελείται από το μονομερές της γλυκόζης), πολυμερή περιέχοντα άζωτο στον κορμό της αλυσίδας (όπως η πολουουρία), πολυμερή περιέχοντα θείο στον κορμό της αλυσίδας (όπως τα πολυσουλφίδια) και τέλος τα οργανοπυριτικά πολυμερή (όπως τις πολυσιλοξάνες).

B) Βάσει της μηχανοθερμικής συμπεριφοράς τους [1,2,5], τα πολυμερή διακρίνονται σε: θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ελαστομερή. Τα πολυμερή κατατάσσονται σε αυτές τις τρεις κατηγορίες, με κριτήριο τη φυσική συμπεριφορά τους (π.χ. κατά τη θέρμανσή τους) σε συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους. Αυτές οι κατηγορίες περιγράφονται συνοπτικά ως εξής:

Θερμοπλαστικά (Thermoplastics), τα οποία αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Αυτό το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό, με αποτέλεσμα το πολυμερές να μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες (φουσκώνουν) και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings ή thermosetting resins), είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Δηλαδή, τα μόρια των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται συνοχή στο πλέγμα, τέτοια ώστε το πολυμερές δεν μπορεί πλέον να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι μη επαναλήψιμη. Οι ιδιότητές τους είναι ότι είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες.

Ελαστομερή ή Ελαστικά (elastomers), είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά (όταν παύσει να ασκείται η εφελκούμενη δύναμη). Τα μακρομόρια των ελαστομερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν τυπικό πλέγμα. Οι διασταυρώσεις στα ελαστομερή παίζουν το ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά όταν παύσει να ασκείται η εξωτερική δύναμη, το υλικό λαμβάνει πάλι την αρχική του μορφή. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

Συνήθως για την αναγνώριση της χρήσης ενός συνθετικού πολυμερούς ως θερμοσκληρυνόμενου, αναφέρεται το πολυμερές ως ρητίνη (resin), ενώ ως ελαστομερούς αναφέρεται στην πράξη ως ελαστικού / καουτσούκ (rubber) [1].

Γ) Μια άλλη κατάταξη περιλαμβάνει την κατηγοριοποίηση των πολυμερών βάσει της μορφής παραδόσεως (διαθέσεως του πολυμερούς) [1]. Τα πολυμερή από την παραγωγή διατίθενται σε διάφορες μορφές για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Οι συνθετικές ρητίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις που βρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά και που λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές μόνο κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας τους. Οι συνθετικές ρητίνες διακρίνονται σε:

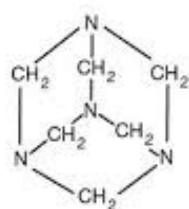
α) βασικές ύλες για βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, με τη μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων

β) τεχνικές ρητίνες που είναι συνδεδεμένα μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητό λίθο και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία πολυμερών και συνήθως επεξεργάζονται με πρόσθετα προς μια «μάζα μορφώσεως» ή ως «ρητίνη χύτευσης» (με απόχυση σε ένα καλούπι).

1.2.4. Ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης

Ο όρος «φαινολική ρητίνη» είναι ένας όρος που περιγράφει την εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία προϊόντων που προέρχονται από την αντίδραση φαινολών με αλδεΐδες. Η αλδεΐδη που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά είναι η φορμαλδεΐδη, αλλά μερικές φορές μικρά ποσά από ακεταλδεΐδη και φουρφουραλδεΐδη επίσης χρησιμοποιούνται [2,5,6].

Το προϊόν της αντίδρασης φαινόλης (P) – φορμαλδεΐδης (F) μπορεί να είναι μια χαμηλού μοριακού βάρους, διαλυτή σε νερό, ρητίνη, ένα προϊόν ενδιάμεσου μοριακού βάρους διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, ή ένα υψηλού μοριακού βάρους στερεό. Στην εμπορική μορφή μπορεί να χρησιμοποιείται ως υγρό ή διάλυμα, ως καθαρή ρητίνη, ως στερεό ή σκόνη, ή τροποποιημένο με αδρανή ή ρητινώδη πληρωτικά μέσα. Οι περισσότερες φαινολικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενες. Η ρητίνη μπορεί να παραδοθεί στο χρήστη έτοιμη να σκληρυνθεί ή αλλιώς υπάρχει και η περίπτωση να δοθεί στη προσωρινή μορφή θερμοπλαστικής νεολάκης όπου ένας σκληρυντής, η εξαμεθυλενοτετραμίνη (αλλιώς “Hexa”) θα προστεθεί (Σχήμα 1.1). Η ιδιότητά της να είναι αρχικά μια χαμηλού μοριακού βάρους, εύτηκτη, διαλυτή ρητίνη η οποία μπορεί εύκολα να χειριστεί και έπειτα να πολυμεριστεί σε ένα υψηλού μοριακού βάρους, θερμοανθεκτικό υλικό, είναι αυτή η ιδιότητα που αποτελεί τη βάση για τις ευρείες, ποικίλες και σημαντικές χρήσεις της ανά τον κόσμο [6].



Σχήμα 1.1. Δομή της εξαμεθυλενοτετραμίνης (hexa)

Οι φαινολικές ρητίνες προκύπτουν από το σταδιακό πολυμερισμό διδραστικών (difunctional) μονομερών (αλδεΐδες) με μονομερή δραστηριότητας (functionality) μεγαλύτερης του 2 (φαινόλες) [6]. Ως τυπικό παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η αντίδραση της φαινόλης σε αλκαλικό μέσο που προσλαμβάνει φορμαλδεΐδη με ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση. Κατά αυτήν την αντίδραση (υδροξυμεθυλίωση) η φαινολική υδροξυλική ομάδα κατευθύνει τους μεθυλο- υποκαταστάτες (-CH₂OH) σε θέσεις όρθο (δύο θέσεις) και πάρα [1,2]. Οι φαινόλες με χαμηλότερη δραστηριότητα χρησιμοποιούνται για την ενσωμάτωση ειδικών ιδιοτήτων στην ρητίνη (επικαλύψεις, συγκολλητικά υλικά). Οι φαινόλες είναι μονομερή που έχουν δραστηριότητα από 1 έως 3 ανάλογα με την υποκατάσταση. Οι αλδεΐδες είναι διδραστικές. Στην πράξη ελαττωμένη δραστηριότητα προκύπτει με την αύξηση του μοριακού βάρους.

Η ακολουθία των αντιδράσεων περιλαμβάνει τρεις αντιδράσεις: προσθήκη φορμαλδεΐδης στη φαινόλη, ανάπτυξη της αλυσίδας ή σχηματισμός του προπολυμερούς και τελικά δημιουργία διασταυρώσεων ή αντίδραση σκλήρυνσης. Ο ρυθμός της αντίδρασης φαινόλης – φορμαλδεΐδης σε pH 1 έως 4 είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του ιόντος υδρογόνου, πάνω από pH 5 είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του υδροξυλιόντος, επιδεικνύοντας μια αλλαγή στο μηχανισμό της αντίδρασης. Δυο μορφές προπολυμερούς παραλαμβάνονται ανάλογα με το pH [7].

Καθώς η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη είναι σχετικά μικρά μόρια και ο πολυμερισμός έχει ως αποτέλεσμα μια μάλλον σφιχτά πεπλεγμένη δομή, οι φυσικές ιδιότητες της σκληρυμένης ρητίνης ενέχουν χαμηλό βαθμό ευκαμψίας και καλή αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τα ειδικά χαρακτηριστικά των

προϊόντων αντίδρασης φαινόλης – φορμαλδεΐδης. Οι μεταβλητές, οι οποίες χωρίζουν τις φαινολικές ρητίνες σε δυο μεγάλες κατηγορίες είναι το pH του καταλύτη, ειδικά αν είναι όξινος ή βασικός, και η αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΐδης, ειδικά αν είναι περισσότερο ή λιγότερο από 1 mole φορμαλδεΐδης ανά mole φαινόλης [6].

Οι καταλύτες είναι απαραίτητοι για την εκκίνηση της αντίδρασης. Ένας όξινος καταλύτης μπορεί να προστεθεί για να μειώσει το pH. Όσο μικρότερο είναι το pH, τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση, με το ρυθμό να είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του υδρογονοϊόντος. Η κλίμακα του pH που έχει πρακτικό ενδιαφέρον είναι μεταξύ 0.5 και 1.5. Από την άλλη μεριά ένας βασικός καταλύτης μπορεί να προστεθεί για να αυξήσει το pH. Η επίδραση μιας αυξανόμενης υψηλής βασικότητας, που είναι ορισμένες φορές πιο περίπλοκη είναι να επιταχύνει την αντίδραση. Δυο βασικές περιοχές διακρίνονται: μια ενδιάμεση περιοχή από 4-7 και μια έντονη βασική περιοχή μεταξύ 7 και 11. Πάνω από pH 11 επιπρόσθετοι παράγοντες εισέρχονται, αφού το ποσό της βάσης που απαιτείται θα έχει υπερβεί τα ποσά καταλύτη και θα βρίσκεται στην κλίμακα των μοριακών αναλογιών [6].

Η αντίδραση μεταξύ της φαινόλης και της φορμαλδεΐδης σε μια ισχυρά όξινη περιοχή του pH συμβαίνει ως μια ηλεκτρονιόφιλη υποκατάσταση. Οι καταλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το οξαλικό οξύ, το θειικό οξύ κ.ά. Συγκεκριμένα το οξαλικό οξύ (σημείο τήξης 101.5 °C), είναι το κυρίαρχο οξύ για την παραγωγή ρητινών νεολάκης. Το οξαλικό οξύ εξαχνώνεται σε κενό στους περίπου 100 °C και σε κανονική πίεση στους 157 °C χωρίς αποσύνθεση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (180 °C) αποικοδομείται προς διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Οι νεολάκες παραλαμβάνονται από την αντίδραση της φαινόλης με τη φορμαλδεΐδη σε μια ισχυρά όξινη περιοχή του pH. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε μια μοριακή αναλογία 1 mol φαινόλης προς 0.75 – 0.85 moles φορμαλδεΐδης. Οι νεολάκες είναι γραμμικά ή ελαφρώς διακλαδισμένα (branched) προϊόντα συμπύκνωσης που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου ενός σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους έως προσεγγιστικά 2000. Αυτές οι ρητίνες είναι διαλυτές και μόνιμα εύτηκτες, δηλαδή θερμοπλαστικές, και σκληρύνονται με προσθήκη ενός σκληρυντή, σχεδόν αποκλειστικά της HMTA (Hexa) [7].

Εάν ένα καταλυόμενο μίγμα φαινόλης και φορμαλδεΐδης περιέχει 1 ή περισσότερα από 1 mole φορμαλδεΐδης ανά mole φαινόλης, τότε περιέχει τα συστατικά και τη δραστηριότητα ώστε να παράγει μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη. Αυτή θα είναι ρητίνη ενός σταδίου (one – step resin). Μια ρητίνη ενός σταδίου ονομάζεται ρεζόλη.

Εάν το αντιδρών μίγμα περιέχει λιγότερα από 1 mole φορμαλδεΐδης ανά mole φαινόλης, τότε έχει ικανοποιητική δραστηριότητα αλλά όχι αρκετά συστατικά για να αναπτυχθούν διασταυρώσεις για να γίνει θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη και έτσι παράγεται μια θερμοπλαστική ρητίνη. Αυτό, φυσικά, απαιτεί ότι η αρχική αναλογία θα διατηρείται. Όταν ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι όξινος το προϊόν είναι θερμοπλαστικό (αλλά μπορεί να γίνει θερμοσκληρυνόμενο με την προσθήκη ενός παράγοντα που δημιουργεί διασταυρώσεις όπως η “Hexa”) και ονομάζεται ρητίνη νεολάκης.

Όταν ο καταλύτης είναι αλκαλικός και υπάρχει λιγότερο από 1 mole φορμαλδεΐδης ανά mole φαινόλης το αρχικό προϊόν αποτελείται από ένα διάλυμα από ρητίνη ενός σταδίου σε

φαινόλη. Με την επίδραση της θερμότητας χωρίς απώλεια φαινόλης αυτό μπορεί να μετατραπεί σε νεολάκη. Αυτό το στάδιο της νεολάκης είναι πολύ σημαντικό εμπορικά ως ένα στάδιο για την παραγωγή ρητινών με ένα υψηλό ποσοστό σε ορθο- υποκατάστατα σε κλίμακα pH 4-7. Σε υψηλότερες τιμές pH μια πιο υψηλά διασταυρωμένη δομή θα προκύψει. Αν η περίσσεια ελεύθερης φαινόλης απομακρυνθεί πριν την αντίδραση με αυτή τη διασταυρωμένη ρητίνη, η ρητίνη ενός σταδίου θα αντιδράσει προς σχηματισμό ενός πήγματος ή γέλη ή ζελ «gel» [6].

Ο προοδευτικός (progressive) ή πεπερασμένος (finite) πολυμερισμός που κοινώς αναφέρεται ως σκλήρυνση διακρίνεται από διασταύρωση κυρίως γραμμικών αλυσίδων με εμφάνιση πήγματος σε κάποιο ενδιάμεσο στάδιο της αντίδρασης πολυμερισμού. Στο σημείο πήγματος το σύστημα χάνει ρευστότητα, αφού το πήγμα είναι αδιάλυτο σε όλους τους διαλύτες σε υψηλές θερμοκρασίες. Το πήγμα αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός μη πεπερασμένου δικτύου (infinite network) στο οποίο τα μόρια του διασταυρωμένου πολυμερούς (cross – linked polymer) μετασχηματίζονται σε μακροσκοπικά μόρια. Το μέρος του πολυμερούς που δεν είναι ως πήγμα παραμένει διαλυτό (sol). Καθώς ο πολυμερισμός προχωρεί πέρα από το σημείο πήγματος, το ποσό του πήγματος αυξάνεται σε βάρος του (διαλυτού) λύματος «sol». Σύμφωνα με το στατιστικό μοντέλο Flory – Stockmayer, το οποίο περιγράφει τη συμπύκνωση ενός τριδραστικού (trifunctional) μονομερούς (φαινόλης) με ένα διδραστικό (difunctional) μονομερές (φορμαλδεΐδη), ο σχηματισμός πήγματος (ή ζελατινοποίηση) πρέπει να συμβαίνει σε μια αναλογία P/F 0.75. Το μοντέλο υποθέτει ίση αντιδραστικότητα των θέσεων αντίδρασης, απουσία φαινομένων υποκατάστασης και απουσία ιδιοσυμπύκνωσης (self condensation) [7].

Η σκλήρυνση των ρητινών νεολάκης διεξάγεται γενικά με αντίδραση με την εξαμεθυλενοτετραμίνη (“Hexa”). Αυτή είναι ένα άσπρο κρυσταλλικό προϊόν φορμαλδεΐδης και αμμωνίας το οποίο εξαχνώνεται πολύ γρήγορα στους 150 °C. Η χρήση της είναι να παρέχει το απαραίτητο δίκτυο διασταυρώσεων, που είναι απαραίτητο για τη σκλήρυνση των ρητινών νεολάκης [6].

Οι φαινολικές ρητίνες αποτελούν ένα πολύ σημαντικό σύστημα ρητινών και χρησιμοποιούνται ευρέως ως συνδετικά υλικά για μια ποικιλία υλικών όπως το ξύλο, το γυαλί, το μέταλλο, το χαρτί, το ελαστικό και άλλα με ευνοϊκά χαρακτηριστικά κόστους / απόδοσης που υπερβαίνουν τα περισσότερα από τα άλλα συστήματα πολυμερικών ρητινών [8].

Οι χρήσεις τους περιλαμβάνουν: την παραγωγή υλικών χύτευσης (molding materials), πολυστρωμάτων (laminates), επικαλύψεων (coatings), υλικών τριβής (friction materials), παραγωγή υλικών για συνδεδεμένα λειαντικά μέσα (bonded abrasives), υλικά θερμικής μόνωσης (thermal insulation), εφαρμογές σε χυτήρια κ.ά. [6].

Οι ρητίνες ρεζόλης και νεολάκης αποτελούν δραστικά ενδιάμεσα, τα οποία υπόκεινται σε μια ποικιλία χημικών μετασχηματισμών προς σχηματισμό διαφόρων αναβαθμισμένων συστημάτων ρητινών. Αυτές οι νέες εφαρμογές περιλαμβάνουν: α) τις ρητίνες Φαινόλης Ρεζορκινόλης Φορμαλδεΐδης (Phenol Resorcinol Formaldehyde (PRF) (οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε σύνθετα πολυμερών ενισχυμένων με ίνες), β) τη νανοτροποποίηση (Nanomodification) (η τεχνική προσέγγιση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων

σε μήτρα ρητίνης φαινολικού τύπου και έχει ως αποτέλεσμα ενισχυμένη απόδοση του συνθέτου), γ) τις καινοτόμες διεργασίες νεολάκης (Novel Novolak Process) (όπως την πιθανή υψηλότερη μετατροπή φαινόλης και την ελάττωση του μεγάλου βήματος εκλύσεως αερίων και ελαττώνει την ανεπιθύμητη μεγάλη κατανομή μοριακού βάρους), δ) τα ιοντικά υγρά (έχει αναφερθεί ότι η χρήση του θειϊκού οξέος με ιοντικό υγρό ως διαλύτη επιτρέπει την παραγωγή φαινολικής ρητίνης με ένα δρόμο ανεξάρτητο του οξέος), ε) τα υβρίδια φαινολών (Phenolic Hybrids) (ανεξάρτητα από τη χρήση των ιοντικών υγρών ως διαλύτες, αυτά έχουν εξεταστεί και ως συμμετέχοντα στην αντίδραση για παραγωγή ασυνήθιστων φαινολικών υβριδίων (όπως με διασταύρωση μέσω πάρα- τολουόλο σουλφονικού οξέος μέσα σε ιοντικά υγρά, πράγμα που οδηγεί σε υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας ιοντικά υγρά – υβρίδια φαινολικής ρητίνης) και στ) τα πολυ-αρυλ-αιθεραμίδια (poly aryl ether amide) (τα οποία αποτελούν συστατικά μέρη σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες ρητινών για χρήσεις στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία ηλεκτρονικών). Οι ρητίνες νεολάκης και ρεζόλης αποτελούν αντιδρώντα ενδιάμεσα προϊόντα που υφίστανται χημικούς μετασχηματισμούς προς βελτιωμένα και σε πολλές περιπτώσεις αναβαθμισμένα συστήματα ρητινών για προϊόντα επιπρόσθετης (προστιθέμενης) αξίας [8].

1.3. Φυσικά οργανικά πολυμερή

1.3.1. Λιγνινοκυτταρινούχα υλικά (κυτταρίνη-ημικυτταρίνη-λιγνίνη)

1.3.1.1. Ξύλο

Η χρησιμότητα του ξύλου προέρχεται από το συνδυασμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του, τις οποίες δεν κατέχει κανένα άλλο υλικό. Το ειδικό βάρος του, η αντοχή, η χαμηλή αγωγή θερμότητας, οι ιδιότητες της επιφάνειάς του και η ευκολία της χρήσης και της επεξεργασίας του είναι πλεονεκτήματα για πολλές εφαρμογές. Η χημική αδράνειά του, παρά τη δραστικότητα ορισμένων συστατικών του, καθιστά τη χρησιμοποίησή του προτιμότερη από άλλα δομικά υλικά. Όμως δεν είναι όλες οι ιδιότητές του επιθυμητές. Το πορώδες του επιτρέπει την προσρόφηση νερού και άλλων ενώσεων, οι οποίες μπορεί να ελαττώνουν την αξία του και να επηρεάζουν την διαστατική του σταθερότητα. Η ευπάθειά του σε καύση και αποσύνθεση μπορεί να περιορίζουν τη χρήση του και να απαιτούν ειδική επεξεργασία για την ενίσχυση της σταθερότητας και διατήρησής του [9].

Το ξύλο είναι ένα ανομοιόμορφο υλικό τόσο από άποψη δομής και φυσικών ιδιοτήτων όσο και από άποψη χημικής σύστασης και χημικής συμπεριφοράς. Το ξύλο ως οργανικό υλικό αποτελείται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Η ανάλυση κατά στοιχείο ξηρής μάζας ξύλου δείχνει ότι το ξύλο αποτελείται περίπου κατά 50% C, 6% H και 44% O. Στο ξύλο υπάρχουν επίσης μικρές ποσότητες αζώτου (0.1-1%) και ένας μεγάλος αριθμός μεταλλικών στοιχείων. Στο ξύλο περιλαμβάνονται [10]:

1) Μακρομοριακές ενώσεις (πολυμερείς) χημικές ενώσεις, οι περισσότερες από τις οποίες αποτελούν τα δομικά συστατικά του ξύλου. Υπάρχουν σε όλα τα είδη και ποικίλουν κυρίως μόνο στην ποσοτική συμμετοχή τους στη δόμηση της ξύλινης μάζας. Οι πολυμερείς χημικές ενώσεις που αποτελούν τα συστατικά του ξύλου αναφέρονται παρακάτω [10]:

A) Οι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι είναι πολυμερείς ουσίες που σχηματίζονται με βιοχημική ένωση (πολυμερισμό) άλλων σακχάρων. Στους πολυσακχαρίτες ανήκουν η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες, οι πηκτινικές ουσίες και το άμυλο.

α) Η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό του ξύλου. Αποτελεί το 40-45% περίπου της ξύλινης μάζας. [10]. Η κυτταρίνη συνοδεύεται πάντα με τους σχετικούς πολυσακχαρίτες, τις ημικυτταρίνες [9].

β) Οι ημικυτταρίνες είναι όρος που αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών. Είναι γραμμικές ή διακλαδωμένες πολυμερείς ενώσεις δύο ή περισσότερων απλών σακχάρων (γλυκόζης, μαννόζης, γαλακτόζης, ξυλόζης, αραβινόζης, ουρονικού οξέος και σπανιότερα ραμνόζης). Οι ημικυτταρίνες ανάλογα με το είδος του ξύλου αποτελούν το 15-42% της ξύλινης μάζας και είναι στενά συνδεδεμένες με την κυτταρίνη στη δόμηση των κυτταρινικών τοιχωμάτων. Το σύνολο της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών του ξύλου ονομάζεται ολοκυτταρίνη [10].

γ) Οι πηκτινικές ουσίες είναι πολυμερείς ενώσεις σακχάρων και παραγώγων τους, κυρίως γαλακτουρονικού οξέος και ομοιάζουν με τις ημικυτταρίνες. Οι μοριακές αλυσίδες τους είναι έντονα διακλαδισμένες και έχουν μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από τις ημικυτταρίνες. Αποτελούν μικρό ποσοστό (λιγότερο από 1%) της μάζας του ξύλου [10].

δ) Το άμυλο είναι γραμμικό πολυμερές της α- D- γλυκόζης. Απαντάται σε πολύ μικρές ποσότητες στο ξύλο. Δεν αποτελεί δομικό συστατικό [10]. Η πλήρης όξινη υδρόλυση των πολυσακχαριτών στο ξύλο αποδίδει τους πέντε μονοσακχαρίτες, τις χαρακτηριστικές για όλα τα ξύλα: τις εξόζες γλυκόζη, μαννόζη και γαλακτόζη και τις πεντόζες ξυλόζη και αραβινόζη. Τα ουρονικά οξέα ή τα μεθυλιωμένα ουρονικά οξέα παραλαμβάνονται με υδρόλυση των όξινων ημικυτταρινών [9].

B) Οι πρωτεΐνες, οι οποίες είναι πολυμερείς ενώσεις των αμινοξέων και απαντώνται σε πολύ μικρό ποσοστό στο ξύλο [10].

Γ) Η λιγνίνη, η οποία είναι τρισδιάστατο πολυμερές φαινολικών ενώσεων με κύριο δομικό στοιχείο το φαινολοπροπάνιο. Τα πολυμερή μόρια της λιγνίνης συνδέονται με φυσικούς δεσμούς με την κυτταρίνη και με φυσικούς και χημικούς δεσμούς με τις ημικυτταρίνες στη δόμηση του ξύλινου ιστού. Η λιγνίνη ανάλογα με το είδος του ξύλου αποτελεί περίπου το 15-38% της ξύλινης μάζας [10].

2) Ενώσεις μικρού μοριακού βάρους

Εκτός από τα δομικά συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων υπάρχει στο ξύλο ένας μεγάλος αριθμός οργανικών χημικών ενώσεων με μικρό μόριο (μονομερείς ή ολιγομερείς ενώσεις), καθώς και διάφορες ανόργανες ενώσεις. Οι οργανικές ενώσεις έχουν εναποτεθεί στα κυτταρικά τοιχώματα και στις κυτταρικές κοιλότητες και κατά κανόνα μπορούν να απομακρυνθούν από το ξύλο χωρίς να αλλάξει η δομή του. Για τον λόγο αυτό ονομάζονται εκχυλίσματα [10]. Τα εκχυλίσματα περιλαμβάνουν λίπη, ρητίνες, πτητικά έλαια, διαλυτές φαινολικές ενώσεις και διαλυτούς υδατάνθρακες. Τα εκχυλίσματα είναι διαλυτά σε κρύο νερό και ουδέτερους οργανικούς διαλύτες [9]. Τα εκχυλίσματα ανάλογα με το είδος του ξύλου αντιπροσωπεύουν 1-10% του ξηρού βάρους του ξύλου. Οι ανόργανες ενώσεις είναι

κυρίως άλατα και οξειδία των Ca, K, Na, Mg, κ.λ.π. Το σύνολο των ανόργανων συστατικών ονομάζεται τέφρα (απομένει ως υπόλειμμα μετά την καύση του ξύλου) [10].

Πρωτεΐνες, πηκτινικές (pectic) ενώσεις και συστατικά τέφρας συνδέονται με την ανάπτυξη και την ωρίμανση των κυττάρων. Μικρά ποσά από τα παραπάνω συστατικά παραμένουν στο ώριμο ξύλο και είναι πολύ αδιάλυτα στο κρύο νερό [9].

Τα συστατικά του ξύλου, ως χημικές ενώσεις, αντιδρούν με διάφορα χημικά αντιδραστήρια ή επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος και υφίστανται μετατροπές ή αλλοιώσεις στη χημική δομή και συμπεριφορά τους. Κάθε χημική μεταβολή των χημικών συστατικών έχει άμεση επίδραση στη δομή και στις ιδιότητες του ξύλου. Έτσι, το ξύλο διογκώνεται, αλλοιώνεται ή αποικοδομείται υπό την επίδραση ουδέτερων διαλυτών, οξέων, βάσεων, οξειδωτικών ουσιών και αποσυντίθεται υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, φωτός και μικροοργανισμών. Αποικοδόμηση του ξύλου είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ανεπιθύμητη ενώ σε άλλες περιπτώσεις αποτελεί το μέσο μετατροπής του ξύλου σε πολυτιμότερα χημικά προϊόντα [10].

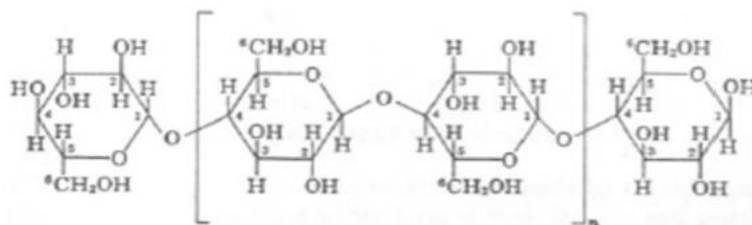
Το ξύλο έχει μια περίπλοκη δομή από πολυμερή μεγάλου μεγέθους (μοριακού βάρους), συνδεδεμένων μεταξύ τους, τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις είναι διασταυρωμένα, έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα σύνθετο υλικό, στο οποίο η συμπεριφορά των συστατικών του αποκλίνει από αυτήν του κάθε επιμέρους, απομονωμένου συστατικού (δηλαδή του διαχωρισμένου από το ξύλο) [9].

1.3.1.2. Κυτταρίνη - Ημικυτταρίνη

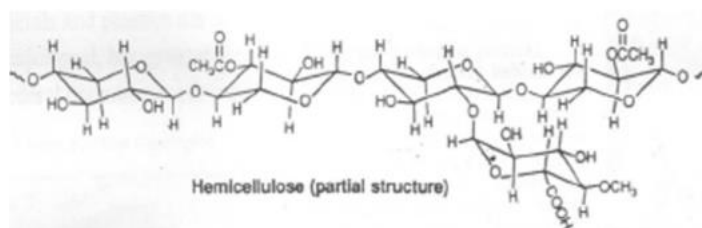
Η κυτταρίνη (cellulose) αποτελεί τον πολυσακχαρίτη που σχηματίζει τη μόνιμη δομή των τοιχωμάτων των φυτών. Ο όρος κυτταρίνη με την αυστηρή έννοια του όρου εφαρμόζεται μόνο για το καθαρό φυτικό κυτταρικό υλικό που αποτελείται από μακρομόρια με τουλάχιστον μερικές εκατοντάδες ή ορισμένες χιλιάδες μονάδες ανυδρογλυκόζης. Για λόγους σύμβασης, ο όρος κυτταρίνη χρησιμοποιείται για να περιγράψει φυτικό υλικό, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου αποτελείται από καθαρή / πραγματική κυτταρίνη (true cellulose). Τέτοιο φυτικό υλικό συνοδεύεται από μια ποικιλία από άλλους πολύ-υδατάνθρακες και υποκατεστημένους πολύ-υδατάνθρακες, όπως επίσης και λιγνίνη, το υλικό σύνδεσης στα νεκρά φυτικά κύτταρα (dead plant cells). Τέτοια «κυτταρίνη» πρέπει να διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευσή της και την προηγούμενη ιστορία της [11].

Το περιεχόμενο της καθαρής κυτταρίνης εκφράζεται ως α-κυτταρινικό περιεχόμενο και διαφοροποιείται από το β-κυτταρινικό και γ-κυτταρινικό περιεχόμενο, τα οποία μαζί αποτελούν την ημικυτταρίνη (hemicellulose). Αυτή η συμβατική διαφοροποίηση βασίζεται στην αδιαλυτότητα της α-κυτταρίνης σε 17.5% υδροξείδιο του νατρίου με μεταγενέστερη διάλυση σε 8% υδροξείδιο του νατρίου. Η β-κυτταρίνη (υποτίθεται ότι είναι αποικοδομημένη α-κυτταρίνη χαμηλού βαθμού πολυμερισμού), που περιλαμβάνεται στο διήθημα και κατόπιν ελαφράς οξίνισης, καθιζάνει ως ίζημα και διαχωρίζεται με διήθηση από αυτό. Η γ-κυτταρίνη παραμένει αδιάλυτη υπό όλες αυτές τις συνθήκες και αντιπροσωπεύει το κύριο μέρος των πολυσακχαριτών, γνωστών ως «ημικυτταρίνες», όπως η ξυλάνη, η αραβάνη, η γαλακτάνη, το ουρονικό οξύ κα άλλες φυτικές γόμμες (plant gums) [11].

Η κυτταρίνη I, η κυτταρίνη II, η κυτταρίνη III κ.λ.π. είναι προσδιορισμοί, οι οποίοι χαρακτηρίζουν τη φυσική δομή της μοναδιαίας κυψελίδας της κυτταρινικής σύνθεσης [10]. Η δομή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2. και Σχήμα 1.3., αντίστοιχα.



Σχήμα 1.2. Δομή της κυτταρίνης [11]

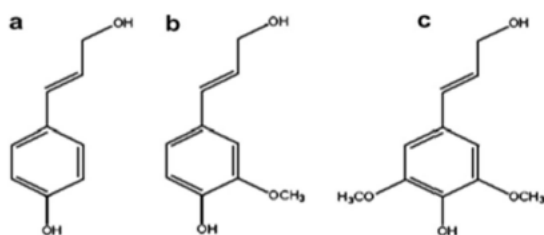


Σχήμα 1.3. Δομή της ημικυτταρίνης [12]

1.3.1.3. Λιγνίνη

Ο όρος «λιγνίνη» (lignin) έχει διάφορες σημασίες σε διαφορετικούς πανεπιστημιακούς κλάδους. Για έναν Χημικό φυσικών προϊόντων η λιγνίνη είναι το τρισδιάστατο πολυμερικό συστατικό του ξύλου και άλλων ξυλωδών φυτικών ιστών, η οποία διηθεί τους πολυσακχαρίτες και τα διαστήματα μεταξύ των κυψελίδων, ενισχύοντας έτσι τον ιστό. Για έναν Βοτανολόγο η λιγνίνη είναι ένας μεταβολίτης ενός αναπτυσσόμενου φυτού, ή ένα δομικό συστατικό του ώριμου φυτού, το οποίο μπορεί να ανιχνευτεί από κάποιες χρωματικές αντιδράσεις. Για έναν Ενζυμολόγο, η λιγνίνη είναι το τελικό προϊόν μιας σειράς ελεγχόμενων ενζυματικά αντιδράσεων αφυδρογόνωσης μονομερών μιας φαινυλοπροπανοειδικής δομής. Για έναν Χημικό εδάφους η λιγνίνη θεωρείται ότι είναι ένα υπόλειμμα της αποσύνθεσης του φυτού. Για έναν Αναλυτικό Χημικό, η λιγνίνη είναι η αδιάλυτη ουσία, η οποία απομένει, εάν το φυτικό υλικό επεξεργαστεί με 72% θειικό οξύ, ακολοθούμενης διαδικασίας διάλυσης, βρασμού και φιλτραρίσματος. Τελικά, για έναν κατασκευαστή ξυλοπολτού, η λιγνίνη αποτελεί ένα συστατικό ξύλου, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί από τον πολτό [13].

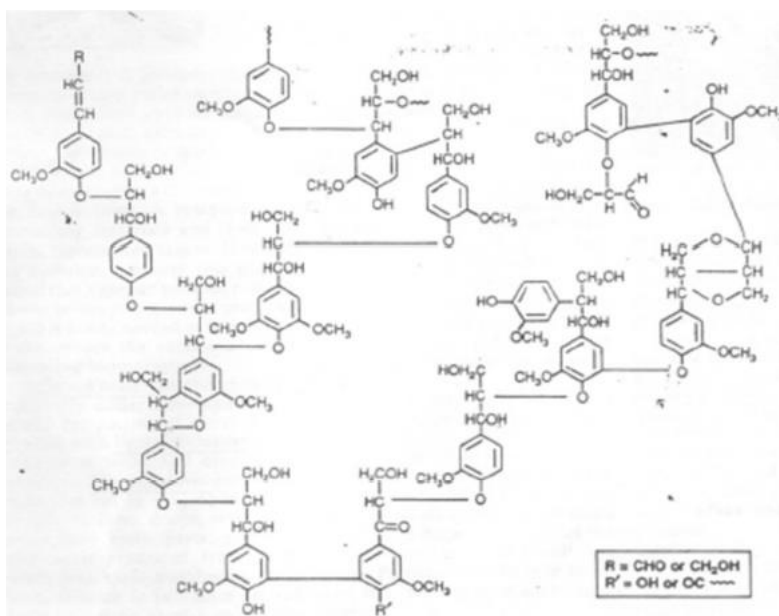
Τα τρία πρόδρομα υλικά της λιγνίνης είναι τα π-υδροξυβενζύλια (p-hydroxybenzyl) (a), τα βανιλύλια (vanillyl) (b) και τα συρινγκύλια (syringyl) (c) και παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 4. Πρόδρομα λιγνίνης [14]

Η λιγνίνη είναι η δεύτερη πιο άφθονη φυσική πρώτη ύλη και το πιο άφθονο αρωματικό (φαινολικό) πολυμερές της φύσης, της οποίας η κυριότερη λειτουργία είναι η ισχυρή συνένωση των κυταρρινικών ινών στα φυτά. Γενικά λαμβάνεται από τα υγρά διαλυτά απόβλητα και από τη μηχανική επεξεργασία του χαρτιού σε μεγάλες ποσότητες. Από την άλλη μεριά, καθώς η παραγωγή λιγνίνης γίνεται σε ποσά μεγαλύτερα από 50 εκατομμύρια τόνων/έτος έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη οικονομικά βιώσιμων νέων εφαρμογών. Μεγάλο ποσοστό της λιγνίνης που παράγεται σήμερα καταναλώνεται ως καύσιμο. Αν και υπάρχουν ορισμένες οριακές εφαρμογές, δεν έχει βρεθεί ακόμα εφαρμογή μεγάλης κλίμακας. Μια άλλη πιθανή εφαρμογή της λιγνίνης είναι ως πρόδρομο υλικό για παραγωγή ενεργοποιημένου άνθρακα. Στην πραγματικότητα καθώς η λιγνίνη έχει υψηλό ποσοστό περιεχόμενου άνθρακα και μοριακή δομή παρόμοια με τον ασφαλώδη άνθρακα είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον υλικό [14].

Οι λιγνίνες μπορούν να διακριθούν κυρίως σε τρεις ομάδες, μαλακές, σκληρές και τύπου grass. Η δομή της λιγνίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



Σχήμα 5. Δομή λιγνίνης (μερική δομή) [12]

1.3.1.4. Λιγνινοκυτταρινούχα βιόμαζα

Η λιγνινοκυτταρινούχα βιόμαζα (ή LC biomass) αναφέρεται σε φυτική βιόμαζα που συντίθεται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η βιόμαζα, όλο και περισσότερο

αναγνωρίζεται ως ένα πολύτιμο αγαθό για την παραγωγή χημικών και βιοκαυσίμων. Σε ενεργειακό επίπεδο, η λιγνινοκυτταρική βιόμαζα μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα. Επί του παρόντος, η βιόμαζα είναι η πιο πολύτιμη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας και η μόνη ανανεώσιμη πηγή για άνθρακα. Μπορεί να παρέχει περίπου 13% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας παγκοσμίως (IEA: International Energy Agency Statistics, 2008). Ωστόσο, το κυριότερο μέρος της ετήσιας παραγωγής βιόμαζας (10-50 δισεκατομμύρια τόνοι / έτος) παραμένει αναξιοποίητο. Έτσι, υπάρχει σημαντικό πεδίο μελέτης για την ανάπτυξη των πολύτιμων τμημάτων της λιγνινοκυτταρινούχας βιόμαζας για την παραγωγή ενέργειας, χημικών, πολυμερών και υλικών [15]. Οι κύριες πηγές βιόμαζας είναι τα γεωργικά προϊόντα και τα υπολείμματα από αυτά (παραπροϊόντα). Οι διάφοροι τύποι βιόμαζας, που προέρχονται από γεωργικά παραπροϊόντα αποδεικνύονται αυξανόμενου ενδιαφέροντος λόγω της ευκολίας με την οποία μπορούν να διατεθούν και να διεργαστούν, της ενέργειας που διαθέτουν και της «ηθικής» αποδοχής (από το γεγονός ότι προέρχονται από παραπροϊόντα των γεωργικών βιομηχανιών) [16].

1.4. Διεργασίες πυρόλυσης/ανθρακοποίησης προς στερεά ανθρακούχα προϊόντα

1.4.1. Γενική θεώρηση ανθρακοποίησης

Χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη οργανικά πολυμερή, αλλά και άλλες πρώτες ύλες όπως την πίσσα, κατόπιν κατάλληλης παραγωγικής διαδικασίας και συγκεκριμένα κατόπιν κατάλληλης πυρολυτικής μεθόδου, επιτυγχάνεται η ελεγχόμενη αποικοδόμηση και η δημιουργία νέου υλικού, που έχει διαφορετική δομή και ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η σημασία των νέων παραγόμενων υλικών δεν περιορίζεται μόνο στο επιστημονικό ενδιαφέρον που αυτά παρουσιάζουν, αλλά πολύ περισσότερο αφορά στην τεχνολογική εφαρμογή τους σε ένα μεγάλο εύρος περιοχών [3].

Από οργανικά πολυμερή με πυρόλυση (pyrolysis) σε θερμοκρασία κάτω από 1000 °C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που περιέχονταν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και πυροπολυμερή [3]. Εάν η πυρόλυση εξακολουθήσει και πάνω από 1000 °C, τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπολοίπων στοιχείων πέρα του άνθρακα και το πολυμερές χαρακτηρίζεται ως ανθρακούχο υλικό. Ο όρος ανθρακούχο υλικό χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό, άσχετα με τη θερμοκρασία της θερμικής του επεξεργασίας (κάτω ή πάνω από 1000 °C). Αυτή η θερμική αποικοδόμηση ονομάζεται και ανθρακοποίηση (carbonization) [3].

Η ανθρακοποίηση είναι μια διεργασία σχηματισμού υλικού με αυξημένο ποσοστό άνθρακα από οργανικό υλικό, συνήθως με πυρόλυσή του, που καταλήγει σε ένα σχεδόν καθαρό υπόλειμμα άνθρακα σε θερμοκρασίες στους περίπου 1600 K. Όπως σε όλες τις διεργασίες πυρόλυσης, η ανθρακοποίηση είναι μια περίπλοκη διεργασία κατά την οποία πολλές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, όπως η αφυδρογόνωση, η συμπύκνωση, η μεταφορά υδρογόνων και ο ισομερισμός. Η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης που εφαρμόζεται, ελέγχει το βαθμό ανθρακοποίησης και το υπολειμματικό περιεχόμενο σε ξένα

στοιχεία (για $T=1200\text{ K}$ το περιεχόμενο σε άνθρακα του υπολείμματος ξεπερνά το 90% κ.β., ενώ για $T=1600\text{ K}$, αυτό ανέρχεται σε 99% κ.β.) [4].

Η πυρόλυση ορισμένων πολυμερών, όπως του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (Plexiglas), οδηγεί σε πλήρη αποικοδόμηση του υλικού, χωρίς σχηματισμό στερεού υπολείμματος. Πολλά οργανικά πολυμερή, κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης μετατρέπονται κατευθείαν σε άνθρακα που ειδικότερα χαρακτηρίζεται ως εξανθράκωμα (char), χωρίς να διέλθουν από μια ενδιάμεση υγρή φάση (δηλαδή δεν τήκονται). Τέτοιος άνθρακας είναι και ο πολυμερής άνθρακας (polymeric carbon) που αποτελεί μια περίπτωση ανθρακούχου υλικού [3]. Εάν το οργανικό υλικό κατά την προηγούμενη θερμική επεξεργασία διέρχεται από μια υγρή ή πηλοειδή κατάσταση, δηλαδή διέρχεται από μια μεσοφάση (υγρό-κρυσταλλική κατάσταση) πριν από τη μετατροπή του σε άνθρακα, τότε ο τελικά παραγόμενος άνθρακας χαρακτηρίζεται ως κωκ (coke) [3].

Το περισσότερο γνωστό εξανθράκωμα (char) είναι ο ενεργός άνθρακας (charcoal), ο οποίος είναι άνθρακας παραγόμενος με ανθρακοποίηση ξύλου, όπου το τελευταίο αποτελείται κυρίως από πολυμερείς ίνες (κυταρρίνη) ενωμένη με λιγνίνη. Επίσης μια άλλη μορφή πολυμερούς άνθρακα είναι οι ίνες άνθρακα (carbon fibers or carbon fibres). Οι πολυμερείς άνθρακες υποτίθεται ότι είναι μια μεγάλης στρέβλωσης μορφή του γραφιτικού κρυστάλλου, που περιέχει περισσότερο ταινίες παρά στοιβάδες. Στους πολυμερείς άνθρακες υπάρχουν δηλαδή πολυαρωματικές στοιβάδες σε παράλληλες θέσεις, αλλά χωρίς να σχηματίζεται ένα ορισμένο τρισδιάστατο πλέγμα. Οι πολυαρωματικές στοιβάδες αυτές καθ' αυτές έχουν ατέλειες. Υπάρχει μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ στοιβάδων και μερικές φορές υπάρχουν διασταυρώσεις μεταξύ των ταινιών ή των πλακών, που οφείλονται στον τρόπο τοποθέτησης των πολυαρωματικών στοιβάδων. Έτσι, δεν μπορεί να καταστραφεί η προηγούμενη μορφολογία των ελαττωματικών θέσεων και των συνδέσεων/διασταυρώσεων των στοιβάδων και ο πολυμερής άνθρακας δεν μπορεί να μετατραπεί στη γραφιτική δομή με θερμική επεξεργασία πάνω από $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Σε αυτή την περίπτωση, ο πολυμερής άνθρακας χαρακτηρίζεται ως μη γραφίτιοποιούμενος [3].

Μετά την ανθρακοποίηση, ορισμένα ανθρακούχα υλικά μπορούν να μετατραπούν σε γραφιτικά υλικά (συνθετικός γραφίτης), αποκτώντας δομή που προσομοιάζει πολύ στη δομή του τυπικού γραφίτη (όπως είναι ο φυσικός γραφίτης). Ως γραφίτιοποίηση (graphitization) ορίζεται η δημιουργία μιας κανονικής στοιβάξεως των γραφιτικών στοιβάδων. Η γραφίτιοποίηση δεν εμφανίζεται ούτε στους γραφίτιοποιημένους άνθρακες πριν αυτοί θερμανθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η θερμοκρασιακή περιοχή πάνω από $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ονομάζεται θερμοκρασιακή περιοχή γραφίτιοποίησης. Σε αυτήν τη θερμοκρασία υποτίθεται ότι κενοί χώροι που υπάρχουν στη γραφιτική στοιβάδα αποκτούν έμμεσα αρκετή κινητικότητα για να απομακρύνουν ελαττωματικές θέσεις. Οι γραφίτιοποιούμενοι άνθρακες γίνονται μαλακοί, καθώς ελαττώνεται η συνοχή μεταξύ των στοιβάδων και άγουν πολύ έντονα τόσο τη θερμότητα όσο και τον ηλεκτρισμό, διότι έχουν απομακρυνθεί οι θέσεις παγιδεύσεως των ηλεκτρονίων ή της θερμότητας [3].

Τα οργανικά υλικά ανθρακοποιούνται, όταν πυρολύονται σε αδρανή ατμόσφαιρα με σταθερό ρυθμό θέρμανσης, καταλήγοντας σε στερεή κατάσταση κατευθείαν (περίπτωση

εξανθρακώματος) ή αφού προηγουμένως διέλθουν από μια πλαστική, ιξωδοελαστική κατάσταση (περίπτωση κωκ). Όλα αυτά τα πρόδρομα οργανικά υλικά (precursor materials) αποτελούνται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο και σε μερικές περιπτώσεις θείο και άζωτο. Όλα αυτά τα υλικά δείχνουν μια παρόμοια τάση:

- Αρχικά οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες ελευθερώνονται και οι ισοδύναμές τους με θείο και άζωτο, σχηματίζοντας CO_2 , H_2O , H_2S , κτλ.

- στη συνέχεια οι αλειφατικές ομάδες CH απομακρύνονται σχηματίζοντας πίσσες (tars).

Αυτές οι δυο διεργασίες σχηματίζουν ημι-κωκ, μετά το οποίο σχηματίζεται κωκ που χαρακτηρίζεται από υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα. Μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης, τα υλικά μπορούν ή όχι να γραφίτοποιηθούν αν θερμανθούν περαιτέρω [17]. Όλα τα φυσικά οργανικά υλικά όπως το ξύλο, ο φλοιός και ο πυρήνας διαφόρων καρπών μετατρέπονται με πυρόλυση (θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα στους 800 °C περίπου) σε πισσώδη υλικά και άνθρακες. Οι προκύπτουσες ανθρακούχες δομές είναι παραμορφωμένα αντίγραφα της δομής του αρχικού οργανικού υλικού. Τέτοιοι άνθρακες είναι οι ισοτροπικοί άνθρακες. Για τους γραφίτοποιούμενους, ανισοτροπικούς άνθρακες η κατάσταση είναι τελείως διαφορετική. Τα αρχικά υλικά είναι πετρελαϊκές πίσσες, λιθανθρακόπισσες, λιθάνθρακας και πολυαρωματικές χημικές ενώσεις, όπως το ναφθαλένιο. Κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης αυτά τα αρχικά υλικά περνούν από μια υγρή φάση, το ιξώδες μειώνεται ταχέως με την αύξηση της θερμοκρασίας ώσπου τελείως ξαφνικά το σύστημα στερεοποιείται σε ένα κωκ, ανισοτροπικό σε δομή, με παραλληλισμό στα γραφίτικα επίπεδα που διασφαλίζει την γραφίτοποίηση όταν λάβει χώρα περαιτέρω θερμική κατεργασία πάνω από τους 2000 °C. Οι άνθρακες που απαιτούνται για υψηλής απόδοσης ηλεκτρόδια είναι εκείνοι που ονομάζονται βελονοειδείς (needle-like), και οι οποίοι έχουν όχι μόνο καλή κρυσταλλικότητα αλλά και πολύ καλά προσανατολισμένη δομή [18,19]. Η ανθρακοποίηση των αρωματικών H/C καταλυόμενη από αλκαλικά μέταλλα προσδιορίζει τον τύπο του κωκ που θα σχηματιστεί. Η ανθρακοποίηση με προσθήκη AlCl_3 ή ενώσεων του αζώτου και του χλωρίου έχει αναφερθεί ότι επιταχύνει το σχηματισμό διαφόρων τύπων κωκ. Αυτά τα πρόσθετα εκτός από το AlCl_3 δίνουν σκληρούς άνθρακες [20]. Χρησιμοποιώντας AlCl_3 ως καταλύτη, οι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες μετατρέπονται σε άνθρακες με διαφορετικές δομές κάθε φορά ανάλογα με την αρχική ένωση που χρησιμοποιείται [18].

1.4.2. Γενική θεώρηση πυρόλυσης

Η πυρόλυση αποτελεί θέρμανση ενός οργανικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσία οξυγόνου. Η πυρόλυση (υπό συνθήκες μερικής καύσης), η οποία συνοδεύεται από την καύση οργανικού υλικού υπό συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου, παράγει ένα ευρύ φάσμα υλικών εμπλουτισμένων σε άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, το περιεχόμενο σε άνθρακα (C) αυξάνεται, ενώ το περιεχόμενο σε οξυγόνο (O) και υδρογόνο (H) μειώνεται καθώς οι λιγνοκυτταρινικές δομές και τα άλλα συστατικά αποικοδομούνται, οδηγώντας στο σχηματισμό χημικά σταθερών αρωματικών δακτυλίων. Καθώς η θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξάνεται αυτοί οι αρωματικοί δακτύλιοι συμπυκνώνονται προς πολυαρωματικούς σχηματισμούς και σχηματίζουν μικροκρυσταλλικές περιοχές με τάξη, προσδίδοντας ακόμα υψηλότερη χημική σταθερότητα στο ανθρακούχο υλικό [21].

Το υλικό που παράγεται από την πυρόλυση είναι γνωστό ως εξανθράκωμα (charcoal), (micro – charcoal), ανθρακούχα σφαιρίδια (carbonaceous spherules), αιθάλη (soot), στοιχειακός άνθρακας (elemental carbon), μικροκρυσταλλικός γραφίτης (microcrystalline graphite), αιθάλη (black carbon), γραφίτηκη αιθάλη (graphitic black carbon) κ.λ.π. Η ποικιλία των ονομασιών του υλικού που παράγεται από την πυρόλυση δεν αντανακλά μόνο την πολυπλοκότητα της σύστασής του, αλλά και το εύρος των μεθοδολογιών για την ανάλυση του υλικού και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η ονομασία πυρογενής άνθρακας (pyrogenic carbon) χρησιμοποιείται συχνά για να δηλώσει υλικό εμπλουτισμένο σε άνθρακα που έχει παραχθεί από κάθε είδους μερική καύση ή πυρόλυση φυσικά ή από ανθρωπογενή παράγοντα [21].

Η πυρόλυση, είναι η θερμική μετατροπή υλικών όπως του κάρβουνου, του βαρέως πετρελαίου, του πισσούχου σχιστόλιθου, κατά την οποία παράγεται ένα μίγμα προϊόντος ρεύματος αερίων, υγρών και στερεών. Οι αποδόσεις και οι συνθέσεις εξαρτώνται άμεσα από τη σύνθεση της πρώτης ύλης. Χημικά θεωρούμενη, η πυρόλυση συνίσταται στον αποπολυμερισμό και παράλληλα στην θερμική αποικοδόμηση των δραστικών ομάδων [22].

Η πυρόλυση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραλαβή πολύτιμων προϊόντων, όπως υγρών υδρογονανθράκων και μπορεί να δώσει σημαντικές ενδείξεις και συμπεράσματα για τη δομή του μητρικού υλικού και έτσι να έχει αξία ως αναλυτική μέθοδος. Επίσης αποτελεί το πρώτο βήμα για τις διαδικασίες της καύσης και της αεριοποίησης, κατά τις οποίες το προκύπτον εξανθράκωμα στη συνέχεια αντιδρά με οξυγόνο, ατμούς, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, η γνώση της κινητικής της πυρόλυσης και της κατανομής του προϊόντος είναι μεγάλης σημασίας [22].

1.4.3. Πυρόλυση με καταλυτικό πολυμερισμό προς σύνθεση υαλώδους άνθρακα

Ο υαλώδης άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές ως ο λιγότερο διαπερατός άνθρακας παρ'όλους τους κλειστούς του πόρους. Ο υαλώδης άνθρακας προέρχεται από την ανθρακοποίηση στερεής φάσης όπου τα αρωματικά συστατικά και τα συμπλέγματά τους είναι σταθεροποιημένα στη θέση τους, στα αρχικά υλικά, παράγοντας την μικρότερη δυνατή κινητικότητα κατά τη διάρκεια της μετατροπής τους σε άνθρακα στη στερεή φάση, επιτρέποντας την ελάχιστη τάξη στην στοίβαξη και στοίχιση του παραγόμενου άνθρακα. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή ή τα πισσώδη υλικά που είναι σταθεροποιημένα ή στερεοποιημένα στο πρώιμο στάδιο της ανθρακοποίησης μπορούν να δώσουν υαλώδη άνθρακα εμποδίζοντας την ανάπτυξη των αρωματικών ή εξαγωνικών στοιβάξεων και της στοίχισής τους. Ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών χρησιμοποιούνται για την προώθηση του σχηματισμού τριών διαστάσεων δικτύων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Οι φαινολικές και οι ρητίνες φουρφουράλης είναι τα τυπικά πρόδρομα υλικά για την παραγωγή υαλώδους άνθρακα [23].

1.4.4. Πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση των οργανικών υλικών (λιγνοκυτταρινικών, πλαστικών, αστικών στερεών αποβλήτων κ.ά.) έχει εγείρει την προσοχή λόγω της δυνατότητας μετατροπής αυτών των αποβλήτων σε χρήσιμα ενεργειακά προϊόντα ή πολύτιμα χημικά. Ο προσδιορισμός της κινητικής που αντιστοιχεί στα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά εμπεριέχει τη γνώση του μηχανισμού αντίδρασης. Ωστόσο, ο αριθμός των αντιδράσεων που συμβαίνουν ταυτόχρονα

στην πιο απλή διεργασία πυρόλυσης είναι τόσο μεγάλος που πρακτικά είναι αδύνατον να αναπτυχθεί ένα κινητικό μοντέλο που να λαμβάνει υπόψη όλες αυτές τις αντιδράσεις. Έτσι, η πυρόλυση συνήθως μελετάται σε όρους ψευδο- μηχανιστικών μοντέλων. Σε αυτά τα μοντέλα τα προϊόντα χωρίζονται σε ανθρακούχο προϊόν (char) (όχι πτητικό υπόλειμμα με υψηλό περιεχόμενο σε άνθρακα), πισσώδη υπολείμματα (tars) (μίγματα μεγάλου αριθμού ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους που δεν είναι πτητικά στη θερμοκρασία πυρόλυσης αλλά συμπυκνώνονται σε θερμοκρασία δωματίου) και αέρια προϊόντα (προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους που έχουν πίεση ατμών μετρήσιμη σε θερμοκρασία δωματίου) [25].

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, η βιόμαζα θεωρείται μια από τις κύριες πηγές ενέργειας, χημικών και υλικών. Η τροποποίηση της βιόμαζας μπορεί να επιτευχθεί μέσω είτε βιοχημικών είτε θερμοχημικών δρόμων. Οι διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα συμπεριλαμβανομένου του γεγονότος ότι όλα τα συστατικά τροφοδοσίας μπορούν να αναβαθμιστούν (η κυτταρίνη, η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη). Η πυρόλυση της βιομάζας λαμβάνει χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα με παραγωγή διαφόρων κλασμάτων στερεών, υγρών και αερίων. Αρκετές έρευνες έχουν γίνει για την κυτταρίνη, θεωρώντας την ως πρότυπο συστατικό για τη βιόμαζα [24]. Τα κλάσματα μάζας της στη βιόμαζα διαφέρουν από 40% έως 50%. Η κυτταρίνη είναι ένα γνωστό μεγάλο μοριακού βάρους γραμμικό πολυμερές. Είναι κρυσταλλικής φύσης με περιοχές άμορφης δομής. Οι ομάδες των αλυσίδων της κυτταρίνης δημιουργούν φύλλα μικροϊνιδίων τα οποία αποτελούνται από περίπλοκες ίνες [27].

Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο οργανικό υλικό στη φύση, αποτελούμενο περισσότερο από 50% ξηρής βιόμαζας. Είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης και η κυτταρίνη από διαφορετικούς τύπους βιόμαζας δεν είναι χημικά διακρίσιμη εκτός από το βαθμό πολυμερισμού (DP) ο οποίος μπορεί να διαφέρει από 500 έως 10000 εξαρτώμενος από τον τύπο της βιόμαζας [28,26]. Αντίθετα με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι ετερογενείς και μπορεί να διαφέρουν ακόμα και για δεδομένο τύπο βιόμαζας. Οι ημικυτταρίνες έχουν μια άμορφη δομή και έχουν διακλαδώσεις στις πολυμερικές τους αλυσίδες. Ορισμένα μονομερή σακχάρων περιέχονται στην ημικυτταρίνη, συμπεριλαμβανομένων των ξυλόζης, μανόζης, γαλακτόζης και αραβινόζης. Η λιγνίνη προσμετράει το 30% του χερσαίου οργανικού άνθρακα και παρέχει τη σταθερότητα και το δομικό δίκτυο στα φυτά. Τα βιοπολυμερή της λιγνίνης αποτελούνται από ένα περίπλοκο δίκτυο από διασταυρωμένα αρωματικά μόρια, τα οποία έχουν το ρόλο να εμποδίζουν την προσρόφηση του νερού δια μέσω των τοιχωμάτων των κυψελίδων. Η δομή και η χημική σύνθεση της λιγνίνης προσδιορίζονται από τον τύπο και την ηλικία των φυτών από τα οποία η λιγνίνη απομονώνεται [28]. Ένας σημαντικός αριθμός ερευνών έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σχετικός με την πυρόλυση της λιγνίνης [29].

Η πυρόλυση υλικών στερεής κατάστασης, όπως η βιόμαζα, μπορεί να ταξινομηθεί ως ετερογενής χημική αντίδραση. Η δυναμική της αντίδρασης και η χημική κινητική μπορεί να επηρεαστεί από τρία στοιχεία: το σπάσιμο και την ανακατανομή των χημικών δεσμών, την αλλαγή της γεωμετρίας της αντίδρασης και της διεπιφανειακής διάχυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων. Αντιθέτως από τις ομογενείς αντιδράσεις, η συγκέντρωση είναι μια ανακόλουθη παράμετρος η οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παρακολουθηθεί η πρόοδος της κινητικής της ετερογενούς αντίδρασης γιατί μπορεί να διαφέρει στο χώρο. Οι

ετερογενείς αντιδράσεις συνήθως περιλαμβάνουν μια επαλληλία ορισμένων στοιχειωδών διεργασιών όπως η πυρηνοποίηση, η προσρόφηση, η εκρόφηση, η διεπιφανειακή αντίδραση και η διάχυση επιφάνειας/μάζας. Το στάδιο της έναρξης στις στερεής φάσης αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης συχνά συμπεριλαμβάνει έναν τυχαίο δρόμο από ατέλειες και κενά μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα μέσω των οποίων εξελίσσεται η ανάπτυξη της πυρηνοποίησης. Το ίδιο σημαντική είναι και η διεπιφανειακή αντίδραση η οποία προσδιορίζεται ως συνοριακή επιφάνεια ανάμεσα στο αντιδρών και το προϊόν [28].

Όταν η επιθυμητή διεργασία είναι η αεριοποίηση της βιόμαζας, το κύριο πρόβλημα είναι ο σχηματισμός πρισσών υπολειμμάτων, τα οποία κάνουν το αέριο ακατάλληλο για περαιτέρω εφαρμογές. Το πρισσώδες υπόλειμμα είναι ένα πολύπλοκο μίγμα από συμπυκνώσιμους υδρογονάνθρακες, το οποίο περιλαμβάνει από ενός δακτυλίου μέχρι 5-δακτυλίων αρωματικούς υδρογονάνθρακες με άλλους οξυγονούχους υδρογονάνθρακες και περίπλοκους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons) (PAHs). Αυτοί παράγονται κατά την πυρόλυση, το πρώτο στάδιο οποιασδήποτε θερμοχημικής διεργασίας μετατροπής. Τα πρισσώδη υπολείμματα μπορεί να προκαλέσουν λειτουργικά προβλήματα όπως εμφράξεις και διάβρωση λόγω της συμπύκνωσής τους, την απενεργοποίηση του καταλύτη που χρησιμοποιείται για την αναβάθμιση του αερίου και μπορεί να αποτελέσουν έναν περιβαλλοντικό κίνδυνο καθώς και κίνδυνο υγείας καθώς κάποια από τα συστατικά τους μπορεί να είναι καρκινογόνα και μεταλλαξιογόνα. Συνεπώς μια από τις κύριες ανησυχίες της έρευνας και της τεχνολογίας είναι η μείωση ή ο περιορισμός αυτών των πρισσών προϊόντων [30].

Η θερμολυτική συμπεριφορά της βιόμαζας αρχικά εξαρτάται από τη χημική της σύνθεση και τη δομή. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και πολυμερισμού του αρχικού υλικού είναι βασικής σημασίας για τον προσδιορισμό της αντίστοιχης συμπεριφοράς κατά την θερμική αποικοδόμηση. Επιπλέον εκτός από τις παραπάνω παραμέτρους, οι πειραματικές κινητικές παράμετροι επίσης εξαρτώνται από τις συγκεκριμένες πυρολυτικές συνθήκες που περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, το ρυθμό θέρμανσης, την πίεση, το μέγεθος των σωματιδίων, το περιβάλλον αμοσφαιρικού αέρα και την παρουσία τέφρας και μεταλλικών επιθεμάτων μέσα στα υποστρώματα [31,32].

Η πυρόλυση της βιόμαζας κατά τα πρώτα στάδια λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από 200-400 °C, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αεριοποίηση κλάσματος μάζας του προϊόντος καθώς και το σχηματισμό στερεού ανθρακούχου υπολείμματος (char). Από τη στιγμή που η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 400 °C, το προϊόν συνεχίζει αργά να σχηματίζεται, καθώς το ανθρακούχο υπόλειμμα συνεχίζει να υφίσταται περαιτέρω χημικές και φυσικές μετατροπές. [32].

Κατά τη θερμική αποικοδόμηση, η μετατροπή του βιοπολυμερούς βασίζεται σε διαφορετικές αντιδράσεις που ομαδοποιούνται σε τρεις κύριους μηχανισμούς: σχηματισμός ανθρακούχου υπολείμματος με αντιδράσεις ανασχηματισμού, αποπολυμερισμός και κλασματοποίηση. Ο σχηματισμός ανθρακούχου υπολείμματος κυριαρχεί σε χαμηλές θερμοκρασίες (350 °C). Η μήτρα ανασχηματίζεται ώστε να δώσει μια δομή η οποία είναι θερμικά πιο σταθερή και θα δώσει μια υψηλή απόδοση σε ανθρακούχο υπόλειμμα. Την ίδια στιγμή με αυτές τις αντιδράσεις σταθεροποίησης, χαμηλού μοριακού

βάρους ενώσεις απελευθερώνονται. Επιπρόσθετο ανθρακούχο υπόλειμμα μπορεί επίσης να σχηματιστεί από τον ανασυνδυασμό των πτητικών ουσιών (επαναπολυμερισμός) (geopolymerization). Ο αποπολυμερισμός οφείλεται στο σπάσιμο των δεσμών ανάμεσα στις μονάδες του μονομερούς και έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση στο βαθμό του πολυμερισμού. Αυτή η αντίδραση, η οποία κυριαρχεί στους 400-500 °C οδηγεί στο σχηματισμό μονομερών και ολιγομερών. Αυτές οι οργανικές ουσίες είναι συμπυκνώσιμες και βρίσκονται στο κλάσμα του πηκτώδους υπολείμματος που παράγεται κατά την πυρόλυση. Η κλασματοποίηση, η οποία λαμβάνει χώρα περίπου στους 600 °C προκαλεί τη σύνδεση των δεσμών μέσα στις μονάδες του μονομερούς. Η αντίδραση σπασίματος των δεσμών οδηγεί στο σχηματισμό οργανικών ενώσεων μικρών αλυσίδων. Η υπερίσχυση καθενός από τους μηχανισμούς εξαρτάται όχι μόνο από τη μέγιστη θερμοκρασία της πυρόλυσης αλλά και από το ρυθμό θέρμανσης [33].

1.5. Βιβλιογραφία 1^{ου} κεφαλαίου

1. Ι.Χ. Σιμιτζής, “Επιστήμη Πολυμερών”, Αθήνα 1994, σελ.1, 8, 13-15, 21-22, 24-26, 28-29, 45-46, 47, 56-59, 62-63, 89, 97-99, 221, 264-265
2. R. B. Seymour, C. E. Carraher, Jr., « Polymer Chemistry - An Introduction », Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1981, pp. 1-4, 17-40, 155-159, 193-202, 223-227, 250-263
3. Ι.Χ. Σιμιτζής, “Θερμοναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών” (Σημειώσεις για το ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα, Φεβρουάριος 2004, σελ. 7, 18
4. K.-H. Köchling, B. McEnaney, F. Rozploch, E. Fitzner, Carbon 20, No 5, 1982, 445-449
5. H.- G. Elias, “An Introduction to Plastics”, VCH, Weinheim, 1993, pp. 5, 2042, 55-58, 58-68, 71-75, 86-99, 239, 265-267 34
6. “Phenolic Resins” in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, 1969, John Wiley and Sons, Inc., p. 1, 3-4, 27-28, 56-64
7. A. Knop, L.A. Pilato, “Phenolic Resins, Chemistry, Applications and Performance”, 1985, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, p.24-25, 46, 93
8. L. Pilato, Reactive and Functional Polymers 73, 2013, 270-277
9. B. L. Browning, “Wood” in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 15, 1971, John Wiley and Sons, Inc., p. 9, 20-23
10. Ι. Λ. Φιλίππου, «Χημεία και Χημική Τεχνολογία του Ξύλου», Θεσσαλονίκη, 1986, σελ. 13-14, 199
11. A. H. Nissan and G. K. Hunger, “Cellulose” in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.3, 1965, West Virginia Pulp and Paper Company, S.S. Sternstein, Rensselaer Polytechnic Institute, p.131-133
12. Stu Borman, Science/ Technology, 1990, C & EN Washington
13. Walter J. Schubert, “Lignin” in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.8, Fordham University
14. P.J.M. Suhas, M.M.L. Carrott, R. Carrott, Bioresource Technology 98, 2007, 2301
15. <http://www.biocore-europe.org>
16. <http://ideas.repec.org>

17. A. Oberlin, Carbon 22, No 6, 1984, 521-541
18. H. Marsh, M. M. Escandell, F. R. Reinoso, Carbon 37, 1999 363
19. J. D. Brooks, G. H. Taylor, Carbon 3, 1965, 185- 193
20. R. J. Diefendorf, Comprehensive Composite Materials, 2003, Chapter 1.02, 35-83, Clemson University, SC, USA
21. M. I. Bird, P. L. Ascough, Organic Geochemistry, 2010
22. C. Yue, A. P. Watkinson, Fuel 77, 1998, 695-711
23. I. Mochida, S. -H. Yoon W. Qiao, J. Braz. Chem. Soc., Vol.17, No. 6, 2006, 1059
24. Isao Mochida, Shin- Inoue, Keiko Maeda, Kenjiro Takeshita, Carbon 15, 1977, 9-16
25. J.A. Caballero , J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 42, 1997, 159-175
26. F. Shafizadeh, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 3, 1982, 283-305
27. J. Lédé, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 17-32 35
28. J. E. White, W. J. Catallo, B. L. Legendre, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 91, 2011, 1–33
29. Y. Huang, Z. Wei, Z. Qiu, X. Yin, C. Wu, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 93, 2012, 153–159
30. K. Bru, J. Blin, A. Julbe, G. Volle, J. Anal. Appl. Pyrolysis 78, 2007, 291–300
31. Z. A. Mayer, A. Apfelbacher, A. Hornung, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 94, 2012, 170–176
32. T. Fisher, M. Hajaligol , B. Waymack, D. Kellogg, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 62, 2002, 331–349
33. F.X.Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 95, 2012, 213–226

2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

2.1. Γενικά

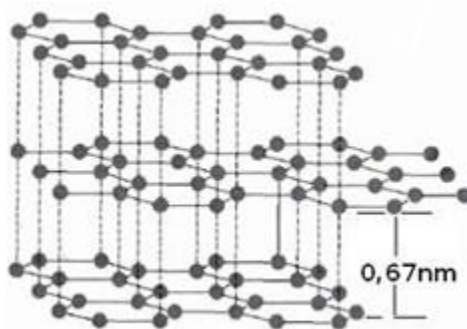
Ο άνθρακας λόγω των διαφορετικών αλλοτροπικών του μορφών (γραφίτης, αδάμαντας, φουλλερένια, νανοσωλήνες) και λόγω των διαφόρων μικροδομών (περισσότερο ή λιγότερο διατεταγμένων), της πλούσιας ποικιλίας διαστάσεων από 0 έως 3D και της δυνατότητας να υπάρχει σε πολλές μακροσκοπικές μορφές (από σκόνες έως ίνες, αφρούς, υφάσματα, σύνθετα κ.λ.π.) συνιστά μια μεγάλη ποικιλία ανθρακούχων υλικών. Η σημασία των παραδοσιακών, αλλά και νέων παραγόμενων ανθρακούχων υλικών δεν περιορίζεται μόνο στο επιστημονικό ενδιαφέρον που αυτά παρουσιάζουν, αλλά πολύ περισσότερο αφορά την τεχνολογική εφαρμογή τους σε μια μεγάλη ποικιλία περιοχών. Οι απαιτήσεις που τίθενται για το υλικό σε κάθε μία από αυτές τις εφαρμογές είναι διαφορετικές. Αυτό σημαίνει ότι στο κάθε πεδίο εφαρμογής απαιτείται ένας διαφορετικός συνδυασμός ιδιοτήτων του υλικού, που με τη σειρά του σημαίνει μια διαφορετική δομή και μία διαφορετική τεχνολογία παραγωγής ή διαφορετική αριστοποίηση των παραμέτρων της παραγωγής του αντίστοιχου υλικού [1]. Ακολουθώς περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα, η δομή των ανθρακούχων υλικών, γίνεται ταξινόμηση βασικών ανθρακούχων υλικών και τέλος παρουσιάζονται σημαντικές εφαρμογές των ανθρακούχων υλικών.

2.2. Κρυσταλλική δομή του χημικού στοιχείου άνθρακα

Ο άνθρακας είναι στοιχείο που μπορεί να υπάρχει σε διάφορες στερεές αλλοτροπικές μορφές. Η πιο μαλακή μορφή που απαντάται στη φύση είναι αυτή του γραφίτη, η οποία υπάρχει συνήθως σε εξαγωνική και ενίοτε σε ρομβοεδρική μορφή, ενώ η πιο σκληρή μορφή είναι αυτή του αδάμαντα. Στον γραφίτη, τα άτομα είναι διευθετημένα σε δυο διαστάσεις, μορφής φύλλων, με πολυμερική δομή. Κάθε φύλλο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα τηγμένο σύστημα εξαγώνων. Υπάρχουν δύο αλλοτροπικές μορφές με διαφορετικές στοιβαγμένες διατάξεις: εξαγωνική και ρομβοεδρική. Τα παράλληλα επίπεδα των εξαγώνων είναι συνδεδεμένα με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals και η απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών φύλλων είναι περίπου 0.335 nm. Μόνο τρία από τα ηλεκτρόνια σθένους στα άτομα άνθρακα συμμετέχουν στο σχηματισμό sp^2 υβριδικών δεσμών και αυτό σημαίνει ότι το τέταρτο ηλεκτρόνιο σχηματίζει ένα π-δεσμό με το αντίστοιχο ηλεκτρόνιο ενός γειτονικού ατόμου άνθρακα. Δεδομένου ότι το ζεύγος των π-ηλεκτρονίων μπορεί να αποσυνδεθεί εύκολα με χαμηλή ενέργεια, ο γραφίτης είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός, το οποίο είναι σημαντικό χαρακτηριστικό για εφαρμογές σε κελία καυσίμου. Τα π-ηλεκτρόνια στον γραφίτη μπορούν να επιδράσουν με άτομα άλλων στοιχείων χωρίς να διαρρηγνύεται η δομή των επιπέδων. Ορισμένα αντιδρώντα άτομα, μόρια ή ιόντα μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των επιπέδων και να προκαλέσουν είτε αύξηση είτε μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [2].

Ο όρος γραφίτης χρησιμοποιείται επίσης κοινώς, αλλά εσφαλμένα, για να περιγράψει υλικά γραφίτη, π.χ. υλικά που αποτελούνται από γραφιτικό άνθρακα και παρασκευάζονται από οργανικά υλικά με κατεργασίες σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 2500 K, αν και μια τέλεια δομή γραφίτη δεν είναι παρούσα [4]. Η δομή του τέλειου κρυστάλλου του γραφίτη

παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Λόγω της δομής στοιβάδων που παρουσιάζει ο γραφίτης, με σύνδεση των στοιβάδων μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, τα επίπεδα των στοιβάδων μπορούν εύκολα να παραμορφωθούν (υποστούν στρέβλωση) με εξάσκηση διατμητικών δυνάμεων. Ως εκ τούτου, εκτός από την τυπική εξαγωνική μορφή του γραφίτη υπάρχουν διάφορες μορφές προσομοιάζουσες με τον γραφίτη λόγω στρέβλωσης των επιπέδων.



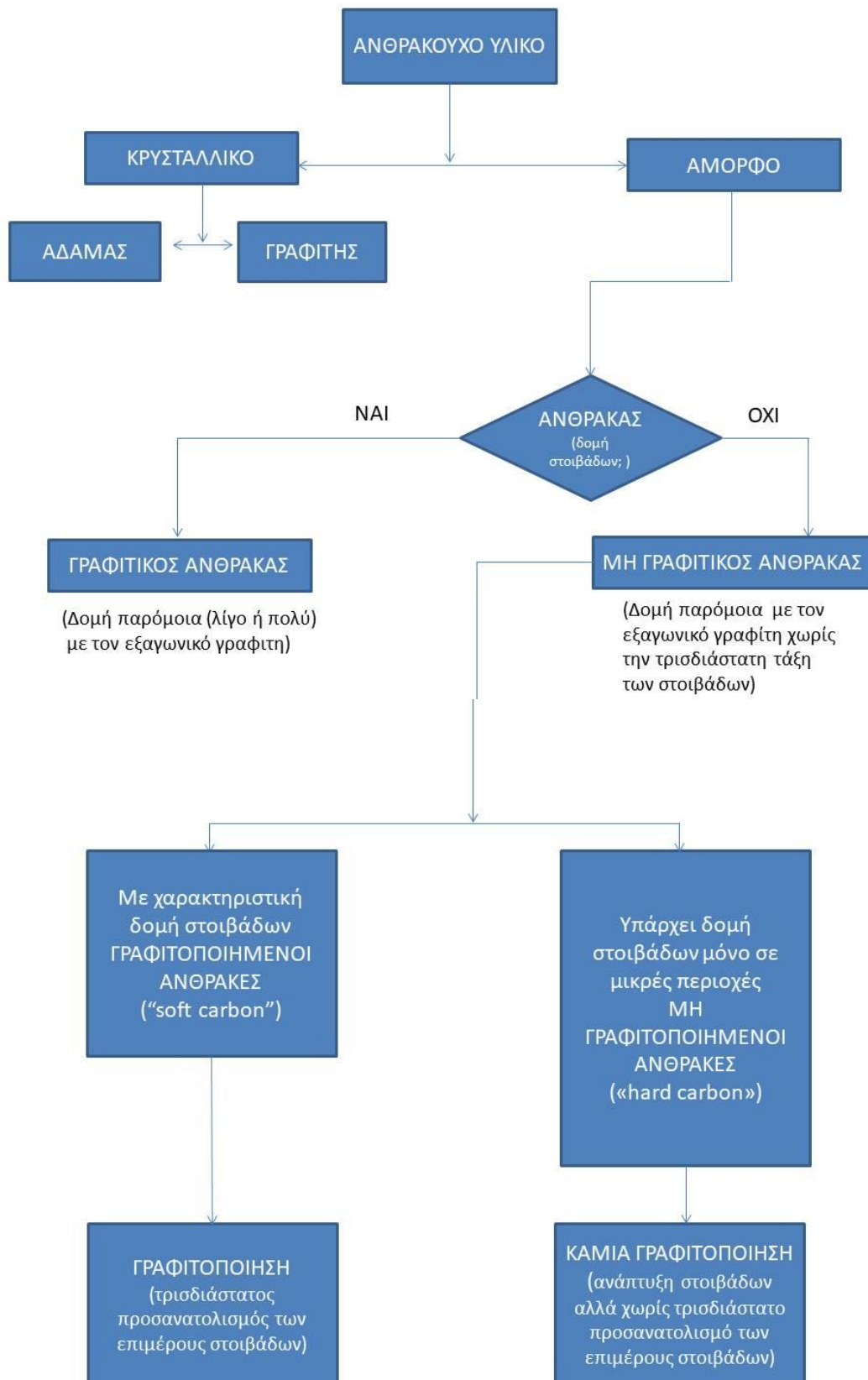
Σχήμα 2.1. Δομή κρυστάλλου γραφίτη

2.3. Δομή ανθρακούχων υλικών

2.3.1. Βασική διάκριση ανθρακούχων υλικών

Η διάκριση των ανθρακούχων υλικών με βάση το είδος της δομής τους και τη διεργασία γραφίτιοποίησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Αυτή η κατάταξη περιλαμβάνει τις κρυσταλλικές και τις άμορφες δομές και την κατάταξη ανάλογα με τις δομές των στοιβάδων και τον προσανατολισμό τους.

Οι πολυμερείς άνθρακες υποτίθεται ότι είναι μια μεγάλης στρεβλώσεως μορφή του γραφίτιου κρυστάλλου, που περιέχουν περισσότερο ταινίες παρά στοιβάδες. Στους πολυμερείς άνθρακες υπάρχουν δηλαδή πολυαρωματικές στοιβάδες σε παράλληλες θέσεις, αλλά χωρίς να σχηματίζεται ένα ορισμένο τρισδιάστατο πλέγμα. Οι πολυαρωματικές στοιβάδες αυτές καθαυτές έχουν ατέλειες. Υπάρχει μια ισχυρή σύνδεση μεταξύ στοιβάδων και μερικές φορές υπάρχουν διασταυρώσεις μεταξύ των ταινιών ή των πλακών, που οφείλονται στο τρόπο τοποθέτησης των πολυαρωματικών στοιβάδων. Γι' αυτό ο πολυμερής άνθρακας δεν μπορεί να μετατραπεί στη γραφίτιου δομή με θερμική επεξεργασία πάνω από 2600 °C, καθόσον δε μπορεί να καταστραφεί η προηγούμενη μορφολογία των ελαττωματικών θέσεων και των συνδέσεων / διασταυρώσεων των στοιβάδων του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη συνοχή μεταξύ τους. Έτσι ο πολυμερής άνθρακας χαρακτηρίζεται ως μη γραφίτιοποιούμενος άνθρακας [1].



Σχήμα 2.2. Κατάταξη ανθρακούχων υλικών με βάση το είδος της δομής τους και τη διεργασία γραφίτιοποίησης [1]

2.3.2. Μικροδομή - Μακροδομή

Ως μικροδομή χαρακτηρίζεται το είδος της τάξεως των ατόμων σε συνθετικά ανθρακούχα (και γραφιτικά) υλικά. Αυτή προσδιορίζεται κυρίως από περίθλαση ακτίνων Χ στο συγκεκριμένο υλικό. Με βάση την μικροδομή μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ γραφιτικής και μη. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται διάκριση μεταξύ υλικών, στα οποία οι στοιβάδες άνθρακα διευθετούνται τρισδιάστατα με περιοδικότητα, όπως είναι η περίπτωση του εξαγωνικού γραφίτη και υλικών, στα οποία τα άτομα άνθρακα πράγματι σχηματίζουν παράλληλες στοιβάδες τοποθετημένες η μια πάνω στην άλλη, χωρίς όμως να διατηρείται μια ορισμένη τάξη "στοιβάξεως" μεταξύ των στοιβάδων [1].

Πέραν από τη μικροδομή των ανθρακούχων υλικών υπάρχει και η μακροδομή τους. Η τελευταία περιγράφεται κυρίως από την κοκκομετρία (δηλαδή το μέγεθος, την κατανομή μεγέθους και την διάταξη των αρχικών ανθρακούχων συστατικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του τελικού μορφοποιημένου σώματος), την ανισοτροπία (οφειλομένη στη περισσότερο ή λιγότερο υπάρχουσα γραφιτική δομή) και το πορώδες (δηλαδή ο συνολικός όγκος πόρων, το μέγεθος των πόρων, η κατανομή των πόρων και η μορφή τους) [1].

Σχεδόν όλα τα πορώδη ανθρακούχα υλικά περιέχουν πολλούς ή λίγους μικροπόρους. Λίγοι μικροπόροι δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης, κατά την οποία απομακρύνονται τα ετεροάτομα, όπως Ο, Ν, Η, και ουσίες που περιέχουν άνθρακα στα πρόδρομα πολυμερή. Πολλοί μικροπόροι δημιουργούνται λόγω μερικής καύσης (burn-off) κατά τη διάρκεια της διεργασίας ενεργοποίησης (activation process) π.χ. με αντίδραση με υδρατμό ή διοξείδιο του άνθρακα [5].

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη νέας γενιάς διατάξεων, για «πράσινη» αποθήκευση ενέργειας, όπως οι υπερπυκνωτές, οι μπαταρίες ιόντος λιθίου και τα κελία καυσίμου, έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Οι πορώδεις άνθρακες είναι ιδανικά υποψήφια υλικά για τέτοιες διατάξεις [5]. Οι πορώδεις άνθρακες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δυο κατηγορίες:

α) στους αφρούς άνθρακα με επιθυμητή αρχιτεκτονική πόρων για δομικές και θερμικές εφαρμογές, που πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί ως οδηγοί αντιγραφής (templates) στην παραγωγή κεραμικών [6].

β) στους ενεργοποιημένους άνθρακες (activated carbons) που αποτελούνται από πορώδεις άνθρακες με πρόσθετα επιφανειακά ενεργές χημικές ομάδες. Οι πορώδεις άνθρακες, ειδικά οι ενεργοποιημένοι άνθρακες αποτελούν έναν από τους πιο σημαντικούς τύπους βιομηχανικών ανθράκων και έχουν χρησιμοποιηθεί εδώ και πολλά χρόνια [7].

2.3.3. Χαρακτηριστικά των ανθρακούχων επιφανειών

Συνοπτική αναφορά των χαρακτηριστικών των ανθρακούχων επιφανειών

- 1) Η ανθρακούχα δομή είναι ανθεκτική σε όξινα ή βασικά μέσα
- 2) Η δομή είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η θερμική σταθερότητα του γραφιτικού άνθρακα ανέρχεται σε 2500 K

3) Η πορώδης δομή μπορεί να αξιοποιηθεί, ώστε να ληφθεί κατανομή πόρων απαιτούμενη για μια δεδομένη αντίδραση

4) Οι πορώδεις άνθρακες μπορούν να παραχθούν σε διαφορετικές μορφές (κόκκοι, δισκία, υφάσματα, ίνες κλπ.)

5) Αν και ο άνθρακας είναι συνήθως υδρόφοβος, η χημική φύση μιας επιφάνειας μπορεί να τροποποιηθεί για να αυξηθεί η υδροφιλικότητα και ακόμα μπορούν να παραχθούν και άνθρακες με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων

6) Η ενεργή φάση μπορεί να ανακτηθεί εύκολα από τους χρησιμοποιημένους καταλύτες καίγοντας το ανθρακούχο υπόστρωμα (γεγονός πολύ σημαντικό, όταν η ενεργή φάση είναι πολύτιμο μέταλλο) και

7) το κόστος του ανθρακούχου υποστρώματος είναι συνήθως χαμηλότερο από τα συμβατικά υποστρώματα, όπως είναι η αλούμινα και η πυριτία. Για μεγάλο διάστημα, ένα μειονέκτημα των ενεργοποιημένων ανθράκων, ως καταλυτικών υποστρωμάτων, ήταν η παρουσία ανόργανου υλικού, προερχόμενου είτε από το πρόδρομο υλικό είτε από εισαγωγή του κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής [8].

Το φάσμα των ανθρακούχων υλικών κυμαίνεται από έλαια (που τυπικά εντάσσονται στα οργανικά υλικά) έως τον γραφίτη, ενώ οι πίσσες και οι μεσοφασικές πίσσες είναι τα ενδιάμεσα υλικά [9].

Στη θερμική κατεργασία, το πρώτο παρατηρούμενο στάδιο είναι η απελευθέρωση των οξυγονωμένων ομάδων και έπειτα περιλαμβάνονται τα πηκτώδη υπολείμματα, τα οποία μπορεί να συνοδεύονται από μαλακοποίηση του προϊόντος. Πάνω από τους 500 °C το υλικό στερεοποιείται και ελευθερώνονται μόνο αέρια, όπως μεθάνιο και υδρογόνο. Καθαρός άνθρακας παράγεται μόνο πάνω από τους 1000 °C. Πρακτικά πάντως το τελευταίο στοιχείο, πλην του άνθρακα, που απομακρύνεται, είναι το υδρογόνο, με πρακτικά πλήρη απομάκρυνσή του στους 1700 °C. Από τη στιγμή που το οργανικό υλικό μειώνεται με μετατροπή του προς καθαρό άνθρακα, σχηματίζονται προηγούμενως αρωματικές δομές, οι οποίες επεκτείνονται σε όλο το στερεό. Αρωματικά μόρια εμφανίζονται στα πρώτα στάδια της ανθρακοποίησης [10].

Μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης, τα υλικά μπορούν ή όχι να γραφίτοποιηθούν, εάν θερμανθούν περαιτέρω [11]. Η ικανότητα γραφίτοποιήσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για την ταξινόμηση των υλικών, όπως π.χ. για τα βαριά πετρελαϊκά προϊόντα [12].

Γενικά για την επιφανειακή χημεία του άνθρακα

Είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ο ρόλος της χημικής φύσης της επιφάνειας του άνθρακα στην παραγωγή αριστοποιημένων καταλυτών. Αν και ο άνθρακας θεωρείται αδρανές υλικό σε σχέση με άλλα καταλυτικά υποστρώματα, όπως η αλούμινα και η πυριτία, η επιφάνειά του έχει μια αναλογία ενεργών κέντρων, που αποτελείται από ακόρεστα σθένη στις ακραίες θέσεις και ατέλειες των γραφιτικών εξαγωνικών κρυσταλλιτών (επίπεδα γραφενίων) που σχηματίζονται από τα αδρανή άτομα άνθρακα. Βεβαίως αυτή η αναλογία των ενεργών κέντρων θα αυξηθεί, καθώς θα αυξάνεται το πορώδες και η ειδική επιφάνεια (surface area). Παρουσία ετεροατόμων (κυρίως οξυγόνου, υδρογόνου και αζώτου) επίσης εισάγει ενεργά

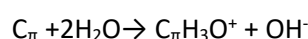
κέντρα στην ανθρακούχα επιφάνεια, και συνεπώς η επιφάνεια του άνθρακα δεν είναι τόσο αδρανής, όσο θα αναμενόταν. Από αυτή την άποψη, όσον αφορά στο καταλυτικό υπόστρωμα, η παρουσία οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του άνθρακα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο [8].

Οι επιφανειακές ομάδες οξυγόνου – άνθρακα δε σχηματίζονται αποκλειστικά με την αντίδραση με το οξυγόνο αλλά από αντίδραση με πολλά άλλα οξειδωτικά αέρια (όζον, νιτρικά οξείδια, νιτρώδη οξείδια, διοξείδιο του άνθρακα κλπ.) και με οξειδωτικά διαλύματα (νιτρικό καιθειικό οξύ, υπεροξείδιο του υδρογόνου κ.ά.). Η φύση και το ποσό των επιφανειακών οξυγονούχων ομάδων σε ένα δεδομένο άνθρακα εξαρτάται από την επιφανειακή του περιοχή, το μέγεθος των σωματιδίων, το περιεχόμενο τέφρας και τη θερμοκρασία και το βαθμό ανθρακοποίησης.

Ο άνθρακας από τη φύση του είναι ουσιαστικά υδρόφοβος (όχι υδρόφιλος), έχει χαμηλή συγγένεια (chemical affinity) με διαλύτες πολικού χαρακτήρα, όπως το νερό και υψηλή συγγένεια με μη πολικούς διαλύτες [8].

Η ανθρακούχα επιφάνεια (carbon surface) μπορεί να έχει διαφορετικά ποσά και τύπους επιφανειακών οξυγονούχων ομάδων και συνεπώς αρνητικές και θετικές φορτισμένες θέσεις επιφάνειας υπάρχουν ταυτόχρονα σε υδατικό διάλυμα, ανάλογα με το pH. Σε κάποιο pH (το ισοηλεκτρικό σημείο pH_{iep}), το καθαρό συνολικό επιφανειακό φορτίο θα είναι μηδέν. Σε $pH > pH_{iep}$ η ανθρακούχα επιφάνεια, καλυμμένη από αποπρωτονιωμένες ομάδες καρβοξυλίου θα ελκύει κατιόντα από το διάλυμα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [8]. Σε $pH < pH_{iep}$ θα ελκύει ανιόντα. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι κατά την παραγωγή ενός καταλύτη σε ανθρακούχο υπόστρωμα χρειάζονται όχι μόνο φυσικές προσβάσιμες θέσεις, αλλά και χημικά προσβάσιμες στο καταλυτικό (μεταλλικό) υλικό [8].

Οι οξυγονούχες επιφανειακές ομάδες δεν είναι τα μόνα κέντρα που ρυθμίζουν την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών σε υποστρώματα άνθρακα. Έτσι, όταν μια αιθάλη μεγάλης επιφανειακής περιοχής υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 1600 έως 2200 °C δεν συμβαίνει μόνο μείωση στην επιφανειακή περιοχή αλλά και μια αύξηση στη κρυσταλλική διάταξη και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Επιπλέον, λαμβάνει χώρα αύξηση της βασικότητας του άνθρακα που δεν μπορεί να εξηγηθεί μέσω των βασικών ομάδων. Η βασικότητα (basicity) της επιφάνειας του άνθρακα εξηγείται με όρους των π- θέσεων του βασικού επιπέδου (basal plane), οι οποίες με την αλληλεπίδραση με το νερό οδηγούν στη δράση:



Ένα σημείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι ορισμένες οξυγονούχες επιφανειακές ομάδες μπορεί να μην είναι σταθερές σε συνθήκες αναγωγής, στις οποίες υποβάλλονται οι καταλύτες ώστε να ληφθεί η ενεργή φάση, και η αποικοδόμησή τους ευνοεί τη συσσωμάτωση των μεταλλικών σωματιδίων.

Συμπερασματικά, οι οξυγονούχες ομάδες ευνοούν την αλληλεπίδραση του άνθρακα με το πρόδρομο του καταλύτη καθιστώντας την επιφάνεια του άνθρακα περισσότερο υδροφιλική και έτσι επιτυγχάνεται μια καλύτερη διασπορά του μεταλλικού προδρόμου διαλύματος,

κατά το στάδιο του εμποτισμού. Ωστόσο, σε συνθήκες αναγωγής (με υδρογόνο στους 350 °C), το κυριότερο μέρος των λιγότερο σταθερών οξυγονούχων επιφανειακών ομάδων αποσυντίθεται και αυτές που παραμένουν επηρεάζουν τον απεντοπισμό (delocalization) (δηλαδή γίνεται αποσύνδεση του ζεύγους) των ηλεκτρονίων στις π-θέσεις, αποδυναμώνοντας την ικανότητά τους να δρουν ως κέντρα «αγκύρωσης» (anchoring centers) [8].

Ενεργοποιημένος άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρασκευάζεται από κατάλληλα πρόδρομα υλικά με δύο τρόπους: φυσική ενεργοποίηση και χημική ενεργοποίηση. Στην πρώτη περίπτωση, το ανθρακούχο υλικό που σχηματίζεται κατά την ανθρακοποίηση του οργανικού υλικού (ή πυρόλυση, δηλαδή θέρμανση απουσία οξυγόνου, συνήθως στους 600 μέχρι 1000 °C) υφίσταται επεξεργασία του οργανικού υλικού C με διαβίβαση συνήθως αέρα, CO₂, υδρατμό ή μίγματός τους σε θερμοκρασίες από 700 έως 1000 °C για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η ενεργοποίηση σε αυτήν την περίπτωση ονομάζεται «φυσική», (αναφέρεται επίσης και ως «θερμική») και είναι ο πλέον κλασικός τρόπος παρασκευής εμπορικών ενεργών ανθράκων. Με αυτόν τον τρόπο το άμορφο πηκώδες υπόλειμμα της ανθρακοποίησης και το μη γραφικό υλικό αεριοποιείται και απομακρύνεται, ενώ οι πόροι καθαρίζονται και μεγαλώνουν, αφήνοντας έτσι ένα στερεό υπόλειμμα που περιέχει ένα πορώδες δίκτυο από υψηλής αταξίας γραφικό υλικό, το οποίο φέρει επιφανειακές ομάδες οξειδίων. Επίσης γίνεται αντίδραση μεταξύ άνθρακα και οξειδωτικών μέσων στις εσωτερικές επιφάνειες του ανθρακούχου στερεού έτσι ώστε απομακρύνεται άνθρακας με ελεγχόμενη καύση (burn-off) και διευρύνονται οι πόροι. Στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης η πρώτη ύλη (συνήθως ξύλο) αναμιγνύεται με κάποιο χημικό αντιδραστήριο, όπως διάλυμα ZnCl₂, φωσφορικού οξέος, KOH, ακολούθως το μίγμα ανθρακοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία (400 – 500 °C) και τέλος απομακρύνεται το χρησιμοποιηθέν αντιδραστήριο. Σε αυτήν την περίπτωση το αντιδραστήριο αποτρέπει τη συστολή του παραγόμενου άνθρακα και των πόρων που θα δημιουργούντο. Επίσης η παρουσία των χημικών μέσων ελαττώνει το σχηματισμό πίσσας, πράγμα που οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατροπή του ξύλου σε άνθρακα [12].

Το ξύλο, το κάρβουνο, ο λιγνίτης, το περίβλημα καρύδας είναι από τα σπουδαιότερα πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ενεργοποιημένων ανθράκων, αν και άλλα υλικά όπως συνθετικά πολυμερή υπολείμματα κατεργασίας πετρελαίου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Τα τελικά προϊόντα έχουν διαφορετικές ιδιότητες π.χ. πορώδη δομή και επιφανειακή περιοχή ανάλογα με τη φύση του πρόδρομου υλικού, τη φύση του μέσου ενεργοποιήσεως και τις συνθήκες της διεργασίας ενεργοποίησης [12].

Η παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου στις επιφανειακές ομάδες (τιμές πάνω από 30 mol % H και 15 mol % O δεν είναι ασυνήθιστες) έχει σημαντική επιρροή στις προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η προέλευση αυτών των επιφανειακών ομάδων μπορεί να είναι το αρχικό υλικό, η διαδικασία ενεργοποίησης ή εισαγωγής των ομάδων μετά την παραγωγή κατά τη διάρκεια της περαιτέρω επεξεργασίας. Έτσι, αν και το πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC), η ρητίνη φαινόλης - φορμαλδεΐδης και άλλα πολυμερή παράγουν άνθρακες χωρίς οξυγόνο και μόνο με ίχνη υδρογόνου, παρ'όλα αυτά τέτοιοι

άνθρακες μπορούν να χημορροφούν οξυγόνο, παράγοντας έτσι οξυγονούχες επιφανειακές ομάδες.

Στην άκρη των βασικών επιπέδων των ατόμων άνθρακα στη γραφικτική δομή, όπου η σύνδεση στο επίπεδο τερματίζεται, βρίσκονται ακόρεστα άτομα άνθρακα. Αυτές οι θέσεις συνδέονται με υψηλές συγκεντρώσεις ασύζευκτων ηλεκτρονίων και έτσι παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημορρόφηση. Στον κρυσταλλικό γραφίτη, η ακραία περιοχή είναι μικρή σε σχέση με αυτή του βασικού επιπέδου, και έτσι ο γραφίτης δεν επιδεικνύει σημαντική χημορρόφηση οξυγόνου. Ωστόσο, οι μικροκρυσταλλικοί γραφίτες, όπως οι ενεργοποιημένοι άνθρακες, έχουν πιο άτακτες δομές και περισσότερο ακραία περιοχή, το οποίο τους προσδίδει τάση για χημορρόφηση οξυγόνου. Επιπροσθέτως, τα βασικά επίπεδα των μικροκρυσταλλιτών στον ενεργοποιημένο άνθρακα μπορεί να περιέχουν διάφορες ατέλειες (defects), παραμορφώσεις (dislocations) και ασυνέχειες (discontinuities), οι οποίες αποτελούν επίσης θέσεις για χημορρόφηση οξυγόνου [8].

Καθώς οι ενεργοποιημένοι άνθρακες κατέχουν υψηλό πορώδες, έχουν μεγάλες εσωτερικές περιοχές για χημορρόφηση οξυγόνου. Όταν το μοριακό οξυγόνο εισάγεται σε μια επιφάνεια άνθρακα, τότε προσροφάται φυσικά αντιστρεπτά ή χημορροφάται στην επιφάνεια. Αυτό που υπερισχύει εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία, στην οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα. Σε γενικές γραμμές, αν και σε χαμηλές θερμοκρασίες η προσρόφηση είναι πλήρως αντιστρεπτή, όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, η χημορρόφηση του οξυγόνου αυξάνεται και τα μόρια διασπώνται προς άτομα, τα οποία αντιδρούν χημικά με τα άτομα του άνθρακα για να σχηματίσουν οξυγονούχες επιφανειακές ενώσεις [8].

Η παραγωγή καταλυτών σε υποστρώματα άνθρακα διεξάγεται κυρίως με τη μέθοδο του εμποτισμού ή με ιοντοεναλλαγή, που αυτό προϋποθέτει ότι το υπόστρωμα είναι σε επαφή με διάλυμα του καταλυτικού προδρόμου, και συνεπώς η αλληλεπίδραση του διαλύματος με την ανθρακούχα επιφάνεια είναι κρίσιμη. Ενεργοποιημένοι άνθρακες παράγονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να επιδεικνύουν ένα εύρος μεγέθους πόρων, διευκολύνοντας έτσι την διέλευση της ενεργούς φάσης κατά τη διάρκεια παραγωγής του καταλύτη και καθιστώντας δυνατές υψηλές διασπορές καταλύτη. Ωστόσο, η χημική δομή των ενεργοποιημένων ανθράκων είναι επίσης πολύ σημαντική, επειδή η προσροφητική ικανότητα προσδιορίζεται και από την πορώδη δομή και από τη χημική φύση της επιφάνειας. Έτσι, αν και η προσρόφηση σε μια καθαρά γραφικτική επιφάνεια προσδιορίζεται από δυνάμεις διασποράς, η τυχαία διάταξη των κρυσταλλιτών και η παρουσία των ετεροατόμων στους ενεργοποιημένους άνθρακες έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργών κέντρων που επηρεάζουν την προσροφητική συμπεριφορά τους. Ως αποτέλεσμα, άνθρακες που έχουν την ίδια ειδική επιφάνεια, αλλά που έχουν παραχθεί με διαφορετικές μεθόδους μπορεί να δείξουν αξιοσημείωτα διαφορετικά προσροφητικά χαρακτηριστικά [8].

Ανθρακούχα μοριακά κόσκινα

Τα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα (carbon molecular sieves, CMS) μπορούν να θεωρηθούν ως ένας ειδικός τύπος ενεργοποιημένου άνθρακα. Αυτά τα κόσκινα μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο, κατά κάποιο τρόπο παρόμοιο με αυτό των ζεόλιθων, στην ετερογενή κατάλυση, όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες ή καταλυτικά υποστρώματα. Η διαφορά

μεταξύ του πορώδους και της ευκολίας διέλευσης στους μικροπόρους στους ζεόλιθους και στα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα διαφαίνεται από τα ακόλουθα:

- 1) το βενζόλιο προσροφάται από 0.4 nm CMS αλλά όχι από 0.4 nm ζεόλιθο
- 2) ο διαχωρισμός του βενζολίου από το κυκλοεξάνιο ή το ισοβουτάνιο είναι πιθανός στα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα, αλλά όχι και στους ζεόλιθους με μικροπόρους με συγκρίσιμο μέγεθος και
- 3) η αντίδραση ενός προσροφημένου μορίου με άλλο αντιδρών μόριο προσβάσιμο στον πόρο είναι δυνατή στα ανθρακούχα μοριακά κόσκινα, αλλά όχι και σε ένα ζεόλιθο με μέγεθος πόρου παρόμοιο με αυτό του προσροφημένου μορίου (το αντιδρών μόριο δεν μπορεί να διεισδύσει στον πόρο, τον οποίο καταλαμβάνει το προσροφημένο μόριο).

Επιπλέον πλεονεκτήματα των ανθρακούχων μοριακών κοσκίνων είναι ότι μπορούν να παραχθούν με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από τους συμβατικούς ζεόλιθους, και επίσης το μέγεθος πόρων μπορεί να προσαρμοστεί στο σωστό εύρος πόρων με σχετικά απλές μεθόδους [8].

2.4. Ταξινόμηση ανθρακούχων υλικών

2.4.1. Συνοπτική περιγραφή

Ο όρος στερεός άνθρακας (solid carbon) καλύπτει όλες τις φυσικές και συνθετικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από άτομα του στοιχείου άνθρακα και με δομή γραφίτη ή τουλάχιστον επίπεδα με τάξη σε δυο διαστάσεις των ατόμων άνθρακα.

Ο όρος στερεός άνθρακας πρέπει να χρησιμοποιείται για όλα τα υλικά αντί του κοινώς χρησιμοποιούμενου συντμημένου όρου «άνθρακας» για να διακρίνεται η διαφορά μεταξύ του στοιχείου άνθρακα και των στερεών υλικών που αποτελούνται κυρίως από άτομα του στοιχείου άνθρακα. Ο όρος στερεός άνθρακας καλύπτει όλη την ποικιλία των υλικών άνθρακα (που αποτελούνται από μη – γραφιτικό άνθρακα), καθώς επίσης και των υλικών γραφίτη (που αποτελούνται από γραφιτικό άνθρακα) [4].

Το ανθρακούχο υλικό (carbon material or carbonaceous material) είναι ένα υλικό που αποτελείται κυρίως από μη – γραφιτικό άνθρακα (non – graphitic carbon). Η χρήση του όρου «άνθρακας», ως συντμημένος όρος για το υλικό που αποτελείται από μη – γραφιτικό άνθρακα, είναι λάθος. Ο όρος «άνθρακας» (carbon) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με άλλα ουσιαστικά ή διευκρινιστικά επίθετα για ειδικούς τύπους υλικά άνθρακα. Η χρήση του όρου «άνθρακας» χωρίς δεύτερο ουσιαστικό ή διευκρινιστικό επίθετο πρέπει να περιορίζεται στο χημικό στοιχείο άνθρακας [4].

Ο μονολιθικός άνθρακας (monolithic carbon) είναι ένα μονοκοκκώδες υλικό ή μη κοκκώδες υλικό άνθρακα με ομοιογενή μικροδομή, στο οποίο δεν μπορούν να διακριθούν κάποια δομικά συστατικά με μέσα οπτικής μικροσκοπίας.

Ο παραπάνω ορισμός της ομοιογενούς μικροδομής δεν αφορά πόρους και δομικά συστατικά που μπορεί να είναι ορατά από τις διαφοροποιήσεις αντίθεσης στην οπτική μικροσκοπία με πολωμένο φως. Ως συνέπεια, ο υαλώδης άνθρακας με ορατούς πόρους

είναι ένας ακόμα μονολιθικός άνθρακας. Το ίδιο ισχύει για τον πυρολυτικό άνθρακα με προτιμώμενο προσανατολισμό, όπως κωνικές ή λεπιδοειδείς δομές, ορατές στην οπτική μικροσκοπία. Η χρήση του όρου μονολιθικός άνθρακας δεν περιορίζεται σε υλικά που στη μάζα τους είναι ενός ελάχιστου μεγέθους. Μόνο ο σωματιδιακός άνθρακας (particulate carbon) θα πρέπει να εξαιρεθεί, ακόμα και αν τα απομονωμένα σωματίδια επιδεικνύουν μια ομοιογενή μορφή [4].

Ο πυρολυτικός άνθρακας (pyrolytic carbon) είναι ένα μονολιθικό υλικό άνθρακα που παραλαμβάνεται με χημική απόθεση ατμών (chemical vapour deposition) σε κατάλληλα υποστρώματα (υλικά άνθρακα, μέταλλα, κεραμικά), από πτητικές ενώσεις υδρογονανθράκων σε θερμοκρασίες από 1000 έως 2100 K.

Μια ευρεία κλίμακα μικροδομών, ισοτροπικές, φυλλοειδείς (lamellar), μπορούν να σχηματιστούν, εξαρτώμενες από τις συνθήκες απόθεσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση και ρυθμό ροής των αερίων, επιφάνεια υποστρώματος κ.ά.).

Ο πυροάνθρακας (pyrocarbon), ο οποίος είναι συνώνυμος με τον πυρολυτικό άνθρακα, εισήχθη ως εμπορικός τύπος και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως όρος. Ο όρος πυρολυτικός άνθρακας δεν περιγράφει την μεγάλη ποικιλία των υλικών άνθρακα που λαμβάνονται με θερμική αποδόμηση (θερμόλυση, πυρόλυση) των οργανικών ενώσεων, όταν δεν σχηματίζονται με χημική απόθεση ατμού (CVD). Επίσης, τα υλικά άνθρακα, που παραλαμβάνονται με φυσική απόθεση ατμού (Physical vapour deposition), δεν καλύπτονται από τον όρο πυρολυτικός άνθρακας [4].

Οι πυροάνθρακες (pyrocarbons, Pcs), έχουν τροφοδοτήσει τη βιβλιογραφία για περισσότερο από 50 χρόνια με ένα τεράστιο αριθμό ερευνών, λόγω του ενδιαφέροντος για βιομηχανικές εφαρμογές [13,14].

Η μεγάλη βιομηχανική σημασία των πυροανθράκων έγκειται στον προσδιορισμό των ποιοτικών κριτηρίων, τα οποία βασίζονται στην πυκνότητα, στις μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες των συνθέτων:

- Η πυκνότητα είναι χαμηλότερη από αυτήν του γραφίτη, λόγω του εναπομένου πορώδους, τυρβοστρωματικής δομής κτλ.
- Για Pcs σύνθετα, το μέτρο ελαστικότητας κατά Young είναι 12-14 GPa, η αντοχή σε εφελκυσμό είναι 75-80 MPa οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες είναι της κλίμακας των 800-1000 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, και οι θερμικές αγωγιμότητες είναι της κλίμακας των 0.4 $\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από το εναπόθεμα που λαμβάνεται και που καθορίζεται από τις χημικές αντιδράσεις στο πρόδρομο αέριο και την απόθεση του σχηματιζόμενου στοιχειακού άνθρακα στο υπόστρωμα [13]. Μονολιθικός άνθρακας με την μορφή πυρολυτικού γραφίτη (pyrolytic graphite) μπορεί να παραχθεί με χημική απόθεση από αέρια φάση (π.χ. από διάσπαση αερίων υδρογονανθράκων και απόθεση ως στοιχειακού άνθρακα). Στους μονολιθικούς άνθρακες ανήκει επίσης ο υαλώδης άνθρακας (glassy or vitreous carbon) που είναι ισοτροπικό υλικό, παραγόμενο από ήπια ανθρακοποίηση φαινολικών ρητινών ή πολυ(φουρφουρολικής αλκοόλης) και που εμφανίζει μηδενική διαπερατότητα σε όλα τα αέρια και ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές και υψηλές

θερμοκρασίες. Μονολιθικός άνθρακας, όμως με προτιμώμενο προσανατολισμό των επιπέδων των μακρομορίων, είναι οι ίνες άνθρακα, με πολύ υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Μια άλλη κατηγορία μονολιθικού άνθρακα αποτελούν οι ενεργοί άνθρακες, που έχουν σημαντική βιομηχανική εφαρμογή σε τομείς καθαρισμού υγρών ή αερίων αποβλήτων, ανακτήσεως διαλυτών κλπ. [1].

2.4.2. Άμορφοι άνθρακες – Μη δομημένοι άνθρακες

Οι μη δομημένοι άνθρακες (unstructured carbons) αποτελούνται γενικά από επίπεδα γραφενίων, όπου οι αποστάσεις μεταξύ δυο διαδοχικών επιπέδων διαφέρουν σημαντικά από την απόσταση των 0.335 nm που αφορά το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφίτη. Επίσης παρουσιάζουν πολλές ατέλειες στη δομή τους, όπως περιορισμένη ή έλλειψη παράλληλης διευθετήσεως μεταξύ τους, αλληλοδιεισδύσεις των επιπέδων, καθώς και ατέλειες στη δομή των εξαγώνων. Οι μη δομημένοι άνθρακες περιλαμβάνουν τους εξής τύπους :

- Πετρελαϊκοί άνθρακες/κωκ (petroleum coke) που προκύπτουν από βαριά κλάσματα που απομένουν από το τέλος της διαδικασίας διύλισης του πετρελαίου. Ανάλογα με την καθαρότητά τους και τις συνθήκες ανθρακοποίησης, τυπικοί αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι οι:
- Βελονοειδείς άνθρακες/κωκ (needle coke) που αποτελούνται από δομημένα επίπεδα γραφενίων.
- Τακτικοί άνθρακες/κωκ (regular coke) με ασύμμετρα προσανατολισμένα επίπεδα γραφενίων
- Σπογγοειδείς άνθρακες/κωκ (sponge coke) με υψηλού πορώδους δομή [3]

Οι μη – γραφιτικοί άνθρακες (non – graphitic carbon) είναι διαφοροποιήσεις ενώσεων που αποτελούνται κυρίως από το στοιχείο άνθρακας με μεγάλης κλίμακας τάξη των ατόμων άνθρακα στις δυο διαστάσεις σε επίπεδα εξαγωνικά δίκτυα, αλλά χωρίς καμιά μετρήσιμη κρυσταλλογραφική τάξη στην τρίτη διάσταση (c-διεύθυνση), εκτός από περισσότερη ή λιγότερη παράλληλη στοιβάξη.

Με θερμική κατεργασία ορισμένα είδη μη – γραφιτικών ανθράκων μετατρέπονται σε γραφιτικούς άνθρακες (γραφιτοποιούμενοι άνθρακες) (graphitizable carbon) αλλά κάποια άλλα όχι (non – graphitizable carbon) [4].

Ο μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας (non – graphitizable carbon) είναι ένας μη γραφιτικός άνθρακας, ο οποίος δεν μπορεί να μετατραπεί σε γραφιτικό άνθρακα με θερμική επεξεργασία έως τους 3300 K υπό ατμοσφαιρική ή χαμηλότερη πίεση.

Ο όρος «μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας» περιορίζεται στο αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας χωρίς καμιά επιπρόσθετη επιρροή από ξένα σώματα ή ακτινοβολία με νετρόνια. Ο μη γραφιτοποιούμενος άνθρακας μπορεί να μετατραπεί σε γραφιτικό άνθρακα με μια διεργασία υψηλής θερμοκρασίας μέσω ενδιάμεσης διάλυσης σε ξένο υλικό και ανακαταβύθισης ή με φθορά με ακτινοβολία [4].

Ο άμορφος άνθρακας (amorphous carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα χωρίς μεγάλης κλίμακας κρυσταλλική τάξη. Η απόκλιση των ενδοατομικών αποστάσεων C-C από τις ενδοατομικές αποστάσεις στο γραφίτη, συμπεριλαμβανομένων και αυτών του βασικού επιπέδου, είναι μεγαλύτερη από 5%.

Η άμορφη κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί με μια απόκλιση μεγαλύτερη του 5% της ενδοατομικής απόστασης x , από την ενδοατομική απόσταση x_0 του κρυσταλλικού πλέγματος ($\Delta x/x_0 > 0.05$). Όταν αυτός ο ορισμός εφαρμόζεται σε υλικά άνθρακα με αναφορά στο πλέγμα του εξαγωνικού γραφίτη, πρέπει να ληφθούν υπόψη και η α - διεύθυνση και η c - διεύθυνση.

Όλα τα υπολείμματα της πυρόλυσης του υγρών και των στερεών ενώσεων άνθρακα περιέχουν πολυαρωματικά επίπεδα με μια σχεδόν ιδανική ενδοατομική απόσταση $a = 142$ pm, δηλαδή περιέχουν δυο διαστάσεων δομικά στοιχεία με τάξη σε βαθμό μεγαλύτερο από 1 nm.

Ο χαρακτηρισμός της άμορφης κατάστασης από την αναλογία $\Delta x/x_0 > 0.05$ διακαίολογείται με τον πλήρη εντοπισμό θέσης των φορέων σε τέτοιες αποστάσεις [4].

Οι πισσώδεις άνθρακες/κωκ (pitch coke) είναι το στερεό υπόλειμμα που παράγεται από την ανθρακοποίηση πισσών.

Τα κωκ που παράγονται χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία ηλεκτροδίων γραφίτη ή ως καύσιμα. Αυτά τα κωκ δεν είναι τα πλέον κατάλληλα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές, χρησιμοποιούνται ωστόσο στην κατασκευή συνθετικών γραφιτικών κόνεων για συστήματα μπαταριών [3].

Οι σκληροί άνθρακες (hard carbons) αποτελούνται από υψηλού προσανατολισμού επίπεδα γραφενίων. Τα πρόδρομα υλικά είναι ρητίνες ή παρόμοια υλικά, τα οποία πυρολύονται. Οι σκληροί άνθρακες χρησιμοποιούνταν στις πρώτες μπαταρίες ιόντων λιθίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο ως υποδοχείς για το ιόν λιθίου. Σήμερα, οι γραφιτικοί άνθρακες προτιμούνται λόγω της υψηλής χωρητικότητάς τους [3].

2.4.3. Γραφίτης : Φυσικός - Συνθετικός

Ο γραφίτης διαθέτει μοναδικές ιδιότητες που το καθιστούν το πιο σημαντικό υλικό άνθρακα στις ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Ο γραφίτης είναι η μορφή άνθρακα με τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, εκτός από τον αδάμαντα και τα φουλλερένια. Ο γραφίτης επιδεικνύει τις ιδιότητες των μετάλλων, όπως την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και των αμετάλλων, όπως τη (χημική) αδράνεια, την υψηλή θερμική αντίσταση και την ικανότητα περιορισμού τριβών.

Ο γραφίτης αποτελείται, εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις, από πολυκρυσταλλικά σωματίδια ή από μικρά τεμάχια ανεξαρτήτως αν είναι συνθετικός ή φυσικός. Κάθε σωματίδιο αποτελεί μια σύνθεση από έναν αριθμό μεμονωμένων κρυστάλλων. Στην περίπτωση του φυσικού γραφίτη αυτοί οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι σε μια προτιμώμενη διεύθυνση, ενώ στην περίπτωση του συνθετικού αυτός ο προσανατολισμός είναι περισσότερο τυχαίος. Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη μπορεί να περιγραφεί ως παράλληλα επίπεδα ή εξαγωνικούς δακτυλίους. Τα επίπεδα είναι διευθετημένα ως επί το

πλείστον σε εξαγωνική δομή, με αλληλουχία στοίβαξης ABAB. Ένας ρομβοεδρικός σχηματισμός με αλληλουχία επιπέδων ABCABC, λαμβάνει χώρα σε μικρό ποσοστό στο φυσικό γραφίτη με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας ή μετά από έντονη άλεση σε μύλους άλεσης. Εκ πρώτης όψεως ο γραφίτης φαίνεται να είναι ένα ομοιογενές υλικό. Εν τούτοις η πραγματικότητα είναι διαφορετική. Διαφορετικές μορφές γραφίτη (άμορφος, συνθετικός, κ.ά.) επιδεικνύουν διαφορετικές ιδιότητες [3].

Φυσικός γραφίτης

Ο φυσικός γραφίτης είναι ένα ορυκτό που απαντάται στη φύση. Αποτελείται από γραφιτικό άνθρακα. Επί του παρόντος, η Κίνα είναι ο κύριος παραγωγός φυσικού γραφίτη και παρέχει 40% των παγκόσμιων εξαγωγών. Άλλοι παραγωγοί βρίσκονται στην Βραζιλία, στην Ινδία, στην Κορέα, στον Καναδά και στη Σρι Λάνκα. Ο φυσικός γραφίτης μπορεί να υποδιαιρεθεί στη μικροκρυσταλλική και στη μακροκρυσταλλική μορφή, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Ο μικροκρυσταλλικός ή άμορφος γραφίτης εξάγεται και κατεργάζεται στην Κίνα, στην Κορέα και στο Μεξικό. Εφόσον η καθαρότητά του και η κρυσταλλικότητά του είναι χαμηλή, η αγωγιμότητά του και οι λιπαντικές του ιδιότητες είναι μέτριες. Αυτός ο γραφίτης επομένως δεν είναι ο καταλληλότερος για ηλεκτροχημικές εφαρμογές.

Ο γραφίτης με μορφή αγγείων (vein graphite) αποτελεί μορφή μακροκρυσταλλικού γραφίτη που απαντάται κυρίως στη Σρι Λάνκα. Βρίσκεται με τη μορφή μεγάλων κρυστάλλων που συμπυκνώνονται σε μάζες. Αν και διαθέτει εξαιρετικά χαρακτηριστικά όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ικανότητα περιορισμού τριβών και υψηλή καθαρότητα, αυτό το προϊόν σπάνια χρησιμοποιείται σε ηλεκτροχημικά συστήματα. Ο λόγος είναι ότι μόνο δυο μεταλλεία εκμετάλλευσης στη Σρι Λάνκα παράγουν εμπορικώς διαθέσιμο προϊόν και η δυναμικότητά τους είναι περιορισμένη [3]. Η άλλη μορφή είναι ο γραφίτης σε μορφή νιφάδων (flake graphite), ο οποίος βρίσκεται σε μεγάλο βαθμό στην Κίνα και επίσης στη Βραζιλία, στον Καναδά, στην Αφρική και αλλού. Αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους, οι οποίοι ομοιόμορφα προσανατολίζονται σε φολιδωτά τμήματα. Το ποσοστό γραφίτη στο ορυκτό, από το οποίο λαμβάνεται το υλικό, κυμαίνεται μεταξύ 5% και 40% κ.β. Υψηλής καθαρότητας αυτού του είδους γραφίτες χρησιμοποιούνται σε συστήματα μπαταριών. Η κύρια εφαρμογή τους είναι ως αγωγίμο πρόσθετο σε πρωτογενείς αλκαλικές μπαταρίες.

Ο διεσταλμένος γραφίτης (expanded graphite) είναι μια ειδική μορφή μακροκρυσταλλικού γραφίτη που παράγεται από εμφωλιασμό (intercalation) ισχυρών όξινων ανιόντων. Με άμεση έκθεση σε θερμοκρασίες έως 800 °C, τα ανιόντα εξατμίζονται και σπάνε τους κρυστάλλους σε πολύ λεπτά φύλλα, πάχους 100 nm ή ακόμα λιγότερο. Ο γραφίτης διαστέλλεται κατά έναν παράγοντα 300 ή ακόμα περισσότερο. Η άλεση του διεσταλμένου γραφίτη σε λεπτές σκόνες τις καθιστά κατάλληλες για χρήση σε συστήματα μπαταριών [3].

Συνθετικός γραφίτης

Οι συνθετικοί γραφίτες βασικά παράγονται από τη θέρμανση μη δομημένων ανθράκων σε θερμοκρασίες άνω των 2500 °C. Αυτή η θερμική κατεργασία προσανατολίζει τα χωρίς τάξη επίπεδα στην γραφιτική δομή. Ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται και τη θερμική κατεργασία, τα χαρακτηριστικά του συνθετικού γραφίτη διαφέρουν. Οι πρωτοβάθμιες συνθετικές γραφιτικές σκόνες παράγονται από διεργασίες υψηλών

θερμοκρασιών υπό αυστηρώς ελεγχόμενες συνθήκες, έτσι ώστε να επιτευχθούν ιδιότητες με συνέπεια και προβλεψιμότητα [3].

Οι γραφιτικοί άνθρακες (graphitic carbon) είναι όλοι διαφοροποιήσεις ενώσεων του στοιχείου άνθρακα στην αλλοτροπική μορφή του γραφίτη χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία δομικών ατελειών. Για να οριστεί το χαρακτηριζόμενο υλικό με βάση τη συμπεριφορά του κατά τη διάρκεια της μετέπειτα επεξεργασίας του μπορεί να θεωρηθεί ισχύων ο όρος «προγραφιτικός άνθρακας» (“pregraphitic carbon”) [4].

Ο γραφίτοποιημένος άνθρακας (graphitized carbon) είναι ένας γραφιτικός άνθρακας με περισσότερο ή λιγότερο τέλεια κρυσταλλική τάξη τριών διαστάσεων που παραλαμβάνεται από μη – γραφιτικό άνθρακα με θερμική επεξεργασία γραφίτοποίησης (graphitization).

Οι μη – γραφίτοποιούμενοι άνθρακες, αν επεξεργαστούν θερμικά σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 K, δεν μετατρέπονται σε γραφιτικούς άνθρακες και έτσι δεν είναι γραφίτοποιημένοι άνθρακες [4].

2.4.4. Κοκκώδης άνθρακας

Ο όρος κοκκώδης άνθρακας (granular carbon) είναι ισοδύναμος με το χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα (coarse particulate carbon). Πρόκειται για ένα υλικό άνθρακα που αποτελείται από ξεχωριστά σωματίδια ή κόκκους, τα οποία είναι μονολιθικά, κατά μέσο όρο μεγαλύτερα από 100 μm και μικρότερα από περίπου 1 cm.

Αν και τα όρια μεγέθους δεν μπορούν επακριβώς να προσδιοριστούν, οι κόκκοι του κωκ που προέρχονται από κοκκοποίηση ανήκουν στο χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα για μέγεθος κόκκων πάνω από 100 μm, και στον λεπτόκοκκο σωματιδιακό άνθρακα (fine particulate carbon) για μέγεθος κόκκων κάτω από 100 μm. Ο κολλοειδής γραφίτης (colloidal graphite) που προέρχεται από την κοκκοποίηση του φυσικού γραφίτη είναι ένας τυπικός λεπτόκοκκος σωματιδιακός άνθρακας. Τα βιομηχανικά υλικά άνθρακα (όπως τα ηλεκτρόδια) κατασκευάζονται από πληρωτικά που συντίθενται από χονδροειδή σωματιδιακό άνθρακα (κόκκοι κωκ) και λεπτόκοκκο σωματιδιακό άνθρακα και σε ορισμένες περιπτώσεις κολλοειδή άνθρακα (αιθάλες). Έτσι αποτελούν πολυκοκκώδη υλικά [4].

Ο σωματιδιακός άνθρακας (particulate carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα (carbon material) που αποτελείται από ξεχωριστά μονολιθικά σωματίδια.

Ο κολλοειδής άνθρακας (colloidal carbon) είναι ένας σωματιδιακός άνθρακας με μέγεθος κάτω από 1000 nm σε τουλάχιστον μια διεύθυνση και υπάρχει σε ορισμένες μορφολογικές διακριτές μορφές.

Ο σωματιδιακός άνθρακας περιέχων ανόργανο στερεό (soot) είναι ένα τυχαίως σχηματιζόμενο υλικό σωματιδιακού άνθρακα και μπορεί να είναι χονδρόκοκκο, λεπτόκοκκο ή / και κολλοειδές σε ποσοστά που εξαρτώνται από την προέλευσή του. Οι σωματιδιακοί άνθρακες, που περιέχουν ανόργανο στερεό αποτελούνται από διάφορες συγκεντρώσεις ανθρακούχων και ανόργανων στερεών μαζί με προσροφημένες ρητίνες και απορροφημένα πηκτώδη υπολείμματα (tars) και ρητίνες [4].

Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανο στερεό (soot), γενικά σχηματίζεται ως μη επιθυμητό παραπροϊόν από την ατελή καύση ή από την πυρόλυση. Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανο στερεό που δημιουργείται από τη φλόγα καύσιμης ύλης αποτελείται βασικά από συσσωματώματα σφαιρών άνθρακα. Ο σωματιδιακός άνθρακας περιέχων ανόργανο στερεό που βρίσκεται σε οικιακές καπνοδόχους τζακιών περιέχει ορισμένα συσσωματώματα, αλλά μπορεί να περιέχει ουσιαστικής σημασίας σωματιδιακά ποσά από κλάσματα κωκ ή εξανθρακωμάτων (chars). Ο σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανα στερεά από μηχανές Diesel αποτελείται ουσιαστικά από συσσωματώματα μαζί με πηκτώδη υπολείμματα (tars) και ρητίνες. Για ιστορικούς λόγους, ο όρος σωματιδιακός άνθρακας που περιέχει ανόργανα στερεά (soot) χρησιμοποιείται λανθασμένα για τις αιθάλες (carbon blacks). Θα πρέπει να αποφεύγεται η παραπλανητική χρήση του όρου [4].

Ο πολυκοκκώδης γραφίτης (polygranular graphite) είναι ένα υλικό γραφίτη που συντίθεται από κόκκους, οι οποίοι μπορούν ξεκάθαρα να διακριθούν μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Όσον αφορά την κρυσταλλικότητα, ένας πολυκοκκώδης γραφίτης είναι πάντα ένας πολυκρυσταλλικός γραφίτης αλλά δεν ισχύει το αντίστροφο. Οι περισσότεροι βιομηχανικοί γραφίτες είναι πολυκοκκώδεις. Τα μονοκοκκώδη ή μη κοκκώδη υλικά αποτελούνται κυρίως από μη γραφίτικο άνθρακα (non – graphitic carbon) και αυτά τα υλικά ονομάζονται μονολιθικοί άνθρακες (monolithic carbons). Ο πολυκοκκώδης άνθρακας (polygranular carbon) είναι ένα υλικό άνθρακα που αποτελείται από κόκκους, οι οποίοι μπορούν ξεκάθαρα να διακριθούν μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Τα βιομηχανικά υλικά άνθρακα (όπως τα ηλεκτρόδια) είναι κυρίως πολυκοκκώδη, αλλά κάποια είναι μονοκοκκώδη ή μη κοκκώδη, όπως ο υαλώδης άνθρακας (glass – like carbon), οι ίνες άνθρακα (carbon fibres) και ο πυρολυτικός άνθρακας (pyrolytic carbon). Αυτά τα υλικά καλύπτονται από τον όρο μονολιθικός άνθρακας (monolithic carbon) [4].

Το συνδετικό κωκ (binder coke) είναι ένα συστατικό ενός άνθρακα (ή κεραμικού) που είναι αποτέλεσμα της ανθρακοποίησης του ανθρακούχου συνδετικού κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας.

Οι συνδετικές πίσσες (binder pitches) χρησιμοποιούνται κυρίως ως συνδετικά για κωκ. Ο όρος όμως συνδετικό πρέπει να περιλαμβάνει κάθε ανθρακούχο συνδετικό υλικό, όπως για παράδειγμα θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, π.χ. πολυ(φουρφουριλική αλκοόλη) ή οι φαινολικές και παρόμοιες ενώσεις, το οποίο μπορεί να σχηματίζει ένα εξανθράκωμα (char) κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης [4].

Το πληρωτικό κωκ (filler coke) είναι το κύριο συστατικό ενός τεχνητού άνθρακα, που εισάγεται ως στερεό συστατικό (κατά προτίμηση σε μορφή σωματιδιακού άνθρακα (particulate carbon) μέσα στο μίγμα άνθρακα, από το οποίο παραλαμβάνονται με θερμική κατεργασία πολυκοκκώδης άνθρακας ή υλικά γραφίτη.

Το πληρωτικό κωκ δεν είναι απαραίτητα το μόνο αλλά κοινώς το πιο σημαντικό πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιείται σε ένα «μίγμα άνθρακα», το οποίο αποτελείται από το πληρωτικό και το συνδετικό μέσο [4].

Οι περισσότεροι πολυκοκκώδεις γραφίτες παρασκευάζονται από πληρωτικά σωματίδια πυρωμένου κωκ (calcined coke) και συνδετικά πηκτών, τα οποία αναμιγνύονται και μετά εκβάλλονται ή μορφοποιούνται σε καλούπι σε ένα «πράσινο σώμα» (green body). Αυτό το σώμα μετατρέπεται σε πολυκοκκώδη άνθρακα με θερμική επεξεργασία σε ~1000 °C και σε γραφίτη με περαιτέρω θερμική επεξεργασία σε 2500-3000 °C. Η συμπύκνωση επιτυγχάνεται με κύκλους θερμικής επεξεργασίας – εμποτισμού χρησιμοποιώντας πίεσες ή ρητίνες ως μέσα εμποτισμού. Σε πολλούς πολυκοκκώδεις γραφίτες το πληρωτικό που χρησιμοποιείται είναι ένα βελονοειδές κωκ, το οποίο έχει μια υψηλή αναλογία διαστάσεων, έτσι ώστε ο προτιμώμενος προσανατολισμός των πληρωτικών σωματιδίων να είναι παράλληλος στην διεύθυνση εκβολής ή κάθετος στη διεύθυνση μορφοποίησης. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυκοκκωδών ανθράκων και γραφιτών εξαρτώνται από τις μεταβλητές της παρασκευής, όπως το μέγεθος κόκκων, ο προσανατολισμός τους και οι συνθήκες σχηματισμού [23].

Οι πολυκοκκώδεις γραφίτες, όπως προαναφέρθηκε, είναι υλικά μεγάλης πυκνότητας που βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς, στους οποίους απαιτούνται υλικά με προηγμένες ηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες (μέρη πυρηνικών αντιδραστήρων, έμβολα, κ.ά.) Αυτοί οι τύποι γραφίτη μπορούν να ληφθούν από μια διαδικασία παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια γραφίτη, χρησιμοποιώντας κονιοποιημένο κωκ, ως πληρωτικό υλικό και πίσσα ως συνδετικό υλικό. Αυτή η διαδικασία εμφανίζει σοβαρά μειονεκτήματα. Πρώτον πολλαπλοί κύκλοι συμπύκνωσης απαιτούνται για να επιτευχθεί η επιθυμητή πυκνότητα και οι ηλεκτρικές / μηχανικές ιδιότητες. Κατά δεύτερον, η ανθρακοποίηση / γραφίτοποίηση πρέπει να διεξαχθεί με χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης. Συνεπώς, η διεργασία έχει μεγάλο κόστος και απαιτούνται μεγάλοι περίοδοι χρόνου. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να ξεπεραστούν με τη χρήση ανθρακούχου μεσοφάσης ως πρόδρομου γραφίτη. Η μεσοφάση είναι ικανή να συσσωματώνεται χωρίς κάποιο εξωτερικό συνδετικό υλικό. Επιπλέον, η υψηλή ικανότητα συσσωμάτωσης κατά την διαδικασία ανθρακοποίησης / γραφίτοποίησης έχει ως προϊόν ένα υλικό υψηλής πυκνότητας, το οποίο δεν απαιτεί περαιτέρω συμπύκνωση. Αυτό οδηγεί σε μια απλοποίηση της διαδικασίας και μια σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους. Επιπροσθέτως, είναι αποδεδειγμένο ότι οι γραφίτες που προέρχονται από μεσοφάση έχουν καλύτερες ιδιότητες από τους πολυκοκκώδεις γραφίτες που προέρχονται από τις παραδοσιακές διεργασίες [24].

Τα κοκκώδη υλικά έχουν μεγάλη σημασία στην τεχνολογία. Πολλά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως κοκκώδη ή ημικοκκώδη λόγω του ότι μπορεί να οριστεί η κλίμακα μέσα στην οποία εμφανίζεται η κοκκώδης μικροδομή. Αυτή η κλίμακα συνήθως ονομάζεται μικροσκοπική κλίμακα. Η μικροδομή συντίθεται από μια συσσώρευση στοιχειωδών σωματιδίων, η οποία κατά μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί άκαμπτη (rigid). Στη μακροσκοπική κλίμακα, αυτά τα υλικά συμπεριφέρονται ως συνεχή μέσα με μια αποδεκτή προσέγγιση: σε ένα δείγμα που περιέχει ένα ικανοποιητικό αριθμό σωματιδίων, η κοκκώδης δομή δεν μπορεί να είναι πλέον ορατή, ακόμα και αν συνεχίζει να έχει ένα σημαντικό ρόλο στη μακροσκοπική μηχανική συμπεριφορά. Βέβαια υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες η κοκκώδης δομή συνεχίζει να εμφανίζεται και σε μακροσκοπικές κλίμακες. Η βασική ιδιότητα των κοκκωδών υλικών βασίζεται στην μικροσκοπική κλίμακα, η οποία είναι μικρή σε σχέση με την μακροσκοπική κλίμακα, αλλά μεγάλη σε σύγκριση με τις ατομικές διαστάσεις [25].

2.5. Εφαρμογές ανθρακούχων υλικών

2.5.1. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές

Ο άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί για ηλεκτροχημικές εφαρμογές και ειδικότερα για αποθήκευση ενέργειας. Το ηλεκτρόδιο άνθρακα μπορεί να πολωθεί επαρκώς (well polarizable), ωστόσο η ηλεκτρική αγωγιμότητά του εξαρτάται έντονα από τη θερμική επεξεργασία, τη μικροδομή, την υβριδοποίηση και το περιεχόμενο σε ετεροάτομα. Επιπλέον, ο αμφοτερικός χαρακτήρας του άνθρακα επιτρέπει τη χρήση των πολύ καλών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων αυτού του στοιχείου από την κατάσταση του δότη έως αυτή του δέκτη. Εκτός από τα παραπάνω, τα ανθρακούχα υλικά είναι φιλικά προς το περιβάλλον [26].

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών μεγάλο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην εφαρμογή των ανθράκων ως υλικά ηλεκτροδίων λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους, της εύκολης διαχείρισής τους και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Είναι χημικά σταθερά σε διαφορετικά διαλύματα (από ισχυρά όξινα έως ισχυρά βασικά) και ικανά να αποδίδουν σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών [26].

Τα ανθρακούχα υλικά χρησιμοποιούνται ως υλικά στα αρνητικά (ανοδικά) ηλεκτρόδια στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου λόγω της υψηλής τους τάσης και της πυκνότητας ενέργειας. Η εφαρμογή των μπαταριών λιθίου επεκτείνεται από τον τομέα των μεταφορών, όπου θεωρούνται ως βάση για την παραγωγή ενέργειας σε συνδυασμό με τα κελία καυσίμων και τους υπερπυκνωτές. Έτσι, τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη μεγάλου αριθμού δυνατοτήτων και σχετικά φθηνών ηλεκτροενεργών υλικών έχει επιστήσει την προσοχή πολλών ερευνητών. Οι γραφιτικοί άνθρακες έχουν θεωρητική χωρητικότητα 372 mAhg^{-1} , η οποία είναι το ένα δέκατο από αυτή του μεταλλικού λιθίου [27]. Ο γραφίτης και ο άνθρακας έχουν εκτεταμένα ερευνηθεί ως υλικά ανόδων μπαταριών λιθίου, ώστε να επιτευχθεί υψηλή χωρητικότητα, μεγάλος κύκλος ζωής (λειτουργίας) και ασφάλεια [28,29].

Νέοι νανοάνθρακες όπως οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) και οι νανοϊνες με υψηλού βαθμού γραφιτικές ιδιότητες έχουν παραχθεί με καταλυτική αποικοδόμηση ορισμένων υδρογονανθράκων και χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά στις μπαταρίες λιθίου [30]. Έως τώρα οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) έχουν μελετηθεί για εφαρμογές στην ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας, ειδικά σε δευτερογενείς μπαταρίες ιόντος λιθίου [31-35]. Οι νανοάνθρακες, όπως οι νανοϊνες αποτελούν πολλά υποσχόμενα ανοδικά υλικά εξαιτίας της υψηλής γραφίτιποίησής τους [36].

Οι όλο και αυξανόμενες απαιτήσεις για υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας και υψηλότερη χωρητικότητα ενέργειας για τις δευτερογενείς μπαταρίες ιόντος $-Li$ έχει οδηγήσει την έρευνα σε υλικά ηλεκτροδίων, των οποίων οι χωρητικότητες και η απόδοση είναι καλύτερη από τα υλικά που είναι διαθέσιμα μέχρι σήμερα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), λόγω της μοναδικής 1D σωληνοειδούς δομής τους, της υψηλής ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητάς τους και της υπερβολικά μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, θεωρούνται ως ιδανικά πρόσθετα υλικά για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των ανόδων και καθόδων των μπαταριών ιόντος $-Li$ με εξαιρετικά ενισχυμένη μετατροπή

ενέργειας και αποθηκευτικές χωρητικότητες [37]. Μέχρι τώρα μια ποικιλία ανθράκων από διαφορετικά αρχικά υλικά και από διάφορες διαδικασίες ανθρακοποίησης έχουν δοκιμαστεί, ώστε να βρεθεί η καλύτερη άνοδος για μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι άνθρακες επιδεικνύουν διαφορετικές επιδόσεις ανάλογα με τις δομές και τις ιδιότητές τους. Ο γραφίτης και οι σκληροί άνθρακες έχουν πρωταρχικό ρόλο ως υλικά ανόδων στις μπαταρίες ιόντων λιθίου [38].

Τα υλικά των ηλεκτροδίων για τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές (Electrochemical capacitors (EC)) έχουν αναπτυχθεί εκτενώς λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για νέου είδους συσσωρευτές ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλή ειδική ενέργεια πάνω από 10 kW/kg και μεγάλη αντοχή στη χρήση (πάνω από 10⁶ κύκλους). Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διάταξης αποθήκευσης είναι η ικανότητα υψηλής δυναμικής διάδοσης φορτίου (μικρής διάρκειας παλμός) που μπορεί να είναι χρήσιμη σε υβριδικές πηγές ενέργειας για ηλεκτρικά οχήματα, ψηφιακά συστήματα τηλεπικοινωνιών και τροφοδοτικά αδιάκοπης παροχής (uninterruptible power supply) (UPS) για υπολογιστές και τεχνικές παλμικού λέιζερ. Τα άλλα πλεονεκτήματα των EC είναι η δυνατότητα πλήρους εκφόρτισης, ενώ επίσης ένα μικρό κύκλωμα μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων είναι μη ζημιογόνο [26].

Οι υπερπυκνωτές και οι ηλεκτροχημικοί διπλού στρώματος πυκνωτές (electrochemical double layer capacitors EDLCs) χρησιμοποιούνται για τα ιδίου τύπου ηλεκτρικά τμήματα χωρητικότητας που φτάνουν έως χιλιάδες Farads. Οι υπερπυκνωτές συγκρινόμενοι με τις μπαταρίες που χρησιμοποιούνται ως συνηθισμένα μέσα αποθήκευσης ενέργειας παρουσιάζουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα. Ένα κύριο μειονέκτημα των υπερπυκνωτών είναι η μικρότερη ειδική αποθηκευμένη ενέργεια. Σήμερα, η κατασκευή των εμπορικών υπερπυκνωτών βασίζεται στα ανθρακούχα υλικά όσον αφορά στα ηλεκτρόδιά τους. Οι υπερπυκνωτές που βασίζονται σε μεταλλικά οξείδια ή αγώγιμα πολυμερή είναι ακόμη στη φάση της έρευνας. Τα πορώδη ηλεκτρόδια των εμπορικών υπερπυκνωτών συνήθως κατασκευάζονται από πορώδη άνθρακα ή ενεργοποιημένο άνθρακα, ένα διαθέσιμο και σχετικά φθηνό υλικό. Διάφορα πρόδρομα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για να ληφθεί ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό. (Παραδείγματα : από πετρελαϊκό κωκ, έχουν παρασκευαστεί άνθρακες με διαφορετικά πορώδη (porosities) με KOH και εγχάραξη από ατμώδη φάση (vapor etching) με κατάλυση με FeCl₃. Η ηλεκτροχημική επίδοση των ηλεκτροδίων άνθρακα και πυκνωτών που παρασκευάζονται από αυτό το υλικό επιδεικνύουν ειδική χωρητικότητα 160 F/g. Πολλές έρευνες προσπαθούν να βελτιώσουν την απόδοση των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών τροποποιώντας το ηλεκτρόδιο ή τον ηλεκτρολύτη [39,40].

Μεταξύ των τύπων των ενεργών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια στους υπερπυκνωτές, τα ανθρακούχα υλικά είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κοινώς εξαιτίας του χαμηλού κόστους τους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, των μεγάλων τιμών χωρητικότητας και της χημικής και θερμοκρασιακής τους σταθερότητας. Στους υπερπυκνωτές από ανθρακούχα υλικά το ηλεκτρικό φορτίο αποθηκεύεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο συντίθεται από ένα συλλέκτη ρεύματος, ο οποίος είναι σε επαφή με το ενεργό υλικό. Ο συλλέκτης πρέπει να είναι χημικά σταθερός στον ηλεκτρολύτη και στο παράθυρο δυναμικού που χρησιμοποιείται. Το ενεργό υλικό είναι συνήθως ένας ενεργοποιημένος άνθρακας κονιοποιημένος. Για να συνδεθούν

τα ανθρακούχα σωματίδια προς συμπαγή ηλεκτρόδια είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ένα συνδετικό υλικό (συνήθως PVDF/Polyvinylidene fluoride, PVDC/Polyvinylidene chloride, PTFE/Polytetrafluoroethylene). Αυτά τα ηλεκτρόδια απαιτούν κάποια μηχανική αντοχή για εύκολο χειρισμό και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες (π.χ. ηλεκτρική αγωγιμότητα). Ωστόσο έχει αναφερθεί, ότι η προσθήκη του πολυμερούς έχει μια αρνητική επίδραση στις ιδιότητες του ενεργού υλικού σε όρους μείωσης της ειδικής επιφάνειας και αύξησης της ηλεκτρικής αντίστασης. Έτσι, ένα υπερβολικό ποσό συνδετικού υλικού θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης του ηλεκτροδίου και χαμηλότερη ειδική χωρητικότητα εξαιτίας της έλλειψης πρόσβασης στο δίκτυο των πόρων [41].

Ο κονιοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιείται συχνά ως η αγώγιμη φάση σε σύνθετα ηλεκτρόδια λόγω της χημικής αδράνειάς του, της ευρείας περιοχής δυναμικών εργασίας, της χαμηλής ηλεκτρικής αντίστασης και μιας κρυσταλλικής δομής υπεύθυνης για χαμηλά εναπομένοντα ρεύματα. Μια ιδιότητα κλειδί για τον πολυκρυσταλλικό γραφίτη είναι το πορώδες (porosity) [42].

Η αιθάλη οποιουδήποτε τύπου (carbon black, channel black, furnace black, lamp black, thermal black, acetylene black) προέρχεται από την αποικοδόμηση υγρών ή αερίων υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία μειωμένου οξυγόνου. Σήμερα, ο πιο σημαντικός τύπος αιθάλης είναι ο τύπος αιθάλης καμίνου (furnace black), στον οποίο οι υδρογονάνθρακες καίγονται μερικώς και αμέσως ψύχονται με νερό. Τα πρωταρχικά σωματίδια αποτελούνται από μερικά επίπεδα γραφενίων, τα οποία συνδυάζονται για να σχηματίσουν σφαιρικά ή ωειδή σωματίδια. Η διάμετρος των σωματιδίων μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες διεργασίας και γενικά κυμαίνεται από 5 έως 100 nm.

Η αιθάλη τύπου acetylene black παράγεται από τη μερική οξειδωση του αέριου ακετυλενίου σε υψηλή θερμοκρασία. Λόγω των συνθηκών κατεργασίας, αυτού του τύπου, η αιθάλη επιδεικνύει δομή υψηλού βαθμού συσσωμάτωσης και προσανατολισμού κρυστάλλωσης. Ο συνδυασμός αυτών των δυο χαρακτηριστικών την καθιστά πολύτιμη ως ηλεκτρικό αγωγό και ως ηλεκτρολυτικό απορροφητή σε συστήματα μπαταριών. Η αιθάλη τύπου PUREBLACK® Carbon αντιπροσωπεύει μια νέα γενιά αιθαλών. Η αιθάλη καμίνου (furnace black) γραφίτοποιείται σε ένα δεύτερο στάδιο με μια συνεχή διαδικασία γραφίτοποίησης σε μια ρευστοποιημένη κλίση. Η γραφίτοποίηση οργανώνει τα επίπεδα γραφενίων σε μια γραφιτική δομή και τα καθιστά υψηλά αγωγίμα και υπερκαθαρά. Επιπροσθέτως, η υγρασία είναι περιορισμένη και η απορρόφηση του διαλύτη μικρή. Αυτά τα χαρακτηριστικά δημιουργούν ένα προϊόν που χρησιμοποιείται ως αγωγίμο πρόσθετο σε μπαταρίες λιθίου και άλλα ηλεκτροχημικά συστήματα [3].

2.5.2. Καταλυτικές εφαρμογές

Οι στρατηγικές που αφορούν στη χρήση καταλυτών εστιάζουν σε ορισμένα σημεία, όπως στην καλή διασπορά, στη μέγιστη δυνατότητα χρησιμοποίησης και στη σταθερότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Συγκρινόμενοι με τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται καθ'όλον τον όγκο τους, οι καταλύτες που εφαρμόζονται πάνω σε διάφορα υποστρώματα επιδεικνύουν μεγαλύτερη ενεργότητα και σταθερότητα. Συχνά χρησιμοποιούνται ανθρακούχα σωματίδια ως υποστρώματα για καταλύτες, λόγω της σταθερότητάς τους σε

όξινο και βασικό περιβάλλον, την καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και την υψηλή ειδική επιφάνειά τους.

Το ανθρακούχο υλικό επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των υποστηριζόμενων ευγενών μεταλλικών καταλυτών και συγκεκριμένα το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων, τη μορφολογία, την κατανομή των πόρων, τη σταθερότητα και τη διασπορά. Τα ανθρακούχα υποστρώματα μπορούν ακόμα να επηρεάσουν την απόδοση των καταλυτών στα κελία καυσίμου, και συγκεκριμένα τη μεταφορά μάζας, την ηλεκτρική αγωγιμότητα του στρώματος του καταλύτη, την ηλεκτροχημική ενεργή περιοχή και την σταθερότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους. Συνεπώς η βελτιστοποίηση του ανθρακούχου υποστρώματος είναι πολύ σημαντική στην ανάπτυξη των κελίων καυσίμου τύπου άμεσης οξείδωσης της μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells). Οι ιδιότητες του κατάλληλου ανθρακούχου υποστρώματος, όπως η ειδική επιφάνεια, οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αντίσταση σε διάβρωση, κ.λ.π., πρέπει να ληφθούν υπόψη, ώστε να εξασφαλισθεί ένας ενεργός καταλύτης.

Οι ιδιότητες των ανθρακούχων υλικών που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα επηρεάζουν έντονα τις διαδικασίες παρασκευής και την επίδοση των καταλυτών που αποτίθενται σε αυτά. Οι φυσικές και χημικές αρχές αυτών των φαινομένων δεν είναι απολύτως κατανοητές ακόμα, αν και σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει τις τελευταίες δεκαετίες για την βελτιστοποίηση των θεωρητικών και πειραματικών προσεγγίσεων, ειδικά στο πεδίο έρευνας των κελίων καυσίμου άμεσης οξείδωσης της αιθανόλης. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην διερεύνηση νέων ανθρακούχων υποστρωμάτων [43].

Η κατάλυση είναι ζωτικής σημασίας στη σημερινή χημική βιομηχανία. Μόνο ένας μικρός αριθμός χημικών διεργασιών διεξάγεται ακόμα χωρίς την προσθήκη ενός καταλύτη. Οι καταλύτες πάνω σε υποστρώματα είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, καθώς επιτρέπουν τη διασπορά και τη σταθεροποίηση μικρών μεταλλικών σωματιδίων. Παρέχουν πρόσβαση σε έναν μεγάλο αριθμό καταλυτικών ενεργών ατόμων συγκρινόμενα με το καθαρό μέταλλο, ακόμα και όταν το τελευταίο είναι σε μορφή σκόνης.

Στη χημική βιομηχανία οι καταλύτες πολύτιμων μετάλλων πάνω σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται συχνά, επειδή τέτοια συστήματα επιδεικνύουν ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά. Οι ενεργοί άνθρακες είναι σταθεροί σε όξινα και βασικά μέσα, γεγονός που δεν ισχύει για την αλουμίνη και το πυρίτιο. Ένα πολύ σημαντικό σημείο για την οικονομική χρήση των καταλυτών πολύτιμων μετάλλων, ειδικά αυτών με υψηλό ποσοστό, είναι η ανάκτηση και η ανακύκλωση του μετάλλου. Αυτή η διαδικασία απλουστεύεται με τη χρήση ανθρακούχου υποστρώματος, καθώς αυτό το υλικό μπορεί να καεί, οδηγώντας σε ποσοστά υψηλής συγκέντρωσης τεφρών που επιτρέπουν την οικονομική ανάκτηση του πολύτιμου μετάλλου. Αυτή η τεχνολογία είναι πολύ αποτελεσματική και από οικολογικής απόψεως, καθώς δεν παράγει μεγάλα ποσά στερεών αποβλήτων που θα πρέπει να επιχλωματωθούν [12].

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά ενός βιομηχανικού καταλύτη είναι η χημική σύσταση, η επιφανειακή περιοχή, η σταθερότητα και οι μηχανικές ιδιότητες. Το πλεονέκτημα της εξάπλωσης της ενεργής φάσης σε ένα υπόστρωμα είναι να διασπείρεται διαμέσου του

πορώδους συστήματος και έτσι λαμβάνονται υλικά, όπως ενεργοποιημένοι άνθρακες, για συγκεκριμένες εφαρμογές, στα οποία ελέγχεται το πορώδες. Οι προσροφητικές ιδιότητες των ενεργοποιημένων ανθράκων προσδιορίζονται όχι μόνο από την πορώδη δομή τους, αλλά και από τη χημική τους σύνθεση.

Στο γραφίτη δομής με υψηλό βαθμό προσανατολισμού, η προσρόφηση του μέσου διασποράς λαμβάνει χώρα κυρίως με δυνάμεις Van der Waals, αλλά η τυχαία στοίβαξη των αρωματικών φύλλων (sheets) του ενεργοποιημένου άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα ατελώς κορεσμένα σθένη (valences) / μονάδες συγγενείας και ασύζευκτα ηλεκτρόνια, γεγονός που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα, ιδίως για πολικά ή πολωμένα μόρια. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες συνδέονται με σημαντικό αριθμό ετεροατόμων, όπως οξυγόνο και υδρογόνο (που προέρχονται είτε από το αρχικό υλικό ή από τη χημική σύνδεση στη δομή κατά τη διάρκεια της παραγωγής) [8].

Η πιο σημαντική διαδικασία παραγωγής είναι η διεργασία αιθάλης καμίνου (furnace black), στην οποία το αρχικό υλικό τροφοδοτείται σε έναν φούρνο και καίγεται με περιορισμένη παροχή αέρα στους 1400 °C. Η διάσπαση και ο πολυμερισμός των μορίων υδρογονανθράκων με ακόλουθη αφυδρογόνωση των πολυμερικών ειδών οδηγεί σε σφαιρικά τυρβοστρωματικά ανθρακούχα σωματίδια. Αμέσως μετά τη ζώνη αντίδρασης, το ρεύμα αερίων ψύχεται με νερό στους 200 – 250 °C. Σε αυτήν τη θερμοκρασία παρεμποδίζεται περαιτέρω αντίδραση της αιθάλης με τα οξειδωτικά συστατικά των αερίων του φούρνου. Κάποια οξείδωση, ωστόσο, συμβαίνει, οδηγώντας στο σχηματισμό επιφανειακών ομάδων οξειδίων [123].

Οι αιθάλες χρησιμοποιούνται κοινώς ως υποστρώματα για καταλύτες ανόδων για τα κελία άμεσης οξείδωσης της αιθανόλης (DMFC). Υπάρχουν πολλοί τύποι αιθάλης, όπως Acetylene black, Vulcan XC-72, Ketjen Black, κ.τ.λ., οι οποίες κοινώς παράγονται από την πυρόλυση υδρογονανθράκων, όπως τα κλάσματα ελαίων (oil fractions), τα οποία παραλαμβάνονται από την πετρελαϊκή επεξεργασία. Οι διάφοροι τύποι αιθάλης επιδεικνύουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως ειδική επιφάνεια, πορώδες, ηλεκτρική αγωγιμότητα και επιφανειακή λειτουργικότητα. Μεταξύ αυτών των παραγόντων, η ειδική επιφάνεια έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση των καταλυτών. Γενικά, υποστηριζόμενοι καταλύτες με υψηλή διασπορά, δεν μπορούν να παραχθούν από αιθάλες με χαμηλή ειδική επιφάνεια (π.χ. Acetylene Black). Αιθάλες με μεγάλη ειδική επιφάνεια (π.χ. Ketjen Black) θα μπορούσαν να υποστηρίξουν νανοσωματίδια καταλύτη με υψηλή διασπορά. Ωστόσο οι αιθάλες τύπου Ketjen Black επιδεικνύουν υψηλή ωμική αντίσταση και περιορισμό στην μεταφορά μάζας κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του κελίου καυσίμου [43].

2.5.3. Εφαρμογές με απαίτηση υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων

Αν και δεν αποτελούν αλλοτροπική μορφή, οι ίνες άνθρακα είναι μια βιομηχανικά σημαντική μορφή άνθρακα που παράγεται εδώ και πολλά χρόνια από την ελεγχόμενη αποσύνθεση και γραφίτοποίηση οργανικών πλούσιων σε άνθρακα πολυμερών. Το πιο συνηθισμένο πρόδρομο υλικό είναι το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), καθώς αποδίδει εξαιρετικής υψηλής αντοχής ίνες, αλλά επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η πίσσα και η κυτταρίνη. Διαφοροποίηση της διαδικασίας γραφίτοποίησης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ινών υψηλής αντοχής (σε θερμοκρασίες ~1600 °C) ή ινών υψηλού μέτρου

ελαστικότητας (σε θερμοκρασίες ~3000 °C), με διάφορους ενδιάμεσους τύπους. Οι παραγόμενες ίνες υπόκεινται σε επιφανειακή επεξεργασία, ώστε να βελτιωθεί η σύνδεσή τους με τη μήτρα. Η διάμετρος των μονοϊνών των περισσοτέρων τύπων ινών είναι 5 – 15 μm. Οι ίνες επιδεικνύουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε συμπίεση, υψηλή αντίσταση σε διάβρωση, σε ερπυσμό και κόπωση. Για αυτούς τους λόγους, οι ίνες χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροναυπηγική. Οι ίνες άνθρακα αποτελούν ένα πολύ σημαντικό συστατικό στοιχείο των συνθέτων ανθρακούχων υλικών, τα οποία βρίσκουν επί του παρόντος εφαρμογή στην κατασκευή κελίων καυσίμου [2].

Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, τα σύνθετα άνθρακα μπορούν να ταξινομηθούν στα άκαμπτα σύνθετα και στα μαλακά σύνθετα. Τα άκαμπτα σύνθετα προκύπτουν από την ανάμιξη γραφιτικής σκόνης με μια μη αγώγιμη πολυμερική μήτρα προς μια μαλακή πάστα, η οποία γίνεται σκληρή μετά από ένα στάδιο σκλήρυνσης. Μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη φύση του συνδετικού υλικού ή της πολυμερικής μήτρας σε εποξειδικά σύνθετα, μεθακρυλικά σύνθετα ή σύνθετα σιλικόνης. Τα άκαμπτα αγώγιμα γραφίτη – πολυμερούς σύνθετα και τα βιοσύνθετα παρουσιάζουν μοναδικές φυσικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες [42]. Τα πιο συνηθισμένα υλικά για μήτρες συνθέτων με ίνες άνθρακα είναι τα πολυμερή, οι ρητίνες και τα συνήθη πλαστικά. Τα πολυμερή, τα οποία ενισχύονται με ίνες άνθρακα έχουν χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή και υψηλό μέτρο ελαστικότητας και βρίσκουν εφαρμογή ιδίως στην αεροναυπηγική. Το κόστος τους είναι υψηλό, αλλά σταδιακά μειώνεται, όσο οι τεχνικές κατασκευής εξελίσσονται [44].

Τα σύνθετα πολυμερούς / ινών άνθρακα έχουν άριστες μηχανικές ιδιότητες, αλλά περιορισμένη αντοχή στη θερμοκρασία. Αυτά τα σύνθετα δεν μπορούν να ικανοποιήσουν τις ολοένα και αυξανόμενες απαιτήσεις πολλών εφαρμογών στην αεροναυπηγική, όπου απαιτούνται υλικά χαμηλής πυκνότητας, εξαιρετικής αντίστασης σε θερμοσόκ, υψηλή αντοχή και με θερμοκρασιακή αντοχή τόσο υψηλή ή ακόμα υψηλότερη (σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα) από των μετάλλων και των κεραμικών. Αυτές οι απαιτήσεις ικανοποιούνται με τα σύνθετα «άνθρακα – άνθρακα». Αυτά τα σύνθετα αποτελούνται από μια ενίσχυση ινών άνθρακα και μια μήτρα άνθρακα. Αυτά αποτελούν ένα πολύ σημαντικό δομικό υλικό. Το υλικό της μήτρας μπορεί να είναι μορφοποιημένος άνθρακας και γραφίτης, πολυμερής άνθρακας και πυρολυτικός γραφίτης. Τα υλικά άνθρακα / άνθρακα έχουν ένα σημαντικό μειονέκτημα, τη χαμηλή αντίσταση στην οξείδωση [44].

2.6. Βιβλιογραφία 2^{ου} κεφαλαίου

1. Ι. Χ. Σιμιτζής, Θερμοναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών, Αθήνα, Φεβρουάριος 2004, 7-45
2. A. L. Dicks, Journal of Power Sources 156, 2006, 128
3. M. Wissler, Journal of Power Sources, 156, 2006, 142
4. K.-H. Köchling, B. McEnaney, F. Rozploch, E. Fitzer, Carbon 20 No 5, 1982, 445-449
5. Fu Ruo-wen, Li Zheng-hui, Liang Ye-ru, Li Feng, Xu Fei, Wu Ding-cai, New Carbon Materials, 2011, 26(3),171–179

6. Kake Zhu, Junming Sun, He Zhang, JunLiu, Yong Wang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21, 2012, 215–232
7. Satish, M. Manocha, *Sadhana* 28, Parts 1 & 2, 2003, 335–348
8. F. Rodriguez- Reinoso, *Carbon* 36, No 3, 1998 , 159-175
9. B. Rand, *Fuel* 66, 1987, 1491-1503
10. M. Monthioux, M. Oberlin, A. Oberlin, and X. Bourrat and R. Boulet, *Carbon* 20, No.3, 167-176, 1982
11. A. Oberlin, *Carbon* 22, No 6., 1984, 521-541
12. E. Auer et al. , *Applied Catalysis A: General* 173,1998, 259
13. Agnès Oberlin, *Carbon* 40 (2002) 7–24
14. E. Fitzer, *Carbon* 25(2), 1987, 163–90
15. A. Shaikjee, N. J. Coville, *Carbon* 50 (2012) 3376-3398
16. M.S. Dresselhaus, “Carbon – based nanostructures”, WTEC Hyper Librarian, 1998,: www.wtec.org/loyola/nano/us_r_n_d/09_02.htm
17. N. Sinha, J. T.-W. Yeow, *IEEE Transactions on nanobioscience*, Vol.4, No 2, 2005, 180 – 195
18. S. D. Robertson, *Nature*, 221, 1969, 1044
19. N.M. Rodriguez, *J. Matter. Res.* 8, 1993, 3233
20. K. P. De Jong and J. W. Geus, *Catal. Rev. – SCI. ENG.*, 42(4), 2000, 481–510
21. A. Shaikjee, N. J. Coville, *Journal of Advanced Research*, 2012, 3, 195–223
22. Κ. Κορδάτος Λέκτ. ΕΜΠ, «Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Φουλλερένια, Νανοσωλήνες άνθρακα, Δεκέμβριος 2006, 1-65, ΕΜΠ Αθήνα
23. B. Mc Enaney, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, Elsevier Science Ltd., 967-975
24. F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, *Journal of Materials Science* 38, 2003, 427-435, F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, *Carbon* 41, 2003, 413-422
25. F. Nicot, F. Darve, *Mechanics of Materials* 37, 2005, 980-1006
26. E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* 39, 2001, 937-950
27. Y. J. Hwang, S.K. Jeong, J.S. Shin, K. S. Nahm, A. M. Stephan, *Journal of Alloys and Compounds* 448, 2008, 141
28. M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2003, 42, 4203–4206
29. Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *Journal of Power Sources* 114, 2003, 228-236
30. C. Kang et al., *Journal of Power Sources* 219, 2012, 364-370
31. Nalimova VA, Sklovsky DE, Bondarenko GN, Alvergnat Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F., *Synthetic Met* 1997, 88(2):89–93
32. Wu GT, Wang CS, Zhang XB, Yang HS, Qi ZF, Li WZ. , *J Power Sources*, 1998, 75(1):175–9
33. Y. Zhang et al., *Applied Surface Science* 258, 2012, pp. 4729-4732
34. Leroux F, Metenier K, Gautier S, Frackowiak E, Bonnamy S, Beguin F., *J Power Sources* 1999; 81:317–22
35. J. Oh et al., *Journal of Power Sources* 185, 2008, pp. 886-891
36. S.-H. Yoon, C.-W Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R.T.K. Baker, N. M. Rodriguez, *Carbon* 42, 2004, 21–32
37. X. - M. Liu, Z. D. Huang, S. W. Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M. M.F. Yuen, J.-K. Kim, *Composites Science and Technology* 72, 2012, 121–144

38. T. P. Kumar, T.S.D. Kumari, A. M. Stephan, *Journal of the Indian Institute of Science*, 89(4), 2009, pp.393
39. V. Obreja, *Physica E* 40, 2008, 2596
40. M Jayalakshmi, K Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 2008, 1196
41. V. Ruiz , C. Blanco, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaria, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 618, 2008, 17
42. M. I. Pividori, S. Alegret, *Comprehensive Analytical Chemistry* 49, 2007, 439
43. H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *Journal of Power Sources* 155, 2006, 95
44. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes, Properties, Processing and Applications*, H.O. Pierson, 1993, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A

3. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

3.1. Εισαγωγή

Τα νανοϋλικά είναι υλικά με διάμετρο που μπορεί να είναι έως και 10.000 φορές πιο μικρή από την διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας και μπορούν να συγκριθούν σε μέγεθος με τα άτομα και τα μόρια. Περιέχουν σωματίδια με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις εντός της κλίμακας μεγέθους από 1 nm ως 100 nm με άτομα διευθετημένα σε συμπλέγματα νανοδιαστάσεων τα οποία αποτελούν τους δομικούς κόκκους ή τα δομικά σύμπλοκα των υλικών [1].

Τα νανουλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε ποικίλους τομείς της καθημερινότητας μας, όπως στα τρόφιμα, στα ηλεκτρονικά, στα φάρμακα, διότι παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά σε κλίμακα μεγαλύτερου μεγέθους, αφενός μεν λόγω του μεγέθους τους, αφετέρου δε λόγω άλλων φυσικών ή χημικών χαρακτηριστικών που τους προσδίδει η νανοκλίμακα όπως το σχήμα και η επιφάνειά τους. Παρακάτω στο Σχήμα 3.1. φαίνεται μια από τις εφαρμογές των νανοϋλικών χρυσού και αργύρου.



α)

β)

Σχήμα 3.1. Η κούπα του Λυκούργου φωτισμένη εσωτερικά (α) και εξωτερικά (β) (Νανოსωματίδια (70 nm) από χρυσό και άργυρο, διασκορπισμένα σε κολλοειδή μορφή, είναι υπεύθυνα για το διχρωμικό αποτέλεσμα (κόκκινο/πράσινο).

Στην οικογένεια των νανοϋλικών ανήκει και το οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO , ένας ημιαγωγός τύπου II-IV που εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες όπως μηχανικές και ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το οξείδιο του ψευδαργύρου ξεχωριστό καθώς παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές σε τεχνολογίες αιχμής ενώ παράλληλα συνεχίζονται οι έρευνες για νέους τομείς αξιοποίησής του.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι μία χημική ένωση οξυγόνου και ψευδαργύρου με μοριακό τύπο ZnO . Είναι μία ένωση σχεδόν αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή

αλκάλια. Η πιο κοινή του μορφή είναι ως λευκή σκόνη κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους.

Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου όπως και την υπεριώδη ακτινοβολία. Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο που είναι θερμοχρωμικό (δηλαδή αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμανθεί και επανακτά το λευκό όταν επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία). Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνο περίπου στους 1975 °C [2].

Το υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικό ZnO είναι σχεδόν διαφανές. Ατμοί οξειδίου του ψευδαργύρου παράγονται κατά την τήξη του ορείχαλκου διότι το σημείο τήξης του χαλκού είναι κοντά στο σημείο τήξης του ψευδαργύρου. Έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενο στον αέρα όπως επίσης και κατά τη διάρκεια συγκόλλησης ορείχαλκου δύναται να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις, που προκαλούν την νευρική ασθένεια γνωστή και ως «ασθένεια του μεταλλικού καπνού».

Το ZnO μπορεί να γίνει ιδιαίτερα αγώγιμο με προσμίξεις. Απαντάται στη φύση με την ονομασία ψευδαργυρίτης (zincite) (Σχήμα 3.2.). Το ορυκτό συνήθως περιέχει και κάποια ποσότητα μαγνησίου και άλλων στοιχείων και έχει είτε κίτρινο είτε κόκκινο χρώμα. Ως πρωτογενές ορυκτό έχει ανευρεθεί στα στρωσιγενή ψευδαργυρούχα κοιτάσματα του «Sterling Hill» του New Jersey (ΗΠΑ). Στις υπόλοιπες εμφανίσεις του αποτελεί δευτερογενές ορυκτό προερχόμενο από εξαλλοίωση άλλων ψευδαργυρούχων ορυκτών στις ζώνες οξειδωσης. Στην Ελλάδα απαντάται στα μεταλλεία του Λαυρίου. Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου είναι άχρωμο [2].



Σχήμα 3.2. Ψευδαργυρίτης



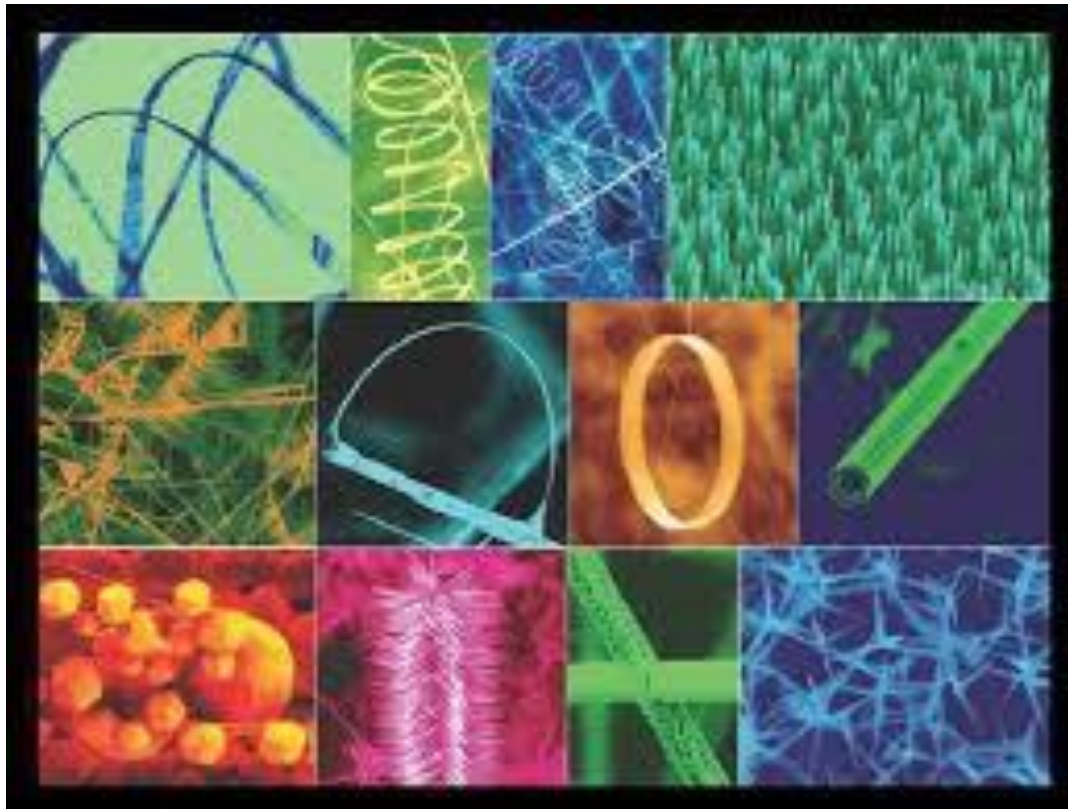
Σχήμα 3.3. Οξείδιο του ψευδαργύρου υπό μορφή σκόνης

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (Σχήμα 3.3.) είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου II-IV με άμεσο ενεργειακό διάκενο ($E_g=3.37$ eV) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV). Η υψηλή ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου στον κρύσταλλο του ZnO μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου [2].

Πίνακας 3.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά του ZnO

| | |
|--|--------------------------|
| Χρώμα | Λευκό |
| Φάση | Στερεά |
| Μοριακό βάρος | 81.41 gr/mol |
| Πυκνότητα | 5.606 gr/cm ³ |
| Σημείο τήξης | 1975 °C |
| Σημείο βρασμού | - |
| Ενεργειακό διάκενο | 3.4 eV |
| Πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH_f° solid) | -348.0 KJ/mol |
| Πρότυπη μοριακή ενθαλπία (S° solid) | 43.9 J/(K*mol) |

Ένα ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι ως υλικό είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπλέον, το ZnO είναι βιοασφαλές και βιοσυμβατό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοϊατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη [3]. Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή μονοδιάστατων (1D) νανοδομών ZnO και στο συσχετισμό της μορφολογίας τους με τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που σχετίζονται με το μέγεθός του. Το ZnO είναι ευπροσάρμοστο λειτουργικό υλικό, το οποίο μπορεί να έχει διάφορες μορφές ανάπτυξης, όπως νανοτελείες, νανοράβδους, νανονήματα, νανοζώνες, νανοτόξα, νανοσωλήνες, νανογέφυρες, νανοτοιχία, νανοέλικες, συνεχείς νανοδακτύλιους (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Διάφορες νανοδομές ZnO

3.2. Μέθοδοι παραγωγής

Η σύνθεση (ανάπτυξη) ημιαγωγικών νανοδομών ZnO πραγματοποιείται με πολλές μεθόδους:

Σύνθεση μέσω φερόντων αερίων

Η επικρατέστερη μέθοδος σύνθεσης είναι μέσω φερόντων αερίων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μείγμα αεριοποιημένου Zn και αερίου οξυγόνου φέρεται και αντιδρούν μεταξύ τους. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την αεριοποίηση Zn και O. Η αποικοδόμηση του ZnO είναι άμεση και εύκολη μέθοδος, αλλά περιορίζεται από το γεγονός ότι απαιτούνται πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~1400 °C). Άλλη μία άμεση μέθοδος είναι η θέρμανση σκόνης Zn σε ροή οξυγόνου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (500-700 °C) αλλά ο λόγος πίεσης των δύο αερίων είναι αναγκαίο να ρυθμίζεται κατάλληλα, έτσι ώστε να σχηματιστούν οι επιθυμητές νανοδομές ZnO. Οι έμμεσες μέθοδοι για την αεριοποίηση του Zn περιλαμβάνουν ένα οργανομεταλλικό υπόστρωμα ανάπτυξης από «αέρια» φάση, κατά την οποία χρησιμοποιείται οργανομεταλλική ένωση Zn υπό κατάλληλη ροή οξυγόνου ή N₂O [13].

Ανάλογα με τους διαφορετικούς μηχανισμούς δημιουργίας νανοδομών η μέθοδος αυτή μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε αυτή όπου δε χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-στερεού (VS), και σε αυτή όπου χρησιμοποιείται καταλύτης και είναι γνωστή ως μέθοδος αερίου-υγρού-στερεού (VLS). Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στη δημιουργία νανοδομών με διαδικασία συμπύκνωσης από αέρια φάση. Η συγκεκριμένη μέθοδος, παρά το ότι μας δίνει πληθώρα νανοδομών, δεν μας εξασφαλίζει έλεγχο της

γεωμετρίας, ευθυγράμμισης και ακριβή εντοπισμό των νανοδομών ZnO. Με τη δεύτερη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοσυρμάτων/νανοράβδων/ νανοσωλήνων ZnO.

Ανάπτυξη σε καλούπια και κάθετη ευθυγράμμιση νανοσειράς- νανοπαράταξης (nano-array) ZnO

Η προοπτική εφαρμογής των νανοδομών ZnO βασίζεται κατά πολύ στην ικανότητα ελέγχου της θέσης, της ευθυγράμμισης και της πυκνότητας στοιβαξής τους. Για τον έλεγχο της θέσης των νανοσυρμάτων ZnO, έχουν χρησιμοποιηθεί λιθογραφικές και μη τεχνικές καλουπιών. Με τη φωτολιθογραφική τεχνική δημιουργήθηκε τετραγωνική και εξαγωνική νανοπαράταξη κουκκίδων καταλυτικού χρυσού πάνω σε υπόστρωμα από ζαφείρι και μέσω της μεθόδου αερίου-υγρού-στερεού (VLS) αναπτύχθηκαν νανοςύματα ZnO μικρής διαμέτρου από τα καλούπια των καταλυτών. Μια απλή μέθοδος δημιουργίας καλουπιών παράταξης καταλυτών είναι η χρήση σκιερών καλυμμάτων για την εναπόθεση του καταλύτη [13]. Η κάθετη ευθυγράμμιση των νανοδομών ZnO μπορεί να γίνει με ηλεκτρικό πεδίο, αλλά και με τη χρήση πλέγματος όμοιο με αυτό του ZnO και του υποστρώματος.

Υδροθερμική Μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια εύκολη και συμφέρουσα μέθοδος για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας καλά διευθετημένων νανοσυρμάτων / νανοράβδων ZnO. Η μέθοδος αυτή παρασκευής δομών ZnO παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες (υδατικό διάλυμα, ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες) ενώ παράλληλα επιτρέπει τη ρύθμιση της κρυσταλλικής μορφολογίας του υλικού μέσω της διαφοροποίησης των συνθηκών του αρχικού διαλύματος ή ακόμα και την εισαγωγή μικρών οργανικών μορίων κατά τη διεργασία ανάπτυξής του. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η προσθήκη κιτρικού άλατος στο αρχικό διάλυμα που οδηγεί στην ανάπτυξη κρυστάλλων με βασικό επίπεδο (basal plane) μεγάλης επιφάνειας ενώ η προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης οδηγεί σε κρυστάλλους με μεγάλη επιφάνεια την πρισματική πλευρά (prismatic face) [14]. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [15] ότι η ποιότητα των παρατεταγμένων νανοράβδων ZnO παραγόμενων υδροθερμικά δεν είναι τόσο καλή όσο οι αντίστοιχοι που παράγονται με τη μέθοδο αερίου – υγρού – στερεού (VLS). Γενικά η υδροθερμική σύνθεση λαμβάνει χώρα σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, χρησιμοποιώντας ένα αρχικό διάλυμα το οποίο θερμαίνεται σταδιακά και υπόκειται γήρανση για ώρες ή ακόμα και για μέρες. Κατά τη θέρμανση και την απόψυξη γίνεται μια υδροθερμική αντίδραση που οδηγεί σε πυρηνοποίηση και ακολουθεί κρυσταλλική ανάπτυξη του υλικού.

Άλλες μέθοδοι σύνθεσης

Η μέθοδος σύνθεσης μέσω φερώντων αερίων είναι η επικρατέστερη για την ανάπτυξη ημιαγωγικών νανοδομών όπως νανοσυρμάτων ZnO, GaN και Si, αλλά παράλληλα έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι ανάπτυξης όπως η μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης, η μέθοδος λύμματος-πηκτής (sol-gel), η μέθοδος ανάπτυξης με βοήθεια πολυμερούς. Με αυτές τις μεθόδους μπορούν να παράγονται νανοδομές ZnO σε χαμηλές θερμοκρασίες [13].

3.3. Κρυσταλλική δομή

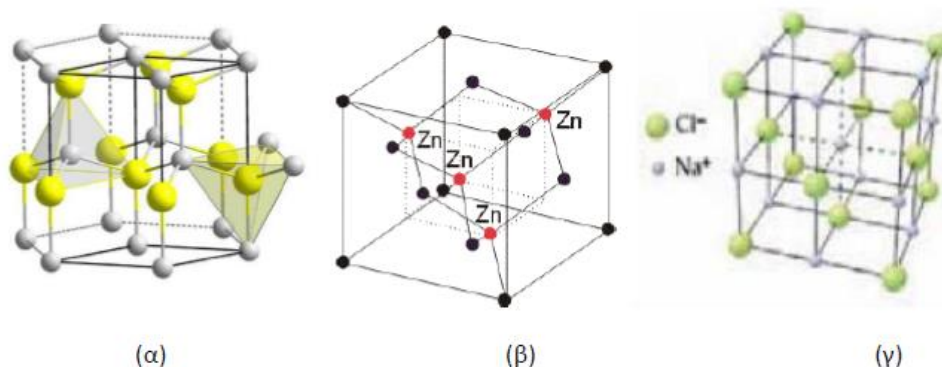
Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας ημιαγωγός ο οποίος έχει άμεσο ενεργειακό διάκενο περίπου 3,4 eV. Ο δεσμός του είναι ιοντικός, και έχει άμεση σχέση με την υψηλή πιεζοηλεκτρική του ικανότητα. Η κρυσταλλική δομή του είναι σπάνια για οξείδιο μετάλλου.

Το ZnO έχει τρεις δυνατές κρυσταλλικές δομές: την εξαγωνική δομή του βουρτσιτή (wurtzite), την κυβική δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και την κυβική δομή του ορυκτού άλατος (rock salt) (Σχήμα 3.5) [1]. Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η σταθερή θερμοδυναμική φάση είναι αυτή του βουρτσιτή.

Το ZnO με δομή βουρτσιτή έχει εξαγωνική δομή με πλεγματικές σταθερές $a=0.32495$ nm, $c=0.52069$ nm και $u=0.382$ [1], [5]. Είναι γνωστό ότι στην ιδανική περίπτωση στην οποία ο λόγος c/a ισούται με 1.6333 και ο εσωτερικός παράγοντας u ισούται με 0.375, η δομή του βουρτσιτή διαφέρει από την δομή του σφαλερίτη μόνο στη σειρά με την οποία είναι τοποθετημένα τα άτομα A και B στην διεύθυνση $\{111\}$ του μείγματος AB. Όμως, όπως και στους περισσότερους κρυστάλλους με δομή βουρτσιτή, έτσι και με το οξείδιο του ψευδαργύρου, ο λόγος c/a και ο u αποκλίνουν ελάχιστα από τις ιδανικές τιμές. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα δυο ελαφρώς διαφορετικές γειτονικές αποστάσεις: τη μια με μήκος $R^{(1)}=uc$ και τις άλλες τρεις με μήκος :

$$R^{(2)}= [a^2/3+(1/2-u)^2]^{1/2}$$

Για την ιδανική δομή του βουρτσιτή ισχύει : $R^{(1)} = R^{(2)}$



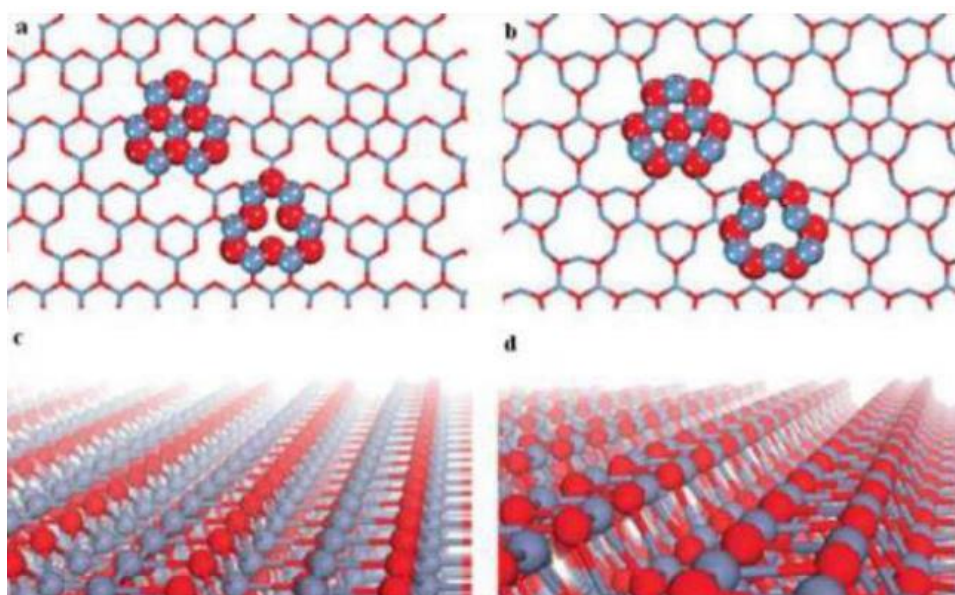
Σχήμα 3.5. α) κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου βουρτίτη β) κρυσταλλική δομή του ZnO τύπου σφαλερίτη γ) δομή χλωριούχου νατρίου (NaCl)

Επιπλέον, το κρυσταλλικό πεδίο Δ_{cr} , το οποίο εμφανίζεται στις δομές βουρτσιτή είναι ανάλογο της απόκλισης των παραμέτρων c/a και u από τις ιδανικές τους τιμές, αντίστοιχα. Η δομή του βουρτσιτή μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύνολο εναλλασσόμενων επιπέδων στον άξονα c . Τα εναλλασσόμενα επίπεδα αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} .

Αυτή η τετραεδρική διάταξη έχει ως αποτέλεσμα την έλλειψη του κέντρου μάζας και συνεπώς εμφάνιση πιεζοηλεκτρικών και πυροηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Το ZnO με δομή σφαλερίτη είναι μετασταθές και μπορεί να σταθεροποιηθεί μόνο με ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε κυβικά υποστρώματα, όπως τα ZnS, GaAs/ZnS και Pt/Ti/SiO₂/Si, απεικονίζοντας τοπολογική συμβατότητα για να ξεπεραστεί η ενδογενής τάση σχηματισμού της δομής του βουρτσίτη. Όπως και με άλλους II-VI ημιαγωγούς, το οξείδιο του ψευδαργύρου με δομή βουρτσίτη μπορεί να μετατραπεί και να πάρει τη δομή του ορυκτού άλατος σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Αυτή η μετατροπή οφείλεται στην μείωση των πλεγματικών διαστάσεων [1]. Ωστόσο, η δομή του ορυκτού άλατος δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί με επιταξιακή ανάπτυξη.

Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό του ZnO είναι οι πολικές επιφάνειες. Η περισσότερο κοινή επιφάνεια είναι η βασική επιφάνεια. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα παράγουν θετικά φορτισμένες Zn-(0001) και αρνητικά φορτισμένες O-(000 $\bar{1}$) επιφάνειες (Σχήμα 3.6). Για να παραμείνει η δομή σταθερή, οι πολικές επιφάνειες έχουν επίπεδα ή εμφανίζουν συμπαιγείς αναδομημένες επιφάνειες. Οι επιφάνειες των επιπέδων ZnO $\pm(0001)$ αποτελούν εξαίρεση, είναι ατομικά επίπεδες, σταθερές χωρίς αναδόμηση. Τα άλλα δυο κοινά επίπεδα για το ZnO είναι το {2110} και το {0110} τα οποία είναι μη πολικές επιφάνειες και έχουν χαμηλότερη ενέργεια από το επίπεδο {0001} [4].



Σχήμα 3.6. Σταθερές επιφάνειες του ZnO α) η πολική επιφάνεια Zn-(0001), β) η πολική επιφάνεια O-(000 $\bar{1}$), γ) η μη πολική επιφάνεια (00 $\bar{1}$ 0), δ) η μη πολική επιφάνεια (11 $\bar{2}$ 0) [6]

3.4. Χαρακτηριστικά- ιδιότητες

3.4.1. Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών περιλαμβάνουν τις διάφορες έννοιες όπως η σκληρότητα, η ακαμψία, και οι πιεζοηλεκτρικές σταθερές του μαζικού συντελεστή και της δύναμης παραγωγής. Τα στερεά είναι παραμορφωμένα κάτω από την επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων και η παραμόρφωση περιγράφεται από τη φυσική ειδική παραμόρφωση. Η εσωτερική μηχανική δύναμη που αντιστέκεται στην παραμόρφωση και τείνει να επιστρέψει το στερεό στη μη-παραμορφωμένη αρχική του κατάσταση

περιγράφεται από τη φυσική ποσότητα τάσης. Μέσα στο ελαστικό όριο, στο οποίο επιτυγχάνεται μια πλήρης ικανότητα ανάκαμψης με την αφαίρεση της πίεσης, η τάση σ είναι ανάλογη της παραμόρφωσης ϵ .

Οι μέθοδοι μικροϋπολογιστών και νανοεγκοπών έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για να καθορίσουν τη σκληρότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου πέρα από ένα θερμοκρασιακό εύρος. Οι μετρήσεις για τη σκληρότητα πραγματοποιούνται συνήθως στην επιφάνεια {0001} του κρυστάλλου χρησιμοποιώντας τη συμβατική πυραμιδική ή σφαιρική άκρη διαμαντιών, ή εναλλακτικά, με αιχμηρό τριγωνικό indenter. Οι μετρήσεις εγκοπών σε βάθος χρόνου παρέχουν πλήρεις πληροφορίες για τη σκληρότητα και την πίεση των ημιαγωγικών υλικών που προκλήθηκαν από το μετασχηματισμό φάσης. Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις μετρημένες και υπολογισμένες μηχανικές παραμέτρους για το ZnO που κρυσταλλώθηκε με τη μορφή του βουρσίτη, του σφαιραίτη και των ορυκτών αλάτων. Στον Πίνακα 3.3. παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες για το ZnO [5]

Πίνακας 3.2. Μηχανικές παράμετροι ZnO, προσδιορισμένες θεωρητικά και πειραματικά

| Παράμετρος | Πειραματική | Θεωρητική |
|---|------------------------------|---------------------|
| Bulk Young's modulus, E (GPa) | 111.2 \pm 4.7 ^a | |
| Bulk hardness, H (GPa) | 5.0 \pm 0.1 ^a | |
| Epitaxial Young's modulus, E (GPa) | 310 \pm 40 ^b | |
| Epitaxial hardness, H (GPa) | 5.75 \pm 0.5 ^b | |
| Bulk modulus, B (GPa) | 142.4 | 156.8 ^c |
| dB/dP | 3.6 | 3.6 ^c |
| e_{33} (C m ⁻²) | 0.96 | 1.19 ^d |
| e_{31} (C m ⁻²) | -0.62 | -0.55 ^d |
| e_{15} (C m ⁻²) | -0.37 | -0.46 ^d |
| Spontaneous polarization (C m ⁻²) | | -0.047 ^e |
| c_{11} (GPa) | 209 | 246 ^d |
| c_{33} (GPa) | 216 | 246 ^d |
| c_{12} (GPa) | 120 | 127 ^d |
| c_{13} (GPa) | 104 | 105 ^d |
| c_{44} (GPa) | 44 | 56 ^d |
| Born effective charge, Z* | | 21 ^e |

α - Spherical indentation on bulk ZnO

- b - Spherical indentation on epitaxial ZnO
- c - Ab initio Hartree Fock calculation
- d - Ab initio Hartree Fock calculation
- e - Calculation using LDA and Hartree Fock

Πίνακας 3.3. Βασικές ιδιότητες για το ZnO [5]

| | |
|---|---|
| Πλεγματικές σταθερές στους 300 K a_0 | 0.324 95 nm |
| c_0 | 0.520 69 nm |
| c_0/a_0 | 1.602 (για ιδανική εξαγωνική δομή 1.633) |
| μ | 0.345 |
| Πυκνότητα | 5.606 gr cm ⁻³ |
| Σταθερή φάση στους 300 K | Βουρτσιτής |
| Μήκος δεσμού | 1.977 μ m |
| Σημείο τήξης | 1975 °C |
| Θερμική αγωγιμότητα | 0.6, 1-1.2 |
| Γραμμικός συντελεστής διαστολής (/C) | a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.9×10^{-6} |
| Στατική διηλεκτρική σταθερά | 8.656 |
| Συντελεστής διάθλασης | 2.008, 2.029 |

| | |
|--|-----------------------------|
| Ενδογενής συγκέντρωση φορτίου | $<106 \text{ cm}^{-3}$ |
| Ενεργειακό χάσμα | 3.37 eV, άμεσο |
| Τάση εκκένωσης (10^6 V cm^{-1}) | 5.0 |
| Ταχύτητα κορεσμού (10^7 cm s^{-1}) | 3.0 |
| Ενέργεια δεσμού εξιτονίου | 60 meV |
| Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου | $0.24m_e$ |
| Ενεργός μάζα οπής | $0.59m_e$ |
| Σκληρότητα Κνοορ | 0.5 N/cm^2 |
| Ελάχιστη πίεση στο σημείο τήξης | 7.82 atm |
| Θερμοχωρητικότητα | 9.6 cal/mol K |
| Θερμότητα κρυστάλλωσης | 62 KJ/mol |
| Μέτρο του Young (bulk ZnO) | $111.2 \pm 4.7 \text{ GPa}$ |

Για το ZnO, οι θεωρητικές προβλέψεις εμφανίζουν συμφωνία με τα πειραματικά συμπεράσματα για ορισμένες ιδιότητες. Η ποιότητα των κρυστάλλων και οι θεωρητικές προσεγγίσεις είναι αρχικής σπουδαιότητας για τον ακριβή προσδιορισμό των φυσικών ιδιοτήτων.

Ο μαζικός συντελεστής και το ποσοστό αλλαγής του με την πίεση για όλες τις φάσεις συμφωνεί με τα διάφορα πειραματικά συμπεράσματα καθώς επίσης και με τις θεωρητικές προβλέψεις με μερικές όμως εξαιρέσεις. Οποιαδήποτε απόκλιση μπορεί να αποδοθεί στην ποιότητα των δειγμάτων, στην ακρίβεια κάθε πειραματικής μεθόδου και στη διασπορά φωνονίων. Επίσης κάθε μέθοδος υπολογισμού έχει τις παραμέτρους βασικού υλικού, τα σύνολα βάσης, και τις ακρίβειες που χρησιμοποιούνται εκτός από τις προσεγγίσεις της ίδιας της μεθόδου και σε παραλλαγές στις υπολογισμένες παραμέτρους.

Έναντι της ομάδας III των νιτριδίων (π.χ., για GaN $C_{11}=296 \text{ GPa}$, $C_{12}=130 \text{ GPa}$, $C_{13}=120 \text{ GPa}$, $C_{33}=395 \text{ GPa}$, $C_{44}=241 \text{ GPa}$, $B=190-245 \text{ GPa}$), οι ελαστικοί και μαζικοί συντελεστές του ZnO είναι μικροί. Τα υπερηχητικά πειράματα στα μονοκρυσταλλικά δείγματα της βουρτσιτικής (B4) φάσης του ZnO έχουν δείξει ότι, υπό πίεση, αυτό το υλικό γίνεται μαλακότερο ενάντια στις διατμητικού-τύπου ακουστικές διαστρεβλώσεις [7].

3.4.2. Οπτικές ιδιότητες

Οι οπτικές μεταβάσεις στο ZnO έχουν μελετηθεί από ποικίλες πειραματικές τεχνικές όπως η οπτική απορρόφηση, μετάδοση, αντανάκλαση, φωτοανάκλαση (photoreflexion), φασματοσκοπική ελλειψομετρία (ellipsometry), PL, CL, θερμιδομετρική φασματοσκοπία, κ.α. Η φωταύγεια από το μαζικό ZnO επεκτείνεται από την άκρη ζωνών στην πράσινη ή την πορτοκαλί φασματική σειρά με μια κοινή ευρεία ζώνη κεντροθετημένη περίπου στα 2.45 eV. Οι αιχμηρές γραμμές που υπάρχουν στην άκρη των φασμάτων προέρχονται από τα

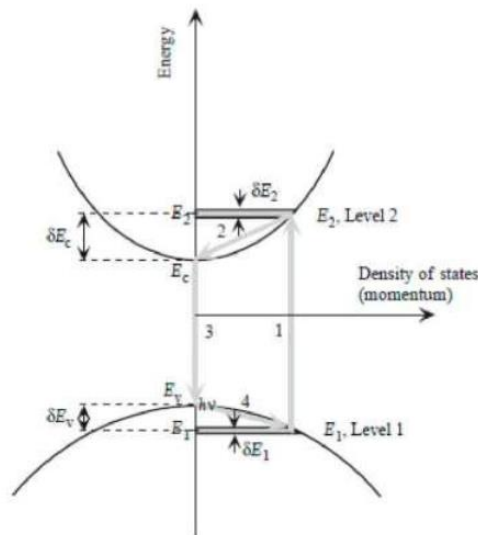
διάφορα συνδεδεμένα εξιτόνια (εξιτόνια που δεσμεύονται στους ουδέτερους χορηγούς, DOX, ή/και τους αποδέκτες, AOX) που ακολουθούνται από τα διαμήκη οπτικά φωνόνια (LO) με ενεργειακό χάσμα 72 meV. Στην υψηλής ενέργειας πλευρά, συνδεδεμένα εξιτόνια ή μεταβάσεις ελεύθερων εξιτονίων εμφανίζονται στην α ζώνη σθένους (FXA) που τοποθετείται στα 3.377 eV. Στις χαμηλότερες ενέργειες από 3.34 έως 3.31 eV, παρατηρούνται ουδέτερες γραμμές συνδεδεμένων εξιτονίων (TES) [8].

Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των άμεσων ημιαγωγών που έγιναν στον τομέα της οπτικοηλεκτρονικής είναι η δυνατότητά τους να παράγουν ελαφριά εκπομπή σε απάντηση στη διέγερση κυρίως με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ή οπτικής έγχυσης των μεταφορέων μειονότητας. Η ελαφριά εκπομπή μέσω οποιασδήποτε διαδικασίας εκτός από την ακτινοβολία του μέλανος σώματος καλείται φωταύγεια και απαιτεί την εξωτερική διέγερση δεδομένου ότι είναι μια διαδικασία μη ισορροπίας. Όταν η εξωτερική τάση εφαρμόζεται πέραν από μια μπροστινή σύνδεση p-n, όπως στην περίπτωση των LEDs και των λέιζερ, τα ηλεκτρόνια και οι οπές που εγχέονται στο μέσο από τις αντίστοιχες άκρες τους επανασυνδέονται, με συνέπεια την ελαφριά εκπομπή η οποία αποκαλείται ηλεκτροφωταύγεια (EL). Το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια ίση με τη διαφορά της ενέργειας που έχουν τα ηλεκτρόνια και οι οπές πριν από την επανασύνδεση. Εντούτοις, στους έμμεσους ημιαγωγούς, η ενεργειακή χαλάρωση πραγματοποιείται κυρίως μέσω φωνονίων, τα οποία κάνουν αυτήν την οικογένεια των ημιαγωγών να εκπέμπουν ελαφριά εκτός και αν χρησιμοποιούνται τα ιδιαίτερα εντοπισμένα κέντρα στο χώρο, όπως το N στο GaP. Ένα άλλο μέσο της ελαφριάς εκπομπής, καλείται φωτοφωταύγεια (photoluminescence) (PL) και είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης συναφών φωτονίων που παράγουν τα ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών και εκπέμπουν ένα φωτόνιο διαφορετικού μήκους κύματος. Τα συναφή φωτόνια, όταν απορροφώνται, διεγείρουν τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω της ορμής των διαδικασιών επειδή η αντίσταση των φωτονίων είναι αμελητέα. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές αποδιεγείρονται μέσω φωνονίων εκπομπής (thermalize) σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις των αντίστοιχων ζωνών τους, πέρα από τη θεμελιώδη ζώνη χάσματος ή τα επίπεδα ατέλειας μέσα στη ζώνη χάσματος και εκπέμπονται φωτόνια αντίστοιχων ενεργειών. Αν και δεν εφαρμόζεται σε συμπαγείς συσκευές, η PL είναι συνήθως υιοθετημένη στην εξαγωγή των σημαντικών φυσικών ιδιοτήτων και στο χαρακτηρισμό υλικών. Η ελαφριά εκπομπή μπορεί επίσης να προκληθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας του ημιαγωγού (θερμοφωταύγεια) και με την υποβολή του ημιαγωγού στην ακτινοβολία ηλεκτρονίων (καθοδοφωταύγεια) ή άλλης υψηλής ενέργειας ακτινοβολίας μορίων. Όλα αυτά τα σχέδια διέγερσης χρησιμοποιούνται γενικά για να αποκαλύψουν τις διαδικασίες που περιλαμβάνονται στην ελαφριά εκπομπή, κυρίως ως εργαλείο χαρακτηρισμού.

Η απορρόφηση και η εκπομπή φωτονίων είναι οι σημαντικότερες οπτικές διαδικασίες που πραγματοποιούνται στους ημιαγωγούς. Επομένως διάφορες τεχνικές φασματοσκοπίας απορρόφησης και εκπομπής εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες αυτών των υλικών για να συγκεντρώσουν τα στοιχεία που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τις συσκευές. Ο ημιαγωγός είναι διαφανής κάτω από τη ζώνη χάσματος απορροφώντας ακτινοβολία πάνω από τη ζώνη χάσματος. Η εξιτονική απορρόφηση επιβάλλεται πάνω από την απορρόφηση band-to-band, η οποία το καθιστά κατάλληλο να ερευνήσει το ρόλο εξιτονίων στις δομές συσκευών.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει μία άμεση ζώνη χάσματος και έναν μεγάλο συντελεστή απορρόφησης με τιμές 10^5 cm^{-1} πάνω από τη ζώνη χάσματος, το οποίο είναι πολύ καλό για οπτικές συσκευές όπως LEDs, λέιζερ και ανιχνευτές.

Το επίπεδο ενέργειας E_1 και το επίπεδο ενέργειας E_2 στους ημιαγωγούς αντιπροσωπεύονται από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Στην εξέταση των μεταβάσεων που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.7, διαφαίνεται ότι και η ορμή και η ενέργεια, εκτός από την περιστροφή, πρέπει να συντηρηθούν. Επειδή οι μεταβάσεις περιλαμβάνουν την εκπομπή ή την απορρόφηση των φωτονίων και δεδομένου ότι η ορμή των φωτονίων είναι σχεδόν μηδέν, οι μεταβάσεις 1 και 3 είναι ευθείες πάνω και κάτω από την ορμή. Αυτό σημαίνει ότι μια μετάβαση από το επίπεδο E_1 στο επίπεδο E_2 με τη διαδικασία 1 πρέπει να πραγματοποιηθεί μακριά από το κέντρο ζώνης.



Σχήμα 3.7. Οπτικές μεταβάσεις σε μία άμεση ζώνη χάσματος ημιαγωγού [9]

3.4.3. Θερμικές ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες ενός υλικού προσδιορίζονται με τον συντελεστή θερμικής διαστολής, τη θερμική αγωγιμότητα και την ειδική θερμότητα.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής περιγράφει την παραμόρφωση του πλέγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Για το ZnO που έχει κρυσταλλωθεί στην δομή του βουρσίτη ο συντελεστής αυτός για τον κρυσταλλογραφικό άξονα a είναι $\alpha_c = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ και για τον c είναι $\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ στους 300 K [10].

Η θερμική αγωγιμότητα, κ ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ενός ημιαγωγού είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα ιδιαίτερα για διατάξεις που λειτουργούν σε υψηλή ισχύ και σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι μια κινητική ιδιότητα και επηρεάζεται από τους δονητικούς, περιστροφικούς και ηλεκτρονιακούς βαθμούς ελευθερίας. Το ZnO όπως και οι περισσότεροι ημιαγωγοί, εμπεριέχει μεγάλο αριθμό ατελειών, οι οποίες έχουν σημαντική επιρροή στην θερμική του

αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα n-τύπου ZnO υπολογίζεται να είναι $\kappa = 1.16 \pm 0.08 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [11].

Η ειδική θερμότητα εξαρτάται από τις δονήσεις του πλέγματος, τους ελεύθερους φορείς και τις ατέλειες του υλικού. Σε κρυστάλλους υψηλής ποιότητας η ειδική θερμότητα επηρεάζεται από τις δονήσεις του πλέγματος. Η βιβλιογραφία που αναφέρεται σε μετρήσεις της ειδικής θερμότητας του ZnO είναι περιορισμένη, ωστόσο το Handbook of Chemistry and Physics δίδει την ειδική θερμότητα του υπό σταθερή πίεση να είναι $C_p = 4.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

3.4.4. Ηλεκτρικές ιδιότητες

Το ZnO είναι ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.4 eV) και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV), στους 300 K [1].

Είναι ημιαγωγός άμεσου ενεργειακού χάσματος και οι ηλεκτρικές του ιδιότητες μπορούν να καθοριστούν με την συγκέντρωση των προσμείξεων (dopants) που εισάγονται σε αυτόν. Οι προσμίξεις αυτές εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις επιτρεπόμενες ενεργειακές ζώνες του υλικού και αλλάζουν το ενεργειακό του χάσμα (π.χ. προσθήκη Cd προκαλεί μείωση του ενεργειακού χάσματος σε $\sim 3.0 \text{ eV}$, ενώ η προσθήκη Ga αύξηση σε $\sim 4.0 \text{ eV}$) [12].

Εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών όπως οπές λόγω έλλειψης οξυγόνου και ύπαρξη ψευδαργύρου σε διάκενο του πλέγματός του, τα νανοσύρματα ZnO συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί τύπου n. Το κυριότερο εμπόδιο για την ευρεία και εκτεταμένη εφαρμογή του ZnO στην ηλεκτρονική και φωτονική έγκειται στη δυσκολία ντοπαρίσματος p. Το επιτυχημένο ντοπαρίσμα τύπου p των νανοδομών ZnO θα αυξήσει κατά πολύ τις μελλοντικές εφαρμογές τους στην ηλεκτρονική και στην οπτικοηλεκτρονική σε νανοκλίμακα. Τα τύπου p και n νανοσύρματα ZnO μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δίοδοι ενώσεων pn και δίοδοι εκπομπής φωτός (Σχήμα 3.8) [13].



Σχήμα 3.8. Αριστερά απεικονίζεται ένας ZnO Varistor και δεξιά ένα LED

Ελεγχόμενη πρόσμειξη τύπου n στο ZnO μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση των ατόμων ψευδαργύρου με στοιχεία της ομάδας III του περιοδικού πίνακα (Al, Ga, In). Εναλλακτικά μπορεί να επιτευχθεί με αντικατάσταση του οξυγόνου από στοιχεία της ομάδας VII του περιοδικού πίνακα (Cl, I).

Πρόσφατες εξελίξεις στον έλεγχο της αγωγιμότητας του ZnO και η επίδειξη αγωγιμότητας τύπου p (με εισαγωγή προσμείξεων αρσενικού As), έχουν κάνει το υλικό αυτό να αποκτά όλο και περισσότερο ενδιαφέρον. Η ύπαρξη αγωγιμότητας τύπου p στο ZnO, το κάνει πλέον ιδανικό για εφαρμογές ως μεταβλητή αντίσταση (varistors) σε μεγάλης ισχύος ηλεκτρονικά κυκλώματα, για διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και αισθητήρων χημικών ουσιών και αερίων. Παρόλα αυτά η πρόσμειξη τύπου p του ZnO θεωρείται ακόμα μια δύσκολη διαδικασία. Η δυσκολία αυτή σχετίζεται με την χαμηλή διαλυτότητα που έχουν οι προσμείξεις τύπου p (στοιχεία της ομάδας Ι και V) και στο πλεόνασμα των η τύπου προσμείξεων που έχει το ZnO. Αντίστοιχο πρόβλημα παρατηρείται και με παρόμοιες ενώσεις όπως το GaN και το ZnSe [1].

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ZnO είναι δύσκολο να καθοριστούν με ακρίβεια διότι εξαρτώνται άμεσα από την ποιότητα των δειγμάτων που εξετάζονται. Ωστόσο η συγκέντρωση των φορέων έχει υπολογιστεί να είναι 10^{16} cm^{-3} , για η τυπου προσμείξεις ZnO είναι 10^{20} cm^{-3} ηλεκτρόνια και για p-νοθευμένο ZnO 10^{19} cm^{-3} οπές. Η αντίστοιχη κινητικότητα Hall στους 300 K για n-τύπο είναι $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και για p-τύπο $\mu = 5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.5. Εφαρμογές του ZnO

Το ZnO είναι ένα υλικό το οποίο βρίσκει χρήση σε ποικίλες εφαρμογές που έχουν να κάνουν με τις ιδιαίτερες ιδιότητές του. Μερικές από τις εφαρμογές του είναι:

Επικαλύψεις

Το λευκό του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται και ως χρωστική ουσία σε βαφές και είναι πιο διαυγές από την λιθοφώνη (μείγμα ανόργανων ενώσεων, που χρησιμοποιείται ευρέως ως σκόνη λευκής χρωστικής, αποτελείται από ένα μείγμα θειϊκού βαρίου και θειούχου ψευδαργύρου), αλλά λιγότερο από το διοξείδιο του τιτανίου. Βρίσκει επίσης χρήση ως μέσο επίστρωσης χαρτιού. Το κινέζικο λευκό είναι μια ειδική βαθμίδα του ψευδαργύρου η οποία χρησιμοποιείται ως χρωστική για καλλιτεχνικού τύπου χρήση.

Τεχνολογία της νανοηλεκτρονικής και φωτονικές εφαρμογές

Το γεγονός ότι το ZnO μπορεί να αναπτυχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες σε φτηνά υποστρώματα όπως το γυαλί, το κάνει επίσης ελκυστικό για τα διαφανή ηλεκτρονικά. Τα νανοϋλικά βασισμένα στο ZnO αποτελούν πολλά υποσχόμενους υποψηφίους για την τεχνολογία της νανοηλεκτρονικής και των φωτονικών εφαρμογών. Συγκρινόμενο με άλλα ημιαγώγιμα υλικά, το ZnO παρουσιάζει υψηλότερη ενέργεια εξιτονίου (exciton binding energy) (60 meV), είναι περισσότερο ανθεκτικό έναντι της ακτινοβολίας και πολυλειτουργικό (πιεζοηλεκτρικό, φερροηλεκτρικό και φερρομαγνητικό). Νανοσυρματίδια τοποθετημένα σε σωστή στοίχιση, μπορούν να αναπτυχθούν σε ποικίλα υποστρώματα με χρήση της μεθόδου MOCVD σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει επίσης παρατηρηθεί η επιλεκτική ανάπτυξη νανοσυρματιδίων ZnO σε υπόστρωμα προσχηματισμένου SOS (Silicon On s-Sapphire), τεχνική η οποία υπόσχεται την ανάπτυξη ημιαγωγών βασισμένων στο ZnO και συσκευών βασισμένων σε νανοσυρματίδια, επάνω σε υπόστρωμα ενός και μόνο chip.

Μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει για την κατασκευή καναλιού ZnO λυχνιών λεπτής μεμβράνης για εφαρμογές σε διαφανείς επίπεδες πλαισιωμένες απεικονίσεις. Άλλα διαφανή ημιαγώγιμα οξειδία όπως Sn-doped In_2O_3 , Al-doped ZnO, and Sb-doped SnO_2 έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για διαφανή ηλεκτρόδια για εικόνες υγρού κρυστάλλου, οργανικές διόδους που εκπέμπουν φως και ηλιακά κύτταρα.

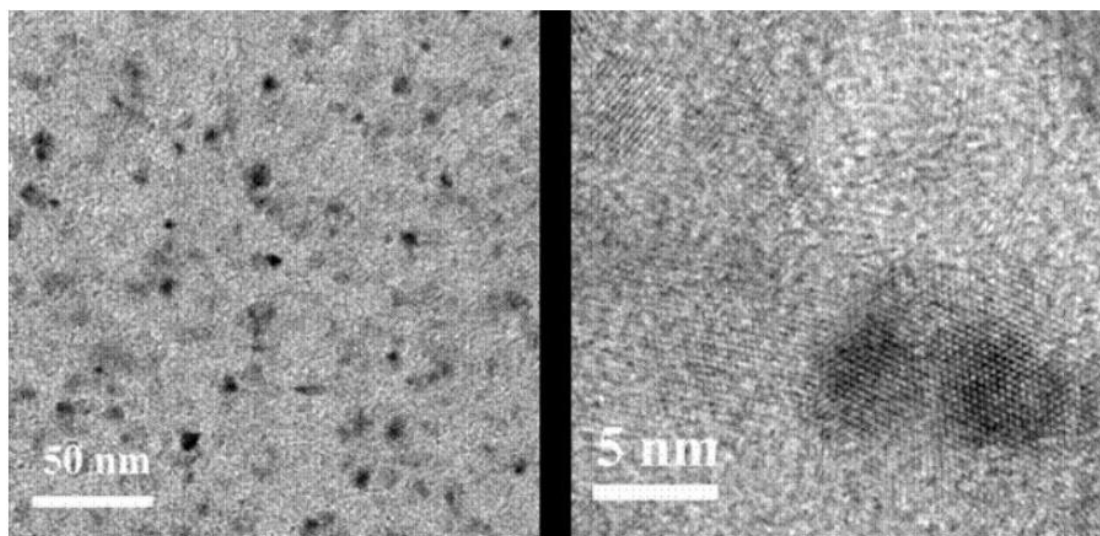
Λεπτά υμένια

Τα λεπτά υμένια τύπου-n μετά από ντοπάρισμα (n-type doped films) χρησιμοποιούνται συχνά στην τεχνολογία των λεπτών υμενίων, όπου το οξείδιο του ψευδαργύρου εξυπηρετεί ως Διαφανές Οξείδιο Αγωγής (Transparent Conducting Oxide - TCO). Η προσθήκη τύπου-n καθίσταται δυνατή με εισαγωγή διαμέσων ατελειών υδρογόνου ή ψευδαργύρου. Οι ατέλειες οφειλόμενες στο οξυγόνο δεν θεωρείται πλέον πως συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα τύπου-n διότι οι στάθμες αυτές εντοπίζονται πολύ βαθιά στο ενεργειακό διάκενο. Η προσθήκη τύπου-p είναι δύσκολη και αποτελεί ένα σύγχρονο πεδίο έρευνας.

Ηλιακοί συλλέκτες λεπτών υμενίων, LCD και επίπεδες οθόνες αποτελούν τυπικές εφαρμογές αυτού του υλικού. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι διαφανές και αγωγίμο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η χρήση του ως διαφανές ηλεκτρόδιο. Το Indium tin oxide (ITO) αποτελεί άλλο ένα παράδειγμα διαφανούς αγωγίμου οξειδίου το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στην μικροηλεκτρονική.

Στον τομέα της νανοτεχνολογίας τώρα, μπορούν να αναπτυχθούν λεπτά υμένια και νανοδομές ZnO σε υποστρώματα με πλεγματικές σταθερές που είναι σύμφωνες με αυτό, όπως το ζαφείρι.

Η ανάπτυξη τέτοιων νανοδομών σε υποστρώματα Si όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.9 είναι πολύ δύσκολη καθώς η πλεγματική ασυμφωνία ZnO-Si είναι πολύ μεγαλύτερη, αλλά ταυτόχρονα είναι πολύ ελκυστική καθώς θα μας επιτρέψει την ενσωμάτωση αυτών των νανοδομών στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις Si.



Σχήμα 3.9. Νανοσωματίδια ZnO ανεπτυγμένα επάνω σε (100) Si

Βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών

Τα οξειδία του ψευδαργύρου χάρη στις οπτικές και βιοχημικές ιδιότητές του αξιοποιούνται με μια ποικιλία τρόπων στη βιομηχανία φαρμάκων και καλλυντικών. Η χρήση τους στα προϊόντα αυτά έγινε κυρίως διότι απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία, οπότε βοηθάνε σημαντικά στη προστασία του δέρματος από τον ήλιο και τα εγκαύματα.

ZnO varistor

Λόγω της κεραμικής του φύσης ο ρόλος του είναι σημαντικός για τη λειτουργία κυκλωμάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή τάσεις διότι προστατεύει τα ηλεκτρονικά κυκλώματα και ειδικά τα κυκλώματα από υπερφόρτωση σε βιομηχανίες διανομής ηλεκτρικής ενέργειας και μετάδοσης πληροφοριών. Τέλος, λόγω της κεραμικής τους φύσεως υπάρχουν διάφορα σχήματα και μεγέθη, οπότε διευκολύνουν σε μεγάλο βαθμό το χρήστη.

Φίλτρα τσιγάρων

Το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως συστατικό στα φίλτρα των τσιγάρων καθότι συνεισφέρει στην απομάκρυνση σημαντικής ποσότητας υδροκυάνιου και υδρόθειου από τον καπνό του τσιγάρου χωρίς να επηρεάζεται η γεύση του.

Ελαστικά

Το οξείδιο του ψευδαργύρου και το στεατικό οξύ (stearic acid) αποτελούν σημαντικά συστατικά στην εμπορική βιομηχανία ελαστικών ειδών. Το ZnO βρίσκει σημαντική χρήση στη χημική ενδυνάμωση των ελαστικών και στην αποτροπή της γήρανσης λόγω υπερθέρμανσης και πίεσης, καθώς και στην επιτάχυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης των ελαστικών αλλά και στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την προστασία των ελαστικών από τον ήλιο κατά τη μακροχρόνια έκθεσή τους σε αυτόν.

Αισθητήρες

Η εφαρμογή του ZnO και συγκεκριμένα των νανοδομών του, ως αισθητήρες προκαλεί μεγάλο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα, καθώς βρίσκουν χρήση οι ποικίλες ιδιότητες που παρουσιάζουν οι εν λόγω δομές. Οι αισθητήρες αερίων (*gas sensors*) εκμεταλλεύονται τις μεταβολές της αγωγιμότητας με την αντιστρεπτή χημορρόφηση δραστικών αερίων στην επιφάνεια του ZnO. Μόλις προσροφηθούν στην επιφάνεια του ZnO μόρια των αναγωγικών αερίων H₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃ και CH₄ αντιδρούν με τα προσροφημένα ιόντα O²⁻, O⁻ ή O²⁻ και απελευθερώνουν τα ηλεκτρόνια πίσω στις νανοδομές ZnO. Τα οξειδωτικά αέρια NO₂, NO, O₃ και O₂ επίσης ανιχνεύονται από αισθητήρες νανοδομών ZnO αλλά ακολουθώντας αντίθετο μηχανισμό από αυτόν των αναγωγικών αερίων. Η ανίχνευση χημικών αερίων επίσης είναι πολύ σημαντική σε χημικά εργαστήρια ή ιατρικές εγκαταστάσεις εξαιτίας της πτητικότητάς τους, της τοξικότητάς τους και της εύκολης καύσης τους. Με τη βοήθεια διαφόρων ειδών νανοδομών ZnO μπορούν να ανιχνευθούν χημικά αέρια όπως μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, βουτάνιο, διμεθυλαμίνη, τριαιθυλαμίνη, χλωροβενζόλιο και υγροποιημένο πετρελαιοειδές αέριο. Οι αισθητήρες πίεσεως (*Pressure sensors*) βασίζονται στις πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες που εμφανίζει το ZnO. Οι βιοαισθητήρες (*Biosensors*) αξιοποιούν τη βιοσυμβατότητα και μη τοξικότητα του ZnO. Χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση ουρίας, ακολουθίας DNA χοληστερόλης, αντιγόνων

υδατανθράκων καθώς και γλυκόζης. Άλλες τέτοιες εφαρμογές είναι ως αισθητήρες pH, υπεριώδης ακτινοβολίας, υγρασίας, αισθητήρες νανοδύναμης κλπ. [15].

3.6. Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου

1. Ozgur χ ., Alivon Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morko⁹ H., "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics* 98, 041301 (2005)
2. Klingshirn C., "ZnO: Material, Physics and Applications", *ChemPhysChem* 8, 782-803 (2007)
3. Yi Gyn-Chul, Wang C., Park W. II, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications", *Semicond. Sci. Technol.* 20, S22-S34 (2005)
4. Wang Z.L., "Nanostructures of zinc oxide", *Materials Today*, 7, 26-33 (2004)
5. Sajjad H., "Investigation of structural and optical properties of nanocrystalline ZnO", Thesis Report, Linkopings University (2008)
6. Catlow R., French S., Sokol A., Al-Sunaidi A., Woodley S.M., "Zinc Oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry", *Journal of Computational Chemistry* 29, 2234-2249 (2008)
7. Murnaghan, F.D. (1944) *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30, 244.
8. Hadis Morkoc and Omit Ozg χ r, "Zinc Oxide: fundamentals, materials and device Technology", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007
9. Bhattacharjee A.K., Perez-Conde J., "Optical Properties of semiconductor nanocrystals: A symmetry-based tight-binding approach", *Revista Mexicana de Fisica* 49, 168-171(2003)
10. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, (2005)
11. D. I. Florescu, L. G. Mourokh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 890
12. D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, Klp, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner *Materials Today* 7 2004 34
13. Zhiyong Fan, Jia G. Lu, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and properties", University of California, Irvine, 2005
14. Nathan Johann Nicholas, George V. Franks and William A. Ducker, *CrystEngComm*, 2012, 14, 1232
15. Ang Wei, Lihua Pan, Wei Huang *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1409–1421

4. ΣΚΟΠΟΣ

Το οξειδίο του ψευδαργύρου, ZnO, είναι ένας ημιαγωγός II-VI τύπου-n, με εξαγωνική δομή βουρτσιτή, ο οποίος παρουσιάζει μεγάλο ενεργειακό διάκενο (3.3 eV). Χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους παρασκευής και κάτω από ειδικές συνθήκες ανάπτυξης έχουν αναπτυχθεί νανοϋλικά ZnO, με διάφορες μορφολογίες 1-διάστασης, 2-διαστάσεων καθώς και 3-διαστάσεων. Στις μονοδιάστατες δομές, οι οποίες αποτελούν και τη μεγαλύτερη ομάδα νανοδομών, περιλαμβάνονται νανοράβδοι (nanorods), νανοβελόνες (nanoneedles), νανοέλικες / νανοελατήρια (nanohelices / nanosprings), νανοδακτύλιοι, νανοταινίες (nanoribbons), νανοσωλήνες (nanotubes), νανοζώνες (nanobelts), νανούρματα (nanowires) και νανοκτένες (nanocombs). Στις δις-διάστατες δομές ZnO περιλαμβάνονται νανοπλάκα/νανοφύλλο (nanoplate / nanosheet) και νανοσφαιρίδια (nanopellets). Παραδείγματα τρις-διάστατων δομών είναι οι δομές νανο- λουλουδιού / δανδελίου (nanoflower / dandelion), χιοναστοιβάδων (snowflakes), βελονοειδείς δομές όπως οι αχινοειδείς (coniferous urchin-like) κλπ. Επίσης οι πολύ καλές χημικές, οπτικές, ηλεκτρικές (κ.α.) ιδιότητες, σε συνδυασμό με τις μορφολογίες που παρουσιάζει, αλλά και την «εύκολα» ρυθμιζόμενη επιφάνειά του, το αναδεικνύουν σε ένα σε ένα άκρως περιζήτητο υλικό για μια ευρεία γκάμα χρήσεων.

Τα ανθρακούχα υλικά παρασκευάζονται μέσω πυρόλυσης από οικονομικά υλικά και συγκεκριμένα από ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΰδης (νεολάκη) και βιόμαζα ελαιοπυρήνα που χρησιμοποιούνται με επιλεκτικό συνδυασμό μεταξύ τους (σε αναλογία 60:40). Επισημαίνεται ότι η νεολάκη παρασκευάζεται εργαστηριακά μέσω σταδιακού πολυμερισμού, ενώ με ακόλουθη σκλήρυνση και μορφοποίησή της ως δοκιμία προκύπτει σύνθετο υλικό νεολάκης/HEXA με βιόμαζα ελαιοπυρήνα.

Τα μορφοποιημένα δοκίμια ανθρακοποιούνται με θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι 1000 °C. Τα ανθρακούχα υλικά που προκύπτουν ως στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης των ρητινών (σκληρυμένη νεολάκη-ελαιοπυρήνας), αποτελούν τυπικές μορφές πολυμερούς άνθρακα.

Τα ανθρακούχα υλικά εξαιτίας του ότι παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, καλή αγωγιμότητα, είναι γενικά χημικά αδρανή αλλά και εμφανίζουν ατέλειες στις άκρες των βασικών επιπέδων τους μας δίνουν την δυνατότητα να διερευνήσουμε την ικανότητά τους να αποτελέσουν ένα ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη στην επιφάνειά τους (νανο)δομών ZnO. Ο συνδυασμός των ανθρακούχων υλικών με (νανο)δομές ZnO ως εναποθέσεις μπορεί να μας δώσει ένα σύνθετο υλικό, από οικονομικές πρώτες ύλες και υποσχόμενα αποτελέσματα όσον αφορά την συμπεριφορά του ως ηλεκτρόδιο σε διάφορες εφαρμογές, η διερεύνηση του οποίου αποτελεί και το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Για την κατασκευή των δοκιμίων θα ακολουθηθεί η εξής διαδικασία:

- Παραγωγή νεολάκης

- Προκατεργασία για την παραγωγή του συνθέτου νεολάκης-βιόμαζας ελαιοπυρήνα σε αναλογία 60/40 και σκλήρυνσή του σε κατάλληλη μήτρα για την παραλαβή κυλινδρικών δοκιμών
- Πυρόλυση των σκληρυμένων δοκιμών σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 1000 °C με 30 min χρόνο παραμονής στην τελική θερμοκρασία
- Χημική ενεργοποίηση των πυρολυμένων δοκιμών (εμβάπτιση σε διάλυμα KOH 6M και πυρόλυση, στους 800 °C)
- Προκατεργασία των ενεργοποιημένων δοκιμών με εμβάπτιση σε δ/μα $Zn(CH_3COOH)_2(H_2O)_2$ και ακόλουθη πύρωση στους 300 °C και αργή ψύξη για τη δημιουργία λεπτού στρώματος (seed layer) ZnO στα δοκίμια άνθρακα
- Υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα των ιόντων Zn^{2+} / OH^- μοριακής αναλογίας 1/16 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις
- Παραλαβή δοκιμών και συμπαραγόμενης κόνεως ZnO και χαρακτηρισμός τους με τις μεθόδους SEM και XRD.
- Ηλεκτροχημικός έλεγχος των δοκιμών για την καταλληλότητα εφαρμογής τους ως ηλεκτρόδια και προσδιορισμός μέσω των κυκλικών βολταμογραφημάτων της χωρητικότητας διπλοστοιβάδας ή/και φαρανταϊκής

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παραγωγή
νεολάκης

Μίξη φαινόλης,
φορμαλδεΐδης,
οξαλικού οξέος

ανάδευση υπό
σταθερή
θερμοκρασία

αντίδρασης
πολυσυμπύκνωση
ς

Διαχωρισμός
φάσεων,
παραλαβή
προϊόντος

Σκλήρυνση της
νεολάκης με
ελαιοπυρήνα

Κοινορτοποίηση
νεολάκης

Μίξη hexa,
νεολάκης,
ελαιοπυρήνα

Θέρμανση υπό
πίεση του
μίγματος

φούρνος
υψηλών
θερμοκρασιών

Ενεργοποίηση
δοκιμίων

εμβάπτιση σε
διάλυμα KOH
6M

πυρόληση,
στους 800 °C

προκατεργασία
(seed layer)
 $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot (H_2O)_2$

πύρωση (300°C)
και αργή ψύξη

Υδροθερμική
ανάπτυξη
νανοδομών ZnO

Μητρικό διάλυμα
 $ZnCl_2(0.5M)$:
 $NaOH(8M)$

Μητρικό διάλυμα
 $ZnCl_2(0.5M)$:
 $NaOH(8M)$

Μητρικό διάλυμα
 $ZnCl_2(0.02M)$:
 $NaOH(0.32M)$

Μητρικό διάλυμα
 $ZnCl_2(0.02M)$:
 $NH_3(0.32M)$

Χαρακτηρισμός
με αναλυτικές
μεθόδους

Χαρακτηρισμός
με XRD

Χαρακτηρισμός
με SEM

Δοκιμή σε
κυκλική
βολταμετρία

II. Πειραματικό μέρος

5. ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές πρώτες ύλες για την σύνθεση των πρόδρομων υλικών που με περαιτέρω επεξεργασία, μορφοποίηση σκλήρυνση και ανθρακοποίηση, παραλήφθηκαν τα ανθρακούχα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη μας.

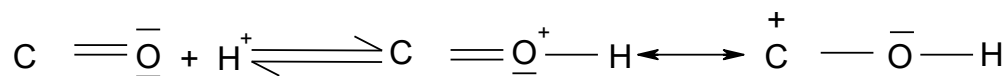
Πιο συγκεκριμένα,

- Παρασκευάστηκε νεολάκη με πολυμερισμό φαινόλης/ φορμαλδεΐδης (περίσσεια φαινόλης με παρουσία ενός όξινου καταλύτη)
- Χρησιμοποιήθηκε βιόμαζα ελαιοπυρήνα όπως προκύπτει από την απομάκρυνση του ελαίου από τον καρπό της ελιάς
- Πραγματοποιήθηκε σκλήρυνση μίγματος νεολάκης/hexa (αναλογία 7:2) και βιόμαζας ελαιοπυρήνα σε αναλογία 60:40 και μορφοποίηση του ως κυλινδρικό δοκίμιο
- Τα μορφοποιημένα δοκίμια, ανθρακοποιήθηκαν, με θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 1000 °C
- Και τέλος τα ανθρακούχα δοκίμια πλέον, υπέστησαν διάφορες χημικές κατεργασίες (όπως ενεργοποίηση, ώστε να είναι πιο πρόσφορη η απόθεση δομών και νανοδομών ZnO σε αυτά) οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο

5.1. Περιγραφή υλικών και διεργασιών

5.1.1. Σύνθεση νεολάκης

Νεολάκες ονομάζονται τα πολυμερή που λαμβάνονται σε όξινο μέσο. Σε όξινο υδατικό διάλυμα (π.χ. με HCl ή οξαλικό οξύ) το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως, σχηματιζόμενου ενός μεσομερούς κατιόντος :



Ακολούθως το καρβένιο-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο, το οποίο μετατρέπεται σε μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ίόν, που με απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλο-μεθανίου [1]:

5.1.2. Πειραματική διαδικασία

Σε πρώτη φάση η φαινόλη, η οποία είναι υγροσποπική και στερεοποιείται, θρυμματίζεται και ζυγίζονται 217 γραμμάρια, καθώς και 162 γραμμάρια φορμαλδεΐδης (35% κ.β.) και 3.3 γραμμάρια καταλύτη οξαλικού οξέως. Στο μίγμα της αντίδρασης, θα πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η φαινόλη θα είναι σε περίσσεια έτσι ώστε οι αλυσίδες της νεολάκης που θα παραχθούν να φέρουν ακραίες φαινολικές ομάδες για να μπορούμε να την αποθηκεύσουμε για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Στήσιμο πειραματικής διάταξης

Μέσα σε ηλεκτρομανδύα τοποθετείται γυάλινος αντιδραστήρας των 500 mL ο οποίος στερεώνεται με τη βοήθεια στατώ, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι θα είναι ακίνητος καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Στον αντιδραστήρα βάζουμε τη φαινόλη, τη φορμαλδεΐδη και το οξαλικό οξύ και εκκινούμε την ανάδευση. Ο αντιδραστήρας κλείνει με καπάκι τεσσάρων οπών, όπου στην κεντρική οπή περνάει ο αναδευτήρας. Λόγω του εσφυρίσματος που υπάρχει στις οπές, απλώνεται ένα λεπτό στρώμα σιλικόνης έτσι ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος να κολλήσουν μεταξύ τους. Ο αντιδραστήρας και το καπάκι σφραγίζονται με τη βοήθεια ενός κολάρου.

Στην οπή που περνάει ο αναδευτήρας τοποθετείται ένα ρουλεμάν το οποίο γυρίζει με τη βοήθεια ενός κινητήρα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η συνεχής ανάδευση του μίγματος στον αντιδραστήρα. Σε μια άλλη οπή τοποθετείται ο ψυκτήρας με τη βοήθεια του οποίου ψύχονται οι εξερχόμενοι από τον αντιδραστήρα υδρατμοί μέσω της κυκλοφορίας του νερού.

Η θερμοκρασία του ηλεκτρομανδύα ρυθμίζεται μέσω ενός ρυθμιστή και ενός θερμοστοιχείου.

Τέλος, στην τέταρτη και τελευταία οπή υπάρχει ένα πώμα το οποίο αφαιρείται για να λαμβάνονται δείγματα και να ελέγχεται η πορεία της αντίδρασης πολυμερισμού.

Η πειραματική διάταξη όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, έχει την εξής οργανολογία:

1. Ηλεκτρομανδύας
2. Γυάλινος αντιδραστήρας (500 mL)
3. Στατώ
4. Αναδευτήρας
5. Καπάκι τεσσάρων οπών
6. Ρουλεμάν
7. Κινητήρας
8. Ψυκτήρας

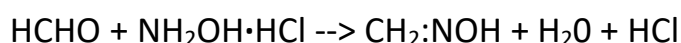
Πραγματοποιείται τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο καθώς η υδροχλωρική υδροξυλαμίνη αντιδράει με την φορμαλδεΐδη προς παραγωγή υδροχλωρικού οξέος το οποίο με τη σειρά του εξουδετερώνεται από τον τιτλοδότη. Το μπλε της βρωμοφαινόλης από κίτρινο αποχρωματίζεται και στη συνέχεια γίνεται μπλε. Στον αποχρωματισμό θεωρείται ότι έχει βρεθεί ο απαραίτητος όγκος τιτλοδότη. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τα 5 mL μίγματος που λαμβάνονται από τον αντιδραστήρα τα επόμενα 20 min. Οι τιτλοδοτήσεις ολοκληρώνονται όταν για την εξουδετέρωση του μίγματος (αλλαγή χρώματος) χρειαστεί το πολύ 1 mL καυστικού νατρίου. Τότε σταματάει η θέρμανση και αφήνεται η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα να μειωθεί σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Με το τέλος του πολυμερισμού έχουν σχηματιστεί δύο φάσεις, μια οργανική και μία υδατική, οι οποίες με σταδιακή ψύξη διαχωρίζονται και γίνεται απόχυση της υδατικής. Το πολυμερές έχει παχύρρευστη μορφή αφού υπάρχει εγκλωβισμένο νερό επομένως οδηγείται προς ξήρανση όπου θα αποκτήσει την ψαθυρή όψη γυαλιού. Όταν φτάσει περίπου στους 45 - 50 °C αποχύνεται η διαχωρισθείσα υδατική φάση και παραλαμβάνεται η νεολάκη. Η νεολάκη τοποθετείται σε αλουμινένιο δοχείο και οδηγείται προς ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους στο πυριαντήριο στους 100 °C.

Τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων παρατίθενται στον ακόλουθο Πίνακα 5.1:

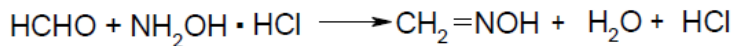
Πίνακας 5.1. Αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων πολυμερισμού φαινόλης – φορμαλδεΐδης

| | Χρόνος (min) | Συνολικά ml NaOH 0.5 M που καταναλώθηκαν | % ελεύθερη φορμαλδεΐδη |
|-----------------------|--------------|--|------------------------|
| 1 ^ο δείγμα | 50 | 20 | 6 |
| 2 ^ο δείγμα | 75 | 6 | 1.8 |
| 3 ^ο δείγμα | 95 | 5.4 | 1.62 |
| 4 ^ο δείγμα | 120 | 2.1 | 0.63 |

Η μέθοδος της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης βασίζεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Το οξύ που απελευθερώνεται πρέπει να είναι ισοδύναμο με την ελεύθερη φορμαλδεΐδη. Επομένως για τον υπολογισμό % βάρους κατ'όγκο ελεύθερης φορμαλδεΐδης (% w/v) ισχύουν τα εξής:



$$1 \text{ mol} = 30.03 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol}$$

$$X_1 \text{ g}$$

$$M_\beta \cdot V_\beta \text{ (mol)}$$

Για την εξουδετέρωση: $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol}$$

$$M_\beta x V_\beta \text{ (γνωστό)} = M_{\text{ox}} x V_{\text{ox}} \text{ (άγνωστο)}$$

γ ml δείγματος από αντιδραστήρα περιέχουν $X_1 \cdot \text{g} = M_\beta \cdot V_\beta \cdot 30.03 \text{ g}$ φορμαλδεΐδης

Επομένως :

% ελεύθερη φορμαλδεΐδη (w/v) = $mL_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot (10^{-3})(\text{mol/mL}) \cdot \Sigma.\Delta. \cdot 30.03 \text{ g/mol} \cdot 100$
/mL δείγματος

($\Sigma.\Delta.$ = συντελεστής διόρθωσης μοριακότητας NaOH)

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

Θεωρείται ότι στον αντιδραστήρα η φορμαλδεΐδη αντιδρά αποκλειστικά με την φαινόλη για την συνεχή αύξηση του σχηματιζόμενου μακρομορίου. Οι ποσότητες των απαιτούμενων αντιδραστηρίων, ώστε η φαινόλη να βρίσκεται σε περίσσεια έναντι της φορμαλδεΐδης, υπολογίζονται ως εξής,:

1. Φαινόλη (C₆H₅OH) : 217 g

M.B. : 94.11

$$217 / 94.11 = 2.31 \text{ mol}$$

2. Δ/μα Φορμαλδεΐδης (HCHO) : 162 g (διάλυμα 35 % κ.β. οπότε 56.7 g φορμαλδεΐδης)

M.B. : 30.03

$$56.7/30.03 = 1.89 \text{ mol}$$

Υπολογίζεται η κατά βάρος και η μοριακή αναλογία τους, η οποία είναι:

$$\frac{m_{\text{φορμαλ.}}}{m_{\text{φαινόλης}}} = \frac{n_{\text{φορμαλ.}}}{n_{\text{φαινόλης}}} \cdot \frac{Mr_{\text{φορμαλ.}}}{Mr_{\text{φαινόλης}}} = 0.26$$

$$r = \frac{n_{\text{φορμαλ.}}}{n_{\text{φαινόλης}}} = 0.26 \cdot \frac{Mr_{\text{φαινόλης}}}{Mr_{\text{φορμαλ.}}} = \frac{0.26 \cdot 94.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{30 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.82$$

Για τον υπολογισμό της μετατροπής απαιτείται η αρχική ποσότητα του μονομερούς που είναι σε έλλειμα, η φορμαλδεΐδη, και η ποσότητα που παραμένει στο σύστημα μετά το

πέρας της τελευταίας μέτρηση. Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης της φορμαλδεΐδης με την υδροχλωρική υδροξυλαμίνη είναι γνωστό ότι πραγματοποιείται 1:1 ανάμεσα στα δύο μόρια καθώς επίσης είναι γνωστό ότι η αντίδραση υδροχλωρικού οξέος με το καυστικό νάτριο είναι επίσης 1:1.

Το καυστικό νάτριο είναι μοριακότητας 0.5 mol/L άρα στα 2.1 mL που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούν 0.001 moles και άρα τόσα moles φορμαλδεΐδης είναι στο δείγμα των 5 mL στη τελευταία μέτρηση. Επομένως γνωρίζοντας τις πυκνότητες των αντιδρώντων οι οποίες είναι $\rho_{\text{phenol}} = 1.070 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{φορμαλδεΐδης}} = 0.8153 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{οξαλικό οξύ}} = 1.653 \text{ g/cm}^3$ και $\rho_{\text{νερό}} = 1 \text{ g/cm}^3$ υπολογίζεται ο όγκος του συστήματος στον αντιδραστήρα ίσο με 379.65 mL. Με αυτό το μέγεθος γνωστό μπορεί να υπολογιστεί ότι σε όλο το σύστημα, που θεωρείται ομοιόμορφο, έχουν παραμείνει 0.075 moles φορμαλδεΐδης. Άρα η μετατροπή είναι:

$$p = \frac{N_o - N_t}{N_o} = \frac{1.9 \text{ moles} - 0.075 \text{ moles}}{1.9 \text{ moles}} = 96.1\%$$

Σε αυτού του τύπου τον πολυμερισμό αναμένεται η μετατροπή να είναι πάνω από 99% όμως δεδομένου ότι στην τελευταία μέτρηση δεν απαιτήθηκαν 1 mL NaOH για την τιτλοδότηση αλλά 2.1 mL ήταν αναμενόμενο η μετατροπή να απέχει κάπως από το 100%. Ωστόσο το ποσοστό που επιτυγχάνεται είναι ικανοποιητικό για το χρονικό διάστημα που αφήνεται το σύστημα να αντιδράσει. Οι απώλειες οι οποίες μπορεί να υπήρξαν από την διαφυγή ατμών κατά τη δειγματοληψία θεωρούνται πολύ μικρές για να επηρεάσουν έντονα την τελική μετατροπή.

Σχετικά με τις μετρήσεις από τη ζύγιση του παραλαμβανόμενου πολυμερούς, τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω:

Νεολάκη μετά την ξήρανση: 211.6 g

5.2. Μορφοποίηση δοκιμίων νεολάκης / ελαιοπυρήνα

5.2.1. Διεργασία της σκλήρυνσης

Για την περαιτέρω χρησιμοποίηση της νεολάκης είναι απαραίτητη η κονιοποίησή της. Έτσι σε ένα γουδί και με τη βοήθεια γουδοχειριού λειοτριβείται η νεολάκη μέχρις ότου αποκτήσει κοκκομετρία 300 μm (διαχωρίζεται μέσω κοσκίνισης). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για το κοσκίνισμα εξαμεθυλενοτετραμίνης (HEXA) καθώς και για τη βιόμαζα του ελαιοπυρήνα (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2. Βιόμαζα ελαιοπυρήνα (αριστερά) και νεολάκη (δεξιά)

Για τη σκλήρυνση της νεολάκης αναμιγνύεται με το σκληρυντή HEXA σε αναλογία 7:2 και μετά το μίγμα νεολάκης με ελαιοπυρήνα σε αναλογία 60:40, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Για να γίνει σωστά η ανάμειξη και να αναμειχθεί καλά ο σκληρυντής με την πολυμερική μάζα χρησιμοποιούνται ύαλοι ωρολογίου. Το προκύπτον μίγμα, αφού ομογενοποιηθεί πολύ καλά τοποθετείται σε ειδική μήτρα (Σχήμα 5.3), με σπές διαμέτρου 0.6 cm και ύψους 1.2 cm, ώστε να μορφοποιηθούν κυλινδρικά δοκίμια. Για να εξεταστούν οι δυνατότητες των δοκιμίων ως ηλεκτρόδια (σε μετέπειτα στάδιο) στο κέντρο του περιεχομένου κάποιων οπών του καλούπιού τοποθετείται ένα έλασμα (κράμα NiCr3020 ειδικής αντίστασης 104 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ στους 20 °C) περίπου 5 cm, προκειμένου να κατασκευασθούν κάποια δοκίμια ώστε να χρησιμοποιηθούν αργότερα ως ηλεκτρόδια. Το υλικό μέσα στο καλούπι συμπιέζεται με τη βοήθεια σιδερένιου κυλινδρικού πύρου. Προκειμένου το δοκίμιο που θα προκύψει να είναι αρκετά συμπαγές και με όσο το δυνατόν μικρότερους πόρους, τοποθετείται μικρή σιδερένια πλάκα πάνω στη μήτρα ώστε να ασκηθεί επιπλέον βάρος και να συμπιεστεί καλά το περιεχόμενο κατά τη σκλήρυνση και να εξασφαλιστεί η μη διόγκωση του υλικού από την εκλυόμενη αμμωνία. Το καλούπι τοποθετείται σε πυριαντήριο και ακολουθείται το πρόγραμμα θέρμανσης που φαίνεται στον ακόλουθο Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Πορεία θέρμανσης-σκλήρυνσης δοκιμίων

| Χρόνος παραμονής (min) | Θερμοκρασία (°C) |
|------------------------|-------------------|
| 30 | 90 |
| 30 | 120 |
| 20 | 150 |
| 60 | 170 |



Σχήμα 5.3. Μήτρα μορφοποίησης (καλούπι) κυλινδρικών δοκιμίων



Σχήμα 5.4. Σκληρυμένα δοκίμια νεολάκης/βιόμαζας ελαιοπυρήνα

Έπειτα μετρώνται οι διαστάσεις των κυλινδρικών δοκιμίων, με τη βοήθεια του οργάνου Βενιέρος (παχύμετρο) καθώς και μετράται το βάρος τους σε ζυγό ακριβείας. Σε κάθε ένα από τα δοκίμια λαμβάνεται δύο φορές μέτρηση για τη διάμετρο και το μήκος τους, ώστε να βγει ένας συνολικός μέσος όρος και η τιμή της διαμέτρου και του ύψους αντίστοιχα να είναι πιο ακριβής. Το βάρος τους μετράται συνολικά για όλα τα δοκίμια (Πίνακας 5.3).

Πίνακας 5.3. Γεωμετρικά χαρακτηριστικά πριν την διεργασία της σκλήρυνσης

| | |
|---|-------|
| Πριν την πυρόλυση (μετρήσεις σε cm και gr για μήκος και βάρος αντίστοιχα) | |
| Μέσο μήκος δοκιμίων χωρίς έλασμα(α) 1 ^η μέτρηση | 1,265 |
| Μέσο μήκος δοκιμίων χωρίς έλασμα(α) 2 ^η μέτρηση | 1,245 |
| Μέση διάμετρος δοκιμίων χωρίς έλασμα(α) 1 ^η μέτρηση | 0,605 |
| Μέση διάμετρος δοκιμίων χωρίς έλασμα(α) 2 ^η μέτρηση | 0,600 |
| Συνολικό βάρος δοκιμίων χωρίς έλασμα(α) 16 τμχ | 3,911 |
| Μέσο μήκος δοκιμίων με έλασμα(β) 1 ^η μέτρηση | 1,060 |
| Μέσο μήκος δοκιμίων με έλασμα(β) 2 ^η μέτρηση | 1,055 |
| Μέση διάμετρος δοκιμίων με έλασμα(β) 1 ^η μέτρηση | 0,640 |
| Μέση διάμετρος δοκιμίων με έλασμα(β) 2 ^η μέτρηση | 0,640 |
| Συνολικό βάρος δοκιμίων με έλασμα(α) 8 τμχ | 2,647 |
| Συνολικό βάρος ελασματάτων 8 τμχ | 0,804 |

5.2.2. Πυρόλυση δοκιμίων νεολάκης / ελαιοπυρήνα

Τα δοκίμια μεταφέρονται για τις ανάγκες της πυρόλυσης, σε μεταλλικό δοχείο (σκάφος) (Σχήμα 5.4) όπου στο άνω μέρος προσαρμόζεται μεταλλικό κάλυμα με οπές, έτσι ώστε να υπάρχει χώρος διαφυγής για τα απαέρια κατά την ανθρακοποίηση.

Στη συνέχεια όλο το δοχείο μεταφέρεται σε σωληνωτό αντιδραστήρα, τον φούρνο ανθρακοποίησης. Ο τελευταίος έχει έξι ζώνες, Α, Β, C, D, E και F εκ των οποίων οι C και D είναι οι κύριες, οι Β, E είναι βοηθητικές ώστε η θερμότητα να φεύγει ομοιόμορφα στις άκρες του συστήματος (στις ζώνες C, D) και οι ζώνες Α, Β είναι επίσης βοηθητικές σε μικρότερη θερμοκρασία λειτουργίας. Στις ζώνες C, D, επίσης τοποθετείται θερμοστοιχείο NiCr-Ni που συνδέεται με όργανο μέτρησης θερμοκρασίας διαφορετικό από το θερμοστοιχείο που φέρει ο φούρνος, για να υπάρχει διαρκής επίβλεψη της θερμοκρασίας στο σημείο που βρίσκεται το σκάφος.

Η πυρόλυση πραγματοποιείται στο σωληνωτό αντιδραστήρα του Σχήματος 5.5.



Σχήμα 5.5. Διάταξη φούρνου (σωληνωτός αντιδραστήρας)

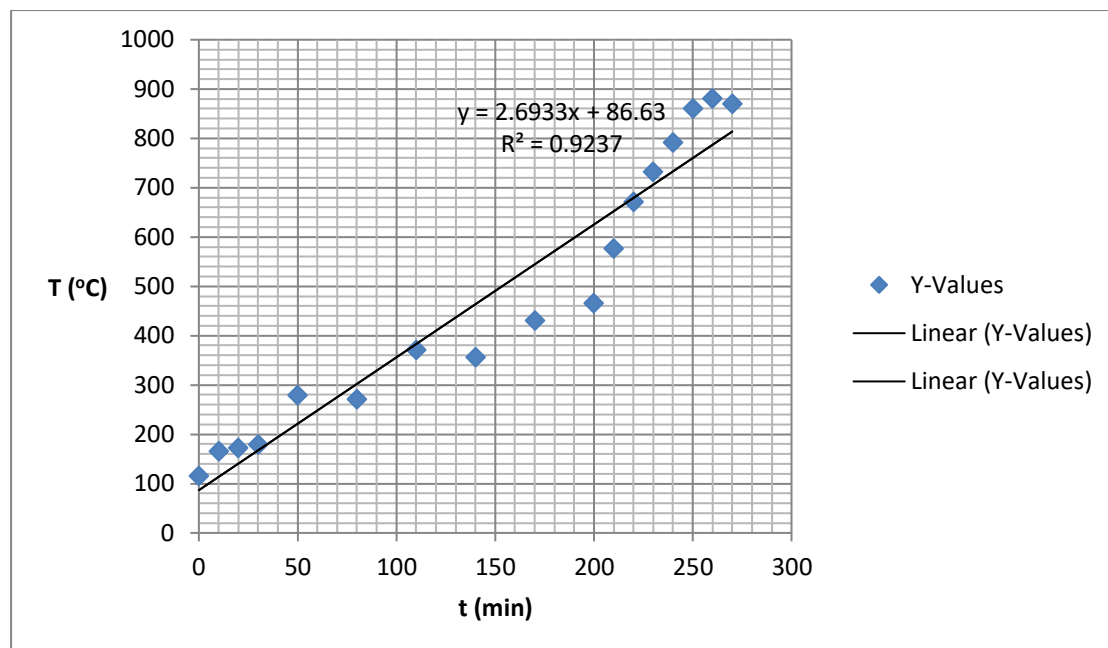
Στην εμπρόσθια πλευρά του εσωτερικού σωλήνα, συνδέεται λαστιχένιος σωλήνας μέσω του οποίου διέρχεται αέριο βιομηχανικό άζωτο καθ' όλη τη διάρκεια της ανθρακοποίησης και στη συνέχεια της αποψύξεως. Το άζωτο διέρχεται στο φούρνο μέσω 2 πλυντηρίδων, η πρώτη κενή και η δεύτερη πληρωμένη με μικρή ποσότητα διαλύματος πυρογαλλόλης για τη συγκράτηση ιχνών οξυγόνου και ακαθαρσιών.

Προκειμένου να εξασφαλιστεί σταδιακή πυρόλυση των δοκιμών με αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό όσον αυτό είναι δυνατόν 10 °C / min, ρυθμίζεται χειροκίνητα από το ρυθμιστή των δύο ζωνών C και D η επιθυμητή θερμοκρασία. Αυτό συνεχίζεται μέχρι η ένδειξη της θερμοκρασίας στο θερμοστοιχείο στο εσωτερικό του φούρνου να φτάσει κοντά στους 1000 °C. Αφήνεται η ανθρακοποίηση να πραγματοποιηθεί στους 1000 °C για 30 min (σύμφωνα με το πρόγραμμα θέρμανσης του Πίνακα 5.4.) και στη συνέχεια διακόπτεται η θέρμανση και αφήνεται ο φούρνος να αποψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου και διακόπτεται η παροχή αζώτου και παραλαμβάνονται τα δοκίμια.

Πίνακας 5.4. Πρόγραμμα θέρμανσης

| | A | | B | | C | | D | | | E | | F | |
|------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|------|-----|---------|-----|---------|
| | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ | REAL | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ | SET | ΕΝΔΕΙΞΗ |
| 0:00 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 115 | 40 | 20 | 40 | 20 |
| 0:10 | 80 | 65 | 80 | 40 | 80 | 60 | 80 | 90 | 165 | 80 | 80 | 80 | 40 |
| 0:20 | 80 | 80 | 80 | 60 | 80 | 75 | 80 | 100 | 172 | 80 | 80 | 80 | 60 |
| 0:30 | 120 | 104 | 120 | 112 | 120 | 89 | 120 | 115 | 178 | 120 | 99 | 120 | 85 |
| 0:50 | 160 | 143 | 160 | 150 | 160 | 144 | 160 | 172 | 279 | 160 | 166 | 160 | 122 |
| 1:20 | 200 | 163 | 200 | 182 | 200 | 162 | 200 | 184 | 270 | 200 | 179 | 200 | 160 |
| 1:50 | 240 | 206 | 240 | 213 | 240 | 219 | 240 | 257 | 370 | 240 | 236 | 240 | 201 |
| 2:20 | 280 | 244 | 280 | 250 | 280 | 223 | 280 | 269 | 356 | 280 | 269 | 280 | 240 |
| 2:50 | 320 | 284 | 320 | 281 | 320 | 267 | 320 | 317 | 430 | 320 | 302 | 320 | 290 |
| 3:20 | 380 | 322 | 380 | 320 | 380 | 297 | 380 | 352 | 465 | 380 | 336 | 380 | 320 |
| 3:30 | 460 | 375 | 460 | 375 | 460 | 340 | 460 | 397 | 576 | 460 | 386 | 460 | 376 |
| 3:40 | 500 | 452 | 500 | 455 | 500 | 404 | 500 | 469 | 671 | 500 | 456 | 500 | 457 |
| 3:50 | 500 | 493 | 520 | 494 | 520 | 442 | 560 | 513 | 731 | 520 | 497 | 500 | 495 |
| 4:00 | 500 | 500 | 540 | 520 | 540 | 492 | 640 | 565 | 791 | 540 | 526 | 500 | 500 |
| 4:10 | 500 | 500 | 560 | 522 | 560 | 546 | 700 | 628 | 860 | 560 | 547 | 500 | 500 |
| 4:20 | 500 | 500 | 580 | 550 | 580 | 623 | 720 | 701 | 880 | 580 | 580 | 500 | 500 |
| 4:30 | 500 | 500 | 640 | 606 | 640 | 610 | 720 | 722 | 870 | 640 | 598 | 500 | 500 |

Ακολουθως παρουσιάζεται το διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου (Σχήμα 5.6). Ο ρυθμός θέρμανσης υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος και είναι $\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Σχήμα 5.6. Ρυθμός θέρμανσης

Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται ένα ανθρακούχο δοκίμιο που φέρει μεταλλικό έλασμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια ως ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 5.7. Ανθρακούχο δοκίμιο μορφοποιημένο ως ηλεκτρόδιο

Με βάση τα αποτελέσματα της μεταβολής του μήκους και της διαμέτρου υπολογίζεται η μεταβολή του όγκου των δοκιμίων. Τα δοκίμια κάθε συνθέτου υλικού είναι κυλινδρικά με όγκο V_o πριν την πυρόλυση και V_f μετά την πυρόλυση. Αυτοί οι όγκοι υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$V_o = \pi d_o^2 L_o / 4$$

$$V_f = \pi d_f^2 L_f / 4$$

Όπου,

d_o : αρχική διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου

L_o : αρχικό μήκος κυλινδρικού δοκιμίου

d_f : τελική διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου

L_f : τελικό μήκος κυλινδρικού δοκιμίου

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5. Μεταβολή γεωμετρικών χαρακτηριστικών κατά τη διεργασία της σκλήρυνσης

| | d_o | L_o | d_f | L_f | V_o | V_f | $dV \%$ |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| δοκίμια με έλασμα | 0.640 | 1.058 | 0.460 | 0.770 | 0.340 | 0.128 | 62.4 |
| δοκίμια χωρίς έλασμα | 0.603 | 1.255 | 0.500 | 0.950 | 0.358 | 0.186 | 48 |

Ακολούθως υπολογίζεται η μεταβολή της πυκνότητας του συνθέτου υλικού από το οποίο παράγεται το ανθρακούχο υλικό του συστήματος Νεολάκη/HEXA-ελαιοπυρήνα (Πίνακας 5.6). Όπως αναφέρθηκε τα δοκίμια είναι κυλινδρικά και η πυκνότητα ρ_o πριν την πυρόλυση και ρ_f μετά την πυρόλυση δίνονται από τις σχέσεις:

$$\rho_o = m_o / V_o$$

$$\rho_f = m_f / V_f$$

Πίνακας 5.6. Μεταβολή πυκνότητας και μάζας

| | V_o | V_f | m_o | m_f | $dm \%$ | ρ_o | ρ_f | $\Delta\rho \%$ |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|----------|-----------------|
| δοκίμια με έλασμα | 0.34 | 0.128 | 2 | 0.695 | 60.1 | 0.64 | 0.679 | -6.1 |
| δοκίμια χωρίς έλασμα | 0.358 | 0.186 | 4 | 1.64 | 58.1 | 0.682 | 0.55 | 19.4 |

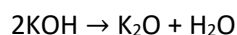
5.3. Χημική ενεργοποίηση δοκιμίων συνθέτου υλικού νεολάκης / ελαιοπυρήνα

Τα πυρολυμένα δοκίμια, στην συνέχεια εμβαπτίζονται σε διάλυμα καυστικού καλίου (KOH) 6 M, για 72 ώρες. Το υδροξείδιο του καλίου, λειτουργεί ως χημικός παράγοντας ενεργοποίησης έτσι ώστε να αυξηθεί το πορώδες και η ειδική επιφάνεια του υλικού.

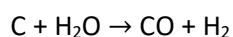
Αν και η ενεργοποίηση KOH είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [3] έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα δίκτυο πόρων σε άνθρακα, ο μηχανισμός ενεργοποίησης δεν έχει κατανοηθεί καλά λόγω της πολυπλοκότητας που οφείλεται στο μεγάλο αριθμό μεταβλητών τόσο στις πειραματικές παραμέτρους όσο και στην ενεργότητα (reactivity) των διαφορετικών προδρόμων ενώσεων που χρησιμοποιούνται. Γενικά, η αντίδραση του άνθρακα και του KOH ξεκινά με αντιδράσεις στερεού-στερεού και στη συνέχεια προχωρά μέσω αντιδράσεων στερεού-υγρού συμπεριλαμβανομένης της αναγωγής του καλίου (K) για σε μεταλλικό K [4,5], την οξείδωση του άνθρακα σε οξείδιο του άνθρακα και ανθρακικό

άλας, και άλλες αντιδράσεις μεταξύ διαφόρων ενεργών ενδιάμεσων ενώσεων [3]. Τα κύρια προϊόντα είναι H₂, H₂O, CO, CO₂, οξείδιο του καλίου (K₂O) και ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃), για ενεργοποίηση κάτω των 700 °C. Αυτή η διαδικασία αποτελείται από πολλές ταυτόχρονες / διαδοχικές αντιδράσεις, μερικές από τις οποίες εμφανίζονται παρακάτω:

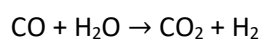
Το KOH αφυδατώνεται ώστε να μετατραπεί σε K₂O στους 400 °C



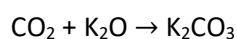
Τότε ο άνθρακας καταναλώνεται από την αντίδραση άνθρακα και H₂O με ταυτόχρονη παραγωγή H₂



Το K₂CO₃ σχηματίζεται με την αντίδραση του K₂O και του CO₂ που παράγεται στην αντίδραση:



Ως εξής:

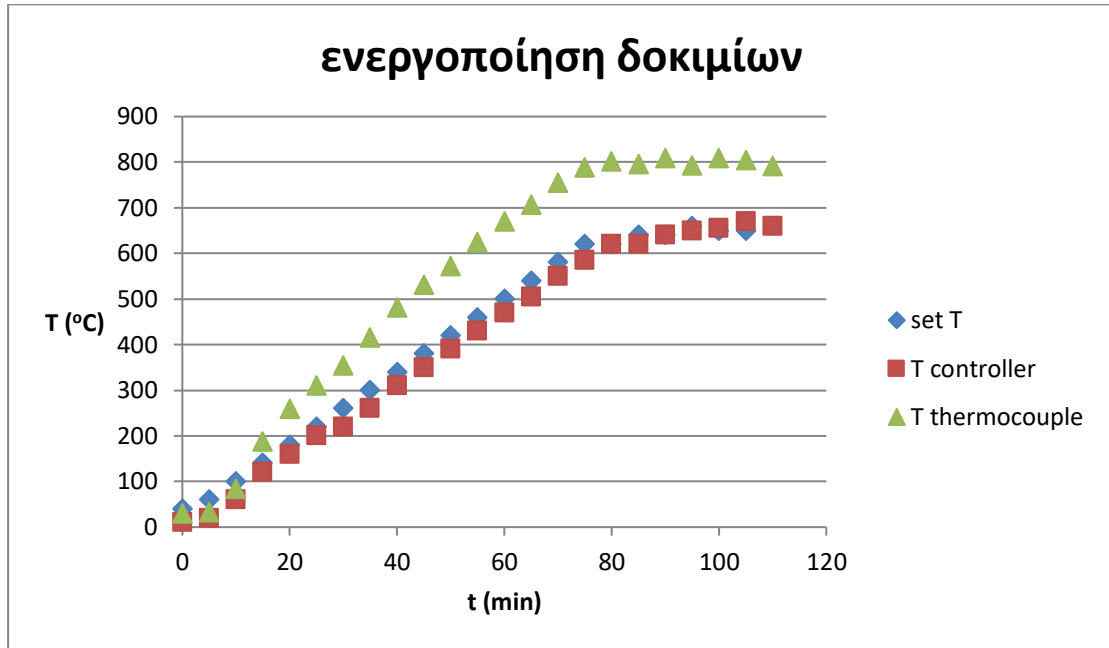


Στη συνέχεια τα δοκίμια ενεργοποιούνται με θέρμανση στους 800 °C για 30 λεπτά, σύμφωνα με τον παρακάτω Πίνακα 5.7 και ο ρυθμός θέρμανσης εξάγεται από το Σχήμα 5.8. και είναι 10 °C/min. Η διάταξη του φούρνου ενεργοποίησης απεικονίζεται στο Σχήμα 5.9 και τα ενεργοποιημένα δοκίμια στο Σχήμα 5.10.

Πίνακας 5.7. Πρόγραμμα θέρμανσης διεργασίας ενεργοποίησης

| TIME (MIN) | set T (° C) | T controller (° C) | T thermocouple (° C) |
|------------|-------------|--------------------|----------------------|
| 0 | 40 | 10 | 29 |
| 5 | 60 | 20 | 32 |
| 10 | 100 | 60 | 84 |
| 15 | 140 | 120 | 188 |
| 20 | 180 | 160 | 259 |
| 25 | 220 | 200 | 310 |
| 30 | 260 | 220 | 354 |
| 35 | 300 | 260 | 416 |
| 40 | 340 | 310 | 481 |
| 45 | 380 | 350 | 531 |
| 50 | 420 | 390 | 572 |
| 55 | 460 | 430 | 625 |
| 60 | 500 | 470 | 670 |
| 65 | 540 | 505 | 706 |
| 70 | 580 | 550 | 755 |
| 75 | 620 | 585 | 788 |
| 80 | 620 | 620 | 802 |

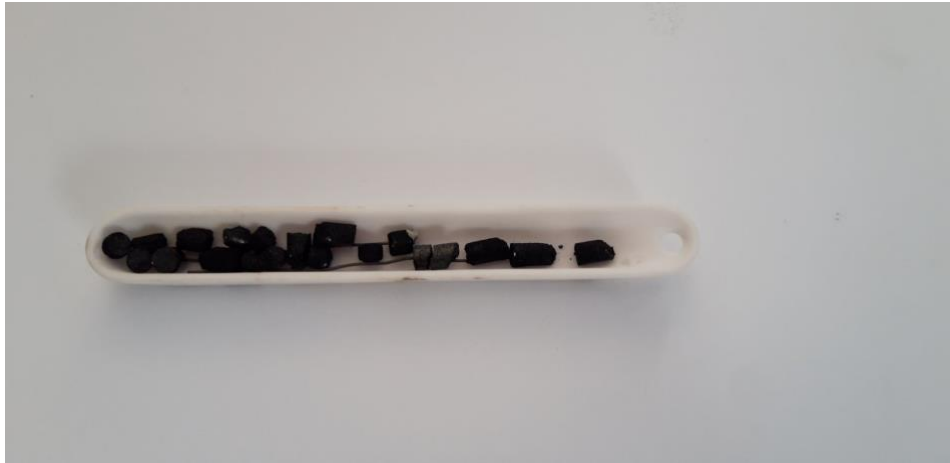
| | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| 85 | 640 | 620 | 796 |
| 90 | 640 | 640 | 809 |
| 95 | 660 | 650 | 793 |
| 100 | 650 | 655 | 809 |
| 105 | 650 | 670 | 804 |
| 110 | - | 660 | 791 |



Σχήμα 5.8. Πρόγραμμα θέρμανσης διεργασίας ενεργοποίησης



Σχήμα 5.9. Διάταξη φούρνου ενεργοποίησης



Σχήμα 5.10. Δοκίμια μετά την διαδικασία της ενεργοποίησης

Η μάζα των δοκιμίων (συνολικά) που τοποθετήθηκαν προς ενεργοποίηση στους 800 °C πριν ήταν 2.8143 gr και μετά 2,366 g) δηλαδή μείωση της τάξης του 16%.

Αντίστοιχο ανθρακούχο υλικό, αναλογίας Νεολάκης/Βιόμαζας ελαιοπυρήνα 50/50, μη ενεργοποιημένο εμφανίζει ειδική επιφάνεια 200 m²/g [6]. Καθώς επίσης, υλικό αναλογίας Νεολάκης/Βιόμαζας ελαιοπυρήνα 20/80, ενεργοποιημένο με ατμό στο 95 °C για 30 min, εμφανίζει ειδική επιφάνεια 850 m²/g [7,8].

5.4. Αποτελέσματα- Σχολιασμός

- ❖ Κατά τον πολυμερισμό φαινόλης – φορμαλδεΐδης η μετατροπή που υπολογίστηκε με βάση την ελεύθερη φορμαλδεΐδη που τιτλοδοτήθηκε στο τέλος του πολυμερισμού, είναι πολύ υψηλή όπως αναμενόταν δηλ. 96%
- ❖ Μετά την πυρόλυση παρατηρήθηκαν απώλεια μάζας 60%, μεταβολή (ελάττωση) του όγκου των δοκιμίων 48% και μεταβολή (ελάττωση) πυκνότητας 19%
- ❖ Μετά την ενεργοποίηση των δοκιμίων η απώλεια μάζας είναι 16%

5.5. Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου

1. Ι.Χ. Σμιτζής, “Επιστήμη Πολυμερών”, Αθήνα 1994
2. J.S. Im, O. Kwon, Y.H. Kim, S.J. Park, Y.S. Lee, The effect of embedded vana-dium catalyst on activated electrospun CFs for hydrogen storage, *MicroporousMesoporous Mater.* 115 (2008) 514–521
3. Jiacheng Wang, Stefan Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *Journal of Materials Chemistry*, (2012), 16
4. E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amor_os, A. Linares-Solano and F. Beguin, *Carbon*, 2005, 43, 786.
5. W. Qiao, S.-H. Yoon and I. Mochida, *Energy Fuels*, 2006, 20, 1680.
6. A. Faliagas, J. Sfyraakis, J. Simitzis, “*Influence of resin content on the sorption properties of adsorbents produced from novolac-biomass composites*”, *Journal of Materials Science* 31 (1996) 199 203

7. Iohannis Simitzis and Iohannis Sfyraakis, "*Production of Carbonaceous Adsorbents by Using Novolac-Resin and Cottonseed*", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 36, 1769-1779 (1988)
8. Iohannis Simitzis and Iohannis Sfyraakis, "*Adsorption of Phenols on Carbonaceous Adsorbents Produced from Phenol-Formaldehyde-Resin Mixed with Olive Stones*", Die Angewandte Makromolekulare Chemie 163 (1988) 47- 61 (Nr. 2639)

6. ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΝΕΟΛΑΚΗΣ/ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ

6.1. Πειραματική διαδικασία

6.1.1. Προεπεξεργασία ανθρακούχων δοκιμών συνθέτου υλικού νεολάκης/ελαιοπυρήνα

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, όπως περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο έτσι ώστε να γίνει εφικτή η περαιτέρω μελέτη τους και δυνατότητα τους για να αποτελέσουν υπόστρωμα προς απόθεση (νανο)δομών ZnO.

Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν, καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1 Συνθήκες ηλεκτροχημικής προ-επεξεργασίας δοκιμών άνθρακα, απόθεσης και αναπτυξης νανοδομών ZnO

| ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΝΘΡΑΚΑ | ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ | | ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ZnO | | | | | | |
|---|-------------------------------|---------------------------------|--|--|---|--|--|------------|-----------|
| | | | ΠΡΟΚΑΤΕΡ -ΓΑΣΙΑ με εμβαπτιση σε Zn(CH ₃ COO H) ₂ (H ₂ O) ₂ | ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ (seed layer) ZnO ΜΕ ΠΥΡΩΣΗ (αργή ψύξη) | υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα | | | | |
| | ΚΩΔΙΚΟΣ (Συμβολο: C, Cact) | ΕΜΠΟΤΙ -ΣΜΟΣ ΜΕ 6M KOH | | | ΠΥΡΟΥΛΥ- ΣΗ (μέχρι 800 °C)* | Δις- απεσταγ- μένο H ₂ O (mL) | Μητρικό διάλυμα Zn ²⁺ (mL) | PEG (g) | T (°C) |
| C-NAOH-C8 | - | - | 72h | 300 °C, 30 min | 140 | 20 ZnCl ₂ (0.5M) : NaOH(8M) | 0.04 | 160 | 5 |
| Cact-NAOH-C8 | 72h | 30 min | 72h | 300 °C, 30 min | 140 | 20 ZnCl ₂ (0.5M): NaOH (8M) | 0.04 | 160 | 5 |
| Cact-NAOH-C0.32 | 72h | 30 min | 72h | 300 °C, 30 min | 140 | 20 ZnCl ₂ (0.02M): NaOH (0.32M) | 0.04 | 160 | 5 |
| Cact-NH ₃ -C0.32 | 72h | 30 min | 72h | 300 °C, 30 min | 140 | 20 ZnCl ₂ (0.02M): NH ₃ (0.32M) | 0.04 | 100 | 5 |
| ActC _{com} -NH ₃ -C0.32** | Com- mercial | - | - | - | 140 | 20 ZnCl ₂ (0.02M): NH ₃ (0.32M) | 0.04 | 100 | 5 |
| Cact | 72h | 30 min | - | - | - | - | - | - | - |
| Cact-ZnO-seed | 72h | 30 min | 72h | 300 °C, 30 min | - | - | - | - | - |

*χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία (800 °C) είναι 30 λεπτά

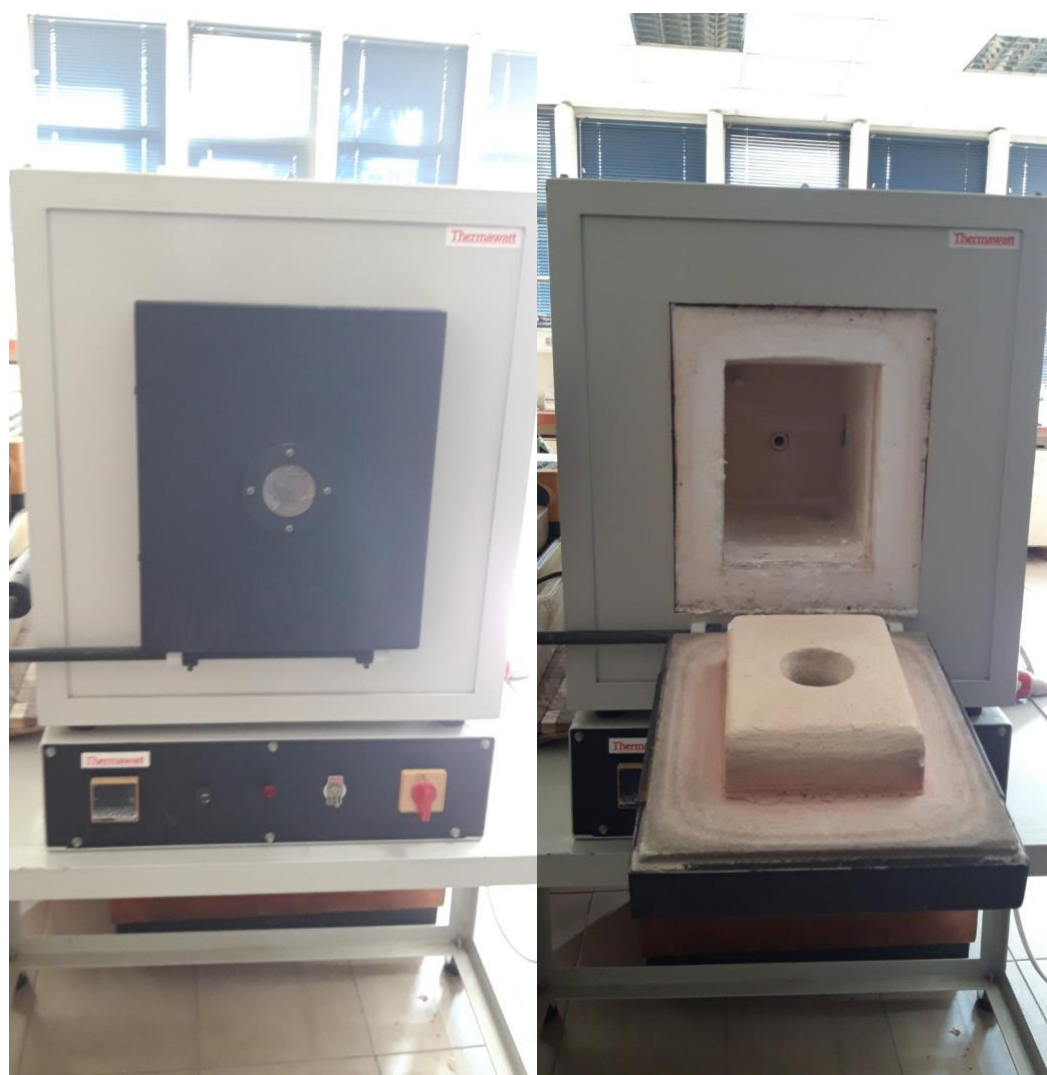
**ActCom : εμπορικά ενεργοποιημένο δοκίμιο άνθρακα το οποίο υπέστη 5 h αναγέννηση σε φούρνο κενού 130 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία. Ειδική επιφάνεια : 500 m²/g [1]

Τα δοκίμια που περιγράφονται στον παραπάνω πίνακα, υπέστησαν ενεργοποίηση σύμφωνα με οσα περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 5.

Στη συνέχεια, για τη δημιουργία ενός λεπτού στρώματος (seed layer) ZnO, ως πρόδρομο στρώμα για την επιπλέον ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

-προ-επεξεργασμένα δοκίμια (όπως περιγράφηκε παραπάνω) εμβαπτίζονται σε διάλυμα ένυδρου οξεικού ψευδάργυρου $Zn(CH_3COOH)_2(H_2O)_2$ (20 μM) σε αιθανόλη για 72 ώρες.

-και στη συνέχεια τα δοκίμια υποβάλλονται σε ανόπτηση στους 300 °C για 30 λεπτά στον κεντρικό θάλαμο του φούρνου του Σχήματος 6.1.



Σχήμα 6.1. Φούρνος ανόπτησης

6.1.2. Υδροθερμική απόθεση ZnO στα ανθρακούχα δοκίμια συνθέτου υλικού νεολάκης / ελαιοπυρήνα

ΓΕΝΙΚΑ

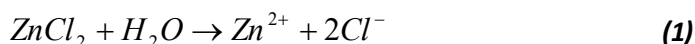
Μηχανισμός ανάπτυξης ZnO μέσω της υδροθερμικής τεχνικής [2]

Ο μηχανισμός σχηματισμού των νάνο-κρυστάλλων ZnO περιλαμβάνει, δύο βασικές διαδικασίες. Η πρώτη είναι ο σχηματισμός των πυρήνων (πυρηνογένεση) και η δεύτερη η ενσωμάτωση αυτών σε κρυσταλλικό πλέγμα.

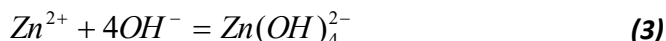
Με βάση την εξίσωση υπολογισμού της ενέργειας σταθεροποίησης των συμπλόκων με συνδέσεις OH^- (ligand) το κατιόν που βρίσκεται με τη μορφή ενός συμπλόκου είναι πιο σταθερό από ένα απλό κατιόν. Συνεπώς, η μονάδα ανάπτυξης των πυρήνων είναι το σύμπλοκο που σχηματίζεται από την έλξη του κατιόντος και των ιόντων OH^- , των οποίων οι αριθμοί συντονισμού είναι ίσοι με τον αριθμό συντονισμού του κατιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα που θα σχηματιστεί. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, ο αριθμός συντονισμού του ιόντος Zn^{2+} είναι 4. Επομένως, με βάση τα παραπάνω ο πυρήνας του κρυστάλλου είναι το σύμπλοκο $Zn(OH)_4^{2-}$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο μηχανισμός σχηματισμού των πυρήνων των κρυστάλλων ZnO, για το **σύστημα ZnCl₂/NaOH** υπό υδροθερμικές συνθήκες είναι ο ακόλουθος :

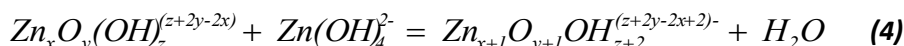
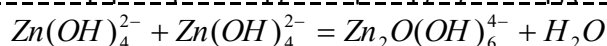
1) Δημιουργία ιόντων στο διάλυμα



2) Σχηματισμός της μονάδας ανάπτυξης



3) Σχηματισμός των πυρήνων μέσω της αντίδρασης οξυλίωσης (oxolation)



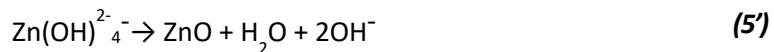
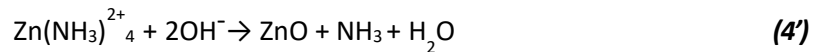
Κατά την έναρξη της πυρήνωσης, σχηματίζεται στο διάλυμα η μονάδα ανάπτυξης $Zn(OH)_4^{2-}$, εξαιτίας της έλξης μεταξύ Zn^{2+} και OH^- , όπως φαίνεται στην αντίδραση 3. Έπειτα, υπό συνθήκες υπερκορεσμού σχηματίζονται τα συμπλέγματα $Zn_{x+1}O_{y+1}OH_{z+2}^{(z+2y-2x+2)-}$, που αποτελούν τους πυρήνες, μέσω της αντίδρασης οξυλίωσης (oxolation) (4). Όταν το μέγεθος αυτών των συμπλεγμάτων φθάσει το μέγεθος του «κρίσιμου πυρήνα» (critical nucleus) καθιζάνει ίζημα σε μορφή σκόνης.

Βάσει του ανωτέρου μηχανισμού σχηματισμού των κρυστάλλων ZnO εξαγονται κάποια συμπεράσματα:

1. Από την αντίδραση 4 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του πυρήνα ZnO είναι ανάλογος της συγκέντρωσης, στο διάλυμα, της μονάδας ανάπτυξης $Zn(OH)_4^{2-}$

2. Από την αντίδραση 3 διακρίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού της μονάδας ανάπτυξης είναι ανάλογος της συγκέντρωσης στο διάλυμα, των ιόντων Zn^{2+} και OH^-
3. Η συγκέντρωση του ιόντος Zn^{2+} , κατά την πυρήνωση, είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή του ιόντος OH^-

Στην περίπτωση του **συστήματος $ZnCl_2/NH_3$** ο μηχανισμός ανάπτυξης του κρυστάλλου του ZnO μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις [3]:



Η αμμωνία παρουσία νερού απελευθερώνει ανιόντα OH^- (αντίδραση (1')). Τα τελευταία ανιόντα αντιδρούν με τα κατιόντα Zn(II) σχηματίζοντας $Zn(OH)_4^{2-}$ (αντίδραση (3')). Ο παράγοντας κλειδί που ελέγχει το ρυθμό ανάπτυξης ανισότροπων νανοδομών ZnO (π.χ. νανοράβδων), είναι η συγκέντρωση των ανιόντων OH^- , τα οποία προκύπτουν από την παρουσία της αμμωνίας, η οποία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των νανοδομών ZnO.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Η πειραματική διαδικασία της υδροθερμικής απόθεσης, συνεχίζεται με την τοποθέτηση των δοκιμίων σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για να αναπτυχθούν οι (νανο)δομές του ZnO παρουσία δ/ματος $Zn^{2+}:OH^-$ μοριακής αναλογίας 1:16.

Ως μητρικό διάλυμα χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα $ZnCl_2$ (0.5 M) - NaOH (8 M), υδατικό διάλυμα αμμωνίας και χλωριούχου ψευδάργυρου $ZnCl_2$ (0.02 M) - NH_3 (0.32 M) με προσθήκη και στις 2 περιπτώσεις ποσότητα PEG, MB 10000. Η επιλογή των υδατικών διαλυμάτων NaOH και NH_3 βασίζεται στη λογική ότι το NaOH είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και η διάστασή του είναι πλήρης (αντίδραση (2)), επομένως ολόκληρη η προσότητα των OH βρίσκεται εξ'αρχής στο μίγμα και αντιδρά. Στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος NH_3 , επειδή είναι ασθενής βάση (σε υδατικό διάλυμα υφίσταται ως NH_4OH) δεν διίσταται εξ'αρχής προς υδροξύλια αλλά με την πρόοδο της αντίδρασης (αντίδραση (1')).

Αρχικά το διάλυμα Zn^{2+}/OH^- τοποθετείται σε υπέρηχους για 40 λεπτά και στη συνέχεια αναμειγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα δισ-απεσταγμένου νερού στο οποίο έχει διαλυθεί η συγκεκριμένη ποσότητα πολυεθυλενογλυκόλης (PEG), σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα 6.1. Αφού ομογενοποιηθεί το τελικό διάλυμα μεταφέρεται στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, προστίθεται το ανθρακούχο υλικό μετά το στάδιο της πύρωσής

του και ανάπτυξης σε αυτό στρώματος ZnO και πραγματοποιείται η υδροθερμική αντίδραση σε συγκεκριμένη θερμοκρασία υπό ελεγχόμενες συνθήκες T και P για συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (βλ. Πίνακα 6.1).

Το αυτόκλειστο, καθώς και τα μέρη που αποτελείται συνολικά η διάταξη απεικονίζονται στα Σχήματα 6.1 και 6.2.



Σχήμα 6.1. Διάταξη αυτόκλειστου αντιδραστήρα

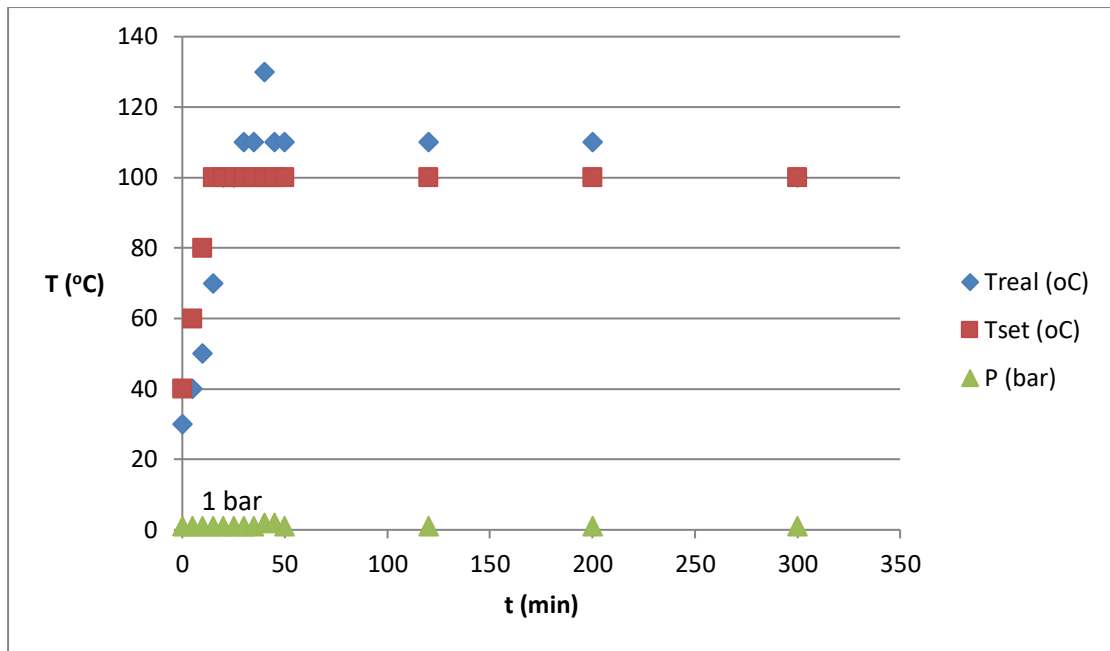


Σχήμα 6.2. Διάταξη αυτόκλειστου αντιδραστήρα (καπάκι με ενσωματωμένη βαλβίδα εκτόνωσης και μανόμετρο, ρυθμιστής θερμοκρασίας, στέλεχος από τεφλόν)

Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά οι Πίνακες προγράμματος θέρμανσης για την περίπτωση της αμμωνίας (NH_3) (Πίνακας 6.2 / Σχήμα 6.3), και για την περίπτωση του καυστικού νατρίου (NaOH) (Πίνακας 6.3 / Σχήμα 6.4)

Πίνακας 6.2. Πρόγραμμα θέρμανσης για περίπτωση NH_3

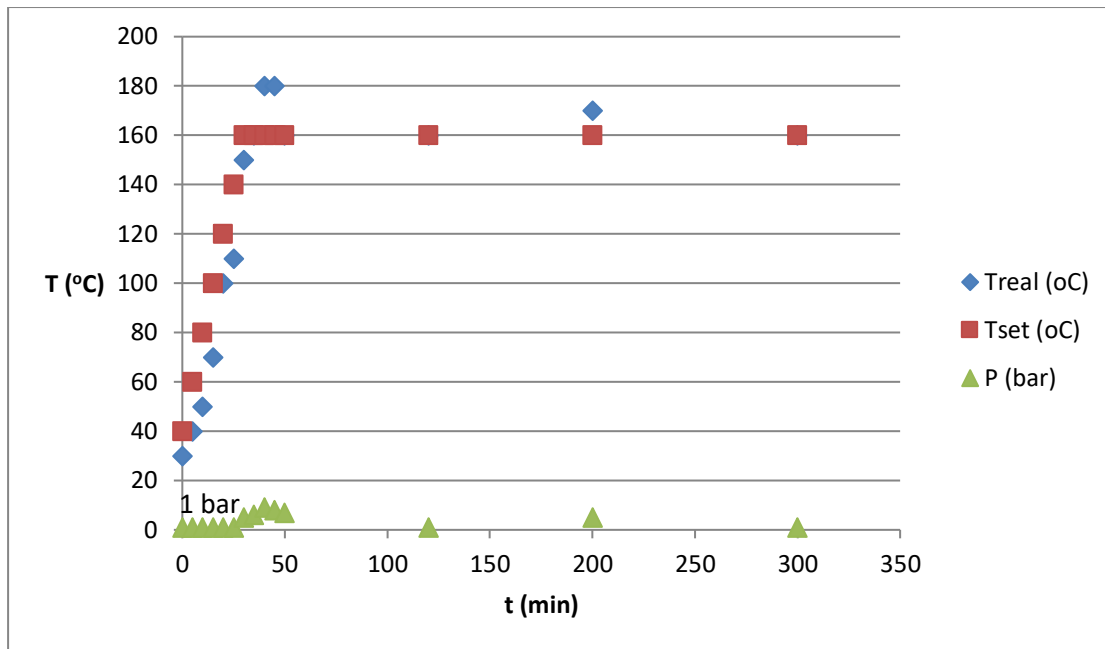
| t (min) | Treal (oC) | Tset (oC) | P (bar) |
|---------|------------|-----------|---------|
| 0 | 30 | 40 | 1 |
| 5 | 40 | 60 | 1 |
| 10 | 50 | 80 | 1 |
| 15 | 70 | 100 | 1 |
| 20 | 100 | 100 | 1 |
| 25 | 100 | 100 | 1 |
| 30 | 110 | 100 | 1 |
| 35 | 110 | 100 | 1 |
| 40 | 130 | 100 | 2 |
| 45 | 110 | 100 | 2 |
| 50 | 110 | 100 | 1 |
| 120 | 110 | 100 | 1 |
| 200 | 110 | 100 | 1 |
| 300 | 100 | 100 | 1 |



Σχήμα 6.3. Πρόγραμμα θέρμανσης για NH₃

Πίνακας 6.3. Πρόγραμμα θέρμανσης για περίπτωση NaOH

| t (min) | Treal (°C) | Tset (°C) | P (bar) |
|---------|------------|-----------|---------|
| 0 | 30 | 40 | 1 |
| 5 | 40 | 60 | 1 |
| 10 | 50 | 80 | 1 |
| 15 | 70 | 100 | 1 |
| 20 | 100 | 120 | 1 |
| 25 | 110 | 140 | 1 |
| 30 | 150 | 160 | 5 |
| 35 | 160 | 160 | 6 |
| 40 | 180 | 160 | 9 |
| 45 | 180 | 160 | 8 |
| 50 | 160 | 160 | 7 |
| 120 | 160 | 160 | 1 |
| 200 | 170 | 160 | 5 |
| 300 | 160 | 160 | 1 |



Σχήμα 6.4. Πρόγραμμα θέρμανσης για NaOH

Μετά το πέρας της αντίδρασης διακόπτεται η θέρμανση και αφήνεται το αυτόκλειστο να ψυχθεί μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια παραλαμβάνονται τα δοκίμια και το σχηματισμένο ίζημα από το υπερκείμενο διάλυμα παραλαμβάνεται με φυγοκέντρηση στις 4000 rpm για 30 min και ακόλουθη έκπλυση. Τα ανθρακούχα δοκίμια εκπλένονται και ξηραίνονται κατ' επανάληψη έτσι ώστε να φύγει όποια πλεονάζουσα δομή ZnO έχει «απλά» επικαθήσει σε αυτά. Η διαδικασία αυτή, συνεισφέρει ώστε τα δοκίμια που θα ληφθούν να έχουν δομές ZnO «σταθερά» προσδεσμένες στη δομή του άνθρακα. Τέλος τα δοκίμια μαζί με το ίζημα τοποθετούνται σε ξυραντήρα και αποθηκεύονται για τους περαιτέρω χαρακτηρισμούς τους μέσω SEM και XRD.

6.2. Αποτελέσματα

Στον παρακάτω Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι μεταβολές μάζας μετά τη διεργασία της υδροθερμικής διαδικασίας και της τελικής ξήρανσης των ανθρακούχων δοκιμίων καθώς και του ιζήματος ZnO. Στο Σχήμα 6.5 φαίνεται το ίζημα ZnO που παραλαμβάνεται μετά την ξήρασή του.

Πίνακας 6.4. Μεταβολές μάζας μετά τη διεργασία της υδροθερμικής απόθεσης καθώς επίσης και μάζα / χρώμα συμπαραγόμενης κόνεως (ίζημα ZnO)

| Κωδικός δοκιμίου | C (g) πριν την υδροθερμική απόθεση | C (g) μετά την υδροθερμική απόθεση | Ίζημα ZnO (g) | Χρώμα ιζήματος |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------------|
| C-NAOH-C8 | 0,165 | 0,144 | 0.46 | (λευκή σκόνη) |
| Cact-NAOH-C8 | 0,263 | 0.2385 | 0.286 | (ελαφρώς γκριζα σκόνη) |
| Cact-NAOH-C0.32 | 0.385 | 0.35 | 0.0262 | (γκρίζα σκόνη) |

| | | | | |
|---|-------|--------|--------|----------------|
| Cact-NH ₃ -C0.32 | 0,234 | 0.2071 | 0.0183 | (γκρίζα σκόνη) |
| ActC _{com} -NH ₃ -C0.32 | 0.244 | 0.16 | 0.0190 | (γκρίζα σκόνη) |



Σχήμα 6.5. Ίζημα ZnO σε ποτήρι ζέσεως μετά την ξήρανση

6.3. Σχολιασμός

- ❖ Τα ανθρακούχα δοκίμια φαίνεται να υπέστησαν ήπια αποικοδόμηση (της τάξης του 10%) στα έντονα αλκαλικά διαλύματα (12-14 pH) και σε υψηλές θερμοκρασίες και πίεσης
- ❖ Το ίζημα ZnO που συμπαράγεται είναι περισσότερο για τη μεγαλύτερη συγκέντρωση του διαλύματος NaOH (8 M)

- ❖ Ο χρωματισμός του ιζήματος με γκρι απόχρωση αντί του λευκού χρώματος, οφείλεται σε φαινόμενα αποικοδόμησης του ανθρακούχου δοκιμίου, ειδικότερα εάν το ασθρακούχο δοκίμιο έχει προηγουμένως υποστεί ενεργοποίηση

6.3. Βιβλιογραφία 6^{ου} κεφαλαίου

1. Johannis Simitzis and Johannis Sfyraakis, "Adsorption of Phenols on Carbonaceous Adsorbents Produced from Phenol-Formaldehyde-Resin Mixed with Olive Stones" *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 163 (1988) 47- 61 (Nr. 2639]
2. W.J. Li, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, Z.W. Yin," Hydrothermal preparation of nanometer ZnO powders", *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 1381 – 1383
3. Francisco Solís-Pomar, Eduardo Martínez, Manuel F Meléndrez and Eduardo Pérez-Tijerina, "Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films", *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:52

7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ, X-RAY DIFFRACTION (XRD)

7.1. Αρχή της μεθόδου

Η περίθλαση των ακτίνων Χ, είναι ένα φαινόμενο το οποίο είναι μεγάλης χρησιμότητας τόσο στην επιστήμη όσο και στην βιομηχανία, καθώς προσφέρει μια μεγάλη ποικιλία σημαντικών πληροφοριών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν διάφορες παράμετροι της κρυσταλλικότητας ενός υλικού δομημένου στην κλίμακα νανο, παράμετροι όπως είναι οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κ.α. Άλλες χρήσεις της μεθόδου, μπορεί να είναι και η ταυτοποίηση ενός άγνωστου υλικού, η συνεισφορά στην κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών και άλλων στερεών υλικών. Μάλιστα βαρύνουσα σημασία έχει για τη διευκρίνηση των δομών από πολύπλοκα φυσικά προϊόντα, όπως είναι τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά [1].

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) σε υλικά υπό μορφή σκόνης, είναι η μόνη τεχνική η οποία είναι ικανή να δώσει πληροφορίες τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές, ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το στερεό μίγμα των KBr και NaCl όπου με ανάλυση σκόνης μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα της κάθε ένωσης, ενώ άλλες αναλυτικές τεχνικές μπορούν να δώσουν πληροφορίες μόνο σε σχέση με την περιεκτικότητα του δείγματος σε $K^+Na^+Cl^-$ και Br^- [1].

Η μέθοδος XRD, βασίζεται στο γεγονός ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ένωση, με αποτέλεσμα, όταν η ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του γνωστού δείγματος είναι πλήρης, τότε να θεωρείται η χημική ταυτοποίηση βέβαιη [1].

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

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

Η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλιτών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορείς) από μη κρυσταλλικό υλικό, ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση- μέσα σε έναν ειδικό

θάλαμο και ακτινοβολείται με σάρωση των επιθυμητών γωνιών πρόσπτωσης των ακτίνων X.

Η δέσμη των ακτίνων που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Από τα φάσματα περίθλασης, εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού. Όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση, τόσο μεγαλύτεροι είναι και οι κρύσταλλοι του υλικού. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών, l , στις διάφορες κρυσταλλικές μορφές μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης Scherrer:

$$l = k\lambda/B\cos\theta$$

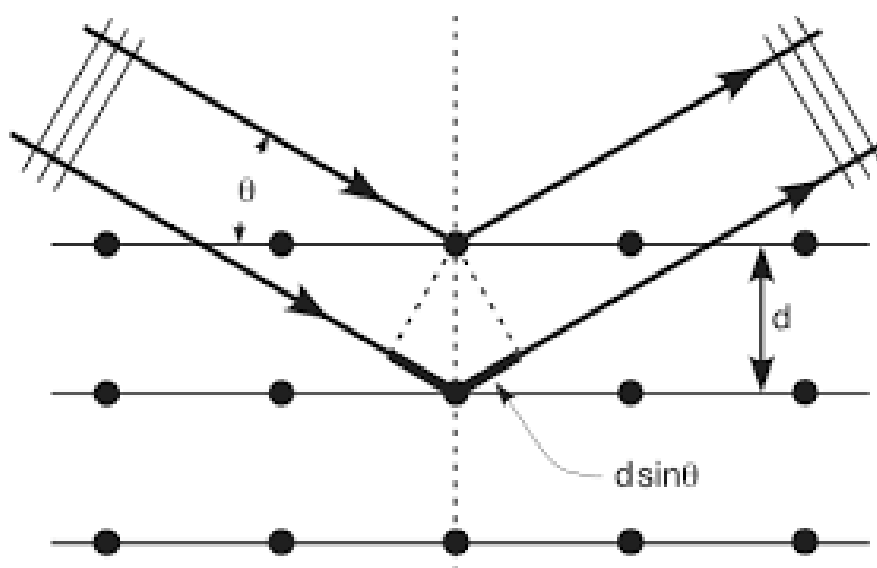
όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X,

B το πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της,

θ η γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή και

k μια σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9 .

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης. Η ακρίβειά της, πάντως, είναι καλή όταν οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από 40 \AA και το ποσοστό της μελετούμενης φάσης στο σύνολο του υλικού είναι πάνω από 1%.



Σχήμα 7.1. Περίθλαση ακτίνων X σε επιφάνεια κρυστάλλου

Το 1912 ο W.L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 7.1. Η στενή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία κ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι :

$$AP + PC = n \lambda \quad (1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία $K\alpha$ βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X . Ισχύει όμως η σχέση :

$$AP + PC = d \sin \kappa \quad (2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για την γωνία θ δίνεται από την σχέση :

$$n \lambda = d \sin \vartheta \quad (3)$$

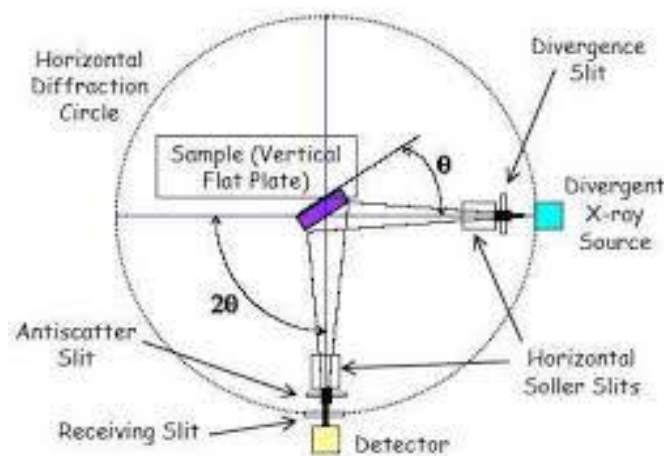
Θ εξίσωση (3) είναι γνωστή ως *εξίσωση του Bragg* και είναι θεμελιώδους σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί την σχέση :

$$2d \sin \vartheta = n \lambda \quad (4)$$

Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική [1].

Οι προσδιορισθείσες αποστάσεις d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία ϑ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία ϑ [2].

Η περιθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών μονάδων των κρυστάλλων. Η τυπική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2. Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu , Co , Fe , Cr . Η κάθοδος αποτελείται συνήκως από νήμα W , ενώ η λυχνία είναι συνήκως λυχνία κενού.



Σχήμα 7.2. Απεικόνιση μονοχρωμάτορα ακτίνων X

Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας. Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με κάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή από $0-90^\circ$ συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 [2].

Η ακτινοβολία αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στο δείγμα. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού διέλθει από μία σειρά σχισμών καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή [3].

Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το υλικό λειοτριβείται μέχρις ότου μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη [1]. Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα της μέτρησης. Μία καλή κοκκομετρία είναι εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα $25 \mu\text{m}$. Έτσι όταν μία δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων [1].

7.2. Αποτελέσματα

7.2.1. Χαρακτηρισμός ανθρακούχων δοκιμίων, με απόθεση ZnO , και συμπαράγόμενης κόνεως

Τα δοκίμια άνθρακα, τοποθετούνται με κατάλληλο τρόπο στο δειγματοφορέα, ο οποίος εισέρχεται στο γωνιόμετρο στη θέση ακτινοβολήσης. Από τη στιγμή που θα επιλεχθούν οι απαραίτητες παράμετροι για την εκάστοτε μέτρηση, λαμβάνονται και τα δεδομένα υπό μορφή γραφημάτων περίθλασης.

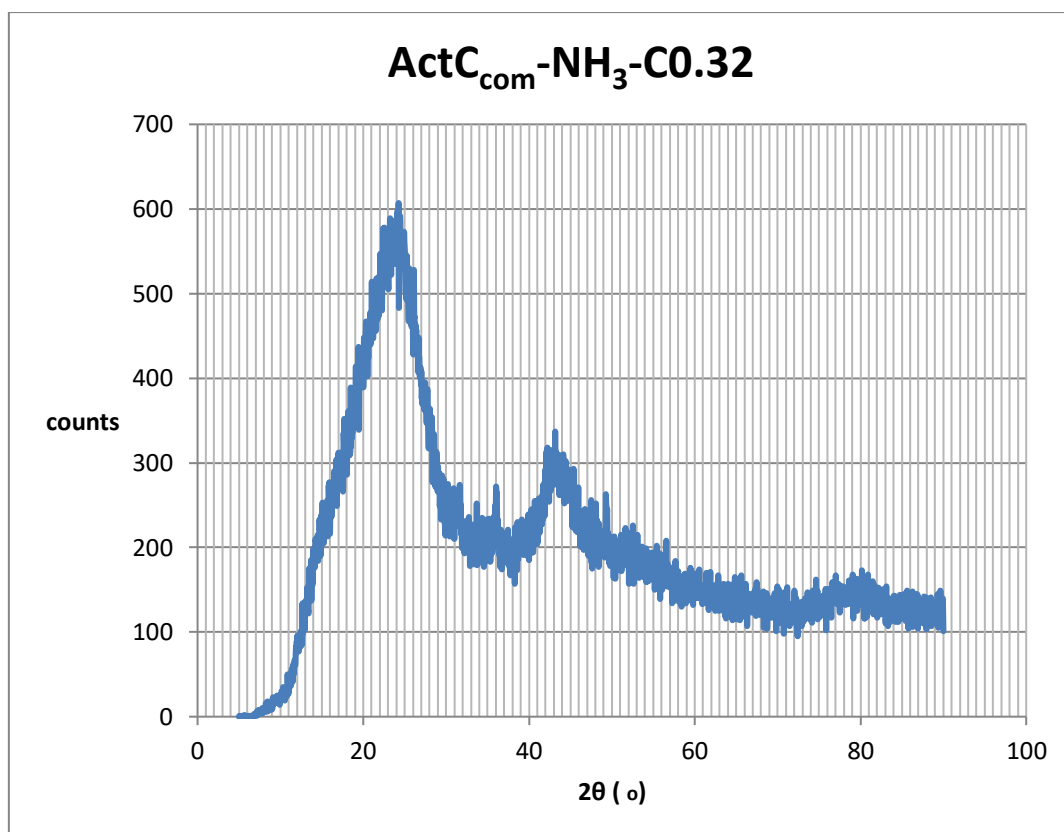
Η σάρωση επιλέχθηκε να γίνει στην περιοχή γωνιών 2θ από 5° μέχρι 90° με βήμα $0,04^\circ$. Το όργανο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις είναι το D5000 της εταιρείας SIEMENS και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DIFFRAC PLUS Search Programm (SIEMENS).

Με βάση την βιβλιογραφία, [4,5] πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των κορυφών περίθλασης γωνίας 2θ με τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα Zn και ZnO όπως φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Κρυσταλλικά επίπεδα Zn/ZnO

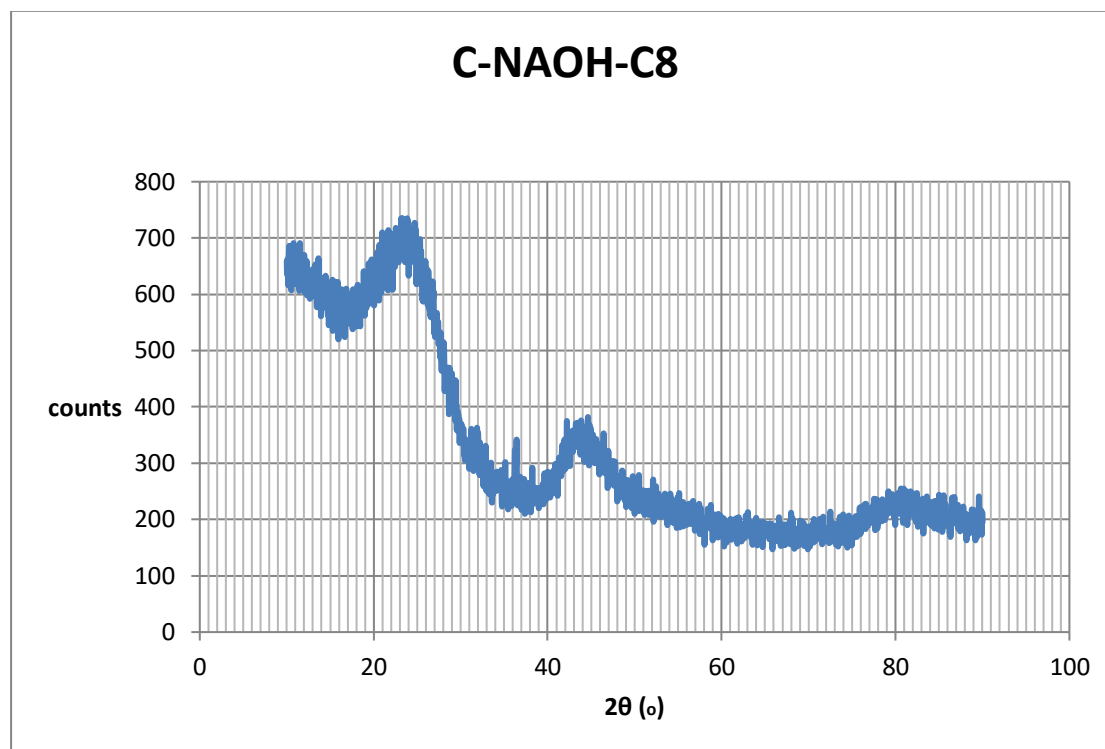
| ΓΩΝΙΑ 2θ | ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ | |
|----------|---------------------|-------|
| | ZnO | Zn |
| 32° | (100) | |
| 35° | (002) | |
| 37° | (101) | |
| 39° | | (100) |
| 43° | | (101) |
| 47° | (102) | |
| 54° | | (102) |
| 57° | (110) | |
| 63° | (103) | |
| 67° | (200) | |
| 68° | (112) | |
| 69° | (201) | |
| 72° | (004) | |
| 76° | (202) | |
| 81° | (104) | |
| 89° | (203) | |

Στα Σχήματα 7.3 - 7.7 αναπαριστώνται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των δοκιμίων άνθρακα (με απόθεση ZnO). Στα Σχήματα 7.8 - 7.12 αναπαριστώνται τα ακτινοδιαγράμματα XRD της συμπραγόμενης κόνεως ZnO από κάθε περίπτωση που μελετήθηκε.



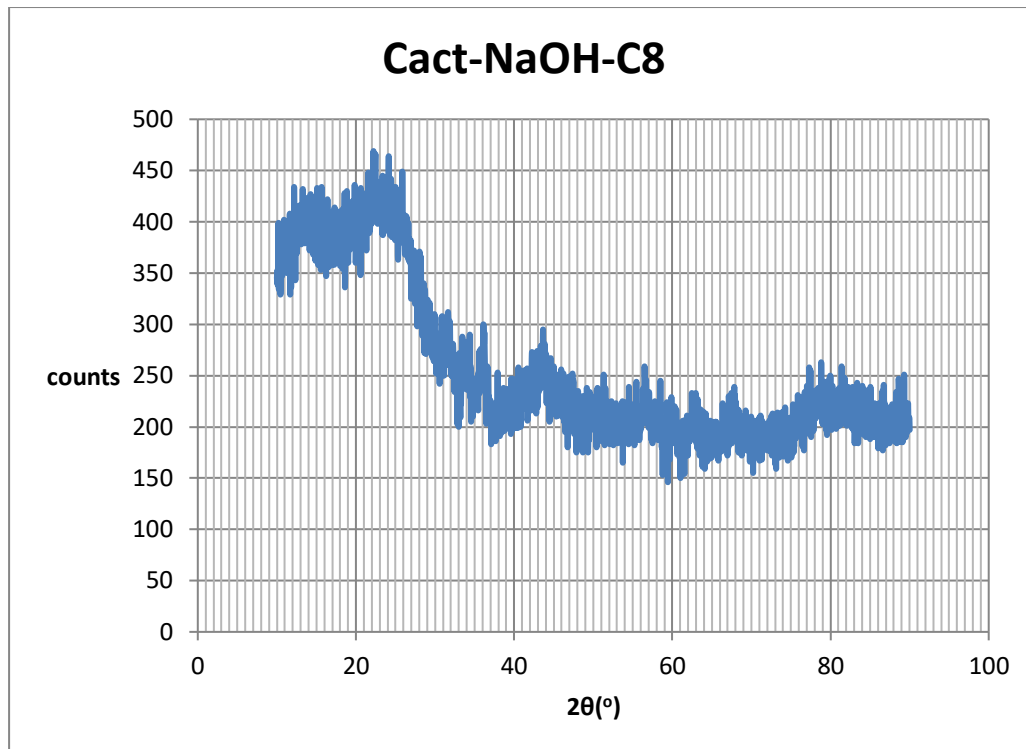
Σχήμα 7.3. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στο δοκίμιο ActCcom

Στο Σχήμα 7.3. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του εμπορικού δοκιμίου actCcom με απόθεση ZnO. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφτική κορυφή GR(002) του δοκιμίου άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν προσανατολισμό [6]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με σχετικά μικρή ένταση σε γωνίες 2θ : 35, 43 και ένα πλατώ στις 76° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO (002), Zn(101) και ZnO(202)



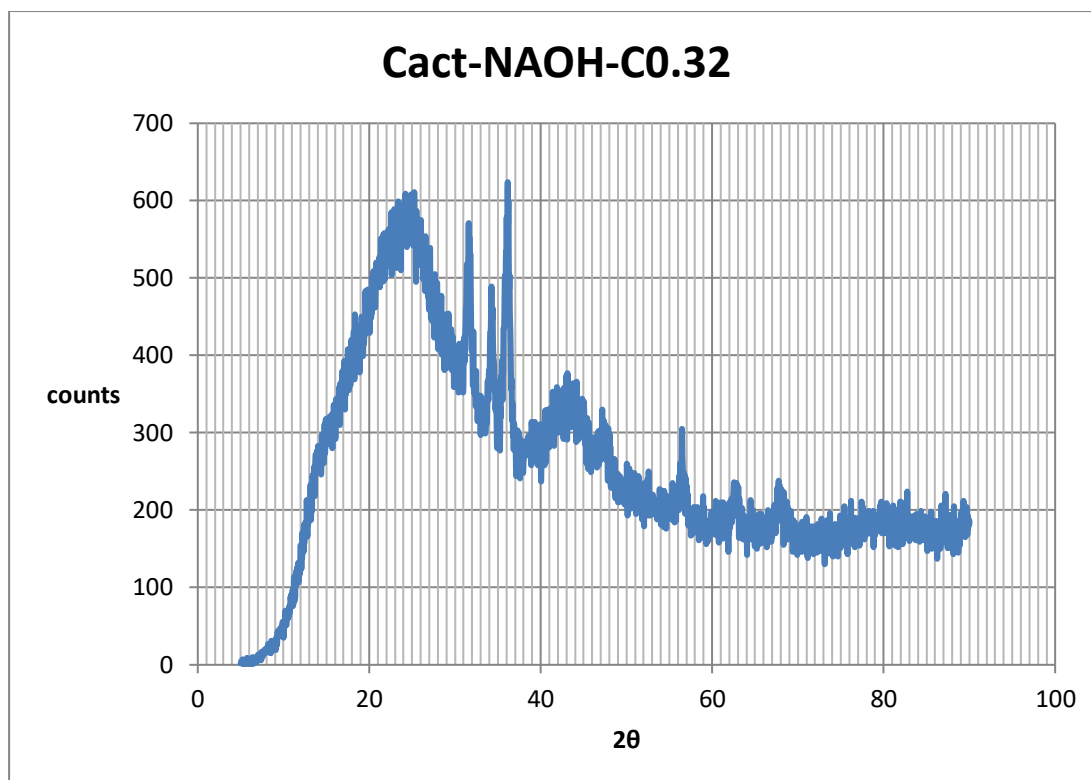
Σχήμα 7.4. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στα δοκίμια C-NAOH-C8

Στο Σχήμα 7.4. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του εργαστηριακά παρασκευασμένου δοκιμίου C-NAOH-C8 με απόθεση ZnO. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφτική κορυφή GR(002) του δοκιμίου άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν προσανατολισμό [6]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με σχετικά μικρή ένταση σε γωνίες 2θ : 32, 43 και ένα πλατώ στις 81° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO (100), Zn(101) και ZnO(104)



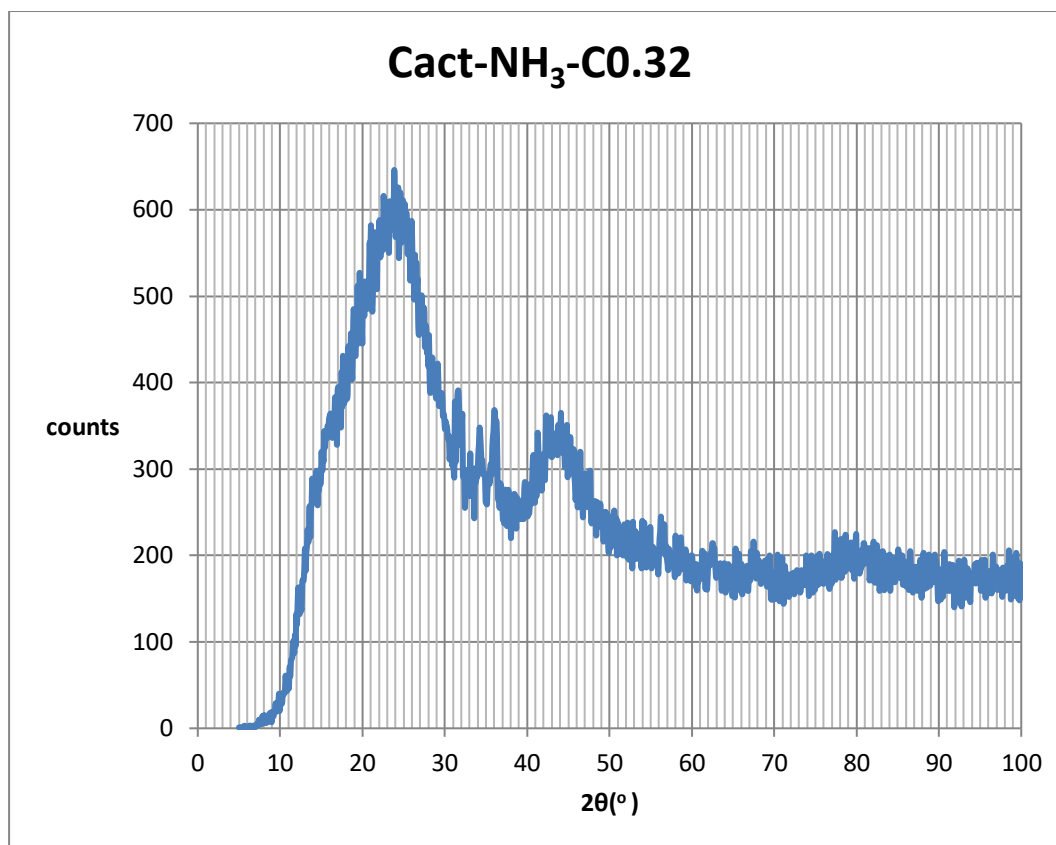
Σχήμα 7.5. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X στα δοκίμια Cact-NAOH-C8

Στο Σχήμα 7.5. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του εργαστηριακά παρασκευασμένου δοκιμίου Cact-NAOH-C8 με απόθεση ZnO. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφική κορυφή GR(002) του δοκιμίου άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν προσανατολισμό [6]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με σχετικά μικρή ένταση σε γωνίες 2θ : 32, 35, 43, 57, 63, 67 και ένα πλατώ στις 81° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), Zn(101), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200) και ZnO(104). Οι εν λόγω κορυφές όμως δεν μπορούν να μας δώσουν τελεσίδικα πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλικότητα καθώς κυριαρχεί το υπόστρωμα του άνθρακα. Περαιτέρω επιβεβαίωση θα μπορεί να δωθεί με διασταύρωση των δεδομένων από τις μετρήσεις του SEM.



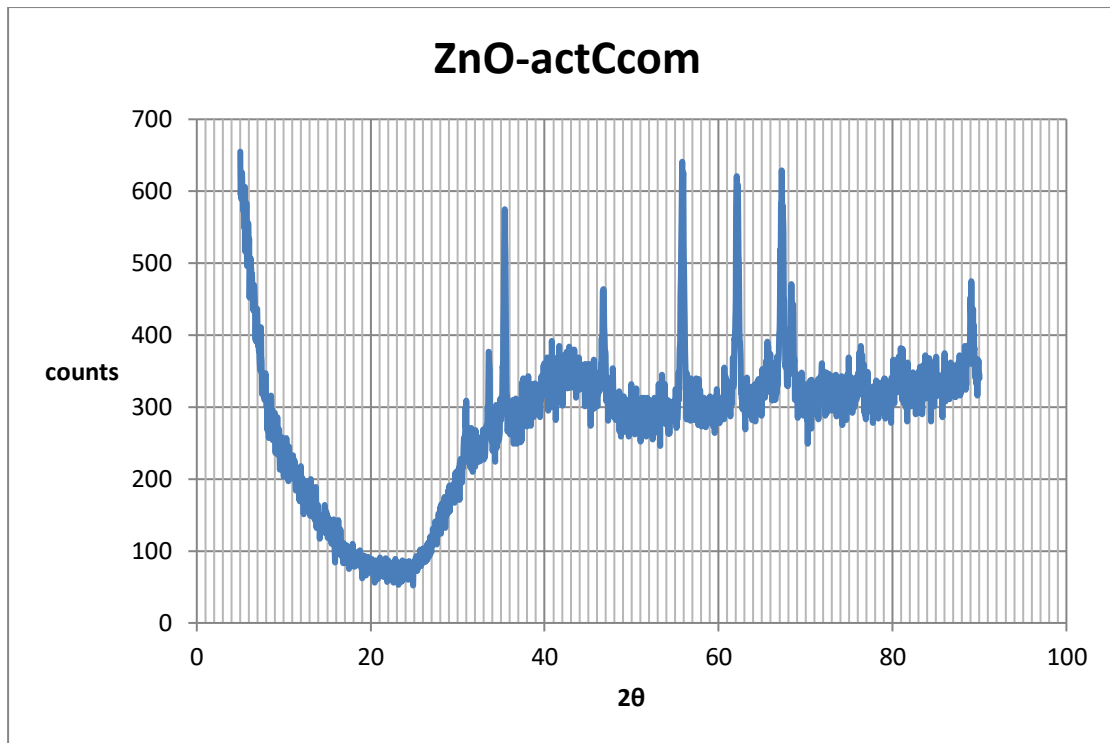
Σχήμα 7.6. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ στα δοκίμια Cact-NAOH-C0.32

Στο Σχήμα 7.6. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του εργαστηριακά παρασκευασμένου δοκιμίου Cact-NAOH-C0.32 με απόθεση ZnO. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφτική κορυφή GR(002) του δοκιμίου άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν προσανατολισμό [6]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με σχετικά μικρή ένταση σε γωνίες 2θ : 32, 35, 37, 43, 47, 57, 63, 68 (όπου υπερκαλύπτει και τις γωνίες 67 και 69), και ένα πλατώ στις 81° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), Zn(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(112) και ZnO(104).



Σχήμα 7.7. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ στα δοκίμια Cact-NH₃-C0.32

Στο Σχήμα 7.7. απεικονίζεται το διάγραμμα XRD του εργαστηριακά παρασκευασμένου δοκιμίου Cact-NH₃-C0.32 με απόθεση ZnO. Εμφανίζει την ευρεία κορυφή "καμπάνα" σε γωνία 2θ ίση με 26° που αντιστοιχεί στη γραφική κορυφή GR(002) του δοκιμίου άνθρακα εξαιτίας των περιοχών που εμφανίζουν προσανατολισμό [6]. Επίσης εμφανίζει κορυφές με σχετικά μικρή ένταση σε γωνίες 2θ : 32, 35, 37, 43, 57, 63, 68 (όπου υπερκαλύπτει και τις γωνίες 67 και 69), και ένα πλατώ στις 81° οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδά ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), Zn(101), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(112) και ZnO(104).



Σχήμα 7.8. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της συμπαραγόμενης κόνεως από το ιζήμα της περίπτωσης για τα δοκίμια actCcom

Στο Σχήμα 7.8. Απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της συμπαραγόμενης κόνεως που προέκυψε από το ιζήμα ZnO από την περίπτωση του δοκιμίου actCcom. Φαίνεται ότι το ZnO παρουσιάζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta(^{\circ})$: 32, 34, 36, 47, 56, 62, 67, 68, 69 που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200), ZnO(112) και ZnO(201).

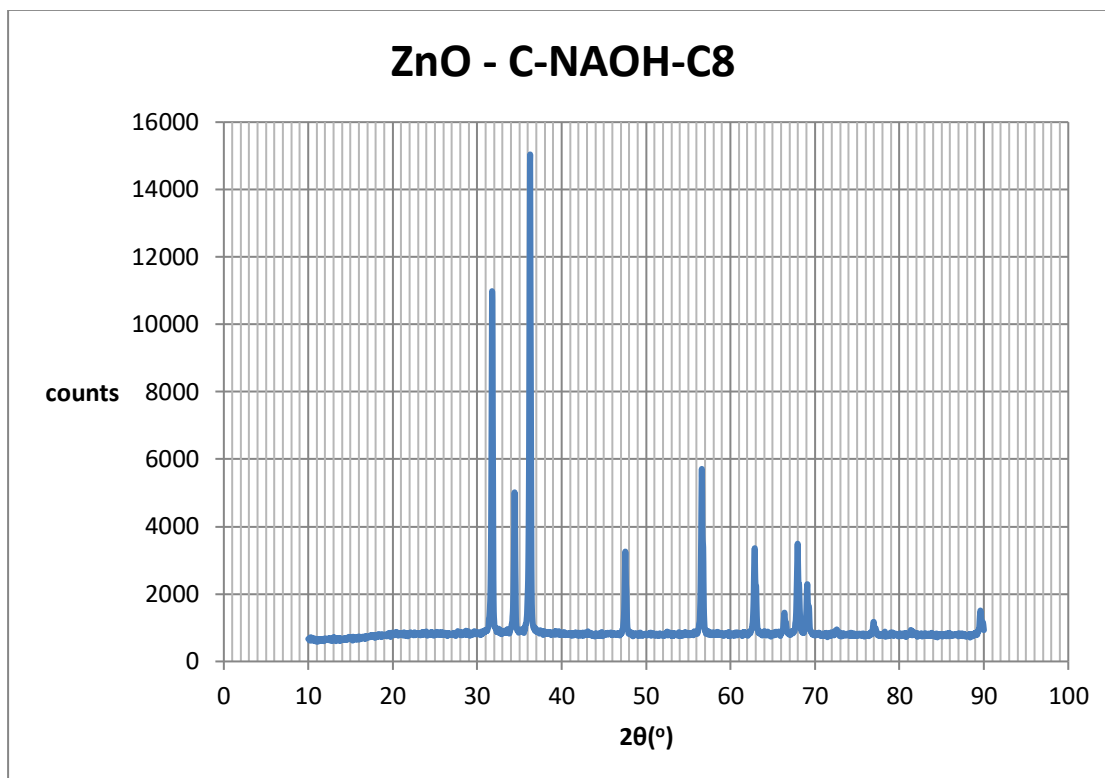
Υπολογισμός των μεγεθών L_c και L_a του ZnO του δοκιμίου actCcom

Τα μεγέθη των κρυστάλλων L_c (ύψος στοίβαδας / stack height) και L_a (πλάτος στοίβαδας / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [7] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2:

$$L_{c,a} = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{c,a} \cdot \cos \theta)}$$

Πίνακας 7.2. Μεγέθη L_c και L_a των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης του δοκιμίου actCcom

| ΔΕΔΟΜΕΝΑ | 32° (100) | 34° (002) | 36° (101) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| β =FWHM (degrees) | 0,203 | 0,264 | 0,160 |
| K | 0.89 | 1.84 | 1.84 |
| λ (nm) | 0.154 | 0.154 | 0.154 |
| L_a (nm) | 40,243 | - | 106,692 |
| L_c (nm) | - | 64,307 | - |



Σχήμα 7.9. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της συμπαραγόμενης κόνεως από το ιζήμα της περίπτωσης για τα δοκίμια C-NAOH-C8

Στο Σχήμα 7.9. Απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της συμπαραγόμενης κόνεως που προέκυψε από το ιζήμα ZnO από την περίπτωση του δοκιμίου C-NAOH-C8. Φαίνεται ότι το ZnO παρουσιάζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta(^{\circ})$: 32, 34, 36, 47, 57, 63, 67, 68, 69, 76, 89 που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200), ZnO(112), ZnO(201), ZnO(202) και ZnO(203).

Υπολογισμός των μεγεθών L_c και L_a του ZnO του δοκιμίου C-NAOH-C8

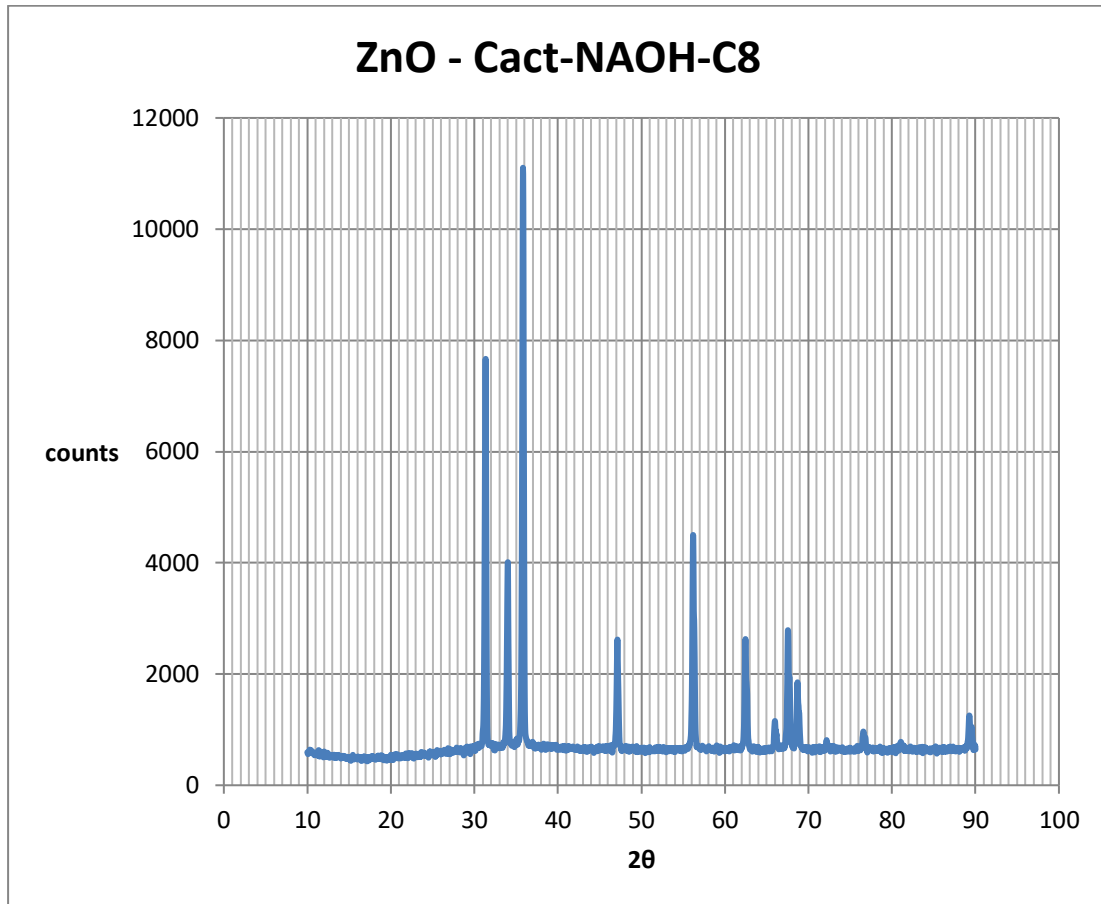
Τα μεγέθη των κρυστάλλων L_c (ύψος στοίβαδας / stack height) και L_a (πλάτος στοίβαδας / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [7] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3:

$$L_{c,a} = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{c,a} \cdot \cos \theta)}$$

Πίνακας 7.3. Μεγέθη L_c και L_a των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης του δοκιμίου C-NAOH-C8

| ΔΕΔΟΜΕΝΑ | 32° (100) | 34° (002) | 36° (101) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| β =FWHM (degrees) | 0,165 | 0,161 | 0,189 |
| K | 0.89 | 1.84 | 1.84 |

| | | | |
|----------------------|--------|---------|--------|
| $\lambda(\text{nm})$ | 0.154 | 0.154 | 0.154 |
| $L_a(\text{nm})$ | 49,511 | - | 90,322 |
| $L_c(\text{nm})$ | - | 105,448 | - |



Σχήμα 7.10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της συμπαραγόμενης κόνεως από το ιζήμα της περίπτωσης για τα δοκίμια Cact-NAOH-C8

Στο Σχήμα 7.10. Απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της συμπαραγόμενης κόνεως που προέκυψε από το ιζήμα ZnO από την περίπτωση του δοκιμίου Cact-NAOH-C8. Φαίνεται ότι το ZnO παρουσιάζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta(^{\circ})$: 32, 34, 36, 47, 57, 63, 67, 68, 69, 72, 76, 81, 89 που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200), ZnO(112), ZnO(201), ZnO(004), ZnO(202), ZnO(104) και ZnO(203).

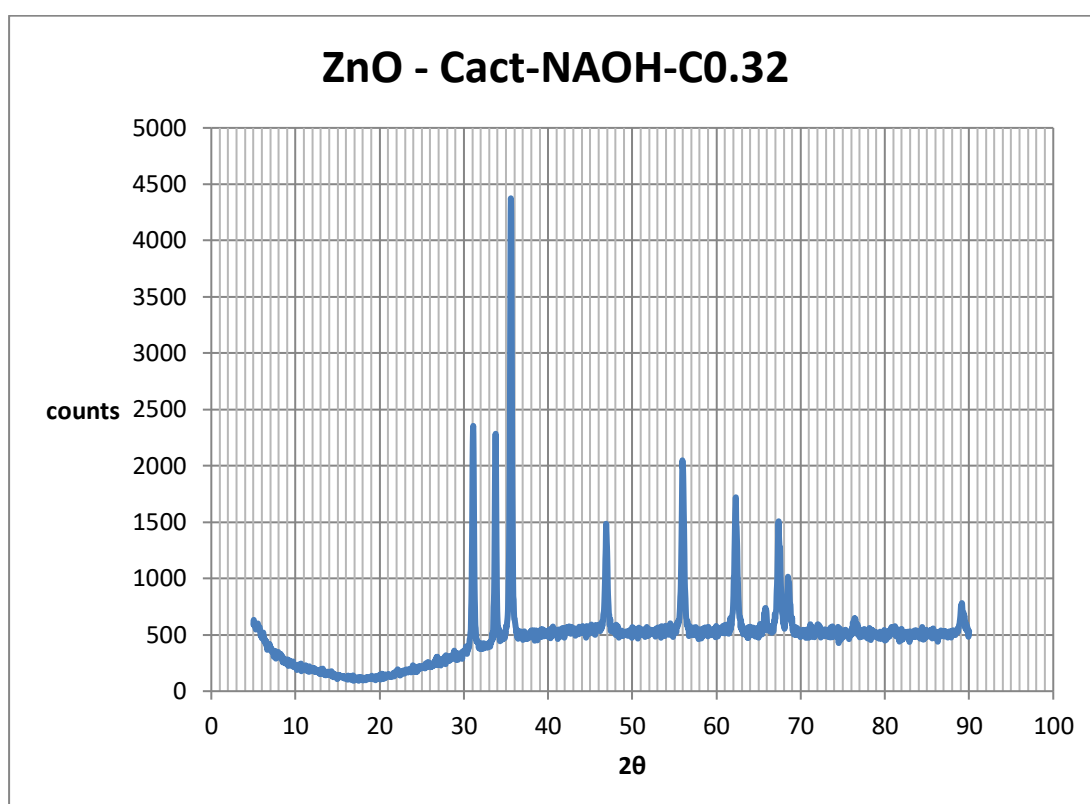
Υπολογισμός των μεγεθών L_c και L_a του ZnO του δοκιμίου Cact-NAOH-C8

Τα μεγέθη των κρυστάλλων L_c (ύψος στοιβάδας / stack height) και L_a (πλάτος στοιβάδας / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [7] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4:

$$L_{c,a} = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{c,a} \cdot \cos \theta)}$$

Πίνακας 7.4. Μεγέθη L_c και L_a των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης του δοκιμίου Cact-NAOH-C8

| ΔΕΔΟΜΕΝΑ | 32° (100) | 34° (002) | 36° (101) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| β =FWHM (degrees) | 0,206 | 0,201 | 0,215 |
| K | 0.89 | 1.84 | 1.84 |
| λ (nm) | 0.154 | 0.154 | 0.154 |
| L_a (nm) | 39,657 | - | 79,399 |
| L_c (nm) | - | 84,463 | - |



Σχήμα 7.11. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της συμπαραγόμενης κόνεως από το ιζήμα της περίπτωσης για τα δοκίμια Cact-NAOH-C0.32

Στο Σχήμα 7.11. Απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της συμπαραγόμενης κόνεως που προέκυψε από το ιζήμα ZnO από την περίπτωση του δοκιμίου Cact-NAOH-C0.32. Φαίνεται ότι το ZnO παρουσιάζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta(^{\circ})$: 32, 34, 36, 47, 57, 63, 67, 68, 69, 76, 89 που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200), ZnO(112), ZnO(201), ZnO(202) και ZnO(203).

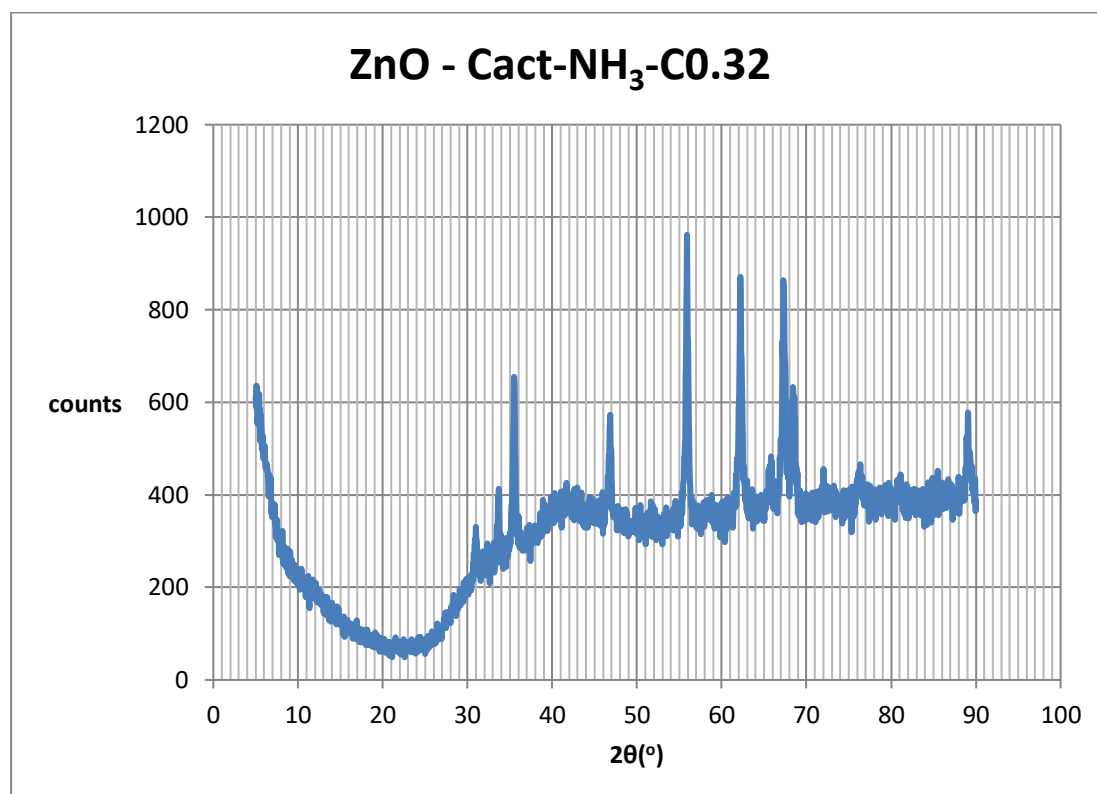
Υπολογισμός των μεγεθών L_c και L_a του ZnO του δοκιμίου Cact-NAOH-C0.32

Τα μεγέθη των κρυστάλλων L_c (ύψος στοίβαδας / stack height) και L_a (πλάτος στοίβαδας / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [7] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5:

$$L_{c,a} = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{c,a} \cdot \cos \theta)}$$

Πίνακας 7.5. Μεγέθη L_c και L_a των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης του δοκιμίου Cact-NAOH-C0.32

| ΔΕΔΟΜΕΝΑ | 32° (100) | 34° (002) | 36° (101) |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| β =FWHM (degrees) | 0,246 | 0,225 | 0,266 |
| K | 0.89 | 1.84 | 1.84 |
| λ (nm) | 0.154 | 0.154 | 0.154 |
| L_a (nm) | 33,209 | - | 64,176 |
| L_c (nm) | - | 75,454 | - |



Σχήμα 7.12. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της συμπαραγόμενης κόνεως από το ιζήμα της περίπτωσης για τα δοκίμια Cact-NH₃-C0.32

Στο Σχήμα 7.12. Απεικονίζεται το διάγραμμα XRD της συμπαραγόμενης κόνεως που προέκυψε από το ιζήμα ZnO από την περίπτωση του δοκιμίου Cact-NH₃-C0.32. Φαίνεται ότι το ZnO παρουσιάζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta(^{\circ})$: 32, 34, 36, 43, 47, 57, 63, 67, 68, 69, 72, 76, 81, 89 που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά

επίπεδα ZnO(100), ZnO(002), ZnO(101), Zn(101), ZnO(102), ZnO(110), ZnO(103), ZnO(200), ZnO(112), ZnO(201), ZnO(004), ZnO(202), ZnO(104) και ZnO(203).

Υπολογισμός των μεγεθών Lc και La του ZnO του δοκιμίου Cact-NH₃-C0.32

Τα μεγέθη των κρυστάλλων Lc (ύψος στοίβαδας / stack height) και La (πλάτος στοίβαδας / stack width) του ιζήματος ZnO υπολογίζονται με βάση την εξίσωση των Debye–Scherrer [7] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.6:

$$L_{c,a} = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta_{c,a} \cdot \cos \theta)}$$

Πίνακας 7.6. Μεγέθη Lc και La των κρυστάλλων του ιζήματος ZnO της περίπτωσης του δοκιμίου Cact-NH₃-C0.32

| ΔΕΔΟΜΕΝΑ | 32° (100) | 34° (002) | 36° (101) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|
| β=FWHM (degrees) | 0,259 | 0,235 | 0,253 |
| K | 0.89 | 1.84 | 1.84 |
| λ(nm) | 0.154 | 0.154 | 0.154 |
| La(nm) | 31,542 | - | 67,474 |
| Lc(nm) | - | 72,243 | - |

7.3. Σχολιασμός

- ❖ Παράλληλα με την απόθεση ZnO στα ανθρακούχα δοκίμια παράγεται και ίζημα ZnO, το οποίο παραλαμβάνεται και χαρακτηρίζεται μέσω περίθλασης ακτίνων X και το ακτινοδιάγραμμα του εμφανίζει οξείες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων που εμφανίζονται σε γωνίες 2θ : 32°, 34°, 36°, 47°, 56°, 62.5°, 66°, 68°, 69°, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα της δομής βουρτσιτή του ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) και (201)
- ❖ Τα αντίστοιχα μεγέθη που αφορούν το ίζημα ZnO εμφανίζουν διαστάσεις La₍₁₀₁₎=64-107 nm και Lc₍₀₀₂₎=64-105 nm. Όσον αφορά τη διάσταση La₍₁₀₁₎, ξεκινώντας από τη μεγαλύτερη τιμή η φθίνουσα σειρά που ακολουθείται είναι η εξής : ZnO-ActCcom-NH₃-C0.32 > ZnO-C-NAOH-C8 > ZnO-Cact-NAOH-C8 > ZnO-Cact-NH₃-C0.32 ≈ ZnO-Cact-NAOH-C0.32. Όσον αφορά τη διάσταση Lc₍₀₀₂₎ ακολουθείται η ακόλουθη φθίνουσα σειρά : ZnO-C-NAOH-C8 > ZnO-Cact-NAOH-C8 > ZnO-Cact-NAOH-C0.32 ≈ ZnO-Cact-NH₃-C0.32 > ZnO-ActCcom-NH₃-C0.32
- ❖ Γενικά, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση βάσης δηλ. 0.32 M, οι διαστάσεις των κρυστάλλων ZnO είναι μικρότερες
- ❖ Με βάση τα ακτινοδιαγράμματα των ανθρακούχων δοκιμίων, η καλύτερη απόθεση κρυσταλλικού ZnO παρατηρείται στη χαμηλή συγκέντρωση του διαλύματος της

βάσης NaOH, όπου είναι περισσότερο διακριτές οι κορυφές ZnO πάνω στο υπόστρωμα του άνθρακα

7.4. Βιβλιογραφία 7^{ου} κεφαλαίου

1. Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002, σελ. 331-332, 350-352, 633-638
2. Μ.Οξενκιούν – Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης εργαστηριακές ασκήσεις», δεύτερη έκδοση, Αθήνα 2003, σελ.21-26
3. Σ. Λιοδάκης, «Αναλυτική χημεία», Αθήνα 2001, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, σελ.263-265
4. J. Zeng, H. Fan, Y. Wang, S. Zhang, J. Xue, C. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 524 (2012) 59–62
5. J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, and L.L. Yang, Cryst. Res. Technol. 44, No. 1, 87 – 91 (2009)
6. S. Wang, Z.-Hui Chen, W.-Jun Ma, Q.-Song Ma, Ceramics International 32 (2006) 291–295
7. R. Farma, M. Deraman, Awitdrus, I.A. Talib, R. Omar, J.G. Manjunatha, M.M. Ishak, N.H. Basri and B.N.M. Dolah, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 257 – 273

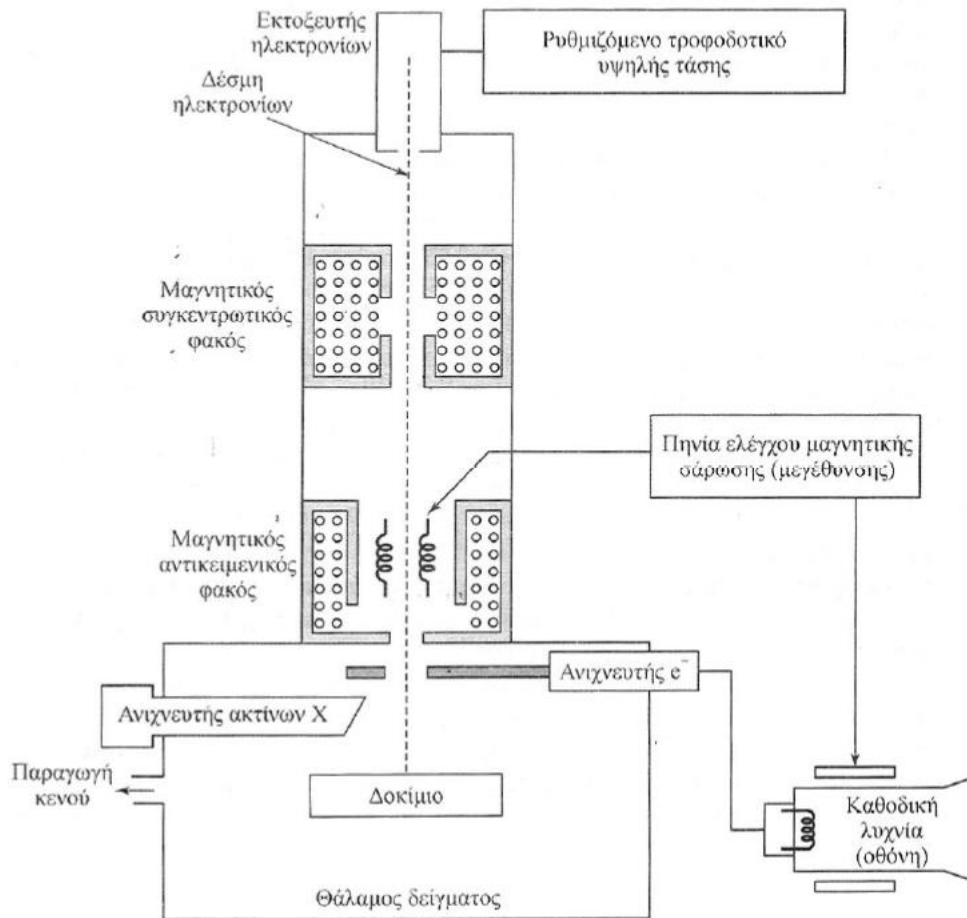
8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM/EDS)

8.1. Αρχή της μεθόδου

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) [1].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη [1].

Στο Σχήμα 8.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδειγματολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδειγματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων X [1].



Σχήμα 8.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [1]

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 8.1.), χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για την διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm [1].

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (Σχήμα 8.1). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στην διεύθυνση x και το άλλο στην διεύθυνση y . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης, έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία x), η ηλεκτρονιακή δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στην συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία y) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία x . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά

ή ψηφιακά. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης [1]. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων.

Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = W/w (1)$$

όπου W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και w το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w. Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10x έως 100.000x [1].

Δείγμα και υποδοχέας δείγματος

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα 10⁻⁴ torr ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις χ, ψ και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες [1].

Σύστημα κενού

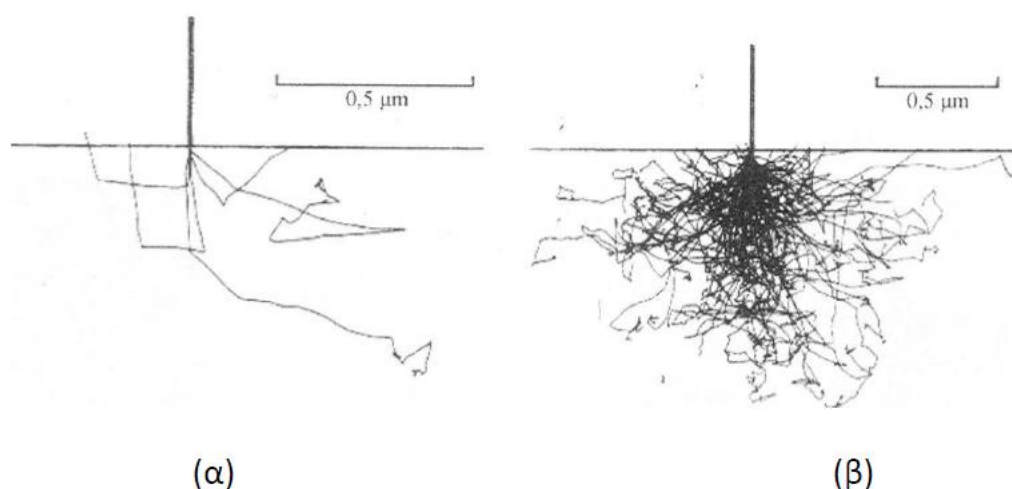
Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των 10⁻⁴ Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό 'κενό'. Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη των 10⁻⁴ Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από 10⁻⁵ Pa για χρήση πηγής LaB₆. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή πίεσης στον θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει ως επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της [2].

Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μικρού κύματος [1].

Ελαστική σκέδαση

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργειά του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180° . Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20 keV, η οποία αποτελεί μία τυπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεισδύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [1].



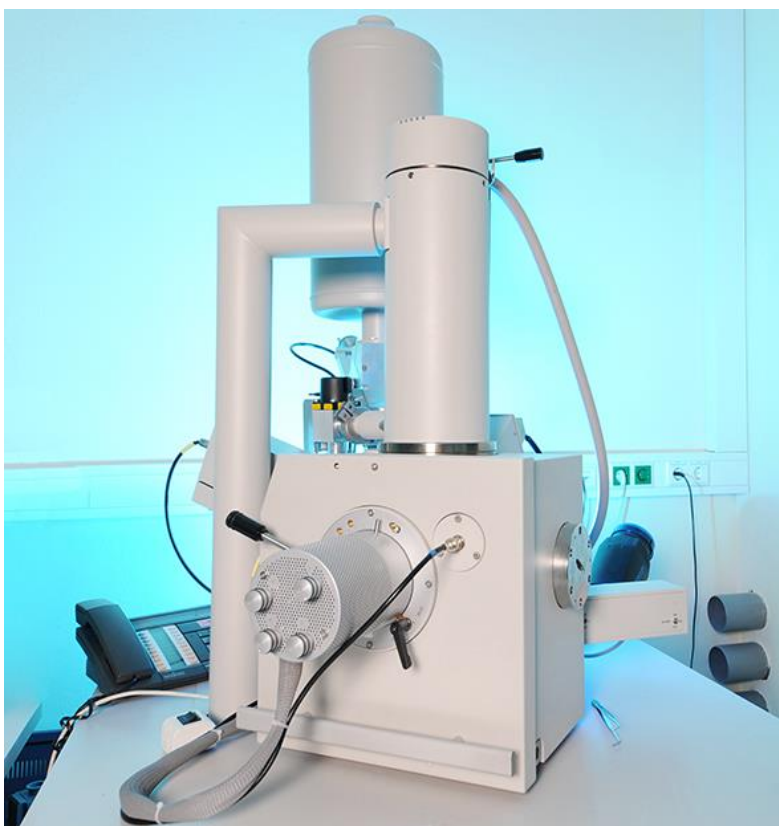
Σχήμα 8.2. Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια [1]

Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από βάθος μόνο 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδισθούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημά του [1].

8.2. Πειραματική διαδικασία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρίας FEI (Σχήμα 8.3). Το εν λόγω μοντέλο, τηρεί όλες τις προϋποθέσεις που περιγράφηκαν παραπάνω για ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.



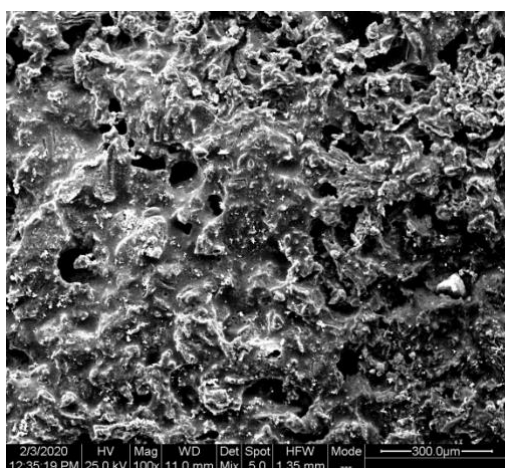
Σχήμα 8.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης QUANTA 200 της εταιρίας FEI (ενδεικτική φωτογραφία)

Η διαδικασία μέτρησης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ήταν η ίδια για όλα τα υλικά, όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 6, αλλά και για το συμπαραγόμενο ίζημα το οποίο συλλέχθηκε. Η διαδικασία είναι η ακόλουθη:

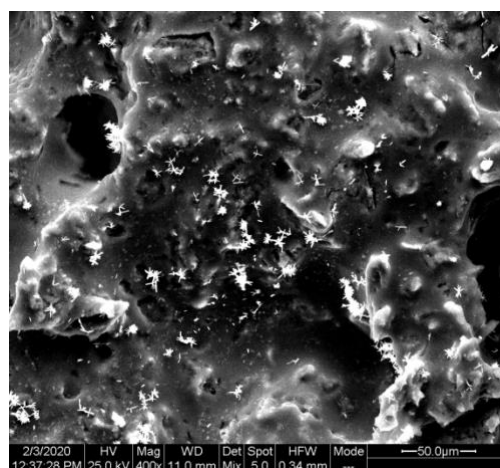
Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικό δειγματοφορέα, που εισάγεται σε κατάλληλη θέση του οργάνου για την ακτινοβολήση του. Η ανάλυση της μικροδομής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ποικίλες μεγεθύνσεις οι οποίες κυμαίνονταν από 500x μέχρι και 15000x, ενώ πραγματοποιήθηκε και ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS), έτσι ώστε να υπάρχει και ποιοτική και ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση, των στοιχείων εκείνων του δείγματος τα οποία εκλύουν ακτινοβολία Χ μετά από τον «βομβαρδισμό» του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Σε κάθε χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε υψηλό κενό σε τάση 30 KV.

8.2.1. Χαρακτηρισμός ανθρακούχων δοκιμίων με απόθεση ZnO

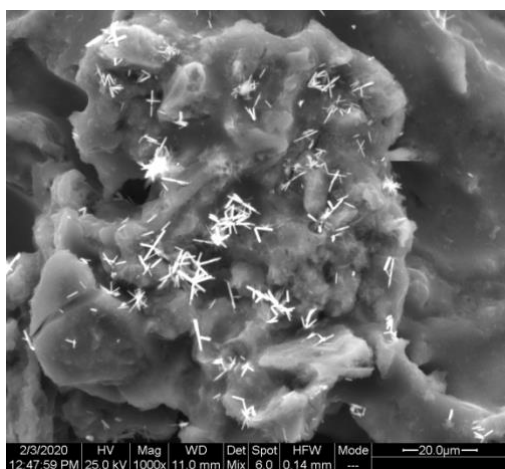
Στα Σχήματα 8.4 - 8.8, που ακολουθούν απεικονίζονται επιλεγμένες φωτογραφίες SEM των δοκιμίων άνθρακα μετά την απόθεση ZnO, όπως παραλήφθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκόπιου σάρωσης καθώς επίσης παρτίθενται και πίνακες με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις (EDS).



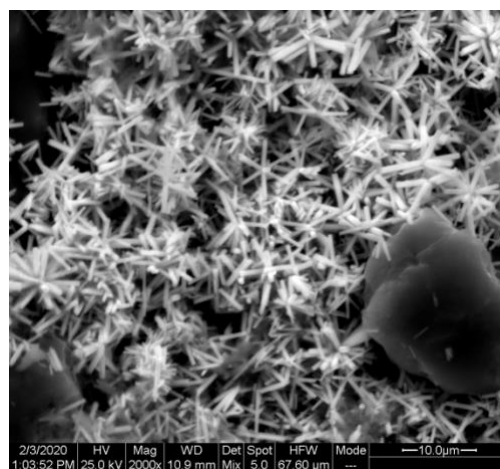
(α)



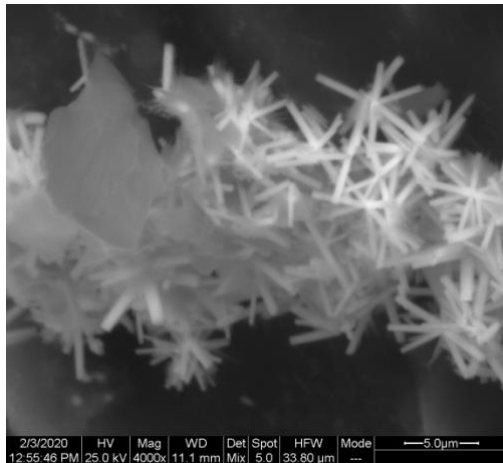
(β)



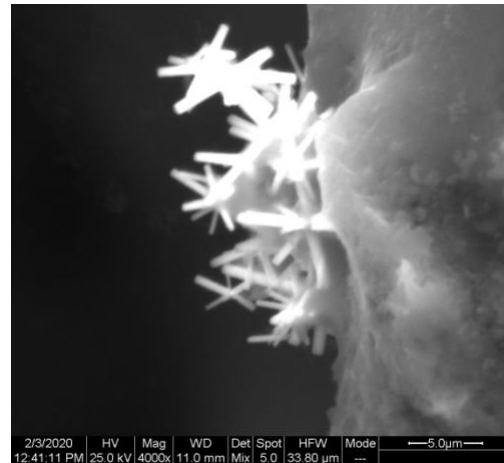
(γ)



(δ)



(ε)



(στ)

Σχήμα 8.4. Φωτογραφίες SEM του εργαστηριακά παραγόμενου μη-ενεργοποιημένου ανθρακούχου δοκιμίου C-NaOH-C8 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Μεγεθύνσεις: 100x, 400x, 1000x, 2000x, 4000x

Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

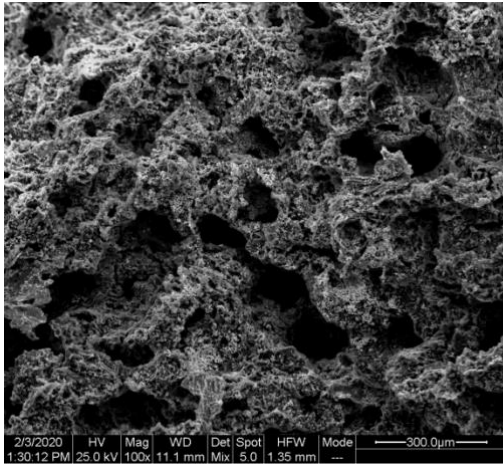
| Element | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|---------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 72.08 | 79.47 | 0.4259 | 1.0084 | 0.5858 | 1.0002 |
| O K | 23.13 | 19.14 | 0.0337 | 0.9932 | 0.1467 | 1.0001 |
| MgK | 0.27 | 0.15 | 0.0013 | 0.9558 | 0.4942 | 1.0002 |
| SiK | 0.19 | 0.09 | 0.0014 | 0.9561 | 0.7883 | 1.0006 |
| P K | 0.18 | 0.08 | 0.0015 | 0.9251 | 0.8878 | 1.0009 |
| CaK | 1.80 | 0.60 | 0.0175 | 0.9246 | 1.0471 | 1.0015 |
| ZnK | 2.35 | 0.48 | 0.0197 | 0.8211 | 1.0242 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 79.18 | 87.79 | 0.4297 | 1.0128 | 0.5358 | 1.0001 |
| O K | 12.20 | 10.16 | 0.0165 | 0.9975 | 0.1352 | 1.0002 |
| MgK | 0.22 | 0.12 | 0.0010 | 0.9599 | 0.4630 | 1.0001 |
| SiK | 0.12 | 0.06 | 0.0009 | 0.9602 | 0.7533 | 1.0004 |
| P K | 0.09 | 0.04 | 0.0008 | 0.9291 | 0.8580 | 1.0006 |
| CaK | 1.30 | 0.43 | 0.0126 | 0.9292 | 1.0385 | 1.0039 |
| ZnK | 6.88 | 1.40 | 0.0581 | 0.8254 | 1.0238 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

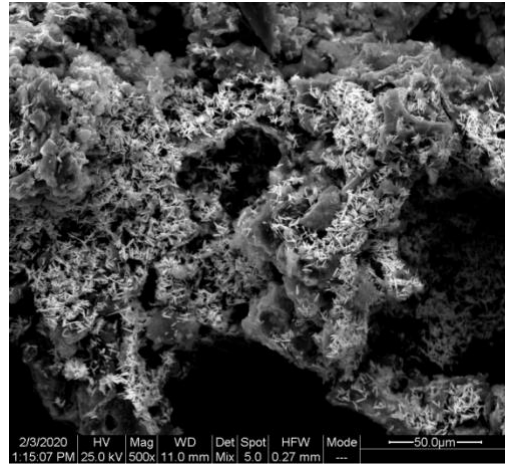
Mean (Zn) = 4.65 % (wt)/ 0.94% (At)

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του δοκιμίου C-NaOH-C8 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Με βάση τις φωτογραφίες (α) και (β) το ανθρακούχο υλικό ως υπόστρωμα δεν εμφανίζει πορώδη δομή. Επίσης, η απόθεση ZnO, όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες (β) και (γ) είναι πολύ μικρή. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου η παρουσία Zn κυμαίνεται μεταξύ 0.5-1 at.%. Η επικάλυψη με ZnO (λευκή περιοχή) εντοπίζεται σε μικρές περιοχές του ανθρακούχου υλικού, όπου παρατηρούνται

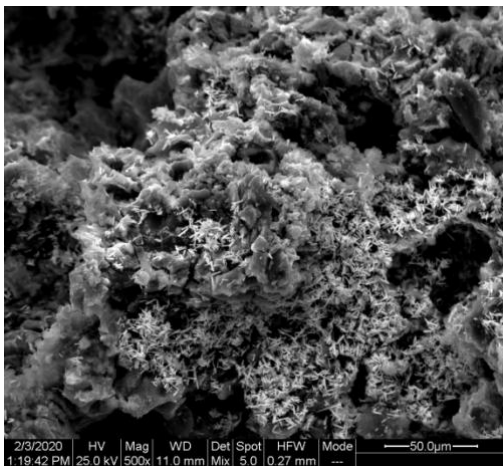
μεμονωμένες αλλά και συνενωμένες ράβδοι ZnO σχηματίζοντας «λουλούδια» (φωτογραφίες (γ)-(στ)). Σημειώνεται επίσης ότι οι ράβδοι φέρουν κυρίως πρισματικές απολήξεις. Στη στοιχειακή ανάλυση τα λοιπά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (εκτός από τα στοιχεία C, Zn, O) προέρχονται από τη βιόμαζα ελαιοπυρήνα.



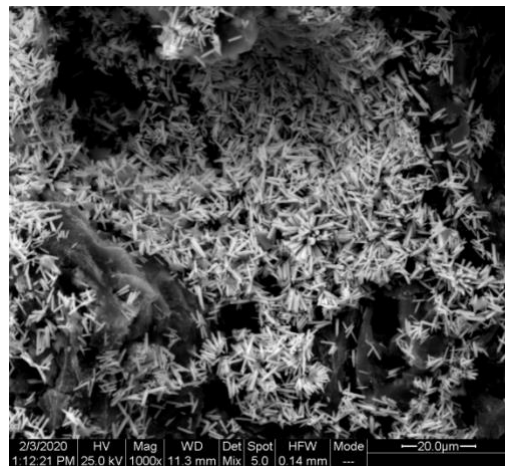
(α)



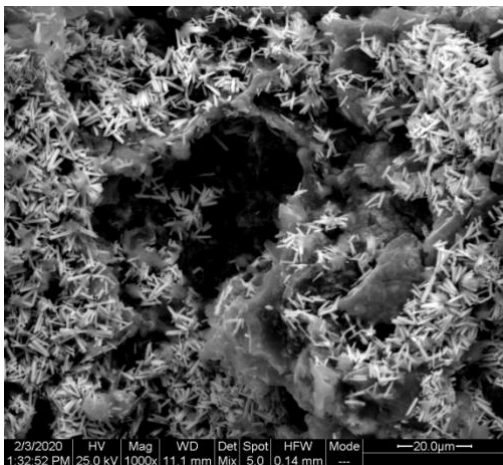
(β)



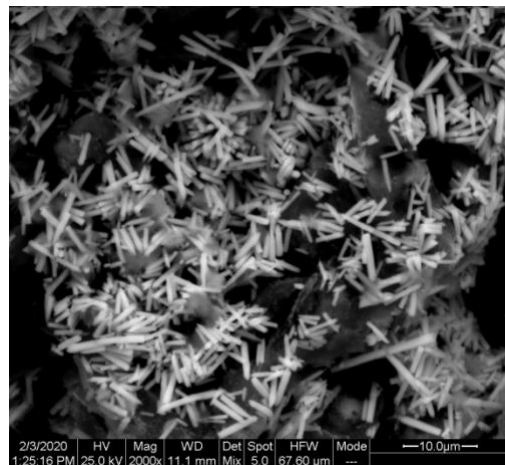
(γ)



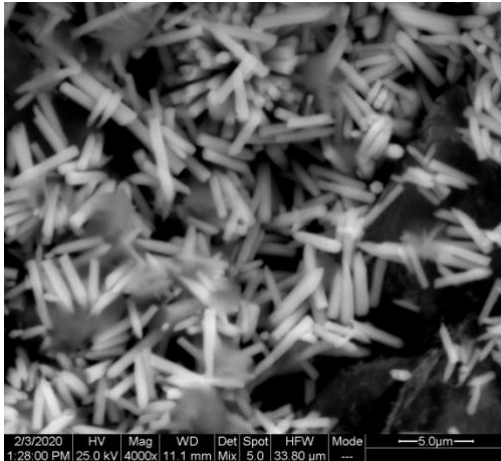
(δ)



(ε)



(στ)



(ζ)

Σχήμα 8.5. Φωτογραφίες SEM του εργαστηριακά παραγόμενου και ενεργοποιημένου ανθρακούχου δοκιμίου Cact- NaOH-C8 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 8 M NaOH . Μεγεθύνσεις: 100x, 500x, 1000x, 2000x, 4000x

Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

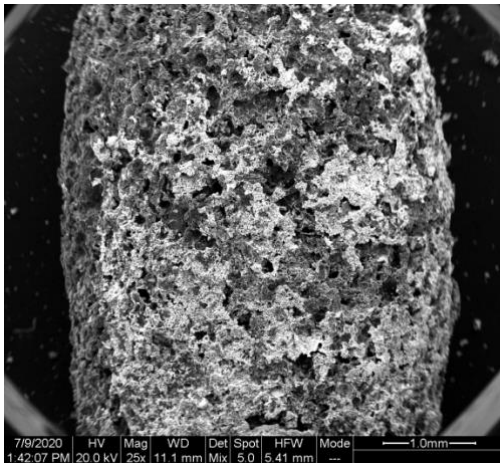
| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 37.91 | 60.86 | 0.0882 | 1.0642 | 0.2187 | 1.0003 |
| O K | 21.96 | 26.47 | 0.0429 | 1.0479 | 0.1864 | 1.0008 |
| MgK | 0.37 | 0.30 | 0.0009 | 1.0080 | 0.2291 | 1.0001 |
| SiK | 0.19 | 0.13 | 0.0008 | 1.0080 | 0.4412 | 1.0004 |
| P K | 0.17 | 0.11 | 0.0010 | 0.9751 | 0.5629 | 1.0007 |
| ClK | 0.12 | 0.07 | 0.0009 | 0.9550 | 0.7703 | 1.0019 |
| CaK | 2.62 | 1.26 | 0.0244 | 0.9821 | 0.9377 | 1.0091 |
| ZnK | 36.65 | 10.81 | 0.3250 | 0.8745 | 1.0140 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 43.95 | 67.24 | 0.1103 | 1.0580 | 0.2371 | 1.0003 |
| O K | 18.45 | 21.19 | 0.0328 | 1.0418 | 0.1704 | 1.0007 |
| MgK | 0.39 | 0.30 | 0.0010 | 1.0022 | 0.2458 | 1.0002 |
| SiK | 0.12 | 0.08 | 0.0006 | 1.0022 | 0.4685 | 1.0006 |
| P K | 0.10 | 0.06 | 0.0006 | 0.9695 | 0.5919 | 1.0011 |
| ClK | 0.15 | 0.08 | 0.0011 | 0.9486 | 0.7943 | 1.0031 |
| K K | 0.18 | 0.09 | 0.0016 | 0.9526 | 0.9139 | 1.0078 |
| CaK | 3.68 | 1.69 | 0.0344 | 0.9758 | 0.9487 | 1.0086 |
| FeK | 0.21 | 0.07 | 0.0022 | 0.8949 | 1.0091 | 1.1269 |
| ZnK | 32.76 | 9.21 | 0.2885 | 0.8686 | 1.0138 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

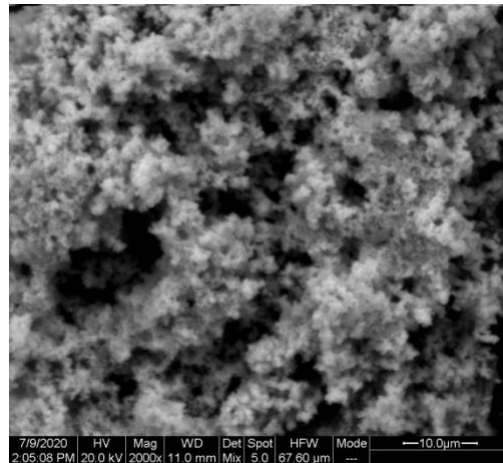
Mean (Zn) = 34.705 % (wt)/ 10.01% (At)

Στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του δοκιμίου Cact- NaOH-C8 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 8 M NaOH . Με βάση τις φωτογραφίες (α), (β) και (γ) το ανθρακούχο υλικό ως υπόστρωμα εμφανίζει

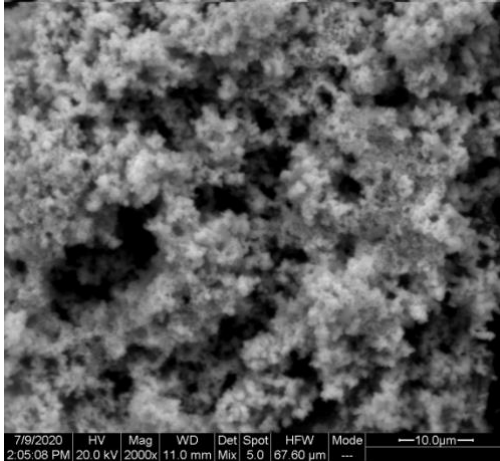
πορώδη δομή. Επίσης, η απόθεση ZnO, όπως διακρίνεται στις φωτογραφίες (β) και (γ) δεν είναι πλήρης αλλά αρκετά καλή. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου, όπου η παρουσία Zn κυμαίνεται μεταξύ 9-10 at.%. Η επικάλυψη με ZnO εντοπίζεται σε αρκετές περιοχές του ανθρακούχου υλικού, όπου παρατηρούνται μεμονωμένες αλλά και συνενωμένες ράβδοι ZnO σχηματίζοντας «λουλούδια» (φωτογραφίες (δ)-(στ)). Σημειώνεται επίσης ότι οι ράβδοι φέρουν πρισματικές και πυραμοειδείς απολήξεις. Στη στοιχειακή ανάλυση τα λοιπά στοιχεία που ανιχνεύθηκαν (εκτός από τα στοιχεία C, Zn, O) προέρχονται από τη βιόμαζα ελαιοπυρήνα.



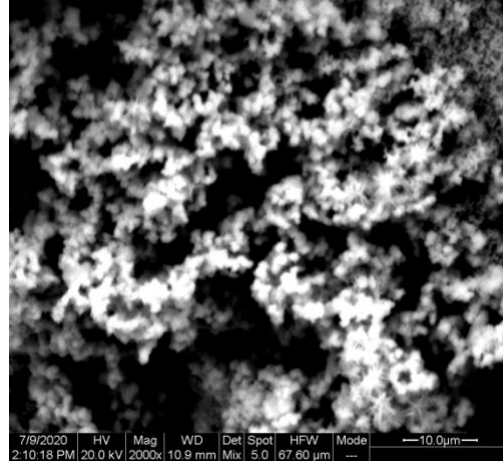
(α)



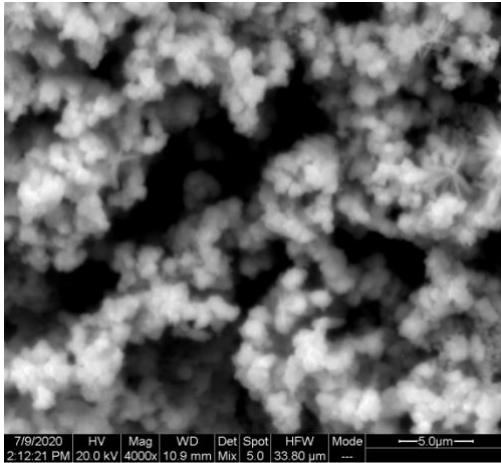
(β)



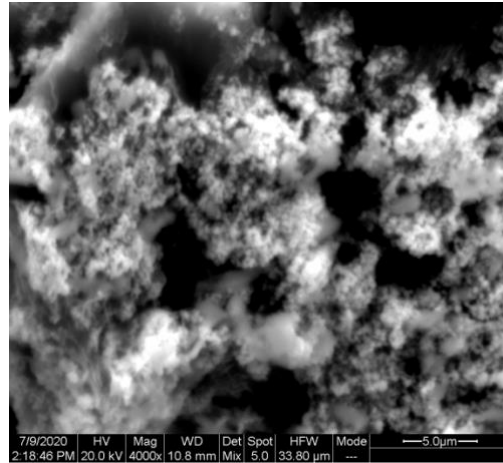
(γ)



(δ)



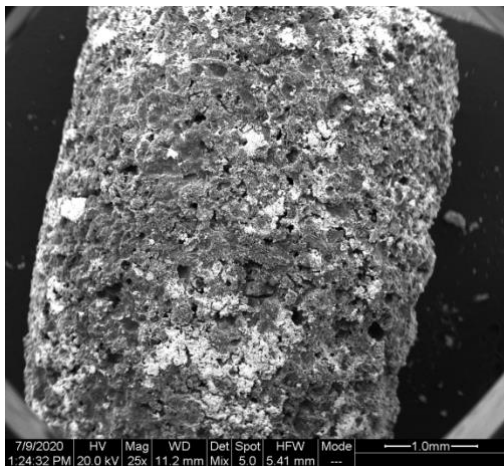
(ε)



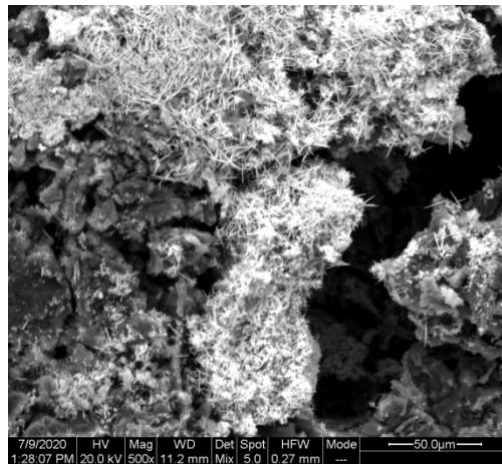
(στ)

Σχήμα 8.6. Φωτογραφίες SEM του εργαστηριακά παραγόμενου και ενεργοποιημένου ανθρακούχου δοκιμίου Cact-NaOH-C0.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NaOH. Μεγεθύνσεις: 25x, 2000x, 4000x

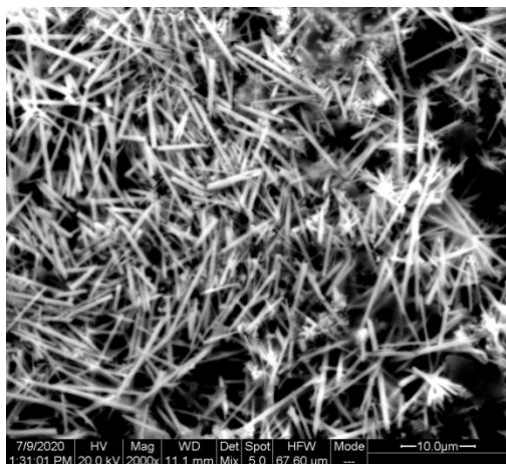
Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του δοκιμίου Cact-NaOH-C0.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NaOH. Με βάση τη φωτογραφία (α) το ανθρακούχο υλικό ως υπόστρωμα εμφανίζει πορώδη δομή. Επίσης, στην ίδια φωτογραφία η απόθεση ZnO (λευκή περιοχή), δεν είναι πλήρης αλλά αρκετά καλή. Η επικάλυψη με ZnO εντοπίζεται σε αρκετές περιοχές του ανθρακούχου υλικού, όπου παρατηρούνται σφαιροειδή σωματίδια ZnO καθώς και συνενωμένες ράβδοι σε σχηματισμούς «λουλουδιών» (φωτογραφίες (δ)-(στ)).



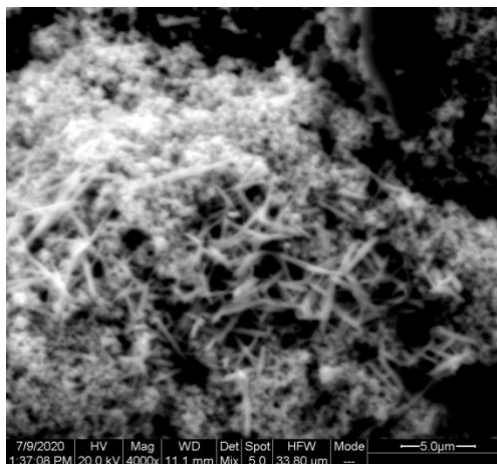
(α)



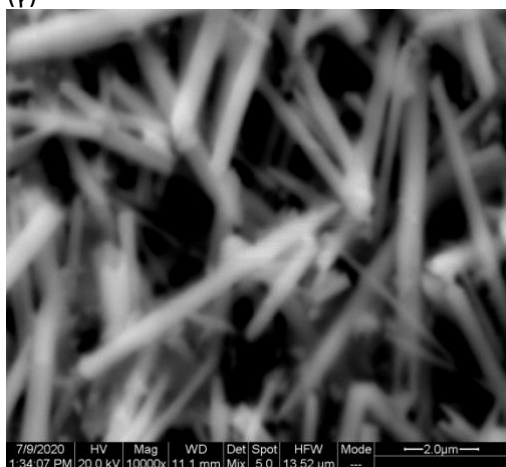
(β)



(γ)



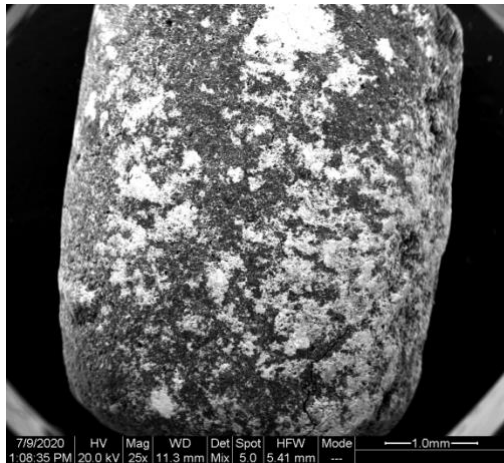
(δ)



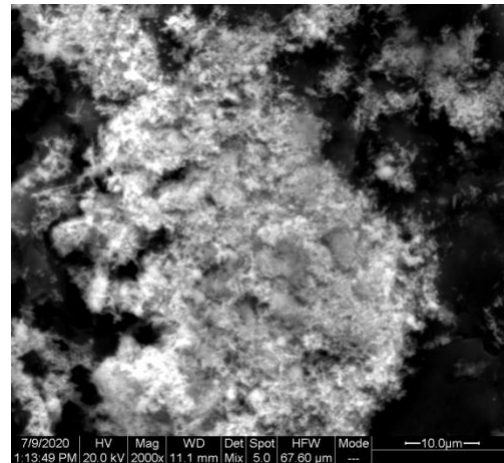
(ε)

Σχήμα 8.7. Φωτογραφίες SEM του εργαστηριακά παραγόμενου και ενεργοποιημένου ανθρακούχου δοκιμίου Cact-NH₃-CO.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Μεγεθύνσεις: 25x, 500x, 2000x, 4000x, 10000x

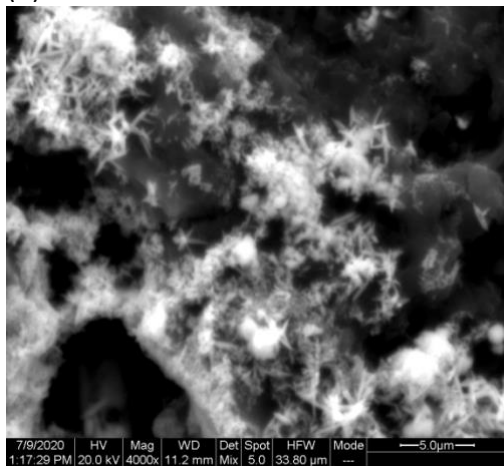
Στο Σχήμα 8.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του δοκιμίου Cact-NH₃-CO.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Με βάση τη φωτογραφία (α) το ανθρακούχο υλικό ως υπόστρωμα εμφανίζει πορώδη δομή. Επίσης, στην ίδια φωτογραφία η απόθεση ZnO (λευκή περιοχή), δεν είναι πλήρης αλλά αρκετά καλή. Η επικάλυψη με ZnO εντοπίζεται σε αρκετές περιοχές του ανθρακούχου υλικού, όπου παρατηρούνται πολλές μεμονωμένες ράβδοι ZnO, λίγες συνενωμένες αλλά και σφαιροειδή σωματίδια ZnO (φωτογραφίες (β)-(ε)). Σύμφωνα με τη φωτογραφία (ε) οι ράβδοι έχουν διάμετρο μεταξύ 0.2 – 0.6 μm.



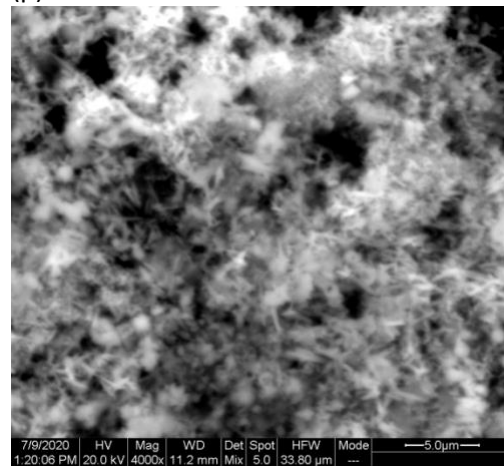
(α)



(β)



(γ)



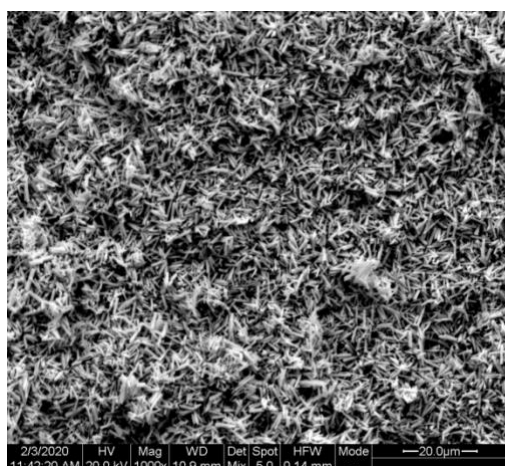
(δ)

Σχήμα 8.8. Φωτογραφίες SEM του εμπορικού δοκιμίου ενεργού άνθρακα ActCcom-NH₃-C0.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Μεγεθύνσεις: 25x, 2000x, 4000x

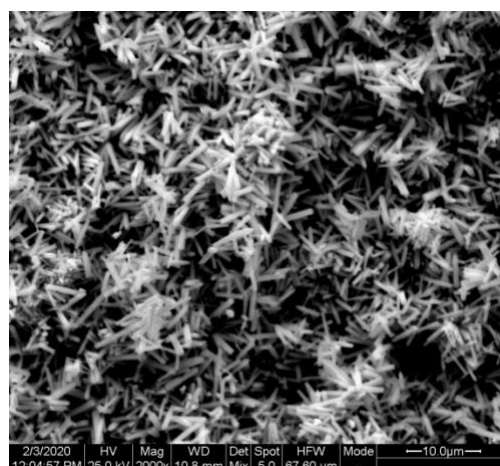
Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του δοκιμίου ActCcom-NH₃-C0.32 που υποβλήθηκε σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Με βάση τη φωτογραφία (α) το ανθρακούχο υλικό ως υπόστρωμα εμφανίζει μικροπορώδη δομή. Επίσης, στην ίδια φωτογραφία η απόθεση ZnO (λευκή περιοχή), δεν είναι πλήρης αλλά αρκετά καλή. Η επικάλυψη με ZnO εντοπίζεται σε αρκετές περιοχές του ανθρακούχου υλικού, όπου παρατηρούνται πολλές συνενωμένες ράβδοι ZnO σε σχηματισμούς «λουλουδιών», αλλά και σφαιροειδή σωματίδια ZnO (φωτογραφίες (β)-(δ)).

8.2.2. Χαρακτηρισμός συμπαραγόμενης κόνεως ZnO

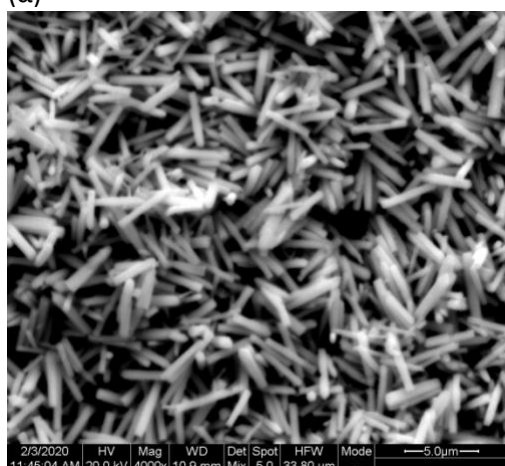
Στα Σχήματα 8.9 έως 8.13, που ακολουθούν απεικονίζονται επιλεγμένες φωτογραφίες SEM του ZnO που συλλέχθηκε ως ίζημα (συμπαραγόμενη κόνις) κατά την υδροθεμική απόθεση του ZnO στα δοκίμια άνθρακα, όπως παραλήφθηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς επίσης παρατίθενται πίνακες με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις (EDS).



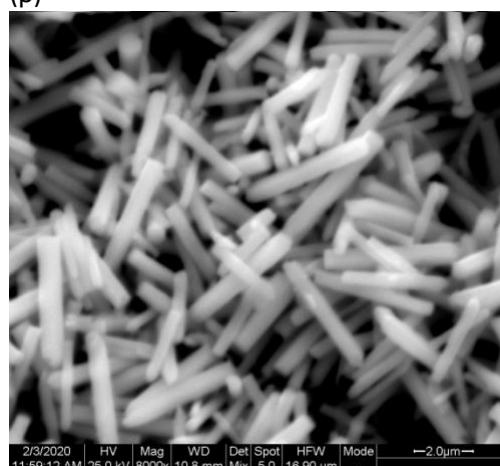
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 8.9. Φωτογραφίες SEM της συμπαραγόμενης κόνεως ZnO κατά την υδροθεμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO στο εργαστηριακά παραγόμενο μη-ενεργοποιημένο ανθρακούχο δοκίμιο C-NaOH-C8 σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Μεγεθύνσεις: 1000x, 2000x, 4000x, 8000x

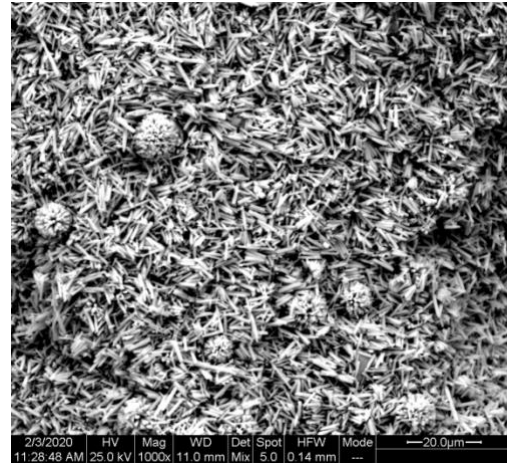
Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

| Elem | Wt % | At % | K Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 4.62 | 15.41 | 0.0068 | 1.1530 | 0.1285 | 1.0004 |
| O K | 13.82 | 34.61 | 0.0399 | 1.1351 | 0.2537 | 1.0022 |
| ZnK | 81.56 | 49.98 | 0.7852 | 0.9584 | 1.0046 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

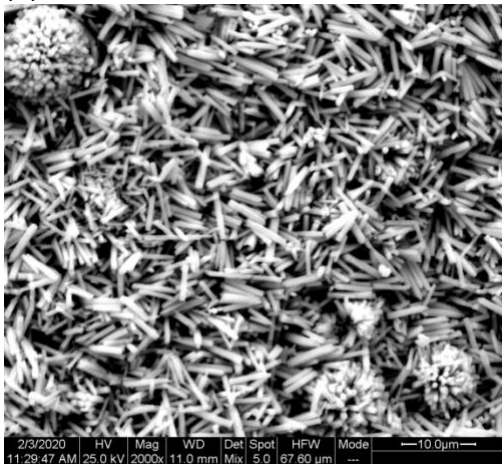
Στο Σχήμα 8.9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, στο δοκίμιο C-NaOH-C8 σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Το υλικό ZnO που παράχθηκε έχει μορφολογία μεμονομένων κυρίως ράβδων και λίγες συνενωμένες διαμορφώνοντας σχηματισμούς "λουλουδιών" (φωτογραφίες (α)-(γ)). Οι ράβδοι εμφανίζουν πρισματικές και πυραμοειδείς απολήξεις (φωτογραφία (δ)) και έχουν διάμετρο μεταξύ 0.2 – 0.6 μm. Στη στοιχειακή ανάλυση η ανίχνευση του στοιχείου C οφείλεται σε αποικοδόμηση του ανθρακούχου δοκιμίου.



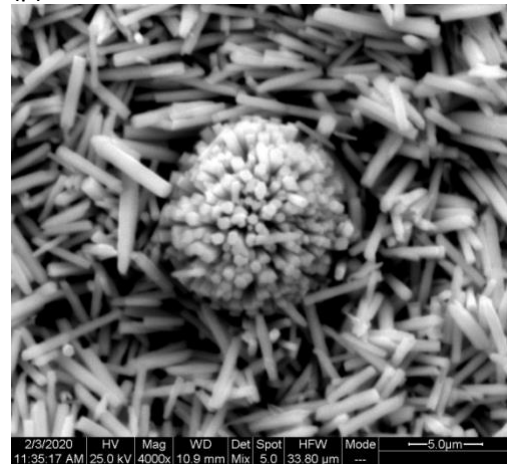
(α)



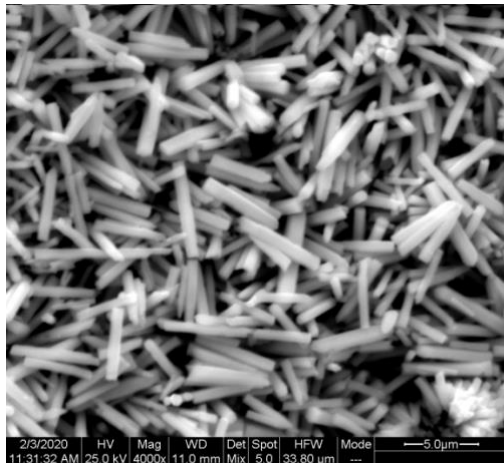
(β)



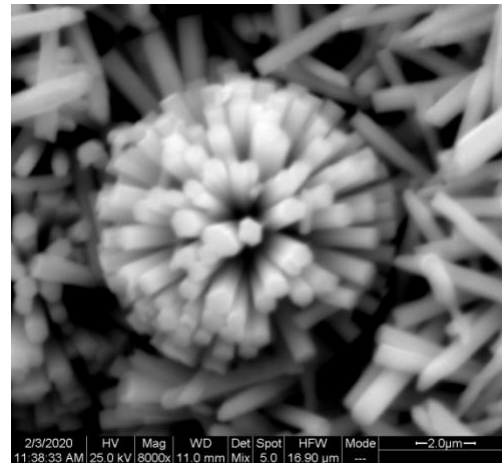
(γ)



(δ)



(δ)



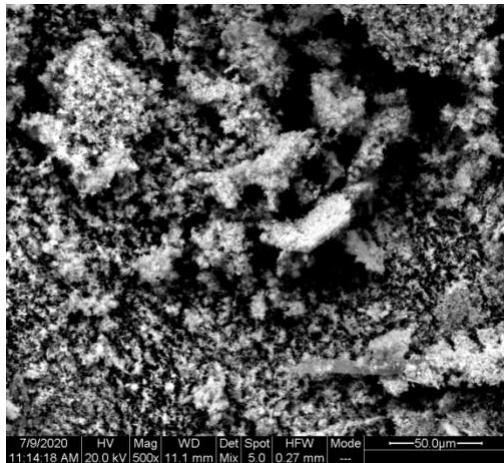
(ε)

Σχήμα 8.10. Φωτογραφίες SEM της συμπαραγόμενης κόνεως ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO στο εργαστηριακά παραγόμενο και ενεργοποιημένο ανθρακούχο δοκίμιο Cact-NaOH-C8 σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Μεγεθύνσεις: 500x, 1000x, 2000x, 4000x, 8000x

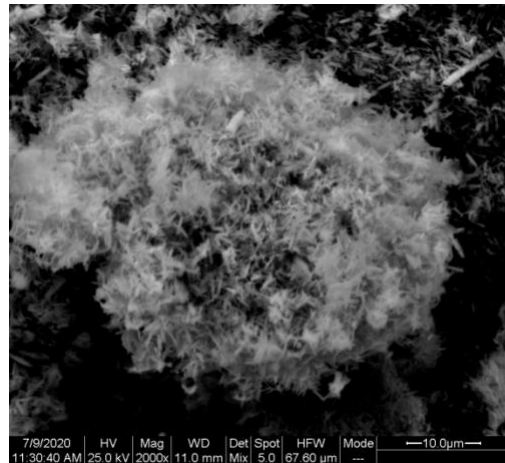
Στο Σχήμα 8.10 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, στο δοκίμιο Cact-NaOH-C8 σε συγκέντρωση 8 M NaOH. Το υλικό ZnO που παράχθηκε έχει μορφολογία μεμονομένων ράβδων και ράβδων συνενωμένων προς σχηματισμούς "λουλουδιών" (φωτογραφίες (α)-(ε)). Οι ράβδοι εμφανίζουν πρισματικές και πυραμοειδείς απολήξεις (φωτογραφίες (γ)-(ε)) και έχουν διάμετρο μεταξύ 0.4 – 0.8 μm. Στη στοιχειακή ανάλυση η ανίχνευση του στοιχείου C οφείλεται σε αποικοδόμηση του ανθρακούχου δοκιμίου.

Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

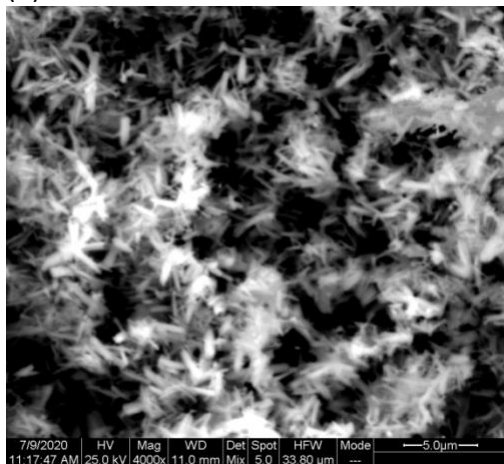
| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 3.20 | 10.93 | 0.0050 | 1.1677 | 0.1335 | 1.0003 |
| O K | 14.64 | 37.53 | 0.0501 | 1.1476 | 0.2977 | 1.0021 |
| ZnK | 82.16 | 51.54 | 0.7877 | 0.9561 | 1.0028 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |



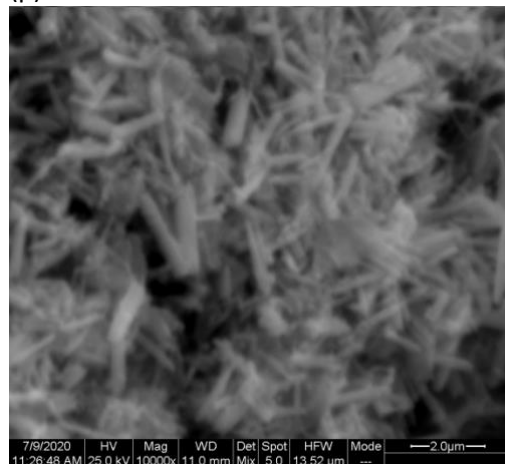
(α)



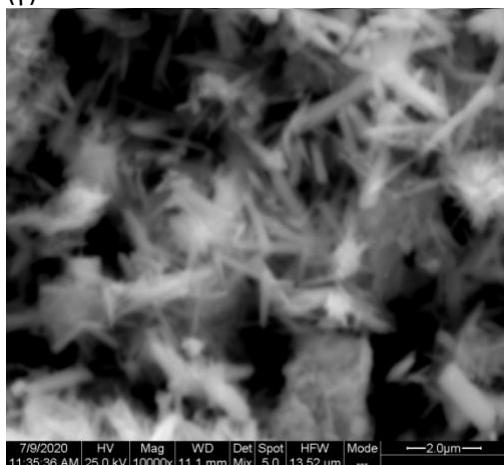
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

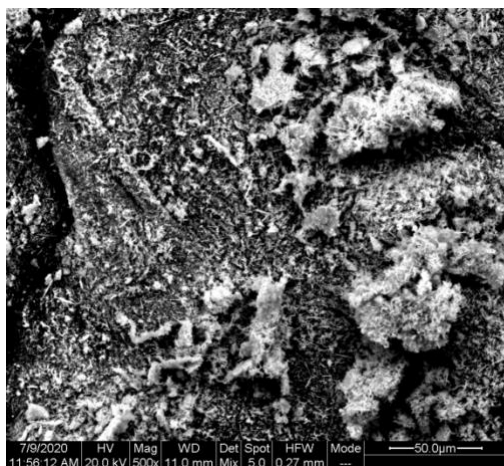
Σχήμα 8.11. Φωτογραφίες SEM της συμπαραγόμενης κόνεως ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO στο εργαστηριακά παραγόμενο και ενεργοποιημένο ανθρακούχο δοκίμιο Cact-NaOH-C0.32 σε συγκέντρωση 0.32 M NaOH. Μεγεθύνσεις: 500x, 2000x, 4000x, 10000x

Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

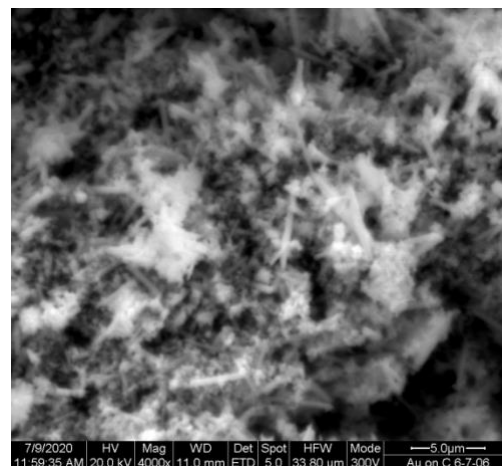
| Elem | Wt% | At% | K-Ratio | Z | A | F |
|------|-------|-------|---------|--------|--------|--------|
| CK | 7.05 | 20.35 | 0.0117 | 1.1411 | 0.1460 | 1.0003 |
| OK | 20.58 | 44.62 | 0.0558 | 1.1233 | 0.2408 | 1.0014 |

| | | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiK | 0.23 | 0.28 | 0.0008 | 1.0792 | 0.3198 | 1.0000 |
| ClK | 0.06 | 0.06 | 0.0004 | 1.0378 | 0.5787 | 1.0002 |
| CaK | 0.34 | 0.30 | 0.0029 | 1.0629 | 0.7949 | 1.0088 |
| FeK | 0.32 | 0.20 | 0.0034 | 0.9734 | 0.9736 | 1.1323 |
| ZnK | 61.00 | 32.36 | 0.5892 | 0.9506 | 0.9985 | 1.0176 |
| AuL | 10.42 | 1.84 | 0.0780 | 0.7666 | 0.9769 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

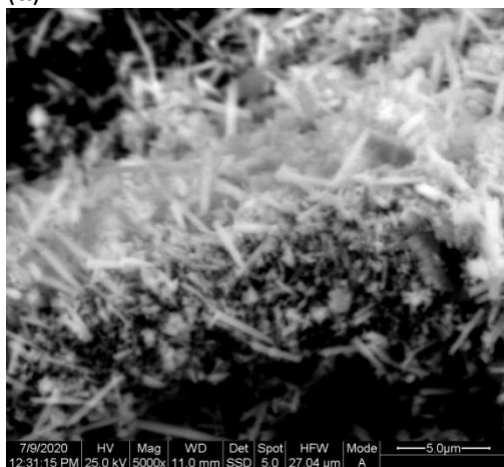
Στο Σχήμα 8.11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, στο δοκίμιο Ca₂-NaOH-CO₂ σε συγκέντρωση 0.32 M NaOH. Το υλικό ZnO που παράχθηκε παρουσιάζει πολλά συσσωματώματα που αποτελούνται από μεμονωμένες ράβδους και συνενωμένες ράβδους σε σχηματισμούς "λουλουδιών" (φωτογραφίες (β)-(ε)). Οι ράβδοι εμφανίζουν πρισματικές και πυραμοειδείς απολήξεις (φωτογραφίες (δ)-(ε)) και έχουν διάμετρο μέχρι 0,2 μm. Στη στοιχειακή ανάλυση η ανίχνευση του στοιχείου C οφείλεται σε αποικοδόμηση του ανθρακούχου δοκιμίου. Τα λοιπά στοιχεία όπως Au, από την επιχρύσωση της κόνεως τα δε Cl Ca, Si, Fe, από το ανθρακούχο υλικό και ίσως τις πρόδρομες πρώτες ύλες.



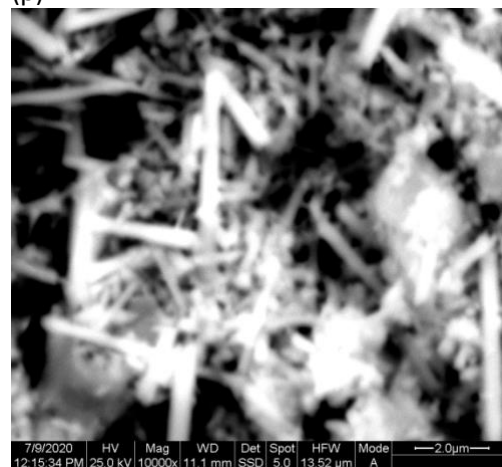
(α)



(β)



(γ)



(δ)

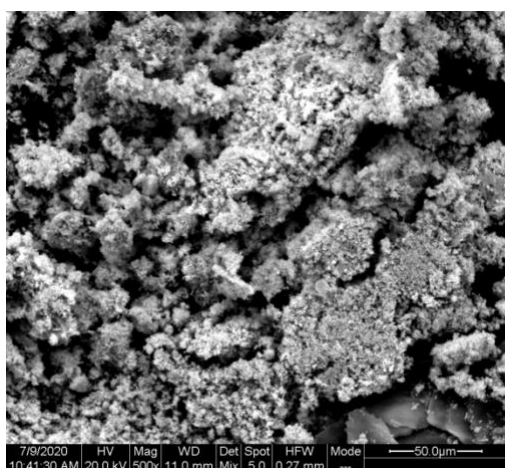
Σχήμα 8.12. Φωτογραφίες SEM της συμπαραγόμενης κόνεως ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO στο εργαστηριακά παραγόμενο και ενεργοποιημένο

ανθρακούχο δοκίμιο Cact-NH₃-C0.32 σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Μεγεθύνσεις: 500x, 5000x, 10000x.

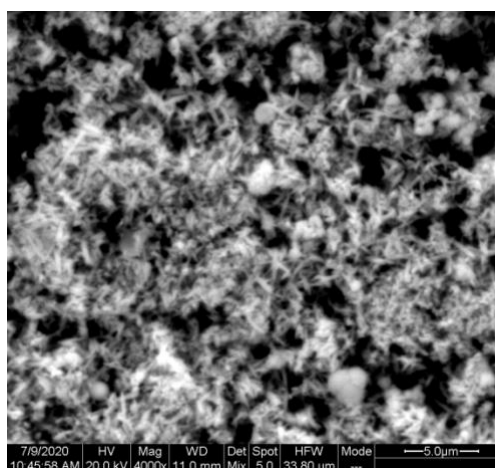
Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 10.75 | 28.10 | 0.0184 | 1.1302 | 0.1515 | 1.0003 |
| O K | 21.03 | 41.29 | 0.0549 | 1.1127 | 0.2342 | 1.0012 |
| MgK | 1.01 | 1.31 | 0.0019 | 1.0696 | 0.1742 | 1.0001 |
| AlK | 0.26 | 0.30 | 0.0007 | 1.0385 | 0.2440 | 1.0001 |
| SiK | 0.31 | 0.35 | 0.0011 | 1.0691 | 0.3366 | 1.0001 |
| ClK | 0.31 | 0.28 | 0.0019 | 1.0266 | 0.5916 | 1.0000 |
| CuK | 0.76 | 0.37 | 0.0072 | 0.9377 | 0.9964 | 1.0142 |
| ZnK | 54.62 | 26.24 | 0.5238 | 0.9405 | 0.9999 | 1.0198 |
| AuL | 10.95 | 1.75 | 0.0817 | 0.7581 | 0.9845 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

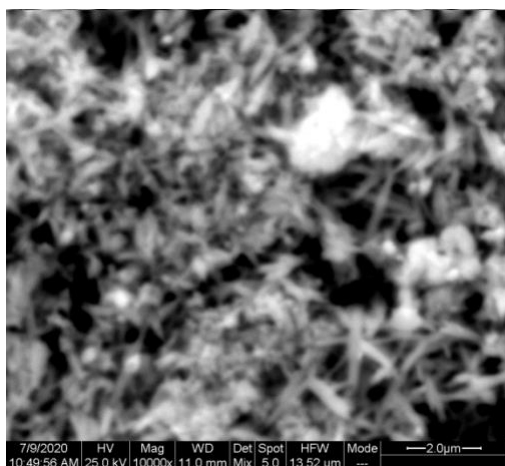
Στο Σχήμα 8.12 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, στο δοκίμιο Cact-NH₃-C0.32 σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Το υλικό ZnO που παράχθηκε παρουσιάζει πολλά συσσωματώματα που αποτελούνται από μεμονωμένες ράβδους και συνενωμένες ράβδους σε σχηματισμούς "λουλουδιών" (φωτογραφίες (α)-(γ)). Οι ράβδοι εμφανίζουν πρισματικές και πυραμοειδείς απολήξεις (φωτογραφίες (δ)) και έχουν διάμετρο μέχρι 0,6 μm. Στη στοιχειακή ανάλυση η ανίχνευση του στοιχείου C οφείλεται σε αποικοδόμηση του ανθρακούχου δοκίμιου. Τα λοιπά στοιχεία όπως Au, από την επιχρύσωση της κόνεως τα δε Cl, Mg, Si, από το ανθρακούχο υλικό και ίσως τις πρόδρομες πρώτες ύλες.



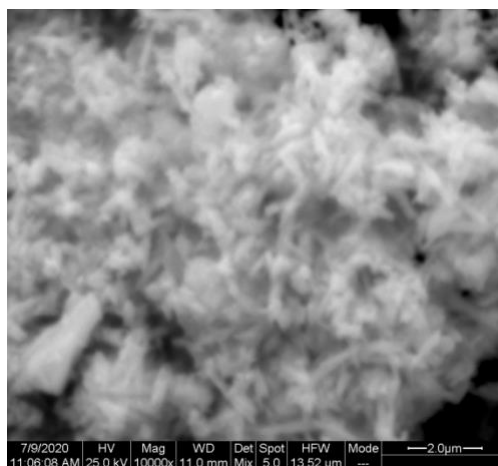
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 8.13. Φωτογραφίες SEM της συμπαραγόμενης κόνεως ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO στο εργαστηριακά παραγόμενο και ενεργοποιημένο ανθρακούχο δοκίμιο ActCcom-NH₃-CO.32 σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Μεγεθύνσεις: 500x, 4000x, 10000x.

Στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS

| Elem | Wt% | At% | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| CK | 6.63 | 18.73 | 0.0105 | 1.1365 | 0.1392 | 1.0003 |
| OK | 20.94 | 44.40 | 0.0572 | 1.1188 | 0.2438 | 1.0012 |
| SiK | 0.89 | 1.08 | 0.0031 | 1.0750 | 0.3246 | 1.0004 |
| ClK | 2.10 | 2.01 | 0.0130 | 1.0318 | 0.5989 | 1.0002 |
| CaK | 0.30 | 0.25 | 0.0025 | 1.0574 | 0.8073 | 1.0099 |
| FeK | 0.80 | 0.48 | 0.0086 | 0.9685 | 0.9780 | 1.1443 |
| CuK | 1.70 | 6.24 | 0.1109 | 0.9423 | 0.9964 | 1.0093 |
| ZnK | 49.20 | 25.53 | 0.4709 | 0.9450 | 0.9999 | 1.0129 |
| AuL | 7.44 | 1.28 | 0.0554 | 0.7613 | 0.9787 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

| Elem | Wt % | At % | K-Ratio | Z | A | F |
|-------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| C K | 5.38 | 15.79 | 0.0090 | 1.1434 | 0.1459 | 1.0004 |
| O K | 20.12 | 44.31 | 0.0604 | 1.1256 | 0.2661 | 1.0016 |
| SiK | 0.92 | 1.16 | 0.0032 | 1.0815 | 0.3239 | 1.0002 |
| ClK | 1.02 | 1.02 | 0.0064 | 1.0379 | 0.6070 | 1.0000 |
| CuK | 54.05 | 29.97 | 0.5164 | 0.9479 | 1.0002 | 1.0078 |
| ZnK | 12.36 | 6.66 | 0.1190 | 0.9505 | 1.0029 | 1.0108 |
| AuL | 6.14 | 1.10 | 0.0460 | 0.7656 | 0.9778 | 1.0000 |
| Total | 100.00 | 100.00 | | | | |

Στο Σχήμα 8.13 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του ιζήματος ZnO κατά την υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO, στο δοκίμιο ActCcom-NH₃-CO.32 σε συγκέντρωση 0.32 M NH₃. Το υλικό ZnO που παράχθηκε παρουσιάζει πολλά συσσωματώματα που αποτελούνται από μεμονωμένες ράβδους και συνενωμένες ράβδους σε σχηματισμούς "λουλουδιών" (φωτογραφίες (β)-(δ)). Οι ράβδοι εμφανίζουν πρισματικές και πυραμοειδείς

απολήξεις (φωτογραφίες (β)-(δ)) και έχουν διάμετρο μέχρι 0,4 μm. Στη στοιχειακή ανάλυση η ανίχνευση του στοιχείου C οφείλεται σε αποικοδόμηση του ανθρακούχου δοκιμίου. Τα λοιπά στοιχεία όπως Au, από την επιχρύσωση της κόπωσης τα δε Cl, Cu, Si, από το ανθρακούχο υλικό και ίσως τις πρόδρομες πρώτες ύλες.

8.3. Αποτελέσματα – Σχολιασμός

- ❖ Το μη ενεργοποιημένο ανθρακούχο δοκίμιο παρουσιάζει πολύ μικρή απόθεση ZnO (απόθεση Zn \approx 1 at.%) συγκριτικά με το αντίστοιχο ενεργοποιημένο (απόθεση Zn \approx 10 at.%)
- ❖ Τα εργαστηριακά παραγόμενα και ενεργοποιημένα ανθρακούχα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε υδροθερμική ανάπτυξη (νανο)δομών ZnO σε συγκέντρωση 0.32 M NaOH έδειξαν καλύτερη κάλυψη της επιφάνειας τους με δομές ZnO συγκριτικά με τα αντίστοιχα δοκίμια όπου η συγκέντρωση του NaOH ήταν 8 M
- ❖ Στην περίπτωση της συγκέντρωσης NaOH 8 M, η μορφολογία των σωματιδίων ZnO που αποτέθηκαν πάνω στα ανθρακούχα δοκίμια ήταν κυρίως μεμονωμένες ράβδοι καθώς και συνενωμένες ράβδοι ZnO προς σχηματισμούς «λουλουδιών», δεν παρατηρούνται συσσωματώματα αλλά οι ράβδοι είχαν ξεκάθαρα όρια και μεγαλύτερες διαστάσεις (0.8 μm). Στην περίπτωση της συγκέντρωσης NaOH 0.32 M, παρατηρούνται σφαιροειδή σωματίδια ZnO καθώς και ελάχιστες συνενωμένες ράβδοι σε σχηματισμούς «λουλουδιών». Οι ράβδοι δεν είχαν ξεκάθαρα όρια, είχαν μικρότερες διαστάσεις και σχημάτιζαν πολλά συσσωματώματα
- ❖ Η παρουσία 0.32 M NH₃ αντί 0.32 M NaOH ευνόησε τη δημιουργία ράβδων ZnO μεγαλύτερου μήκους πάνω στο ανθρακούχο δοκίμιο
- ❖ Το εμπορικό δοκίμιο ενεργού άνθρακα εμφάνισε παρόμοια συμπεριφορά απόθεσης ZnO με το εργαστηριακά παραγόμενο που επεξεργάστηκε στις ίδιες συνθήκες
- ❖ Παράλληλα με την απόθεση ZnO πάνω στο ανθρακούχο υλικό, συμπαράχθηκε και ίζημα ZnO

8.4. Βιβλιογραφία 8^{ου} κεφαλαίου

1. Skoog, Holler, Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, 2002, σελ. 331-332, 350-352, 633-638
2. Μ.Οξενκιούν – Πετροπούλου, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης εργαστηριακές ασκήσεις», δεύτερη έκδοση, Αθήνα 2003, σελ.21-26

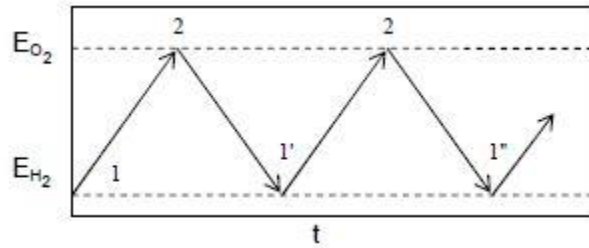
9. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΝΕΟΛΑΚΗΣ / ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΜΕ ΑΠΟΘΕΣΗ ZnO

9.1. Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ηλεκτροαναλυτική τεχνική για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να ελέγξουμε αν μια αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, να προσδιορίσουμε τις κινητικές σταθερές οξειδοαναγωγικών δράσεων, να μελετήσουμε την προσρόφηση/εναπόθεση ουσιών στην επιφάνεια ηλεκτροδίων και να υπολογίσουμε τα ανώτατα κατειλημμένα (HOMO) και κατώτατα μη κατειλημμένα (LUMO) μοριακά τροχιακά οργανικών μορίων (πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων κ.ά.) από τα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής, αντίστοιχα [1].

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης (cyclic linear sweep voltammetry) είναι μια από τις ηλεκτροχημικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού η οποία εμπίπτει στην κατηγορία των ποτενσιοδυναμικών πειραματικών μεθόδων. Εξαιτίας της ραγδαίας ανάπτυξης των ελεγχόμενων από υπολογιστές πειραματικών εξαρτημάτων με αυτόματη συλλογή δεδομένων καθώς και εξαιτίας της ανάπτυξης μαθηματικής μοντελοποίησης για την περιγραφή ποτενσιοδυναμικών καμπυλών, η χρήση αυτών των πειραματικών μεθόδων έχει αυξηθεί πολύ τις τελευταίες δεκαετίες. Οι τεχνικές επιτρέπουν την εξασφάλιση των βασικών χαρακτηριστικών του υπό μελέτη συστήματος, πρωταρχικά με τα χαρακτηριστικά που αφορούν τον μηχανισμό των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια καθώς και τις κινητικές τους παραμέτρους σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα [2].

Η κυκλική βολταμετρία επιπλέον χαρακτηρίζεται ως μη στατική μέθοδος σάρωσης δυναμικού, καθώς το δυναμικό που εφαρμόζεται, μεταβάλλεται διαρκώς, με ελεγχόμενο ρυθμό. Είναι η κατ' εξοχήν διαγνωστική μέθοδος, χρησιμοποιούμενη για την αρχική μελέτη του μηχανισμού ηλεκτροχημικών δράσεων (στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων) και γενικότερα στην έρευνα ηλεκτροχημικών συστημάτων στα οποία οι ποσοτικοί προσδιορισμοί δεν έχουν μεγάλη αξία, συγκριτικά με τα ποιοτικά συμπεράσματα για τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα που συμβαίνουν στο σύστημα. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το επιβαλλόμενο δυναμικό μεταβάλλεται τριγωνικά. Στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιασδήποτε μορφής ανάδευση του ηλεκτρολύτη, επιβάλλεται μια γραμμικά μεταβαλλόμενη με το χρόνο τάση, $E = E_i \pm ut$, ξεκινώντας από μια αρχική τιμή E_i , που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση E_f με μια ταχύτητα u . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή E_i .



Σχήμα 9.1. Μεταβολή του δυναμικού σάρωσης ως προς το χρόνο [3]

Τα ανερχόμενα και τα κατερχόμενα τμήματα κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε ανοδική και καθοδική σάρωση του ηλεκτροδίου, που διαδέχονται η μια την άλλη (Σχήμα 9.1). Στις ανοδικές σαρώσεις διεξάγονται οξειδωτικές δράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνεπάγονται αναγωγικές δράσεις. Τα πιο συνήθη όρια σάρωσης δυναμικού είναι τα δυναμικά έκλυσης H_2 και O_2 , προκειμένου να αναγεννάται και να ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αφού με την έκλυση των αερίων απομακρύνονται τα κατάλοιπα των οποιοδήποτε αντιδράσεων.

Το κέντρο του συστήματος είναι το ηλεκτρολυτικό κελί με χρήση διάταξης τριών ηλεκτροδίων, ενώ το δυναμικό ελέγχεται εξωτερικά μέσω μια ηλεκτρονικής διάταξης, γνωστής ως ποτενσιοστάτης. Το κελί των τριών ηλεκτροδίων περιέχει τρία ηλεκτρόδια, για τον έλεγχο της ρυθμιζόμενης μεταβλητής (δυναμικό) και τη μέτρηση της απόκρισης (ρεύμα).

Το ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση – και ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode, WE) – πρέπει να παρουσιάζει τη συμπεριφορά του πολωμένου ηλεκτροδίου σε όσο το δυνατό μεγαλύτερο εύρος δυναμικού – παράθυρο δυναμικού – για την ελεύθερη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Για αυτό πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, να εμφανίζουν πάνω σ' αυτό μεγάλη υπέρταση η καθοδική έκλυση του H_2 και η ανοδική έκλυση O_2 (οι δύο κυριότερες αντιδράσεις που καθορίζουν τα όρια του παράθυρου δυναμικού), ανάλογα με τον διαλύτη, και επιπλέον να διαθέτει ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες ή εκλεκτικότητα στο ηλεκτροχημικό σύστημα που εξετάζεται. Βασικό ρόλο στο εύρος του παράθυρου δυναμικού διαδραματίζουν οι φέροντες ηλεκτρολύτες (ουσίες ευδιάλυτες στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη, που διαθέτουν ιόντα μεγάλης ευκινησίας και διύστανται πλήρως), που προστίθενται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα για να αυξήσουν την αγωγιμότητά του, να μειώσουν το φαινόμενο της ιοντικής μετανάστευσης και να ρυθμίσουν την ιοντική του ισχύ σε συγκεντρώσεις που είναι 10^2 - 10^4 φορές μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το ρόλο του ηλεκτροδίου εργασίας παίρνουν τα δοκίμια του άνθρακα.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode – RE) πρέπει να εμφανίζει συμπεριφορά ιδανικά μη-πολούμενου ηλεκτροδίου, δηλαδή, να διατηρεί σταθερό δυναμικό ακόμα και αν διαρρέεται από μικρή ένταση ρεύμα. Συνήθως, ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται το ηλεκτρόδιο καλομέλανα και το ηλεκτρόδιο $Ag/AgCl$. Το τρίτο ηλεκτρόδιο είναι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode – CE), που αποτελείται από αδρανές ηλεκτροδιακό υλικό (στη συγκεκριμένη περίπτωση Pt). Η επιφάνεια αυτού του ηλεκτροδίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του WE, ώστε τα φαινόμενα

πόλωσης να μην επηρεάζουν το δυναμικό του. Συνήθως, ανάμεσα στους χώρους του WE και του CE παρεμβάλλεται γέφυρα άλατος, για την αποφυγή δημιουργίας παράσιτου δυναμικού. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται πρέπει να συνδυάζουν μερικά βασικά χαρακτηριστικά, όπως να είναι ηλεκτροχημικά ανενεργοί, να έχουν καλή διαλυτική ικανότητα ως προς όλα τα συστατικά του διαλύματος (και ειδικά τις ηλεκτρενεργές ουσίες), να είναι υψηλής καθαρότητας, να διατηρούν την υγρή κατάσταση και τις φυσικές ιδιότητές τους για την περιοχή των θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης να διαθέτουν τις απαιτούμενες από τις εκάστοτε συνθήκες πρωτικότητες και διηλεκτρικές σταθερές.

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού λαμβάνει τιμές από λίγα mVs^{-1} μέχρι 106 mVs^{-1} . Για ταχύτητες σάρωσης ως και 5 mVs^{-1} η αντίδραση διεξάγεται κάτω από ημιστατικές συνθήκες, γιατί το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σταθερό για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για ταχύτητες άνω των 10 mVs^{-1} στο σύστημα επικρατούν πλέον μη στατικές συνθήκες, ενώ μέχρι τα 50 mVs^{-1} περίπου, οι συνθήκες χαρακτηρίζονται σαν ψευδοποτενσιοστατικές και για μεγαλύτερες τιμές ποτενσιοδυναμικές. Πολύ μεγάλες ταχύτητες, ωστόσο, συνήθως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (πχ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη) [3,4,5].

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Η παράσταση της μεταβολής της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού λέγεται (κυκλικό) βολταμμογράφημα. Στην ανοδική σάρωση η απόκριση του ρεύματος είναι το βολταμμογράφημα γραμμικής σάρωσης δυναμικού με το O να ανάγεται σε R . Στην αντίστροφη (καθοδική) σάρωση, τα στοιχεία R κοντά στο ηλεκτρόδιο οξειδώνονται σε O , οπότε προκύπτει η ανοδική κορυφή. Το διάγραμμα ρεύματος – χρόνου συνήθως διπλώνεται στο σημείο αντιστροφής, κι έτσι πρακτικά προκύπτει η συγκεκριμένη μορφή καμπύλης. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο [3,5].

Η ύπαρξη ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου γίνεται αντιληπτή από την απότομη αύξηση της απόλυτης τιμής της έντασης του ρεύματος σε κάποιο δυναμικό, ανάλογα του φαινομένου και της ταχύτητας σάρωσης, παρουσιάζοντας έτσι μια κορυφή (peak) στο βολταμμογράφημα. Από την μελέτη των κορυφών είναι δυνατόν να προκύψουν συμπεράσματα για την αντιστρεπτότητα του φαινομένου, για το αν παρεμβάλλονται ενδιάμεσα προϊόντα, αν το φαινόμενο πραγματοποιείται σε ένα ή σε περισσότερα στάδια, αν ακολουθεί ή προηγείται χημική αντίδραση, αν παρουσιάζονται φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμποδισμού. Γενικότερα, αποκτούνται επαρκή στοιχεία για τη διαλεύκανση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού [3].

Λεπτομερής ανάλυση της κυκλικής βολταμμετρίας καταλήγει επίσης σε ολοκληρωτικές εξισώσεις, οι οποίες ζητείται να μπορούν να επιλυθούν αριθμητικά. Γενικά υπάρχουν δύο ακραίες περιπτώσεις του μελετούμενου συστήματος: μια διεργασία πλήρως αντιστρεπτού ηλεκτροδίου και μια διεργασία πλήρως αναντιστρεπτού ηλεκτροδίου.

- Αντιδράσεις αντιστρεπτού ηλεκτροδίου:

Κάθε κορυφή ρεύματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης αντιστοιχεί σε κάθε αντίδραση του ηλεκτροδίου. Εάν τα δυναμικά ισορροπίας των ηλεκτροδίων είναι παραπλήσια, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτά μπορεί να υπερκαλύπτονται (να συμπίπτουν). Κάθε βολταμμογράφημα χαρακτηρίζεται από κάποια βασικά δεδομένα.

Αυτά είναι:

I. δυναμικό (E_p) και ρεύμα (I_p) της κορυφής

II. δυναμικό ημίσεως κύματος (half-wave potential) ($E_{1/2}$ όταν $I=I_{d/2}$)

III. δυναμικό στο μισό της κορυφής ($E_{p/2}$ όταν $I=I_{p/2}$).

Στην υπόθεση αντίδρασης του πλήρως αντιστρεπτού ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση των ενεργών ιόντων στην επιφάνεια, σε κάθε σημείο του της καμπύλης πόλωσης, πρέπει να ακολουθεί την εξίσωση του Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0,r}}{C_{r,t}}$$

Η εξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από τον χρόνο μπορεί να εκφραστεί από την εξής σχέση:

$$E_r = E_t - vt$$

Οπότε και προκύπτει μια σχέση της εξάρτησης του ρυθμού της συγκέντρωσης των οξειδωμένων και ανηγμένων ειδών από το χρόνο και το ρυθμό σάρωσης του δυναμικού:

$$\frac{C_{0,r}}{C_{r,t}} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_t - vt - E^0) \right]$$

Οι εξισώσεις αυτές αποτελούν τα θεμέλια για την εξαγωγή μιας μαθηματικής περιγραφής του γενικού σχήματος της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Το ρεύμα (max) κορυφής δίνεται από την σχέση:

$$i_p = 0,4463nFc_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2}$$

Ενώ τα δυναμικά κορυφής και μισής κορυφής ικανοποιούνται από τις :

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{nF}$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = 2,2 \frac{RT}{nF}$$

Από τις εξισώσεις που προηγήθηκαν, μπορεί να καθοριστεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση ή να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης των ηλεκτροδραστικών ειδών.

- Αντιδράσεις αντιστρεπτού ηλεκτροδίου

Η οριακή συνθήκη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την περίπτωση αυτή δίνεται αρκετά ικανοποιητικά από την εξίσωση:

$$\frac{i}{nFA} = D_0 \left(\frac{dc_0(x,t)}{dx} \right)_{x=0} = k(t)c_0(0,t)$$

Όπου

$$k(t) = k^0 \exp \left\{ -a \frac{nF}{RT} (E_t - E^0) \right\}$$

Με επίλυση των εξισώσεων λαμβάνεται μια γενική περιγραφή της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης πόλωσης. Έτσι το ρεύμα κορυφής δίνεται από:

$$i_p = 0,4958nFc_o^* \left(\frac{anF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2}$$

Ενώ τα δυναμικά κορυφής και μισής κορυφής δίνονται από τις

$$i_p = 0,4958nFc_o^* \left(\frac{anF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2}$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{18,57RT}{anF}$$

Αν η ανοδική σάρωση πραγματοποιηθεί πέρα από την καθοδική κορυφή, έτσι ώστε το στρώμα διάχυσης να είναι πολύ πυκνό και το καθοδικό ρεύμα να εξασθενίσει ώστε να τείνει στο μηδέν, τότε η συγκέντρωση του R στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ισοδυναμεί με C_o^* (στα πλαίσια ενός παράγοντα $\sqrt{D_o/D_R}$). Συνεπώς, η ποσότητα του R που είναι διαθέσιμη για οξειδωση στην αντίστροφη σάρωση είναι ίση με την διαθέσιμη ποσότητα O στην ανοδική σάρωση και η κορυφή του ρεύματος έχει το ίδιο σχήμα και ένταση με το ρεύμα της ανοδικής σάρωσης, αλλά αναδιπλωμένο στο $E = E_{1/2}$ και με άλλο σύμβολο [5].

Η μαθηματική επίλυση του προβλήματος αυτού λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις που ισχύουν όταν η ταχύτητα των ηλεκτροδραστικών ιόντων ελέγχεται από τη διάχυση και με τις αρχικές οριακές συνθήκες που αναφέρθηκαν καταλήγει στη σχέση:

$$I_c = zFS C_{ox}^b \sqrt{\pi D_{ox} a} \cdot x(at)$$

όπου $a = zFu/RT$ και u : η ταχύτητα σάρωσης (Vs^{-1}).

Η εξίσωση εκφράζει τη συνάρτηση ρεύματος στην περίπτωση μιας απλής αντιστρεπτής δράσης με διαλυτό προϊόν αναγωγής για την οποία η γραφική παράσταση της συνάρτησης ρεύματος $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$ συναρτήσσει του δυναμικού $(E - E_{1/2})$. z [2].

Όταν η συνάρτηση $\sqrt{\pi} \cdot x(at)$ παίρνει την μέγιστη τιμή, η μετρούμενη πυκνότητα ρεύματος της βολταμπερομετρικής κορυφής σε Amperes δίνεται από τη σχέση:

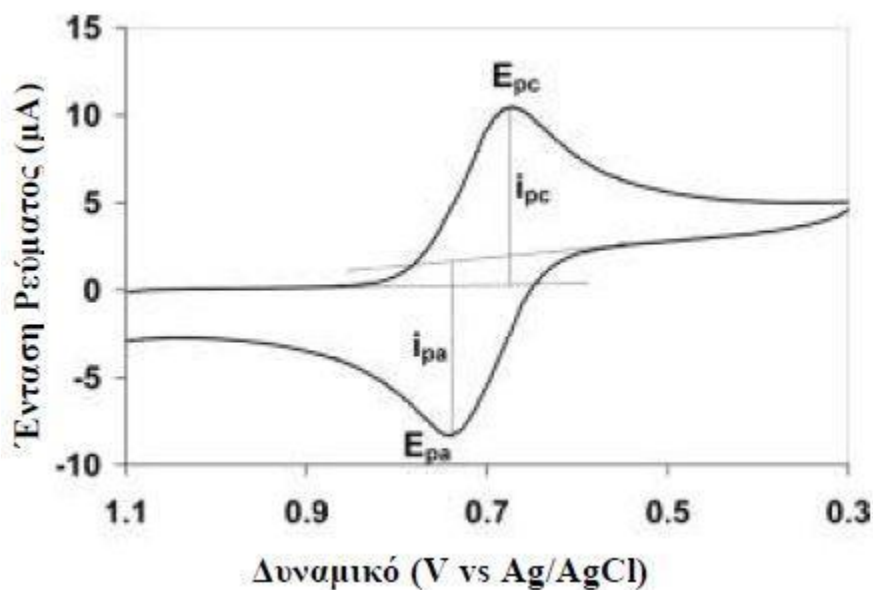
$$I_{pc} = 0,4463 \cdot zF C_{ox}^b \left(\frac{zF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} C_{ox}^{1/2}$$

Αποδεικνύεται επίσης ότι για τα χαρακτηριστικά μεγέθη του βολταμπερομετρικού κύματος ισχύουν οι σχέσεις:

$$E_{pc/2} = E_{1/2} + 1,09 \frac{RT}{zF}$$

$$|E_{pc} - E_{1/2}| = |E_{pc} - E_{pa}| = 2,2 \frac{RT}{zF}$$

Ένα τυπικό βολταμογράφημα απεικονίζεται στο Σχήμα 9.2.



Σχήμα 9.2. Τυπικό βολταμογράφημα και αντίστοιχα χαρακτηριστικά του

Όταν το δυναμικό αντιστροφής είναι λιγότερο αρνητικό και τέτοιο ώστε το καθοδικό ρεύμα να είναι ακόμη σημαντικό στο σημείο αντιστροφής, το στρώμα διάχυσης είναι λεπτότερο, η συγκέντρωση του R φτάνει πιο γρήγορα στο μηδέν λόγω απόστασης από το ηλεκτρόδιο, και η προκύπτουσα ανοδική κορυφή είναι μικρότερη. Ωστόσο, προκύπτει ότι, αν το ανοδικό ρεύμα της κορυφής μετρηθεί από μια γραμμή ίση με το καθοδικό ρεύμα, το οποίο θα έχει ρεύσει κατά την διάρκεια της ανοδικής κορυφής, και με την σάρωση του δυναμικού να κατευθύνεται προς την αρνητική φορά, τότε ο λόγος του ανοδικού προς το καθοδικό ρεύμα ισοδυναμεί με 1 ακριβώς [3]:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

Ο διαχωρισμός κορυφών συχνά χρησιμοποιείται ως κριτήριο για το κατά πόσο μια διεργασία είναι αντιστρεπτή. Εφόσον η κατεύθυνση του δυναμικού είναι διαφορετική για κάθε κορυφή, το σήμα του iR είναι επίσης διαφορετικό έτσι ώστε η ωμική πτώση δυναμικού στο διάλυμα να αυξάνει το διαχωρισμό των κορυφών.

Εξαγωγή σε μηδενική ταχύτητα σάρωσης επιτρέπει την διόρθωση. Εφόσον το σήμα της σάρωσης δυναμικού αλλάζει στο σημείο αντιστροφής, το σήμα του χωρητικού ρεύματος επίσης αλλάζει. Έτσι, στο σημείο αντιστροφής συνήθως παρατηρείται ασυνέχεια ρεύματος. Άλλα διαγνωστικά κριτήρια της κυκλικής βολταμετρίας για την περίπτωση απλής αντιστρεπτής δράσης είναι:

$$|E_{pc} - E_{pa}| = 0,853(RT/zF)$$

$$|E_{pc} - E_{1/2}| = 0,853(RT/zF)$$

$$I_{pc} / \nu^{1/2}$$

$$E_{pc}$$

$$E_d = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{ox}^b$$

όπου όλα τα παραπάνω είναι σταθερά μεγέθη, ανεξάρτητα της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού.

Η απόκριση του δεύτερου και των επακόλουθων κύκλων ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτή του πρώτου κύκλου αλλά με τις κορυφές του ρεύματος να μειώνονται κάπως σε πλάτος. Ο λόγος για τη μείωση αυτή είναι ότι η συγκέντρωση των O και R δεν επιστρέφει στις αρχικές συνθήκες σε κάθε τέλος ενός κύκλου. Κατά την πορεία του πρώτου κύκλου, $C_O(x) = C_O^*$ αρχικά, και $C_R(x)=0$. Ακολουθώντας την καθοδική κορυφή, το O εξαντλείται σταδιακά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το R που σχηματίζεται διαχέεται μακριά από το ηλεκτρόδιο. Στην αντιστροφή σάρωση, η μορφή R οξειδώνεται σε O αλλά παραμένει μια περιοχή όπου $C_O < C_O^*$ και $C_R > 0$. Στους επακόλουθους κύκλους, στην απόκριση φαίνεται η συγκέντρωση της μάζας του O να έχει μειωθεί. Στους πολλαπλούς κύκλους, αποκαθίσταται μια κατάσταση ισορροπίας, με φθίνοντα κύματα συγκέντρωσης να διαδίδονται μέσα στο διάλυμα [3,5].

Είναι αρκετά σύνηθες ένα ή και τα δύο μέλη ενός ζεύγους ηλεκτροδίων να προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, φαινόμενο που αν και παρουσιάζει ενδιαφέρον, είναι στην προκειμένη περίπτωση ανεπιθύμητο. Μπορεί να μειωθεί ή να εξαλειωθεί με την αλλαγή του υλικού του διαλύματος ή του ηλεκτροδίου. Τα φαινόμενα προσρόφησης στη κυκλική βολταμετρία είναι αρκετά έντονα και συνήθως μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν.

9.2 Μελέτη χωρητικότητας πυκνωτή μέσω της κυκλικής βολταμετρίας

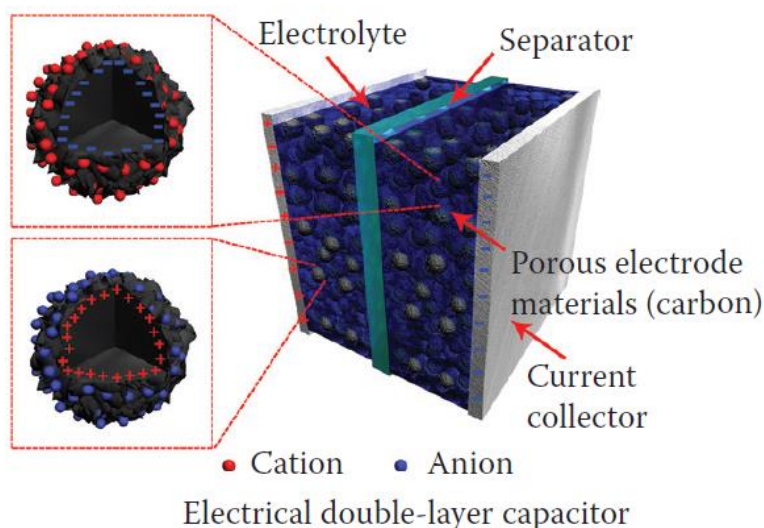
Πυκνωτής

Πυκνωτής είναι μια συσκευή που αποθηκεύει ενέργεια μέσω διαχωρισμό φορτίου σε ένα ηλεκτρικό πεδίο και μπορεί να απελευθερώνει το αποθηκευμένο φορτίο (ενέργεια) υπό μορφή ηλεκτρικού ρεύματος. Η χωρητικότητα είναι το μέτρο του αποθηκευμένου φορτίου για δεδομένη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στους πυκνωτές, η ποσότητα του ηλεκτρικού φορτίου που αποθηκεύεται σε κάθε ηλεκτρόδιο (Q) είναι ανάλογη της διαφοράς δυναμικού (V) μεταξύ θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου και η χωρητικότητα (C) ορίζεται ως :

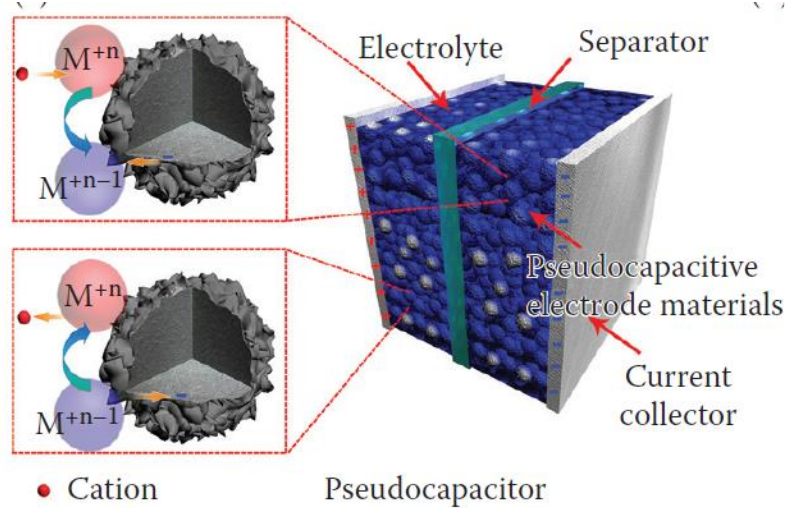
$$C=Q/V$$

Ηλεκτροχημικός Πυκνωτής

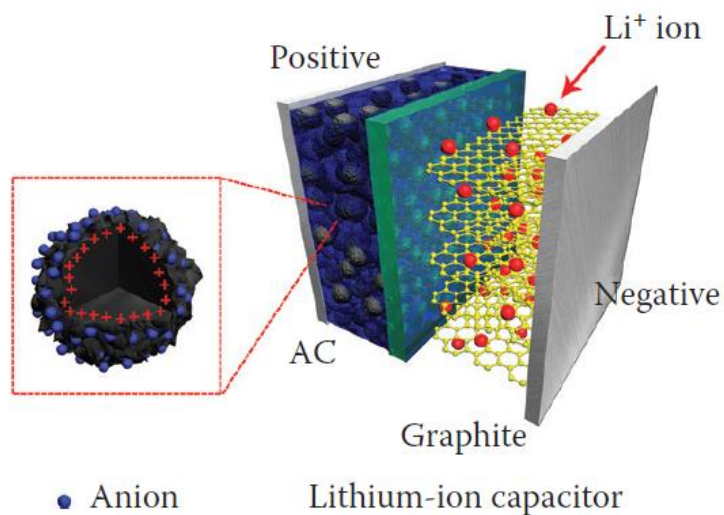
Με βάση το μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου, οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: (1) πυκνωτές ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (EDLCs), όπου η χωρητικότητα δημιουργείται από τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.3α, (2) ψευδοπυκνωτές, που βασίζονται σε γρήγορες και αντιστρεπτές φαρανταϊκές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3β και (3) υβριδικό ηλεκτροχημικό πυκνωτές. Οι τελευταίοι, χρησιμοποιούν και τους δύο μηχανισμούς – ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και φαρανταϊκής χωρητικότητας για την αποθήκευση φορτίου [6].



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 9.3. (α) Πυκνωτής ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, (β) ψευδοπυκνωτής, (γ) υβριδικός πυκνωτής

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια σχετικά γρήγορη και συμβατική ποτενσιοδυναμική ηλεκτροχημική τεχνική για τον εντοπισμό εν δυνάμει ηλεκτροδιακών υλικών και ηλεκτρολυτών για την εφαρμογή τους ως ηλεκτροχημικοί πυκνωτές. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κυκλική σάρωση ανοδικών και καθοδικών δυναμικών μεταξύ ενός παραθύρου που ορίζεται από τα δυναμικά διάσπασης του ηλεκτρολύτη και στη μέτρηση των ρευμάτων που προκύπτουν από τη σάρωση αυτή.

Για έναν ιδανικό πυκνωτή, η σταθερή κυκλική σάρωση δυναμικών ($\pm V/s$) οδηγεί σε ένα σταθερό και ισοδύναμο ρεύμα ($\pm I$) και η καμπύλη κυκλικού βολταμογραφήματος είναι της μορφής ορθογωνίου παραλληλογράμμου (Σχήμα 9.4). Στις πραγματικές λειτουργικές

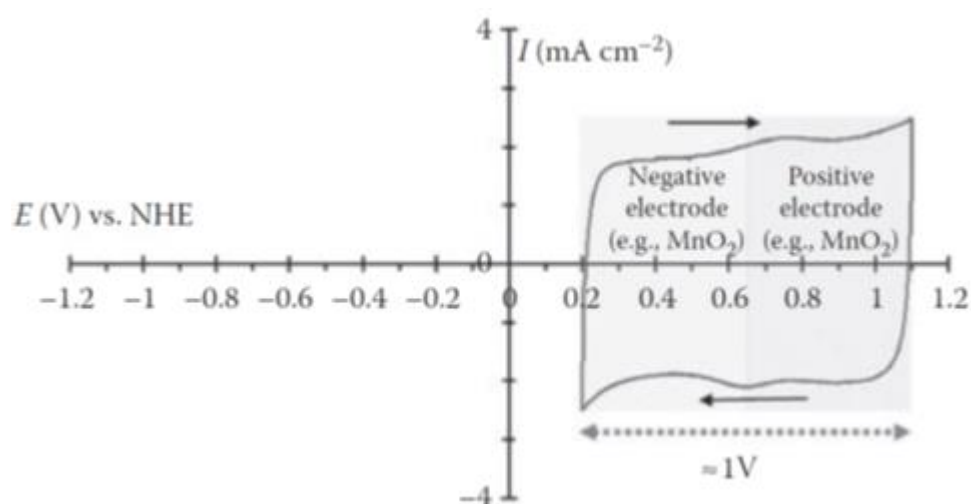
συνθήκες όμως οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές συχνά αποκλίνουν από την ιδανική κατάσταση. Άλλα υλικά ηλεκτροδίων μπορεί να εμφανίζουν φαρανταϊκά χαρακτηριστικά χωρίς καθόλου σταθερή χωρητικότητα, όπου οι αντιστρεπτές οξειδοαναγωγικές κορυφές δημιουργούν αντιστρεπτή ψευδοχωρητικότητα. Η περιοχή που περικλείεται από τα κυκλικά βολταμογραφήματα αντιστοιχούν στη συνολική ποσότητα του αποθηκευμένου φορτίου. Τα δεδομένα της κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό την ειδική χωρητικότητα (C σε F/g) μέσω της ολοκλήρωσης της απόκρισης του ρεύματος μέσω της εξίσωσης :

$$C = \int I \frac{dV}{\Delta V m v_s}$$

όπου I είναι το ρεύμα (A), ΔV το παράθυρο δυναμικού (V), m η μάζα του ενεργού υλικού (g), και v_s η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ($V s^{-1}$). Τελικά η χωρητικότητα υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(V) dV}{2 \cdot v_s |V_2 - V_1|}$$

Όπου ο συντελεστής $\frac{1}{2}$ μπαίνει για τον υπολογισμό του φορτίου είτε στην εμπρόσθια είτε στην οπισθέλκουσα σάρωση και πρέπει να συνυπολογίζεται στην εξίσωση γιατί η εγκλειόμενη περιοχή του κυκλικού βολταμογραφήματος αναφέρεται και στις δύο σαρώσεις [6,7].

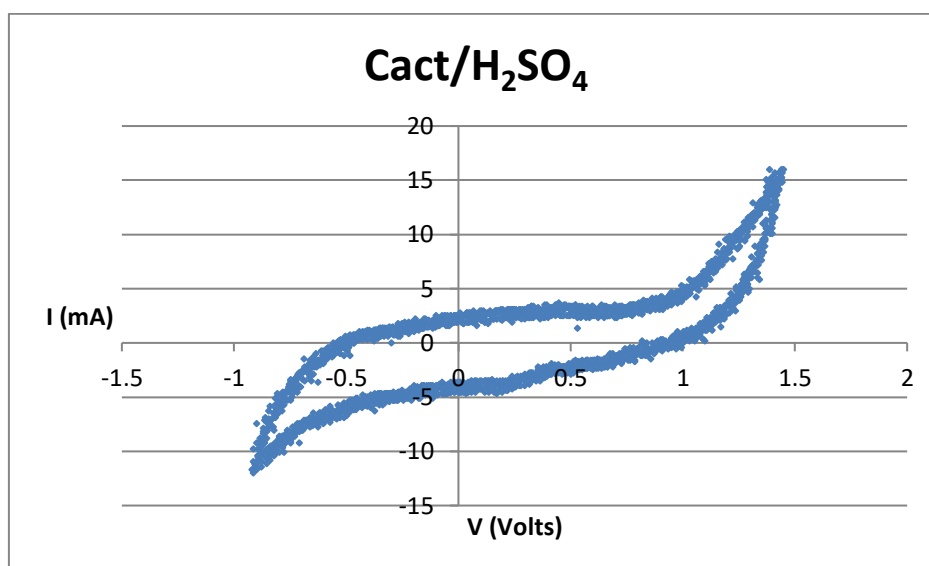


Σχήμα 9.4. Σχηματική αποϊκόνιση κυκλικού βολταμογραφήματος ηλεκτροχημικού πυκνωτή $MnO_2 // MnO_2$ με ηλεκτρόδια $\alpha-MnO_2$ σε υδατικό διάλυμα $0.5 M K_2SO_4$

9.3. Χαρακτηρισμός των ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα H₂SO₄

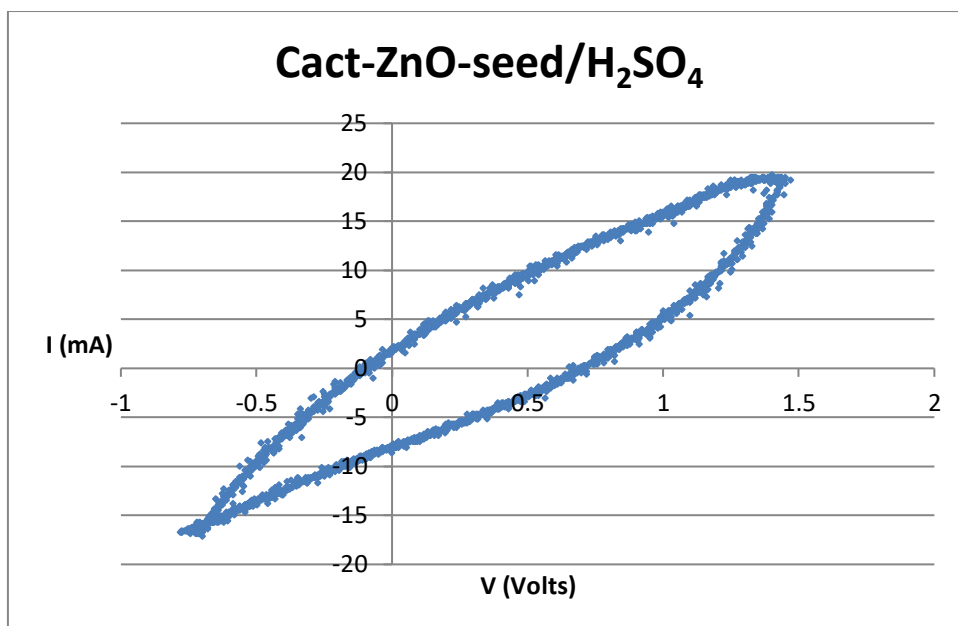
Για το χαρακτηρισμό των ηλεκτροδίων μέσω της κυκλικής βολταμετρίας, χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτροχημικό κελί τριών χώρων ίδιας κατασκευής. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το εκάστοτε ανθρακούχο δοκίμιο, ως αντίθετο ηλεκτρόδιο μία πλάκα από επιπλατινωμένη πλατίνα (διαμέτρου 2.5 cm) και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο Hg/Hg₂Cl₂ σε κορεμένο διάλυμα KCl. Το κελί συνδέθηκε με τον ποτενσιοστάτη Potensioscan Wenking, POS 88 της BANK ELEKTRONIK. Τα σήματα εξόδου (ένταση ρεύματος, δυναμικό) λαμβάνονταν σε ένα Η/Υ μέσω μιας ενσωματωμένης κάρτας και επεξεργάζονταν περαιτέρω.

Στα Σχήματα 9.5 – 9.9 απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμογράφημα της επεξεργασίας των εργαστηριακά παρασκευασμένων ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα H₂SO₄ 1M. Η σάρωση του δυναμικού πραγματοποιήθηκε μεταξύ των περιοχών -1 V έως + 1.5 V με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s.



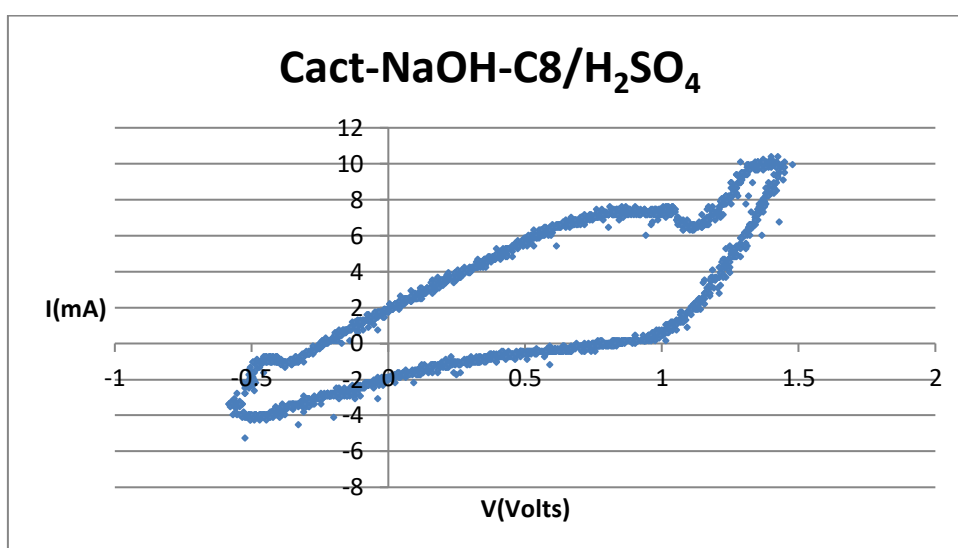
Σχήμα 9.5. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.5, στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +1 V μια μικρή αύξηση της έντασης του ρεύματος χωρίς να παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +1 V.



Σχήμα 9.6. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-ZnOseed σε διάλυμα H_2SO_4 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

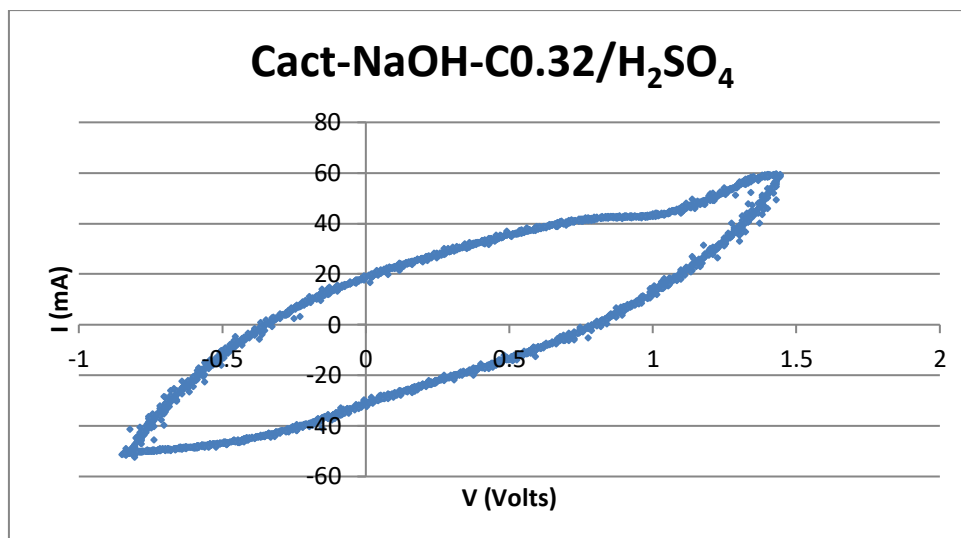
Με βάση το Σχήμα 9.6. στο κυκλικό βολταμογράφημα δεν παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές και από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη.



Σχήμα 9.7. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NaOH-C8 σε διάλυμα H_2SO_4 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

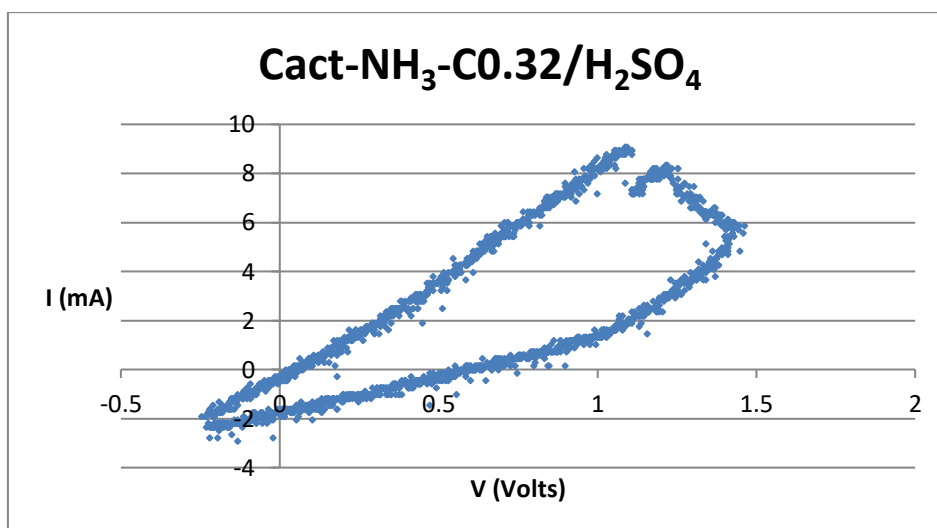
Με βάση το Σχήμα 9.7 στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +1 V μια απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος. Επίσης παρατηρείται και μικρή φαρανταϊκή δράση οξειδοαναγωγής στα +0.8 V από πιθανή προσρόφηση / εκρόφηση οξυγόνου ή/και δημιουργία ηλεκτροχημικά αντιστρεπτών οξυγονούχων ομάδων. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας και η ψευδοχωρητικότητα από την

εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +1 V.



Σχήμα 9.8. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NaOH-C0.32 σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.8 στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +1 V μια μικρή αύξηση της έντασης του ρεύματος χωρίς να παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +1 V.



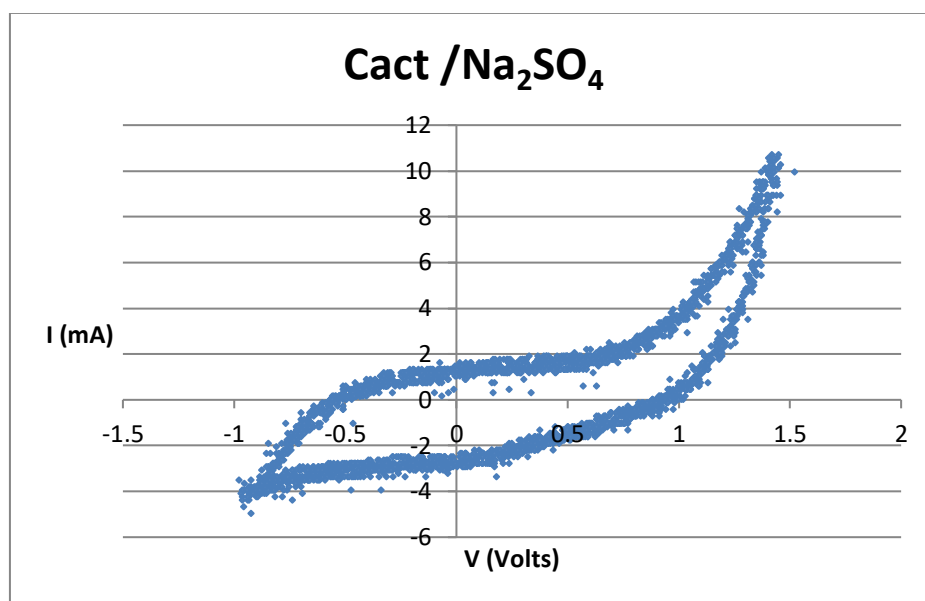
Σχήμα 9.9. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NH₃-C0.32 σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.9. στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μια μικρή φαρανταϊκή δράση οξειδοαναγωγής στα +1.1 V από πιθανή προσρόφηση / εκρόφηση οξυγόνου ή/και δημιουργία ηλεκτροχημικά αντιστρεπτών οξυγονούχων ομάδων. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας και η ψευδοχωρητικότητα από την

εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +1.5 V.

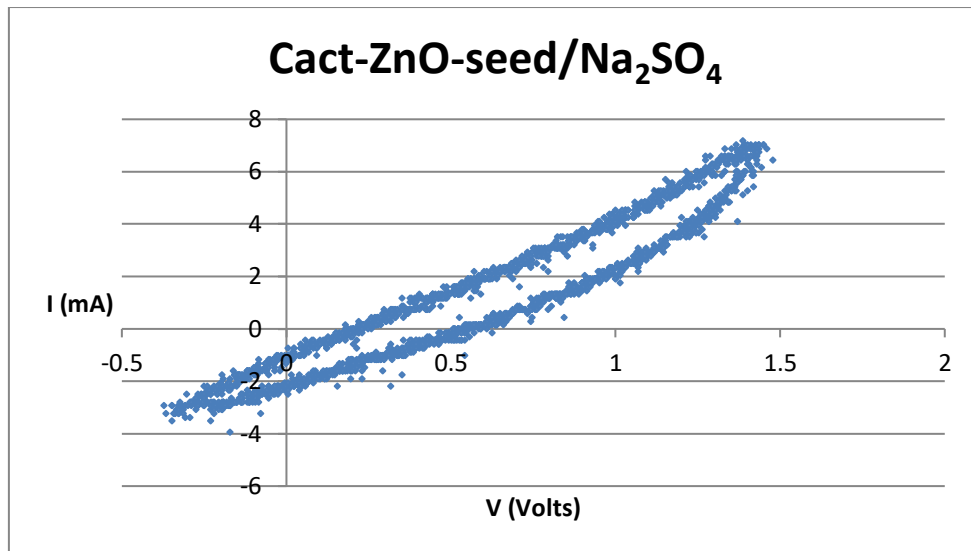
9.4. Χαρακτηρισμός των ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα Na₂SO₄

Στα Σχήματα 9.10 – 9.14 απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμογράφημα της επεξεργασίας των εργαστηριακά παρασκευασμένων ανθρακούχων ηλεκτροδίων με απόθεση ZnO σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα Na₂SO₄ 1 M. Η σάρωση του δυναμικού πραγματοποιήθηκε μεταξύ των περιοχών -1 V έως + 1.5 V με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s.



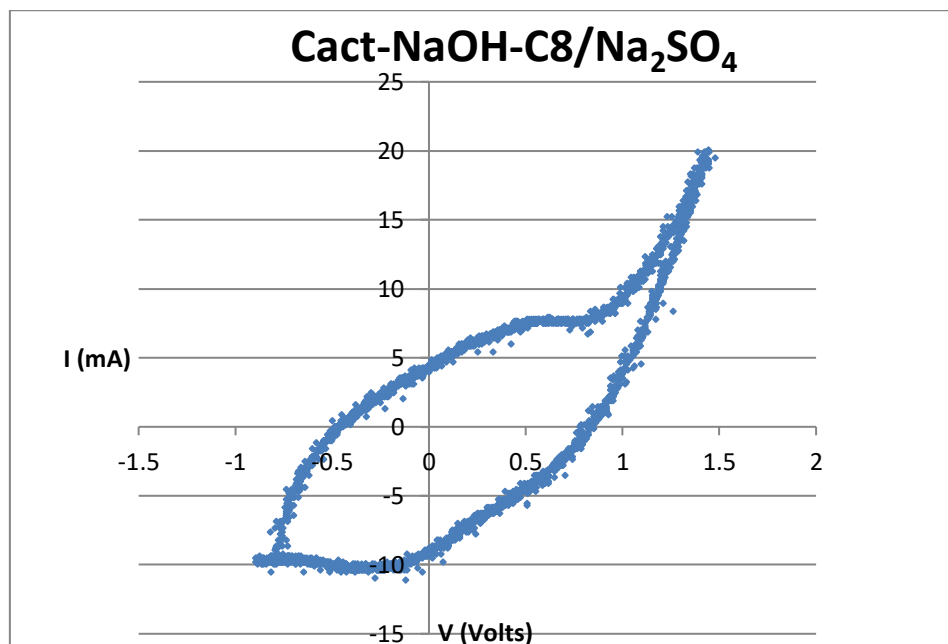
Σχήμα 9.10. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact σε διάλυμα Na₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.10 στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +0.7 V μια απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος χωρίς να παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +0.7 V.



Σχήμα 9.11. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-ZnOseed σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

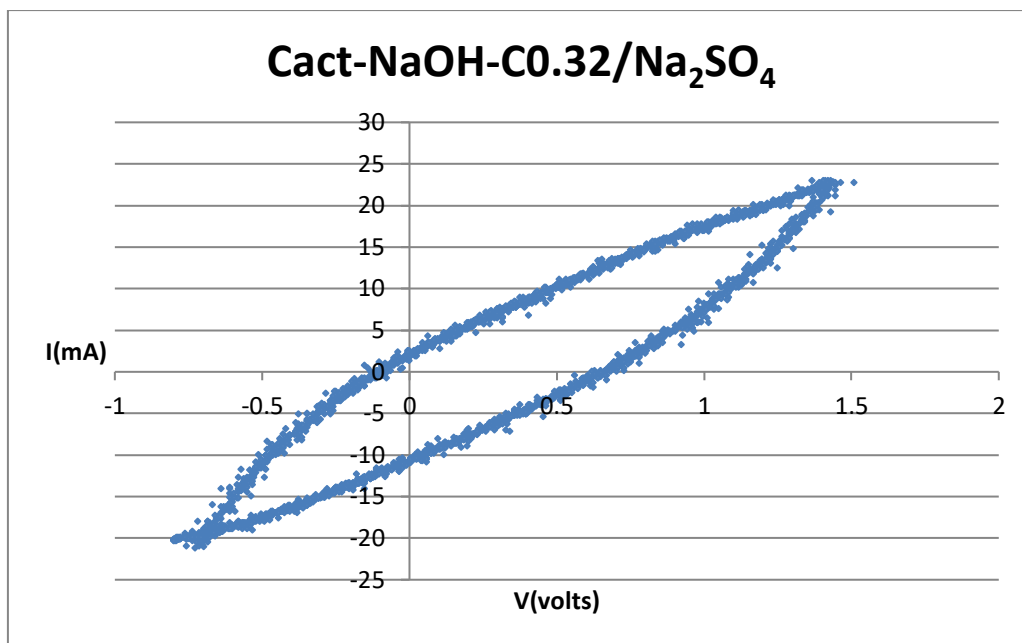
Με βάση το Σχήμα 9.11 στο κυκλικό βολταμογράφημα δεν παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές και από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη.



Σχήμα 9.12. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NaOH-C8 σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

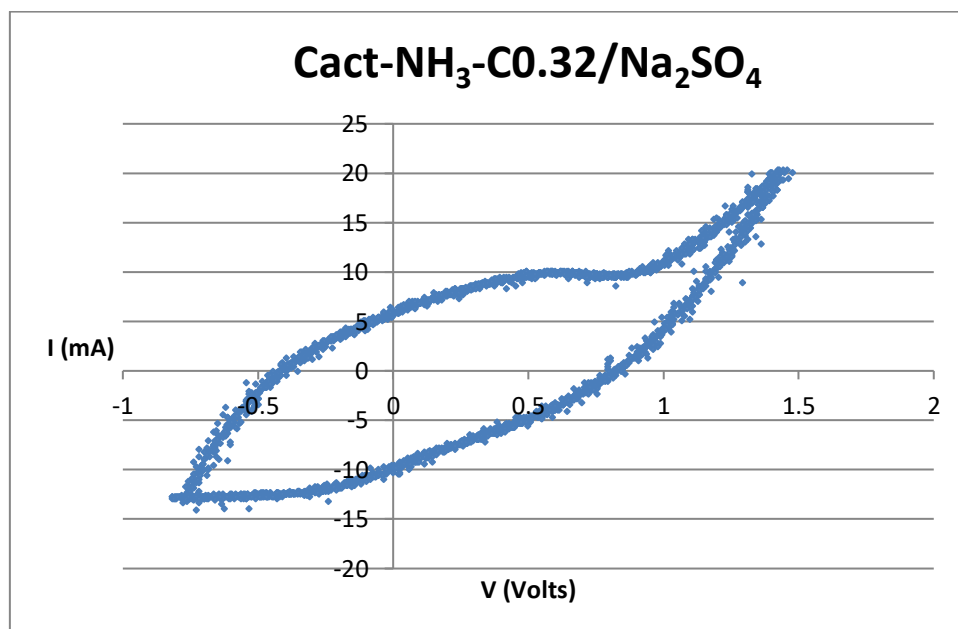
Με βάση το Σχήμα 9.12. στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +0.8 V μια απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος χωρίς να παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα

διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +0.8 V.



Σχήμα 9.13. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NaOH-C0.32 σε διάλυμα H_2SO_4 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.13. στο κυκλικό βολταμογράφημα δεν παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές και από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη.



Σχήμα 9.14. Κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου Cact-NH₃-C0.32 σε διάλυμα H_2SO_4 1 M στην περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s

Με βάση το Σχήμα 9.14. στο κυκλικό βολταμογράφημα παρατηρείται μετά τα +0.8 V μια απότομη αύξηση της έντασης του ρεύματος χωρίς να παρατηρούνται φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές κορυφές. Από το διάγραμμα μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα διπλοστιβάδας από την εμβαδομέτρηση της περιοχής που περικλείεται από την καμπύλη σαρώνοντας μέχρι τα +0.8 V.

9.5. Αποτελέσματα

Από τις εμβαδομετρήσεις των καμπυλών των πιο πάνω βολταμογραφημάτων προέκυψε ο κάτωθι πίνακας τιμών ειδικής ηλεκτροχημικής χωρητικότητας (F/g, F/cm²) (Πίνακας 9.1.) καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα (Σχήμα 9.15 - :

Πίνακας 9.1. Τιμές ειδικής ηλεκτροχημικής χωρητικότητας των εργαστηριακά παραγόμενων ανθρακούχων ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα 1 M H₂SO₄ και 1 M Na₂SO₄ με βάση τα κυκλικά βολταμογραφήματα

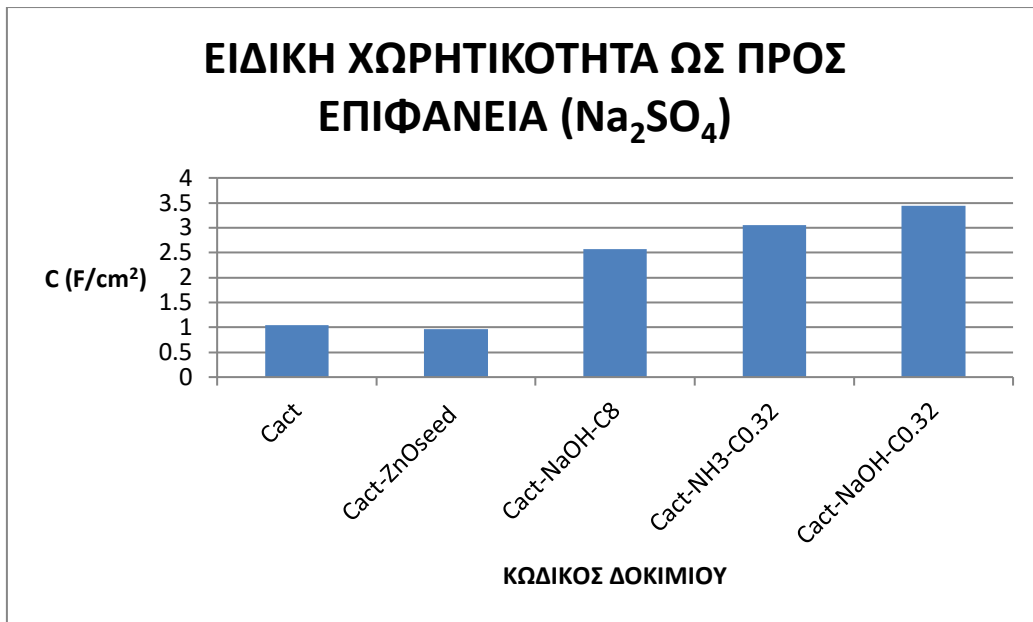
| Υλικό | Επιφάνεια (cm ²) | Μάζα (g) | Ειδική χωρητικότητα | | | |
|-----------------------------|------------------------------|----------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | | | H ₂ SO ₄ 1 M | | Na ₂ SO ₄ 1 M | |
| | | | F/g | F/cm ² | F/g | F/cm ² |
| Cact | 0.98 | 0.040 | 72.00 | 2.93 | 25.75 | 1.05 |
| Cact-ZnOseed | 0.98 | 0.058 | 66.00 | 3.94 | 16.03 | 0.96 |
| Cact-NaOH-C8 | 1.12 | 0.029 | 47.98 | 1.26 | 98.00 | 2.57 |
| Cact-NaOH-C0.32 | 1.37 | 0.067 | 189.24 | 9.32 | 69.93 | 3.44 |
| Cact-NH ₃ -C0.32 | 1.23 | 0.030 | 30.86 | 0.76 | 124.75 | 3.06 |



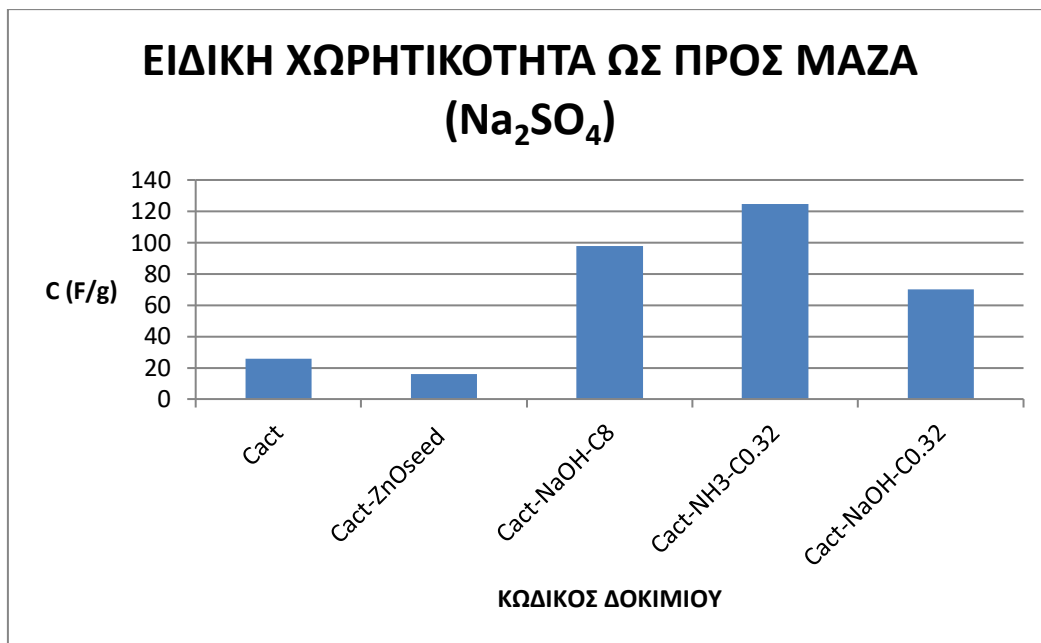
Σχήμα 9.15. Ραβδογράμματα ειδικής χωρητικότητας ως προς την επιφάνεια των ανθρακούχων δοκιμών που μετρήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M (περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s)



Σχήμα 9.16. Ραβδογράμματα ειδικής χωρητικότητας ως προς τη μάζα των ανθρακούχων δοκιμών που μετρήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα H₂SO₄ 1 M (περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s)



Σχήμα 9.16. Ραβδογράμματα ειδικής χωρητικότητας ως προς την επιφάνεια των ανθρακούχων δοκιμίων που μετρήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα Na_2SO_4 1 M (περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s)



Σχήμα 9.17. Ραβδογράμματα ειδικής χωρητικότητας ως προς τη μάζα των ανθρακούχων δοκιμίων που μετρήθηκαν μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε διάλυμα Na_2SO_4 1 M (περιοχή δυναμικών -1 V έως + 1.5 V και πίσω, με ταχύτητα σάρωσης 5 mV/s)

9.6. Σχολιασμός

Με βάση τα παραπάνω ραβδογράμματα εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα :

Ηλεκτρολύτης H₂SO₄ 1 M

- ❖ Το ηλεκτρόδιο του ενεργοποιημένου άνθρακα, και του αντίστοιχου με λεπτό στρώμα ZnO (χωρίς υδροθερμική επεξεργασία) εμφανίζουν αρκετά καλές τιμές ειδικής χωρητικότητας επιφανείας και μάζας δηλ. 3 με 4 F/cm² και 66 με 72 F/g, αντίστοιχα.
Ο ενεργοποιημένος (ενεργός) άνθρακας φέρει επίσης επιφανειακές οξυγονούχες ομάδες και δεν είναι ηλεκτροχημικά αδρανής στο διάλυμα H₂SO₄, με αποτέλεσμα να εμφανίζει και ψευδοχωρητικότητα που ενισχύει τη συνολική χωρητικότητα που εμφανίζει
- ❖ Η μεγαλύτερη χωρητικότητα 189 F/g, 9 F/cm² παρατηρείται στο ηλεκτρόδιο Cact-NaOH-CO.32 όπου οι εναποθετιμένες, στον ενεργοποιημένο άνθρακα, δομές ZnO ήταν υπό μορφή πολύ μικρών σφαιροειδών σωματιδίων καθώς και συνενωμένων ράβδων πολύ μικρής διαμέτρου σε σχηματισμούς «λουλουδιών»
- ❖ Τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια με μεγαλύτερου μεγέθους αποθέσεις ZnO Cact-NaOH-C8 και Cact-NH₃-CO.32, εμφανίζουν μικρότερες χωρητικότητες. Επομένως, θα πρέπει να επαναληφθούν εκ νέου οι περιπτώσεις αυτές ώστε να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα

Ηλεκτρολύτης Na₂SO₄ 1 M

- ❖ Το ηλεκτρόδιο του ενεργοποιημένου άνθρακα, και του αντίστοιχου με λεπτό στρώμα ZnO (χωρίς υδροθερμική επεξεργασία) εμφανίζουν μικρές τιμές ειδικής χωρητικότητας επιφανείας και μάζας με δηλ. 1 F/cm² και 25 με 16 F/g, αντίστοιχα
Ο ενεργοποιημένος (ενεργός) άνθρακας είναι ηλεκτροχημικά αδρανής στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα διάλυμα Na₂SO₄
- ❖ Τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια Cact-NaOH-C8, Cact-NaOH-CO.32 και Cact-NH₃-CO.32, που εμφανίζουν αρκετά καλές τιμές ειδικής χωρητικότητας επιφανείας και μάζας δηλ. μεταξύ 2.5 με 3 F/cm² και 70 με 125 F/g. Οι μικροδιαφορές που εμφανίζουν μεταξύ τους δεν μπορούν ακόμη να αποδοθούν σε διαφορές στην εναποθετιμένη μορφολογία ZnO, αλλά θα πρέπει να επαναληφθούν εκ νέου οι περιπτώσεις αυτές για να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα

9.6. Βιβλιογραφία 9^{ου} κεφαλαίου

1. A. Καραντώνης, Χημική Κινητική – Ηλεκτροχημεία, Εργαστηριακός Οδηγός 2019, Εργ. Άσκηση H33 Κυκλική Βολταμετρία, σελ 17-29
2. P. Kounaves Samuel, "Voltammetric Techniques", Settle, Frank A. ed. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997
3. N. Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμεών, 2002, σελ. 349-356
4. A. Bismarck, M.E. Kumru, J. Springer, J. Simitzis, Applied Surface Science 143, 1999, 45-55
5. D. Grosser, Jr.; "Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of reaction mechanisms"; VCH, 1st edition, New York 1993, 1-80

6. Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors, Edited by Cheng Zhong, Yida Deng, Wenbin Hu, Daoming Sun, Xiaopeng Han, Jinli Qiao, Jiuju Zhang, CRC Press, 2016, Taylor & Francis Group
7. George Z. Chen “Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation”, Progress in Natural Science: Materials International 2013; 23(3): 245–255

10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1. Γενικά συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στο συνδυασμό ενός ανθρακούχου υλικού εργαστηριακής σύνθεσης με (νανο)δομές ZnO. Αρχικά, μελετήθηκε η προεπεξεργασία του ανθρακούχου υλικού, καθώς και οι συγκεντρώσεις των πρώτων υλών ώστε να υπάρξει η καλύτερη δυνατή απόθεση μικροδομών/νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) με τη μέθοδο της υδροθερμικής επεξεργασίας σε ήπιες συνθήκες.

Η κατασκευή των δοκιμών, έγινε με υλικά τα οποία είναι οικονομικά (σε αυτό συνεισέφερε το οικονομικό γεωργικό παραπροϊόν (βιόμαζα ελαιοπυρήνα), αλλά και η φαινολική ρητίνη που είναι φθηνή για την κατηγορία των ρητινών), ώστε η προοπτική τους να αξιοποιηθούν να είναι ευρεία. Τα ανθρακούχα υλικά που προέρχονται από το γεωργικό παραπροϊόν (ελαιοπυρήνα) και συγκεκριμένα σε συνδυασμό με ρητίνη Νεολάκη/Hexa, υπάγονται στην κατηγορία του ετερογενούς άνθρακα / περίπτωση (πολυ)κοκκωδών ανθράκων. Το ZnO είναι ένα ευρέως χρησιμοποιήσιμο πολυλειτουργικό υλικό που ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσής του, λαμβάνεται σε διάφορες μορφολογίες. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την απόθεσή του είναι η υδροθερμική αντίδραση σε υδατικά διαλύματα άλατος/βάσεως σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον μεθοδολογία.

Επίσης, η διερεύνηση της καταλληλότητας των δοκιμών για την προοπτική της χρησιμοποίησης/αξιοποίησής τους ως ηλεκτρόδια σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές, έγινε με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας.

Τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα :

- ❖ Με βάση τα αποτελέσματα του XRD η καλύτερη απόθεση κρυσταλλικού ZnO παρατηρείται στο δοκίμιο ενεργοποιημένου άνθρακα που επεξεργάστηκε στη χαμηλή συγκέντρωση του μητρικού διαλύματος βάσης NaOH, όπου είναι περισσότερο διακριτές οι κύριες κορυφές ανάκλασης των επιπέδων (100), (002) και (101) του ZnO πάνω στο υπόστρωμα του άνθρακα. Κωδικός υλικού: Cact-NaOH-C0.32. Αμέσως επόμενο είναι το υλικό Cact-NH₃-C0.32, όπου η βάση NaOH αντικαταστάθηκε με την NH₃ αντίστοιχης σε αντίστοιχης συγκέντρωσης διάλυμα
- ❖ Με βάση τα αποτελέσματα από το SEM η απόθεση του στοιχείου Zn στο ενεργοποιημένο δοκίμιο άνθρακα Cact-NaOH-C8 φθάνει το 10 at.%. Οι αποθέσεις (νανο)δομών ZnO στα ενεργοποιημένα δοκίμια ήταν καλύτερες στη χαμηλή συγκέντρωση (0.32 M) της χρησιμοποιούμενης βάσης (NaOH ή NH₃) στο μητρικό διάλυμα. Στην περίπτωση της συγκέντρωσης 0.32 M NaOH, παρατηρούνται σφαιροειδή σωματίδια ZnO καθώς και συνενωμένες ράβδοι σε σχηματισμούς «λουλουδιών». Η παρουσία 0.32 M NH₃ ευνόησε τη δημιουργία ράβδων ZnO μεγαλύτερου μήκους πάνω στο ανθρακούχο δοκίμιο. Παράλληλα με την απόθεση ZnO πάνω στο ανθρακούχο υλικό, συμπαράχθηκε και ίζημα ZnO
- ❖ Από τις μετρήσεις της ειδικής χωρητικότητας μάζας και επιφανείας που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας συμπεραίνεται ότι γενικά οι εναποθέσεις ZnO στα ενεργοποιημένα ανθρακούχα ηλεκτρόδια οδήγησαν σε αρκετά

υψηλές τιμές της (ενδεικτικά οι μέγιστες 3 F/cm² και 70 με 125 F/g στον ηλεκτρολύτη Na₂SO₄ και 189 F/g, 9 F/cm² στον ηλεκτρολύτη H₂SO₄). Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με της βιβλιογραφίας [1,2]

Συμπερασματικά, τα υλικά αυτά μπορούν να μελετηθούν εκτενέστερα και να αξιοποιηθούν στην κατασκευή ηλεκτροχημικών (υπερ)πυκνωτών.

10.2. Προτάσεις

Προτείνεται η συνέχιση της έρευνας στο συγκεκριμένο θέμα και ειδικότερα:

- ❖ Να μελετηθεί η απόθεση ZnO στα δοκίμια ενεργοποιημένου άνθρακα χρησιμοποιώντας ακόμη μικρότερες συγκεντρώσεις μητρικών διαλυμάτων με την υδροθερμική μέθοδο, ώστε να ξεκινήσει η πυρήνωση της δομής ZnO πάνω στο άνθρακα και όχι στο διάλυμα
- ❖ Να μελετηθεί η απόθεση άλλων μορφολογιών (νανο)δομών ZnO πάνω στα δοκίμια ενεργοποιημένου άνθρακα
- ❖ Να χαρακτηρισθούν τα υβριδικά ηλεκτρόδια άνθρακα/ZnO μέσω της ηλεκτροχημικής εμπέδησης και στα καλύτερα ηλεκτρόδια να πραγματοποιηθούν πειράματα γαλβανοστατικής φόρτισης/εκφόρτισης της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας

10.3. Βιβλιογραφία 10^{ου} κεφαλαίου

1. E.R. Ezeigwe, M.T.T. Tan, P.C.W. Siong, “One-step green synthesis of graphene/ZnO nanocomposites for electrochemical capacitors”, *Ceramics International* 41 (2015) 715–724
2. J. Liu, M. Lu, J. Yang, J. Cheng, W. Cai, “Capacitive desalination of ZnO/activated carbon asymmetric capacitor and mechanism analysis”, *Electrochimica Acta* 151 (2015) 312–318