

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ & ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ
ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΗΘΜΩΝ
ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΒΕΖΥΡΗ Μ. ΧΑΡΙΤΩΜΕΝΗ
ΦΥΣΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ
2012

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Κ. Κορδάτος, Επίκ. Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Β. Ρηγοπούλου Κασελούρη, Ομότιμη καθηγήτρια ΕΜΠ

Χ. Φτίκος, Ομότιμος καθηγητής ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Κ. Κορδάτος, Επίκ. Καθηγητής ΕΜΠ

Β. Ρηγοπούλου Κασελούρη, Ομότιμη καθηγήτρια ΕΜΠ

Χ. Φτίκος, Ομότιμος καθηγητής ΕΜΠ

Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Κ. Κόλλια, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Σ. Χαμηλάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Ν. Κανελλόπουλος, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα(Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, την καθηγήτρια κ. Βασιλεία Ρηγοπούλου-Κασελούρη και τον καθηγητή κ. Χρήστο Φτίκο, οι οποίοι μου παρείχαν τη δυνατότητα εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Θέλω θερμά να ευχαριστήσω τον Δρ. Νίκο Κανελλόπουλο, διευθυντή του Εργαστηρίου Μεμβρανών και Υλικών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς και νυν πρόεδρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την ευκαιρία που μου έδωσε και τη συνεχή υποστήριξη που μου παρείχε, επιστημονική και οικονομική, όλα αυτά τα χρόνια.

Ο Δρ. Γιώργος Καρανικολός αποτέλεσε κύριο συντελεστή αυτής της προσπάθειας. Η συστηματική του καθοδήγηση ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Τον ευχαριστώ από καρδιάς για τις γνώσεις που μου μετέφερε και την εμπιστοσύνη του.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Γιώργο Πιλάτο για την άμεση και καταλυτική του βοήθεια σε κάθε στάδιο αυτής της προσπάθειας. Ευχαριστώ επίσης το Δρ. Γιώργο Ρωμανό για την συνεχή υποστήριξη και τις υποδείξεις του.

Με αφορμή την εκπόνηση της διδακτορικής αυτής διατριβής, πραγματοποιήθηκαν σημαντικές συνεργασίες με εργαστήρια του εξωτερικού. Η συνεργασία με τον καθηγητή του πανεπιστημίου της Μινεσότα, κ. Μιχάλη Τσαπατσή ήταν εξαιρετική τιμή. Η τεχνογνωσία του κ Τσαπατσή σε θέματα ζεολιθικών υμενίων και μεμβρανών κατεύθυνε ουσιαστικά αυτή την προσπάθεια. Τον ευχαριστώ θερμά, όπως επίσης και τον συνεργάτη του, Jared Stoeger. Στα πλαίσια της διδακτορικής αυτής διατριβής πραγματοποιήθηκε ακόμα μία συνεργασία με το πανεπιστήμιο της Βαλένθια και τον καθηγητή Avelino Corma. Ευχαριστώ θερμά εκείνον και τον συνεργάτη του Miguel Palomino.

Ένα ευχαριστώ στη φίλη μου και συνεργάτη Δρ. Ελένη Βερμίσογλου για την ηθική της υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς τους γονείς μου, στους οποίους οφείλω ό,τι έχω καταφέρει έως σήμερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	13
ABSTRACT.....	16
ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	18

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο « ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ »

1. Εισαγωγή	26
1.1. Ποιοτική περιγραφή ενός πορώδους στερεού	26
1.2. Προέλευση των πορωδών δομών	27
1.3. Ποσοτική περιγραφή των πορωδών δομών	28
1.4. Ιδανικά συστήματα: σχήμα και μέγεθος πόρου	30
2. Χαρακτηρισμός πορωδών στερεών, προσρόφιση από αέρια φάση	31
2.1. Βασική μεθοδολογία	31
2.2. Ισόθερμες προσρόφισης/εκρόφισης αερίων	32
2.3. Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας	33
2.4. Εκτίμηση του μικροπορώδους	35
2.5. Εκτίμηση του μεσοπορώδους	36
2.6. Ποροσιμετρία Hg	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο « ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΝΟΙΧΤΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΟΡΩΝ »

1.Εισαγωγή	41
2. Δομή, ιδιότητες και ταξινόμηση των ζεόλιθων	43
2.1. Βασικές δομές	43
2.2. Ιδιότητες ζεολίθων	47
2.3. Οι ζεόλιθοι ως καταλύτες	51
2.4. Ταξινόμηση των ζεόλιθων	53
2.5. Ζεόλιθοι με μικρούς πόρους	55
2.6. Ζεόλιθοι με μεσαίου μεγέθους πόρους	57
2.7. Ζεόλιθοι με μεγάλο μεγέθους πόρους	58
2.8. Μικροπορώδεις φωσφορικοί κρύσταλλοι με ανοικτό δίκτυο πόρων	60

3. Μηχανισμός σύνθεσης : Κρυσταλλική ανάπτυξη και Πυρήνωση	62
3.1 .Εισαγωγή	62
3.2. Θεωρία της πυρήνωσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης	63
3.2.1. Πυρήνωση	63
3.2.2. Υπερκορεσμός	64
3.2.3. Ενέργεια πυρήνωσης	64
3.2.4. Ρυθμός πυρήνωσης	66
3.2.5. Ετερογενής και δευτεροταγής πυρήνωση	67
3.2.6. Περίοδος επαγωγής	67
3.2.7. Κρυσταλλική ανάπτυξη	68
3.3. Πυρήνωση και ανάπτυξη των ζεολίθων	69
3.3.1. Εν περιλήψει.....	69
3.4. Ο ρόλος των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων “seeds”	72
4. Διεργασία σύνθεσης των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών $AlPO_4-5$	73
4.1. Κρυσταλλική δομή του ζεολίθου $AlPO_4-5$	73
4.2. Η επίδραση της χημείας του αντιδρώντος μίγματος στην σύνθεση των αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων $AlPO_4-5$	74
4.2.1. Υδροθερμική σύνθεση των μοριακών ηθμών $AlPO_4$	74
4.2.2. Πρόδρομες ενώσεις αργιλίου και φωσφόρου	75
4.2.3. Επίδραση της προσθήκης οργανική βάσης στη σύνθεση της μικροπορώδους αργιλοφωσφορικής δομής $AlPO_4-5$	76
4.2.4. Επίλογος	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο « ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ »

1.Εισαγωγή	80
2. Είδη μεμβρανών	82
2.1. Συμμετρικές μεμβράνες	83
2.1.1. Μικροπορώδεις μεμβράνες	83
2.1.2. Μη πορώδεις, συμπυκνωμένες μεμβράνες	83
2.1.3. Ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες.....	84
2.2. Ασύμμετρες μεμβράνες	84
2.3. Κεραμικές, μεταλλικές και υγρές μεμβράνες	85
2.3.1. Κεραμικές μεμβράνες	85

3. Μεταφορά και διαχωρισμός αερίων από μεμβράνες	87
3.1. Τεχνολογία μεμβρανών	87
3.2. Δείκτες απόδοσης μίας μεμβράνης	88
3.3. Θεωρία της μεταφοράς αερίων σε μεμβράνες.....	90
3.4. Μηχανισμοί μεταφοράς	92
3.4.1. Ιξώδης ροή (ή ροή Poiseuille)	94
3.4.2. Ροή τύπου Knudsen	95
3.4.3. Επιφανειακή διάχυση (Surface flow)	97
3.4.4. Ενεργοποιημένη μικροπορώδης διάχυση (molecular sieving)	97

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο « ΖΕΟΛΙΘΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ »

1.Εισαγωγή: Κίνητρο, Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές	102
2. Σχηματισμός ζεολιθικών υμενίων στην επιφάνεια κεραμικών υποστρωμάτων	104
3. Διαπερατότητα από μία ιδανική ζεολιθική μεμβράνη	104
3.1. Αλληλεπίδραση προσρόφησης και διάχυσης	105
4. Μέθοδοι παρασκευής ζεολιθικών μεμβρανών	108
4.1. Ειδικά χαρακτηριστικά της συνθετικής διαδικασίας παρασκευής Ζεολιθικών μεμβρανών	108
4.2. Υδροθερμική σύνθεση: Απευθείας ή επιτόπια κρυστάλλωση (in situ)	111
4.3. Υδροθερμική σύνθεση: Τεχνικές βασισμένες στη χρήση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seeds”	113
4.3.1. Σχηματισμός του υμενίου νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seed layer”	114
4.4. Μηχανισμός ανταγωνιστικής ανάπτυξης	115
5. Χαρακτηρισμός των ζεολιθικών υμενίων μεμβρανών.....	119
5.1. Δομικός χαρακτηρισμός	119
5.2. Χαρακτηρισμός μέσω μετρήσεων διαπερατότητας	122
6. Προβλήματα κατά την παρασκευή ζεολιθικών μεμβρανών	126
6.1. Θερμικές τάσεις	127
6.2. Ανισότροπη μεταφορά και επίδραση των κρυσταλλικών ορίων “crystal boundaries”	128
6.3. Επίδραση της πυκνότητας και του μεγέθους των διακρυσταλλικών κενών στις ιδιότητες διέλευσης	130

6.4. Παραδείγματα των έως τώρα διαθέσιμων εμπορικών ζεολιθικών μεμβρανών	132
7. Άλλες ιδιότητες και μελλοντικές εφαρμογές των ζεολιθικών μεμβρανών	132

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο « ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ»

1. Εισαγωγή-Βασικές γνώσεις σχετικά με τη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα.....	134
2. Συγγένεια των νανοσωλήνων άνθρακα με άλλα υλικά άνθρακα	138
3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition CVD)	140
4. Μέθοδοι εναπόθεσης καταλύτη σε υπόστρωμα	143
4.1. Εμποτισμός από διάλυμα	143
4.2. Ανταλλαγή ιόντων-καταβίθυση	143
4.3. Προσρόφηση ιόντων, καταβύθιση	144
4.4. Τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel)	144
4.5. Μέθοδος αντίστροφου μικυλίου	145
4.6. Θερμική διάσπαση καρβονυλικών συμπλόκων	145
4.7. Χημική εναπόθεση ατμών οργανομεταλλικών ενώσεων: (Organometallic chemical vapor deposition OMCVD).....	145
4.8. Φυσική εναπόθεση	146
5. Μοντέλα καταλυτικής ανάπτυξης	147
6. Παράμετροι που καθορίζουν τις καταλυτικές ιδιότητες	150
6.1. Ηλεκτρονική δομή	150
6.2. Μορφολογία	152
6.2.1. Μέγεθος	152
6.2.2. Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός	153
6.3. Μέθοδος προετοιμασίας των καταλυτών σε μορφή νανοσωματιδίων	154
6.3.1. Παγίδευση με χρήση πορωδών υποστρωμάτων	154
6.3.2. Παραδείγματα επίδρασης των μεθόδων προετοιμασίας των νανοσωματιδίων στις καταλυτικές τους ιδιότητες	155
6.4. Υπόστρωμα	156
6.4.1. Αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος	156
6.4.1.1. Επίδραση στην ηλεκτρονική δομή	157
6.4.1.2. Επίδραση στη μορφολογία του καταλύτη	157

6.4.1.3. Επίδραση κατά τη διάρκεια του μηχανισμού ανάπτυξης	158
6.5. Προκατεργασία. Επίδραση στην ηλεκτρονιακή δομή και μορφολογία του καταλύτη	159
7. Ανάπτυξη μίας ποικιλίας μορφολογιών των νανοδομών άνθρακα συναρτήσει των χημικών ιδιοτήτων των καταλυτικών σωματιδίων	160
7.1. Εισαγωγή	160
7.2. Μορφολογία και ανάπτυξη ινωδών δομών άνθρακα (<i>nanofibrous structures</i>)	162
7.2.1. Μορφολογία	162
7.2.2. Μηχανισμός ανάπτυξης-Ρόλος του καταλυτικού σωματιδίου	165

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο « ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ »

Σύνοψη	170
1.Εισαγωγή	171
2.Πειραματικό μέρος	173
2.1. Εμποτισμός καταλύτη	173
2.2. Σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα	174
2.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων	175
3. Αποτελέσματα	175
3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης	177
3.2. Επίδραση της διάρκειας αντίδρασης	184
3.3. Επίδραση της ταχύτητας ροής του C_2H_2	185
3.4. Αποδοτικότητα του καταλυτικού εμποτισμού	188
3.5. Ποροσιμετρίες Hg και N_2	190
4. Συμπεράσματα	193

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο « ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ »

Σύνοψη	195
1.Εισαγωγή	196
2.Πειραματικό μέρος	198
2.1. Προετοιμασία καταλυτικών υποστρωμάτων	198
2.2. Αντίδραση και σύνθεση των νανοδομών άνθρακα	199
2.3. Χαρακτηρισμός	199
3. Αποτελέσματα	200
3.1. Σύνθεση στην επιφάνεια ενεργού άνθρακα	203
3.2. Σύνθεση στην επιφάνεια πολυμερικών σφαιριδίων	217
3.3. Ανάπτυξη στην επιφάνεια μικροπορωδών κρυστάλλων $AlPO_4-5$	221
3.4. Θερμοβαρυντική ανάλυση	224
3.5. Ποροσιμετρία υδραργύρου	229
4. Συμπεράσματα	232

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο « ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ AFI »

Σύνοψη	233
1.Εισαγωγή	234
2. Πειραματικό μέρος	236
3. Αποτελέσματα	240
3.1. Θερμοκρασία προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος	243
3.2. Αραίωση του μίγματος αντίδρασης	247
3.3. Θερμική προκατεργασία του αντιδρώντος μίγματος	254
4. Συμπεράσματα	266

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο « ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ MEMBRANΩΝ $AlPO_4-5$ ΚΑΙ $CoAlPO_4-5$ »

Σύνοψη	269
1.Εισαγωγή	270

2. Πειραματικό μέρος	273
2.1. Σύνθεση ζεολιθικών κρυστάλλων και υμενίων $AlPO_4-5$ και $CoAPO-5$	273
2.2. Χαρακτηρισμός	275
2.3. Χαρακτηρισμός μεμβράνης	276
3. Αποτελέσματα	277
3.1. Αρχικό στάδιο της κατά μήκος του επιπέδου (<i>in plane</i>) κατεύθυνσης ανάπτυξης κρυστάλλων AFI	277
3.2. Θερμική κατεργασία κρυσταλλικής σκόνης και μεμβράνης AFI	281
3.3. Επίδραση του υποστρώματος	287
3.4. Απεγκλωβισμός των μορίων του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος από τους πόρους AFI μέσω της μεθόδου αιφνίδιας θερμικής κατεργασίας	292
3.5. Εκτίμηση της ποιότητας της μεμβράνης AFI μέσω πειραμάτων διεξάτμισης.....	296
4. Συμπεράσματα	298

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο « ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ AFI. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN »

1. Εισαγωγή- Σύνθεση υλικών νανοκλίμακας μέσω της τεχνικής χρήσης μορφοποιητών πλέγματος -μητρών (template- based growth)	301
1.1. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm στο εσωτερικό των πόρων AFI	304
1.2. Φάσματα Raman νανοσωλήνων άνθρακα	307
1.2.1. Οι τρόποι RBM	307
1.2.2. Η κορυφή-G	309
2. Πειραματικό μέρος	310
2.1. Σύνθεση κρυστάλλων $CoAPO-5$	310
2.2. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος στο εσωτερικό των πόρων AFI	311
2.3. Απομάκρυνση της ανόργανης μήτρας AFI-Θερμική κατεργασία των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος	313

2.4. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων	313
3. Αποτελέσματα	314
3.1. Ανάλυση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία	314
3.2. Γενικά χαρακτηριστικά των φασμάτων Raman νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm	316
3.2.1. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο CVD	320
3.2.2. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων ανεξάρτητων SWNTs εφαρμόζοντας τη μέθοδο CVD	322
3.2.3. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο πυρόλυσης υπό κενό	325
3.2.4. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο πυρόλυσης υπό ροή αερίων He/H ₂	326
4. Συμπεράσματα	327

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο «ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ »

1. Γενικά συμπεράσματα	329
2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	333

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	335
---------------------------	------------

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ.....	344
--	------------

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ελεγχόμενη ανάπτυξη καινοτόμων σύνθετων πορωδών υλικών με νανοδομές άνθρακα ποικίλων διαμορφώσεων, με ιδιαίτερη έμφαση στους μικροπορώδεις μοριακούς ηθμούς μονοδιάστατου δικτύου πόρων, όπως του αργιλοφωσφορικού $AlPO_4-5$. Τα εν λόγω υλικά προσελκύουν ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των εν δυνάμει εφαρμογών τους σε διάφορα επιστημονικά πεδία όπως εκείνα του διαχωρισμού και της κατάλυσης, της αποθήκευσης ενέργειας, της ηλεκτροχημείας, της οπτικής, της ηλεκτρονικής, του μαγνητισμού και της βιοϊατρικής.

Αρχικά διερευνήθηκε η υψηλής απόδοσης σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα μέσω της μεθόδου καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), ενώ συγχρόνως πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης των σημαντικότερων πειραματικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία σύνθεσης, η διάρκεια σύνθεσης και ο ρυθμός ροής της αέριας πηγής άνθρακα στο μέγεθος, την ομοιομορφία, την πυκνότητα, το ρυθμό ανάπτυξης και το ποσοστό σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα. Μέσω ενός συστήματος μικροζυγού ακριβείας συνδεδεμένου απευθείας με το θάλαμο όπου πραγματοποιείται η χημική εναπόθεση ατμών έγινε εφικτή η επί τόπου (in situ) παρακολούθηση της συνθετικής πορείας της αντίδρασης. Η πορώδης δομή του υποστρώματος ενεργού άνθρακα εξασφαλίζει τη βελτιωμένη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων κατά την εναπόθεση τους λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει, ενώ η σύσταση του φαίνεται να ευνοεί την αύξηση της απόδοσης σύνθεσης των νανοσωλήνων.

Ο πολυμορφισμός των δομών του άνθρακα που αναπτύσσονται σε πορώδη υποστρώματα μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) αποτέλεσε το επόμενο αντικείμενο μελέτης. Ο συνδυασμός τριών διαφορετικών υποστρωμάτων (ενεργός άνθρακας, μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια, και μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι (microporous aluminophosphate molecular sieves) με δύο καταλύτες (νικέλιο και σίδηρο, αντίστοιχα) οδήγησε στην ανάπτυξη μίας ποικιλίας νανοδομών άνθρακα όπως ινώδεις δομές, ελικοειδείς, επίπεδες και κυλινδρικές ως και νανοσωλήνες, χωρίς να μεταβληθούν η θερμοκρασία και ο χρόνος της εναπόθεσης, η σύσταση της αέριας πηγής άνθρακα και η ταχύτητα ροής της. Στην ενότητα αυτή διερευνήθηκαν τόσο οι αλληλεπιδράσεις μετάλλων-υποστρώματος, όσο και η αναγκαία για την επίτευξη της ανταλλαγής ιόντων ισορροπία μεταξύ των συγκεντρώσεων ιόντων

αμμωνίου και μεταλλικών ιόντων, ενώ αποδείχθηκε η σημαντική επίδραση των ως άνω παραμέτρων στη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων, στο σχήμα και τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό, στοιχεία που με τη σειρά τους καθόρισαν τα μορφολογικά και δομικά τους χαρακτηριστικά καθώς και το ποσοστό των παραγόμενων προϊόντων.

Η μελέτη συνεχίστηκε με την ανάπτυξη συνεκτικών ζεολιθικών υμενίων κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 με κάθετη ως προς το υπόστρωμα διευθέτηση του c άξονα τους και με μέσο πάχος που δεν ξεπερνά το μέγεθος των 500 nm. Τα ως άνω υμένια συντέθηκαν με την μέθοδο της δευτεροταγούς ανάπτυξης (seeded secondary growth). Τα υλικά αυτά έχουν τεράστια σημασία ως μορφοποιητές νανοδομών άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων τους, λόγω της μορφολογίας και διάταξης του πορώδους δικτύου. Διατηρώντας τη θερμοκρασία της υδροθερμικής σύνθεσης σταθερή μελετήθηκε η συμπεριφορά ανάπτυξης των κρυστάλλων και έγινε εφικτός ο έλεγχος της μέσω κατάλληλης τροποποίησης του μίγματος αντίδρασης. Η συστηματική μεταβολή της περιεκτικότητας του μίγματος σύνθεσης σε νερό επηρέασε την κατεύθυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης η οποία εναλλασσόταν συνεχώς ανάμεσα σε ανάπτυξη κατά μήκος του επιπέδου (in plane) και ανάπτυξη κάθετη ως προς το επίπεδο (c-out-of-plane).

Η παραπάνω διαδικασία σύνθεσης συνεκτικών υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5/CoAPO-5}$, εφαρμόστηκε περαιτέρω σε υποστρώματα α -αργιλίας. Τα νέα υμένια υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία ώστε να εξετασθεί η αποδοτικότητα τους σε εν δυνάμει εφαρμογές μεμβρανών. Παράμετροι όπως η θερμοκρασία πύρωσης, το ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης, (δευτεροταγής ή τριτοταγής), το υπόστρωμα στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του ζεολιθικού υμενίου (ύαλος, πλακίδιο πυριτίου, μακροπορώδης αλουμίνα), και η μέθοδος πύρωσης (συμβατική, ή αιφνίδια θερμική κατεργασία), εξετάστηκαν ώστε να μελετηθούν οι συνθήκες που πιθανόν θέτουν σε κίνδυνο τη δομική σταθερότητα των κρυστάλλων κατόπιν της δευτεροταγούς ή τριτοταγούς ανάπτυξης του ζεολιθικού υμενίου, με συνέπεια να μειώνεται η λειτουργικότητα του ως μεμβράνη.

Με χρήση τέλος της μεθόδου ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοϋλικών μέσω μητρών (templated growth) και αντικατάσταση της θερμικής κατεργασίας που προβλέπει την παρουσία οξυγόνου για την απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος (τριαιθυλαμίνης, TEA), πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υπέρλεπτων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος στο εσωτερικό του δικτύου πόρων AFI εξαγωνικών κρυστάλλων CoAPO-5 πρισματικής μορφολογίας. Τα παραχθέντα καταλυτικά υμένια

CoAPO-5, με κύρια χαρακτηριστικά το χαμηλό πάχος, την κρυσταλλική συνεκτικότητα και τον κάθετο προσανατολισμό των πόρων ως προς το υπόστρωμα, είναι δυνατόν, δρώντας ως μήτρες ανάπτυξης, να προκαλέσουν την οργάνωση των υπέρλεπτων αυτών νανοσωλήνων άνθρακα σε παράλληλες συστοιχίες και να κατευθύνουν την προσανατολισμένη διευθέτησή τους σε ποικίλα υποστρώματα με στόχο την κατασκευή διατάξεων υψηλής αποδοτικότητας.

ABSTRACT

The subject of study in the present thesis is the controlled growth of innovative composites of porous materials with carbon nanostructures of various forms, with particular interest in microporous crystalline aluminophosphates with the chemical formula $\text{AlPO}_4\text{-5}$. The aforementioned materials increasingly attract the research interest due to their numerous potential applications in various areas such as separation, catalysis, energy storage, electrochemistry, optics, electronics, magnetism and biomedical sciences.

Initial subject of the present research was the investigation of the high yield synthesis of carbon nanotubes in activated carbon by Ni-catalyzed chemical vapor deposition while a parametric study on the effect of the most crucial experimental conditions on the growth was performed. Reaction temperature, time and carbon precursor flow rate were systematically varied and their influence on nanotube size, uniformity, density, growth rate, and yield was evaluated. *In situ* monitoring of growth evolution was achieved by a microbalance system connected on-line to the reaction zone. The porous structure of the support provides high surface area for catalyst particle deposition and improved catalyst particle dispersion properties, while its composition appeared to enhance nanotube yield.

Structural polymorphism of carbon grown on porous supports by chemical vapor deposition (CVD) was the next investigated research subject. Combining three different supports (activated carbon, macroporous polymeric beads, and microporous aluminophosphate molecular sieves), with two catalysts (Ni and Fe), yielded a variety of carbon nanostructures ranging from coils and belts to fibers and tubes, without changing CVD temperature, time, and precursor composition and flow rate. Metal-support interactions and the balance between ammonium and metal concentrations were investigated and found to considerably affect catalyst dispersion, shape, and crystallographic orientation, which in turn determined the morphological and structural characteristics, and yield of the carbon product.

Investigation on the synthesis of nanostructured materials continued by growing of *c*-oriented, continuous $\text{AlPO}_4\text{-5}$ and CoAPO-5 films with an average thickness of as low as 500 nm. These materials were synthesized by following the seeded growth. These microporous aluminophosphates can effectively act as templates for fabrication of carbon nanostructures within the pores due to uniformity and unidimensionality of AFI channels. Growth behavior was controlled by appropriate manipulation of the precursor

mixture without altering hydrothermal temperature. Systematically altering the water content affected growth direction, which was continuously tuned between in-plane and *c*-out-of-plane.

By extending our knowledge of seeded secondary growth to porous α -Al₂O₃ supports, continuous films comprised of highly *c*-oriented aluminophosphate AlPO₄-5 or cobalt-substituted AlPO₄-5 (CoAPO-5) were grown on porous supports and subjected to heat treatment in order to investigate the potential for membrane applications. Variations in thermal treatment temperature, crystal intergrowth (secondary/ tertiary), support (glass, silicon, porous alumina), and calcination method (conventional, rapid thermal processing) were chosen to examine the conditions in which structural integrity was compromised following secondary (or tertiary) growth, resulting in reduced membrane functionality.

By applying finally the template method which is extensively used for the controlled growth of carbon nanostructures and by modifying the process of calcination, which in the presence of oxygen causes removal of the structure directing agent molecules (triethylamine TEA), growth of ultra-thin single wall carbon nanotubes which are confined inside the AFI channels of elongated hexagonal prisms of CoAPO-5 crystals was achieved. To this extent, the small thickness, continuity, and orientation of the CoAPO-5 catalytic templates produced in the present work can trigger nanotube organization into parallel assemblies, and direct oriented attachment on various supporting layers towards fabrication of highly efficient SWCNT-based devices.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων, ώθησαν την έρευνα σε μία ταχέως αυξανόμενη ανάπτυξη νέων υλικών με πρωτοποριακές εν δυνάμει εφαρμογές ζωτικής σημασίας για την ανθρωπότητα, σε τομείς όπως το περιβάλλον, η ενέργεια και η υγεία. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, και υψηλή μηχανική αντοχή και ελαστικότητα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα οφείλουν τα ιδιαίτερα τους χαρακτηριστικά στη μοριακή τους δόμηση, τον αριθμό των τοιχωμάτων τους, την διάμετρο και το μήκος τους, με αποτέλεσμα να θεωρούνται υποψήφια υλικά σε σημαντικές εν δυνάμει εφαρμογές όπως η αποθήκευση υδρογόνου, ως καταλυτικά υποστρώματα, ως εκλεκτικά προσροφητικά υλικά, σε σύνθετα υλικά, σε ηλεκτρονικές και μηχανολογικές διατάξεις νανοκλίμακας και τέλος σε διατάξεις εκπομπής πεδίου.

Η δυνατότητα ελέγχου τόσο της μορφολογίας, όσο και της σύστασης των καταλυτικών σωματιδίων κατά τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι καίριας σημασίας διότι τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά τους, όπως το πάχος, την ομοιομορφία και το ποσοστό ανάπτυξης τους. Κατά γενική αρχή, για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, απαιτούνται ομοιόμορφα διεσπαρμένα μεταλλικά καταλυτικά σωματίδια, μεγέθους της τάξης μερικών νανομέτρων, τα οποία να διατηρούν τη μορφολογία τους στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούν τα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών. Για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων κατά την διάρκεια υψηλών θερμοκρασιών διεργασιών χημικής εναπόθεσης ατμών, γίνεται χρήση πορώδων υποστρωμάτων. Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της ομοιομορφίας των καταλυτικών σωματιδίων κάνοντας χρήση μίας ποικιλίας πορώδων υποστρωμάτων.

Ένα πορώδες υπόστρωμα μέσω της ασυνεχούς επιφάνειας που διαθέτει δύναται να συμβάλει σημαντικά στη σταθεροποίηση των μεταλλικών σωματιδίων, εμποδίζοντας την θερμοσυσσωμάτωση τους, ευνοώντας την ομοιόμορφη διασπορά σαφώς καθορισμένων σωματιδίων, τα οποία είναι απαραίτητα για την ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα μη πορώδη υποστρώματα, η

μεγάλη ειδική επιφάνεια ενός πορώδους υποστρώματος είναι δυνατόν να αυξήσει δραματικά τον αριθμό των καταλυτικών σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι τα κέντρα πυρήνωσης, ώστε να ευνοείται η σύνθεση υψηλού ποσοστού νανοσωλήνων. Έως τώρα έχει γίνει χρήση μίας ποικιλίας πορωδών υποστρωμάτων για την καταλυτική σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα μεταξύ των οποίων πολύ σημαντικά θεωρούνται, η μαγνησία, η αργιλία και οι ζεόλιθοι.

Το κίνητρο για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα είναι η δημιουργία σύνθετων υλικών νέας γενιάς με μοναδικές φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Σε ένα τέτοιο σύνθετο υλικό οι νανοσωλήνες άνθρακα θα ήταν δυνατόν να διαμορφώσουν ένα ενιαίο δίκτυο πολλαπλών κατευθύνσεων και να συμβάλουν έτσι στη μηχανική ενίσχυση του υλικού. Επιπλέον τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα-νανοσωλήνων, συνδυάζοντας τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων με την μεγάλη ειδική επιφάνεια, την εκτενή πορώδη δομή, την πυκνότητα και την ικανότητα άμεσης προσρόφησης του ενεργού άνθρακα, γίνονται υποψήφια για σημαντικές εφαρμογές όπως αποθήκευση ενέργειας, προσρόφηση υδρογόνου, αφαλάτωση νερού και ελέγχου των ρυπαντών.

Παρά το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά άνθρακα σε νανοκλίμακα, έχει πραγματοποιηθεί σημαντική προσπάθεια επέκτασης της μελέτης αυτής σε επιπρόσθετες νανοδομές άνθρακα με νέες μορφολογίες. Στις νέες αυτές δομές άνθρακα συμπεριλαμβάνονται οι ελλικοειδείς διαμορφώσεις (coils), οι κώνοι (cones), οι μικροδενροειδείς διαμορφώσεις (microtrees), οι επίπεδες δομές (belts, cables), οι οποίες παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον τόσο για την εν δυνάμει χρήση τους σε σημαντικές εφαρμογές, όσο και για τη διερεύνηση ανεξερεύνητων συμπεριφορών του άνθρακα σε ατομικό επίπεδο. Οι ελλικοειδείς ινώδεις δομές άνθρακα (Carbon Nanocoils) για παράδειγμα, εξαιτίας αυτής τους της μορφολογίας έχουν θεωρηθεί ως πολλά υποσχόμενες για την ενίσχυση σύνθετων υλικών, λόγω της ικανότητας τους να συμβάλλουν στην εμφάνιση υψηλής απορροφητικής ικανότητας σε δυνάμεις κάμψης, πρόσκρουσης και σε ελαστικές τάσεις. Άλλες εν δυνάμει εφαρμογές των δομών αυτών είναι η αποθήκευση υδρογόνου εξαιτίας της αυξημένης αποθηκευτικής τους ικανότητας, η χρήση τους ως ηλεκτρόδια μπαταριών και τέλος ως πολυλειτουργικές δομικές μονάδες με σκοπό την κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων στη νανοκλίμακα.

Εκτός λοιπόν από τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων χημικής εναπόθεσης ατμών, η φύση και η χημική σύσταση του υποστρώματος καθορίζουν σε

μεγάλο βαθμό τον τρόπο αλληλεπίδρασης του με το μεταλλικό καταλύτη, επηρεάζοντας έτσι σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά των καταλυτικών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζουν τη συμπεριφορά του άνθρακα κατά τη σύνθεση. Η αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος είναι φυσική ή χημική και είναι δυνατόν να μεταβάλει την ηλεκτρονική δομή του καταλύτη και τελικά να επηρεάσει τον τρόπο διασποράς των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζοντας έτσι τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Κάθε κρυσταλλική φάση των καταλυτικών σωματιδίων εμφανίζει διαφορετική δραστικότητα στη διάσπαση της πηγής άνθρακα, ώστε από τα διαφορετικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα να σχηματίζονται καταλυτικά ποικίλες γραφιτικές δομές. Ένα πορώδες υπόστρωμα, εξαιτίας τη ασυνεχούς επιφάνειας την οποία διαθέτει, είναι δυνατόν να συνεισφέρει σημαντικά στη σταθεροποίηση των καταλυτικών σωματιδίων εμποδίζοντας τη θερμοσυσσώματωση τους και προσφέροντας μία ομοιόμορφη διασπορά από ευκρινή καταλυτικά σωματίδια. Επιπλέον, τόσο η μεγάλη ειδική επιφάνεια όσο και η υψηλή ικανότητα προσρόφησης των πορωδών υποστρωμάτων, σε αντίθεση με τα μη πορώδη, είναι χαρακτηριστικά που προκαλούν δραστική αύξηση του αριθμού των διεσπαρμένων σωματιδίων, με άμεσο επακόλουθο τον πολλαπλασιασμό των κέντρων πυρήνωσης, γεγονός που ευνοεί την υψηλή απόδοση της σύνθεσης

Υλικά με οργανωμένη κρυσταλλική δομή, ομοιομορφία και προσανατολισμό πόρων αποτελούν ιδανικές μήτρες ανάπτυξης ποικίλων νανοδομών μέσα στους πόρους τους. Επιπλέον, θεωρούνται σημαντικά υποψήφια υλικά ως μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, καταλύτες με εκλεκτικότητα σχήματος (shape selective), προσροφητικά υλικά, υλικά ανταλλαγής ιόντων, χημικοί αισθητήρες και λειτουργικές μονάδες σε οπτικά συστήματα. Οι μοριακοί ηθμοί φωσφορικού αργιλίου με τη χημική ονομασία $AlPO_4-5$ και δομή AFI αποτελούνται από μονοδιάστατους δωδεκαμελείς δακτυλίους (κανάλια) με μήκος διατομής της τάξη των $7,3 \text{ \AA}$ οι οποίοι είναι διατεταγμένοι παράλληλα ως προς τον άξονα c του κρυστάλλου σε εξαγωνικό πλέγμα. Εξαιτίας του μονοδιάστατου δικτύου πόρων το οποίο διαθέτουν οι κρύσταλλοι AFI, η μεταφορά μάζας μέσω των μεμβρανών $AlPO_4-5$, αναμένεται να πραγματοποιείται υπό ροή αρκετών τάξεων μεγέθους υψηλότερη σε σύγκριση με τις ροές μέσω των πολυδιάστατων δικτύων πόρων άλλων ζεόλιθων (π.χ ζεόλιθων τοπολογίας MFI).

Μετά την εμφάνιση της τεχνικής της υποστηριγμένης κρυσταλλικής ανάπτυξης, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες προσπάθειες με στόχο την ελεγχόμενη παρασκευή κρυσταλλικών υμενίων υψηλής ποιότητας, κατά την ανάπτυξη των οποίων

εξασφαλίζονται κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά της μικροδομής τους, όπως η συνεκτικότητα των μικροκρυστάλλων κατά την επικάλυψη των υποστρωμάτων, το υψηλό ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης, και η μείωση των κρυσταλλικών ατελειών που οφείλονται σε αποσταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής. Για παράδειγμα, η χρήση ενός τέτοιου κρυσταλλικού υμενίου, υποστηριγμένου από το κατάλληλο υπόστρωμα, σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών, απαιτεί την ταχεία και εκλεκτική διέλευση των μορίων από τους πόρους, επιτυγχάνοντας παράλληλα υψηλές τιμές συντελεστών διαχωρισμού. Οι παραπάνω στόχοι είναι δυνατόν να επιτευχθούν σε υμένια χαμηλού πάχους, και χωρίς κρυσταλλικές ατέλειες, τα οποία ταυτόχρονα ανθίστανται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων και σε ακραίες πειραματικές συνθήκες γενικότερα. Πληρώντας αυτές τις προδιαγραφές, ένα τέτοιο υμένιο θα ήταν δυνατό να ενισχύσει την εμπορευσιμότητα τέτοιων τεχνολογιών. Παρ'όλα αυτά δεν έχει έως τώρα επιτευχθεί η σύνθεση ενός υμενίου που να συνδυάζει ένα προσανατολισμένο δίκτυο κρυσταλλικών πόρων το οποίο να διαθέτει, ταυτόχρονα, συνεκτικότητα και χαμηλό πάχος (της τάξης π.χ 1 μm), χαρακτηριστικά που θα συνέβαλαν σημαντικά στην βελτίωση της αποτελεσματικότητας του υμενίου.

Οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι $AlPO_4-5$ με τοπολογία AFI κατέχοντας ένα δίκτυο μονοδιάστατων πόρων προσανατολισμένων κατά τη διεύθυνση του άξονα c, αποτελούν υλικά που θεωρητικά ανταγωνίζονται τα εκτενώς μελετημένα πολυδιάστατα πορώδη συστήματα των πυριτικών και αργιλοπυριτικών ζεολίθων. Οι κρύσταλλοι AFI διαθέτουν ως βασικό τους πλεονέκτημα την εν δυνάμει ταχεία μεταφορά μάζας μέσα από τους μονοδιάστατους ζεολιθικούς πόρους, με τη βοήθεια ενός μηχανισμού μεταφοράς ο οποίος βασίζεται στην κίνηση των μορίων σε μία διάσταση, στο εσωτερικό των πόρων, η “στενότητα” των οποίων αποκλείει τη ταυτόχρονη διέλευση περισσότερων τους ενός μορίων (single-file diffusion)

Ένα ζεολιθικό υμένιο AFI κρίνεται κατάλληλο σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών, μετά την αποτελεσματική απομάκρυνση των απορροφημένων εντός του πορώδους δικτύου οργανικών μορίων της ουσίας που δρα ως οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (structure directing agent SDA), ώστε να επιτραπεί η μεταφορά μάζας δια μέσω αυτών. Ενώ λοιπόν έχει πραγματοποιηθεί έως τώρα σημαντική έρευνα στον τομέα σύνθεσης προσανατολισμένων υμενίων $AlPO_4-5$ υψηλής ποιότητας, έχουν δημοσιευτεί ελάχιστα αποτελέσματα όσον αφορά τη διατήρηση της ποιότητας αυτής, μετά την απομάκρυνση των οργανικών μορίων από τους πόρους AFI. Και ενώ έχουν αναφερθεί οι συνθήκες υπό τις οποίες προκύπτουν οι συμπυκνωμένες αργιλοφωσφορικές

κρυσταλλικές φάσεις, ώστε να εξασφαλίζεται η σύνθεση της μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε μορφή σκόνης, μία σειρά αναφορών κάνει λόγο για αποδόμηση του μικροπορώδους σκελετού μετά τη θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων.

Η ελεγχόμενη ανάπτυξη νανοϋλικών με χρήση μητρών, συντελείται εντός των πόρων ή των κοιλιοτήτων ενός νανοπορώδους υλικού το οποίο κατέχει το ρόλο της μήτρας (template). Στα ανόργανα υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως μήτρες συμπεριλαμβάνονται τα νανοσωματίδια πυριτίας, οι ζεόλιθοι, οι μεμβράνες ανοδιωμένης αργιλίας, και τα υλικά μεσοπορώδους πυριτίας και έχουν χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό λεπτών ινών, ραβδοειδών και σωληνοειδών δομών μεγέθους νανομέτρων. Το σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης μητρών είναι η δυνατότητα ακριβούς ελέγχου του σχήματος, των διαστάσεων και του τρόπου σύνδεσης των προκύπτων νανοδομών. Ένα τέτοιο παράδειγμα ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοδομών με χρήση μητρών, είναι η σύνθεση, μέσω πυρόλυσης μορίων υδρογονανθράκων, νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και διαμέτρου της τάξης των 0,4 nm στο εσωτερικό των μονοδιάστατων πόρων AFI διαμέτρου ~ 1 nm μονοκρυσταλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Οι φιλοξενούμενοι στους πόρους AFI νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν ομοιόμορφο μέγεθος και εξαιρετική ευθυγράμμιση με τους πόρους, γεγονός που οδηγεί στην προσέγγιση της πειραματική μελέτης των μονοδιάστατων ηλεκτρονικών συστημάτων με τα θεωρητικά μοντέλα. Οι νανοσωλήνες αυτοί διαμέτρου 0,4 nm διαθέτουν μέγεθος ανάλογο του μικρότερου πιθανού φουλερενίου C_{20} και συνιστούν το πλέον αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μονοδιάστατων κβαντικών συρμάτων (quantum wires) με εξαιρετικά ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες οι οποίες δεν προβλέπονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μεγαλύτερης διαμέτρου.

Οι στόχοι που αναφέρονται παραπάνω υλοποιήθηκαν μέσω των παρακάτω πειραματικών ενεργειών/διαδικασιών:

- Σύνθεση ενός υψηλού ποσοστού νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος ενεργού άνθρακα κοκκώδους υφής μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των πιο σημαντικών παραμέτρων της συνθετικής διεργασίας, ώστε να παραχθούν νανοσωλήνες άνθρακα υψηλής ποιότητας, ομοιόμορφου μεγέθους και με ελάχιστη παρουσία παραπροϊόντων. οι οποίες επηρεάζουν Το ενδιαφέρον σε αυτή τη μελέτη επικεντρώθηκε στη θερμοκρασία σύνθεσης, στο χρόνο αντίδρασης και στη ροή της αέριας πηγής άνθρακα, αναγνωρίζοντας τες μέσα

από έναν μεγάλο αριθμό μεταβλητών παραμέτρων που υπεισέρχονται στα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών, ως τις πιο καθοριστικές για τη φύση, τις διαστάσεις και τα δομικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Η τεχνική της επί τόπου (in situ) παρακολούθησης της μεταβολής της μάζας των δειγμάτων κατά τη διάρκεια εναπόθεσης του άνθρακα στο υπόστρωμα, αποδείχθηκε σημαντικό εργαλείο για τον έλεγχο της συνθετικής διεργασίας και των πειραματικών παραμέτρων που υπεισέρχονται κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της.

- Μελέτη μίας ποικιλίας πορωδών υποστρωμάτων με διαφορές ως προς τα μορφολογικά / δομικά χαρακτηριστικά και τη χημική τους σύσταση καθώς και δύο είδη καταλυτών, ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση τους στη μορφολογία και τη δομή των παραγόμενων προϊόντων άνθρακα, κατά τη διαδικασία εμποτισμού/ανταλλαγής ιόντων με σκοπό την ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη υπό σταθερές συνθήκες της χημικής εναπόθεσης ατμών (θερμοκρασία, χρόνος και ταχύτητες ροής αερίων).
- Σύνθεση προσανατολισμένων ζεολιθικών υμενίων AFI χρησιμοποιώντας την τεχνική εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυστάλλων AFI (seeds) στο υπόστρωμα πυριτίου. Η παραπάνω τεχνική βελτίωσε τη δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής του υμενίου καθώς προκάλεσε αποσύζευξη του σταδίου της πυρήνωσης από το στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης μέσω της ανάπτυξης των ήδη ενεποθετιμένων νανοσωματιδίων AFI, τα οποία είχαν προσδεθεί ομοιοπολικά στο υπόστρωμα. Η συμπεριφορά ανάπτυξης των κρυστάλλων μελετήθηκε, εκθέτοντας τα νανοσωματίδια αυτά σε δευτεροταγή ανάπτυξη και διατηρώντας τη θερμοκρασία της υδροθερμικής σύνθεσης σταθερή. Η κρυσταλλική ανάπτυξη κατέστη δυνατό να ελεγχθεί μέσω κατάλληλης τροποποίησης του μίγματος αντίδρασης. Τόσο η χρήση κρυσταλλικών νανοσωματιδίων AFI όσο και η προκρυστάλλωση του πρόδρομου μίγματος υπό κατάλληλες συνθήκες ευνόησαν την ελεγχόμενη και ομοιόμορφη ανάπτυξη πρισματικών κρυστάλλων με το πορώδες δίκτυο σε διευθέτηση κάθετη ως προς το υπόστρωμα στη συνολική του επιφάνεια. Η συστηματική μεταβολή της περιεκτικότητας του μίγματος σύνθεσης σε νερό επηρέασε την κατεύθυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης η οποία εναλλασσόταν συνεχώς ανάμεσα σε ανάπτυξη κατά μήκος του επιπέδου (in plane) και ανάπτυξη κάθετη ως προς το επίπεδο (c-out-of-plane). Παράλληλα τα πειράματα βελτιστοποίησης των υμενίων επεκτάθηκαν και σε υποκατεστημένα με κοβάλτιο υμένια $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (CoAPO-5)

με σκοπό την εισαγωγή στο πλέγμα ενός στοιχείου μεταπτώσεως ώστε να αυξηθούν οι όξινες κατά Bronsted-Lowry καταλυτικές θέσεις. Τα καταλυτικά αυτά μικροπορώδη υμένια δύναται να φιλοξενήσουν εντός των πόρων τους υπέρλεπτους και μονοδιάστατους νανοσωλήνες άνθρακα που να σχηματίζουν συστοιχίες.

- Μελέτη της δομικής σταθερότητας των κρυσταλλικών υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε θερμοκρασίες απαραίτητες για την απομάκρυνση των απορροφημένων μορίων της οργανικής ουσίας, που δρα ως μορφοποιητής πλέγματος, από το δίκτυο πόρων AFI. Με την επανάληψη της τεχνικής δευτεροταγούς ανάπτυξης στα πορώδη υποστρώματα α-αργιλίας, εξετάστηκε η λειτουργικότητα της ζεολιθικής μεμβράνης η οποία συνίσταται από πρισματικούς (αναπτυγμένους κατά μήκος του άξονα c) και διευθετημένους με τον προτιμητέο προσανατολισμό κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$, CoAPO-5 , σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι οι προσανατολισμένοι και διασυνδεδεμένοι πρισματικοί κρύσταλλοι AFI υποστηριγμένοι από διάφορα υποστρώματα, πορώδη και μη, μετασχηματίζονται, σε υψηλές θερμοκρασίες, στη μη πορώδη αργιλοφωσφορική δομή $\text{AlPO}_4\text{-τριδυμίτη}$, ενώ χωρίς την παρουσία υποστρώματος η κρυσταλλική σκόνη διατήρησε τη δομή AFI κατόπιν έκθεσης της σε αντίστοιχες συνθήκες θερμικής κατεργασίας. Επιπλέον, η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων κατά τη σύνθεση, όπως της τριτοταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης, του είδους του υποστρώματος και της μεθόδου θερμικής κατεργασίας των υποστηριγμένων σε διάφορα υποστρώματα προσανατολισμένων υμενίων AFI, οδήγησε στη λήψη χρήσιμων πληροφοριών με σκοπό την εφαρμογή των υλικών αυτών και σε άλλα πεδία έρευνας όπως η κατάλυση, οι αισθητήρες, η οργάνωση συστοιχιών από φιλοξενούμενα (guest) μόρια και νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος.
- Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm στο εσωτερικό των πόρων AFI. Οι μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι CoAPO-5 με μορφή επιμήκων εξαγωνικών πρισμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Οι κρύσταλλοι AFI με ενσωματωμένα τα μόρια τριαιθυλαμίνης στο πορώδες δίκτυο τους, πυρολύθηκαν έως τη μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των νανοσωλήνων αντικαθιστώντας την ατμόσφαιρα οξυγόνου είτε με κενό της τάξης των 10^{-3} mbar είτε με αδρανείς συνθήκες με ή χωρίς την παρουσία της αέριας πηγής άνθρακα.

[Α ']

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

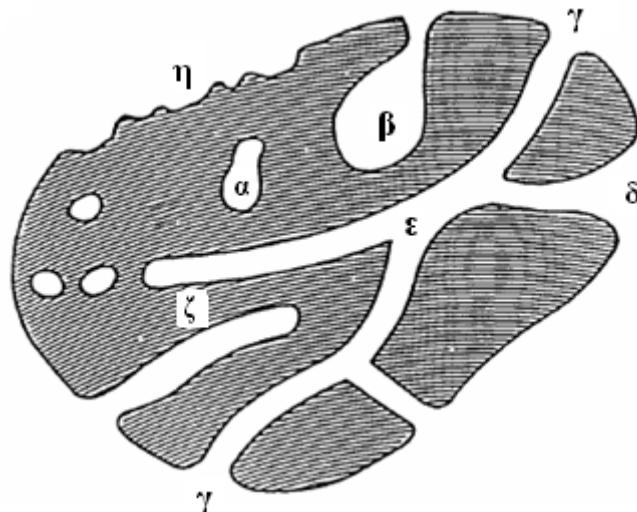
ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

1. Εισαγωγή

Τα περισσότερα υλικά θεωρούνται ως ένα βαθμό πορώδη. Είναι πραγματικά δύσκολο να βρεθεί ή να παρασκευαστεί ένα μη πορώδες στερεό. Είναι επίσης γνωστό ότι φυσικές ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή εξαρτώνται από τη πορώδη δομή του στερεού, ενώ ο έλεγχος του πορώδους ενός υλικού είναι εξαιρετικά σημαντικός σε βιομηχανική κλίμακα με σκοπό το σχεδιασμό καταλυτών, βιομηχανικών προσροφητικών υλικών, μεμβρανών και κεραμικών. Το πορώδες επιπλέον αποτελεί έναν από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη χημική δραστηριότητα των στερεών και τη φυσική αλληλεπίδραση τους με τα αέρια και τα υγρά.

1.1. Ποιοτική περιγραφή ενός πορώδους στερεού

Οποιοδήποτε στερεό υλικό το οποίο εμπεριέχει κοιλότητες (cavities), κανάλια (channels), ή μικρά διάκενα θεωρείται πορώδες, παρά το γεγονός ότι για μία επιστημονική περιγραφή θα ήταν κατάλληλος ένας περισσότερο περιοριστικός ορισμός. Περιγράφοντας λοιπόν ένα πορώδες στερεό χρειάζεται να δοθεί έμφαση στην επιλογή μίας ορολογίας κατάλληλης, ώστε να αποφευχθούν τυχόν ασάφειες. Με τη βοήθεια του σχήματος 1 για παράδειγμα οι πόροι είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τον βαθμό προσβασιμότητας τους από ένα εξωτερικό ρευστό.



Σχήμα 1: Γραφική απεικόνιση της διατομής ενός πορώδους στερεού [2].

Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο, μία πρώτη κατηγορία πόρων είναι εκείνοι που θεωρούνται τελείως απομονωμένοι από τους γειτονικούς τους πόρους. Ένας τέτοιος πόρος απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 1 από το γράμμα (α), ενώ τέτοιου είδους πόροι περιγράφονται ως κλειστοί πόροι (closed pores). Οι κλειστοί πόροι επηρεάζουν μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως την φαινόμενη πυκνότητα (bulk density), τη μηχανική αντοχή και τη θερμική αγωγιμότητα, αλλά θεωρούνται αδρανείς σε διεργασίες όπως η ροή ρευστών και η προσρόφηση αερίων. Αντίθετα, πόροι οι οποίοι διαθέτουν μία συνεχή δίοδο επικοινωνίας με την εξωτερική επιφάνεια του στερεού και οι οποίοι απεικονίζονται γραφικά στο σχήμα 1 με τα γράμματα (β), (γ), (δ), (ε) και (ζ), περιγράφονται ως ανοιχτοί πόροι (open pores). Μερικοί από τους πόρους αυτούς είναι πιθανό να είναι ανοιχτοί μόνο από το ένα άκρο, όπως οι πόροι (β) και (ζ). Τέτοιοι πόροι περιγράφονται ως “τυφλοί πόροι” (blind pores). Ένα δεύτερο είδος πόρων που ανήκει σε αυτή την κατηγορία είναι οι ανοιχτοί και από τα δύο άκρα πόροι (through pores) όπως οι πόροι που εντοπίζονται στην περιοχή (ε). Ένας δεύτερος τρόπος ταξινόμησης των πόρων πραγματοποιείται σύμφωνα με το σχήμα που διαθέτουν. Οι πόροι βάσει του σχήματος τους διακρίνονται σε κυλινδρικούς (είτε ανοιχτούς (γ), είτε “τυφλούς”(ζ)), σχήματος “μελανοδοχείου”(β), σχήματος “χοάνης” (δ) ή σχισμοειδείς. Μία έννοια συγγενική αλλά διαφορετική από το πορώδες είναι η “τραχύτητα” (roughness) της εξωτερικής επιφάνειας του πορώδους μέσου η οποία παριστάνεται γραφικά από την περιοχή (η) του σχήματος 1. Με σκοπό τη διάκριση των δύο αυτών εννοιών, γίνεται η παρακάτω πρακτική και απλή παραδοχή, σύμφωνα με την οποία η τραχεία επιφάνεια θεωρείται μη πορώδης εκτός αν διαθέτει ανομοιομορφίες υψηλότερου βάθους σε σύγκριση με το εύρος τους [2].

1.2. Προέλευση των πορώδων δομών

Μερικά πορώδη υλικά είναι ενοποιημένα και παρουσιάζονται ως σχετικά άκαμπτες, μακροσκοπικές δομές των οποίων οι διαστάσεις ξεπερνούν τις διαστάσεις των πόρων κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Τέτοια πορώδη μέσα αποκαλούνται και συσσωματώματα. Άλλα πορώδη μέσα είναι μη ενοποιημένα, και δεν θεωρούνται άκαμπτα, αλλά αντίθετα αποτελούν λίγο ως πολύ χαλαρές συναθροίσεις ανεξάρτητων σωματιδίων (aggregates). Τα ανεξάρτητα σωματίδια είναι πιθανό να μην διαθέτουν πόρους (π.χ άμμος) και ως εκ τούτου να περιστοιχίζονται έτσι από ένα δίκτυο διασωματιδιακών κενών με ιδιότητες οι οποίες εξαρτώνται αποκλειστικά από το μέγεθος, το σχήμα και τον τρόπο συνάθροισης των συστατικών σωματιδίων. Σε άλλες περιπτώσεις,

τα ανεξάρτητα αυτά σωματίδια διαθέτουν τα ίδια ένα αξιοσημείωτο δίκτυο πόρων, με αποτέλεσμα να καθίσταται απαραίτητη η διάκριση ανάμεσα στα εσωτερικά κενά των σωματιδίων, και τα δια-σωματιδιακά κενά. Γενικά οι εσωτερικοί πόροι αναμένονται μικρότεροι τόσο σε μέγεθος, όσο και σε συνολικό όγκο σε σύγκριση με τα κενά μεταξύ των σωματιδίων. Παρ' όλα αυτά είναι εκείνοι που συχνά συνεισφέρουν καθοριστικά στη διαμόρφωση της ειδικής επιφάνειας του στερεού.

Η διάκριση ανάμεσα στα πορώδη υλικά που έχουν σχηματιστεί κατόπιν ισχυρής συνένωσης σωματιδίων και εκείνων που έχουν σχηματιστεί από χαλαρή συνάθροιση σωματιδίων τα οποία θεωρούνται ανεξάρτητα δεν είναι πάντοτε ξεκάθαρη. Πράγματι οι δύο αυτές δομές είναι συχνά αλληλομετατρέψιμες, μέσω “άλεσης” για παράδειγμα της πρώτης μορφής και μέσω πυροσυσσωμάτωσης της δεύτερης.

Έτσι τα πορώδη υλικά σχηματίζονται ακολουθώντας διάφορες πορείες. Μία πρώτη περίπτωση είναι οι πόροι να αποτελούν ένα εγγενές χαρακτηριστικό συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών όπως για παράδειγμα των ζεολίθων και μερικών ανόργανων υλικών. Τέτοιοι ενδοκρυσταλλικοί πόροι έχουν συνήθως διαστάσεις συγκρίσιμες με τα μεγέθη των μορίων και σχηματίζουν πορώδη δίκτυα με υψηλό βαθμό συμμετρίας. Μία δεύτερη κατηγορία πορωδών υλικών σχηματίζεται από μία χαλαρή συνάθροιση και συνεπακόλουθη ενοποίηση (ή συσσωμάτωση) μικρών σωματιδίων όπως συμβαίνει για παράδειγμα σε ορισμένες ανόργανες γέλες και σε κεραμικά υλικά. Σε τέτοιου είδους διεργασίες, η τελική δομή εξαρτάται κυρίως από την αρχική διεύθυνση των σωματιδίων καθώς επίσης και από το μέγεθος τους. Μία τρίτη πορεία σύνθεσης πορωδών υλικών περιγράφεται ως αφαιρετική εφόσον πραγματοποιείται επιλεκτική απομάκρυνση συγκεκριμένων στοιχείων από την αρχική δομή του υλικού με σκοπό να σχηματιστούν πόροι. Ως παραδείγματα αναφέρουμε το σχηματισμό πορωδών οξειδίων μετάλλων μέσω θερμικής διάσπασης των αντίστοιχων υδροξειδίων τους καθώς επίσης και των αντίστοιχων ανθρακικών, νιτρικών και οξαλικών αλάτων τους. Μία ακόμη περισσότερο πολύπλοκη διεργασία η οποία όμως βασίζεται σε ανάλογους μηχανισμούς είναι η ενεργοποίηση των υλικών άνθρακα.

1.3. Ποσοτική περιγραφή των πορωδών δομών

Το πορώδες (porosity) ορίζεται ως το κλάσμα ε του φαινόμενου όγκου του δείγματος ο οποίος αποδίδεται στους πόρους που ανιχνεύονται από την χρησιμοποιούμενη κάθε φορά μέθοδο: $\varepsilon = V_p/V$. Η τιμή του κλάσματος αυτού εξαρτάται

από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται ώστε να καθοριστεί ο φαινομενικός όγκος V , η οποία εξαιρεί τα δια-σωματιδιακά κενά, και από τη μέθοδο επίσης που χρησιμοποιείται ώστε να εκτιμηθεί ο όγκος των πόρων V_p . Καποιες μέθοδοι έχουν πράγματι πρόσβαση αποκλειστικά σε ανοιχτούς πόρους, ενώ άλλες είναι δυνατόν να έχουν επίσης πρόσβαση και σε κλειστούς πόρους. Επιπλέον κατά την εφαρμογή μίας συγκεκριμένης μεθόδου, η τιμή του πορώδους ε εξαρτάται από το μέγεθος του πρότυπου μορίου (probe molecule) που χρησιμοποιείται. Έτσι, η καταγραφή μίας τιμής για το πορώδες αναμένεται να αντανακλά πέρα από μία φυσική ιδιότητα του υλικού, την πειραματική μέθοδο η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της τιμής του πορώδους του υλικού αυτού. Ο όγκος των πόρων V_p ο οποίος χρησιμοποιείται στο παραπάνω κλάσμα αντιπροσωπεύει είτε τους ανοιχτούς πόρους (ώστε να υπολογίζεται το ανοικτό πορώδες), είτε τους κλειστούς πόρους (ώστε να υπολογίζεται το κλειστό πορώδες), είτε συνδυασμό και των δύο ειδών πόρων (ώστε να υπολογίζεται τελικά το συνολικό πορώδες).

Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) η οποία συμβολίζεται με τα αρχικά a , a_p , ή s ορίζεται ως η προσβάσιμη (ή ανιχνεύσιμη) έκταση της επιφάνειας του στερεού ανά μονάδα μάζας υλικού. Είναι μέγεθος που όμοια με το πορώδες παρουσιάζει εξάρτηση από τη μέθοδο και τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται καθώς επίσης και από το μέγεθος των πρότυπων μορίων που χρησιμοποιούνται. Παρόλα αυτά, εφόσον η ερμηνεία τέτοιου είδους μετρήσεων βασίζεται συνήθως στην χρήση απλοποιημένων μοντέλων, η τιμή της ειδικής επιφάνειας που καταγράφεται κάθε φορά εξαρτάται επιπλέον από την εγκυρότητα των παραδοχών τις οποίες κάθε μοντέλο εμπεριέχει.

Το μέγεθος πόρων (pore size) αποτελεί ιδιότητα μέγιστης σημασίας σε πρακτικές εφαρμογές των πορωδών υλικών αλλά ο ακριβής προσδιορισμός του θεωρείται διαδικασία ακόμη πιο ευαίσθητη σε σύγκριση με τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους. Οι δυσκολίες που ήδη αναφέρθηκαν να παρουσιάζονται κατά τον προσδιορισμό της τιμής της ειδικής επιφάνειας, περιπλέκονται ακόμα περισσότερο από το γεγονός ότι το σχήμα των πόρων είναι συνήθως αρκετά ακανόνιστο και παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, προκαλώντας έτσι τη δημιουργία μίας ποικιλίας ορισμών για το μέγεθος των πόρων. Τα πορώδη συστήματα επιπλέον αποτελούνται συνήθως από διασυνδεδεμένα δίκτυα και τα αποτελέσματα που καταγράφονται παρουσιάζουν συχνά εξάρτηση από τη σειρά με την οποία συναντώνται η πόροι ανάλογα με τη μέθοδο μέτρησης η οποία χρησιμοποιείται. Για τους παραπάνω λόγους οι ποσοτικές περιγραφές των πορωδών δομών βασίζονται συχνά σε πρότυπα συστήματα.

1.4. Ιδανικά συστήματα: σχήμα και μέγεθος πόρου

Για λόγους απλότητας, το σχήμα των πόρων περιγράφεται ως *κυλινδρικό* (στην περίπτωση για παράδειγμα ενεργοποιημένων οξειδίων αργιλίου και μαγνησίου), *πρισματικό* (στην περίπτωση για παράδειγμα ενός ινώδους ζεόλιθου), με *κοιλότητες και "παράθυρα"* (στην περίπτωση άλλων ζεολίθων) και *σχισμοειδές* (το οποίο συναντάται πιθανόν σε κεραμικά υλικά και στον ενεργό άνθρακα), ή τέλος *σφαιρικό* (παρά το γεγονός ότι, τους πόρους συνήθως αποτελούν τα κενά που σχηματίζονται ανάμεσα στις στερεές σφαίρες οι οποίες έρχονται σε επαφή, όπως συμβαίνει με τις κολλοειδείς πυριτία, ζιρκονία κτλ). Η πραγματική περιγραφή λοιπόν αρκετών πορώδων στερεών περιπλέκεται από την παρουσία:

- πόρων διαφορετικού σχήματος εντός του ίδιου υλικού
- συνδέσεων μεταξύ των πόρων οι οποίες είναι δυνατό να ποικίλουν σε σχήμα, μέγεθος και θέση
- μίας κατανομής μεγέθους των πόρων.

Στις περισσότερες από τις εφαρμογές ενός πορώδους στερεού, το μέγεθος των πόρων αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο και ως εκ τούτου, έχει αναπτυχθεί μία σειρά από μεθόδους με σκοπό τη διεξαγωγή μίας ανάλυσης του μεγέθους πόρων. Το μέγεθος πόρων αποκτά ακριβές νόημα σε πόρους με σαφώς καθορισμένο και γνωστό γεωμετρικό σχήμα (σε πόρους για παράδειγμα κυλινδρικούς, σχισμοειδείς κτλ.) Ωστόσο, το περιοριστικό μέγεθος ενός πόρου στα περισσότερα φαινόμενα που σχετίζονται με πορώδη στερεά είναι εκείνο της μικρότερης από τις διαστάσεις του, και το οποίο απουσία περαιτέρω ακρίβειας αναφέρεται ως εύρος πόρου (pore width) - (πλάτος ενός σχισμοειδούς πόρου, διάμετρος ενός κυλινδρικού πόρου κτλ)-. Προς αποφυγή μίας παραπλανητικής αλλαγής της κλίμακα κατά τη σύγκριση κυλινδρικών και σχισμοειδών πόρων, θα ήταν προτιμότερο να θεωρήσει κανείς τη διάμετρο ενός κυλινδρικού πόρου σαν το πλάτος του πόρου.

Παρακάτω ακολουθούν οι κατά IUPAC ορισμοί και διακρίσεις των πορώδων υλικών. Έτσι λοιπόν:

- Οι μικροπόροι διαθέτουν πλάτη μικρότερα από 2 nm.
- Οι μεσοπόροι διαθέτουν πλάτη μεταξύ 2 και 50 nm.
- Οι μακροπόροι διαθέτουν πλάτη μεγαλύτερα από 50 nm.

2. Χαρακτηρισμός πορωδών στερεών, προσρόφηση από αέρια φάση

Η πλειοψηφία των σημαντικότερων εφαρμογών και συνεπώς των κυριότερων μεθόδων χαρακτηρισμού των πορωδών στερεών, βασίζεται στη διεργασία της προσρόφησης. Οι μετρήσεις της προσρόφησης αερίων χρησιμοποιούνται ευρέως για το χαρακτηρισμό μίας μεγάλης ποικιλίας πορωδών στερεών όπως οξειδία, υλικά άνθρακα, ζεόλιθοι και οργανικά πολυμερή. Μία εφαρμογή εξαιρετικής σημασίας είναι η **φυσιορόφηση** (φυσική προσρόφηση) η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους πόρων υλικών όπως κατάλυτες, βιομηχανικοί προσροφητές, χρωστικές ουσίες, υλικά πλήρωσης κ.α.

Το άζωτο (σε θερμοκρασία 77 K) είναι το προς προσρόφηση αέριο που συνιστάται περισσότερο με σκοπό τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους μεσοπόρων αλλά παράλληλα θεωρείται απαραίτητη και η χρήση μίας σειράς άλλων αερίων μορίων (μορίων ανιχνευτών) προς προσρόφηση, ώστε να πραγματοποιηθεί μία αξιόπιστη εκτίμηση της κατανομής μεγέθους των μικροπόρων. Μια εναλλακτική τεχνική προσρόφησης αερίων όπως η ποροσιμετρία Hg χρειάζεται επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση του μεγέθους των μακροπόρων.

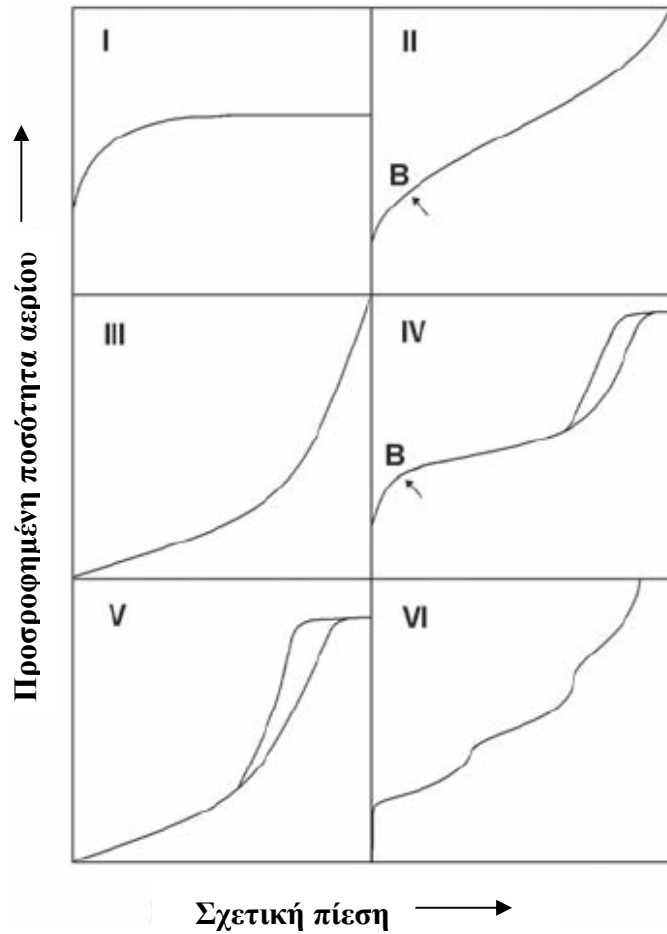
2.1. Βασική μεθοδολογία

Ο προσδιορισμός της ποσότητας αερίου που προσροφάται από ένα πορώδες μέσο διεξάγεται μέσω διαφόρων πειραματικών μεθόδων. Για την μέτρηση των ισοθέμων αζώτου και κρυπτού σε θερμοκρασίες ~ 77 K εφαρμόζονται συνήθως ογκομετρικές μέθοδοι, ενώ οι σταθμικές τεχνικές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στη μελέτη προσρόφησης ατμών, σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η ισόθερμη σχηματίζεται συνήθως σημείο προς σημείο με την προσθήκη και την απομάκρυνση γνωστών ποσοτήτων αερίου ενώ αφήνεται επαρκής χρόνος για ισορροπία σε κάθε πίεση του αερίου. Προτού ξεκινήσει ο σχηματισμός της ισόθερμης, απομακρύνεται συνήθως κάθε ουσία η οποία έχει φυσικώς προσροφηθεί στο υλικό. Οι ακριβείς συνθήκες οι οποίες απαιτούνται ώστε να επιτύχουμε μία “καθαρή” επιφάνεια εξαρτώνται από τη φύση του πειράματος. Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους των μεσοπόρων μέσω της προσρόφησης αζώτου, θεωρείται αποδεκτή μία απαερίωση των φυσιοροφημένων μορίων του δείγματος σε εναπομένουσα πίεση της τάξης των $\sim 10^{-4}$ Torr. Τα ανόργανα οξειδία απαεριώνονται συνήθως σε θερμοκρασίες

πλησίον των 150 °C, ενώ για την απαερίωση των μικροπορωδών υλικών άνθρακα και των ζεόλιθων απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες (~300 °C).

2.2. Ισόθερμες προσρόφησης/εκρόφησης αερίων

Μία ισόθερμη προσρόφησης/εκρόφησης ενός αδρανούς αερίου (συνήθως N₂ σε θερμοκρασία 77 K) προκύπτει ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης, του κλάσματος δηλαδή της εφαρμοσμένης πίεσης ως προς την τάση κορεσμένων ατμών του αερίου. Η μέτρηση ξεκινά από χαμηλή σχετική πίεση. Σε μία συγκεκριμένη ελάχιστη πίεση, οι μικρότεροι πόροι πληρώνονται με υγρό άζωτο. Καθώς η εφαρμοσμένη πίεση αυξάνεται περαιτέρω, πραγματοποιείται η πλήρωση των μεγαλύτερων πόρων και όταν η εφαρμοσμένη πίεση προσεγγίσει την τιμή της τάσης κορεσμένων ατμών του αερίου, πραγματοποιείται η πλήρωση του συνόλου των πόρων. Ο συνολικός όγκος πόρων προσδιορίζεται από την ποσότητα του αερίου που προσροφάται σε πίεση πλησίον της τάσης κορεσμένων ατμών του. Εκρόφηση λαμβάνει χώρα όταν η πίεση του αερίου μειώνεται σταδιακά από την τιμή της πίεσης ατμών κορεσμού του προς χαμηλότερες τιμές. Η πλειοψηφία των ισόθερμων φυσιορόφησης είναι δυνατόν να ομαδοποιηθούν σε έξι κατηγορίες οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2: Είδη ισόθερμων φυσιορόφησης [3].

Η ισόθερμη τύπου I είναι αντιπροσωπευτική των μικροπορωδών στερεών και των ισόθερμων χημειορόφησης. Η ισόθερμη τύπου II παρατηρείται σε μη πορώδη στερεά. Οι ισόθερμες τύπου III και V προκύπτουν από την προσρόφηση ατμών (προσρόφηση για παράδειγμα υδρατμών από υδρόφοβα υλικά). Οι ισόθερμες τύπου IV και V χαρακτηρίζονται από ένα βρόχο υστέρησης (hysteresis loop) ο οποίος οφείλεται στο γεγονός ότι η εκρόφηση από τους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες πιέσεις από εκείνες στις οποίες λαμβάνει χώρα η προσρόφηση από αντίστοιχου μεγέθους πόρους. Τέλος ο σπάνιος τύπος κλιμακωτής ισόθερμης τύπου VI συναντάται σε ορισμένα είδη υλικών άνθρακα.

2.3. Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας

Η πιο συνήθης τακτική προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας από τα δεδομένα της ισόθερμης φυσιορόφησης είναι η εφαρμογή της μεθόδου Brunauer-Emmet-Teller

(BET). Για τον υπολογισμό αυτό είναι πιο βολικό η εξίσωση BET να εφαρμοστεί στη μορφή:

$$\frac{p}{n^a(p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (1)$$

όπου n^a είναι η προσροφημένη ποσότητα σε σχετική πίεση p/p^o , n_m^a η χωρητικότητα μονοστοιβάδας προσροφημένων μορίων (monolayer capacity) και C μία σταθερά η τιμή της οποίας εξαρτάται από το σχήμα της ισόθερμης. Σύμφωνα με την εξίσωση BET, προκύπτει μία γραμμική σχέση όταν παρασταθεί γραφικά ο όρος $p/n^a(p^o - p)$ έναντι του όρου p/p^o . Η γραφική απεικόνιση των δύο αυτών όρων αποτελεί και το διάγραμμα BET. Από το διάγραμμα BET είναι δυνατό να προκύψει η τιμή n_m^a , με την γραμμικότητα του διαγράμματος BET να περιορίζεται πάντοτε σε ένα ορισμένο τμήμα της ισόθερμης και το οποίο αντιστοιχεί σε σχετικές πιέσεις p/p^o οι οποίες δεν υπερβαίνουν την τιμή $\sim 0,3$.

Το δεύτερο στάδιο κατά την εφαρμογή της μεθόδου BET είναι ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας S (BET)- η οποία ορίζεται συχνά και ως “επιφάνεια BET”-με χρήση του μεγέθους n_m^a . Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας S απαιτεί γνώση της κατά μέσο όρο επιφάνειας a_m την οποία καταλαμβάνει κάθε προσροφημένο μόριο σε ένα συμπληρωμένο μονοστοιβαδικό επίπεδο (monolayer). Έτσι προκύπτει ότι:

$$S(BET) = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (2)$$

όπου L είναι σταθερά Avogadro.

Η παραδοχή η οποία γίνεται συνήθως είναι η στενή συνάθροιση (close packing) των μορίων αζώτου στο μονοστοιβαδικό επίπεδο BET, με αποτέλεσμα η επιφάνεια a_m που καταλαμβάνει κάθε προσροφημένο μόριο N_2 στο μονόστρωμα αυτό να είναι $a_m(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ σε θερμοκρασία 77 K. Είναι ανάγκη παρ’όλα αυτά να ληφθεί υπόψη ότι είναι αδύνατη η επίτευξη μίας σταθερής τιμής κάθε φορά, της επιφάνειας a_m που καταλαμβάνει κάθε προσροφημένο μόριο N_2 και για το λόγο αυτό χρειάζεται να δοθεί προσοχή στο είδος της επιφάνειας του πορώδους μέσου η οποία και καθορίζει το είδος των αλληλεπιδράσεων, ισχυρών ή ασθενών ανάμεσα στη προσροφημένη ουσία και το

προσροφητικό μέσο. Η φύση των δυνάμεων αυτών είναι εκείνη που καθορίζει τελικά τον τρόπο με τον οποίο συναθροίζονται τα προσροφημένα μόρια αζώτου στο μονοστοιβαδικό επίπεδο που σχηματίζεται.

Βάσει των παραπάνω αναγνωρίζει κανείς ότι η βασική θεωρία BET, βασισμένη σε μία απλουστευμένη επέκταση του μηχανισμού Langmuir για την πολυστοιβαδική προσρόφηση, είναι αρκετά επισφαλής. Για να παρατηρήσει κανείς μία αξιόπιστη τιμή της μονοστοιβαδικής χωρητικότητας n_m^a είναι απαραίτητη η εμφάνιση ενός αρκετά αιχμηρού “γόνατου” στην ισόθερμη, (η τιμή της σταθεράς BET C να μην είναι χαμηλότερη από ~ 100). Μία αρκετά χαμηλή τιμή της σταθεράς C (< 20) συσχετίζεται με μία υπολογίσιμη αλληλοεπικάλυψη της μονοστοιβαδικής και πολυστοιβαδικής προσρόφησης και η εφαρμογή της ανάλυσης BET σε μία τέτοια περίπτωση θεωρείται αναξιόπιστη.

2.4. Εκτίμηση του μικροπορώδους

Το φαινόμενο της φυσιορόφησης σε πόρους διαστάσεων συγκρίσιμων με τις διαστάσεις μορίων, σχετίζεται με ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού μέσου και λαμβάνει χώρα σε αρκετά χαμηλές σχετικές πιέσεις p/p^o . Επιπλέον φαίνεται να συντελείται πλήρωση των μικροπόρων και σε ορισμένες υψηλότερες σχετικές πιέσεις p/p^o αλλά σε στάδιο αρκετά νωρίτερο της έναρξης τριχοειδούς συμπύκνωσης. Οι διεργασίες αυτές πλήρωσης των μικροπόρων, προκαλούν την παραμόρφωση του σχήματος της ισόθερμης, στο τμήμα της εκείνο που αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός μονοστοιβαδικού επιπέδου προσροφημένων μορίων και στην περίπτωση που δεν επακολουθεί τριχοειδής συμπύκνωση, την πλήρωση των μικροπόρων διαδέχεται μία πολυστοιβαδική προσρόφηση στη σχετικά μικρή εξωτερική επιφάνεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση της κλασικής ισόθερμης Langmuir ή (ισόθερμης τύπου I) η οποία προηγουμένως αποδιδόταν στη μονοστοιβαδική προσρόφηση. Γίνεται λοιπόν γενικώς αποδεκτό ότι οι τιμές της ειδικής επιφάνειας οι οποίες λαμβάνονται είτε από την ανάλυση Langmuir είτε από την ανάλυση BET είναι στην περίπτωση αυτή λανθασμένες.

Στην περίπτωση που το τμήμα της ισόθερμης το οποίο αντιστοιχεί σε σταθερή κατάσταση (plateau) είναι σχεδόν οριζόντιο, αποτελεί το ανώτερο όριο προσρόφησης (limiting uptake) και λαμβάνεται ως μέτρο της χωρητικότητας των μικροπόρων εφόσον η πολυστοιβαδική προσρόφηση από την εξωτερική επιφάνεια θεωρείται αμελητέα. Εάν η

ισόθερμη παρουσιάζει πεπερασμένη κλίση στο τμήμα εκείνο που αντιστοιχεί στο σχηματισμό πολυστοιβαδικού στρώματος προσροφημένων μορίων, τόσο η χωρητικότητα των μικροπόρων όσο και η εξωτερική επιφάνεια είναι δυνατό να υπολογιστούν, στο βαθμό που δε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης ή περιορίζεται σε υψηλές τιμές σχετικών πιέσεων p/p° .

Η μετατροπή της χωρητικότητας των μικροπόρων στον αντίστοιχο όγκο μικροπόρων, γίνεται κατόπιν παραδοχής ότι οι πόροι πληρώνονται με μόρια της προσροφημένης ουσίας σε υγρή μορφή, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση πλήρωσης των μεσοπόρων. Παρόλα αυτά κάτι τέτοιο δεν επιτρέπεται από το γεγονός ότι ο βαθμός μοριακής συνάθροισης στο εσωτερικό των μικρών πόρων επηρεάζεται από το σχήμα και το μέγεθος τους. Για την αποφυγή επιπλοκών συνίσταται η υιοθέτηση του όρου “φαινομενικός μικροπορώδης όγκος” ο οποίος θα συνδέεται με την προσρόφηση ενός συγκεκριμένου αερίου. Φαίνεται λοιπόν ότι έως τώρα δεν έχει αναπτυχθεί μία αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους μικροπόρων από τα δεδομένα μίας απλής ισόθερμης. Για το λόγο αυτό καθίσταται απαραίτητη η δοκιμή προσρόφησης μίας σειράς αερίων μορίων διαφορετικού μεγέθους (σχήματος σφαιρικού κατά προτίμηση) και να ληφθούν υπόψη τα διάφορα στάδια πλήρωσης των μικροπόρων.

2.5. Εκτίμηση του μεσοπορώδους

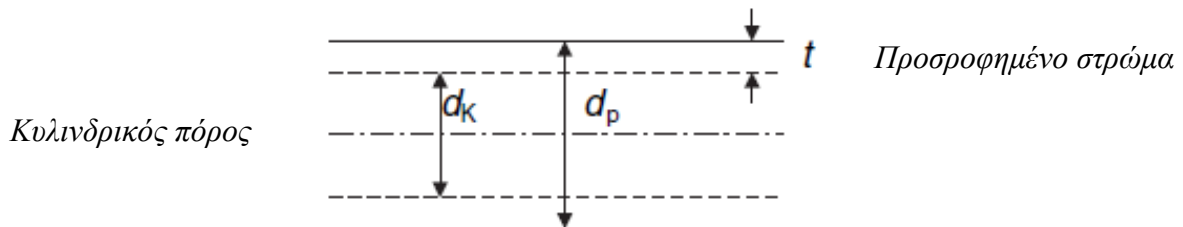
Η τριχοειδής συμπύκνωση αζώτου οδήγησε στην ανάπτυξη μίας εκ των κυριότερων μεθόδων χαρακτηρισμού των μεσοπόρων ενός υλικού. Η φυσιορόφηση από ένα μεσοπορώδες στερεό συντελείται σε δύο στάδια: το αρχικό τμήμα της ισόθερμης προσρόφησης σχηματίζεται κατά τον ίδιο τρόπο με εκείνον του αντίστοιχου μη πορώδους στερεού της ίδιας ειδικής επιφάνειας (δηλαδή μονοστοιβαδική-πολυστοιβαδική προσρόφηση στα τοιχώματα των μεσοπόρων). Η παρρέκλιση εν συνεχεία που εμφανίζει η καμπύλη ισόθερμης σε υψηλότερες τιμές σχετικών πιέσεων p/p° σχετίζεται με την προοδευτική πλήρωση των μεσοπόρων μέσω της διεργασίας τριχοειδούς συμπύκνωσης. Στην περίπτωση που το πορώδες υλικό δεν περιέχει μακροπόρους η ισόθερμη φτάνει σε μία σταθερή κατάσταση (plateau) για υψηλές τιμές σχετικών πιέσεων p/p° όπου η διαδικασία πλήρωσης των μεσοπόρων έχει ολοκληρωθεί. Ο συνολικός όγκος των μεσοπόρων V_p προκύπτει από την ποσότητα ατμών που έχουν προσροφηθεί στην περιοχή τιμών των σχετικών πιέσεων που αντιστοιχούν στην ευθύγραμμο κομμάτι της ισόθερμης (plateau) ($p/p^{\circ} \rightarrow 1$) έχοντας προχωρήσει στην

παραδοχή ότι οι πόροι έχουν πληρωθεί με τον συμπυκνωμένο προσροφητή στην υγρή φάση. Εάν η κατανομή μεγέθους πόρων επεκτείνεται συνεχώς στην κλίμακα τιμών των μακροπόρων ή εάν λάβει χώρα διόγκωση του προσροφητικού μέσου, η σταθερή κατάσταση της ισόθερμης (plateau) είναι πιθανό να γίνει δυσδιάκριτη ή ακόμα και να εξαφανιστεί, οπότε στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση του συνολικού όγκου πόρων να τίθεται υπό αμφισβήτηση.

Οι υπολογισμοί του μεγέθους των μεσοπόρων πραγματοποιούνται συνήθως μέσω χρήσης της εξίσωσης Kelvin η απλούστερη μορφή της οποίας είναι η ακόλουθη:

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma^{lg} \cdot V_m^l}{RT \ln(p/p^o)} \quad (3)$$

και συσχετίζει την τιμή της σχετικής πίεσης p/p^o στην οποία λαμβάνει χώρα η συμπύκνωση με την τιμή r_k της ακτίνας του ισοδύναμου ημισφαιρικού μηνίσκου. Τα μεγέθη σ^{lg} και V_m^l αποτελούν την επιφανειακή τάση και τον μοριακό όγκο του υγρού συμπυκνώματος αντίστοιχα. Εάν συμβολίσουμε με r_p την ακτίνα του κυλινδρικού πόρου, η σχέση που συνδέει την ακτίνα r_p με την ακτίνα Kelvin r_k απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 3.



Σχήμα 3: Συσχέτιση των διαμέτρων d_k και d_p [4].

Από το σχήμα 3 υποδεικνύεται ότι η ακτίνα του πόρου r_p είναι δυνατό να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$r_p = r_k + t \quad (4)$$

όπου t αποτελεί το πάχος του προσροφημένου στρώματος στα τοιχώματα του πόρου.

Η κατανομή μεγέθους των μεσοπόρων από τα αριθμητικά δεδομένα της προσρόφησης αζώτου προκύπτει μέσω εφαρμογής διαφόρων υπολογιστικών μεθόδων.

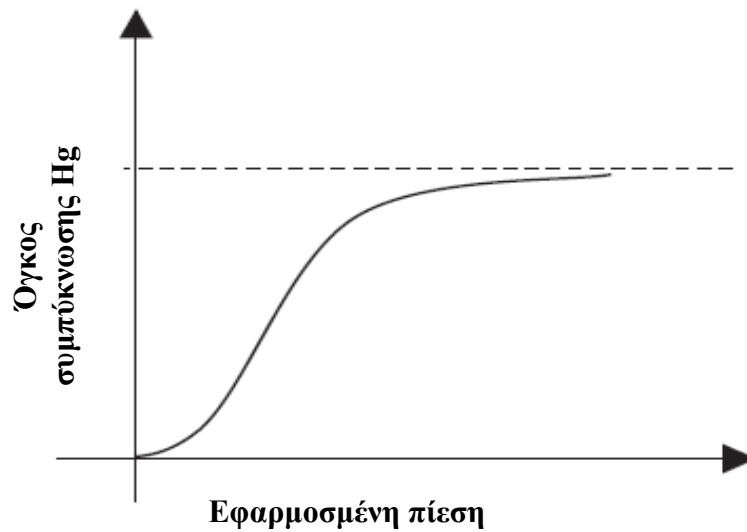
Το σύνολο των μεθόδων αυτών σχετίζεται λίγο έως πολύ με την ευρέως διαδεδομένη μέθοδο “BJH” (από τους Barrett, Joyner και Halenda), ενώ η εφαρμογή τους βασίζεται στην θεωρητική εκκένωση των μεσοπόρων μέσω σταδιακής μείωσης της σχετικής πίεσης p/p^o , έχοντας προχωρήσει στην παραδοχή περί μείωσης του πάχους του πολυστοιβαδικού στρώματος προσροφημένων μορίων στους πόρους αυτούς, οι οποίοι ήδη έχουν εκκενωθεί από το συμπυκνωμένο υγρό. Απαραίτητη είναι επίσης η παραδοχή της εξάρτησης της καμπυλότητας του μηνίσκου από το μέγεθος και το σχήμα του πόρου, ότι οι πόροι είναι άκαμπτοι και με μέγεθος το οποίο περιορίζεται στην κλίμακα τιμών μεγέθους των μεσοπόρων και ότι δεν συμβαίνουν φαινόμενα που να εμποδίζουν την διάδοση του αερίου από τους πόρους (pore blocking effects). Επιπλέον η κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει εξαρτάται από το αν κατά την εφαρμογή της υπολογιστικής μεθόδου χρησιμοποιείται ο κλάδος του βρόχου υστέρησης της προσρόφησης ή της εκρόφησης.

Διαπιστώνει λοιπόν κανείς ότι οι διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους μεσοπόρων δεν οδηγούν πάντοτε σε ακριβή αποτελέσματα και ότι συχνά η κατανομή μεγέθους πόρων που προκύπτει από τους υπολογισμούς αποτελεί μία πλασματική εικόνα σε σύγκριση με την πραγματική πορώδη δομή. Η προσρόφηση αερίων παρόλα αυτά αποτελεί μία από τις ελάχιστες διαθέσιμες μεθόδους προσδιορισμού του μεσοπορώδους, χωρίς να προκαλεί την αποδόμηση του στερεού, ενώ η εμφάνιση μίας ποικιλίας διακριτικών χαρακτηριστικών των ισοθέρμων φυσιορόφησης (συμπεριλαμβανομένων των διαφόρων τύπων βρόχων υστέρησης) έχει αποδειχτεί εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο χαρακτηρισμού βιομηχανικών προσροφητών και καταλυτών.

2.6. Ποροσιμετρία Hg

Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μία ευρέως διαδεδομένη και εξαιρετικά σύντομη τεχνική προσδιορισμού του συνολικού όγκου πόρων και της κατανομής μεγεθών τους στην κλίμακα μεγεθών των μακρο- και μεσοπόρων. Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μία τεχνική η οποία βασίζεται στο γεγονός ότι ο υδράργυρος είναι ένα υγρό το οποίο δεν διαβρέχει τα περισσότερα υλικά (nonwetting liquid). Έτσι όταν ο υδράργυρος εξαναγκάζεται να διεισδύσει στους πόρους ενός υλικού, με τον όγκο του να προσδιορίζεται κάθε φορά από την αντίστοιχη πίεση, είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο συνολικός όγκος υδραργύρου που διεισδύει στους πόρους συναρτήσει της

εφαρμοσμένης πίεσης, μία σχέση η οποία απεικονίζεται γραφικά στο διάγραμμα του σχήματος 4 και από το οποίο είναι δυνατόν να προκύψει η κατανομή μεγέθους πόρων.



Σχήμα 4: Συνολικός όγκος υδραργύρου συναρτήσει της εφαρμοσμένης πίεσης [4].

Η σχέση ανάμεσα στην εφαρμοσμένη πίεση και το μέγεθος πόρων του υλικού περιγράφεται από την εξίσωση Laplace κατόπιν παραδοχής ότι οι πόροι του υλικού διαθέτουν κυλινδρικό σχήμα:

$$r_p = -\frac{2\sigma}{p} \cos \theta \quad (5)$$

όπου p είναι η εφαρμοσμένη πίεση, σ είναι η επιφανειακή τάση του συμπυκνώσιμου υγρού, r_p είναι η ακτίνα του πόρου, και θ είναι η γωνία επαφής.

Βάσει της εξίσωσης αυτής φαίνεται ότι απαιτούνται αρκετά υψηλές πιέσεις όσον αφορά τους πόρους σε κλίμακα μεγέθους νανομέτρων, ενώ χρειάζεται να σημειωθεί ότι για την εφαρμογή της εξίσωσης αυτής απαιτείται η παραδοχή για κυλινδρικό σχήμα πόρων. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας πληρώνονται με υδράργυρο οι μεγαλύτεροι πόροι σε μία συγκεκριμένη ελάχιστη πίεση. Καθώς η πίεση αυξάνεται, πληρώνονται οι μικρότεροι πόροι ώσπου να επιτευχθεί η διείδυση μέγιστου όγκου υδραργύρου και να πληρωθεί το σύνολο των πόρων. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η κατανομή μεγέθους πόρων του υλικού εφόσον κάθε πίεση αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος πόρων.

Εν κατακλείδι, τόσο το μέγεθος των πόρων, όσο και η κατανομή των μεγεθών αυτών είναι δυνατόν να προσδιοριστούν στα πορώδη υλικά μέσω της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Το μοναδικό ίσως μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή είναι ότι οι μικρού μεγέθους πόροι απαιτούν υψηλές πιέσεις οι οποίες είναι δυνατόν να καταστρέψουν την πορώδη δομή του υλικού. Επιπλέον με τη μέθοδο αυτή ανιχνεύεται το σύνολο των πόρων του υλικού με αποτέλεσμα να εκτιμάται ακριβώς η προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΝΟΙΚΤΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΟΡΩΝ

1. Εισαγωγή

Τα μικροπορώδη υλικά ανήκουν στην κατηγορία των πορωδών στερεών με μέγεθος πόρων μικρότερου των 20Å. Τα μικροπορώδη υλικά περιγράφονται αρκετά συχνά και με τον όρο μοριακά κόσκινα “molecular sieves” και ο οποίος παραπέμπει σε μία κατηγορία πορωδών υλικών που είναι σε θέση να διαχωρίσουν μόρια βάσει του σχήματος και του μεγέθους τους.

Η ανάπτυξη των κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών ξεκίνησε κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1930, με τη σύνθεση των πρώτων συνθετικών ζεολίθων από τους Barrer, Milton και Breck. Πιο συγκεκριμένα, το 1938 ο Richard Barrer είχε την ιδέα να χρησιμοποιήσει αντιδραστήρια πυριτίας και αργιλίας με υψηλή δραστηριότητα, χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία αντίδρασης μεταξύ των 100 και 250 °C. Σε μία συνήθη λοιπόν αντίδραση, ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου αναμείχθηκε με ένα λεπτό φύλλο αργιλίου (aluminium foil) ώστε να σχηματιστεί ένα αρκετά δραστικό διάλυμα αργιλικού νατρίου. Προστέθηκε έπειτα μία εξαιρετικά λεπτόκοκκη σκόνη άμορφης πυριτίας η οποία αποτελούσε εκείνη την περίοδο τη δραστικότερη διαθέσιμη πηγή πυριτίας, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο μία γκρι απόχρωσης γέλη. Το μίγμα αυτό αφέθηκε κατόπιν υπό ανάδευση για αρκετό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου, και εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε κατάλληλο δοχείο όπου στεγανοποιήθηκε και θερμάνθηκε εντός αυτόκλειστου σε μία περιοχή θερμοκρασιών πλησίον των 150 °C για αρκετές ημέρες. Οι κρύσταλλοι οι οποίοι προέκυψαν κατόπιν διήθησης διέθεταν μικροσκοπικό μέγεθος, ενώ θερμάνθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να παραχθεί ο κρυσταλλικός ζεόλιθος. Ο Barrer ανακάλυψε ότι μεταβάλλοντας τις ποσότητες των αντιδραστηρίων, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της αντίδρασης, ήταν δυνατόν να παραχθεί μία ολόκληρη σειρά από διαφορετικούς ζεόλιθους. Η μέθοδος παραγωγής ζεολίθων την οποία ανέπτυξε χρησιμοποιώντας συμπυκνωμένα και θερμαινόμενα υδατικά διαλύματα τα οποία διέθεταν υψηλές τιμές pH έγινε γνωστή ως *υδροθερμική μέθοδος* και αποτελεί έως σήμερα την κυρίαρχη μέθοδο σύνθεσης των ζεολιθικών κρυστάλλων. Ακολούθησε η σύνθεση πολύ σημαντικών εμπορικών μικροπορωδών υλικών όπως οι ζεόλιθοι A, X, Y,

ενώ στα επόμενα τριάντα χρόνια που ακολούθησαν, συντέθηκαν ζεόλιθοι με διάφορες τοπολογίες και αναλογίες στη χημική τους σύσταση (π.χ αναλογίες Si/Al), με αποκορύφωμα τη σύνθεση του ζεολίθου ZSM-5 όπως επίσης και του πολυμορφικού σιλικαλίτη με σύσταση αποτελούμενη αποκλειστικά από πυρίτιο δίχως την παρουσία αργιλίου τη δεκαετία του 1970. Μία ραγδαία εξέλιξη η οποία οδήγησε στην επέκταση των κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών πέραν εκείνων που περιελάμβαναν στον κρυσταλλικό τους σκελετό τα στοιχεία αργίλιο και πυρίτιο πραγματοποιήθηκε το 1982 όταν ο Flanigen et al. ανακοίνωσε για πρώτη φορά τη σύνθεση των μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου. Τη σημαντική αυτή ανακάλυψη διαδέχθηκε η ανάπτυξη των υποκατεστημένων αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών. Έως τις αρχές της δεκαετίας του 1990, η ποικιλία της σύστασης των κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών επεκτάθηκε σε μεγάλο βαθμό ώστε να περιλαμβάνει τα χαλκογενίδια (calcogenides) και τα οργανομεταλλικά σκελετικά υλικά (metal-organic frameworks).

Ο λόγος για τον οποίο οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον σχετίζεται με την ασυνήθιστη κρυσταλλική τους δομή σε μοριακό επίπεδο. Οι ζεόλιθοι δεν είναι πυκνά δομημένοι, όπως τα περισσότερα κρυσταλλικά υλικά, αλλά διαθέτουν συνεχείς πόρους (channels) οι οποίοι περνούν διά μέσω του κρυσταλλικού υλικού και διασταυρώνονται σε κοιλοότητες (cages) στο εσωτερικό της δομής. Οι ανοικτοί αυτοί χώροι (open spaces) αποτελούν το 50% του συνολικού όγκου του κρυστάλλου. Οι διάμετροι των πόρων και των κοιλοτήτων αυτών κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 2 nm, γεγονός που κατατάσσει τους ζεόλιθους στην κατηγορία των μικροπορωδών υλικών.

Οι ζεόλιθοι και τα μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά γενικότερα αποτελούνται συνήθως από ένα άκαμπτο σκελετό τριών διαστάσεων, με ένυδρα ανόργανα κατιόντα ή οργανικά μόρια εντοπισμένα στο εσωτερικό των κοιλοτήτων της κρυσταλλικής δομής. Τα φιλοξενούμενα οργανικά μόρια είναι είτε πρωτονιομένες αμίνες, είτε τεταρτοταγή κατιόντα αμμωνίου, είτε τέλος ουδέτερα μόρια διαλυτών. Η αφυδάτωση και η καύση των οργανικών μορίων είναι οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα ώστε να απομακρυνθούν τα μόρια αυτά και να δημιουργηθούν οι μικροπόροι των κρυσταλλικών αυτών υλικών.

Οι ζεόλιθοι και κατά επέκταση τα μικροπορώδη κρυσταλλικά υλικά διαθέτουν γενικά μία στενή κατανομή μεγέθους πόρων. Το γεγονός αυτό αυξάνει την πιθανότητα για ένα μικροπορώδες υλικό να επιτρέπει εκλεκτικά τη διέλευση κάποιων μορίων από τους πόρους του και να απορρίπτει την διέλευση κάποιων άλλων, είτε διότι το μέγεθος τους είναι αρκετά μεγάλο είτε διότι τα μόρια αυτά διαθέτουν ένα σχήμα το οποίο δεν

είναι συμβατό με το σχήμα του πόρου. Ένας μεγάλος αριθμός εφαρμογών των μικροπορωδών υλικών αξιοποιεί την εκλεκτικότητα σχήματος και μεγέθους που αυτά παρουσιάζουν [5], [6].

2. Δομή, ιδιότητες και ταξινόμηση των ζεόλιθων

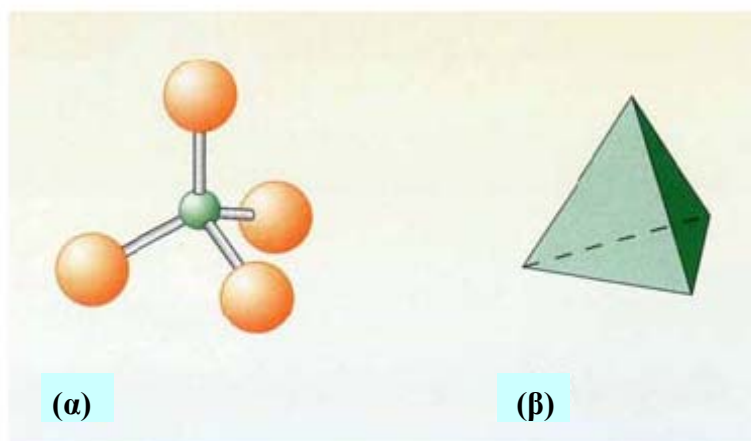
2.1. Βασικές δομές

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά κρυσταλλικά άλατα με στοιχεία των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ όπως Na^+ , K^+ , Mg^{2+} και Ca^{2+} ενώ ο εμπειρικός χημικός τους τύπος είναι $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ με $y \geq 2$, n να αποτελεί το σθένος του κατιόντος και w να αντιπροσωπεύει τον αριθμό μορίων νερού που εμπεριέχονται στους πόρους και τις κοιλότητες του ζεόλιθου. Σύμφωνα με έναν εμπειρικό νόμο, ο οποίος φέρει την ονομασία νόμος Loewenstein, οι μόνοι δεσμοί που επιτρέπονται στα κρυσταλλικά ζεολιθικά δίκτυα, είναι οι δεσμοί $Si-O-Si$ και $Si-O-Al$. Με άλλα λόγια ο δεσμός $Al-O-Al$ δεν είναι επιτρεπτός στους ζεόλιθους ενώ η αναλογία ατόμων Si/Al είναι ≥ 1

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι εντάσσονται σε δύο κατηγορίες βάσει των επιπρόσθετων χημικών στοιχείων τα οποία ενσωματώνονται στον κρυσταλλικό ζεολιθικό σκελετό. Η μία οικογένεια αποτελείται από συνθετικούς ζεόλιθους οι οποίοι διαθέτουν χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη των φυσικών ζεόλιθων, ενώ η αναλογία ατόμων Si/Al είναι συνήθως χαμηλότερη από 5. Η δεύτερη οικογένεια ζεόλιθων συντίθενται μέσω της χρήσης των οργανικών ενώσεων οι οποίες δρουν ως μορφοποιητές πλέγματος, ενώ διαθέτουν μία αναλογία ατόμων Si/Al η οποία υπερβαίνει συνήθως την τιμή 5.

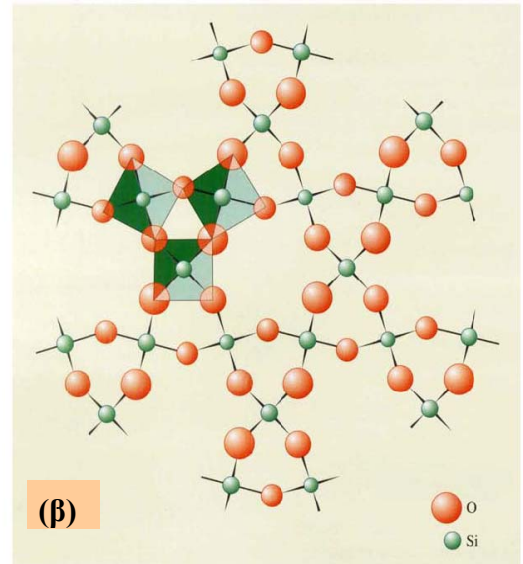
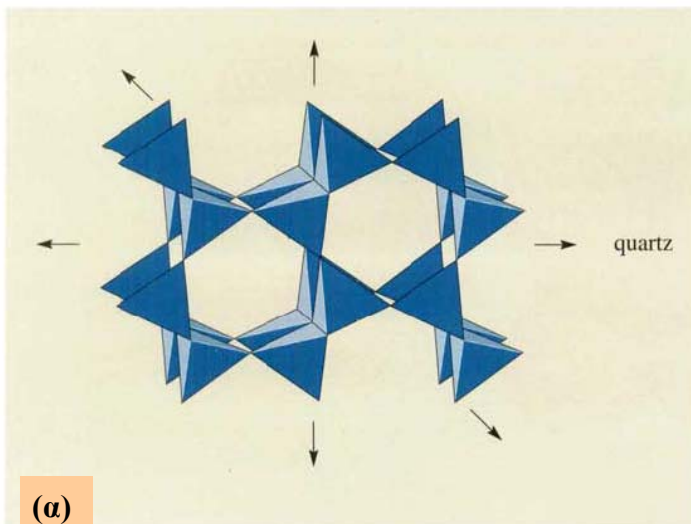
Απουσία κάποιας παρεμβολής στο ζεολιθικό κρυσταλλικό δίκτυο, ο χημικός τύπος ενός ζεόλιθου έχει τη μορφή AO_2 όπως ακριβώς ένα οξείδιο πυριτίου (SiO_2). Όταν τη θέση του στοιχείου Α καταλαμβάνει το Si^{4+} , δεν παράγεται φορτίο στο κρυσταλλικό δίκτυο. Για κάθε ιόν Al^{3+} παρόλα αυτά, δημιουργείται ένα αρνητικό φορτίο στο κρυσταλλικό δίκτυο. Το αρνητικό αυτό φορτίο εξισορροπείται είτε από ανόργανα είτε από οργανικά κατιόντα και τα οποία είναι εντοπισμένα είτε στους πόρους είτε στις κοιλότητες του κρυσταλλικού σκελετού. Τα εξισορροπητικά αυτά κατιόντα είναι συνήθως ευκίνητα και συμμετέχουν στην ανταλλαγή ιόντων.

Μία τρισδιάστατη ζεολιθική δομή σχηματίζεται από την ένωση μεταξύ πυριτικών $[SiO_4]^{4-}$ και αργιλικών $[AlO_4]^{5-}$ τετραέδρων (σχήμα 1α), μέσω ατόμων οξυγόνου τα οποία διαμοιράζονται τα τετράεδρα και στις τέσσερις τους γωνίες.

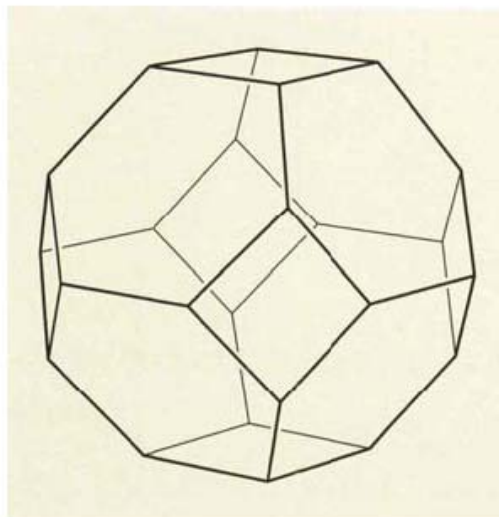


Σχήμα 1: Γραφικές απεικονίσεις των τετραεδρικών ενώσεων TO_4 ($T = Si$ ή Al) (α) Απεικόνιση των δεσμών του τετραέδρου, (β) Απεικόνιση στερεού τετραέδρου [6].

Μόνο του το τετράεδρο δεν προσφέρει σαφή εικόνα της τρισδιάστατης ζεολιθικής δομής η οποία διαμορφώνεται από την σύνδεση των τετραέδρων αυτών μεταξύ τους. Η δομή quartz (πυριτία) για παράδειγμα, του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2), αποτελείται από τετράεδρα $[SiO_4]^{4-}$ τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων ατόμων οξυγόνου και των τεσσάρων γωνιών των τετραέδρων (σχήμα 2α). Ένας εναλλακτικός τρόπος να περιγράψει κανείς τη δομή αυτή είναι η εικόνα ενός γιγαντιαίου μορίου στο οποίο κάθε άτομο πυριτίου ενώνεται μέσω ενός ατόμου οξυγόνου (‘γέφυρα οξυγόνου’) με τέσσερα άλλα άτομα πυριτίου. (σχήμα 2β). Οι ζεολιθικοί κρυσταλλικοί σκελετοί σχηματίζονται με ανάλογο τρόπο. Μία περισσότερο ξεκάθαρη απεικόνιση της δομής τους, είναι η συνάθροιση των δομικών τετραέδρων στο εσωτερικό της συνιστάμενης από κοιλότητες (cages) δομής του ορυκτού κρύσταλλου σοδαλίτη. Αλλά και η απεικόνιση αυτή γίνεται πολύπλοκη όταν εμφανίζονται τόσο τα άτομα πυριτίου (αργιλίου) όσο και τα άτομα οξυγόνου. Οι δομικές αναπαραστάσεις απλοποιούνται σημαντικά παραλείποντας τα άτομα στο σύνολο τους όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Τα άτομα πυριτίου (αργιλίου) εντοπίζονται σε κάθε γωνιακό σημείο της δομής, ενώ οι γέφυρες οξυγόνου ανάμεσα τους παριστάνονται σαν ευθείες γραμμές. Μία τέτοια αναπαράσταση βέβαια δεν είναι απολύτως ακριβής καθώς η γωνία Si-O-Si δεν είναι 180° .



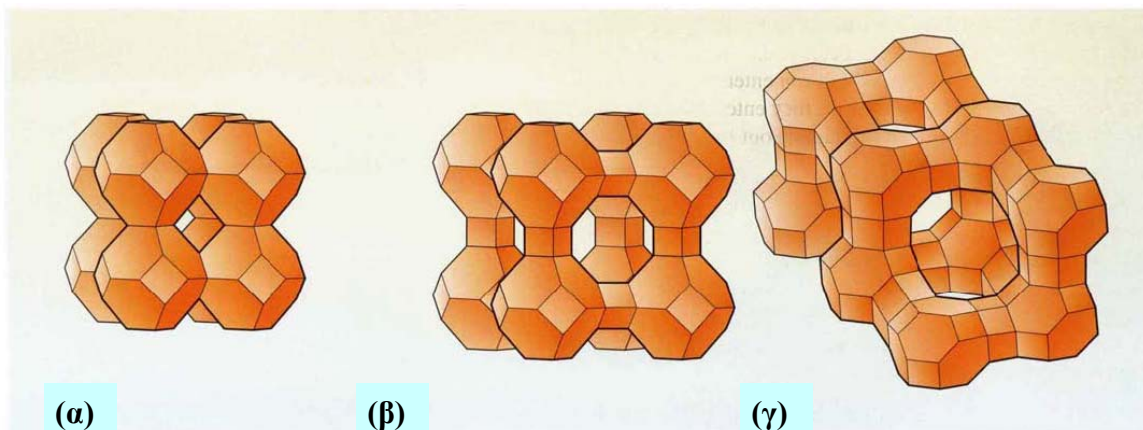
Σχήμα 2: Η δομή quartz η οποία απεικονίζεται γραφικά: (α) μέσω αλληλοσυνδεόμενων τετραέδρων, και (β) ως εκτεταμένο μόριο [6].



Σχήμα 3: Γραφική απεικόνιση της κοιλότητας του ορυκτού κρύσταλλου σοδαλίτη [6].

Η κοιλότητα που διαθέτει ο σοδαλίτης στο εσωτερικό της δομής του, εμφανίζει δύο είδη εισόδου, την τετράγωνη δίοδο και την εξαγωνική. Ο ορυκτός κρύσταλλος σοδαλίτη διαθέτει τις κοιλότητες αυτές άμεσα συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων πυριτίου από τις τετράγωνες διαμορφώσεις των σημείων εισόδου των κοιλότητων αυτών, ώστε να προκύπτει μία εκτεταμένη δομή, αποτελούμενη από κοιλότητες που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους. (σχήμα 4α). Μία τέτοια διευθέτηση είναι και η βέλτιστη και οδηγεί στη διαμόρφωση μίας δομής η καρδιά της οποίας είναι μία κοιλότητα σοδαλίτη. Στις ζεολιθικές δομές, τα τετράεδρα πυριτίου/αργιλίου συνδέονται με μία πληθώρα

διαφορετικών τρόπων, αλλά η δομή του σοδαλίτη αποτελεί συχνά τη δομική μονάδα (building block). Στη δομή που φέρει την ονομασία ζεόλιθος A για παράδειγμα, κάθε τετράγωνη θύρα ατόμων πυριτίου/οξυγόνου της κοιλότητας σοδαλίτη συνδέεται με άλλη μία τετράγωνη θύρα μέσω γεφυρών οξυγόνου (σχήμα 4β), ενώ στους ζεολίθους X και Y οι κοιλότητες σοδαλίτη συνδέονται μέσω γεφυρών οξυγόνου ανάμεσα στα άτομα πυριτίου/αργιλίου των εξαγωνικών θυρών (σχήμα 4γ).



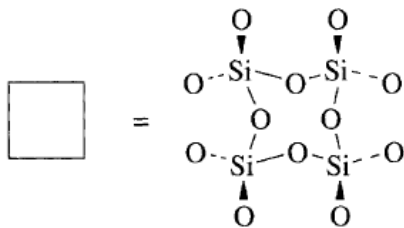
Σχήμα 4: Γραφική απεικόνιση των τρόπων σχηματισμού των ζεολιθικών κρυσταλλικών σκελετών: (α) μέσω άμεσης σύνδεσης των κοιλότητων σοδαλίτη στον ορυκτό κρύσταλλο σοδαλίτη, (β) μέσω σύνδεσης των τετραγωνικών θυρών των κοιλότητων σοδαλίτη με γέφυρες οξυγόνου στον ζεόλιθο A (τοπολογία LTA), (γ) μέσω σύνδεσης των εξαγωνικών θυρών των κοιλότητων σοδαλίτη με γέφυρες οξυγόνου στον ζεόλιθο X (ή Y) (τοπολογία FAU) [6].

Οι ζεόλιθοι κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη δομή του κρυσταλλικού τους σκελετού (τοπολογία). Η δομή του κρυσταλλικού σκελετού καθορίζεται από την συνδεσιμότητα των τετραεδρικών ατόμων και δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τη χημική σύσταση του ζεολιθικού κρυστάλλου, το είδος των ιόντων που δεν ανήκουν στη δομή του κρυσταλλικού σκελετού (extra framework species), την κρυσταλλική συμμετρία, τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, ή από οποιαδήποτε άλλη φυσική ή χημική ιδιότητα του ζεολιθικού κρυστάλλου. Θεωρητικά υπάρχουν πολυάριθμοι τρόποι σύνδεσης των τετραεδρικών ατόμων σε ένα τρισδιάστατο και ενωμένο στα τέσσερα άκρα κρυσταλλικό δίκτυο. Στην πράξη παρ'όλα αυτά συναντάται ένας περιορισμένος μόνο αριθμός τοπολογιών. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι νέες τοπολογίες οι οποίες έχουν ανακαλυφθεί αφορούν κυρίως μη ζεολιθικά υλικά όπως είναι οι μικροπορώδεις

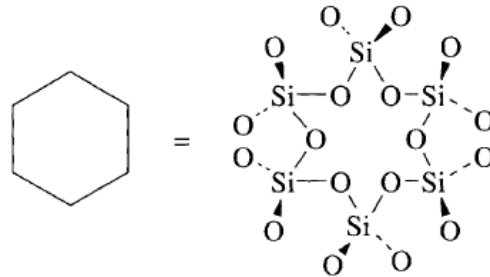
και με ανοικτό σκελετό κρύσταλλοι αποτελούμενοι από τετραεδρικά άτομα φωσφόρου (phosphates).

Μία σημαντική δομική παράμετρος των ζεόλιθων είναι το μέγεθος των ανοιγμάτων των πόρων (pore openings) διαμέσου των οποίων τα μόρια διαχέονται εντός των πόρων και των κοιλοτήτων του ζεόλιθου. Το μέγεθος του πόρου συνδέεται άμεσα με το μέγεθος του δακτυλίου το οποίο ορίζεται ως ο αριθμός των τετραεδρικών ατόμων τα οποία σχηματίζουν την εγκάρσια διατομή των τοιχωμάτων του πόρου. Στην βιβλιογραφία γίνεται συνήθως λόγος για οκταμελείς (8-ring), δεκαμελείς (10-ring), και δωδεκαμελείς (12-rings) δακτυλίους ενώ οι ζεόλιθοι σύμφωνα με το μέγεθος των δακτυλίων που διαθέτουν κατατάσσονται σε ζεόλιθους μικρού, μεσαίου και μεγάλου μεγέθους πόρων αντίστοιχα. Εάν για παράδειγμα τέσσερα τετραεδρικά άτομα, ενώνονται μεταξύ τους σε δακτύλιο, σχηματίζεται ένας εξαιρετικά μικρού μεγέθους πόρος διαμέτρου πλησίον των 0,26 nm. (σχήμα.5α). Εάν η εγκάρσια διατομή σχηματίζεται από έξι τετραεδρικά άτομα τα οποία ενώνονται μεταξύ τους σε δακτύλιο, η διάμετρος αυξάνεται σε 0,33 nm (σχήμα.5 β).

(α)



(β)

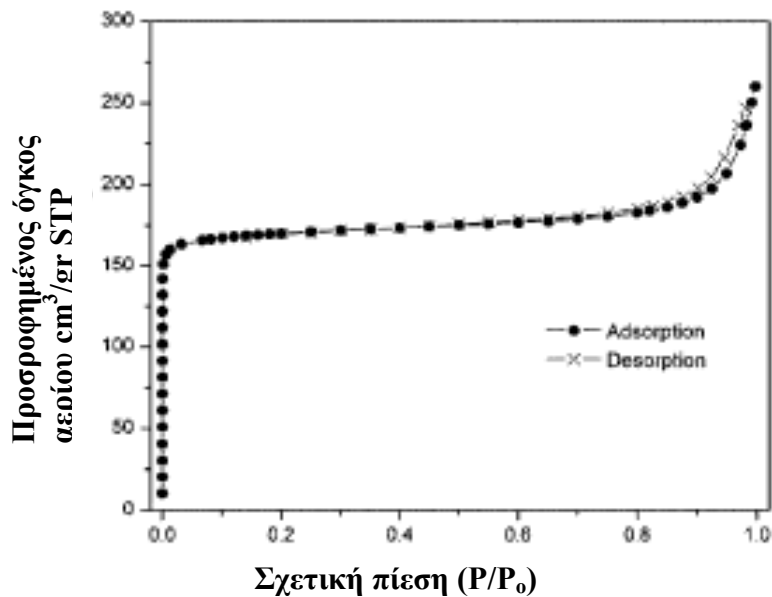


Σχήμα 5: Εγκάρσιες διατομές πόρων, σχηματισμένες από (α) 4 τετραεδρικά άτομα πυριτίου και (β) 6 τετραεδρικά άτομα πυριτίου [6].

2.2. Ιδιότητες ζεολίθων

Οι δύο σημαντικότερες ιδιότητες των ζεολίθων και των μικροπορωδών υλικών γενικότερα είναι η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και η ρόφηση αερίων. Η πρώτη ιδιότητα έχει να κάνει με τη ανταλλαγή των ιόντων τα οποία εμπεριέχονται στις κοιλοτήτες των μικροπορωδών υλικών με ιόντα εξωτερικών διαλυμάτων. Η δεύτερη ιδιότητα έχει να κάνει με τη δυνατότητα ενός μικροπορώδους υλικού να δεχτεί με αναστρέψιμο τρόπο μόρια εντός των πόρων και των κοιλοτήτων του. Στο σχήμα 6

παρουσιάζονται οι αντιπροσωπευτικές ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου ενός μικροπορώδους υλικού. Για να οριστεί ένα υλικό ως μικροπορώδες, είναι απαραίτητο να επιδεικνύει την ιδιότητα ρόφησης αερίων.



Σχήμα 6: Αντιπροσωπευτικές ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου ενός μικροπορώδους υλικού σε θερμοκρασία 77 K [5].

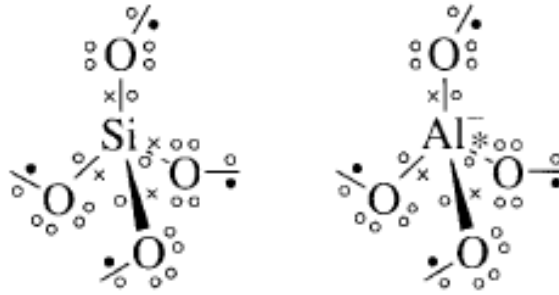
Αυτή η ποικιλία μεγέθους πόρων των ζεόλιθων, ευνοεί την ανάπτυξη μίας εξαιρετικά σημαντικής ιδιότητας τους, που δεν είναι άλλη από την μοριακή κοσκίνηση (**molecular sieving**). Ένας ζεόλιθος δύναται είτε να φιλοξενήσει, είτε να απορρίψει μόρια συναρτήσει του μεγέθους τους. Χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους ξήρανσης, είναι δυνατόν να απομακρυνθούν τα μόρια νερού από το εσωτερικό του ζεολιθικού κρυσταλλικού σκελετού. Το τελικό αφυδατωμένο κρυσταλλικό προϊόν διαθέτει χώρο ώστε να φιλοξενήσει άλλα μικρά μόρια. Εάν ένα μίγμα λοιπόν περιέχει κάποια μόρια κατάλληλου σχήματος και μεγέθους που να τα καθιστούν ικανά να εισχωρήσουν στους ζεολιθικούς πόρους, και κάποια άλλα τα οποία δεν είναι δυνατό να εισχωρήσουν, λαμβάνει χώρα ένας αποτελεσματικός διαχωρισμός. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο διαχωρισμός ενός μίγματος που αποτελείται από υδρογονάνθρακες με ευθύγραμμες και διακλαδιζόμενες ανθρακικές αλυσίδες.

Η ικανότητα διαχωρισμού μορίων την οποία διαθέτουν οι ζεόλιθοι, μετατρέπει συγκεκριμένες ζεολιθικές δομές σε ιδιαίτερα αποτελεσματικά αποξηραντικά υλικά. Εάν ένα δείγμα λοιπόν μίας οργανικής ένωσης η οποία διαθέτει μόρια εξαιρετικά μεγάλου μεγέθους ώστε να εισχωρήσουν στους πόρους ενός ζεόλιθου, εμπεριέχει μόρια νερού, τα

οποία είναι ικανά να εισχωρήσουν στους πόρους αυτούς, είναι δυνατόν τα μόρια αυτά να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από το δείγμα. Όταν τα μόρια νερού εισχωρήσουν στην υδρόφιλη εσωτερική δομή ενός ζεόλιθου, δεν υπάρχει πιθανότητα διαφυγής τους στο υδρόφοβο οργανικό περιβάλλον.

Η ικανότητα μοριακού διαχωρισμού των ζεόλιθων επεκτείνεται περαιτέρω και για την περίπτωση δύο αντιδρώντων μορίων τα οποία είναι αρκετά μικρά ώστε να εισέρχονται στο εσωτερικό των ζεολιθικών πόρων. Εάν τα δύο αυτά μόρια αντιδράσουν, προωθούμενα από τις όξινες θέσεις εντός της κοιλότητας, όταν βρεθούν ταυτόχρονα στο εσωτερικό της, τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης αυτής υπαγορεύονται από το μέγεθος της ζεολιθικής κοιλότητας και τη διάμετρο των πόρων. Εάν υπάρχει πιθανότητα να προκύψουν περισσότερα από ένα προϊόντα, και ένα μόνο από αυτά διαθέτει μέγεθος ή σχήμα κατάλληλο ώστε να διαφύγει από το εσωτερικό του ζεόλιθου, θα είναι και το προτιμητέο προϊόν. Ο καθοριστικός ρόλος του μεγέθους και του σχήματος των πόρων για το είδος του τελικού προϊόντος μίας αντίδρασης, μετατρέπει την καταλυτική δράση των ζεόλιθων σε διεργασία εξαιρετικής σημασίας, η οποία είναι γνωστή ως κατάλυση με εκλεκτικότητα σχήματος (**shape-selective catalysis**).

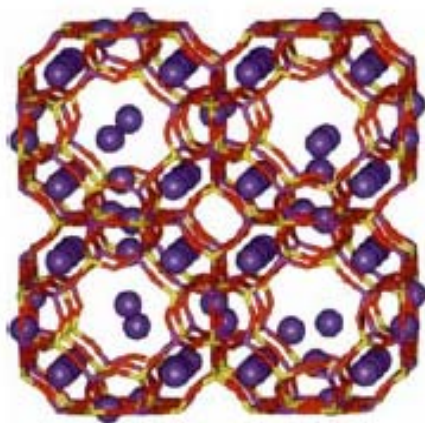
Χρειάζεται να σημειωθεί ότι τα πυριτικά τετράεδρα φέρουν τυπικό φορτίο 4-, αλλά τα αργιλικά τετράεδρα φέρουν τυπικό φορτίο 5-. Όταν ένα πυριτικό τετράεδρο ενώνεται με τέσσερα άλλα πυριτικά τετράεδρα, όπως συμβαίνει στη δομή quartz (πυριτία), τότε παράγεται ένας ουδέτερος κρυσταλλικός σκελετός οξειδίου του πυριτίου. Η εισαγωγή παρόλα αυτά των αργιλικών τετραέδρων, στη θέση των πυριτικών, προκαλεί μία διαταραχή της κατανομής φορτίου στη δομή. Για κάθε αντικατάσταση ενός πυριτικού τετραέδρου $[SiO_4]^{4-}$ από ένα αργιλικό τετράεδρο $[AlO_4]^{5-}$ θα δημιουργείται ένα αρνητικό φορτίο στον κρυσταλλικό σκελετό, διότι το άτομο του αργιλίου διαθέτει ένα λιγότερο πρωτόνιο από το άτομο του πυριτίου, και έτσι χρειάζεται ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο ώστε να συμπληρωθεί η ομοιοπολικά συνδεδεμένη κρυσταλλική δομή (σχήμα 7).



Σχήμα 7: Δομές Lewis των πυριτικών και αργλικών τετραέδρων στον ζεολιθικό κρυσταλλικό σκελετό, όπου στο δεύτερο φαίνεται η παρουσία ενός επιπλέον ηλεκτρονίου (*) [6].

Το αρνητικό αυτό φορτίο του κρυσταλλικού σκελετού χρειάζεται να εξουδετερωθεί από κατιόντα, τα οποία είναι δυνατόν να βρίσκονται, τόσο στις κοιλότητες όσο και στους πόρους. Η παρουσία των κατιόντων τα οποία αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο στον κρυσταλλικό σκελετό, αυξάνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις στο εσωτερικό της ζεολιθικής δομής. Οι δυνάμεις αυτές είναι που ευνοούν τη συγκράτηση των μορίων νερού στο εσωτερικό του ζεολιθικού κρυστάλλου. Η παρουσία τόσο των μορίων νερού όσο και των κατιόντων προκαλούν την ανάπτυξη της ιδιότητας ανταλλαγής ιόντων (**ion exchange**) από τους ζεόλιθους.

Η δομή του ζεολίθου A με νάτριο για παράδειγμα, διαθέτει ιόντα νατρίου προσδεδεμένα στο εσωτερικό των πόρων και των κοιλοτήτων του, τα οποία εξισορροπούν το αρνητικό φορτίο που προκαλεί η υποκατάσταση των ατόμων πυριτίου από άτομα αργιλίου. Η κατεργασία του ζεόλιθου αυτού με συμπυκνωμένα διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου προκαλεί την αντικατάσταση των ιόντων Na^+ από ιόντα Ca^{2+} . Η διεργασία αυτή είναι αναστρέψιμη, διότι εάν η προκύπτουσα δομή του ζεολίθου A με ασβέστιο υποστεί ξανά κατεργασία με ένα συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, τα ιόντα νατρίου θα αντικαταστήσουν τα ιόντα ασβεστίου που είναι τώρα προσροφημένα στις επιφάνειες των πόρων της κρυσταλλικής δομής (σχήμα 8)



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση των προσροφημένων ιόντων νατρίου στο εσωτερικό των πόρων του ζεόλιθου A [6].

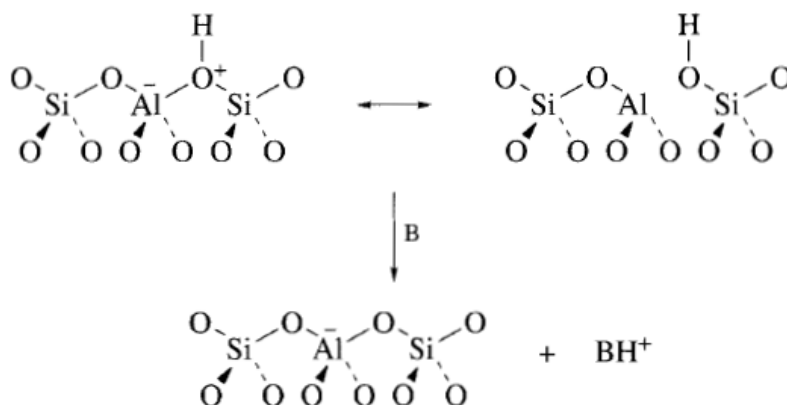
Υπάρχει επίσης ακόμα ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των ζεόλιθων, το οποίο ευνοεί την προσρόφηση και άλλων μορίων στο εσωτερικό της ζεολιθικής δομής. Σε ορισμένους ζεόλιθους δεν είναι όλα τα τετράεδρα συνδεδεμένα μεταξύ τους και στις τέσσερις τους γωνίες ώστε σε εκείνα τετράεδρα που συνδέονται μέσω τριών ή δύο δεσμών με τα γειτονικά τους, να παρουσιάζεται μία θέση ατέλειας. Στις θέσεις όπου εντοπίζονται οι ατέλειες αυτές, οι ελεύθεροι δεσμοί καταλήγουν σε ομάδες OH (ομάδες σιλανόλης –Si-OH) οι οποίες δημιουργούν τις λεγόμενες όξινες θέσεις του ζεολιθικού σκελετού. Η επίδραση της έλξης ενός ηλεκτρονίου από την ομάδα OH, θα ενισχυθεί από την επίδραση μίας ανάλογης έλξης ηλεκτρονίων από τα άλλα τρία άτομα οξυγόνου που συνδέονται με το πυρίτιο. Ο δεσμός O-H έτσι αποδυναμώνεται δίνοντας υδρογονοκατιόν, καθιστώντας τον ζεόλιθο όξινο.

2.3. Οι ζεόλιθοι ως καταλύτες

Μία από σημαντικότερες ιδιότητες των ζεόλιθων, είναι η ετερογενής καταλυτική τους δράση, ιδιαίτερα σε διεργασίες διάσπασης οι οποίες συντελούνται κατά τη διύλιση του πετρελαίου καθώς επίσης και σε αντιδράσεις αλκυλίωσης και ισομερίωσης. Κατά την αντίδραση διάσπασης (cracking), λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των αλυσίδων υδρογονανθράκων υψηλού αριθμού ατόμων άνθρακα σε μικρότερα μόρια σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών παρουσία καταλύτη. Οι μικρότεροι αυτοί υδρογονάνθρακες είναι περισσότερο χρήσιμοι ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Τόσο η άμορφη πυριτία όσο και η άμορφη αργιλία χρησιμοποιούνται αρκετά

χρόνια στις διεργασίες διάσπασης και είναι επίσης γνωστό ότι η καταλυτική τους δράση σχετίζεται με την παρουσία αργλικών τετραέδρων που φέρουν ιόντα H^+ για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου, και δρουν έτσι ως όξινοι καταλύτες. Έως την ανακάλυψη των ζεόλιθων παρόλα αυτά, των κρυσταλλικών αυτών υλικών δηλαδή με τον ανοικτό σκελετό, ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών θέσεων ήταν περιορισμένος.

Σε πολλές καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνει χώρα μεταφορά πρωτονίων από και προς τον ζεολιθικό κρύσταλλο (σχήμα 9).



Σχήμα 9: Αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων στους ζεόλιθους. ($B =$ βάση) [6].

Καθώς αυτή είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα ενός οξέος, οι ζεολιθικές διαμορφώσεις των οποίων τα προσροφημένα ιόντα είναι ιόντα H^+ ή διαφορετικά οι H-δομές του ζεόλιθου ορίζονται ορισμένες φορές και ως όξινοι στερεοί (solid acid) καταλύτες. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι συχνά παρασκευάζονται σε συμπυκνωμένα διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου, τα οποία αφήνουν τα προς ανταλλαγή ιόντα Na^+ στους ζεολιθικούς πόρους. Ένας τέτοιος ζεόλιθος συμβολίζεται και ως Na-ζεόλιθος. Ο συνήθης τρόπος σχηματισμού ενός H-ζεόλιθου είναι η ανταλλαγή των μεταλλικών αυτών ιόντων με ιόντα αμμωνίου (NH_4^+) και θέρμανση έπειτα του προσροφημένου με ιόντα αμμωνίου ζεόλιθου σε θερμοκρασία $500\text{ }^\circ\text{C}$. Η αμμωνία (NH_3) εν συνεχεία απομακρύνεται αφήνοντας τα ιόντα H^+ να εξισορροπούν τα αρνητικά φορτία της πυριτικής ζεολιθικής δομής. Αυτή η πορεία αντίδρασης για το σχηματισμό του H-ζεόλιθου είναι αντίστροφη της αντίδρασης η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 9 όταν η βάση B είναι η αμμωνία (NH_3).

Τα “όξινα στερεά” είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως ετερογενείς καταλύτες. Καθώς προορίζονται να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά και χαμηλού κόστους ανόργανα οξέα χρειάζεται να είναι πιο οικονομικά. Το κόστος τους παρόλα αυτά αντισταθμίζεται από το πλεονέκτημα τους συγκριτικά με τα ανόργανα οξέα όσον αφορά τα προβλήματα τα οποία ανακύπτουν κατά τη χρήση των εξαιρετικά

διαβρωτικών οξέων τα οποία αποτελούν πηγή αποβλήτων και χρειάζεται να εξουδετερωθούν πριν την αποκομιδή τους.

Σε ένα ζεόλιθο υπάρχουν τόσο οι ομάδες που δρουν ως δότες πρωτονίων, όσο και τα κέντρα που λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων (οξέα κατά Lewis). Η διαμόρφωση SiOH του αργιλοπυριτικού ζεόλιθου (σχήμα 9 πάνω δεξιά), διαθέτει το αργίλιο στη κανονική τρισθενή του κατάσταση, στην οποία και παρουσιάζει ένα έλλειμμα ηλεκτρονίων εφόσον διαθέτει δύο ηλεκτρόνια λιγότερα από την σταθερή κατάσταση οκτάδας. Ως εκ τούτου στη αργιλοπυριτική ζεολιθική δομή υπάρχουν κέντρα που λειτουργούν ως οξέα κατά Lewis με τον ίδιο τρόπο όπως το χλωριούχο αργίλιο και το τριφθοριούχο βόριο. Υπάρχουν έτσι θέσεις διαφορετικής όξινης ισχύος εντός του ζεολιθικού σκελετού και η δυνατότητα ενός ζεόλιθου να δράσει καταλυτικά σε μία αντίδραση εξαρτάται από τον αριθμό και την κατανομή των κέντρων εκείνων που διαθέτουν την απαραίτητη όξινη ισχύ.

Οι ζεόλιθοι είναι δυνατόν να συντεθούν με διάφορες στοιχειομετρίες ως προς τα τετραεδρικά άτομα αργιλίου, ώστε όταν χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες η σύστασή τους να προσαρμόζεται ακριβώς στην απαίτηση της διεργασίας. Έχει υπολογιστεί ότι ο ζεόλιθος ZSM-5 ο οποίος διαθέτει μεσαίου μεγέθους πόρους σε θερμοκρασία 454°C και υπό την πίεση εξανίου 100 Torr (1.3×10^4 Pa), είναι δυνατόν να διασπάσει περισσότερα από 37 μόρια ανά ενεργό κέντρο το λεπτό. Σε θερμοκρασία 538 °C το ποσοστό διάσπασης ανέρχεται σε 300 μόρια το λεπτό ανά ενεργό κέντρο. Άλλες καταλυτικές αντιδράσεις όπως η ισομερίωση του ξυλένιου και ο μετασχηματισμός της μεθανόλης, πραγματοποιούνται ακόμα ταχύτερα με την ισομερίωση του εξανίου να λαμβάνει χώρα σε ποσοστό 4×10^7 μορίων ανά λεπτό και ανά ενεργό κέντρο. Μία τέτοια ταχύτητα υποδεικνύει ότι οι ρυθμοί των καταλυτικών αντιδράσεων παρουσία ζεόλιθων, είτε είναι ίσοι, είτε υπερβαίνουν τους ρυθμούς με τους οποίους πραγματοποιούνται οι καταλυτικές αντιδράσεις παρουσία ενζύμων.

2.4. Ταξινόμηση των ζεόλιθων

Στον πίνακα 1 που ακολουθεί είναι συγκεντρωμένοι οι σημαντικότεροι και πιο συνήθεις τύποι ζεόλιθων, συνοδευόμενοι από τις διαστάσεις των αντίστοιχων πόρων τους. Οι ποικίλες ζεολιθικές δομές συμβολίζονται με κωδικούς τριών γραμμάτων. Εκτός από τον μορδενίτη (mordenite), το πορώδες δίκτυο του οποίου εκτείνεται στις δύο

διαστάσεις, όλοι οι υπόλοιποι ζεόλιθοι που συγκεντρώνονται στον πίνακα 1, διαθέτουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο πόρων.

Πίνακας 1: Ιδιότητες των πιο συχνά εμφανιζόμενων ζεόλιθων.

Είδη μοριακών ηθμών	Κωδικοί ζεολιθικών δομών	Διαστάσεις πόρων (nm)	Αριθμός τετραέδρων Si/Al ανά εγκάρσια τομή πόρου
<i>Μικροί πόροι</i>			
Ζεόλιθος A	LTA	0,41 (circular)	8
Εριονίτης	ERI	0,36 x 0,51	8
<i>Μεσαίοι πόροι</i>			
ZSM-5	MFI	0,53 x 0,56	10
ZSM-11	MEL	0,53 x 0,54	10
<i>Μεγάλοι πόροι</i>			
Ζεόλιθοι X, Y (Faujasite)	FAU	0,74 (circular)	12
Μορδενίτης	MOR	0,65 x 0,70	12

Αυτός ο κατά IUPAC κωδικοποιημένος συμβολισμός των ζεολιθικών δομών εισήχθη με σκοπό να απλοποιηθεί η σημειογραφία των ζεολιθικών δομών. Αρκετοί ζεόλιθοι διαθέτουν περισσότερες από μία πορώδεις δομές και στον πίνακα 1 καταγράφονται οι διαστάσεις των μεγαλύτερων πόρων σε μέγεθος νανομέτρων. Οι πόροι αυτοί διαθέτουν είτε κυκλικό σχήμα, όπως συμβαίνει με το πορώδες δίκτυο του ζεόλιθου A (LTA) με διάμετρο πόρων της τάξης των 0,41 nm, είτε ελλειπτικό, όπως συμβαίνει με το πορώδες δίκτυο του ζεόλιθου εριονίτη (erionite) (ERI) με διαστάσεις 0,36 x 0,51 nm. Πέρα από το γεγονός ότι οι ζεόλιθοι διαθέτουν μία ποικιλία μεγέθους πόρων κυκλικών ή ελλειπτικών, οι πόροι αυτοί είναι δυνατό να εκτείνονται είτε σε δύο, είτε σε τρεις είτε και ακόμα σε μία διάσταση. Αυτό το ευρύ φάσμα μεγέθους και προσανατολισμού των ζεολιθικών πόρων, κάνει εφικτό το διαχωρισμό ποικίλων μορίων διαφορετικού μεγέθους.

Ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας για την διαχωριστική ικανότητα ενός ζεόλιθου είναι το ποσοστό υποκατάστασης του πυριτίου από το αργίλιο εντός της ζεολιθικής δομής. Το ποσοστό αυτό καθορίζει την πολικότητα του ζεολιθικού

κρυσταλλικού σκελετού και εκφράζεται συνήθως ως η αναλογία της πυριτίας (SiO_2) προς την αργιλία (Al_2O_3). Χαμηλές αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ υποδηλώνουν υψηλά ποσοστά υποκατάστασης από αργίλιο μετατρέποντας τον αντίστοιχο ζεόλιθο σε υδρόφιλο (προτίμηση προς το νερό), έτσι εάν υποθέσουμε ότι ο ζεόλιθος εκτίθεται σε ένα μίγμα νερού και αλκοόλης, θα επιδείξει προτίμηση στη συγκράτηση του νερού έναντι της αλκοόλης. Υψηλές αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ προσδίδουν στο ζεόλιθο υδρόφοβο χαρακτήρα (αποστροφή προς το νερό), ώστε αν ο ζεόλιθος εκτεθεί σε ένα μίγμα νερού και αλκοόλης, επειδικνύει προτίμηση στη συγκράτηση της αλκοόλης έναντι του νερού.

Ο υδρόφιλος χαρακτήρας των ζεόλιθων αυξάνεται όταν ολοένα και περισσότερα άτομα αργιλίου υποκαθιστούν τα άτομα πυριτίου στον κρυσταλλικό σκελετό, λόγω του ότι η υποκατάσταση αυξάνει το αρνητικό φορτίο του κρυστάλλου. Όταν αυτό συμβεί, τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα προσροφώνται στους πόρους, ώστε τόσο ο αρνητικά φορτισμένος κρυσταλλικός σκελετός όσο και τα θετικά φορτισμένα κατιόντα να ασκούν έλξη στα πολικά μόρια νερού.

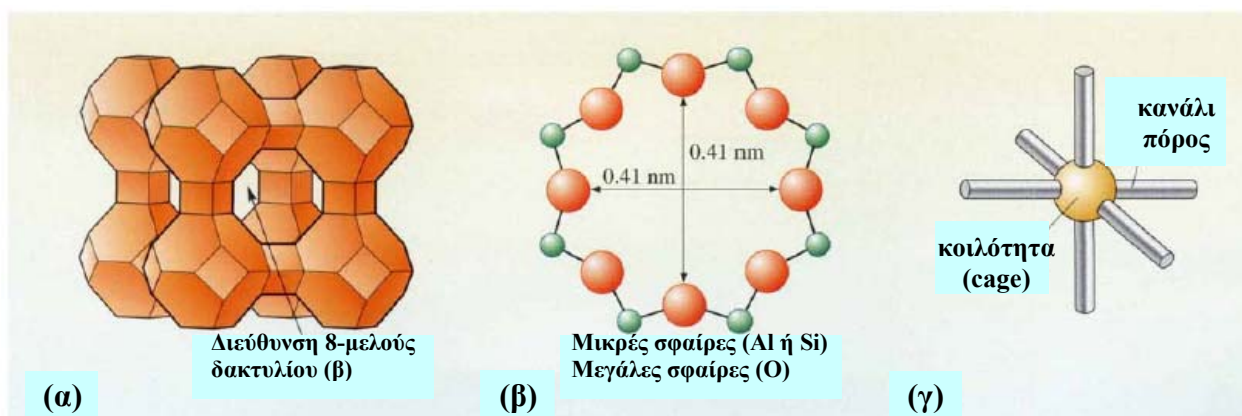
Η ποικιλία όσον αφορά την πολικότητα των ζεόλιθων, επηρεάζει επίσης και τον τρόπο με τον οποίο τόσο τα οργανικά μόρια όσο και τα προϊόντα των αντιδράσεων τους έλκονται από τις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων και των κοιλοτήτων των ζεόλιθων (**προσρόφηση**), όπως και τον τρόπο με τον οποίο αποδεσμεύονται από τους πόρους και τις κοιλοτήτες αυτές (**εκρόφηση**). Η επίδραση παρόλα αυτά της πολικότητας των ζεόλιθων όσον αφορά την δυνατότητα ρόφησης μορίων είναι χαμηλή σε σύγκριση με την επίδραση του μεγέθους των ζεολιθικών πόρων.

2.5. Ζεόλιθοι με μικρούς πόρους

Οι ζεόλιθοι με μικρούς πόρους (πίνακας 1) των οποίων οι εγκάρσιες διατομές σχηματίζονται από οκτώ εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου (σχήμα 5α) φιλοξενούν συνήθως γραμμικά μόρια, όπως κορεσμένους υδρογονάνθρακες ευθύγραμμων ανθρακικών αλυσίδων ή πρωτοταγείς αλκοόλες και αμίνες ενώ δεν επιτρέπουν τη πρόσβαση σε διακλαδισμένα ισομερή. Ο ζεόλιθος A είναι ο συχνότερα συναντώμενος ζεόλιθος ο οποίος διαθέτει μικρούς πόρους και μεγάλες κοιλοτήτες (σχήμα 10). Εάν η αναλογία ατόμων Si/Al του ζεολίθου A διατηρείται σε 2:1, η διάμετρος της εγκάρσιας διατομής των πόρων του ζεολίθου A που εμπεριέχει στη δομή του νάτριο είναι 0,41 nm, με τη διάμετρο των αντίστοιχων κοιλοτήτων του να κυμαίνεται σε 1,14 nm. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι οι πόροι του ζεολίθου A επιτρέπουν τη

αποκλειστική διέλευση γραμμικών οργανικών μορίων. Όντας τα μόρια εντός της ζεολιθικής δομής, είναι πιθανό να αντιδράσουν στο εσωτερικό των κοιλοτήτων, ώστε να παραχθούν αρκετά μεγαλύτερα ενδιάμεσα μόρια. Τα τελικά βέβαια προϊόντα των αντιδράσεων αυτών που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό των κοιλοτήτων χρειάζεται να είναι αρκετά μικρά σε μέγεθος ώστε να τους επιτραπεί η έξοδος από την ζεολιθική δομή.

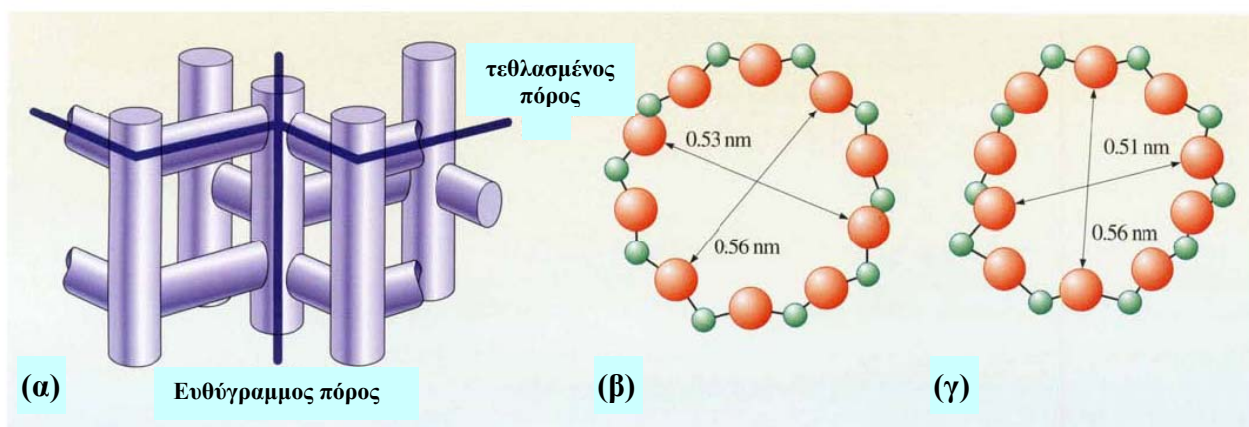
Οι πόροι του ζεόλιθου A είναι δυνατόν να διευρυνθούν ακόμα περισσότερο απομακρύνοντας μερικά από τα ιόντα νατρίου τα οποία υπό κανονικές συνθήκες είναι παρόντα στον ζεολιθικό σκελετό και αντικαθιστώντας τα με ιόντα ασβεστίου. Το αποτέλεσμα της ιοντικής αυτής ανταλλαγής είναι η αύξηση του δραστικού μεγέθους πόρων σε 0,5 nm. Αντίθετα, αν τα ιόντα νατρίου αντικαθιστούν από τα ιόντα καλίου, το δραστικό μέγεθος πόρων μειώνεται σε 0,3 nm, επιτρέποντας την αποκλειστική είσοδο των μορίων νερού στις κοιλοτήτες του συστήματος. Η απλούστερη εξήγηση της αλλαγής διαμέτρου των πόρων του ζεόλιθου A από την αντικατάσταση των ιόντων νατρίου αποτελεί το γεγονός ότι τα ιόντα K^+ είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα ιόντα Na^+ . Επιπλέον παρά το γεγονός ότι τα μεγέθη των ιόντων Na^+ και Ca^{2+} σχεδόν ταυτίζονται, απαιτείται μόνο ο κατά το ήμισυ αριθμός ιόντων Ca^{2+} ώστε να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο του ζεολιθικού σκελετού όταν αντικαθιστούν τα ιόντα Na^+ . Η απόσταση έτσι από το κέντρο του πόρου, όταν πραγματοποιούνται αυτές οι ανταλλαγές ιόντων μεταβάλλεται αναλόγως.



Σχήμα 10: Η δομή του ζεόλιθου A (LTA): (α) γραφική απεικόνιση του με γραμμές, (β) γραφική απεικόνιση του 8-μελούς δακτυλίου που αντιστοιχεί στον πόρο που υποδεικνύει η διεύθυνση του βέλους του σχήματος (α), (γ) γραφική απεικόνιση του πορώδους συστήματος [6].

2.6. Ζεόλιθοι με μεσαίου μεγέθους πόρους

Η εγκάρσια διατομή πόρων ενός ζεόλιθου ο οποίος διαθέτει μεσαίου μεγέθους πόρους (πίνακας 1) είναι ένας δεκαμελής δακτύλιος ο οποίος αποτελείται από εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου. Τα πορώδη συστήματα των ζεόλιθων αυτών έχουν την τάση να παρουσιάζουν ομοιόμορφες διαστάσεις χωρίς την παρουσία μεγάλων κοιλοτήτων. Ένας συνήθης ζεόλιθος με πόρους μεσαίου μεγέθους είναι ο ζεόλιθος ZSM-5 (σχήμα 11) ο οποίος διαθέτει δύο πορώδη συστήματα δεκαμελών δακτυλίων τα οποία διασταυρώνονται κάθετα σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο πόρων. Το ένα είδος πόρου είναι ευθύγραμμο και με σχεδόν κυκλική εγκάρσια διατομή (0,53 x 0,56 nm) ενώ το δεύτερο είναι τεθλασμένο και με ελλειπτική εγκάρσια διατομή (0,51 x 0,56 nm). Στις διασταυρώσεις, η σφαιρική διάμετρος του ελεύθερου όγκου φτάνει τα 0,9 nm, ενώ ο χώρος αυτός είναι πολύ σημαντικός σε καταλυτικές διεργασίες. Ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι δυνατόν να συντεθεί σε αναλογίες ατόμων Si/Al που κυμαίνονται από 5 έως 8000, γεγονός που επιτρέπει στο ζεόλιθο αυτό να παρουσιάζει σταδιακά περισσότερο υδρόφοβο χαρακτήρα καθώς μειώνεται η περιεκτικότητά του σε αργίλιο.

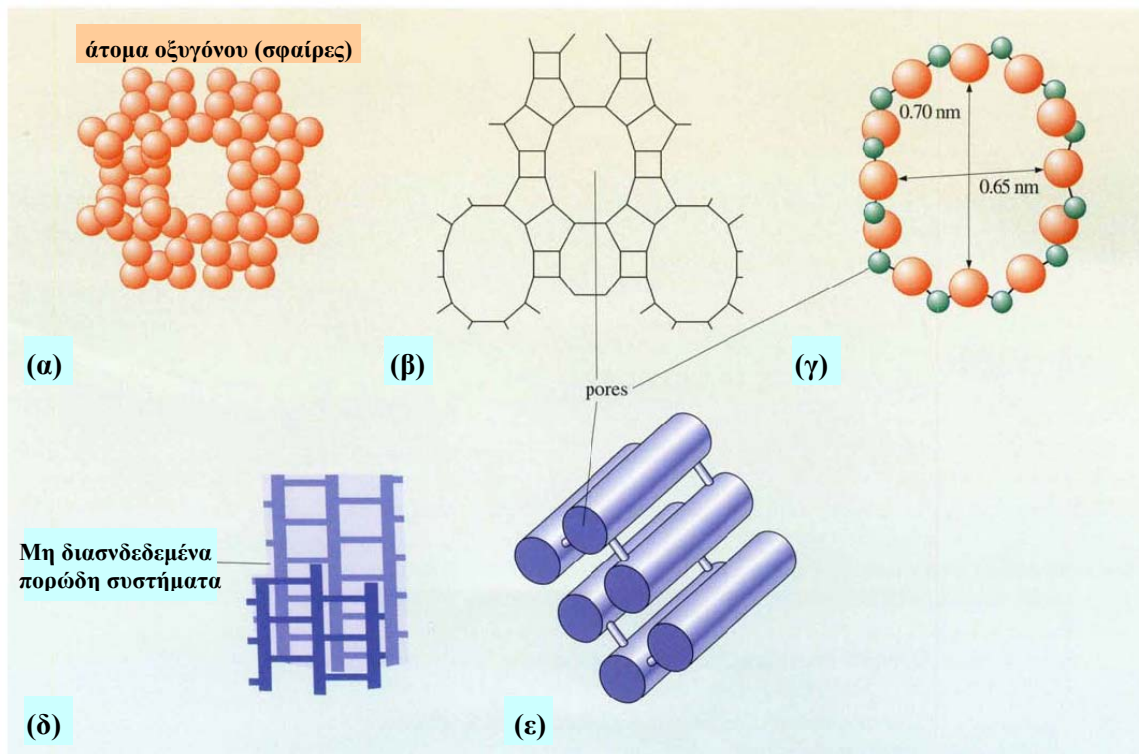


Σχήμα 11: Η δομή του ζεόλιθου ZSM-5 (MFI): (α) γραφική απεικόνιση της των διασταυρωμένων ευθύγραμμων και τεθλασμένων πόρων, (β) γραφική απεικόνιση του 10-μελούς δακτυλίου ενός ευθύγραμμου πόρου, (γ) γραφική απεικόνιση του 10-μελούς δακτυλίου ενός τεθλασμένου πόρου [6].

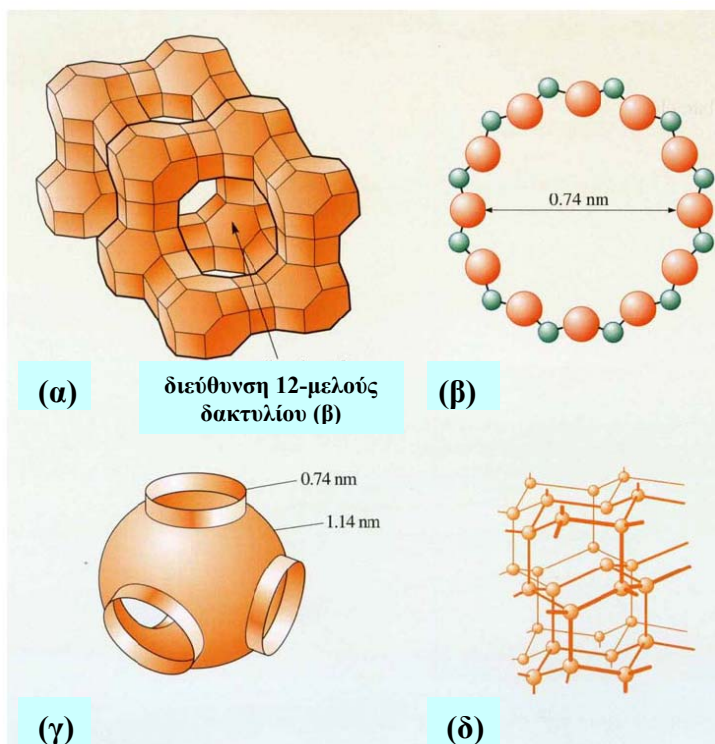
2.7. Ζεόλιθοι με μεγάλου μεγέθους πόρους

Η παρουσία πορωδών δομών των οποίων η εγκάρσια διατομή πόρων είναι ένας δωδεκαμέλης δακτύλιος αποτελούμενος από εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου, είναι χαρακτηριστικό των ζεολίθων οι οποίοι διαθέτουν μεγάλου μεγέθους πόρους (πίνακας 2.1). Ο μορδενίτης είναι ένας ζεόλιθος τέτοιου τύπου (σχήμα 12), ο οποίος διαθέτει ένα πορώδες σύστημα δύο διαστάσεων που εμπεριέχει ένα σύνολο μεγάλων πόρων (0,65 x 0,7 nm) οι οποίοι διασταυρώνονται με ένα σύνολο μικρότερων πόρων των οποίων οι εγκάρσιες διατομές είναι οκταμελείς δακτύλιοι. Δυστυχώς ο μορδενίτης πάσχει από εκτεταμένα “σφάλματα στοίβας” (stacking faults) τα οποία εμποδίζουν την ελεύθερη κίνηση των μορίων στο εσωτερικό της δομής, περιορίζοντας έτσι την καταλυτική του δράση.

Ακόμα ένας ευρέως γνωστός ζεόλιθος με μεγάλου μεγέθους πόρους είναι ο ζεόλιθος φωγιασίτης (faujasite) (σχήμα 13). Οι συνθετικές εκδοχές του είναι γνωστοί ως ζεόλιθοι X και Y, με τον ζεόλιθο Y να διαθέτει υψηλότερη αναλογία ατόμων Si/Al από τον ζεόλιθο X. Το πορώδες σύστημα του ζεόλιθου φωγιασίτη είναι ανοικτό και τρισδιάστατο. Σχηματίζεται από κοιλότητες σοδαλίτη οι οποίες συνδέονται με γέφυρες οξυγόνου μέσω των εδρών που διαθέτουν εξαμελείς δακτυλίους. Διαμορφώνεται με αυτόν τον τρόπο μία συστοιχία σχεδόν σφαιρικών κοιλοτήτων διαμέτρου της τάξης των 1,14 nm, κάθε μία από τις οποίες γίνεται προσβάσιμη μέσω τεσσάρων τετραεδρικά διατεταγμένων θυρών διαμέτρου 0,74 nm. Η συνολική πορώδης δομή η οποία είναι συγκρίσιμη με τη δομή δεσμών άνθρακα-άνθρακα στο διαμάντι παριστάνεται σχηματικά στην εικόνα 13δ.



Σχήμα 12: Η δομή του μορδενίτη (MOR): (α) εγκάρσια διατομή ενός μεγάλου μεγέθους πόρου, όπου παρουσιάζονται τα άτομα οξυγόνου, (β) γραφική απεικόνιση του κρυσταλλικού σκελετού, (γ) 12-μελής δακτύλιος από την όψη της εγκάρσιας διατομής η οποία υποδεικνύεται στις απεικονίσεις (β) και (ε), (δ) γραφική απεικόνιση του πορώδους συστήματος δύο διαστάσεων, (ε) απλοποιημένη γραφική απεικόνιση ενός συστήματος μεγάλου μεγέθους πόρων ως μία συστοιχία παράλληλων σωλήνων [6].

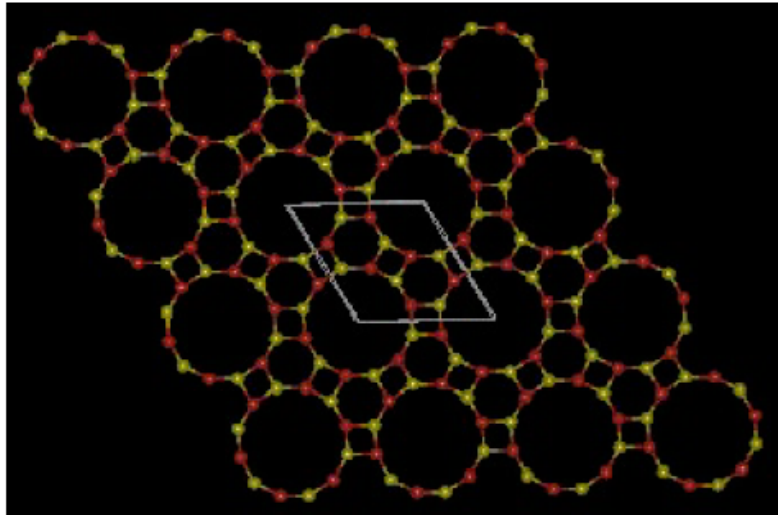


Σχήμα 13: Η δομή του ζεόλιθου “faujasite” (FAU): (α) γραφική απεικόνιση του με γραμμές, (β) γραφική απεικόνιση του 12-μελούς δακτυλίου που αντιστοιχεί στον πόρο που υποδεικνύει η διεύθυνση του βέλους του σχήματος (α), (γ) γραφική απεικόνιση της κοιλότητας η οποία διαθέτει 4 12-μελείς δακτυλίους οι οποίοι αποτελούν τα σημεία εισόδου (ports), (δ) γραφική απεικόνιση της δομής του πορώδους συστήματος [6].

2.8. Μικροπορώδεις φωσφορικοί κρύσταλλοι με ανοικτό δίκτυο πόρων

Εξαιτίας της ομοιότητας ως προς τη δομή που παρουσιάζουν οι πυκνές κρυσταλλικές φάσεις SiO_2 και AlPO_4 , η έρευνα που πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1970 όσον αφορά τη σύνθεση μοριακών ηθμών υψηλής ή αποκλειστικής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, οδήγησε γρήγορα στο συμπέρασμα μίας ενδεχόμενης σύνθεσης μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου εφαρμόζοντας μέθοδο ανάλογη με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πυριτικών ζεόλιθων. Το 1982 ο Flanigen et al. ανέφερε για πρώτη φορά τη σημαντική ανακάλυψη μίας νέας κατηγορίας μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου (aluminophosphate molecular sieves) με χημικό τύπο ($\text{AlPO}_4 - n$). Σε αντίθεση με τους ζεόλιθους οι οποίοι συντίθεται σε διάφορες αναλογίες ατόμων Si/Al, ο κρυσταλλικός σκελετός των μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου αποτελείται από εναλλασσόμενα αργιλικά $[\text{AlO}_4]^-$ και φωσφορικά $[\text{PO}_4]^+$ τετράεδρα ενώ είναι ουδέτερος με γενικό χημικό τύπο AlPO_4 .

Οι αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι συντίθεται υδροθερμικά χρησιμοποιώντας ως μορφοποιητές πλέγματος (structure directing agents) είτε οργανικές αμίνες, είτε τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα οργανικά αυτά μόρια εσωκλείονται στους πόρους ή τις κοιλότητες των κρυσταλλικών σκελετών AlPO_4 . Εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτή η κρυσταλλική δομή είναι ουδέτερη, το θετικό φορτίο των οργανικών κατιόντων εξισορροπείται από την ταυτόχρονη ύπαρξη ομάδων OH^- . Αρκετοί από τους αργιλοφωσφορικούς κρυστάλλους διαθέτουν υψηλό βαθμό θερμικής σταθερότητας και παραμένουν κρυσταλλικοί κατόπιν θερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400 έως 600 °C. Επιπλέον πέρα από τα κρυσταλλικά δίκτυα τα οποία είναι ευρέως διαδεδομένα στους ζεόλιθους, έχουν ανακαλυφθεί και νέες τοπολογίες συμπεριλαμβανομένων των αργιλοφωσφορικών δομών με χημικό τύπο $\text{AlPO}_4 - 5$ και τοπολογία AFI οι οποίες διαθέτουν ένα μονοδιάστατο δίκτυο πόρων αποτελούμενων από δωδεκαμελείς δακτυλίου (σχήμα 14).



Σχήμα 14: Γραφική απεικόνιση των μονοδιάστατων πόρων AFI οι οποίοι σχηματίζονται από 12-μελείς δακτυλίους εναλασσόμενων τετραεδρικών ατόμων Al (κίτρινες σφαίρες) και P (κόκκινες σφαίρες) διαμορφώνοντας το τρισδιάστατο κρυσταλλικό δίκτυο $AlPO_4-5$ [5].

Η επόμενη οικογένεια νέων κρυσταλλικών μικροπορωδών υλικών περιλαμβάνει μία σειρά υποκατεστημένων με πυρίτιο αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών με χημικό τύπο SAPO-n. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός του δεσμού Si-O-P, τα κατιόντα Si^{4+} αντικαθιστούν τις θέσεις των ιόντων P^{5+} ή τις θέσεις και των δύο ιόντων Al^{3+} και P^{5+} . Η υποκατάσταση των ιόντων P^{5+} από τα κατιόντα Si^{4+} προκαλεί τη δημιουργία αρνητικού φορτίου στον κρυσταλλικό σκελετό με αποτέλεσμα να αποκτά όξινες ιδιότητες καθώς και τη δυνατότητα ανταλλαγής κατιόντων. Η οικογένεια των μικροπορωδών κρυστάλλων SAPO περιλαμβάνει δύο νέες τοπολογίες οι οποίες φέρουν τους χημικούς τύπους SAPO-40 με τοπολογία AFR και SAPO-56 με τοπολογία AFX, δομές οι οποίες δεν ήταν γνωστές έως τότε στους αργιλοπυριτικούς ζεόλιθους, τις πολυμορφικές δομές καθαρής πυριτίας και τους αργιλοφώσφορικούς κρυστάλλους.

Εκτός του πυριτίου, και άλλα στοιχεία είναι δυνατόν να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό δίκτυο των μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου. Τη χρονιά 1989 οι Wilson και Flanigen προσέθεσαν στην μεγάλη οικογένεια μικροπορωδών κρυστάλλων αργιλοφώσφορου, τους υποκατεστημένους με μέταλλα αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς με χημικό τύπο MeAPO-n. Τα μέταλλα αυτά (Me) συμπεριλαμβάνουν δισθενή ιόντα Mg, Mn, Fe, Co και Zn τα οποία φέρουν τον συμβολισμό (M^{2+}). Οι μοριακοί ηθμοί MeAPO είναι οι πρώτοι που συμπεριέλαβαν δισθενή μεταλλικά κατιόντα στο μικροπορωδες κρυσταλλικό τους δίκτυο. Σε μία από αυτές τις κρυσταλλικές φάσεις με χημικό τύπο CoAPO-50, τοπολογία AFY και μοριακό τύπο

$[(C_3H_7)_2NH_2]_3[Co_3Al_5P_8O_{32}] \cdot 7H_2O$, ένα ποσοστό 37% των ιόντων Al^{3+} αντικαθίστανται από κατιόντα Co^{2+} . Για κάθε υποκατάσταση ενός ιόντος Al^{3+} από ένα δισηθές μεταλλικό κατιόν M^{2+} , δημιουργείται αρνητικό φορτίο στον κρυσταλλικό σκελετό, το οποίο εξισορροπείται από τις πρωτονιομένες αμίνες ή τα τεταρτοταγή αμμωνιακά κατιόντα.

Στην συνεχή αναζήτηση μικροπορωδών κρυστάλλων $AlPO_4$ και $MeAPO$ με διαφορετική σύσταση έρχονται να προστεθούν οι γαλλιοφωσφορικοί κρύσταλλοι και οι υποκατεστημένοι με μέταλλα γαλλιοφωσφορικοί κρύσταλλοι. Ειδικού ενδιαφέροντος αποτελεί η σύνθεση μίας οικογένειας φωσφορικών μοριακών ηθμών, οι οποίοι διαθέτουν εξαιρετικά μεγάλο μέγεθος πόρους, με τον αριθμό των τετραεδρικών ατόμων που συνθέτουν τους αντίστοιχους δακτυλίους να ξεπερνά τα 12. Τόσο η χρήση αντιδρώντων μιγμάτων που να εμπεριέχουν φθόριο, όσο και η χρήση μη υδατικών διαλυτών, εμπλουτίζει περαιτέρω την ποικιλομορφία ως προς τη σύσταση και τη δομή των βασισμένων σε τετραεδρικά άτομα φωσφόρου μοριακών ηθμών.

Αντίθετα με τους αργιλοφωσφορικούς μοριακούς ηθμούς οι οποίοι συντέθηκαν από τον Flanigen et al, η νέα γενιά φωσφορικών μοριακών ηθμών περιλαμβάνει την ένωση των ιόντων P^{5+} με κατιόντα μετάλλων όπως ο κασσίτερος, το μολυβδαίνιο, το βανάδιο, ο σίδηρος, το τιτάνιο και το νικέλιο, τα οποία διαθέτουν διαφορετικούς αριθμούς σύνταξης οι οποίοι κυμαίνονται από 3 έως 6. Η ποικιλία των αριθμών σύνταξης ευνοεί τη διαμόρφωση μίας σειράς νέων μικροπορωδών κρυσταλλικών δομών αποτελούμενων από τετραεδρικά άτομα φωσφόρου ενωμένα με μέταλλα.

3. Μηχανισμός σύνθεσης : Κρυσταλλική ανάπτυξη και Πυρήνωση

3.1. Εισαγωγή

Η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι μία διαδικασία που υπεισέρχεται σε κάθε τομέα της χημείας στερεάς καταστασης. Με στόχο την βελτίωση της απόδοσης υλικών όπως οι καταλύτες, οι ημιαγωγοί, τα υλικά αποθήκευσης αερίων, οι οπτικοηλεκτρονικοί κρύσταλλοι και τα υλικά αποθήκευσης ρανιενεργών αποβλήτων, καθίσταται απαραίτητη η εξέλιξη του τομέα της κρυσταλλικής μηχανικής. Με σκοπό λοιπόν να επιτευχθεί η επιθυμητή λειτουργικότητα των κρυσταλλικών υλικών είναι σημαντικό να ελέγχονται ιδιότητες όπως η κρυσταλλική τελειότητα, το κρυσταλλικό μέγεθος, η κρυσταλλική συμπεριφορά, η χειραλικότητα τους και το συνθετικό κόστος.

Ο μηχανισμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης των νανοπορωδών υλικών, είναι πανομοιότυπος με εκείνον που αφορά κάθε κρυσταλλικό υλικό. Το μέγεθος και η συμπεριφορά των κρυστάλλων είναι δύο καθοριστικά για την αποδοτική λειτουργία τους χαρακτηριστικά. Στο σύνολο των κρυστάλλων εντοπίζονται τόσο εγγενείς όσο και εξωτερικές ατέλειες, και ενώ η ύπαρξη των δευτέρων ελέγχεται εύκολα μέσω της καθαρότητας των συνθηκών σύνθεσης, ο έλεγχος των εγγενών ατελειών απαιτεί βαθιά γνώση του υποκείμενου μηχανισμού κρυσταλλικής ανάπτυξης. Με τον όρο κρυσταλλική ατέλεια εννοούμε μία σαφώς καθορισμένη απεριοδική διατάραξη της περιοδικής κρυσταλλικής δομής. Εξαιτίας της δομικής πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν τα κρυσταλλικά δίκτυα, κάθε κρυσταλλικό σύστημα έχει την τάση να παρουσιάζει μία μοναδική δομική ατέλεια η οποία χρειάζεται να χαρακτηριστεί ανεξάρτητα. Μία επέκταση του φαινομένου αυτού είναι η διακρυσταλλική ανάπτυξη και η παρουσία διδύμων κρυσταλλικών δομών (twin structures). Τέτοιου είδους ατέλειες υπεισέρχονται κατά το στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης, συνήθως λόγω ανάπτυξης σχεδόν ισοδύναμων ενεργειακά ανταγωνιστικών πορειών κρυστάλλωσης. Κατανοώντας λοιπόν κανείς το μηχανισμό ανάπτυξης διαθέτει περισσότερες πιθανότητες αναγνώρισης του καθοριστικού σταδίου στο οποίο διαχωρίζονται η διάφορες πορείες ανάπτυξης ενός κρυστάλλου, και να προβλέψει τροποποιήσεις των συνθηκών αντίδρασης ώστε να ενισχυθεί η πιθανότητα εκλεκτικού σχηματισμού μίας συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής έναντι κάποια άλλης [7].

3.2. Θεωρία της πυρήνωσης και της κρυσταλλικής ανάπτυξης

3.2.1. Πυρήνωση

Ο σχηματισμός ενός νέου κρυστάλλου από ένα διάλυμα ξεκινά μέσα από τη διεργασία πυρήνωσης. Ως πυρήνωση ορίζεται μία σειρά από ατομικές ή μοριακές διεργασίες μέσω των οποίων τα άτομα ή μόρια μίας αντιδρούσας φάσης αναδιατάσσονται σε ένα σύμπλεγμα (cluster) της φάσης του τελικού προϊόντος το οποίο είναι αρκετά ευμεγέθες ώστε να διαθέτει την δυνατότητα ανάπτυξης με μη αναστρέψιμο τρόπο σε ένα μακροσκοπικά μεγαλύτερο μέγεθος. Το σύμπλεγμα αυτό ορίζεται ως πυρήνας (nucleus) ή κρίσιμοι πυρήνες (critical nuclei).

Η πυρήνωση χαρακτηρίζεται ως **ομοιογενής** απουσία εξωτερικών σωματιδίων ή κρυστάλλων στο διάλυμα ή **ετερογενής** παρουσία εξωτερικών σωματιδίων στο διάλυμα. Και τα δύο αυτά είδη πυρήνωσης ανήκουν στην κατηγορία της **πρωτοταγούς**

πυρήνωσης. Η **δευτεροταγής πυρήνωση** λαμβάνει χώρα όταν επάγεται από την παρουσία κρυστάλλων της ίδιας ουσίας.

3.2.2. Υπερκορεσμός

Η απαραίτητη κινητήριος δύναμη για την πυρήνωση και την ανάπτυξη ενός κρυστάλλου αναφέρεται ως υπερκορεσμός και ορίζεται ως η διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ ενός μορίου το οποίο βρίσκεται σε διάλυμα και στην στερεή κρυσταλλική φάση:

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad (1)$$

όπου μ_s είναι το χημικό δυναμικό ενός μορίου σε διάλυμα και μ_c είναι το χημικό δυναμικό του μορίου στον κρύσταλλο. Ακολουθώντας τις αρχές της θερμοδυναμικής, η εξίσωση 1 εκφράζεται ως:

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (2)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, και S είναι ο λόγος υπερκορεσμού. Για $\Delta\mu > 0$, το διάλυμα θεωρείται υπερκορεσμένο, γεγονός που σημαίνει ότι η πυρήνωση και/ή η κρυσταλλική ανάπτυξη είναι πιθανό να λάβουν χώρα, ενώ για $\Delta\mu < 0$, το διάλυμα είναι ακόρεστο και λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση. Ο λόγος υπερκορεσμού μεταβάλλεται συναρτήσει του συστήματος το οποίο εξετάζεται (π.χ αέριο/στερεό, υγρό/στερεό, τήγμα/στερεό). Η μορφή την οποία λαμβάνει για την περίπτωση πυρήνωσης και κρυσταλλικής ανάπτυξης από διάλυμα είναι:

$$S = \frac{\prod \alpha_i^{n_i}}{\prod a_{i,e}^{n_i}} \quad (3)$$

όπου n_i είναι ο αριθμός των ιόντων i στο μόριο του κρυστάλλου και α_i , $a_{i,e}$ η πραγματική ενεργότητα και η ενεργότητα ισορροπίας του μορίου i στον κρύσταλλο αντίστοιχα.

3.2.3. Ενέργεια πυρήνωσης

Σύμφωνα με τη θεωρία πυρήνωσης το απαραίτητο έργο για το σχηματισμό ενός συμπλέγματος (cluster), αποτελούμενου από έναν αριθμό μορίων n είναι η διαφορά ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος στην τελική και την αρχική του

κατάσταση με την προσθήκη ενός όρου που σχετίζεται με το σχηματισμό μίας διεπιφάνειας μεταξύ πυρήνα και διαλύματος. Το έργο λοιπόν αυτό (έχοντας κάνει την παραδοχή ότι ο πυρήνας διαθέτει σφαιρικό σχήμα) εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta G_T = -n\Delta\mu + 4\pi \cdot r^2 \sigma \quad (4)$$

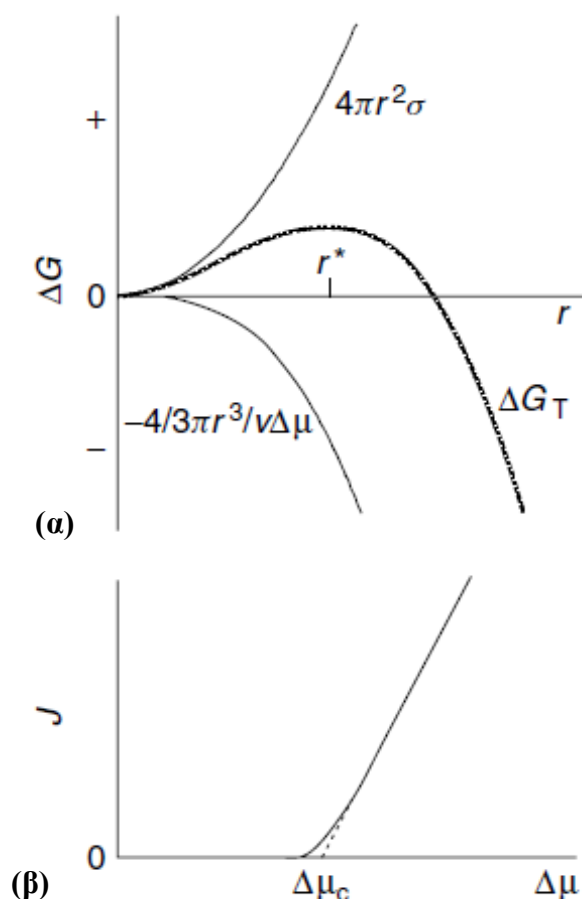
όπου r είναι η ακτίνα του πυρήνα και σ είναι η ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας. Εάν κάθε μόριο στον κρύσταλλο καταλαμβάνει έναν όγκο V , τότε κάθε πυρήνας θα εμπεριέχει $(4/3)\pi \cdot r^3 / V$ μόρια. Η εξίσωση 4 μετατρέπεται λοιπόν σύμφωνα με την παραπάνω παραδοχή στην ακόλουθη μορφή:

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi \cdot \frac{r^3}{V} \Delta\mu + 4\pi \cdot r^2 \sigma \quad (5)$$

Το διάγραμμα 15 α αποτελεί τη γραφική παράσταση του έργου ΔG_T συναρτήσει της ακτίνας r του πυρήνα, ενώ παρατηρεί κανείς το μέγιστο που παρουσιάζει η συνάρτηση και το οποίο αντιπροσωπεύει το ενεργειακό φράγμα που απαιτείται να ξεπεραστεί ώστε να επιτευχθεί η πυρήνωση (ΔG^*). Η τιμή της ακτίνας r (r^*) για την οποία η συνάρτηση εμφανίζει το μέγιστο αυτό ορίζεται ως κρίσιμη ακτίνα ή μέγεθος πυρήνα και εκφράζεται από την εξίσωση:

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot V}{kT \ln S} \quad (6)$$

Έχει αποδειχθεί ότι η τιμή της κρίσιμης ακτίνας r^* μειώνεται (όπως επίσης και η τιμή ΔG^*) με την αύξηση του υπερκορεσμού γεγονός που υποδεικνύει ότι αν η πιθανότητα να επιτευχθεί πυρήνωση σε ένα σύστημα είναι μεγαλύτερη, μεγαλύτερος θα είναι και ο υπερκορεσμός.



Σχήμα 15: (α) Συνολική ελεύθερη ενέργεια έναντι των μεγεθών των συμπλεγμάτων (clusters). (β) Ρυθμός πυρήνωσης συναρτήσει του υπερκορεσμού (παρουσιάζοντας την κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού) [7].

3.2.4. Ρυθμός πυρήνωσης

Ο ρυθμός πυρήνωσης (ο αριθμός των σχηματιζόμενων πυρήνων ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου), εκφράζεται από την κατά Arrhenius εξίσωση:

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (7)$$

με την σταθερά A να εξαρτάται επίσης από το ποσοστό υπερκορεσμού. Το σύνηθες διάγραμμα του ρυθμού πυρήνωσης J συναρτήσει του υπερκορεσμού (S) απεικονίζεται στο σχήμα 15β. Από το διάγραμμα αυτό υποδεικνύεται ότι ο ρυθμός πυρήνωσης είναι φαινομενικά μηδενικός έως ότου επιτευχθεί μία κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού κατόπιν της οποίας ο ρυθμός αυξάνεται εκθετικά. Η κρίσιμη αυτή τιμή υπερκορεσμού ($\Delta\mu_c$)

ορίζει τη λεγόμενη ως μεταβατική ζώνη όπου είναι δυνατό να εξελιχθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη δίχως να λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη πυρήνωση .

3.2.5. Ετερογενής και δευτεροταγής πυρήνωση

Οι εξισώσεις 5 και 6 υποδεικνύουν ότι τα μεγέθη ΔG^* και r^* εμφανίζουν σαφή εξάρτηση από την ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας (σ), ώστε οποιαδήποτε διεργασία που προκαλεί τροποποίηση στη τιμή της ενέργειας αυτής, έχει επίδραση στην πιθανότητα βιωσιμότητας της διεργασίας πυρήνωσης. Έχει αποδειχθεί ότι παρουσία ενός εξωτερικού υποστρώματος, η μείωση της τιμής της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας σ , προκαλεί την μείωση των τιμών των ΔG^* και r^* σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού, ώστε να ευνοείται η πυρήνωση. Μία μείωση της ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας σ θα προκαλέσει επίσης μείωση στην κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού ($\Delta\mu_c$), εφόσον ο ρυθμός πυρήνωση επίσης παρουσιάζει εξάρτηση από την επιφανειακή ενέργεια (εξίσωση 7). Η μείωση της τιμής $\Delta\mu_c$ μετατρέπει σε βιωσιμότερη την ετερογενή πυρήνωση έναντι της ομογενούς πυρήνωσης σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού. Η μείωση της επιφανειακής ενέργειας θα φτάσει σε μέγιστη τιμή, όταν επιτευχθεί η μέγιστη συνάφεια μεταξύ του υποστρώματος και της υπό κρυστάλλωση ουσίας. Μία τέτοια συνθήκη επιτυγχάνεται βέβαια, όταν τόσο το υπόστρωμα όσο και η υπό κρυστάλλωση ουσία διαθέτουν ίδια σύσταση και η πυρήνωση στην περίπτωση αυτή ορίζεται ως **δευτεροταγής**. Ένας τέτοιος μηχανισμός ευνοείται περισσότερο σε σύγκριση τόσο με την ετερογενή όσο και με την ομοιογενή πυρήνωση και για το λόγο αυτό πραγματοποιείται σε συνθήκες χαμηλότερου υπερκορεσμού.

3.2.6. Περίοδος επαγωγής

Η περίοδος επαγωγής ορίζεται ως το χρονικό διάστημα το οποίο παρέρχεται ανάμεσα στην επίτευξη ενός υπερκορεσμένου διαλύματος και την εμφάνιση των κρυστάλλων. Ο προσδιορισμός λοιπόν της περιόδου επαγωγής εξαρτάται από τον ορισμό του χρονικού σημείου έναρξης $t=0$ και την τεχνική που χρησιμοποιείται ώστε να ανιχνευθεί ο σχηματισμός κρυστάλλων. Η επαγωγική περίοδος είναι δυνατόν να επηρεαστεί από παράγοντες όπως είναι ο υπερκορεσμός του αντιδρώντος διαλύματος, ο τρόπος ανάδευσης του, η παρουσία προσμίξεων, το ιξώδες του και πολλοί άλλοι. Ο χρόνος επαγωγής λοιπόν ορίστηκε ως εξής:

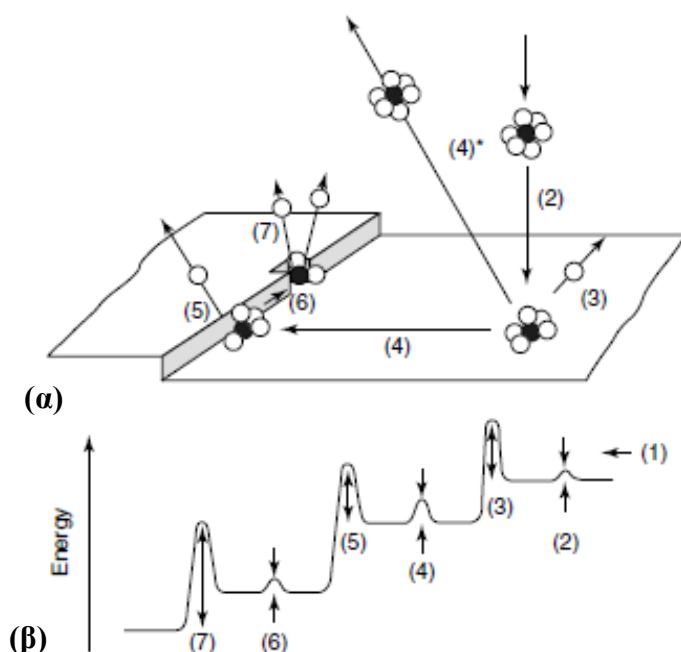
$$t_i = t_r + t_n + t_g \quad (8)$$

και όπως φαίνεται χωρίζεται σε τρεις περιόδους: t_r είναι ο χρόνος ηρεμίας ο οποίος απαιτείται, ώστε τα συστήματα να επιτύχουν μία ημιστατική κατάσταση (quasi-steady-state) κατανομής των μοριακών συμπλεγμάτων (clusters), t_n είναι ο απαιτούμενος χρόνος για τον σχηματισμό ενός πυρήνα και t_g είναι ο απαιτούμενος χρόνος ώστε ο πυρήνας να αναπτυχθεί σε ανιχνεύσιμο μέγεθος.

3.2.7. Κρυσταλλική ανάπτυξη

Η κρυσταλλική ανάπτυξη αποτελεί μία σειρά από διεργασίες μέσω των οποίων ένα άτομο ή ένα μόριο ενσωματώνεται στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου, προκαλώντας μία αύξηση στο μέγεθος του. Οι διαφορετικές αυτές διεργασίες συνοψίζονται στα τέσσερα παρακάτω στάδια τα οποία απεικονίζονται και στο σχήμα 16.

- 1) μεταφορά των ατόμων μέσω ενός διαλύματος,
- 2) προσκόλληση των ατόμων στην επιφάνεια ,
- 3) μετακίνηση των ατόμων στην επιφάνεια ,
- 4) προσκόλληση των ατόμων στα σκαλοπάτια (steps) και τις προεξοχές (jogs).



Σχήμα 16: (α) Γραφική απεικόνιση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη: (1) Μεταφορά της διαλυμένης ουσίας σε μία θέση πλησίον της κρυσταλλικής επιφάνειας, (2) διάχυση μέσω μίας διαχωριστικής στοιβάδας, (3) προσρόφηση στην κρυσταλλική επιφάνεια, (4) διάχυση στην επιφάνεια, (4*) εκρόφηση από την επιφάνεια, (5) προσκόλληση σε προεξοχή (jog) ή σκαλοπάτι (step), (6) διάχυση κατά μήκος της προεξοχής ή του σαλοπατιού, (7) ενσωμάτωση σε κενή θέση της προεξοχής ή

του σκαλοπατιού, (β) Αντίστοιχες ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις διεργασίες που παρουσιάζονται στην γραφική απεικόνιση (α) [8].

Το πρώτο στάδιο αποκαλείται διεργασία μεταφοράς, ενώ τα στάδια 2 έως 4 αναφέρονται ως επιφανειακές διεργασίες (και είναι πιθανό να περιλαμβάνουν και αρκετά ενδιάμεσα στάδια). Εφόσον τα διαφορετικά αυτά στάδια, συνήθως λαμβάνουν χώρα κατά σειρά, η διεργασία που διεξάγεται με τον αργότερο ρυθμό, θα καθορίσει τη συνολική πορεία της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Ως εκ τούτου ο μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης ελέγχεται είτε από τη διεργασία μεταφοράς (για την περίπτωση που το πρώτο στάδιο είναι το πλέον αργό), είτε από τις επιφανειακές διεργασίες (για την περίπτωση που τα πλέον αργά στάδια είναι τα 2 έως 4).

3.3. Πυρήνωση και ανάπτυξη των ζεολίθων

3.3.1. Εν περιλήψει

Είναι γνωστό ότι η σύνθεση των ζεολίθων και υλικών με ανάλογες τοπολογίες αποτελεί μία πολύπλοκη διεργασία. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης, το είδος των τελικών προϊόντων και οι ποικίλες ιδιότητες που παρουσιάζουν (η συμπεριφορά, η μορφολογία και η κατανομή του κρυσταλλικού μεγέθους) εξαρτώνται από μία πληθώρα παραμέτρων. Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν τις συνθήκες κρυστάλλωσης (θερμοκρασία, ανάδευση, χρήση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seeding” και ωρίμανση του αντιδρώντος μίγματος), καθώς επίσης και τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος (pH, περιεκτικότητα σε νερό, αναλογία μεταξύ των στοιχείων που συνθέτουν το κρυσταλλικό δίκτυο, περιεκτικότητα στην ένωση εκείνη που δρα ως μορφοποιητής πλέγματος, και τέλος ιοντική ισχύς). Ωστόσο μία συνήθης διεργασία σύνθεσης ενός ζεολίθου ή παρεμφερούς κρυσταλλικού υλικού περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

1) Ανάμιξη των άμορφων αντιδρώντων συστατικών τα οποία εμπεριέχουν τα ιόντα εκείνα που σχηματίζουν την κρυσταλλική δομή (όπως Si, Al, P, Ga, Zn, κτλ.) σε βασικό περιβάλλον (παρά το γεγονός ότι η σύνθεση αρκετών ζεολίθων είναι δυνατόν να λάβει χώρα σε όξινο περιβάλλον). Η ανάμιξη αυτή οδηγεί στο σχηματισμό μίας ετερογενούς και εν μέρει αντιδρούσας φάσης, η οποία και ορίζεται ως **πρωτοταγής άμορφη φάση**. Η άμορφη αυτή φάση διαθέτει είτε υφή “γέλης”, είτε κολλοειδή υφή εάν πρόκειται για την αποκαλούμενη και ως σύνθεση από διαυγές διάλυμα (clear solution synthesis).

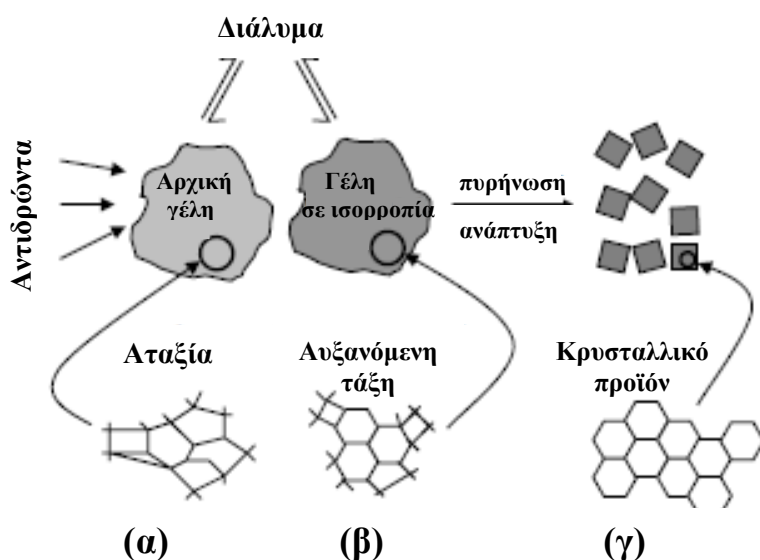
2) Θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος σε θερμοκρασία που υπερβαίνει τους 100°C και σε αυτογενείς πιέσεις εντός αυτόκλειστων. Μία ωρίμανση του αντιδρώντος μίγματος για μία χρονική περίοδο η οποία κυμαίνεται από μερικές ώρες έως μερικές μέρες είναι πιθανό να προηγείται της θέρμανσης.

3) Σχηματισμός μίας δευτεροταγούς άμορφης φάσης σε μία κατάσταση “ψευδο-ισορροπίας” με το διάλυμα. Υπάρχει επίσης η ένδειξη ότι η υγρή αυτή φάση παρουσιάζει μία περιορισμένη διευθέτηση η οποία οφείλεται στον δομικό χαρακτήρα των κατιόντων στο διάλυμα.

4) Με τα πέρας της επαγωγικής περιόδου, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός των πυρήνων. Σύμφωνα με την εξίσωση 8, ο χρόνος ηρεμίας (relaxation time t_r) είναι ο απαιτούμενος χρόνος ώστε να πραγματοποιηθούν τα στάδια 1 έως 3, ώστε να σχηματιστεί δηλαδή ένα άμορφο στερεό στην ημιστατική κατάσταση (quasi-steady state), ενώ τα χρονικά διαστήματα t_n και t_g ακολουθούν τους ορισμούς της εξίσωσης 8.

5) Ανάπτυξη του ζεολιθικού υλικού από την κατανάλωση του άμορφου στερεού.

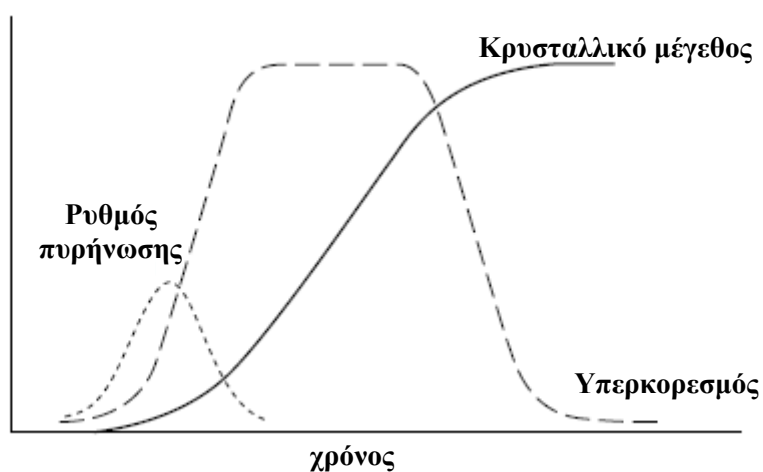
Στο σχήμα 17 απεικονίζεται γραφικά ο μετασχηματισμός της δευτεροταγούς άμορφης φάσης στο κρυσταλλικό ζεολιθικό προϊόν.



Σχήμα 17: Η εξέλιξη του μετασχηματισμού από την πρωτοταγή άμορφη φάση (α) μέσω της δευτεροταγούς άμορφης φάσης (β) στο τελικό κρυσταλλικό προϊόν (γ) [9].

Το σχήμα 18 παρουσιάζει μία τυπική καμπύλη κρυστάλλωσης κατά τη σύνθεση ενός ζεόλιθου, όπου τόσο ο ρυθμός πυρήνωσης όσο και η μεταβολή του κρυσταλλικού

μεγέθους ή της κρυσταλλικότητας του συστήματος παριστάνονται γραφικά συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης.



Σχήμα 18: Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζεται η εξέλιξη της διεργασίας ζεολιθικής σύνθεσης, η μεταβολή δηλαδή των ρυθμών πυρήνωσης, ανάπτυξης και υπερκορεσμού συναρτήσει του χρόνου [7].

Από το σχήμα 18 παρατηρεί κανείς ότι η πυρήνωση λαμβάνει χώρα, μόνο εφόσον προηγηθεί η περίοδος επαγωγής, εφόσον δηλαδή συντελεστούν τα στάδια 1 έως 3. Ο ρυθμός πυρήνωσης σημειώνει αιφνίδια αύξηση, αλλά έπειτα μειώνεται ώσπου να γίνει μηδενικός. Κατόπιν σχηματισμού ενός συγκεκριμένου αριθμού πυρήνων, λαμβάνει χώρα κρυσταλλική ανάπτυξη. Αρχικά ο ρυθμός ανάπτυξης αυξάνεται εκθετικά, αλλά προσεγγίζει άμεσα μία σταθερή κατάσταση προτού μειωθεί και μηδενιστεί τελικά όταν τα αντιδρώντα συστατικά έχουν εξαντληθεί πλήρως. Η συνθετική διεργασία είναι επίσης δυνατόν να περιγραφεί σύμφωνα με τη θεωρητική καμπύλη υπερκορεσμού η οποία περιλαμβάνεται στο σχήμα 18. Ο υπερκορεσμός αρχικά αυξάνεται ώστε να ευνοείται η πυρήνωση και η κρυσταλλική ανάπτυξη και εν συνεχεία σταθεροποιείται καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης προσεγγίζει μία σταθερή κατάσταση, και τελικά μειώνεται ώσπου να μηδενιστεί εφόσον τα αντιδρώντα συστατικά στο διάλυμα έχουν ενσωματωθεί πλήρως στην αναπτυσσόμενη κρυσταλλική φάση.

3.4. Ο ρόλος των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων “seeds”

Μία συνήθης και πολύ χρήσιμη τεχνική είναι η προσθήκη νανοσωματιδιακών κρυστάλλων “seeds” στο αντιδρόν μίγμα. Η τεχνική αυτή προσδοκά σε δύο σημαντικά αποτελέσματα, α) μείωση της διάρκειας σύνθεσης, β) “κατεύθυνση της σύνθεσης” προς την επιθυμητή φάση με συνεπακόλουθη μείωση των προσμίξεων. Μέσω της μεθόδου αυτής, γίνεται επίσης εφικτός ο έλεγχος της κατανομής μεγέθους των κρυσταλλικών προϊόντων. Καθίσταται λοιπόν χρήσιμο να γίνει αναφορά στις βασικές αρχές της χρήσης των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων.

Η κύρια δράση των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων (όταν αυτά προστεθούν αποτελεσματικά) είναι η παροχή επιφάνειας στην οποία το απαιτούμενο προϊόν είναι δυνατόν να αναπτυχθεί. Έτσι γίνεται μη απαραίτητος ο σχηματισμός μίας τέτοιας επιφάνειας από το ίδιο το αντιδρόν μίγμα μέσω της διεργασίας πρωτοταγούς πυρήνωσης, ώστε να μειώνεται η περίοδος επαγωγής t_i εφόσον ο όρος t_n (χρόνος σχηματισμού ενός πυρήνα) μηδενίζεται. Όταν οι νανοσωματιδιακοί κρύσταλλοι προστίθεται στο αντιδρόν μίγμα είναι πιθανό να παρουσιάσουν τις ακόλουθες συμπεριφορές, όπως (α) να παραμείνουν αδρανείς, (β) να διαλυθούν (γ) να δράσουν ως καθαροί “σπόροι” και στην περίπτωση αυτή μάζα από το αντιδρόν μίγμα εναποτίθεται στην επιφάνεια τους και αναπτύσσονται και (δ) να προκαλέσουν την ανάπτυξη δευτεροταγών πυρήνων και συνεπώς μίας νέας συγκομιδής από κρυστάλλους. Είναι λοιπόν γενικά απαραίτητο να παρέχεται μία επαρκής επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα ώστε να είναι ανέφικτο μια αρκετά μικρή ποσότητα ευμεγεθών κρυστάλλων να προκαλέσουν οποιαδήποτε σημαντική μεταβολή στη φυσική εξέλιξη της αντίδρασης. Τέτοιου είδους κρύσταλλοι κάνουν συνήθως την εμφάνιση τους στο τελικό στάδιο της σύνθεσης και είναι είτε ανέπαφοι (περίπτωση α), είτε έχουν υποστεί φθορές (περίπτωση β). Εάν λοιπόν το υλικό που προστίθεται, είναι ασταθές στο αντιδρόν μίγμα, τότε πιθανόν να διαλυτοποιηθεί και ο μόνος τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να επηρεάσει την εξέλιξη της συνθετικής διεργασίας, είναι να προστεθεί σε επαρκή ποσότητα ώστε να μεταβάλλει σημαντικά τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (οριακή περίπτωση β).

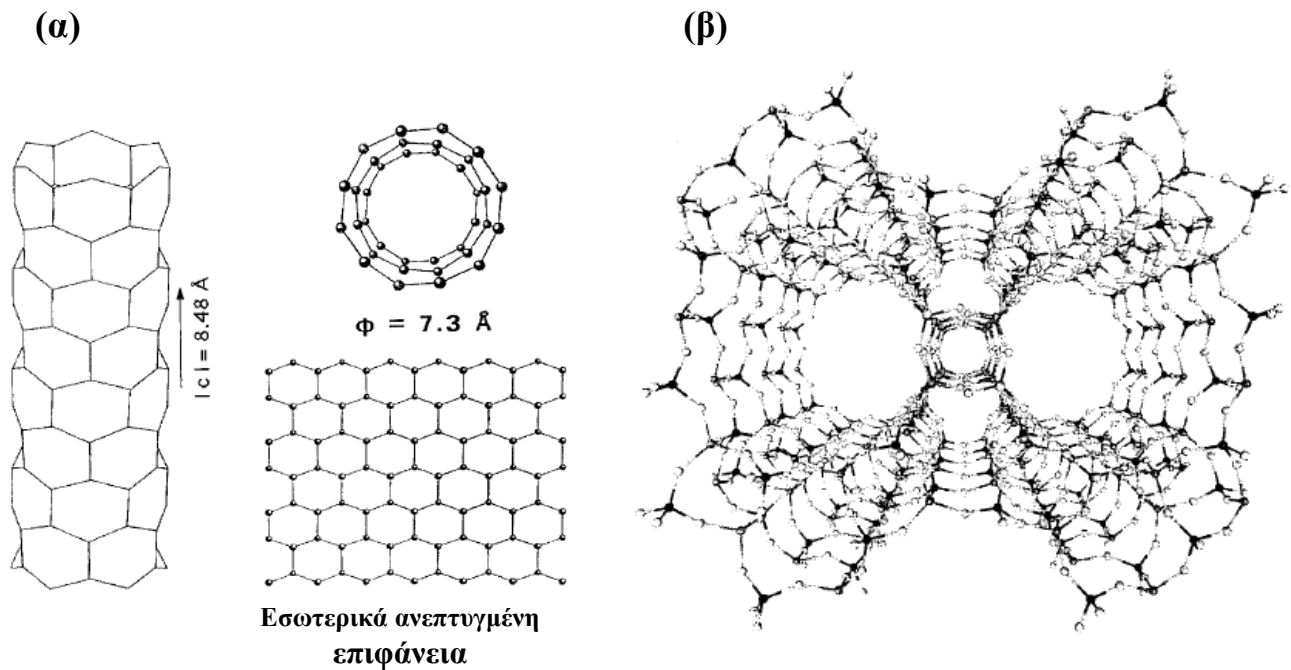
Η ισορροπία μεταξύ της ανάπτυξης των “seeds” (περίπτωση γ) και της δευτεροταγούς πυρήνωσης (περίπτωση δ) εξαρτάται από τη φύση του συστήματος, την ποσότητα του προστιθέμενου υλικού, και την ένταση ανάδευσης του αντιδρώντος μίγματος. Εάν η επιφάνεια των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων είναι επαρκής ώστε να απορροφήσει το μεγαλύτερο ποσοστό της διαθέσιμης ροής των αναπτυσσόμενων

σωματιδίων και έτσι να εμποδίσει τον υπερκορεσμό του αντιδρώντος διαλύματος από το να φτάσει σε υψηλά επίπεδα, τότε το μεγαλύτερο ποσοστό της κρυσταλλικής ανάπτυξης συντελείται στην επιφάνεια των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων. Καθώς η ποσότητα (ή πιο σωστά η επιφάνεια) του προστιθέμενου υλικού των “seeds” μειώνεται, ο φυσικός υπερκορεσμός και η επακόλουθη αυτοπυρήνωση (self-nucleation) δεν θα παραμένει πλέον περιορισμένη με αποτέλεσμα το μέγεθος των κρυσταλλικών προϊόντων να αποκλίνει όλο και περισσότερο από το προβλεπόμενο βάσει της γραμμικής ανάπτυξης των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων [9].

4. Διεργασία σύνθεσης των αργιλοφωσφορικών μοριακών ηθμών $AlPO_4-5$

4.1. Κρυσταλλική δομή του ζεολίθου $AlPO_4-5$

Η μοναδιαία κυψελίδα του ζεολιθικού κρυστάλλου $AlPO_4-5$ είναι εξαγωνική με διαστάσεις $a=b=13.7707 \text{ \AA}$ και $c=8.3789 \text{ \AA}$ και σύσταση $Al_{12}P_{12}O_{48}$ ενώ σχηματίζεται από 12 εναλλασσόμενα τετραεδρικά οξείδια αργιλίου και φωσφόρου. Οι δωδεκαμελείς δακτύλιοι συνδέονται μέσω γεφυρών O σχηματίζοντας φύλλα με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα c. Τα φύλλα αυτά συνδέονται μέσω γεφυρών O κατά μήκος του άξονα c. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται κύλινδροι αποτελούμενοι από συνενωμένους εξαγωνικούς δακτυλίους. Ένας τέτοιος κυλινδρικός μικροπόρος διαθέτει διάμετρο $7,3 \text{ \AA}$ και απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 19α. Η τρισδιάστατη αυτή εξαγωνική δομή AFI περιγράφεται επίσης ως μια εξαγωνική συστοιχία αυτών των κυλίνδρων [10]. Μία τέτοια δομή αποτελείται πέραν των μονοδιάστατων πόρων δωδεκαμελών δακτυλίων, από πόρους εξαμελών και τετραμελών δακτυλίων οι οποίοι διαθέτουν παράλληλη διευθέτηση ως προς τον άξονα c. Οι κυλινδρικοί πόροι που αποτελούνται από δωδεκαμελείς και εξαμελείς δακτυλίους διαθέτουν διαμέτρους $7,3$ και 3 \AA αντίστοιχα. Το σχήμα 19 β αποτελεί γραφική απεικόνιση της δομής AFI η οποία εμπεριέχει δύο παράλληλους κυλινδρικούς πόρους δωδεκαμελών δακτυλίων οι οποίοι εκτείνονται κατά μήκος του άξονα c.



Σχήμα 19: (α) Γραφική απεικόνιση ενός μικροπόρου $AlPO_4-5$ όπου εμπεριέχονται αποκλειστικά τα άτομα Al και P . Η εσωτερική μικροπορώδης επιφάνεια συντίθεται από σειρές 6 εξαγώνων [11]. (β) Γραφική απεικόνιση της τρισδιάστατης εξαγωνική δομή AFI η οποία εμπεριέχει δύο παράλληλους κυλινδρικούς πόρους δωδεκαμελών δακτυλίων. Οι κρυσταλλογραφικοί άξονες a και b εκτείνονται κατά μήκος του επιπέδου του σχήματος, ενώ ο άξονας c εκτείνεται κατά μήκος των πόρων και συνεπώς κάθετα ως προς το επίπεδο του σχήματος [12].

4.2. Η επίδραση της χημείας του αντιδρώντος μίγματος στην σύνθεση των αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων $AlPO_4-5$

4.2.1. Υδροθερμική σύνθεση των μοριακών ηθμών $AlPO_4$

Η σύνθεση των αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων πραγματοποιείται μέσω υδροθερμικής κρυστάλλωσης μίας ένυδρης γέλης η οποία σχηματίζεται από δραστικά οξείδια αργιλίου και φωσφόρου (όπως φωσφορικό οξύ και υδροξείδιο του αργιλίου) και μία οργανική βάση (όπως τεταρτοταγή ιόντα αμμωνίου και αμίνες). Οι μελέτες που περιλαμβάνουν σύνθεση των αργιλοφωσφορικών ζεολίθων χωρίς την παρουσία πρόσθετων ή που να συντελείται σε μη υδατικό περιβάλλον είναι αρκετά περιορισμένες. Ο ρόλος της οργανικής βάσης κατά την κρυσταλλική σύνθεση είναι σημαντικός εφόσον η επιλογή της κατευθύνει τον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών μέσα από μία ολόκληρη οικογένεια μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου. Ο έλεγχος της χημείας

του πρόδρομου μίγματος είναι επίσης απαραίτητος για τον σχηματισμό μικροπορωδών αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων και ρόλος της οργανικής βάσης ως μορφοποιητή πλέγματος γίνεται δραστικός μόνο σε αντιδρόν μίγμα με την κατάλληλη χημεία. Η υδροθερμική κρυστάλλωση των μικροπορωδών αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων από το αντιδρόν μίγμα συνήθως ελέγχεται κινητικά και οι πρώτοι πυρήνες που προσεγγίζουν ένα κρίσιμο μέγεθος καθορίζουν και το τελικό προϊόν [13].

Η σύνθεση των μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου λαμβάνει συνήθως χώρα σύμφωνα με τα ακόλουθα στάδια: (1) εξουδετέρωση της πρόδρομης ένωσης αργιλίου η οποία έχει διασπαρεί στο νερό από μία κατά προσέγγιση ισομοριακή ποσότητα φωσφορικού οξέος ώστε να προκύψει το δραστικό μίγμα $AlPO_4$, (2) ωρίμανση του αντιδρώντος μίγματος, (3) προσθήκη στο μίγμα συγκεκριμένης οργανικής βάσης (το μίγμα αυτό αναφέρεται ως πρόδρομο μίγμα αντίδρασης), (4) ωρίμανση του αντιδρώντος μίγματος εφόσον η διαδικασία αυτή κρίνεται απαραίτητη και (5) υδροθερμική κατεργασία της αντιδρούσας γέλης [14].

4.2.2. Πρόδρομες ενώσεις αργιλίου και φωσφόρου

Τα ένυδρα οξειδία του αργιλίου υφίστανται τόσο σε κρυσταλλική όσο και σε άμορφη φάση. Κατά την αντίδραση με το φωσφορικό οξύ οι διάφορες αυτές μορφές των ένυδρων οξειδίων του αργιλίου παρουσιάζουν διαφορετική δραστικότητα συγκρίνοντας το ρυθμός αύξησης του pH του αντιδρώντος διαλύματος και την τελική τιμή του. Μελέτες υποδεικνύουν την αύξηση της δραστικότητας των διαφορετικών φάσεων των ένυδρων οξειδίων του αργιλίου σύμφωνα με τη σειρά

Άμορφη φάση > μποεμίτης (boehmite) > μπαγερίτης (bayerite) > γκιμπίτης (gibbsite)

Χρησιμοποιώντας αυτές τις μορφές ένυδρων οξειδίων του αργιλίου για την σύνθεση των αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων φάνηκε να σχηματίζεται η κρυσταλλική φάση $AlPO_4$ -τριδουμίτη ως πρόσμιξη στο κύριο προϊόν το οποίο αποτελούνταν από μικροπορώδεις κρυστάλλους αργιλοφώσφορου με χρήση της λιγότερο δραστικής δομής του ένυδρου οξειδίου του αργιλίου. Η άμορφη φάση του ένυδρου οξειδίου του αργιλίου αποδεικνύεται η πλέον δραστική ευνοώντας την αποκλειστική ανάπτυξη τη μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4$ σε υψηλό ποσοστά.

Με την προσθήκη του φωσφορικού οξέος στο αντιδρόν μίγμα ένυδρου οξειδίου του αργιλίου και νερού λαμβάνει χώρα εξώθερμη αντίδραση. Κατόπιν συνεχούς ανάδευσης, το pH του μίγματος σταθεροποιείται σε τιμή πλησίον του 3. Η προσθήκη της οργανικής βάσης στο υπό ανάδευση αντιδρόν μίγμα προκαλεί αύξηση στην τιμή pH του

αντιδρώντος μίγματος την οποία διαδέχεται αιφνίδια και ογκώδης καταβύθιση κολλοειδούς ένυδρου οξειδίου του αργιλίου. Το τελικό μίγμα προκύπτει ομοιόμορφο, και με αυξημένο ιξώδες [13].

4.2.3. Επίδραση της προσθήκης οργανική βάσης στη σύνθεση της μικροπορώδους αργιλοφωσφορικής δομής $AlPO_4-5$

Η υδροθερμική σύνθεση των μοριακών ηθμών $AlPO_4-5$ ξεκινώντας από μία αντιδρούσα αργιλοφωσφορική γέλη και μία οργανική ουσία, η οποία δρα ως μορφοποιητής πλέγματος, σε θερμοκρασία 150 με 200 °C διαρκεί αρκετές ώρες ώσπου να επιτευχθεί η πλήρης κρυστάλλωση. Επίσης έχουν γίνει αρκετές αναφορές στο γεγονός ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της οργανικής ένωσης στο αντιδρόν μίγμα ευνοεί την κρυστάλλωση αποκλειστικά της κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4-5$. Παρ'όλα αυτά ο ρόλος της οργανικής ένωσης στο να επιταχύνει το ρυθμό κρυστάλλωσης δεν είναι ακόμα διευκρινισμένος.

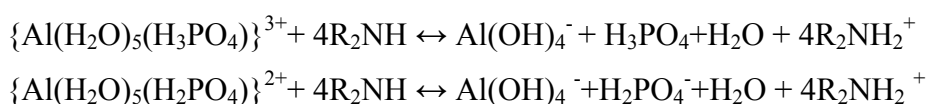
Έχει αποδειχθεί ότι ο απαιτούμενος χρόνος για την αποκλειστική σύνθεση της κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4-5$ μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης σε αμίνη του αντιδρώντος μίγματος. Για παράδειγμα χρησιμοποιώντας συντελεστές μοριακών αναλογιών του αντιδρώντος μίγματος σε αμίνη $\chi=1, 1,25, 1,50$ και $1,75$ ο χρόνος για τη σύνθεση κρυσταλλικού προϊόντος σε ποσοστό 100% είναι 180, 120, 90, και 45 λεπτά, αντίστοιχα. Έχει επίσης αποδειχθεί από τον Wilson et al ότι η αύξηση της συγκέντρωσης σε αμίνη από συντελεστή μοριακής αναλογίας σε αμίνη $\chi=0,6$ σε $\chi=1,2$ ευνοεί τον αποκλειστικό σχηματισμό της φάσης $AlPO_4-5$ έναντι άλλων κρυσταλλικών αργιλοφωσφορικών φάσεων. Παρ'όλα αυτά δεν έχει εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης αμίνης στο ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Οι Weyda και Lechert οι οποίοι μελέτησαν τη επίδραση της συγκέντρωσης τριπροπυλαμινής στη σύνθεση κρυστάλλων $SAPO-5$ διαπίστωσαν ότι μειώνεται τόσο ο χρόνος επαγωγής όσο και ο χρόνος κρυστάλλωσης με αύξηση της σύστασης σε αμίνη του αντιδρώντος μίγματος. Η σύνθεση της κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4-5$ απουσία αμίνης από το αντιδρόν μίγμα οδηγεί σε αποκλειστική κρυστάλλωση της μη πορώδους αργιλοφωσφορικής φάσης. Αποδεικνύεται λοιπόν ότι είναι απαραίτητη η παρουσία της οργανικής βάσης ώστε να παραχθεί η μικροπορώδης κρυσταλλική φάση. Είναι επίσης φανερό ότι η οργανική αμίνη πέρα από το ρόλο της ως μορφοποιητή πλέγματος, είναι πιθανό να επιδρά στη χημεία του αντιδρώντος μίγματος μεταβάλλοντας την τιμή pH. Έτσι η αύξηση του ρυθμού σύνθεσης των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ με την αύξηση της περιεκτικότητας του

αντιδρώντος μίγματος σε αμίνη είναι πιθανό να οφείλεται είτε στο μεγαλύτερο αριθμό πυρήνων που σχηματίζονται στο αντιδρόν μίγμα λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας του σε αμίνη, είτε στη υψηλότερη τιμή pH είτε στο συνδυασμό και των δύο αυτών παραγόντων. Για να εξακριβωθεί πλήρως το συμπέρασμα αυτό, η σύνθεση των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ πραγματοποιήθηκε από αντιδρόν μίγμα με σύσταση 1 Pr_3N : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 40 H_2O του οποίου το pH αυξήθηκε σε 6,1 με την προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Χρησιμοποιούνται ιόντα αμμωνίου για τη μελέτη της επίδρασης της αύξησης του pH του αρχικού μίγματος διότι άλλα κατιόντα πέρα από πρωτονιομένες αμίνες και τεταρτοταγή ιόντα αμμωνίου έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν συνήθως το σχηματισμό των αργιλοφωσφορικών δομών τριδυμίτη και χριστοβαλίτη αντί της μικροπορώδους κρυσταλλικής δομής Η διάρκεια σύνθεσης στην περίπτωση αυτή είναι 120 λεπτά, και είναι η ίδια με την περίπτωση που χρησιμοποιείται αντιδρόν μίγμα με σύσταση 1,25 Pr_3N : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 40 H_2O . Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι ο ρόλος των επιπρόσθετων μορίων αμίνης στο αντιδρόν μίγμα είναι ανάλογος του ρόλου ενός υδατικού διαλύματος αμμωνίας, δηλαδή η αύξηση στη τιμή pH του αντιδρώντος μίγματος [15].

Πραγματοποιήθηκε επίσης σύνθεση με συντελεστή μοριακής αναλογίας σε αμίνη $\chi=0,75$ και με τιμή pH του αντιδρώντος μίγματος 5,3. Τα κρυσταλλικά προϊόντα που παρατηρήθηκαν μετά από της αντίδρασης σε 30, 45, 60, 75, και 90 λεπτά περιλάμβαναν τις μη πορώδεις αργιλοφωσφορικές δομές τριδυμίτη και χριστοβαλίτη. Η μικροπορώδης κρυσταλλική φάση $\text{AlPO}_4\text{-5}$ προέκυψε με αρκετά χαμηλό ποσοστό καθαρότητας (<50%). Δοκιμάστηκε επίσης σύσταση αντιδρώντος μίγματος 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 40 H_2O και το pH του αντιδρώντος μίγματος αυξήθηκε στη τιμή 7 με την προσθήκη υδατικού διαλύματος αμμωνίας. Το αποτέλεσμα ήταν να μην παρατηρηθεί κρυσταλλικό προϊόν. Το συμπέρασμα λοιπόν είναι ότι χρειάζεται τουλάχιστον 1 mole αμίνης ανά mole Al_2O_3 ώστε η οργανική βάση να δράσει ως μορφοποιητής πλέγματος. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνει κανείς ότι υπάρχει μία κρίσιμη τιμή στη συγκέντρωση αμίνης ώστε να προκύψει αποκλειστικά η κρυσταλλική δομή $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και ότι η προσθήκη περαιτέρω ποσότητας στο αντιδρόν μίγμα επιδρά στη διεργασία κρυστάλλωσης αποκλειστικά μέσω της μεταβολής της τιμή pH του αντιδρώντος μίγματος..

Η επίδραση της οργανικής αμίνης και της τιμής pH του αρχικού μίγματος τόσο στην κρυστάλλωση της φάσης μικροπορώδους $\text{AlPO}_4\text{-5}$ όσο και στο ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι δυνατόν να κατανοηθεί με όρους χημείας του

αντιδρώντος μίγματος. Το αργίλιο μεταξύ των τιμών pH 3 και 9 έχει την τάση να παρουσιάζει οκταεδρική σύνταξη. Παρόλα αυτά το τετραεδρικό αργίλιο είναι ο πρόδρομος της μικροπορώδους φάσης $AlPO_4-5$, ενώ το οκταεδρικό αργίλιο οδηγεί στο σχηματισμό είτε μη πορώδους ($AlPO_4-H3$) είτε άλλης ανεπιθύμητης κρυσταλλικής φάσης. Από τις μελέτες φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance NMR) έχει αποδειχθεί ότι ο αποπολυμερισμός του υδροξειδίου του αργιλίου υπό την επίδραση του φωσφορικού οξέος προκαλεί το μετασχηματισμό του οκταεδρικού αργιλίου σε τετραεδρικό. Τα τετραεδρικά άτομα αργιλίου είναι ασταθή για χαμηλές τιμές pH, ώστε τετράεδρα φωσφόρου και/ή μόρια νερού να διαθέτουν τη δυνατότητα εισβολής στη σφαίρα σύνταξης του αργιλίου και να το μετατρέπουν από τετραεδρικό σε οκταεδρικό [16]. Εάν τα τετραεδρικά άτομα αργιλίου σταθεροποιηθούν στο αντιδρόν μίγμα, θα διευκολύνουν το σχηματισμό της μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι το τετραεδρικό αργίλιο το οποίο προκύπτει από τον αποπολυμερισμό του υδροξειδίου του αργιλίου είναι σταθερό σε ένα αντιδρόν μίγμα που περιέχει αμίνη. Τα μόρια της αμίνης συνδέονται μέσω των τετραέδρων φωσφόρου στις αρχικές δομικές μονάδες, οι οποίες αποτελούνται από τετράεδρα AlO_4 και PO_4 . Η διευθέτηση αυτή παρέχει ένα υδρόφοβο περιβάλλον γύρω από τις ενεργές ομάδες προστατεύοντας τις από την “επίθεση” των μορίων νερού και έτσι σταθεροποιείται η τετραεδρική σύνταξη των ατόμων αργιλίου. Η αύξηση λοιπόν της τιμής του pH είναι πιθανό να αυξάνει το ρυθμό αποπολυμερισμού του υδροξειδίου του αργιλίου το οποίο παρουσία μίας στοιχειομετρικής ποσότητας φωσφορικού οξέος και μορίων αμίνης σταθεροποιεί την τετραεδρική σύνταξη των ατόμων αργιλίου στο αντιδρόν μίγμα, η οποία ευνοεί το σχηματισμό της μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4-5$ [15]. Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω διαπιστώσεις έχει προταθεί ένας μηχανισμός με τον οποίο, τα σύμπλοκα αργιλίου διασπώνται από την προστιθέμενη αμίνη και η πορεία διάσπασης παρουσιάζεται ως εξής:



Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η αμίνη αποσπά πρωτόνια ώστε να σχηματίσει μια πρωτονιομένη δομή ($R_2NH_2^+$) με αποτέλεσμα να αυξάνεται το pH και να παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση των χρήσιμων τετραεδρικών ενώσεων. Η εγκυρότητα των

υποθέσεων αυτών πιστοποιείται και από τα αποτελέσματα τόσο των μετρήσεων του pH όσο και των φασμάτων NMR.

4.2.4. Επίλογος

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνάγουν στο συμπέρασμα ότι ο αποκλειστικός σχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης $AlPO_4-5$ απαιτεί συνθήκες προετοιμασίας, οι οποίες να ενισχύουν τόσο το σχηματισμό ατόμων αργιλίου σε τετραεδρική συμμετρία τα οποία περιστοιχίζονται από άτομα Ο τεσσάρων τετράδρων φωσφόρου, όσο και τη σταθεροποίηση τους ώστε να αποφευχθεί ο μετασχηματισμός του αριθμού σύνταξης του αργιλίου από τέσσερα σε οκτώ πριν από την ενσωμάτωση του στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζει το αντιδρόν αργιλοφωσφορικό μίγμα παρουσία και απουσία της αμίνης, αντίστοιχα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τετραεδρική σύνταξη του αργιλίου που προκύπτει από τον αποπολυμερισμό των ενώσεων $Al(OH)_3$ είναι σταθερή σε αντιδρόν μίγμα που περιέχει την αμίνη ακόμα και σε χαμηλές τιμές του pH. Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι η επιτυχής κρυστάλλωση των μοριακών ηθμών $AlPO_4-5$ απαιτεί συνθήκες που να εμποδίζουν τον μετασχηματισμό του τετραεδρικού αργιλίου σε οκταεδρικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

1. Εισαγωγή

Ο διαχωρισμός αερίων αποτελεί μία σημαντική διεργασία η οποία εφαρμόζεται ευρέως στους κλάδους της χημικής βιομηχανίας. Παραδείγματα διαχωρισμού αερίων αποτελούν ο διαχωρισμός των συστατικών του αέρα σε οξυγόνο και άζωτο όπως επίσης και η απομάκρυνση των πτητικών οργανικών ενώσεων από τα απόβλητα. Οι παραδοσιακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σε τέτοιου είδους εφαρμογές περιλαμβάνουν κρυογονική απόσταξη και προσρόφηση κλίνης. Τα τελευταία χρόνια παρόλα αυτά η μέθοδος διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών κερδίζει συνεχώς έδαφος εξαιτίας των εγγενών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Τα πλεονεκτήματα αυτά έχουν να κάνουν με το χαμηλό λειτουργικό κόστος της μεθόδου διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών, το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος και τέλος την ευκολία εφαρμογής της μεθόδου αυτής [17].

Τι είναι όμως μεμβράνη; Η μεμβράνη είναι μία περατή ή ημιπερατή φάση που περιορίζει την κίνηση ορισμένων συστατικών. Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό πρόκειται για «μία δομή, με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά μάζας» [18]. Ένας πιο γενικός ορισμός είναι ο εξής: «Μεμβράνη καλείται μια φάση ή ομάδα φάσεων κειμένη μεταξύ δυο διαφορετικών φάσεων, η οποία είναι φυσικώς ή / και χημικώς διακριτή από αυτές και η οποία, λόγω των ιδιοτήτων της και της εφαρμοζόμενης δύναμης πεδίου, μπορεί να ελέγξει τη μεταφορά μάζας μεταξύ αυτών των δύο φάσεων» [19].

Πιο πρακτικά λοιπόν, είναι ένα υλικό διαμορφωμένο σε λεπτό στρώμα ή στοιβάδα, που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο ρευστές φάσεις (μίγματα ή διαλύματα) και το οποίο είναι διαπερατό από τα συστατικά αυτών των δύο φάσεων. Όμως, επειδή κάθε συστατικό έχει διαφορετική δυνατότητα διέλευσης μέσω της μεμβράνης, είναι δυνατό να επιβληθεί, με τη βοήθεια κατάλληλης κινητήριας δύναμης (π.χ πίεση), η μετακίνηση του υλικού από τη μία φάση προς την άλλη και έτσι, να ληφθούν διαφορετικές συστάσεις στην πλευρά προς την οποία γίνεται η κίνηση σε σχέση με την

άλλη πλευρά. Δηλαδή, αυτή η επιπρόσθετη φάση συνιστά έναν φραγμό μεταξύ ενός ρεύματος τροφοδότησης προς διαχωρισμό και ενός ρεύματος προϊόντων. Η μεμβράνη ελέγχει τους σχετικούς ρυθμούς μεταφοράς των συστατικών μέσω αυτής και χωρίζει την τροφοδοσία σε ένα ρεύμα εμπλουτισμένο σε συγκεκριμένα συστατικά και ένα χαμηλής συγκέντρωσης σε αυτά. Για το λόγο αυτό οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μία **εκλεκτικότητα** ως προς τη διέλευση και μπορούν να χρησιμεύσουν σε διεργασίες διαχωρισμού μιγμάτων ή διαλυμάτων στα συστατικά τους. Η κινητήρια δύναμη για διαχωρισμό αερίων και ατμών είναι η διαφορά μερικής πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, ενώ για υγρά είναι η διαφορά συγκέντρωσης [20].

Τα τελευταία 30 χρόνια η χρήση μεμβρανών σε διεργασίες διαχωρισμού έχει εξελιχθεί με ραγδαίους ρυθμούς (1). Στις αρχές της δεκαετίας του 60 μία σημαντική ανακάλυψη μετέτρεψε το διαχωρισμό μέσω μεμβρανών από μία εργαστηριακή διεργασία σε βιομηχανική εφαρμογή. Η ανακάλυψη αυτή είχε να κάνει με την ανάπτυξη μίας διεργασίας γνωστής και ως διεργασία ‘Loeb-Sourirajan’ με σκοπό την παρασκευή μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης υψηλής ροής με κυρίαρχα χαρακτηριστικά την απουσία ελαττωμάτων, και την ανισοτροπία. Οι μεμβράνες αυτές αποτελούνταν από ένα υπέρλεπτο εκλεκτικό επιφανειακό υμένιο το οποίο υποστηριζόταν από ένα μεγαλύτερου πάχους και περισσότερο διαπερατό μικροπορώδες υπόστρωμα το οποίο και παρείχε την απαραίτητη μηχανική αντοχή. Η ροή δια μέσου της πρώτης μεμβράνης αντίστροφης όσμωσης παρουσιάστηκε υψηλότερη κατά δέκα φορές σε σύγκριση με οποιαδήποτε έως τότε διαθέσιμη μεμβράνη γεγονός που κατέστησε τη διεργασία αντίστροφης όσμωσης σε πρακτική μέθοδο αφαλάτωσης του νερού. Βάσει της τεχνικής των Loeb-Sourirajan, αναπτύχθηκαν και νέες μέθοδοι παρασκευής μεμβρανών, συμπεριλαμβανομένων του διεπιφανειακού πολυμερισμού και της επικάλυψης με σύνθετο πολυστρωματικό υλικό με σκοπό την παρασκευή μεμβρανών υψηλής απόδοσης. Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω διεργασίες παρασκευάζονται πλέον από τις βιομηχανίες μεμβράνες με εκλεκτικές επιφάνειες πάχους μικρότερου ή ίσου με 0,1 μm. Αναπτύχθηκαν επίσης διάφορες μέθοδοι τόσο για ενοποίηση των μεμβρανών ώστε να αποκτήσουν μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια όσο και για την διαμόρφωση τους σε διάφορα σχήματα (ελλικοειδείς, κυλινδρικές ή κοίλες μεμβράνες), ενώ σημειώθηκε πρόοδος όσον αφορά τη βελτίωση της σταθερότητας των μεμβρανών αυτών. Τη δεκαετία του 80 είχαν πλέον καθιερωθεί και εφαρμοστεί παγκοσμίως διεργασίες βασισμένες σε μεμβράνες με κυριότερες την μικροδιήθηση (microfiltration), την υπερδιήθηση (ultrafiltration), την αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) και την ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis) [21]

2. Είδη μεμβρανών

Στην ουσία, μία μεμβράνη δεν είναι παρά μία διακριτή, λεπτή διεπιφάνεια η οποία ρυθμίζει τη διέλευση των χημικών μορίων τα οποία έρχονται σε επαφή με αυτή. Η διεπιφάνεια αυτή μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, γεγονός που σημαίνει καθόλα ομοιόμορφη σε σύσταση και δομή ή δύναται να είναι χημικά ή φυσικά ετερογενής, όπως για παράδειγμα να περιέχει κοιλότητες ή πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελεί μία δομή αποτελούμενη από διάφορα στρώματα (layers). Ένας συνήθης ηθμός συχνά ορίζεται ως μεμβράνη, αλλά κατά μία γενική παραδοχή ο όρος ηθμός συνήθως περιορίζεται σε δομές οι οποίες διαχωρίζουν αιωρήματα σωματιδίων με μεγέθη μεταξύ 1 και 10 μm . Τα κυριότερα είδη μεμβρανών απεικονίζονται στο σχήμα 1 ενώ στην επόμενη παράγραφο ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή τους.



Σχήμα 1: Κυριότερα είδη μεμβρανών [21].

2.1. Συμμετρικές μεμβράνες

2.1.1. Μικροπορώδεις μεμβράνες

Μία μικροπορώδης μεμβράνη παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες τόσο στη δομή όσο και στη λειτουργία με έναν συμβατικό ηθμό. Διαθέτει μία άκαμπτη δομή, με ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων τυχαία κατανεμημένο. Οι πόροι όμως αυτοί διαφέρουν από τους πόρους ενός κοινού ηθμού λόγω του ότι διαθέτουν εξαιρετικά μικρή διάμετρο της τάξης των 0,01 έως 10 μm . Τα σωματίδια τα οποία διαθέτουν μέγεθος το οποίο ξεπερνά το μέγεθος των μεγαλύτερων πόρων της μεμβράνης, απορρίπτονται εντελώς από τη μεμβράνη. Σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από εκείνο των μεγαλύτερων πόρων αλλά μεγαλύτερο από το μέγεθος των μικρότερων πόρων, απορρίπτονται εν μέρει από τη μεμβράνη σύμφωνα με την κατανομή μεγέθους πόρων της μεμβράνης. Σωματίδια με μέγεθος πολύ μικρότερο από τους μικρότερους πόρους διαπερνούν τη μεμβράνη. Έτσι ο διαχωρισμός μορίων από μία μικροπορώδη μεμβράνη αποτελεί κυρίως συνάρτηση του μεγέθους τους καθώς επίσης και της κατανομής μεγέθους πόρων της μεμβράνης. Γενικά, μόνο τα μόρια που διαφέρουν σημαντικά σε μέγεθος είναι δυνατό να διαχωριστούν αποτελεσματικά από μία μικροπορώδη μεμβράνη κατά τις διεργασίες για παράδειγμα μικροδιήθησης και υπερδιήθησης.

2.1.2. Μη πορώδεις, συμπυκνωμένες μεμβράνες

Οι μη πορώδεις συμπυκνωμένες μεμβράνες αποτελούνται από ένα λεπτό υμένιο δια μέσου του οποίου τα μόρια που το διαπερνούν μεταφέρονται μέσω διάχυσης υπό την επίδραση μίας οδηγούσας δύναμης την οποία προκαλεί μία βαθμίδα πίεσης, συγκέντρωσης ή ηλεκτρικού δυναμικού. Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μίγματος λοιπόν συνδέεται άμεσα με το σχετικό ρυθμό μεταφοράς τους εντός της μεμβράνης, ο οποίος καθορίζεται από την διάχυση και τη διαλυτότητα των συστατικών του μίγματος στο εσωτερικό του υλικού της μεμβράνης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι μη πορώδεις συμπυκνωμένες μεμβράνες να είναι σε θέση να διαχωρίσουν μόρια παρόμοιου μεγέθους, εάν η συγκέντρωση τους μέσα στο υλικό τη μεμβράνης, (με άλλα λόγια η διαλυτότητα τους), διαφέρει σημαντικά. Στις περισσότερες σχετικές με μεμβράνες διεργασίες όπως, διαχωρισμός αερίων, προεξάτμιση και αντίστροφη όσμωση, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός είναι μεμβράνες

συμπυκνωμένες. Συνήθως οι μεμβράνες αυτές διαθέτουν ανισοτροπική δομή με σκοπό να αυξηθεί η ροή.

2.1.3. Ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες

Οι ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες είναι είτε συμπυκνωμένες είτε μικροπορώδεις αλλά συνήθως συνατώνται με τη δεύτερη μορφή και με ένα εξαιρετικά ακριβές σε μέγεθος δίκτυο μικροπόρων όπου τα τοιχώματα των πόρων φέρουν καθορισμένα θετικά ή αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Μία μεμβράνη με καθορισμένα θετικά φορτισμένα ιόντα αναφέρεται ως μία μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων εξαιτίας του γεγονότος ότι δεσμεύει ανιόντα από το περιβάλλον υγρό. Ομοίως, μία μεμβράνη η οποία περιέχει καθορισμένα αρνητικά φορτισμένα ιόντα αναφέρεται ως μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων. Ο διαχωρισμός με φορτισμένες μεμβράνες επιτυγχάνεται κυρίως μέσω αποκλεισμού των ιόντων που φέρουν φορτίο ίδιο με το φορτίο των καθορισμένων ιόντων της δομής της μεμβράνης και σε πολύ μικρότερο ποσοστό μέσω του μεγέθους των πόρων. Ο διαχωρισμός επηρεάζεται επίσης από το φορτίο και τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Για παράδειγμα, τα μονοσθενή ιόντα αποκλείονται λιγότερο αποτελεσματικά σε σύγκριση με τα δισθενή ιόντα, και σε διαλύματα με υψηλή ιοντική δύναμη, η εκλεκτικότητα μειώνεται. Οι ηλεκτρικά φορτισμένες μεμβράνες χρησιμοποιούνται στη διεργασία της ηλεκτροδιάλυσης.

2.2. Ασύμμετρες μεμβράνες

Ο ρυθμός μεταφοράς των μορίων δια μέσου μίας μεμβράνης είναι αντιστρόφως ανάλογος το πάχους της. Οι υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς είναι επιθυμητοί σε διεργασίες διαχωρισμού μεμβρανών κυρίως εξαιτίας οικονομικών λόγων. Εξαιτίας της απαίτησης αυτής η μεμβράνη χρειάζεται να είναι όσο το δυνατό μικρότερου πάχους. Η συμβατική τεχνολογία παρασκευής υμενίων, περιορίζεται στην κατασκευή μηχανικά ανθεκτικών και χωρίς ελαττώματα υμενίων, πάχους 20 μm . Η ανάπτυξη πρωτοποριακών τεχνικών παρασκευής μεμβρανών με στόχο να παραχθούν μεμβράνες με ασύμμετρες δομές αποτέλεσε μία από τις σημαντικότερες ανακαλύψεις στον τομέα της τεχνολογίας μεμβρανών, κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών. Μία ασύμμετρη μεμβράνη αποτελείται από ένα εξαιρετικά λεπτό επιφανειακό στρώμα, το οποίο υποστηρίζεται από ένα αρκετά μεγαλύτερου πάχους πορώδες υπόστρωμα. Τόσο το επιφανειακό στρώμα, όσο και το υπόστρωμα είναι δυνατό να σχηματίζονται είτε σε μία διεργασία είτε σε

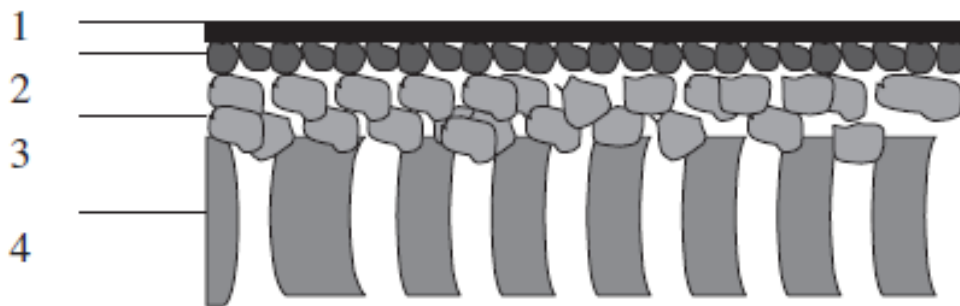
ξεχωριστές. Στις σύνθετες μεμβράνες, τα στρώματα συντίθεται συνήθως από διαφορετικά πολυμερή. Η διαχωριστική ικανότητα και οι ρυθμοί διέλευσης από τη μεμβράνη καθορίζονται αποκλειστικά από το επιφανειακό στρώμα. Το υπόστρωμα λειτουργεί ως μηχανικό υποστήριγμα. Τα πλεονεκτήματα των υψηλών ροών που προκαλούν οι ασύμμετρες μεμβράνες είναι τόσο σημαντικά ώστε σχεδόν σε όλες τις εμπορικού σκοπού διεργασίες να χρησιμοποιούνται μεμβράνες τέτοιου τύπου.

2.3. Κεραμικές, μεταλλικές και υγρές μεμβράνες

Η συζήτηση έως τώρα επικεντρώθηκε σε μεμβράνες οι οποίες έχουν παρασκευαστεί από οργανικά πολυμερή, ενώ γεγονός αποτελεί ότι η πλειονότητα των μεμβρανών οι οποίες χρησιμοποιούνται εμπορικά βασίζονται σε πολυμερή. Παρόλα αυτά έχει παρουσιαστεί έντονο ενδιαφέρον για μεμβράνες οι οποίες παρασκευάζονται από λιγότερο συμβατικά υλικά. Οι κεραμικές μεμβράνες οι οποίες αποτελούν μία ειδική κατηγορία μικροπορώδων μεμβρανών χρησιμοποιούνται στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης στις οποίες απαιτείται από τις μεμβράνες να διαθέτουν τόσο ανθεκτικότητα σε διαλύτες, όσο και θερμική σταθερότητα. Οι μη πορώδεις μεταλλικές μεμβράνες και ειδικότερα οι μεμβράνες από παλλάδιο θεωρούνται κατάλληλες για το διαχωρισμό του υδρογόνου από μίγματα αερίων ενώ οι υποστηριγμένες υγρές μεμβράνες έχουν αναπτυχθεί ώστε να διευκολύνουν φαινόμενα μεταφοράς [21].

2.3.1. Κεραμικές μεμβράνες

Οι κεραμικές μεμβράνες ανήκουν στην κατηγορία των σύνθετων μεμβρανών, και αποτελούνται από περισσότερα από ένα επίπεδα, του ίδιου ή διαφορετικών κεραμικών υλικών. Οι μεμβράνες αυτές διαθέτουν γενικά ένα μακροπορώδες υπόστρωμα, ένα ή δύο ενδιάμεσα μεσοπορώδη επίπεδα, και ένα μικροπορώδες (ή μη πορώδες) επιφανειακό στρώμα. Μία κεραμική μεμβράνη απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 2.



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

1+2+3+4 μεμβράνες νανοδιήθησης (nanofiltration) ή διαχωρισμού αερίων

2+3+4 μεμβράνες υπερδιήθησης (ultrafiltration)

3+4 μεμβράνες μικροδιήθησης (microfiltration)

Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση μίας ασύμμετρης σύνθετης μεμβράνης [4].

Όπως φαίνεται και από το σχήμα αυτό, το μακροπορώδες υπόστρωμα είναι γενικά φθινό, ανισότροπου τύπου και υψηλής διαπερατότητας (ώστε να μην είναι εμπόδιο στη διέλευση του υλικού), για λόγους μηχανικής και χημική σταθερότητας, ακολουθεί ένα ενδιάμεσο διαπερατό μη-εκλεκτικό στρώμα στο οποίο στηρίζεται η καθαυτό μεμβράνη πάχους της τάξης nm- μm , ενώ προστίθεται και ένα διαπερατό στρώμα πάχους $1\mu\text{m}$ για μηχανική-χημική προστασία. Τα ενδιάμεσα επίπεδα, γεφυρώνουν τις διαφορές που παρουσιάζουν τα διάφορα μεγέθη πόρων, ανάμεσα στο μακροπορώδες υπόστρωμα και στο επιφανειακό στρώμα, όπου λαμβάνει χώρα ο πραγματικός διαχωρισμός. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κεραμικών μεμβρανών είναι Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , ή ένα συνδυασμός των υλικών αυτών.

Τόσο η διαπερατότητα, όσο και ο συντελεστής διαχωρισμού μίας κεραμικής μεμβράνης είναι δύο ενδεικτικά μεγέθη της απόδοσης της. Σε μία πορώδη κεραμική μεμβράνη, τα μεγέθη αυτά εξαρτώνται από το πάχος, το μέγεθος των πόρων, και το πορώδες δίκτυο της επιφάνειας της μεμβράνης, ενώ για μία μη πορώδη κεραμική μεμβράνη, οι κανόνες στους οποίους βασίζονται η διέλευση και ο διαχωρισμός είναι

περισσότερο πολύπλοκοι. Οι εφαρμογές και οι μηχανισμοί διαχωρισμού μίας πορώδους κεραμικής μεμβράνης, εξαρτώνται άμεσα από το μέγεθος των πόρων της όπως φαίνεται και στο πίνακα 1 που ακολουθεί [4].

Είδος ^α	Μέγεθος πόρων (nm)	Μηχανισμός	Εφαρμογές
Μακροπορώδεις	>50	Κοσκίνηση	UF, MF ^β
Μεσοπορώδεις	2-50	Διάχυση Knudsen	UF, NF ^β , Διαχωρισμός αερίων
Μικροπορώδεις	<2	Μικροπορώδης διάχυση	Διαχωρισμός αερίων
Μη πορώδεις (πυκνές)	-	Διάχυση	Διαχωρισμός αερίων, Αντίδραση

Πίνακας 1: Κατηγορίες κεραμικών μεμβρανών

^α Ταξινόμηση κατά IUPAC

^βUF (Ultrafiltration), MF (Microfiltration), NF (Nanofiltration)

3. Μεταφορά και διαχωρισμός αερίων από μεμβράνες

3.1. Τεχνολογία μεμβρανών

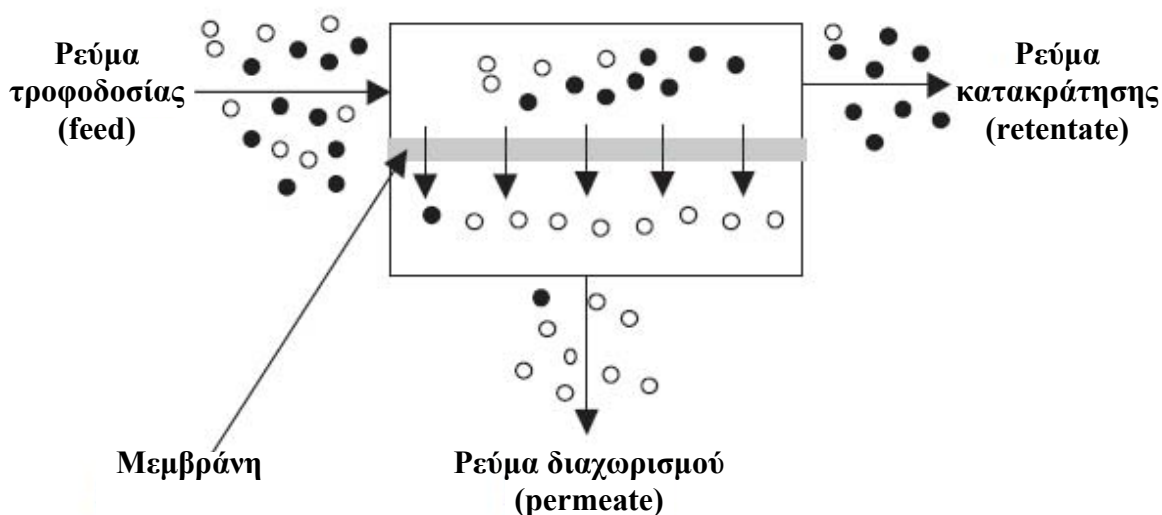
Η τεχνολογία διαχωρισμού μέσω μεμβρανών είναι σχετικά νέα διεργασία, αλλά κερδίζει έδαφος εξαιτίας μίας σειράς σημαντικών πλεονεκτημάτων τα οποία είναι:

- δε χρησιμοποιεί άλλα υλικά για την πρόκληση του διαχωρισμού και επομένως είναι φιλική προς το περιβάλλον,
- διενεργείται σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας,
- οι μεμβράνες διατίθενται από τους κατασκευαστές σε “αρθρώματα” (modules), σωληνοειδούς συνήθως μορφής, τα οποία συναρμολογούνται και συνδέονται εύκολα μεταξύ τους, με συνέπεια να είναι εύκολη η επέκταση σε μεγαλύτερη κλίμακα και υψηλότερες δυναμικότητες,
- είναι ανταγωνιστική ως προς το κόστος (πάγιο όσο και λειτουργικό),
- μπορεί να έχει πολύ ικανοποιητική απόδοση (σημαντικό βαθμό διαχωρισμού με μικρό αριθμό βαθμίδων).

Το κυριότερο κόστος και ο περιορισμός αφορά τη συμπίεση, ιδιαίτερα όταν ένα εξερχόμενο ρεύμα μεταφέρεται σε άλλη μία βαθμίδα διαχωρισμού οπότε πρέπει να επανασυμπιεστεί. Άλλα προβλήματα αφορούν τη δυσκολία καθαρισμού για ορισμένους τύπους διαχωριστήρων μεμβράνης και τη συνεπαγόμενη ανάγκη αλλαγής μεμβρανών σε τακτά διαστήματα.

3.2. Δείκτες απόδοσης μίας μεμβράνης

Η στοιχειωδέστερη περιγραφή της διεργασίας του φυσικού διαχωρισμού κατά τη **διέλευση** (permeation) μέσω μεμβρανών που απεικονίζεται στο σχήμα 3, περιλαμβάνει τις έννοιες των ρευμάτων **τροφοδοσίας (feed)**, **διαχωρισμού ή διήθημα ή πέρασμα (permeate)** και του **εναπομείναντος** ρεύματος ή ρεύματος **απόρριψης ή κατακράτησης (reject ή retentate)** ή **υπόλειμμα ή συμπύκνωμα** (ιδιαίτερα για τα υγρά).



Σχήμα 3: Η φυσική διεργασία του διαχωρισμού μέσω μεμβράνης [20].

Η τροφοδοσία αναφέρεται στο μίγμα προς διαχωρισμό που εισέρχεται στη μονάδα διαχωρισμού από την οποία εξέρχονται τα άλλα δύο. Το ρεύμα κατακράτησης εξέρχεται από τη διαχωριστική μονάδα από την ίδια πλευρά της μεμβράνης στην οποία εισέρχεται η τροφοδοσία, με μειωμένη συγκέντρωση των συστατικών που κατά προτίμηση διέρχονται μέσα από το πολυμερές. Το ρεύμα διαχωρισμού που συλλέγεται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι εμπλουτισμένο στα συστατικά που διέρχονται με υψηλότερους ρυθμούς μέσα από το υλικό της.

Για κάθε διερχόμενο συστατικό i , κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά χημικού δυναμικού

$$\mu_i(\text{τροφοδοσία}) - \mu_i(\text{διερχόμενο})$$

όπου μ είναι το χημικό δυναμικό. Αυτή η διαφορά στα χημικά δυναμικά επιτυγχάνεται συνήθως με πίεση διερχόμενου ρεύματος σημαντικά χαμηλότερη από την πίεση τροφοδοσίας. Η συνακόλουθη κινητήρια δύναμη αναγκάζει κάθε συστατικό να διέλθει με τη δική του ταχύτητα από την τροφοδοσία στο διερχόμενο ρεύμα. Άρα, στη μόνιμη κατάσταση, οι συστάσεις των δύο ρευμάτων διαφέρουν. Στον επόμενο πίνακα δίνονται μερικά από τα πολλά είδη διεργασιών μέσω μεμβράνης, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των ρευμάτων διαχωρισμού.

Πίνακας 2: Είδη μεθόδων διαχωρισμού μέσω μεμβρανών [20].

Τροφοδοσία	Διερχόμενο Ρεύμα	Διεργασία
Υγρό	Υγρό	Αντίστροφη ώσμωση
Υγρό	Ατμός	Διεξάτμιση
Αέριο, Ατμός	Αέριο, Ατμός	Διαχωρισμών αερίων, διέλευση ατμών

Η απόδοση της μεμβράνης ορίζεται με τη βοήθεια δυο απλών παραγόντων, της **διαπερατότητας** (permeability) και της **διαπερατοεκλεκτικότητας** (permselectivity), όπου:

Διαπερατότητα: ο ογκομετρικός (μαζικός ή γραμμοτυπικός) ρυθμός ροής του ρευστού που διαπερνά τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας αυτής ανά μονάδα χρόνου.

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

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

Οι τιμές της κατακράτησης είναι ίσες ή μικρότερες της μονάδας ενώ οι τιμές του παράγοντα διαχωρισμού ίσες ή μεγαλύτερες της μονάδας, που σημαίνει απλά ότι ένα συστατικό έχει αυξηθεί σε σχετική συγκέντρωση από την τροφοδοσία στο ρεύμα διαχωρισμού. Στην ιδανική περίπτωση επιθυμούμε μία μεμβράνη με υψηλή

διαπερατοεκλεκτικότητα όσο και διαπερατότητα αλλά τα έως τώρα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι κάθε απόπειρα για μεγιστοποίηση του ενός παράγοντα οδηγεί σε μείωση του άλλου. Η έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών για μεμβράνες επιδιώκει, μεταξύ άλλων, τη διερεύνηση αυτών των ορίων ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατό υψηλότερη διαπερατότητα και εκλεκτικότητα.

Όπως θα εξηγήσουμε λεπτομερέστερα στη συνέχεια, ο ρυθμός διέλευσης των συστατικών μέσα από μία μεμβράνη είναι ανάλογος με την υπάρχουσα διαφορά δυναμικού (πτώση πίεσης, μεταβολή συγκεντρώσεων) και αντιστρόφως ανάλογος του πάχους της μεμβράνης. Επομένως, για την επίτευξη υψηλής διαπερατότητας, οι μεμβράνες χρειάζεται να είναι εξαιρετικά λεπτές. Οι **ασύμμετρες** μεμβράνες που παράγονται με τη μέθοδο διαχωρισμού των φάσεων των Loeb και Sourirajan ικανοποιούν αυτήν την απαίτηση (σχήμα 1). Αυτές αποτελούνται από ένα λεπτό, πυκνό, μη πορώδες στρώμα πάχους περίπου 0,1 μm ή και λιγότερο το οποίο στηρίζεται σε ένα μικροπορώδες υπόστρωμα. Είναι το λεπτό επιφανειακό στρώμα που επιτελεί τον διαχωρισμό, ενώ το υπόστρωμα προσδίδει μόνον μηχανική αντοχή. Η μέθοδος του διαχωρισμού φάσεων δεν είναι κατάλληλη για όλα τα υλικά που έχουν ιδιότητες χρήσιμες για την τεχνολογία διαχωρισμού. Η εναλλακτική λύση είναι οι λεγόμενες **σύνθετες** μεμβράνες (σχήμα 2). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο διαπερατοεκλεκτικό στρώμα μίας σύνθετης μεμβράνης κατατάσσονται σε υδρόφιλα και υδρόφοβα. Το υλικό λοιπόν με το οποίο συντίθεται το διαπερατοεκλεκτικό αυτό στρώμα, επιλέγεται ανάλογα με το είδος του συστατικού στο οποίο θέλουμε να είναι εμπλουτισμένο το διερχόμενο ρεύμα.[20]

3.3. Θεωρία της μεταφοράς αερίων σε μεμβράνες

Στην ενότητα αυτή παρατίθεται μία απλοποιημένη ανάπτυξη της θεωρίας μεταφοράς αερίων διαμέσου μίας μεμβράνης και αναφέρεται στη διέλευση μορίων ενός αερίου. Η διάχυση ενός αερίου μέσω μίας μεμβράνης εκφράζεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (1)$$

όπου J είναι η ροή του αερίου μέσω της μεμβράνης, D , ο συντελεστής διάχυσης και $\frac{dC}{dx}$ η διαφορά συγκεντρώσεων του αερίου εκατέρωθεν της μεμβράνης. Στη μόνιμη

κατάσταση με σταθερή συγκέντρωση σε κάθε πλευρά της μεμβράνης, η ροή είναι σταθερή. Θεωρώντας επίσης σταθερό το συντελεστή διάχυσης D , η εξίσωση (1) κατόπιν ολοκλήρωσης δίνει:

$$J = D \frac{C_o - C_1}{l} \quad (2)$$

όπου C_o και C_1 είναι οι συγκεντρώσεις του διερχόμενου συστατικού στη διεπιφάνεια της μεμβράνης ανάντη (πλευρά υπερπίεσης) και κατάντη (υποπίεση) αντίστοιχα και l είναι το πάχος της μεμβράνης. Αυτή η σχέση, σε συνθήκες χαμηλών πιέσεων (η πίεση στα κατάντη της μεμβράνης είναι συγκριτικά πολύ χαμηλή) μπορεί να εκφραστεί σε μία πιο χρήσιμη μορφή σε όρους πίεσης της διαλυμένης ουσίας p_o και p_1 σύμφωνα με το νόμο του Henry:

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

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

$$J = DS \frac{(p_o - p_1)}{l} = \bar{P} \frac{(p_o - p_1)}{l} \quad (4)$$

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

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

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

Τα βήματα της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ταχέα και η θερμοδυναμική ισορροπία αερίου-διαλύματος επέρχεται γρήγορα στις επιφάνειες της μεμβράνης όταν οι πιέσεις είναι σταθερές. Αντίθετα το στάδιο της διάχυσης είναι συχνά πολύ αργό και είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Το στάδιο της προσρόφησης ελέγχεται από τη διαλυτότητα των αερίων στη μεμβράνη ενώ το στάδιο της διάχυσης περιγράφεται ποσοτικά από τον συντελεστή διάχυσης με αποτέλεσμα ο συντελεστής διαπερατότητας \bar{P} να είναι προϊόν των δύο συντελεστών διαλυτότητας και διάχυσης. Η δε διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης περιγράφεται ποσοτικά από τη εκλεκτικότητα που αποτελεί το λόγο των μοριακών κλασμάτων κάθε αερίου στην πλευρά του διηθήματος και τη τροφοδοσία, αντίστοιχα. Από πειράματα διαπερατότητας απλών αερίων τα οποία συμβολίζονται με “Α” και “Β” η διαπερατοεκλεκτικότητα ή ιδανική εκλεκτικότητα (ideal selectivity) ορίζεται ως ο λόγος των συντελεστών διαπερατότητας των δύο αερίων:

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

Η εκλεκτικότητα ως εκ τούτου είναι συνάρτηση των διαφορών των συντελεστών διαλυτότητας και διάχυσης των δύο αερίων.

Ο διαχωρισμός αερίων ο οποίος ελέγχεται από τη διαχυτότητα, λαμβάνει χώρα στην περίπτωση χημικά όμοιων μορίων όπως του O_2 και του N_2 όπου ο διαχωρισμός οφείλεται στην εκλεκτική διέλευση του μικρότερου σε μέγεθος και περισσότερο ευκίνητου μορίου. Στην πραγματικότητα τα περισσότερα συστήματα διαχωρισμού αερίων μέσω μεμβρανών ελέγχονται από τη διαχυτότητα. Σε συγκεκριμένες βιομηχανικές και περιβαλλοντολογικές εφαρμογές παρ’όλα αυτά, ο διαχωρισμός είναι προτιμότερο να επιτυγχάνεται λόγω διαφορών στη διαλυτότητα των προς διαχωρισμό αερίων [17, 20].

3.4. Μηχανισμοί μεταφοράς

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

- (1) ιξώδης ροή ή ροή Poiseuille,
- (2) ροή Knudsen,
- (3) ροή λόγω επιφανειακής διάχυσης και

(4) ενεργοποιημένη μικροπορώδης διάχυση (configurational or activated micropore diffusion). Ο τύπος αυτός διάχυσης είναι γνωστός και με τον όρο μοριακή κοσκίνηση (molecular sieving).

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

Ο αριθμός Knudsen, K_n , ορίζεται ως λ/d και αποτελεί τον λόγο της μέσης ελεύθερης διαδρομής ως προς τη διάμετρο του πόρου (με λ να αποτελεί την απόσταση την οποία διανύει ένα μόριο προτού ακολουθήσει η επόμενη σύγκρουση). Έχοντας προχωρήσει στην παραδοχή ότι τα μόρια του αερίου είναι σφαιρικά και διαμέτρου D , η μέση ελεύθερη διαδρομή λ μπορεί εύκολα να υπολογιστεί. Έτσι:

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

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

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

Κατά γενική αρχή ορίζονται οι ακόλουθες συνθήκες:

- Για $K_n \gg 1$ η ροή θεωρείται τύπου Knudsen ή ροή ελεύθερων μορίων. Οι διαμοριακές συγκρούσεις δε λαμβάνονται υπόψη εν συγκρίσει με τις συγκρούσεις με τα τοιχώματα των πόρων.

- Για $K_n \ll 1$ κυριαρχούν οι συγκρούσεις μορίου-μορίου και η ροή διαμέσου του πορώδους υλικού η οποία προκαλείται από μία βαθμίδα πίεσης θεωρείται τύπου Poiseuille ή ιξώδης ροή.
- Για $0,1 < K_n < 10$, οι δύο μηχανισμοί ροής αλληλοεπικαλύπτονται..

Οι μέσες ελεύθερες διαδρομές για τα μόρια H_2 , το CH_4 και το N_2 σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 15 °C είναι $\lambda_{H_2} = 117,7$ nm, $\lambda_{CH_4} = 51,6$ nm και $\lambda_{N_2} = 62,8$ nm για παράδειγμα. Σε πίεση 10 bar και θερμοκρασία 25 °C, η μέση ελεύθερη διαδρομή για το μόριο O_2 είναι $\lambda_{O_2} \approx 7$ nm ενώ σε 10 mbar 70μm. Η ροή H_2 διαμέσου ενός πορώδους υλικού το οποίο διαθέτει πόρους 10 nm δίνει μία τιμή του αριθμού Knudsen $K_n \approx 12$ και συνεπώς ο μηχανισμός μεταφοράς που επικρατεί είναι τύπου Knudsen, ενώ για τη ροή N_2 , ο αριθμός Knudsen είναι $K_n \approx 6$, τιμή η οποία ανήκει στην μεταβατική περιοχή τιμών του αριθμού Knudsen όπου λαμβάνει χώρα συνδυασμός των δύο μηχανισμών ροής. Έτσι σε πόρους διαμέτρου $> 0,6$ μm και σε συνθήκες περιβάλλοντος, για ροή N_2 , λαμβάνει χώρα ροή τύπου Poiseuille ή ιξώδης ροή.

3.4.1. Ιξώδης ροή (ή ροή Poiseuille)

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

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

όπου ΔP είναι η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν του τριχοειδούς, και n είναι το ιξώδες. Σύμφωνα με την εξίσωση (9) έχει γίνει η παραδοχή συνθηκών στρωτής ροής (δηλαδή το ρευστό το οποίο είναι σε επαφή με τα τοιχώματα του τριχοειδούς είναι σε ηρεμία). Χρειάζεται επίσης να σημειωθεί ότι ο μεταφερόμενος ανά μονάδα χρόνου όγκος είναι ανάλογος του r^4 .

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

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

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

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

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

3.4.2. Ροή τύπου Knudsen

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

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

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

$$D_K = \frac{2}{3} ur \quad (13)$$

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

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

Όταν λαμβάνεται υπόψη η πραγματική δομή των πορώδων υλικών, η εξίσωση (14) χρειάζεται να τροποποιηθεί, ώστε να συμπεριληφθεί ο όρος ε/τ ο οποίος αποτελεί τον λόγο του πορώδους προς το “δαιδαλώδες των πόρων”. Αρκετοί επιστήμονες έχουν εισάγει στην εξίσωση της ροής τύπου Knudsen J_K περαιτέρω διορθωτικούς συντελεστές. Εξαιτίας της τραχύτητας των τοιχωμάτων του πόρου, λαμβάνουν χώρα ανακλάσεις κατά τη διάχυση των μορίων του αερίου οι οποίες υπακούουν στο συντελεστή $1/\theta_K$ με $\theta_K \geq 1$ ($\theta_K = 1$ στη περίπτωση λείας επιφάνειας). Η τελική έκφραση της ροής τύπου Knudsen J_K διαμέσου ενός πορώδους υλικού πάχους $\Delta\chi$ υπό την επίδραση μίας διαφοράς πίεσης ΔP έχει ως εξής:

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

ενώ ο συντελεστής διάχυσης Knudsen D_K εκφράζεται ως εξής:

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

Από την εξίσωση (15) φαίνεται ότι η ροή τύπου Knudsen J_K είναι ανάλογη με τους όρους r , ΔP , και $M^{-0.5}$ αλλά δεν εξαρτάται από την απόλυτη πίεση P [4, 22].

3.4.3. Επιφανειακή διάχυση (*Surface flow*)

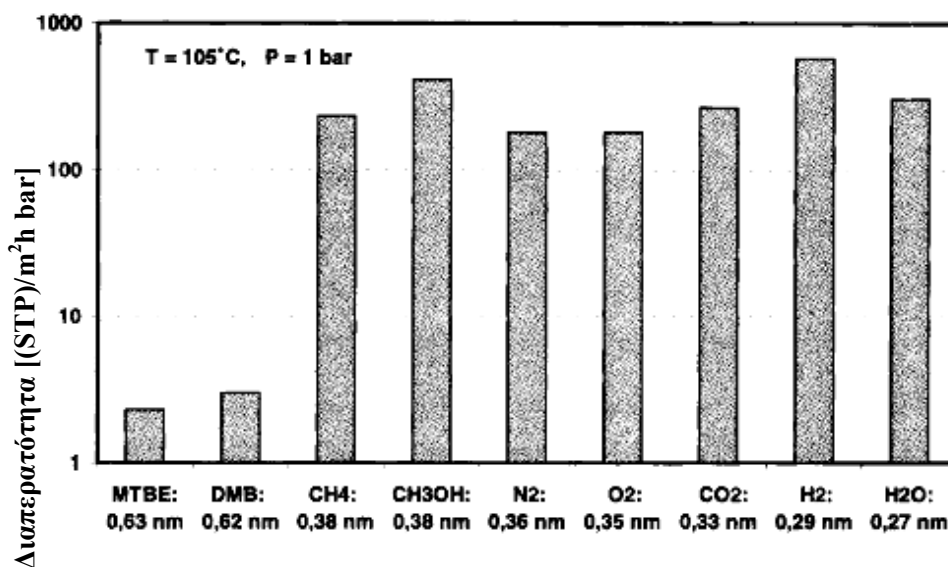
Η επιφανειακή διάχυση λαμβάνει χώρα όταν τα προς διέλευση μόρια παρουσιάζουν ισχυρή συνάφεια με την επιφάνεια της μεμβράνης και προσροφώνται στα τοιχώματα των πόρων σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες και /ή υψηλές πιέσεις. Στην περίπτωση που τα προσροφημένα μόρια παρουσιάζουν ευκινησία, είναι δυνατόν να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

3.4.4. Ενεργοποιημένη μικροπορώδης διάχυση (*molecular sieving*)

Αυτό το είδος διάχυσης θεωρείται επιφανειακή διάχυση στην οριακή εκείνη περίπτωση όπου το μέγεθος των πόρων γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθος των μορίων. Στο μηχανισμό αυτό μεταφοράς, η διάχυση θεωρείται “ενεργοποιημένη” διεργασία και ο διαχωρισμός αποτελεί ισχυρή συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος των προς διαχωρισμό μορίων, του μεγέθους των πόρων και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τοιχωμάτων των πόρων και των μορίων του αερίου. Ο μηχανισμός αυτός μεταφοράς λαμβάνει χώρα κατεξοχήν σε μικροπορώδεις ζεολιθικές μεμβράνες [4, 17].

Το δραστικό μέγεθος πόρων ενός μικροπορώδους υλικού είναι δυνατόν να προσδιοριστεί από τη μέτρηση της ροής αερίων μορίων διαφορετικού μεγέθους διά μέσω ενός πορώδους υλικού, είτε ανεξάρτητα, είτε ως συστατικά ενός μίγματος αερίων. Η μέθοδος βασίζεται στη βασική αρχή της μοριακής κοσκίνησης (*molecular sieving*), σύμφωνα με την οποία τα μόρια χρειάζεται να διαθέτουν μικρότερο μέγεθος από το μέγεθος των πόρων (ή το μέγεθος των εισόδων των πόρων) ώστε να διαπεράσουν το υλικό. Η προσέγγιση αυτή είναι απλή όταν εφαρμόζεται σε ένα πορώδες κρυσταλλικό στερεό όπως μία ζεολιθική μεμβράνη, υπό την προϋπόθεση ότι το αέριο δεν μεταφέρεται μέσω ρωγμών ή οπών. Άλλα υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα της μοριακής κοσκίνησης είναι οι πορώδεις ύαλοι, οι μοριακοί ηθμοί άνθρακα και τα μικροπορώδη οξείδια. Παρ'όλα αυτά τα περισσότερα μη κρυσταλλικά πορώδη στερεά διαθέτουν μία ευρεία κατανομή μεγέθους πόρων και κατά συνέπεια δεν επιδεικνύουν μία ξεκάθαρη ανακοπή της διέλευσης του αερίου. Η μέθοδος της μοριακής κοσκίνησης είναι

ιδιαίτερα χρήσιμη όσον αφορά τη μελέτη ασύμετρων μεμβρανών οι οποίες διαθέτουν λεπτά επιφανειακά μικροπορώδη στρώματα τα οποία είναι είτε ζεολιθικά είτε έχουν συντεθεί μέσω της τεχνικής “λύματος-πηκτής” (sol-gel). Ως παράδειγμα, στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η ικανότητα μοριακής κοσκίνησης μίας ζεολιθικής μεμβράνης (τύπου MFI) με ξεκάθαρη ανακοπή της διέλευσης των μορίων από τους πόρους των ζεολιθικών κρυστάλλων διαμέτρου 0,55 nm που αποδίδεται σε αυτήν την ιδιότητα.



Σχήμα 4: Διαπερατότητες απλών αερίων σε ζεολιθική μεμβράνη τύπου MFI με διάμετρο πόρων της τάξης των 0,55 nm, συναρτήσει του μεγέθους των διερχόμενων μορίων. (DMB=2,2 διμεθυλο βουτάνιο) [22].

Είναι προφανές ότι όλα τα μικρού μεγέθους μόρια έχουν τη δυνατότητα να διαπεράσουν τη μεμβράνη πολύ ευκολότερα σε σύγκριση με το ογκώδες μόριο μεθυλο τεταρτοταγής βουτυλαιθέρας (methyl-tert.butylether MTBE) κινητικής διαμέτρου $\sigma = 0,63$ nm. Η εναπομείνασα μη μηδενική ροή των μορίων MTBE οφείλεται σε ατέλειες της μεμβράνης ή είναι αποτέλεσμα της ατελούς στεγανοποίησης της μεμβράνης. Ένα από τα ογκωδέστερα μόρια στην αέρια φάση είναι το 1,3,5- τριϊσοπροπυλο βενζόλιο ($\sigma = 0,85$ nm) το οποίο είναι εξαιρετικά μεγάλο ώστε να διαπεράσει μία ζεολιθική μεμβράνη χωρίς ατέλειες τύπου φωγιασίτη (μέγεθος πόρων 0,75 nm) ή AlPO₄-5 (0,73 nm).

Η κινητική διάμετρος (ή “διάμετρος σύγκρουσης”), σ , αποτελεί το πιο συχνά χρησιμοποιημένο μέτρο του μεγέθους των μορίων που χρησιμοποιούνται σε πειράματα μοριακής εκλεκτικότητας. Η κινητική διάμετρος είναι η διαμοριακή απόσταση της πλησιέστερης επαφής δύο συγκρουόμενων μορίων με μηδενική αρχική ενέργεια. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, η γεωμετρία του μορίου περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψη τις

αποστάσεις και τις γωνίες των δεσμών, και τις ακτίνες van der Waals. Τα μόρια που συχνότερα χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των πορώδων υλικών σε πειράματα ροής αερίων είναι το νερό ($\sigma=0,26$ nm), το μεθάνιο ($\sigma = 0,38$ nm), το *n*-εξάνιο ($\sigma = 0,43$ nm), το βενζόλιο ($\sigma = 0,585$ nm) και το κυκλοεξάνιο ($\sigma = 0,60$ nm).

Ένας απλός έλεγχος ανίχνευσης των μεγαλύτερων πόρων σε μία πορώδη μεμβράνη είναι η δυνατότητα μοριακής κοσκίνησης την οποία παρουσιάζει κατά τη διάρκεια ενός πειράματος διέλευσης χρησιμοποιώντας ένα μίγμα δύο η περισσότερων συστατικών. Στον πίνακα 3 παρουσιάζεται ως παράδειγμα η μοριακή εκλεκτικότητα ως προς ένα μίγμα δύο συστατικών με το ένα να αποτελεί σταθερά το η-επτάνιο ενώ στη θέση του δεύτερου συστατικού εξετάζονται διάφορα μόρια διαφορετικού μεγέθους, μίας ζεολιθικής μεμβράνης $AlPO_4-5$ η οποία αποτελείται από διευθετημένους μονοκρύσταλλους $AlPO_4-5$ στην επιφάνεια ενός φύλλου νικελίου. Διαπιστώνει κανείς ότι η συνολική ροή των μιγμάτων *n*-επτανίου/τολουολιού και *n*-επτανίου/τριμεθυλοβενζολίου είναι κατά πολύ μικρότερη από τη ροή του καθαρού *n*-επτανίου. Επιπλέον στα μίγματα αυτά δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός εφόσον και τα δύο συστατικά των μιγμάτων αυτών διαπερνούν τη μεμβράνη, λόγω του ότι η κινητική διάμετρος των μορίων τους είναι μικρότερη από τη διάμετρο των πόρων των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ μεγέθους 0,73 nm. Προφανώς, τα ογκοδέστερα αρωματικά μόρια, παρεμποδίζουν τα περισσότερο ευκίνητα μόρια του η-επτανίου και εφόσον τα περισσότερο ευκίνητα μόρια η-επτανίου δεν είναι ικανά να ξεπεράσουν τα λιγότερο ευκίνητα αρωματικά μόρια στο εσωτερικό των περιορισμένων μονοδιάστατων πόρων, δεν μπορεί να λάβει χώρα διαχωρισμός. Παρ'όλα αυτά, αν η αρωματική ένωση που χρησιμοποιείται στα δυσυστατικά αυτά μίγματα διαθέτει ογκοδέστερα μόρια σε σύγκριση με την διάμετρο των πόρων των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ (όπως τριαιθυλο-ή τριϊσοπροπυλο βενζόλιο), τότε το *n*-επτάνιο είναι το μόριο που αποκλειστικά θα διέλθει μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Ο εκλεκτικός αυτός αποκλεισμός προκαλεί έναν ικανοποιητικό μοριακό διαχωρισμό, με τις ροές των μορίων *n*-επτανίου να είναι υψηλότερες σε σύγκριση με την περίπτωση όπου και τα δύο συστατικά του μίγματος είναι δυνατό να εισέλθουν στους πόρους της μεμβράνης και να παρεμποδίζουν το ένα την κίνηση του άλλου.

Πίνακας 3: Ροές J και παράγοντες διαχωρισμού^a a για το *n*-επτάνιο (ένα συστατικό) και για τα μίγματα δύο συστατικών *n*-επτανίου/τολουολίου, *n*-επτανίου/τριμεθυλο βενζολίου, *n*-επτανίου/τριαιθυλο βενζολίου, *n*-επτανίου/τριϊσοπροπυλο βενζολίου σε μεμβράνη μοριακής κοσκίνησης $AlPO_4-5$ [22].

n-επτάνιο	n-επτάνιο/ τολουόλιο		n-επτάνιο/ τριμεθυλο βενζόλιο		n-επτάνιο/ τριαιθυλο βενζόλιο		n-επτάνιο/ τριϊσοπροπυλο βενζόλιο	
J	J	a	J	a	J	a	J	a
100% ^a	22%	0,8	11%	1,7	47%	105	24%	1220

^a Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC ο παράγοντας διαχωρισμού (ή εκλεκτικότητα) ενός μίγματος δύο αερίων A και B μέσω μίας μεμβράνης ορίζεται ως ο λόγος $a_{A/B} = y_A/y_B : x_A/x_B$, όπου y και x είναι το μοριακό κλάσμα κάθε αερίου στην πλευρά του διηθήματος και της τροφοδοσίας, αντίστοιχα.

Μία υψηλή τιμή του παράγοντα διαχωρισμού δεν οφείλεται αποκλειστικά στην ιδιότητα της μοριακής κοσκίνησης και είναι δυνατό να αποτελεί αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των δύο μηχανισμών, προσρόφησης και διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρείται μία έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία τόσο της ροής όσο και του παράγοντα διαχωρισμού και είναι δυνατόν να παρατηρηθεί αλληλοεπικάλυψη των δύο μηχανισμών μοριακής κοσκίνησης και ενεργοποιημένης επιφανειακής διάχυσης.

Η σχέση παρόλα αυτά ανάμεσα στις μοριακές διαστάσεις και το μέγεθος των πόρων θεωρείται ιδιαίτερα πολύπλοκη. Η μεταφορά μέσα από το μικροπορώδες δίκτυο πόρων καθορίζεται από το σχήμα των διερχόμενων μορίων (παρά από την κινητικότητά τους) σε σχέση με το σχήμα και το μέγεθος των ανοιγμάτων των πόρων, των καναλιών, και/ή των διασταυρώσεων. Έτσι παρά το γεγονός ότι το μόριο κυκλοεξανίου διαθέτει κινητική διάμετρο ίδιου μεγέθους της τάξης των 0,62 nm με το μόριο του 2-2-διμεθυλο βουτανίου (2,2-dimethylbutane DMB), εξαιτίας της ελλειπτικής διατομής που διαθέτει το μόριο του κυκλοεξανίου, παρουσιάζει κατά πολύ ταχύτερη κινητική προσρόφησης σε σύγκριση με το μόριο DMB στο εσωτερικό των ελλειπτικών ζεολιθικών πόρων των κρυστάλλων ZSM-5, ZSM-11, και ZSM-48. Επιπλέον χρειάζεται να λάβει κανείς υπόψη, τις θερμικές ταλαντώσεις, τόσο του προσροφητή, όσο και των φιλοξενούμενων μορίων, ενώ τέλος κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων

διαφορετικών πειραμάτων διαχωρισμού χρειάζεται να λαμβάνονται υπόψη οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες διεξάγεται το πείραμα [22].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΖΕΟΛΙΘΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

1.Εισαγωγή: Κίνητρο, Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές

Οι ζεολιθικές μεμβράνες συνδυάζουν τα γενικά πλεονεκτήματα των ανόργανων μεμβρανών, όπως τη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και την ανθεκτικότητα σε διαλύτες σε συνδυασμό με την ικανότητα της μοριακής κοσκίνησης. Η εκλεκτική συναρτήσει σχήματος διαπερατότητα/διεξάτμιση σε συνδυασμό με την υδρόφιλη ή υδρόφοβη συμπεριφορά των ζεολιθικών μεμβρανών επιτρέπουν τη χρήση τους σε νέα πεδία εφαρμογών με κυριότερα τον διαχωρισμό αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες, την απομάκρυνση του νερού μέσω της διεργασίας διεξάτμισης ή την χρήση τους ως καταλυτικά υποστρώματα σε αντίστοιχες εφαρμογές. Ο διαχωρισμός μορίων διαφορετικού μεγέθους απαιτεί τη διαμόρφωση ενός ομοιόμορφου ζεολιθικού υμενίου δίχως ατέλειες ώστε να μην παρατηρείται το φαινόμενο διακρυσταλλικής μεταφοράς μάζας. Οι διαχωρισμοί αντίθετα που βασίζονται σε υδρόφιλες-υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις επιτυγχάνονται από τις ζεολιθικές μεμβράνες μέσω ενός συνδυασμού μεταφοράς μάζας δια μέσω τόσο των ζεολιθικών όσο και των μη ζεολιθικών πόρων.

Οι ανόργανες μεμβράνες συμπεριλαμβανομένων των ζεολιθικών παρουσιάζουν ειδικά πλεονεκτήματα με σημαντικότερα την επίδειξη σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, και αντοχής έναντι διαλυτών. Τα πλεονεκτήματα αυτά αποτελούν την κινητήρια δύναμη με σκοπό την επίλυση πρακτικών δυσκολιών που εμφανίζονται κατά τη χρήση των ζεολιθικών μεμβρανών όπως το υψηλό κόστος παραγωγής τους και η ανάπτυξη συστημάτων εφαρμογών τους.

Μπορεί να φανταστεί κανείς μία ιδανική ζεολιθική μεμβράνη ως έναν άπειρο ζεολιθικό μονοκρύσταλλο δύο διαστάσεων, δίχως την παρουσία διακρυσταλλικών κενών, σφαλμάτων στοίβας (stacking faults), οπών ή ρωγμών. Μία ιδανική μεμβράνη μοριακής κοσκίνησης είναι δυνατόν να διαχωρίσει συστατικά μιγμάτων ρευστών εξαιτίας διαφόρων μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα:

- Ο απλούστερος μηχανισμός είναι ο μοριακός αποκλεισμός, στην περίπτωση που τα συστατικά των αερίων ή υγρών μιγμάτων είναι μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους από τους πόρους της μεμβράνης (μοριακού ηθμού). Η εκλεκτικότητα στην περίπτωση όπου λαμβάνει χώρα διαχωρισμός μέσω του

μηχανισμού μοριακής κοσκίνησης, είναι ανεξάρτητη των συνθηκών θερμοκρασίας και μερικής πίεσης του ρευστού.

- Αξιοσημείωτος διαχωρισμός είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω αλληλεπίδρασης των μηχανισμών προσρόφησης και διάχυσης. Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλών μερικών πιέσεων, το ισχυρά προσροφημένο συστατικό του μίγματος πληρώνει τους πόρους, ενώ το ασθενώς προσροφημένο συστατικό απορρίπτεται. Έτσι η πλευρά του διηθήματος εμπλουτίζεται με το ισχυρά προσροφημένο συστατικό. Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλών μερικών πιέσεων, το ασθενώς προσροφημένο συστατικό το οποίο παρουσιάζει συνήθως και τον υψηλότερο συντελεστή διάχυσης είναι εκείνο που εμπλουτίζεται στην πλευρά του διηθήματος.

Οι μελλοντικές εφαρμογές των ζεολιθικών μεμβρανών θα εξαρτώνται τόσο από το είδος του ζεολίθου από το οποίο θα συντίθεται η μεμβράνη όσο και από την ποιότητα της μεμβράνης. Έως τώρα τρεις είναι οι τοπολογίες ζεολίθων οι οποίες έχουν ουσιαστικά χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ζεολιθικών μεμβρανών:

η τοπολογία LTA –με εύρος πόρου 0,43 nm και αναλογία Si/Al 1

η τοπολογία MFI - με εύρος πόρου 0,55 nm και αναλογία Si/Al 12.5-∞

η τοπολογία FAU- με εύρος πόρου 0,74 nm και αναλογία Si/Al 1.25-2.5

Με τους παραπάνω τύπους μεμβρανών, είναι δυνατόν να διαχωριστούν μίγματα σε μόρια μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους από τη διάμετρο του πόρου της αντίστοιχης ζεολιθικής δομής. Μία ακόμα παράμετρος είναι ότι το πορώδες σύστημα δεν “φράζεται ” από τα προς διαχωρισμό μόρια, φαινόμενο το οποίο είναι αποτέλεσμα της ισχυρής προσροφητικής αλληλεπίδρασης σε συνήθεις συνθήκες πειραμάτων διέλευσης. (p, T). Μόρια δηλαδή με μοριακό βάρος $< 200 \text{ gr mol}^{-1}$ στην υγρή φάση (διέλευση υγρών), στην αέρια φάση (διέλευση αερίων και ατμών) και στη μεταβατική κατάσταση από την υγρή στην αέρια φάση (διεξάτμιση) είναι δυνατόν να διαχωριστούν από μία ζεολιθική μεμβράνη. Οι μεμβράνες σιλικαλίτη-1 τοπολογίας MFI είναι προς το παρόν οι μοναδικές ζεολιθικές μεμβράνες οι οποίες συντίθεται με τρόπο τέτοιο, ώστε τα αέρια ή οι ατμοί να διαχωρίζονται εξαιτίας του μοριακού μεγέθους των συστατικών τους (μοριακή κοσκίνηση). Παρ’όλα αυτά, εάν ένα συστατικό του αερίου μίγματος τροφοδοσίας συμπυκνώνεται στους μεσοπόρους της μεμβράνης ή κατά τη διεξάτμιση, η

μεταφορά μέσω των μη ζεολιθικών πόρων περιορίζεται, ώστε ακόμα και οι μεμβράνες εκείνες που εμπεριέχουν μεσοπόρους να επιδεικνύουν εξαιρετική διαχωριστική συμπεριφορά.

2. Σχηματισμός ζεολιθικών υμενίων στην επιφάνεια κεραμικών υποστρώματων

Τα πορώδη κεραμικά με ασύμμετρη εγκάρσια διατομή χρησιμοποιούνται εξαιρετικά συχνά ως υποστρώματα για την κρυστάλλωση ζεολιθικών υμενίων. Τα υποστρώματα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ με κατά μέσο όρο μέγεθος πόρων της τάξης των 0,2 μm ή 0,06 μm (στρώμα μικροδιήθησης) έχουν επιδείξει υψηλή καταλληλότητα για τη κρυστάλλωση των ζεολιθικών υμενίων μεμβρανών. Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy-dispersive spectroscopy EDS) έδειξε ότι εξαιτίας των δριμυιών συνθηκών κρυστάλλωσης, τα σωματίδια αργιλίου του υποστρώματος διαλυτοποιούνταν και ενσωματώνονταν στη δομή της ζεολιθικής μεμβράνης, προκαλώντας για παράδειγμα μερική οξύτητα στη ζεολιθική μεμβράνη “silicalite-1”, ειδικότερα στις περιοχές εκείνες της μεμβράνης πλησίον του υποστρώματος. Μέσω καταλυτικών διεργασιών οι ιδιότητες διέλευσης τις οποίες επιδεικνύει η μεμβράνη μεταβάλλονται, φαινόμενο το οποίο είναι ανάλογο με την πλήρωση των πολυμερικών μεμβρανών. Με σκοπό λοιπόν να αποκλειστεί το φαινόμενο ενσωμάτωσης τρισθενών στοιχείων όπως του αργιλίου στη δομή της μεμβράνης, προτείνονται υποστρώματα από TiO_2 και ZrO_2 τα οποία εμφανίζουν χημική σταθερότητα.

Ο λόγος για τον οποίο τα κεραμικά υποστρώματα χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην παρασκευή υποστηριγμένων ζεολιθικών μεμβρανών είναι η επαρκής ομοιότητα των συντελεστών θερμικής διαστολής του πορώδους κεραμικού υποστρώματος και του ζεολιθικού υμενίου καθώς επίσης η χημική και θερμική σταθερότητα των δύο επιπέδων που αποτελούν τη σύνθετη αυτή μεμβράνη. Επιπλέον τα κεραμικά αυτά υποστρώματα είναι δυνατόν να παρασκευαστούν με μία ευρεία κατανομή διαμέτρων πόρων και σε μία ποικιλία διαμορφώσεων από επίπεδες μέχρι κυλινδρικές.

3. Διαπερατότητα από μία ιδανική ζεολιθική μεμβράνη

Η αρχή διαχωρισμού η οποία βασίζεται στον αποκλεισμό μορίων είναι σχετικά απλή για την περίπτωση που η ζεολιθική μεμβράνη δρα ως μοριακός ηθμός με εκλεκτικότητα σχήματος. Βάσει του πρώτου νόμου του Fick σε στατικές συνθήκες, η

ροή J ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας στη μόνιμη κατάσταση δίνεται από την εξίσωση:

$$J = -Dgradc \quad (1)$$

όπου c είναι η συγκέντρωση του αερίου στη μεμβράνη και D είναι ο συντελεστής διάχυσης. Ο συντελεστής διάχυσης D αυξάνεται εκθετικά με την θερμοκρασία σύμφωνα με την έκφραση Arrhenius:

$$D = D_o \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

Η προσροφημένη ποσότητα μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται σύμφωνα με την εξίσωση van't Hoff για την προσρόφηση

$$K_{ads} = K_o \exp(E_{ads}/RT) \quad (3)$$

όπου E_{ads} είναι η θερμότητα προσρόφησης, ενώ K_{ads} και K_o αποτελούν τη σταθερά Henry και τον προ-εκθετικό της παράγοντα αντίστοιχα.

Στη βιβλιογραφία προτείνεται μία γενική ταξινόμηση των ζεολιθικών μεμβρανών η οποία βασίζεται σε μία πρότυπη μεμβράνη τοπολογίας MFI. Από τον συνδυασμό των τριών παρακάτω βασικών σταδίων διέλευσης προκύπτουν έξι μηχανισμοί μεταφοράς:

-το προσροφημένο στην εξωτερική επιφάνεια της μεμβράνης MFI στρώμα δρα ως εμπόδιο στη μεταφορά,

-εκλεκτική προσρόφηση ενός ή περισσότερων συστατικών του μίγματος στους πόρους της μεμβράνης και

- εξαρτημένη από το μέγεθος των μορίων ενεργοποιημένη διάχυση μέσω της ζεολιθικής δομής.

Με χρήση του παραπάνω πρότυπου, είναι δυνατόν να υπολογίσει κανείς τον παράγοντα διαχωρισμού για ισχυρώς ή ασθενώς προσροφημένα αέρια και για μίγματα αποτελούμενα από μικρού και μεγάλου μεγέθους μόρια.

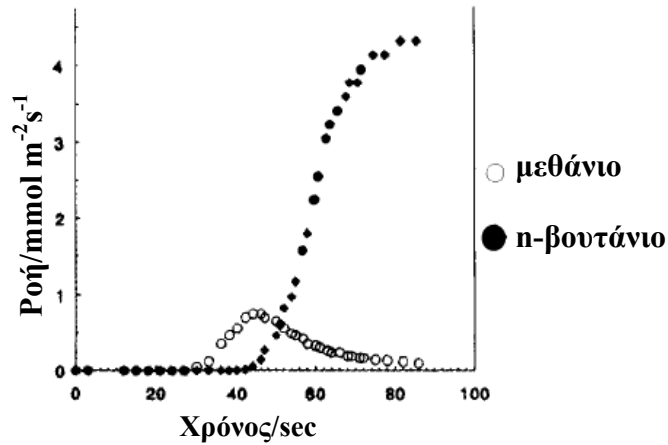
3.1. Αλληλεπίδραση προσρόφησης και διάχυσης

Αρκετά συχνά συναντάται η περίπτωση στην οποία οι ζεολιθικές μεμβράνες διαχωρίζουν συστατικά μιγμάτων ρευστών παρά το γεγονός ότι τα προς διαχωρισμό συστατικά είναι ικανά να διέλθουν μέσω των ζεολιθικών πόρων εξαιτίας του

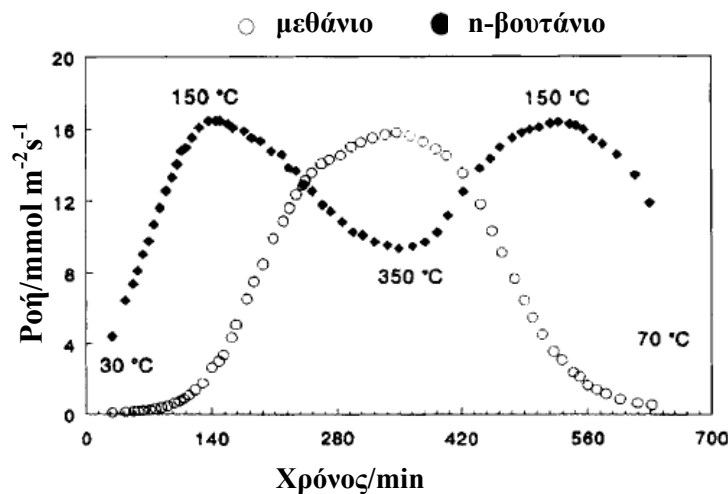
γεωμετρικού τους μεγέθους. Στην περίπτωση αυτή, κατά αναλογία με το μοντέλο διάλυσης-διάχυσης το οποίο ισχύει για τις οργανικές πολυμερικές μεμβράνες, ο διαχωρισμός μιγμάτων ελέγχεται από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στη διαφορετική συμπεριφορά προσρόφησης και διάχυσης που παρουσιάζουν τα συστατικά του μίγματος. Ένας εμπειρικός κανόνας για τη διαχωριστική συμπεριφορά μίας ζεολιθικής μεμβράνης είναι ο εξής: σε συνθήκες υψηλών μερικών πιέσεων και χαμηλών θερμοκρασιών, π.χ. $\theta < 100$ °C, η συμπεριφορά προσρόφησης καθορίζει το μηχανισμό διαχωρισμού ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες ($\theta > 200$ °C) η απόδοση της μεμβράνης καθορίζεται από τη συμπεριφορά διάχυσης.

Στο στάδιο όπου η πλήρωση των πόρων έχει σχεδόν ολοκληρωθεί, η εκλεκτικότητα της μεμβράνης καθορίζεται κυρίως από την αποκατάσταση της ισορροπίας προσρόφησης του μίγματος γεγονός που ευνοεί τα ισχυρώς προσροφημένα μόρια έναντι των ασθενώς προσροφημένων ώστε να επιτυγχάνονται υψηλοί παράγοντες διαχωρισμού. Κύριο χαρακτηριστικό αυτού του τρόπου διαχωρισμού είναι ότι οι παράγοντες διαχωρισμού για τα πραγματικά μίγματα είναι διαφορετικοί από τις διαπερατοεκλεκτικότητες που προκύπτουν από μετρήσεις της διαπερατότητας απλών αερίων. Η ροή ασθενώς προσροφημένων μορίων όπως του υδρογόνου και του μεθανίου είναι δυνατόν να σημειώσουν πτώση κατά αρκετές τάξεις μεγέθους παρουσία ισχυρώς προσροφημένων μορίων όπως του n-βουτανίου ή του SF₆.

Μία πειστική απόδειξη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διεργασιών προσρόφησης και διάχυσης αποτελεί η διέλευση του μίγματος μεθανίου/ n-βουτανίου από μία μεμβράνη τύπου MFI. Χρησιμοποιώντας μία θερμικά κατεργασμένη μεμβράνη, η ροή μεθανίου προσεγγίζει τη μέγιστη τιμή της σε 45 sec και κατόπιν μειώνεται. Η ροή του n-βουτανίου σημειώνει συνεχή αύξηση και στη μόνιμη κατάσταση, κατόπιν 120 sec, η συνδυασμένη ροή διαμέσου της μεμβράνης αποτελείται κυρίως από n-βουτάνιο με το παράγοντα διαχωρισμού για το μίγμα να λαμβάνει την τιμή $\alpha_{\text{n-βουτάνιο/μεθάνιο}} \approx 50$. Η καμπύλη μεταβολής των τιμών των ροών n-βουτανίου και μεθανίου ενός μίγματος μεθανίου/n-βουτανίου παρουσιάζεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1: Μεταβατική συμπεριφορά διέλευσης του μίγματος μεθανίου/n-βουτανίου (1:1) μέσω μεμβράνης σιλικαλίτη-1 σε μεταλλικό υπόστρωμα και σε θερμοκρασία 25 °C [23].



Σχήμα 2: Επίδραση της κυκλικής μεταβολής της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά διέλευσης μίγματος μεθανίου/n-βουτανίου (1:1) μέσω μεμβράνης σιλικαλίτη-1 σε μεταλλικό υπόστρωμα και σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης (ρυθμοί ανόδου/καθόδου θερμοκρασίας: 1 °C/min/1,5 °C/min [23]).

Από ξεχωριστές μετρήσεις των ροών μεθανίου και n-βουτανίου, θα περίμενε κανείς την αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή την εμφάνιση μίας διαπερατοεκλεκτικότητας ίσης με 3 υπέρ του μεθανίου. Εξαιτίας παρ'όλα αυτά της ισχυρής προσρόφησης των μορίων του n-βουτανίου, μόλις κάποιο μόριο μεθανίου καταφέρνει να εισέλθει στους ζεολιθικούς πόρους, ενώ η ενδοκρυσταλλική κινητικότητα του μεθανίου μειώνεται εξαιτίας του φαινομένου "φραγής των πόρων" από τα μόρια του n-βουτανίου. Η επίδραση της

θερμοκρασίας στη διερχόμενη ροή παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 2. Αποτέλεσμα της εξάρτησης από τη θερμοκρασία τόσο της προσρόφησης όσο και της διάχυσης του μίγματος είναι η ροή του μεθανίου να ξεπερνά σε τιμή τη ροή του n-βουτανίου σε θερμοκρασία $T \geq 230$ °C.

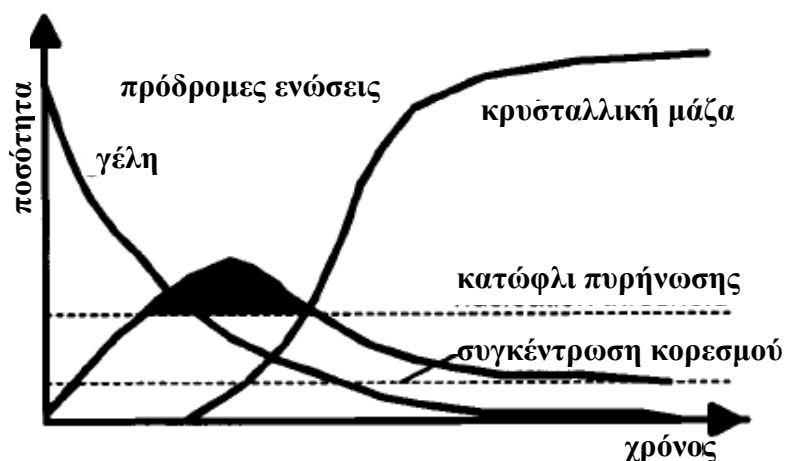
4. Μέθοδοι παρασκευής ζεολιθικών μεμβρανών

Ανάμεσα στις διάφορες τεχνικές παρασκευής ζεολιθικών μεμβρανών, ο σχηματισμός σύνθετων μεμβρανών φαίνεται πως αποτελεί την πλέον υποσχόμενη τεχνική σε μεγάλης έκτασης εφαρμογές. Η τεχνική που χρησιμοποιείται συχνότερα παρόλα αυτά είναι ο σχηματισμός λεπτών επιφανειακών ζεολιθικών υμενίων. Το υμένιο αυτό είναι δυνατόν να κρυσταλλώνεται υδροθερμικά σε ένα στάδιο στην επιφάνεια του υποστρώματος ή στο εσωτερικό των πόρων του (pore plugging), μία τεχνική που συχνά αποκαλείται απευθείας ή επιτόπια (in situ) κρυστάλλωση. Στην περίπτωση που το ζεολιθικό υμένιο διαμορφώνεται σε πολλαπλά στάδια χρησιμοποιώντας νανοσωματιδιακούς κρυστάλλους (seeds) οι οποίοι προσκολλώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου και αναπτύσσονται συγχρόνως σχηματίζοντας ένα συνεχές υποστηριγμένο ζεολιθικό υμένιο κατά τη διάρκεια μίας επακόλουθης υδροθερμικής σύνθεσης, η μέθοδος αναφέρεται ως υποβοηθούμενη από νανοσωματίδια (seeding-assisted) κρυστάλλωση.

4.1. Ειδικά χαρακτηριστικά της συνθετικής διαδικασίας παρασκευής ζεολιθικών μεμβρανών

Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθούν οι ιδιαιτερότητες που περιλαμβάνει η διεργασία της κρυστάλλωσης των ζεολιθικών υμενίων σε υποστρώματα. Από το σχήμα 3 είναι δυνατόν να παρατηρήσει κανείς ότι χρειάζεται αρχικά να σχηματιστούν οι πρόδρομες ενώσεις για την πυρήνωση και τη συνεπακόλουθη κρυσταλλική ανάπτυξη. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων στο μίγμα προσεγγίζει ένα κατώφλι, ακόμη περισσότερες πρόδρομες ενώσεις πυρηνώνονται ανά διαστήματα και σχηματίζουν κρυσταλλικά νανοσωματίδια (seeds) τα οποία με τη σειρά τους είναι πιθανότερο να αναπτυχθούν σε κρυστάλλους έναντι της διαλυτοποίησής τους. Καθώς η συγκέντρωση των πρόδρομων συστατικών στο διάλυμα μειώνεται, παύουν να σχηματίζονται νέοι πυρήνες και λαμβάνει χώρα αποκλειστικά η κρυσταλλική ανάπτυξη

έως ότου η συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων φτάσει σε μία κρίσιμη τιμή όπου και τερματίζεται η κρυσταλλική ανάπτυξη. Το μοντέλο αυτό κρυσταλλικής ανάπτυξης αν και απλοποιημένο, έχει ισχύ στην περίπτωση ανάπτυξης συγκεκριμένων ζεολιθικών φάσεων σε δεδομένη θερμοκρασία και για μία ειδική κατηγορία συνθέσεων.



Σχήμα 3: Γραφική απεικόνιση των βασικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ζεολιθικής κρυστάλλωσης [24].

Η κρυσταλλική ζεολιθική φάση η οποία σχηματίζεται είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη σε σύγκριση με το αρχικό αντιδρόν μίγμα. Παρ'όλα αυτά η ζεολιθική φάση είναι μετασταθής, εφόσον εμφανίζει την τάση να μετασχηματίζεται σε θερμοδυναμικά σταθερότερη κρυσταλλική ζεολιθική φάση ή σε μία μη πορώδη συμπυκνωμένη δομή. Οι σχηματισμένοι ζεολιθικοί κρύσταλλοι είναι επίσης δυνατόν να διαλυτοποιηθούν ξανά εάν βρίσκονται σε επαφή με το μητρικό διάλυμα σε υψηλές θερμοκρασίες και για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι θεωρήσεις αυτές καταδεικνύουν την αστάθεια που παρουσιάζουν οι ζεολιθικές δομές με τη μετασταθή θερμοδυναμικά συμπεριφορά τους να εντοπίζεται μεταξύ του αρχικού αντιδρώντος μίγματος και πυκνότερων μη πορωδών φάσεων.

Μία επιπρόσθετη, αποκαλούμενη ως δευτεροταγής διεργασία σχηματισμού είναι δυνατόν να λάβει χώρα στην επιφάνεια των νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών (seeds) ή των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Σκόνη και άλλα εξωτερικά σωματίδια είναι επίσης δυνατόν να εκκινήσουν μία ανεπιθύμητη πυρήνωση και συνεπακόλουθη κρυσταλλική ανάπτυξη. Η κρυστάλλωση των υμενίων της μεμβράνης στην επιφάνεια υποστρωμάτων πραγματοποιείται σύμφωνα με τον μηχανισμό της πρωτοταγούς ετερογενούς πυρήνωσης, ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται νανοσωματιδιακοί κρύσταλλοι

(seeds), εξαιτίας της δευτεροταγούς πυρήνωσης. Η παραπάνω διάκριση ταυτόχρονα με τη γνώση τρόπων μέσω των οποίων είναι δυνατόν να επηρεαστεί η διεργασία πυρήνωσης, ευνοούν την ελεγχόμενη παρασκευή μίας ζεολιθικής μεμβράνης και τον περιορισμό περαιτέρω σταδίων μη ελεγχόμενης πυρήνωσης.

Παρακάτω γίνεται αναφορά σε μία σειρά αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών της διεργασίας κρυστάλλωσης των ζεολιθικών υμενίων στην επιφάνεια πορώδων υποστρωμάτων:

- Η ετερογενής πυρήνωση λαμβάνει χώρα τόσο στη γεωμετρικά εξωτερική επιφάνεια του υποστρώματος καθώς επίσης και στο εσωτερικό του πορώδους συστήματος του σε συνθήκες επαρκούς υπερκορεσμού.
- Εάν νανοσωματιδιακοί κρύσταλλοι (seeds) οι οποίοι έχουν σχηματιστεί εξωτερικά προσκολληθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος, πραγματοποιείται κρυσταλλική ανάπτυξη και συγχρόνως δευτεροταγή πυρήνωση στην επιφάνεια των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων. Για το λόγο αυτό τα προς κρυστάλλωση αντιδρώντα διαλύματα που χρησιμοποιούνται επιλέγονται σε μεγάλες αραιώσεις, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός νέων νανοσωματιδιακών κρυσταλλίων και να αναπτύσσονται αποκλειστικά τα αρχικά νανοσωματίδια σχηματίζοντας ένα ενιαίο και συνεκτικό υμένιο.
- Κατά την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης από τους νανοσωματιδιακούς κρυσταλλίτες, ο λόγος της επιφάνειας ως προς τον όγκο των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων αυξάνεται, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση κρυστάλλωσης σε διάλυμα που δεν εμπεριέχει νανοσωματίδια (free solution). Το παραπάνω συμπέρασμα που προκύπτει πειραματικά βασίζεται στο γεγονός ότι κατά την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης, λαμβάνει χώρα συνήθως μία παράλληλη πυρήνωση, η οποία και προκαλεί μία διεύρυνση της επιφάνειας. Κατά την επακόλουθη διεργασία της διακρυσταλλικής ανάπτυξης, οι ανεξάρτητοι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ταυτόχρονα σχηματίζοντας ένα συνεκτικό κρυσταλλικό υμένιο και ο λόγος της επιφάνειας ως προς τον όγκο παρουσιάζει δραστική μείωση.
- Η διάχυση των πρόδρομων συστατικών στο διάλυμα γίνεται με ρυθμό ο οποίος δεν υπόκειται σε περιορισμούς. Εφόσον η κρυσταλλική ανάπτυξη καθορίζεται από μία επιφανειακή διεργασία πρώτης τάξης, ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης μειώνεται με την μείωση της προσβάσιμης επιφάνειας.

- Για την διακρυσταλλική ανάπτυξη, η οποία καθίσταται απαραίτητη ώστε να καλυφθούν τα κενά μεταξύ των κρυστάλλων, το ιξώδες του αντιδρώντος διαλύματος, χρειάζεται να είναι χαμηλό ώστε να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας στις στενές σχισμές. Η κινητήρια δύναμη η οποία προκαλεί τη διάχυση είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης. Για το λόγο αυτό, το χαμηλό ιξώδες του αντιδρώντος μίγματος είναι προτιμότερο να επιτυγχάνεται, μέσω υψηλότερων θερμοκρασιών, παρά μέσω αραιώσεων. Ακόμη ένας τρόπος μείωσης του ιξώδους στο αντιδρόν μίγμα, βασίζεται σε μία αύξηση της τιμής pH, η οποία προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των χαλαρά συνδεδεμένων ατόμων πυριτίου.
- Κατά τη διάρκεια της διακρυσταλλικής ανάπτυξης των απομονωμένων κρυστάλλων σε ένα συνεκτικό υμένιο δίχως διάκενα, μία μεγάλου μεγέθους επιφανειακή σχισμή βρίσκεται σε επαφή με ένα μικρό όγκο του αντιδρώντος διαλύματος. Έτσι εκτός από την κρυσταλλική ανάπτυξη, είναι δυνατόν να συμβεί μία έντονη ετερογενής δευτεροταγής πυρήνωση στο εσωτερικό της σχισμής, η οποία είναι πιθανό να οδηγήσει σε στεγάνωση του μακροσκοπικού αυτού σχισμοειδούς πόρου από αρκετούς σε αριθμό και μικρούς σε μέγεθος κρυστάλλους που ανάμεσα τους διαθέτουν διακρυσταλλικούς προς μεταφορά πόρους. Με μία θερμική ή υδροθερμική κατεργασία αμέσως μετά τη σύνθεση αυτή είναι πιθανό να επιτευχθεί μία επαναδιευθέτηση των κρυστάλλων αυτών ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες της τελικής μεμβράνης.

4.2. Υδροθερμική σύνθεση: Απευθείας ή επιτόπια κρυστάλλωση (*in situ*)

Στην ενότητα αυτή αναλύονται εκτενώς οι αρχές στις οποίες βασίζεται η συνθετική τεχνική της επιτόπιας κρυστάλλωσης (*in situ*). Σε αυτή τη μέθοδο απευθείας υδροθερμικής κρυστάλλωσης των ζεολιθικών υμενίων μεμβρανών, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, χρησιμοποιούνται εκτενώς πορώδη υποστρώματα, όπως κεραμικά και ανοξείδωτο ατσάλι. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου αυτής, το υπόστρωμα εμβαπτίζεται στο πρόδρομο μίγμα το οποίο αποτελεί είτε ένα διαυγές διάλυμα (*clear solution*), είτε ένα υδατικό σύστημα κολλοειδούς γέλης (*sol-gel*) το οποίο τοποθετείται εντός αυτόκλειστου και θερμαίνεται έως τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Έως τώρα, μία σειρά από μηχανισμούς ανάπτυξης ζεολιθικών υμενίων στην επιφάνεια μεσοπορωδών κεραμικών ή μεταλλικών υποστρωμάτων υπό υδροθερμικές συνθήκες έχουν αποτελέσει θέμα εκτενούς μελέτης. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός

υποδεικνύει την αρχική απευθείας προσκόλληση των αναπτυσσόμενων νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών στην επιφάνεια του υποστρώματος, κατόπιν της οποίας αναπτύσσονται μικροκρύσταλλοι στα διάκενα ανάμεσα τους σχηματίζοντας τελικά ένα συνεκτικό υμένιο. Ένας δεύτερος προτεινόμενος μηχανισμός υποδεικνύει τον αρχικό σχηματισμό ενός στρώματος γέλης στην επιφάνεια του υποστρώματος. Εν συνεχεία κρυσταλλικοί πυρήνες σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του στρώματος γέλης και του διαλύματος που κρυσταλλώνεται μέσω της γέλης κατά τη κατεύθυνση του υποστρώματος. Έχει επίσης προταθεί η ταυτόχρονη συμβολή στην κρυσταλλική ανάπτυξη διαφορετικών μηχανισμών, με τους πυρήνες να σχηματίζονται στην υγρή φάση ή απευθείας στην επιφάνεια του υποστρώματος και με τα αντιδρώντα συστατικά να προέχονται είτε από την υγρή φάση είτε από την προσκολλημένη στην επιφάνεια του υποστρώματος φάση γέλης.

Η σημαντικότερη δυσκολία που ανακύπτει κατά το σχηματισμό των ζεολιθικών μεμβρανών δεν φαίνεται να αποτελεί τόσο ο ίδιος ο σχηματισμός του ζεολιθικού υμενίου, αλλά ο έλεγχος του πάχους του υμενίου αυτού καθώς και ο προσανατολισμός των κρυστάλλων που το συνθέτουν. Η χρήση (1) ενός πρόδρομου μίγματος υψηλής αραίωσης και (2) ενός υποστρώματος καλυμμένου από νανοσωματιδιακούς κρυσταλλίτες “seeds” αποτελούν δύο μεθόδους που στόχο έχουν να περιορίσουν τη δευτεροταγή πυρήνωση. Τα ζεολιθικά υμένια παρουσιάζουν συνήθως έναν εκλεκτικό κρυσταλλικό προσανατολισμό εφόσον οι αναπτυσσόμενοι ζεολιθικοί πυρήνες επιδεικνύουν μία εξαρτημένη από τον ανάλογο μηχανισμό εκλεκτική κατεύθυνση ανάπτυξης. Εξαιτίας των αλληλεπιδρώντων παραμέτρων όπως είναι η διάρκεια αντίδρασης, η θερμοκρασία, η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος και το είδος του υποστρώματος, είναι δύσκολο να ελεγχθεί ο κρυσταλλικός προσανατολισμός των ζεολιθικών υμενίων.

Για μία πολυκρυσταλλική ζεολιθική μεμβράνη, τα διάκενα μεταξύ των κρυστάλλων χρειάζεται να σφραγιστούν μέσω της διακρυσταλλικής τους ανάπτυξης, η οποία συνήθως επιφέρει αύξηση του πάχους του ζεολιθικού υμενίου. Ογκώδεις και ασύνταχτοι κρύσταλλοι είναι πιθανόν να σχηματιστούν επιφανειακά και για το λόγο αυτό οι περισσότερες ζεολιθικές μεμβράνες που συντίθενται απευθείας από την υγρή φάση διαθέτουν σχετικά μεγάλο πάχος. Η χρήση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seeds” είναι πιθανό να αποτελεί μία μέθοδο μείωσης του πάχους του ζεολιθικού υμενίου της μεμβράνης, αύξησης της διαπερατότητας και ελέγχου του κρυσταλλικού προσανατολισμού.

4.3. Υδροθερμική σύνθεση: Τεχνικές βασισμένες στη χρήση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seeds”

Με σκοπό την αποσύζευξη του σταδίου της πυρήνωσης από το στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης χρησιμοποιείται εκτενώς η τεχνική εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών (seeding technique) μέσω της οποίας πραγματοποιείται ελεγχόμενη ανάπτυξη των υποστηριγμένων ζεολιθικών μεμβρανών. Οι μέθοδοι παρασκευής των κρυσταλλικών αυτών νανοσωματιδίων είναι αρκετές, ενώ τον σχηματισμό τους διαδέχεται η προσκόλληση τους στην επιφάνεια του μεσοπορώδους κεραμικού ή μεταλλικού υποστρώματος. Η τεχνική της χρήσης νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών έχει σαν στόχο τη μείωση του πάχους του ζεολιθικού υμενίου της μεμβράνης, και την αύξηση του ρυθμού διέλευσης, διατηρώντας παράλληλα τον έλεγχο του κρυσταλλικού προσανατολισμού.

Η τεχνική της υποβοηθούμενης από νανοσωματίδια κρυστάλλωσης, ευνοεί τον σχηματισμό σχετικά λεπτών ζεολιθικών υμενίων (1-3 μm), τα οποία εμφανίζουν υψηλές τιμές διέλευσης. Συνεκτικά ζεολιθικά υμένια είναι δυνατόν να προκύψουν, εφόσον η διακρυσταλλική ανάπτυξη μεταξύ των νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών είναι επιτυχής. Συχνά παρ’όλα αυτά παρατηρείται το φαινόμενο μη ζεολιθικής μεταφοράς μέσω των διακρυσταλλικών κενών. Ο συνδυαστικός αυτός μηχανισμός μεταφοράς είναι δυνατόν να προκαλεί υψηλές τιμές εκλεκτικότητας η οποία όμως δεν βασίζεται στο μέγεθος των προς διαχωρισμό μορίων. Συνήθως, τα λεπτά αυτά ζεολιθικά υμένια των σύνθετων μεμβρανών τα οποία διαμορφώνονται μέσω της τεχνικής “seeding” είναι προσανατολισμένα. Στην περίπτωση δηλαδή που η κρυσταλλική ζεολιθική δομή που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό μεμβράνης είναι ανισότροπη, οι ανεξάρτητοι κρύσταλλοι που συνθέτουν το ζεολιθικό υμένιο της μεμβράνης εμφανίζουν έναν εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Στην περίπτωση σχηματισμού για παράδειγμα ενός ζεολιθικού κρυσταλλικού υμενίου τύπου MFI, ο άξονας c των κρυστάλλων προσανατολίζεται συνήθως κάθετα στο υπόστρωμα. Η χρήση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών, επιτρέπει τη χρήση αντιδρώντων μιγμάτων σε υψηλότερες αραιώσεις, όπως για παράδειγμα κατά τη σύνθεση ζεολιθικών μεμβρανών MFI όπου χρησιμοποιούνται πρόδρομα μίγματα με αναλογίες H_2O/SiO_2 20 έως 30. Κατά συνέπεια, η δευτεροταγής πυρήνωση περιορίζεται και το 5 έως 15% της συνολικής

ποσότητας των κρυστάλλων που σχηματίζεται εμπεριέχεται στη μεμβράνη. Οι νανοσωματιδιακοί κρυσταλλίτες δεν εμφανίζουν ένα χαρακτηριστικό κρυσταλλικό σχήμα, αλλά χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ανακλάσεις στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X. Και ενώ τα αρχικά προϊόντα πυρήνωσης διαλυτοποιούνται ή εμφανίζουν ανάλογες πιθανότητες ανάπτυξης, οι νανοσωματιδιακοί κρυσταλλίτες επιδεικνύουν υψηλή σταθερότητα ώστε να αναπτυχθούν σε ένα περιβάλλον επαρκούς σύστασης σε αντιδρώντα σε ζεολιθικούς κρυστάλλους χαρακτηριστικού σχήματος [25].

4.3.1. Σχηματισμός του υμενίου νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seed layer”

Έως τώρα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών “seeds” σε υποστρώματα, σχηματίζοντας είτε ένα μονοστοιβαδικό, είτε ένα πολυστοιβαδικό επίπεδο από νανοσωματίδια. Η εναπόθεση των μονοστοιβαδικών αυτών νανοκρυσταλλικών υμενίων σε επιφάνειες βασίζεται είτε σε ηλεκτροστατική έλξη, είτε σε ανάπτυξη χημικών δεσμών ανάμεσα στα νανοσωματίδια και το υπόστρωμα. Σε εφαρμογές μεμβρανών, τα πολύ λεπτά υμένια παρουσιάζουν συνήθως περισσότερα πλεονεκτήματα. Το πάχος του στρώματος νανοσωματιδίων ορίζει και το χαμηλότερο όριο πάχους του ζεολιθικού υμενίου, ενώ ένα μονόστοιβαδικό υμένιο νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών ίσως είναι και το λεπτότερο που μπορεί να προκύψει και το οποίο να παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα.

Μία μέθοδος μονοστοιβαδικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων η οποία και αρχικά αναπτύχθηκε από τον Sterte et al. βασίστηκε στην ηλεκτροστατική έλξη των νανοσωματιδίων με την επιφάνεια του υποστρώματος μέσω της χρήσης κατιονικών πολυμερικών μορίων. Τα κολλοειδή κρυσταλλικά νανοσωματίδια που προκύπτουν προσδένονται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων σχηματίζοντας ένα μονόστρωμα από κολλοειδείς ζεολιθικούς νανοσωματιδιακούς κρυσταλλίτες προσροφημένο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μέσω της τεχνικής αυτής η οποία βασίζεται στη χρήση κατιονικών πολυμερών για την προσκόλληση νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών στο υπόστρωμα είναι δυνατό να σχηματιστεί ένα μονόστρωμα από νανοσωματίδια. Με επανάληψη της προσρόφησης κολλοειδών νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών στο υπόστρωμα είναι πιθανόν να εναποτεθούν διπλά ή ακόμα και πολλαπλά στρώματα νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών. Η μέθοδος αυτή που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο σχηματισμό λεπτών ζεολιθικών υμενίων ZSM-5 στην επιφάνεια επίπεδων και μη πορωδών υποστρωμάτων από χρυσό ή quartz αποδείχθηκε ευέλικτη και επαναλήψιμη και για το λόγο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί έως

τώρα στην επικάλυψη αρκετών τύπων υποστρωμάτων πορωδών (κεραμικά και από ανοξειδωτο ατσάλι) και μη (υποστρώματα πυριτίου), διαφορετικής χημική σύστασης και γεωμετρίας.[25],[26].

Μία επίσης ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι η χημική αγκίστρωση των ζεολιθικών νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μία ένωση “halopropylsilyl” χρησιμοποιείται με σκοπό να προσκολληθούν τα κρυσταλλικά νανοσωματίδια στο υπόστρωμα μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Η ένωση “halopropylsilyl” είναι πολύ ευαίσθητη σε συνθήκες υγρασίας και για το λόγο αυτό η διεργασία εναπόθεσης χρειάζεται να διεξαχθεί σε ξηρό περιβάλλον, γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα της. Σε περιβάλλον τολουολίου και υπό συνεχή ροή ενός αδρανούς αερίου οι ομάδες “halopropyl” αγκιστρώνονται στην επιφάνεια των υποστρωμάτων μέσω των δεσμών σιλοξανίου (siloxane) και αμέσως αντιδρούν με τις ομάδες υδροξυλίου της επιφάνειας των ζεολιθικών κρυστάλλων [26], [27].

Άλλες μέθοδοι οι οποίες έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών βασίζονται στις τεχνικές επικάλυψης μέσω εμπάπτισης (dip coating) και μέσω περιστροφής (spin coating). Οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για το σχηματισμό ζεολιθικών μεμβρανών τοπολογίας MFI. Το πάχος του υμενίου των νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών είναι δυνατόν να ελεγχθεί μέσω μεταβολής της συγκέντρωσης του αιωρήματος των νανοσωματιδίων ή της διάρκειας που διαρκεί η εναπόθεση. Μία ακόμα μέθοδος εναπόθεσης που τελευταία άρχισε να διαδίδεται είναι η προσκόληση ζεολιθικών κρυστάλλων μέσω τριβής τους (rubbing) με την επιφάνεια ενός επικαλυμμένου με πολυμερές υποστρώματος α-αργιλίας [25], [26].

4.4. Μηχανισμός ανταγωνιστικής ανάπτυξης

Στην περίπτωση κατά την οποία το ποσοστό δευτεροταγούς πυρηνοποίησης το οποίο λαμβάνει χώρα είναι χαμηλό και οι κρύσταλλοι που συντίθεται ελεύθερα στο αντιδρόν μίγμα δεν προσκολλώνται στην επιφάνεια του υποστρώματος, ο μηχανισμός “ανταγωνιστικής ανάπτυξης” ελέγχει την ανάπτυξη του ζεολιθικού υμενίου [26]. Αυτό το πρότυπο κρυσταλλικής ανάπτυξης εξηγεί το σχηματισμό υμενίων τα οποία κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τους εμφανίζουν έναν εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό οι κρύσταλλοι ξεκινούν να σχηματίζονται από τυχαίως προσανατολισμένους κρυσταλλικούς πυρήνες ή

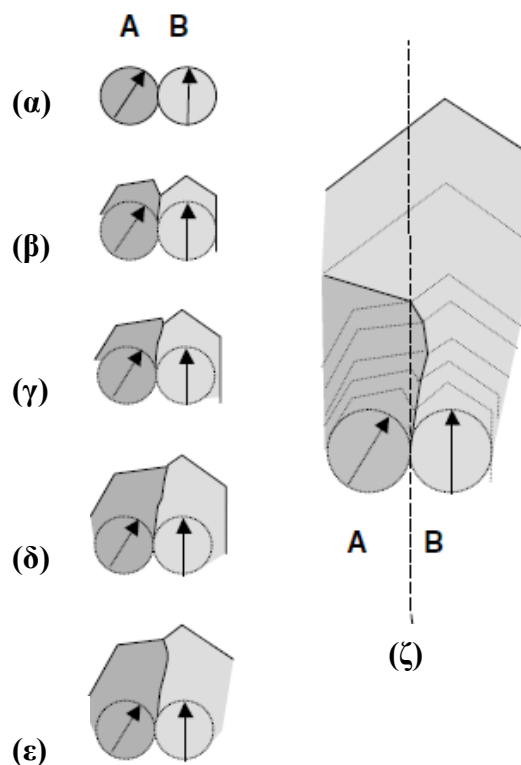
νανοσωματίδια “seeds” [28] . Κατά τα αρχικά στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, οι κρυσταλλίτες αυτοί οι οποίοι παρουσιάζουν ανισοτροπία αναπτύσσονται προς όλες τις πιθανές κατευθύνσεις, αλλά οι ρυθμοί ανάπτυξης κατά μήκος των ανεξάρτητων κρυσταλλογραφικών αξόνων είναι διαφορετικοί όπως συμβαίνει σε πολλούς ζεόλιθους. Αναμένεται λοιπόν ότι ο άξονας κατά μήκος του οποίου παρατηρείται ο ταχύτερος ρυθμός ανάπτυξης για κάθε κρύσταλλο αποκλίνει σε διαφορετική έκταση από την επιφάνεια του υποστρώματος. Όταν οι δύο κρύσταλλοι συναντώνται, η έμπροσθεν όψη του λιγότερο κατακόρυφου κρυστάλλου, θα έρθει σε επαφή με την πλάγια όψη ενός περισσότερο κατακόρυφου, με αποτέλεσμα να διακοπεί η ανάπτυξη του, ενώ αντίθετα ο κατακόρυφος κρύσταλλος συνεχίζει να αναπτύσσεται. Ομοίως, όταν ο κατακόρυφος αυτός κρύσταλλος συναντήσει έναν κρύσταλλο με ακόμη μεγαλύτερη κατακόρυφη κλίση, θα ολοκληρώσει την ανάπτυξη του σε μία πλευρά του κατακόρυφου αυτού κρυστάλλου, ο οποίος δεν διαθέτει άλλη δυνατότητα πέρα από το να συνεχίσει να αναπτύσσεται. Σαν συνέπεια του μηχανισμού ανταγωνιστικής ανάπτυξης ο οποίος συχνά περιγράφεται και από την έκφραση “επιβίωση του ταχύτερου” (survival of the fastest) , είναι αρκετοί κρύσταλλοι να επικαλύπτονται από το αναπτυσσόμενο υμένιο, ενώ οι κρύσταλλοι που τελικά επιβιώνουν είναι εκείνοι των οποίων ή ταχύτερη κατεύθυνση κρυσταλλικής ανάπτυξης διευθετείται κάθετα προς το υπόστρωμα. Επομένως οι κρύσταλλοι της επιφάνειας του σχηματισμένου ζεολιθικού υμενίου παρουσιάζουν έναν επιλεκτικό προσανατολισμό.[29]

Ένας κρύσταλλος παρόλα αυτά κατορθώνει να αναπτυχθεί ταχύτερα από τους “ανταγωνιστικούς” του κρυστάλλους, όχι μόνο αναπτυσσόμενος ταχύτερα ως προς την “εκτός επιπέδου” κατεύθυνση, αλλά και ως προς τις παράπλευρες κατευθύνσεις ώστε να υπερκαλύψει τους πλαϊνούς αναπτυσσόμενους κρυστάλλους.

Κατά το αρχικό στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης από ένα πυκνό στρώμα ατάκτως προσανατολισμένων νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών, το πλάτος των κρυσταλλιτών αυτών παραμένει συγκρίσιμο σε σχέση με το μήκος των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Εάν ένα κρυσταλλικό νανοσωματίδιο αναπτυσσόταν αποκλειστικά ακολουθώντας την “εκτός επιπέδου” κατεύθυνση, και όχι παραπλεύρως, το υμένιο που θα προέκυπτε θα αποτελούνταν από σθενούς πρισματικούς κρυστάλλους με διάφορα μήκη συναρτήσει του προσανατολισμού των νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών. Η παράπλευρη ανάπτυξη παρόλα αυτά είναι προφανές ότι διαμορφώνει σημαντικό ρόλο κατά την κρυσταλλική ανάπτυξη. Οι κρύσταλλοι εκείνοι με τον μεγαλύτερο ρυθμό

ανάπτυξης κατά μήκος του επιπέδου θα υπεραναπτυχθούν σε σχέση με τους γειτονικούς τους κρυστάλλους αρχικά και θα καθορίσουν τον προσανατολισμό του υμενίου.

Το σχήμα 4 αναπαριστά τη παραλλαγή του ανταγωνιστικού μηχανισμού ανάπτυξης που λαμβάνει υπόψη και την κατά μήκος του επιπέδου ανάπτυξη των νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών για την περίπτωση δύο γειτονικών αναπτυσσόμενων κρυστάλλων, ο ένας εκ των οποίων αναπτύσσεται με τον άξονα c κάθετο προς το επίπεδο, ενώ ο δεύτερος ακολουθώντας ένα ενδιάμεσο προσανατολισμό. Κατά το αρχικό στάδιο ανάπτυξης, ο κεκλιμένος κρύσταλλος υπεραναπτύσσεται σε σχέση με τον κρύσταλλο ο οποίος αναπτύσσεται κατά μήκος του άξονα c . Στο στάδιο αυτό ο κρύσταλλος με τον ενδιάμεσο προσανατολισμό θα υπερισχύσει. Καθώς όμως η κρυσταλλική ανάπτυξη εξελίσσεται, ο κρύσταλλος ο οποίος αναπτύσσεται κατά μήκος του άξονα c υπερισχύει σε ανάπτυξη ξανά σε σχέση με τον πλάγια προσανατολισμένο κρύσταλλο και καθώς η κρυσταλλική ανάπτυξη ολοκληρώνεται, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων με τον άξονα c κάθετο προς το υπόστρωμα είναι εκείνος που κυριαρχεί.



Σχήμα 4: Μία απλή γεωμετρική απεικόνιση στην οποία παρουσιάζεται ένας κεκλιμένος κρύσταλλος να υπεραναπτύσσεται έναντι ενός διευθετημένου με τον άξονα c κάθετα προς το υπόστρωμα (c -axis oriented) κατά τα αρχικά στάδια ανάπτυξης. Το βέλος αναπαριστά

την ταχεία διεύθυνση κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά τον άξονα *c*. (α) Απεικόνιση δύο νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών, με τον *A* να είναι κεκλιμένος. (β) Η ανάπτυξη ξεκινά με τον κρύσταλλο *A* να υπεραναπτύσσεται έναντι του *B* λόγω του ότι διεθθετείται κατά μήκος της ταχύτερης κατεύθυνσης ανάπτυξης. (γ) Ο κρύσταλλος *A* συνεχίζει να υπεραναπτύσσεται έναντι του *B*, αλλά ο *B* τήνει να προφτάσει τον *A*. (δ) Ο ταχύτερος άξονας ανάπτυξης του *A* συναντά τον *B*. (ε) Ο *B* πλέον υπεραναπτύσσεται έναντι του *A*. (ζ) Τελικό στάδιο όπου ο κρύσταλλος *B* έχει υπερισχύσει πλήρως έναντι του *A*. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε αρχικά στάδια ανάπτυξης [30].

Μέσω λοιπόν της απλής αυτής γεωμετρικής δομής εξηγείται ένας μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης σύμφωνα με τον οποίο ο κρυσταλλικός πυρήνας ή νανοσωματιδιακός κρυσταλλίτης ακολουθεί μία συνδυαστική πορεία ανάπτυξης τόσο κάθετα στο υπόστρωμα όσο και κατά μήκος του, η οποία οδηγεί σε έναν ενδιάμεσο κρυσταλλικό προσανατολισμό κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης, ενώ στα επόμενα στάδια ευνοείται ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός με τον άξονα *c* να διευθετείται κάθετα προς το υπόστρωμα. Για παράδειγμα εάν ο κρύσταλλος ο οποίος αναπτύσσεται με τον άξονα *c* κάθετο προς το υπόστρωμα υπερκαλυφθεί από τον γειτονικό αναπτυσσόμενο κρύσταλλο, η ανάπτυξη του θα διακοπεί, και ο υπό γωνία αναπτυσσόμενος κρύσταλλος θα συνεχίσει την πορεία του. Στην πορεία παρόλα αυτά θα συναντήσει και άλλους κρυστάλλους οι οποίοι παρουσιάζουν ενδιάμεσους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς και συνεπώς η ανάπτυξη του υμενίου θα επιβραδυνθεί. Εάν έχουν επιβιώσει αρκετοί κρύσταλλοι οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί με τον άξονα *c* κάθετο προς το υπόστρωμα, θα εξακολουθήσουν να αναπτύσσονται ακολουθώντας τον ίδιο προσανατολισμό και κατά το τέλος της αντίδρασης θα έχει προκύψει ένα υμένιο που θα παρουσιάζει έναν εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κατά τον άξονα *c*.

Σε αρκετές περιπτώσεις οι μεμβράνες παρουσιάζουν έναν εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, η ένταση του οποίου εξαρτάται από την βαθμό της κρυσταλλικής ανισοτροπίας. Ένας πολύ χαμηλός βαθμός ανισοτροπίας δεν ευνοεί έναν εκλεκτικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό λόγω του ότι η πιθανότητα ενός κρυστάλλου να υπεραναπτυχθεί έναντι ενός γειτονικού του είναι χαμηλή. Για ένα αρκετά υψηλό ποσοστό ανισοτροπίας (ανάπτυξη κρυστάλλων σε σχήμα βελόνων “needles”), αναμένεται ένας εκλεκτικός κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός κατά τον άξονα *c* από τα πρωταρχικά στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, εφόσον είναι δύσκολο να

επιτευχθεί κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος οποιουδήποτε άλλου άξονα πέραν του άξονα c και τα διάκενα ανάμεσα στους κρυστάλλους αυτούς “needles”θα παραμείνουν ανοικτά. Για ένα ενδιάμεσο ποσοστό κρυσταλλικής ανισοτροπίας, όπου τόσο η κρυσταλλική ανάπτυξη με διεύθυνση κάθετη προς το επίπεδο όσο κατά μήκος του επιπέδου λαμβάνονται υπόψη, οι ενδιάμεσοι επιλεκτικοί κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί ευνοούνται κατά τα πρώτα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης [30].

Τέλος, χρειάζεται να επισημάνουμε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζεολιθικών κρυστάλλων κατά μήκος κάθε ανεξάρτητης κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης, εξαρτάται ισχυρά από τη χημική σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Η εξάρτηση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην επίδραση των συνθετικών παραμέτρων κατά τη διάχυση των ενώσεων αργιλίου πυριτίου από το μίγμα στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και κατά την επακόλουθη επιφανειακή αντίδραση. Μία αραίωση λοιπόν του αντιδρώντος μίγματος πραγματοποιείται με σκοπό να επιταχύνει τη διάχυση των ενεργών συστατικών του συνθετικού διαλύματος, μειώνοντας ταυτόχρονα το ρυθμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης στην επιφάνεια του υποστρώματος.

5. Χαρακτηρισμός των ζεολιθικών υμενίων μεμβρανών

Ο χαρακτηρισμός των ζεολιθικών μεμβρανών περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο, αρχικά γίνεται η αναγνώριση και η εκτίμηση του κατά πόσο συμπαγές είναι το ζεολιθικό υμένιο της μεμβράνης, ενώ έπεται η ταυτοποίηση της δομής και της χημικής του σύστασης μέσω μικροσκοπικού ελέγχου και φασματοσκοπικής διερεύνησης. Τα στάδια αυτά υποδεικνύουν το αποτέλεσμα της σύνθεσης και της επακόλουθης θερμικής κατεργασίας. Κατόπιν, οι υπό μελέτη ιδιότητες διέλευσης μίας ζεολιθικής μεμβράνης παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά τις χαρακτηριστικές της ιδιότητες, όπως η διαπερατότητα, η εκλεκτικότητα καθώς και η πυκνότητα κρυσταλλικής ανάπτυξης (leak density). Μόνο λοιπόν με αυτόν τον συνδυαστικό χαρακτηρισμό είναι εφικτή μία σχετική εκτίμηση της ζεολιθικής μεμβράνης.

5.1. Δομικός χαρακτηρισμός

A. Ανάλυση μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτίνων X με σκοπό την ταυτοποίηση της ζεολιθικής δομής και τον κρυσταλλικό προσανατολισμό:

Η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης στα πολυκρυσταλλικά υλικά πραγματοποιείται μέσω των τεχνικών XRD τόσο μέσω ανάκλασης όσο και μέσω μετάδοσης (γεωμετρία Bragg-Bretano) Συχνά η ανάλυση της κρυσταλλικής φάσης της ζεολιθικής σκόνης σε μορφή αιωρήματος ή ιζήματος χρησιμοποιείται ως απόδειξη της καθαρότητας της κρυσταλλικής φάσης του ζεολιθικού υμενίου. Το ζεολιθικό υμένιο μίας μεμβράνης είναι πολυκρυσταλλικό και αποτελείται από ανεξάρτητους κρυστάλλους, ισχυρά διασυνδεδεμένους. Οι κρύσταλλοι αυτοί επιδεικνύουν έναν εκλεκτικό προσανατολισμό. Για την ανίχνευση του προσανατολισμού αυτού συνίσταται η περίθλαση ακτίνων X με ανάκλαση σύμφωνα με τη γεωμετρία Bragg-Bretano. Η απόκλιση του φάσματος XRD του υπό εξέταση ζεολιθικού υμενίου από τα αντίστοιχα φάσματα αναφοράς υποδεικνύει έναν εκλεκτικό προσανατολισμό του ζεολιθικού υμενίου, εφόσον τα φάσματα αναφοράς XRD λαμβάνονται συνήθως από δείγματα πολυκρυσταλλικής σκόνης με τους κρυσταλλίτες να διαθέτουν τυχαίο προσανατολισμό. Οι διαφορές που παρατηρούνται αρχικά μεταξύ των ανακλάσεων του ζεολιθικού υμενίου και των αντίστοιχων κρυστάλλων σε μορφή σκόνης και εν συνεχεία ο λόγος των διαφορών αυτών λαμβάνονται ως ένα μέτρο του προσανατολισμού του ζεολιθικού υμενίου της μεμβράνης. Εφόσον το ζεολιθικό υμένιο είναι πολυκρυσταλλικό και ο προσανατολισμός των ανεξάρτητων κρυστάλλων είναι διαφορετικός, υπολογίζεται ένας κατά μέσο όρο βαθμός προσανατολισμού μίας συγκεκριμένης κρυσταλλογραφικής διέυθυνσης ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος.

Ως μέτρο του μέσου προσανατολισμού των κρυσταλλιτών που συνθέτουν τη ζεολιθική μεμβράνη, ο οποίος συμβολίζεται ως $CPO(X)/(Y)$ (κρυσταλλογραφικός εκλεκτικός προσανατολισμός ο οποίος βασίζεται στις κορυφές (X) και (Y), ορίζεται η παρακάτω εξίσωση:

$$CPO(X)/(Y) = \frac{I_S(X)/I_S(Y) - I_P(X)/I_P(Y)}{I_S(X)/I_S(Y)}$$

με I να αποτελεί την ένταση μίας συγκεκριμένης κορυφής (counts/step), ενώ με P και S συμβολίζονται το δείγμα αναφοράς υπό μορφή σκόνης και το δείγμα του ζεολιθικού υμενίου, αντίστοιχα. Για να αποφευχθεί μία διαίρεση με μηδενικό παρανομαστή, εάν μία κορυφή δεν είναι ανιχνεύσιμη, η ένταση της ορίζεται σε 1 count/step τιμή η οποία είναι κατά πολύ χαμηλότερη σε σύγκριση με τις εντάσεις των υψηλότερων κορυφών οι οποίες είναι της τάξης των 100000 counts/step.

B. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy) SEM με σκοπό την οπτική εκτίμηση των ζεολιθικών μεμβρανών.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM αποτελεί την πλέον επιτυχή τεχνική εξέτασης των ζεολιθικών υμενίων. Τόσο από την μορφολογία της επιφάνειας όσο και από την όψη των εγκάρσιων διατομών των ζεολιθικών υμενίων, είναι δυνατό να παρατηρηθεί το μέγεθος και το σχήμα των κρυστάλλων που συνθέτουν το υμένιο, όπως επίσης και να προσδιοριστεί η αναλογία του μήκους των κρυστάλλων (άξονας c) ως προς το πλάτος τους (άξονες a ή b). Τέλος, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM, είναι δυνατόν να ανιχνευθούν ανομοιομορφίες του υμενίου, όπως είναι οι ρωγμές και τα διακρυσταλλικά κενά.

Κατά την λήψη των εικόνων SEM, είναι πιθανόν να δημιουργηθούν νέες ρωγμές στο μέχρι προηγουμένως ανέπαφο ζεολιθικό υμένιο. Για το λόγο αυτό η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 5 eV, η οποία ευνοεί τη διαμόρφωση εικόνων χαμηλής αντίθεσης και υψηλών μεγεθύνσεων. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται συνήθως για το χαρακτηρισμό ενός συγκεκριμένου σταδίου κατά τη σύνθεση ή για το χαρακτηρισμό της ζεολιθικής μεμβράνης πριν από την έναρξη των μετρήσεων διαπερατότητας. Για τους λόγους αυτούς η συνήθης τεχνική επιχρύσωσης δειγμάτων τέτοιου είδους συνήθως αποφεύγεται. Κατά συνέπεια το ποσοστό των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι χαμηλό για τα μη επικαλυμμένα δείγματα, ώστε να υπάρχει ο κίνδυνος συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των κεραμικών υποστρωμάτων.

Ακόμη και οι υψηλότερες μεγεθύνσεις τόσο της επιφάνειας όσο και της εγκάρσιας διατομής της μεμβράνης δεν επιτρέπουν την εκτίμηση της ποιότητας του ζεολιθικού υμενίου και ειδικότερα των ιδιοτήτων διέλευσης τις οποίες παρουσιάζει. Ακόμα ένας περιορισμός της μικροσκοπίας είναι η προσοχή που χρειάζεται να επιδείξει κανείς κατά την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τον προσανατολισμό των κρυστάλλων και της πορώδους δομής αποκλειστικά από την εξωτερική όψη του υμενίου. Για παράδειγμα μόνο σε συνδυασμό με ένα αντίστοιχο φάσμα XRD είναι δυνατόν να συσχετιστεί η πρισματική μορφολογία ένα υμενίου σιλικαλίτη-1 με τον κάθετο ως προς το υπόστρωμα προσανατολισμό του άξονα c των κρυστάλλων που συνθέτουν το υμένιο.

5.2. Χαρακτηρισμός μέσω μετρήσεων διαπερατότητας

Ενώ ο δομικός χαρακτηρισμός περιγράφει τη μορφολογία των ζεολιθικών υμενίων, η δυνατότητα διαχωρισμού μορίων από μία ζεολιθική μεμβράνη προκύπτει αποκλειστικά από μετρήσεις διαπερατότητας.

Οι μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης επιτρέπουν μία σχετικά ταχεία αλλά συχνά ποιοτική αναγνώριση των ιδιοτήτων επιφανειακής διάχυσης και μοριακής κοσκίνησης των μεμβρανών. Η ποσοτική ερμηνεία των μετρήσεων διαπερατότητας απλών αερίων παρ'όλα αυτά αποτελεί μία αρκετά πολύπλοκη διαδικασία εφόσον οι ζεολιθικές μεμβράνες εμπεριέχουν παράλληλα τόσο μη εκλεκτικές όσο και εκλεκτικές διαδρομές διάχυσης οι οποίες καθορίζουν τον τρόπο μεταφοράς μάζας μέσω του ζεολιθικού υμενίου. Οι ζεολιθικές μεμβράνες συχνά εμπεριέχουν ρωγμές, όρια ανεξάρτητων κρυσταλλικών κόκκων (crystalline grain boundaries) και πολύπλοκες εσωτερικές δομές οι οποίες είναι δυνατόν να δράσουν ως μη εκλεκτικές δίοδοι μεταφοράς.

A. Διαπερατότητα απλών αερίων:

Από τις μετρήσεις διαπερατότητας αδρανών αερίων όπως He και N₂ μέσω μίας ζεολιθικής μεμβράνης, αν πραγματοποιείται αξιοσημείωτη μη ζεολιθική μεταφορά μάζας, παρατηρείται μία αύξηση της τιμής διαπερατότητας με την αύξηση της πίεσης του προς διέλευση αερίου. Εάν οι διακρυσταλλικοί πόροι είναι αρκετά μεγάλου μεγέθους, ώστε να υπερισχύει ο μηχανισμός μεταφοράς τύπου Knudsen, παρατηρείται αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία ή διαφορετικά η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Υπό στατικές πειραματικές συνθήκες, οι διαπερατότητες απλών αερίων προσδιορίζονται μέσω ανίχνευσης της αύξησης πίεσης ή μετρώντας τη διαφορά πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης.

Από τον λόγο των διαπερατοτήτων απλών αερίων P_i , είναι δυνατόν να υπολογιστεί η τιμή ιδανικής εκλεκτικότητας ή διαπερατοεκλεκτικότητας (permselectivity) PS μέσω του λόγου:

$$PS = \frac{P_x}{P_y}$$

Η τιμή PS χρησιμοποιείται για τη σύγκριση διαφορετικών μεμβρανών σε περίπτωση που οι μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων πραγματοποιούνται σε ίδιες συνθήκες

πίεσης και θερμοκρασίας. Ο παράγοντας διαχωρισμού α για ένα μίγμα, προκύπτει από μετρήσεις διέλευσης μιγμάτων και ορίζεται ως ο λόγος των κλασμάτων των mole στο ρεύμα διαχωρισμού (permeate) και τροφοδοσίας (feed):

$$\alpha_{x/y} = \left(\frac{C_x}{C_Y} \right) permeate \times \left(\frac{C_y}{C_x} \right) feed$$

Οι τιμές PS και α είναι συγκρίσιμες σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής μερικής πίεσης και εφόσον δεν πραγματοποιούνται ειδικές αλληλεπιδράσεις των συστατικών του μίγματος, είτε μεταξύ τους είτε με τη μεμβράνη.

B. Διαπερατότητα μιγμάτων

Η διαπερατότητα μιγμάτων αερίων είναι μία πολύπλοκη διεργασία, και για το λόγο αυτό θεωρείται εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί η συμπεριφορά μίας ζεολιθικής μεμβράνης κατά τον διαχωρισμό μιγμάτων, μέσω των μετρήσεων διαπερατότητας απλών αερίων. Τα απλά αυτά συστήματα είναι συνδυασμοί ενός ασθενέστερα προσροφημένου και ταχύτερα διαχεόμενου συστατικού με ένα ισχυρά προσροφημένο και με περισσότερο αργό ρυθμό διάχυσης συστατικό. Ένας γενικός κανόνας, ο οποίος ισχύει σε αυτά τα απλά συστήματα, είναι ότι η εκλεκτικότητα διέλευσης έχει πάντοτε χαμηλότερη τιμή από την εκλεκτικότητα προσρόφησης. Για μόρια που εμφανίζουν ανάλογες προσροφητικές ιδιότητες αλλά διαφορετικούς συντελεστές διάχυσης, όπως συμβαίνει με τα γραμμικά και τα διακλαδισμένα αλκάνια, οι εκλεκτικότητες διέλευσης αναμένονται να είναι μεγαλύτερες από τις εκλεκτικότητες προσρόφησης, σύμφωνα με την συνδυασμένη δράση του μηχανισμού προσρόφησης, εξαιτίας των διαφορετικών τρόπων συνάθροισης των συστατικών του μίγματος και του μηχανισμού διάχυσης. Κάτι τέτοιο έχει αποδειχθεί να συμβαίνει στο σύστημα n-εξανίου/n-επτανίου.

Το σύστημα n-βουτανίου/ i-βουτανίου παρόλα αυτά φαίνεται ότι διαθέτει ακόμη πιο πολύπλοκη συμπεριφορά, παρατηρώντας τις αρκετά υψηλότερες προβλεπόμενες τιμές διαχωριστικής εκλεκτικότητας σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προσεγγίζουν τις εκλεκτικότητες προσρόφησης.

Εάν τα συστατικά ενός μίγματος είναι μικρότερα και μεγαλύτερα από το μέγεθος των πόρων της ζεολιθικής μεμβράνης, το ένα συστατικό είναι δυνατόν να διαπεράσει τη μεμβράνη ενώ η δίοδος του δεύτερου συστατικού αναστέλλεται. Παρά τη σχετική απλότητα που παρουσιάζει ο παραπάνω τρόπος διέλευσης από μία ζεολιθική μεμβράνη,

εντοπίζει κανείς στη βιβλιογραφία μερικά μόνο παραδείγματα αυτού του μηχανισμού αποκλεισμού, εφόσον ο μηχανισμός μοριακής κοσκίνησης απαιτεί ζεολιθικές μεμβράνες χωρίς ατέλειες. Αξιοσημείωτοι διαχωρισμοί έχουν παρατηρηθεί σε μίγματα N_2/SF_6 και n-εξανίου/2,2-διμεθυλο βουτανίου (DMB) από μεμβράνες τύπου MFI οι οποίοι αποδόθηκαν σε εκλεκτική διέλευση λόγω σχήματος, αλλά λεπτομερέστερες μελέτες υπέδειξαν ένα μηχανισμό ρόφησης-διάχυσης.

Εάν τα συστατικά ενός μίγματος διαφέρουν αρκετά ως προς το μέγεθος, αλλά δεν είναι δυνατό κάποιο από αυτά να αποκλειστεί από τη μεμβράνη, όπως συμβαίνει σε μίγματα n-/i-βουτανίου ή p-/ο-ξυλένιου τα οποία πρόκειται να διαχωριστούν από μία μεμβράνη MFI, θα υπάρξουν εξαιρετικές διαφορές στις ανεξάρτητες κινητικότητες των μορίων, και θα αναμένονται υψηλοί παράγοντες διαχωρισμού. Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί συνθήκες χαμηλών μερικών πιέσεων οι οποίες επιτρέπουν στα συστατικά του μίγματος να διαχέονται χωρίς διαταράξεις που προκαλούνται από αλληλεπιδράσεις μορίου-μορίου.

Η διαχωριστική ικανότητα των ισομερών ξυλένιου από μία μεμβράνη MFI αποτελεί ένα από τα πλέον μελετημένα συστήματα διέλευσης. Καθώς ο συντελεστής διάχυσης των μορίων p-ξυλένιου ως απλό συστατικό και όχι σε μίγμα είναι μεγαλύτερη κατά έναν παράγοντα 10^3 σε σύγκριση με το συντελεστή διάχυσης του ο-ξυλένιου, θα αναμένει κανείς ότι τα μόρια p-ξυλένιου να διαχωρίζονται από ένα μίγμα p-/ο-ξυλένιου. Ενώ λοιπόν προκύπτουν αρκετά υψηλές τιμές διαπερατοεκλεκτικότητας $P_{p-ξυλένιο/ο-ξυλένιο}$ της τάξης 20-130, από μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων των μορίων p-ξυλένιου και ο-ξυλένιου, οι παράγοντες διαχωρισμού $\alpha_{p-ξυλένιο/ο-ξυλένιο}$ για το δυσυστατικό αυτό μίγμα p-/ο-ξυλένιου έχουν μία κατά προσέγγιση τιμή 5. Υψηλές τιμές των παραγόντων διαχωρισμού μιγμάτων $\alpha_{p-ξυλένιο/ο-ξυλένιο} > 20$ σε θερμοκρασία 100 °C επιτυγχάνονται μόνο για χαμηλές πιέσεις τροφοδοσίας του p-ξυλένιου, μικρότερες των 0,05 kPa.

Η διέλευση των μιγμάτων n-/i-βουτανίου από μεμβράνες MFI έχει επίσης μελετηθεί εκτενώς. Λόγω των διαφορετικών μεγεθών των μορίων n-βουτανίου (0,43 nm) και i-βουτανίου (0,50 nm), τα οποία δεν αποκλίνουν ιδιαίτερα από τη διάμετρο των πόρων MFI (0,55 nm), εξαιτίας αρκετά υψηλών διαφορών των συντελεστών διάχυσης τους, είναι δυνατόν να προκύψουν υψηλότεροι παράγοντες διαχωρισμού. Οι τιμές των παραγόντων διαχωρισμού ενός μίγματος n-και i-βουτανίου έχουν καθιερωθεί πλέον ως κριτήριο ποιότητας των ζεολιθικών μεμβρανών MFI. Από σύγκριση των τιμών διαπερατότητας των μορίων n- και i-βουτανίου μετρημένων ως ανεξάρτητα αέρια και ως συστατικά μίγματος, βρέθηκε ότι οι τιμές των παραγόντων διαχωρισμού του μίγματος,

υπέρ του n-βουτανίου ήταν υψηλότερες, σε σύγκριση με τις διαπερατοεκλεκτικότητες ώστε να διεξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα μόρια n-βουτανίου παρεμποδίζουν τη διαπερατότητα των μορίων i-βουτανίου.

Οι τιμές των έως τώρα δημοσιευμένων παραγόντων διαχωρισμού των μιγμάτων n- / i-βουτανίου παρουσιάζουν αρκετές αποκλίσεις. Τις αποκλίσεις αυτές είναι δυνατό να προκαλεί η εξάρτηση του παράγοντα διαχωρισμού του μίγματος από τις μερικές πιέσεις (pore filling). Έχει λοιπόν αποδειχθεί ότι ο παράγοντας διαχωρισμού ενός μίγματος μειώνεται με την αύξηση των μερικών πιέσεων. Εφόσον λοιπόν οι τιμές διαπερατοεκλεκτικότητας $P_{i/j}$, εξαρτώνται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση, οι διαπερατοεκλεκτικότητες που προκύπτουν από πειράματα διαπερατότητας απλών αερίων, αποτελούν ασφαλέστερο κριτήριο αξιολόγησης της ποιότητας μίας ζεολιθικής μεμβράνης. Οι μέγιστες τιμές της διαπερατοεκλεκτικότητας $P_{n\text{-βουτάνιο}/i\text{-βουτάνιο}}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε μεμβράνες MFI παρατηρήθηκαν για θερμοκρασίες μεταξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και 150 °C.

Για το μίγμα n-εξανίου/DMB μετρήθηκε ένας παράγοντας διαχωρισμού μίγματος $\alpha_{n\text{-εξάνιο}/DMB} \approx 500\text{-}2500$, ενώ από μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων των μορίων n-εξανίου και DMB βρέθηκε ότι τα μόρια n-εξανίου διαπερνούν τη μεμβράνη MFI δύο έως τρεις φορές ταχύτερα σε σύγκριση με τα μόρια 2,2-DMB, ώστε να προκύπτει μία διαπερατοεκλεκτικότητα $P_{n\text{-εξάνιο}/DMB}$ μεταξύ των τιμών 2 και 3. Το παραπάνω αποτέλεσμα οφείλεται στην ικανότητα των μορίων n-εξανίου να παρεμποδίσουν τη διέλευση των μορίων DMB, παρά σε συμβολή του μηχανισμού μοριακής κοσκίνησης. Σε συνθήκες υψηλών μερικών πιέσεων, τα συστατικά του μίγματος δεν δύνανται να κινηθούν ανεξάρτητα μέσω των ζεολιθικών πόρων, ώστε να λαμβάνει χώρα μία κατάσταση η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη συμπεριφορά διάχυσης "single file". Ένας τέτοιος μηχανισμός υποδεικνύει ότι τα δύο μόρια δεν είναι ίκανα να ξεπεράσουν το ένα το άλλο εντός των ζεολιθικών πόρων.

Στην περίπτωση που οι παράγοντες διαχωρισμού σημειώσουν πτώση, υπό συνθήκες αυξανόμενης διαφοράς πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης σε συνδυασμό με μία μη γραμμική αύξηση της διαπερατότητας, είναι βέβαιο ότι θα λάβει χώρα μεταφορά μάζας διά μέσω των μη ζεολιθικών πόρων της μεμβράνης. Όταν το πείραμα διεξάγεται υπό υψηλές πιέσεις του ρεύματος τροφοδοσίας, παρ'όλα αυτά, λόγω εντροπίας θα ευνοηθούν συνθήκες διεξάτμισης ή διαφορετικά, θα υπάρχουν μία υγρή φάση από τη μία πλευρά της μεμβράνης και μία αέρια φάση από την άλλη πλευρά. Όπως φαίνεται και από το πείραμα διαχωρισμού νερού/αλκοόλης σε συνθήκες διεξάτμισης, η παρουσία της

υγρής φάσης περιορίζει κατά κάποιο τρόπο την αρνητική επίδραση των ατελειών της μεμβράνης στη διαχωριστική της ικανότητα.

Επιπλέον, είναι προφανές ότι οι πλέον επιτυχείς διαχωρισμοί αερίων έχουν έως τώρα επιτευχθεί με μίγματα που εμπεριέχουν είτε δύο συμπτκνώσιμα αέρια, είτε ένα συμπτκνώσιμο και ένα μη συμπτκνώσιμο αέριο. Οι μηχανισμοί διαχωρισμών τέτοιου είδους έχουν να κάνουν συνήθως με διεργασίες εκλεκτικής ρόφησης και παρεμπόδισης της διέλευσης μέσα από τους πόρους (pore blocking). Σε τέτοιες διεργασίες διαχωρισμού, η εξάλειψη των ατελειών του ζεολιθικού υμένιου είναι λιγότερο σημαντική, καθώς οι μεσοπορώδεις ατέλειες είναι δυνατόν να πληρωθούν λόγω τριχοειδούς συμπτκνώσης. Ένα τέτοιο φαινόμενο είναι σημαντικό με σκοπό την επιτυχή εφαρμογή μίας ζεολιθικής μεμβράνης.

6. Προβλήματα κατά την παρασκευή ζεολιθικών μεμβρανών

Σε ιδανικές ζεολιθικές μεμβράνες, οι ιδιότητες διέλευσης καθορίζονται αποκλειστικά από τη μεταφορά μάζας μέσα από τους ζεολιθικούς πόρους μέσω αλληλεπίδρασης των μηχανισμών προσρόφησης και διάχυσης των συστατικών του μίγματος. Επιπλέον μία ιδανική ζεολιθική μεμβράνη διαθέτει υψηλή θερμική και χημική αντοχή ενώ είναι δυνατόν να παρασκευαστεί με εύκολο και ανέξοδο τρόπο και με υψηλό βαθμό επαναληψιμότητας.

Στις πραγματικές ζεολιθικές μεμβράνες, ο μηχανισμός διέλευσης καθορίζεται από τη μεταφορά μάζας τόσο μέσω των ζεολιθικών όσο και μέσω των μη ζεολιθικών πόρων της μεμβράνης, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν πόροι και κενά ανάμεσα στους κρυστάλλους που καθιστούν τη σύνθεση μίας ζεολιθικής μεμβράνης με ενιαία κρυσταλλική ανάπτυξη σε όλη της την έκταση, μία διαδικασία εξαιρετικά δύσκολη. Επιπλέον θερμικές τάσεις είναι πιθανό να προκαλέσουν ρωγμές στο ζεολιθικό υμένιο της μεμβράνης, ενώ μία αλληλεπίδραση με ατμούς ή οξέα είναι δυνατόν να καταστρέψει τη ζεολιθική δομή. Οι ζεολιθικές μεμβράνες οι οποίες έχουν συντεθεί έως τώρα παρόλα αυτά επιδεικνύουν υψηλά ποσοστά διαπερατότητας και εκλεκτικότητας ώστε να πραγματοποιούνται συνεχώς επιτυχείς προσπάθειες βελτιστοποίησης της σύνθεσης τους. Τα προβλήματα τα οποία αντιμετωπίζονται και χρειάζεται να ξεπεραστούν κατά τη σύνθεση και εφαρμογή των ζεολιθικών μεμβρανών συνοψίζονται παρακάτω.

6.1. Θερμικές τάσεις

Οι μεταβολές των συντελεστών θερμικής διαστολής των ζεολιθικών κρυστάλλων συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι δυνατό να προκαλέσουν προβλήματα τάσεων κατά την προσκόλληση του ζεολιθικού υμενίου στο υπόστρωμα καθώς επίσης και κατά τη διασύνδεση των ανεξάρτητων μικροκρυστάλλων που συνθέτουν το ζεολιθικό υμένιο. Ενώ λοιπόν τα μεταλλικά και τα κεραμικά υποστρώματα διαστέλλονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας των περισσότερων ζεολίθων φτάνει σε μία μέγιστη τιμή κατά τη θέρμανση. Ζεόλιθοι με τοπολογίες MFI, DOH, DDR, MTN, ή ο αργιλοφωσφορικός ζεόλιθος με τοπολογία AFI παρουσιάζουν θετικούς συντελεστές θερμικής διαστολής της τάξης $+ 10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ σε μία μικρή περιοχή θερμοκρασιών πλησίον της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, δηλαδή διαστέλλονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατόπιν μίας μετατοπιστικής μεταβολής της κρυσταλλικής φάσης των ζεολίθων σε δομές με διαφορετική συμμετρία, η κρυσταλλική φάση που δημιουργείται σε υψηλές θερμοκρασίες συστέλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με τους συντελεστές θερμικής διαστολής να αποκτούν αρνητικό πρόσημο της τάξης του $- 10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Για παράδειγμα, ο μετασχηματισμός μίας ζεολιθικής κρυσταλλικής φάσης με θετικό συντελεστή θερμικής διαστολής σε χαμηλές θερμοκρασίες σε κρυσταλλική φάση με αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής σε υψηλές θερμοκρασίες συμβαίνει σε δομές τύπου MFI σε θερμοκρασίες μεταξύ 75 και 120 °C και για τον σχηματισμένο με φθόριο “silicalite -1” σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 400 °C.

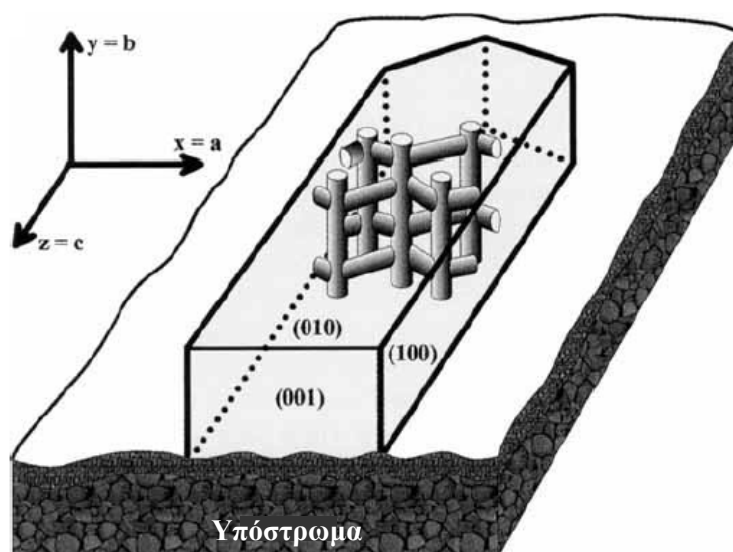
Και ενώ το ζεολιθικό υμένιο συρρικνώνεται στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας των μεταβολών στις οποίες υπόκεινται οι τιμές των ακμών a, b, και c, το υπόστρωμα διαστέλλεται συνεχώς. Οι συντελεστές θερμικής διαστολής των κεραμικών υποστρωμάτων Al_2O_3 , των ενδιάμεσων στρωμάτων SiO_2 , και του υποστρώματος από ανοξείδωτο ατσάλι είναι 2-7, 11, και $15-19 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι τιμές των συντελεστών της ανισοτροπικής θερμικής διαστολής των ζεολιθικών κρυσταλλιτών MFI στην περιοχή θερμοκρασιών 200-500 °C είναι 20,-22, και $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ κατά τις διευθύνσεις a-, b-,c-, αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά καθορίζουν τόσο την καύση ιόντων τετραπρότυλοαμμωνίου τα οποία χρησιμοποιούνται ως μορφοποιητές πλέγματος κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης όσο και το μετασχηματισμό της ορθορομβικής φάσης σε μονοκλινική. Η ισχυρή αρνητική θερμική διαστολή διαπιστώθηκε επίσης ότι συμβαίνει και σε άλλους πυριτικούς ζεολιθικούς κρυστάλλους.

Από τα παραπάνω καταλήγουμε τελικά στο συμπέρασμα ότι το υπόστρωμα διαστέλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ το ζεολιθικό υμένιο συρρικνώνεται. Εξαιτίας αυτής της συμπεριφοράς θερμικής διαστολής που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι, ένας προτεινόμενος τρόπος θερμικής κατεργασίας των ζεολιθικών μεμβρανών είναι ένας χαμηλός ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τη μέγιστη θερμοκρασία των $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Άλλοι προτεινόμενοι τρόποι αντιμετώπισης των θερμικών τάσεων είναι η χρήση ενδιάμεσων πορωδών επιστρωμάτων, όπως της πυριτίας μεταξύ του κεραμικού ή του μεταλλικού υποστρώματος και του ζεολιθικού υμενίου όπως επίσης και ο σχηματισμός ενός λεπτού ζεολιθικού υμενίου αποτελούμενου από ατάκτως προσανατολισμένους μικροκρυστάλλους η οποία φαίνεται σαν μία μέθοδο αρκετά υποσχόμενη για τη μείωση των θερμικών τάσεων.

6.2. Ανισότροπη μεταφορά και επίδραση των κρυσταλλικών ορίων “*crystal boundaries*”

Οι περισσότερες ζεολιθικές δομές παρουσιάζουν μία ανισοτροπική πορώδη γεωμετρία η οποία προκαλεί και μία ανισοτροπική μεταφορά μάζας. Εάν το ζεολιθικό υμένιο αποτελείται από μικροκρυστάλλους με μία ανισοτροπική πορώδη δομή, ο προσανατολισμός των μικροκρυστάλλων αυτών επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά διέλευσης.

Η κρυσταλλική δομή τύπου MFI (σχήμα 5) για παράδειγμα διαθέτει ένα δίκτυο πόρων αποτελούμενο από ευθύγραμμα κανάλια ελλειπτικής εγκάρσιας διατομής ($0,51\text{-}0,54\text{ nm}$) τα οποία εκτείνονται κατά μήκος του άξονα y και διασταυρώνονται με τα τεθλασμένα κανάλια σχεδόν κυκλικής εγκάρσιας τομής ($0,54\text{ nm}$) κατά μήκος του άξονα x .



Σχήμα 5: Δομή MFI και γεωμετρία του πορώδους δικτύου [25].

Η μεταφορά μάζας κατά την διεύθυνση z συντελείται μόνο μέσω επαναλαμβανόμενων εναλλαγών μεταξύ των δύο τύπων πόρων. Είναι επίσης γνωστό ότι ο γεωμετρικός περιορισμός ενός τυχαίου περιπάτου στην κρυσταλλική δομή MFI προκαλεί τη συσχέτιση των συντελεστών διάχυσης D_x , D_y , D_z στους τρεις κύριους άξονες μέσω της εξίσωσης $c^2/D_z = a^2/D_x + b^2/D_y$ με $a=2,007$ nm, $b=1.992$ nm, και $c=1.342$ nm μεγέθη που ορίζουν τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού δικτύου τύπου MFI στις τρεις διευθύνσεις x -, y -, z -, αντίστοιχα. Προχωρώντας στην παραδοχή ότι πραγματοποιούνται ενεργοποιημένες μεταπηδήσεις ίδιας πιθανότητας μεταξύ παρακείμενων διασταυρώσεων πόρων, η μεταφορά μάζας κατά μήκος του άξονα z θα είναι μικρότερη κατά έναν παράγοντα τουλάχιστον της τάξης του 4,4 σε σύγκριση με τη μεταφορά κατά μήκος των αξόνων x - και y - δηλαδή $D_{x,y}/D_z \geq 4,4$. Ο στατιστικός υπολογισμός τέλος του τυχαίου περιπάτου επικυρώνεται μέσω πειραμάτων ρόφησης σε μακροσκοπικά σύνολα πρoσανατολισμένων κρυστάλλων.

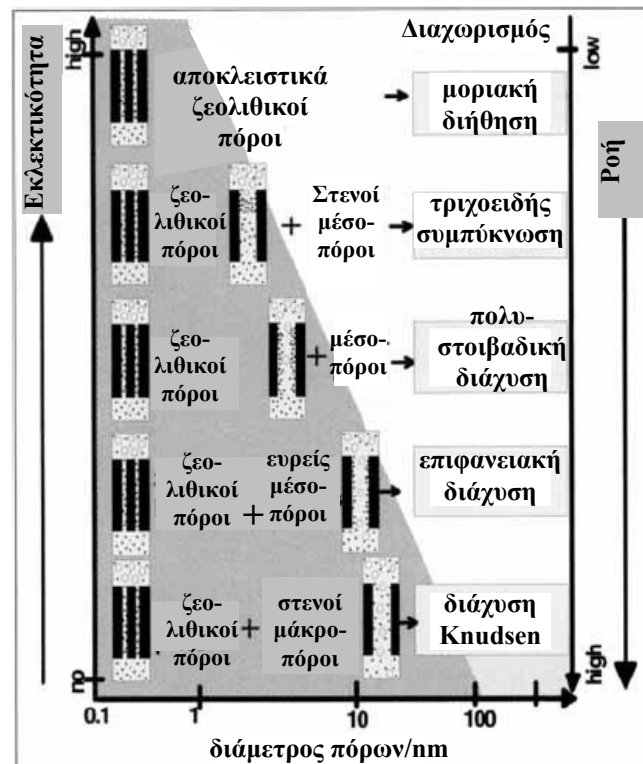
Οι ζεολιθικές μεμβράνες MFI, οι οποίες αποτελούνται από μικροκρυστάλλους που παρουσιάζουν εκλεκτικό προσανατολισμό, συντίθενται όπως ήδη έχουμε αναφέρει υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Οι ιδιότητες διέλευσης τις οποίες διαθέτουν ζεολιθικές μεμβράνες αποτελούμενες από μικροκρυστάλλους με συγκεκριμένο προσανατολισμό, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5, φαίνεται ότι παρουσιάζουν διαφορές σε σύγκριση με εκείνες των ζεολιθικών μεμβρανών των οποίων οι κρύσταλλοι ακολουθούν ένα διαφορετικό ή τυχαίο προσανατολισμό.

Ένα προς διέλευση μόριο χρειάζεται να ξεπεράσει αρκετά κρυσταλλικά όρια (crystal boundaries) κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του από την πλευρά τροφοδοσίας (feed side) στην πλευρά διηθήματος (permeation side) μίας πολυκρυσταλλικής ζεολιθικής μεμβράνης. Για να μελετήσει κανείς την επίδραση των κρυσταλλικών ορίων στη διέλευση, διαμορφώθηκε ένα πρότυπο σύστημα μεμβράνης. Στη πρότυπη αυτή μεμβράνη, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη ευμεγέθων κρυστάλλων σιλικάλιτη-1, οι μονοκρύσταλλοι (single crystals) και οι δίδυμοι κρύσταλλοι (twinned crystals) οι οποίοι εναποτέθηκαν σε μεταλλική επιφάνεια νικελίου με ηλεκτροχημικό τρόπο. Η διαπερατότητα του n-επτανίου από την αποτελούμενη με μονοκρύσταλλους σιλικάλιτη-1 μεμβράνη βρέθηκε να είναι $P_{n-επτανίο} \approx 0,9 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ σε θερμοκρασία 70 °C. Η αποτελούμενη από δίδυμους κρυστάλλους μεμβράνη επέδειξε μία εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα της τάξης $P_{n-επτανίο} \approx 0,015 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Οι δύο παραπάνω τιμές διαπερατότητας διαφέρουν κατά ένα παράγοντα 60 και η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως στην επίδραση των κρυσταλλικών ορίων για την περίπτωση που το ζεολιθικό υμένιο της μεμβράνης αποτελείται από δίδυμους κρυστάλλους. Είναι προφανές ότι τα κάθετα $\langle \text{rec-number} \rangle \langle \text{foreign-keys} \rangle \langle \text{key} \text{ app}="EN" \text{ db-} \text{ευσης}$, αποτελούν εμπόδια κατά τη διάχυση των διερχόμενων από τη μεμβράνη μορίων. Παρεμφερή αποτελέσματα παρατηρήθηκαν από τον Muller et al. ο οποίος μελέτησε τους μηχανισμούς ρόφησης και διάχυσης μορίων τολουολίου στους κρυστάλλους ZSM-5 μέσω μικροσκοπίας υπερύθρου. Από τις μετρήσεις βρέθηκε ότι ο ρυθμός μεταφοράς των μορίων τολουολίου μέσω των κρυστάλλων ZSM-5 διαφορετικής ποιότητας εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης. Οι συντελεστές διάχυσης που παρατηρήθηκαν στους μονοκρύσταλλους ξεπερνούσαν κατά τρεις τάξεις μεγέθους τους συντελεστές διάχυσης ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος. Το συμπέρασμα λοιπόν που διεξάγεται είναι ότι κατά την παρασκευή των ζεολιθικών μεμβρανών, τα κρυσταλλικά όρια που χρειάζεται να διαπεραστούν από τα διερχόμενα μόρια αποτελούν εμπόδια στο μηχανισμό μεταφοράς και για το λόγο αυτό η συγκέντρωση τους χρειάζεται να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

6.3. Επίδραση της πυκνότητας και του μεγέθους των διακρυσταλλικών κενών στις ιδιότητες διέλευσης

Η εκλεκτικότητα που παρουσιάζει μία ζεολιθική μεμβράνη καθορίζεται από τη συνεισφορά της μη ζεολιθικής μεταφοράς μάζας, από την πυκνότητα δηλαδή των

ατελειών. Η πυκνότητα των ατελειών αυτών είναι δυνατό να προσδιοριστεί πειραματικά, από μετρήσεις διαπερατότητας απλών αερίων μορίων διαφορετικού μεγέθους. Το μόριο 2,2- διμεθυλο βουτάνιο (2,2-dimethylbutane DMB), το οποίο χρησιμοποιείται ως πρότυπη ένωση, με κινητική διάμετρο 0,63 nm, είναι αρκετά ευμεγέθες ώστε να διέλθει μέσω μίας μεμβράνης MFI χωρίς ατέλειες και με διάμετρο πόρων της τάξης των 0,55 nm. Συγκρίνοντας τις ροές ενός μικρού και αδρανούς μορίου και ενός μορίου το οποίο δεν είναι δυνατόν να διέλθει από τη μεμβράνη, όπως είναι το μόριο DMB είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η πυκνότητα της κρυσταλλικής ανάπτυξης (leak density).



Σχήμα 6: Επίδραση του μεγέθους των ατελειών στη διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα [25].

Το σχήμα 6 παρουσιάζει την επίδραση του μεγέθους των διαρροών (leakage size) στις τιμές διαπερατότητας και εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν οι προορισμένες για μοριακούς διαχωρισμούς ζεολιθικές μεμβράνες. Το μέγεθος και το σχήμα των ατελειών του υμενίου, καθορίζουν το είδος του μηχανισμού μεταφοράς και ως εκ τούτου την εκλεκτικότητα της ροής μέσω του μεγέθους των ατελειών. Ατέλειες μεγάλου μεγέθους του υμενίου της τάξης των μεσοπόρων είναι δυνατόν να προκαλέσουν διάχυση τύπου Knudsen με τιμή εκλεκτικότητας ίση με την τετραγωνική ρίζα των σχετικών μοριακών

μαζών $(A/B)^{1/2}$ (παράγοντας Knudsen). Ατέλειες μικρού μεγέθους στο υμένιο είναι δυνατόν να προκαλέσουν μεταφορά μάζας ελεγχόμενης από μηχανισμούς μεταφοράς όπως η επιφανειακή διάχυση, η πολυστοιβαδική διάχυση, και τέλος η τριχοειδής συμπύκνωση (με την αύξηση της εκλεκτικότητας να ακολουθεί την ίδια σειρά). Η αλληλεπίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας των ατελειών στο ζεολιθικό υμένιο καθορίζει τις διαχωριστικές ιδιότητες της μεμβράνης.

Συνεπώς:

- ο αριθμός και το μέγεθος των ατελειών στο ζεολιθικό υμένιο τόσο κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του όσο και κατά τη διάρκεια της θερμικής του κατεργασίας, η οποία διαδέχεται τη σύνθεση του, χρειάζεται να ελαχιστοποιηθούν, και
- Οι ατέλειες αυτές χρειάζεται να διορθωθούν μέσω των κατάλληλων μεθόδων αποκατάστασης.

6.4. Παραδείγματα των έως τώρα διαθέσιμων εμπορικών ζεολιθικών μεμβρανών

- Ζεολιθική μεμβράνη με δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής σε διαχωρισμούς μέσω της διεργασίας διεξάτμισης νερού/αλκοόλης, έχει αποδειχθεί η μεμβράνη δομής LTA, με τον διαχωρισμό αυτό να βασίζεται σε υδρόφιλες –υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις παρά σε φαινόμενα μοριακού αποκλεισμού.

- Διαχωρισμοί οι οποίοι να βασίζονται σε εκλεκτικότητα σχήματος των προς διαχωρισμό μορίων έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα σε υποστηριγμένα συνεκτικά ζεολιθικά υμένα σιλικαλίτη-1, δομής MFI. Οι ζεολιθικές μεμβράνες δομής FAU των οποίων οι κρύσταλλοι διαθέτουν μεγάλου μεγέθους πόρους εφαρμόστηκαν σε διαχωρισμούς οι οποίοι βασίστηκαν σε φαινόμενα αλληλεπίδρασης παρά στο μηχανισμό μοριακής κοσκίνησης.

7. Άλλες ιδιότητες και μελλοντικές εφαρμογές των ζεολιθικών μεμβρανών

- Η τροποποίηση των ζεολιθικών μεμβρανών είναι μία διεργασία ευρέως διαδεδομένη και πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους:
 - (1) με ανταλλαγή ιόντων, ώστε να αυξηθεί η εκλεκτικότητα μέσω μοριακών αλληλεπιδράσεων ή μέσω ακριβούς προσαρμογής του μεγέθους πόρων,

- (2) μέσω ομοιόμορφης υποκατάστασης στην κρυσταλλική ζεολιθική δομή ιόντων B^{3+} , Fe^{3+} ή V^{4+} με σκοπό την χρήση των ζεολιθικών μεμβρανών σε νέες καταλυτικές εφαρμογές.
- (3) μέσω της παρασκευής ζεολιθικών μεμβρανών με βελτιστοποιημένες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα μεμβράνες τύπου ERI ή MFI με βέλτιστες αναλογίες Si/Al ώστε να παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε οξέα.
- Νέες επίσης διεργασίες αποτελούν:
 - (1) η ανάπτυξη πολυστοιβαδικών ζεολιθικών μεμβρανών αποτελούμενες από υμένια ZSM-5 και σιλικαλίτη-1 ή από υμένια ζεολίθων A ή Y και του σιλικαλίτη-1 και
 - (2) η εφαρμογή συνεχούς θέρμανσης με μικροκύματα με σκοπό την παρασκευή μεμβρανών τύπου LTA, FAU, ή MFI οι οποίες να διαθέτουν μεγάλο μέγεθος ειδική επιφάνεια.
- Η εισαγωγή ζεολιθικών μεμβρανών με τη δυνατότητα του μοριακού αποκλεισμού λόγω μεγέθους, όπως είναι οι μεμβράνες σιλικαλίτη-1, σε υπάρχουσες ή νέες βιομηχανικές διεργασίες, εξαρτάται από το αν διαθέτουν κατάλληλες ιδιότητες διέλευσης, ικανοποιητική επαναληψιμότητα κατά την παρασκευή τους, μεγάλη διαθέσιμη ειδική επιφάνεια και χαμηλό κόστος παρασκευής. Προς το παρόν το κόστος εφαρμογής ενός συστήματος μέτρησης διαπερατότητας από μία ζεολιθική μεμβράνη καθορίζεται κυρίως από το κόστος του υποστρώματος και του ανάλογου εξοπλισμού.
- Περαιτέρω μελέτη καθίσταται αναγκαία στα εξής ζητήματα:
 - (1) μεγέθυνση της επιφάνειας των ζεολιθικών μεμβρανών,
 - (2) μείωση του μεγέθους και της πυκνότητας των διαρροών (leaks) των ζεολιθικών υμενίων και
 - (3) αύξηση της αναπαραγωγικότητας κατά τον σχηματισμό των ζεολιθικών υμενίων ώστε να προκύπτουν μεμβράνες με υψηλό βαθμό εκλεκτικότητας.
- Συνεχείς μελέτες είναι σε εξέλιξη προς όλες τις παραπάνω κατευθύνσεις, ενώ στα επόμενα χρόνια αναμένεται να ανακύψουν νέες εφαρμογές των ζεολιθικών μεμβρανών σε βιομηχανική κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΥΛΙΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

1. Εισαγωγή- Βασικές γνώσεις σχετικά με τη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα

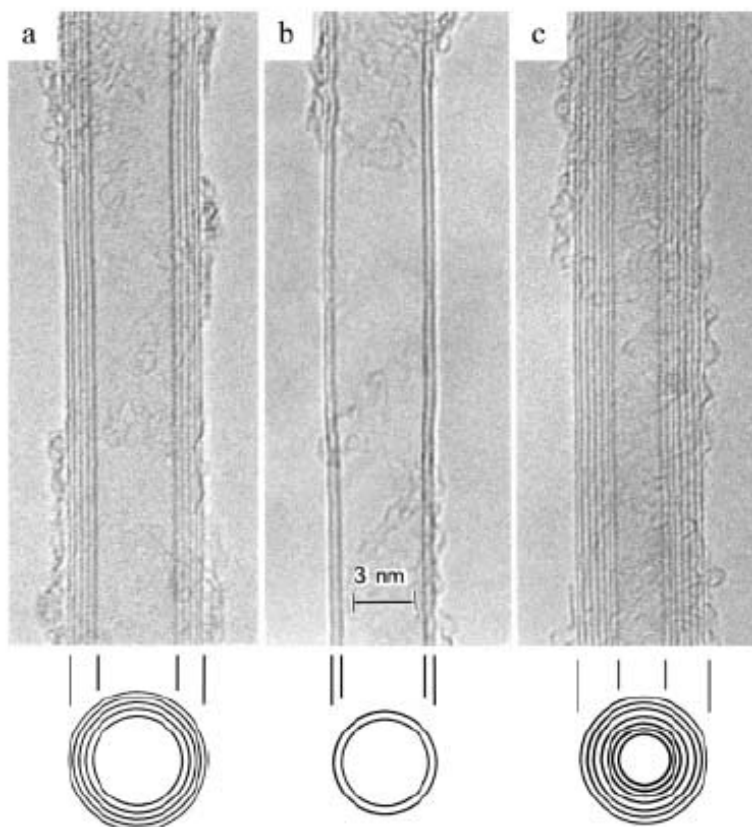
Το ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον όσον αφορά τα υλικά μεγέθους νανοκλίμακας (nanostructures), προκύπτει από μία σειρά εν δυνάμει εφαρμογών τους σε διάφορα επιστημονικά πεδία, όπως βιοφαρμακευτική, ηλεκτρονική, οπτική, μαγνητισμός, αποθήκευση ενέργειας και ηλεκτροχημεία. Έχει διαπιστωθεί ότι οι πολύ μικρού μεγέθους δομικές μονάδες παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα ενισχυμένων μηχανικών, οπτικών, μαγνητικών, και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα και με μεγαλύτερου μεγέθους κόκκου σωματίδια της ίδιας σύστασης. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η εξάρτηση από το μέγεθος πολλών από τις ιδιότητες των νανοϋλικών, με παράδειγμα την ενίσχυση της αντοχής και της σκληρότητας των στερεών, η πιθανότητα τροποποίησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους ελέγχοντας τη διευθέτηση των συστατικών μονάδων τους, ο έλεγχος της χημικής τους δραστηρότητας μέσω της προσκόλλησης διαφόρων ενεργών ομάδων, ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων τους μεταβάλλοντας το μέγεθος και τη μικροδομή των συστατικών μονάδων τους, η πιθανότητα δημιουργίας νανοδομών μετασταθών φάσεων με μη συμβατικές ιδιότητες όπως η υπεραγωγιμότητα και ο μαγνητισμός. Εάν ένας νανοκρύσταλλος συντίθεται με τέτοιο τρόπο ώστε μία τουλάχιστον από τις διαστάσεις του να είναι μικρότερη από το μήκος κλίμακας της αντίστοιχης ιδιότητας, η ιδιότητα αυτή θεωρείται “περιορισμένη” (confined) και εξαρτάται πλέον από το μέγεθος και το σχήμα του αποκαλούμενου τώρα “κβαντικού κρυστάλλου” (quantum crystal) [31].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα από τα αντιπροσωπευτικότερα παραδείγματα τέτοιων πρωτοποριακών δομών σε μέγεθος νανοκλίμακας διαθέτοντας την απλούστερη χημική σύσταση και διαμόρφωση δεσμών μεταξύ των ατόμων του αλλά παρουσιάζοντας παρ’ όλα αυτά την μεγαλύτερη ποικιλία μεταξύ των νανοϋλικών τόσο σε δομή όσο και σε συσχέτιση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων [32]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν μοναδικές νανοδομές και θεωρούνται ως πρωτότυπο μονοδιάστατο “κβαντικό σύρμα” (quantum wire). Ο υβριδισμός στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι sp^2 , και η θεμελιώδης δομική μονάδα τους είναι ένας επιμήκης κύλινδρος ο οποίος προκύπτει από την περιέλιξη μίας επίπεδης μονοστοιβάδας ατόμων άνθρακα κρυσταλλικού γραφίτη, η

οποία και ονομάζεται φύλλο γραφενίου (graphene sheet). Ο κύλινδρος αυτός ορίζεται ως νανοσωλήνας άνθρακα απλού τοιχώματος ή μονοφλοιϊκός (single-wall nanotube SWNT), με πάχος τοιχώματος όσο το μέγεθος ενός ατόμου άνθρακα και περίμετρο όσο το μέγεθος δέκα ατόμων άνθρακα (διάμετρος $\sim 1,4$ nm) [33]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζονται και ως νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων ή πολυφλοιϊκοί (multi-wall nanotube MWNT) όταν εμπεριέχουν αρκετούς ομοαξονικούς κυλίνδρους κάθε ένας από τους οποίους αποτελεί νανοσωλήνα άνθρακα απλού τοιχώματος και οι οποίοι συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals. Το σχήμα 1 εμπεριέχει εικόνες νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης δέσμης υψηλής ευκρίνειας (High-Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM) και οι οποίες προέρχονται από την πρώτη δημοσιευμένη συστηματική μελέτη ανάπτυξης τέτοιων λεπτών ανθρακούχων ινιδίων από τον Iijima τη χρονιά 1991 στο εργαστήριο της εταιρείας NEC στην Ιαπωνία η οποία έδωσε το έναυσμα για εκτενέστερη μελέτη του συγκεκριμένου πεδίου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα διέγειραν το έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας των εξαιρετικών ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων ενώ συνέχισαν να παρουσιάζουν ενδιαφέρον εξαιτίας της ανακάλυψης νέων αξιοσημείωτων ιδιοτήτων ώστε να θεωρούνται υποσχόμενα υλικά σε μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές.

Για την περιγραφή της δομής ενός νανοσωλήνα άνθρακα απλού τοιχώματος, χρησιμοποιείται η έννοια του χειραλικού διανύσματος \vec{C}_h (chiral vector). Θεωρώντας ένα μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα, αποτέλεσμα της περιέλιξης ενός φύλλου γραφενίου σε κύλινδρο κατά μήκος το διανύσματος πλέγματος (m,n) , το χειραλικό διάνυσμα \vec{C}_h ορίζεται από τη σχέση $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, όπου \vec{a}_1 και \vec{a}_2 αποτελούν τα μοναδιαία διανύσματα της εξαγωνικής κυψελίδας στο δυσδιάστατο φύλλο γραφενίου, ενώ οι ακέραιοι δείκτες (m,n) υποδεικνύουν τη διάμετρο και τη χειραλικότητα, που αποτελούν τα κύρια χαρακτηριστικά ενός νανοσωλήνα. Μία ακόμα σημαντική παράμετρος είναι η χειραλική γωνία την οποία σχηματίζουν τα διανύσματα \vec{C}_h και \vec{a}_1 . Όταν το φύλλο γραφενίου περιελίσσεται ώστε να μορφοποιήσει το κυλινδρικό τμήμα του νανοσωλήνα, τα άκρα του χειραλικού διανύσματος συναντώνται. Το χειραλικό διάνυσμα κατ'αυτόν τον τρόπο μορφοποιεί την περιφέρεια του κυκλικού σταυρωτού τμήματος του νανοσωλήνα. Διαφορετικές τιμές των ακεραίων δεικτών n και m οδηγούν σε διαφορετικές διαμορφώσεις των νανοσωλήνων. Οι νανοσωλήνες τύπου “armchair” μορφοποιούνται όταν $n = m$ και η χειραλική γωνία είναι 30° . Οι νανοσωλήνες τύπου “zig-zag” μορφοποιούνται όταν, είτε η τιμή n είτε η τιμή m είναι μηδέν και η χειραλική

γωνία είναι 0° . Όλοι οι άλλοι νανοσωλήνες των οποίων η χειραλική γωνία κυμαίνεται μεταξύ 0° και 30° είναι τύπου “chiral”. Ανάλογα με το είδος του νανοσωλήνα, διαφορετική τιμή παίρνει και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών γραφιτικών επιπέδων στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες. Για (n,n) και $(n,0)$ νανοσωλήνες, η απόσταση αυτή είναι αντίστοιχα $3,38\text{\AA}$ και $3,41\text{\AA}$. Τέλος, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυνατόν να εμπεριέχουν, εκτός από εξαμελείς δακτυλίους, τόσο πενταμελείς όσο και επταμελείς, οι οποίοι δίνουν θετική ή αρνητική καμπυλότητα στο νανοσωλήνα αντίστοιχα. Αν πενταμελείς δακτύλιοι βρίσκονται απέναντι από επταμελείς, ο νανοσωλήνας αποκτά κυρτότητα. Στο σχήμα 2 αναπαρίσταται σχηματικά ο τρόπος μορφοποίησης των νανοσωλήνων, ενώ στο σχήμα 3 παρουσιάζονται οι διάφοροι τύποι νανοσωλήνων.

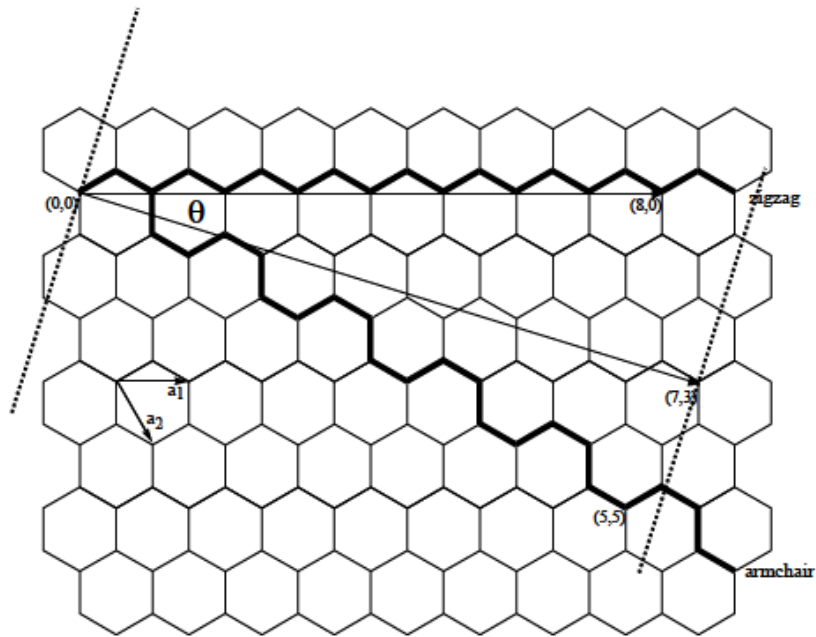


Σχήμα 1: Εικόνες TEM νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών ομοαξονικών τοιχωμάτων με ποικιλία εσωτερικών και εσωτερικών διαμέτρων d_i και d_o και αριθμού κυλίνδρων N .

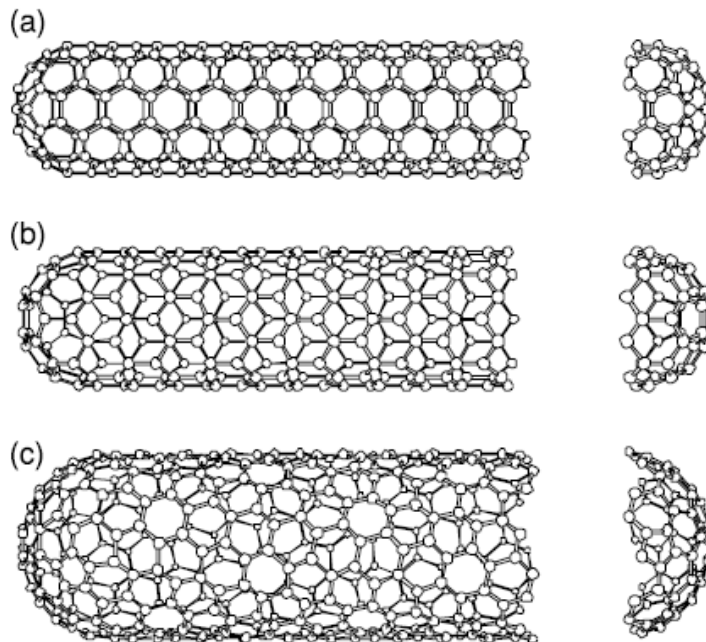
(a) $N=5$, $d_o=67\text{\AA}$,

(b) $N=2$, $d_o=55\text{\AA}$,

(c) $N=7$, $d_i=23\text{\AA}$, $d_o=65\text{\AA}$ [34].



Σχήμα 2: Σχηματική δομή κυψελίδας ενός φύλλου γραφενίου. Διαμόρφωση ενός νανοσωλήνα απλού τοιχώματος από περιέλιξη της επίπεδης μονοστοιβάδας ατόμων άνθρακα κατά μήκος το διανύσματος (m,n) [5].



Σχήμα 3: Τύποι νανοσωλήνων άνθρακα: (α) Νανοσωλήνας “armchair” $(5,5)$, (β) Νανοσωλήνας “zig-zag” $(9,0)$, Νανοσωλήνας “chiral” $(10,5)$ [35].

2. Συγγένεια των νανοσωλήνων άνθρακα με άλλα υλικά άνθρακα

Οι συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα είναι μοναδικές για ποικίλους λόγους. Η μία διάκριση σχετίζεται με τις πολλές πιθανές διαμορφώσεις των ηλεκτρονικών καταστάσεων του ατόμου άνθρακα φαινομένου γνωστού ως υβριδισμός των ατομικών τροχιακών και το οποίο έχει να κάνει με το είδος δεσμού το οποίο αναπτύσσεται ανάμεσα στο άτομο άνθρακα και στο κοντινότερο γειτονικό άτομο [36].

Ο άνθρακας αποτελεί το έκτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και διαθέτει το χαμηλότερο ατομικό αριθμό από όλα τα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα διαθέτει 6 ηλεκτρόνια τα οποία συμπληρώνουν τα ατομικά τροχιακά με τέτοιο τρόπο ώστε η ηλεκτρονική διάταξη του ατόμου άνθρακα να είναι $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού $1s^2$ είναι ισχυρώς δεσμευμένα, ενώ τα τροχιακά σθένους $2s^2, 2p^2$ καταλαμβάνονται από 4 ασθενώς δεσμευμένα ηλεκτρόνια. Στην κρυσταλλική φάση τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν, με τη συμμετοχή των ατομικών τροχιακών $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$, τα υβριδικά τροχιακά τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα υλικά άνθρακα. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων $2p$ και $2s$ είναι χαμηλή για το άτομο του άνθρακα σε σύγκριση με την ενέργεια δημιουργίας των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις για τα τέσσερα αυτά ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να συνδυαστούν εύκολα μεταξύ τους, ώστε να αλλάξουν οι πληθυσμοί του ατομικού τροχιακού $2s$ και των τριών ατομικών τροχιακών $2p$, ώστε να ενισχυθεί η ενέργεια σύνδεσης του ατόμου άνθρακα με τα γειτονικά άτομα. Ο συνδυασμός του ατομικού τροχιακού $2s$ με τα τροχιακά $2p$ καλείται υβριδισμός, ενώ ο συνδυασμός ενός ηλεκτρονίου $2s$ με ένα, δύο, ή τρία ηλεκτρόνια $2p$ καλείται υβριδισμός sp^n με το n να λαμβάνει τιμές 1,2,3.

Έτσι στον άνθρακα είναι δυνατόν να συμβούν τριών ειδών υβριδισμοί: sp, sp^2, sp^3 , ενώ άλλα στοιχεία της ομάδας IV του περιοδικού πίνακα όπως το Si και το Ge παρουσιάζουν υβριδισμό sp^3 . Ο άνθρακας διαφέρει από το Si και το Ge δεδομένου ότι καθώς ο άνθρακας δεν διαθέτει εσωτερικά ατομικά τροχιακά εκτός από το σφαιρικό ατομικό τροχιακό $1s$ και η απουσία γειτονικών εσωτερικών τροχιακών διευκολύνει υβριδισμούς αποκλειστικά μεταξύ των τροχιακών σθένους s και p για τον άνθρακα. Οι διάφορες δέσμιες καταστάσεις συνδέονται με συγκεκριμένες δομικές διευθετήσεις, έτσι ώστε ο υβριδισμός sp να ευνοεί τη δημιουργία αλυσιδωτών δομών, ο υβριδισμός sp^2 τη δημιουργία επίπεδων δομών και ο υβριδισμός sp^3 τη δημιουργία τετραεδρικών δομών.

Εκτός από τις διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, η προσοχή έχει επικεντρωθεί στις μικρές συστάδες ατόμων άνθρακα ύστερα από την ανακάλυψη των φουλερενίων από τον Kroto το 1985 και των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima το 1991. Η φυσική αιτία διαμόρφωσης αυτών των νανοδομών αποτελεί το γεγονός ότι το φύλλο γραφενίου πεπερασμένου μεγέθους διαθέτει αρκετά άτομα στα άκρα του με ελεύθερους δεσμούς και οι ελεύθεροι αυτοί δεσμοί αντιστοιχούν σε υψηλά επίπεδα ενέργειας. Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι η ολική ενέργεια ενός μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) να μειώνεται μέσω της ελαχιστοποίησης των ελεύθερων αυτών δεσμών, ακόμα και με το κόστος της αύξησης της ενέργειας παραμόρφωσης, ώστε τελικά να προωθείται ο σχηματισμός κλειστών κοιλοτήτων όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

Η περιέλιξη ενός απλού γραφιτικού φύλλου, το οποίο αποτελεί ένα εξαγωνικό δίκτυο ατόμων άνθρακα, ώστε να σχηματιστεί ένας νανοσωλήνας άνθρακα, αναλύθηκε εκτενώς στην προηγούμενη εισαγωγική παράγραφο, όπου επεξηγήθηκαν οι δύο ακέραιοι (n,m) , αριθμοί οι οποίοι ταυτοποιούν πλήρως κάθε νανοσωλήνα άνθρακα. Εφόσον οι νανοσωλήνες προκύπτουν από την περιέλιξη ενός γραφιτικού φύλλου, διαδικασία η οποία πραγματοποιείται με ποικίλους τρόπους, υπάρχουν πολλοί δυνατοί προσανατολισμοί για τα εξάγωνα των νανοσωλήνων, παρά το γεγονός ότι το βασικό σχήμα του τοιχώματος ενός νανοσωλήνα άνθρακα είναι κυλινδρικό.

Ο νανοσωλήνας άνθρακα αποτελεί ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο κατάλληλα σε κύλινδρο με διάμετρο της τάξης μερικών νανομέτρων. Μπορούμε λοιπόν να θεωρήσουμε ότι ο επίπεδος υβριδισμός sp^2 που αποτελεί χαρακτηριστικό του γραφίτη διαμορφώνει σημαντικό ρόλο στους νανοσωλήνες άνθρακα. Η καμπυλότητα των νανοσωλήνων οφείλεται και στην ύπαρξη ενός χαμηλού ποσοστού δεσμών sp^3 έτσι ώστε οι δυνάμεις δεσμών κατά μήκος της περιφέρειας να είναι ελαφρώς ασθενέστερες σε σχέση με τις δυνάμεις δεσμών κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του νανοσωλήνα. Εφόσον ο νανοσωλήνας άνθρακα απλού τοιχώματος έχει πάχος ενός ατόμου άνθρακα και διαθέτει ένα μικρό αριθμό ατόμων κατά μήκος της περιφέρειας του, χρειάζονται μόνο ορισμένα κυματικά διανύσματα που να περιγράφουν την περιοδικότητα των νανοσωλήνων. Οι περιορισμοί αυτοί οδηγούν σε κβαντικό περιορισμό των κυματοσυναρτήσεων, τόσο στην ακτινωτή όσο και στην περιφερειακή κατεύθυνση με την επίπεδη κυματική κίνηση να πραγματοποιείται αποκλειστικά κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και η οποία αντιστοιχεί σε ένα μεγάλο αριθμό ή σε στενά κοντινά επιτροπόμενα κυματανύσματα. Παρά λοιπόν το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα σχετίζονται άμεσα με ένα φύλλο γραφενίου δύο διαστάσεων, τόσο η καμπυλότητα του

σωλήνα, όσο και ο κβαντικός περιορισμός κατά μήκος της περιφέρειας του, προκαλούν στους νανοσωλήνες άνθρακα ένα πλήθος από ιδιότητες διαφορετικές από αυτές που παρουσιάζει ένα φύλλο γραφενίου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (n,m) είναι δυνατό να θεωρούνται είτε μεταλλικοί ($n - m = 3q$, $q=0, 1, 2, \dots$) είτε ημιαγωγοί ($n - m \neq 3q$, $q=0,1,2,\dots$). Έτσι και τα τοιχώματα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ή οι συστοιχίες άνθρακα χαρακτηρίζονται είτε ως μεταλλικοί είτε ως ημιαγωγοί. Οι αξιοσημείωτες αυτές ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων προκύπτουν από την ηλεκτρονική δομή του γραφίτη στις δύο διαστάσεις υπό τους κβαντικούς περιορισμούς κατά μήκος της περιφέρειας.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα συνήθως συναντώνται σε δύο μορφές :

(1) Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούμενων από ένα σύνολο ένθετων νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος, με διαχωριστική μεταξύ τους απόσταση της τάξης των 0,34 nm, μέγεθος το οποίο αποτελεί την διαστρωματική απόσταση στο γραφίτη και

(2) συστάδα νανοσωλήνων άνθρακα ενός τοιχώματος, η οποία θεωρείται νανοκρύσταλλος αποτελούμενος από 10 έως 100 νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος των οποίων οι άξονες έχουν στοιχιστεί παράλληλα μεταξύ τους και έχουν διευθετηθεί σε τριγωνικό πλέγμα με σταθερά πλέγματος περίπου ίση με $d_t + c_t$, όπου d_t είναι η διάμετρος του νανοσωλήνα και c_t σχεδόν αντίστοιχη με την διαστρωματική σταθερά πλέγματος του γραφίτη.

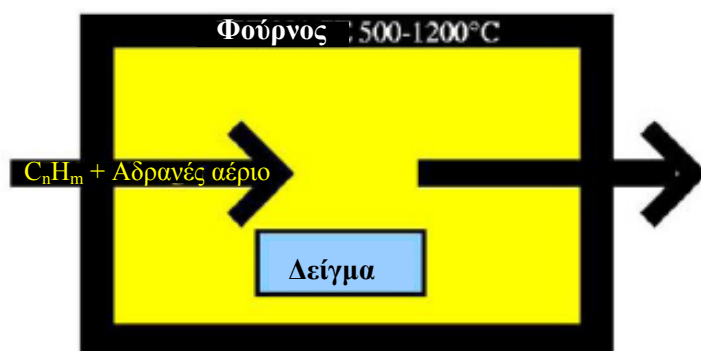
3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για την περιγραφή ετερογενών αντιδράσεων κατά τις οποίες τόσο τα στερεά όσο και τα πτητικά προϊόντα αυτών των αντιδράσεων σχηματίζονται από πτητικές αντιδρούσες ουσίες ενώ τα στερεά προϊόντα εναποτίθενται στην επιφάνεια υποστρώματος. Η χημική εναπόθεση ατμών έχει γίνει μία συνήθης μέθοδος σύνθεσης υμενίων στην επιφάνεια ποικίλων στερεών υποστρωμάτων. Η χημική εναπόθεση ατμών από αέρια πηγή άνθρακα έχει αποδειχθεί επιτυχής μέθοδος όσον αφορά τη σύνθεση υμενίων και ινών άνθρακα, σύνθετων υλικών άνθρακα-άνθρακα καθώς και νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε βιομηχανική κλίμακα για περισσότερα από 20 χρόνια. Παρ'όλα αυτά μόνο πρόσφατα η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος κατέστη εφικτή μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών. Γενικά, η συνθετική διαδικασία ανάπτυξης

των νανοσωλήνων άνθρακα τόσο ενός, όσο και περισσότερων τοιχωμάτων περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα: (1) θέρμανση του καταλυτικού υλικού στη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η χημική εναπόθεση ατμών και η οποία κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 700 και 1000 °C. Οι καταλύτες έχουν συνήθως τη μορφή νανοσωματιδίων και συντίθεται από μέταλλα μετάπτωσης και τα οποία υποστηρίζονται είτε από πορώδη είτε από επίπεδα υποστρώματα. Το πρώτο λοιπόν βήμα της διεργασίας είναι η προετοιμασία των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα. Ο καταλύτης διασπείρεται στα υποστρώματα υπό τη μορφή ιόντων τα οποία μετασχηματίζονται σε μεταλλικά σωματίδια κατόπιν υποβολής των καταλυτικών υποστρωμάτων σε αναγωγική διεργασία μέσω της θέρμανσης υπό ροή H₂ ή NH₃. Είναι δυνατόν οι καταλύτες να είναι επίσης μεταλλικά νανοσωματίδια σχηματισμένα στην αέρια φάση και τα οποία μεταφέρονται παρασυρμένα από τη ροή της αέριας πηγής άνθρακα,(2) εισαγωγή του πρόδρομου αερίου που περιέχει την πηγή άνθρακα εντός του φούρνου, (3) διάχυση και διάσπαση της πηγής άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτικών νανοσωματιδίων και διαλυτοποίηση των ατόμων άνθρακα στο εσωτερικό των νανοσωματιδίων αυτών και (4) πυρήνωση και ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα από τα κορεσμένα με άτομα άνθρακα μεταλλικά νανοσωματίδια. Όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω, ο έλεγχος των πειραματικών συνθηκών είναι καθοριστικός για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα υψηλής ποιότητας [5].

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα, όπως είναι οι μέθοδοι ηλεκτρικής εκκένωσης (arc discharge) και laser, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η ευκολία με την οποία είναι δυνατόν να εφαρμοστεί ώστε να παραχθούν νανοσωλήνες άνθρακα σε βιομηχανική κλίμακα. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών είναι η δυνατότητα ελέγχου τόσο της μορφολογίας όσο και της δομής των παραγόμενων νανοσωλήνων. Μέσω των μεθόδων “arc discharge” και laser τα προϊόντα συντίθεται υπό μορφή σκόνης με τους νανοσωλήνες άνθρακα να είναι ενωμένοι σε δεσμίδες. Αντίθετα μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών είναι δυνατόν να προκύψουν νανοσωλήνες άνθρακα διαχωρισμένοι και ανεξάρτητοι, υποστηριγμένοι κυρίως από επίπεδα υποστρώματα. Οι νανοσωλήνες αυτοί είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στη κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων σε νανοκλίμακα. Οι σαφώς διαχωρισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα που προαναφέραμε εμφανίζουν σημαντικό πλεονέκτημα σε τέτοιου είδους εφαρμογές σε σχέση με τους νανοσωλήνες άνθρακα που συντίθεται υπό μορφή συμπαγούς σκόνης (bulk material) εφόσον δεν χρειάζεται εκ νέου

διαχωρισμός όπως επίσης και καθαρισμός τους, καθώς τέτοιου είδους διαδικασίες είναι γνωστό ότι πιθανόν να προκαλούν ελαττώματα στους νανοσωλήνες τα οποία είναι δυνατό να προκαλούν μεταβολή των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, από πρόσφατες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι τόσο ο προσανατολισμός όσο και η διάμετρος των νανοσωλήνων είναι δυνατόν να ελεγχθούν μέσω ελέγχου και εφαρμογής των κατάλληλων πειραματικών παραμέτρων. Μία συνήθης πειραματική διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών η οποία χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα σε επαρκείς ποσότητες και η οποία αναπαρίσταται γραφικά στο σχήμα 4 αποτελείται από ένα σωληνωτό φούρνο που διαθέτει ελεγκτή θερμοκρασίας, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ελεγκτές ροής των εισερχόμενων στο φούρνο αερίων. Το αέριο τροφοδοσίας το οποίο περιέχει την πηγή άνθρακα ρέει στο εσωτερικό του σωληνωτού φούρνου κατόπιν θέρμανσης του καταλυτικού υλικού σε υψηλή θερμοκρασία. Το είδος των καταλυτικών σωματιδίων, η σύσταση του τροφοδοτούμενου αερίου, η θερμοκρασία, η ταχύτητα ροής και η πίεση είναι οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν τις συνθήκες του πειράματος χημικής εναπόθεσης ατμών. Στη διεργασία καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών, ως καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως μέταλλα στοιχείων μεταπτώσεως, καθώς και τα οξείδια τους τα οποία διασπείρονται σε ένα πορώδες υπόστρωμα. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται οι διάφορες μέθοδοι προετοιμασίας των καταλυτικών νανοσωματιδίων, ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτικών αυτών σωματιδίων, και τέλος η εξάρτηση της μορφολογίας της ποιότητας και του ποσοστού ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα από το μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά του καταλύτη.



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας CVD [37].

4. Μέθοδοι εναπόθεσης καταλύτη σε υπόστρωμα

Έχει έως τώρα αποδειχθεί ότι τα μέταλλα των στοιχείων μεταπτώσεως όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο είναι οι καταλληλότεροι καταλύτες για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι μέθοδοι διασποράς των σωματιδίων καταλύτη στα διάφορα υποστρώματα είναι οι εξής [5] , [37]:

4.1. Εμποτισμός από διάλυμα

Η μέθοδος αυτή αποτελεί και την πιο συνήθη με σκοπό τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών. Αποτελεί ίσως την ευκολότερη μέθοδο διασποράς του καταλύτη στο υπόστρωμα αλλά μειονέκτημα της θεωρείται το περιορισμένο ποσοστό παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα. Συνήθως η προετοιμασία του καταλύτη επιτυγχάνεται μέσω ανάμιξης υδατικού ή αλκοολικού διαλύματος που να περιέχει ευδιάλυτες ενώσεις των επιθυμητών αυτών μετάλλων τα οποία θα παρουσιάσουν κατά τη χημική εναπόθεση ατμών καταλυτική συμπεριφορά με διαθέσιμα στο εμπόριο αδρανή πορώδη υποστρώματα όπως Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ενώ ακολουθεί αργή εξάτμιση των διαλυτών. Οι πρόδρομες ενώσεις των καταλυτικών σωματιδίων αποτελούν συνήθως άλατα των μετάλλων μετάπτωσης τα οποία διασπώνται ώστε να σχηματίσουν οξείδια μετάλλων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για την διάσπαση των πρόδρομων αλάτων των μετάλλων, τα εμποτισμένα υποστρώματα θερμαίνονται σε υψηλή θερμοκρασία προτού εκτεθούν στην αέρια πηγή άνθρακα κατά τη διάρκεια της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών. Έχει αποδειχθεί ότι τόσο το είδος του άλατος που χρησιμοποιείται, όσο και οι συνθήκες θερμικής κατεργασίας των υποστρωμάτων που φέρουν τα άλατα αυτά επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της καταλυτικής δράσης των μετάλλων μετάπτωσης.

4.2. Ανταλλαγή ιόντων-καταβίθωση

Επίσης, κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται διάλυμα ενός πρόδρομου άλατος του καταλύτη (π.χ. οξικό ή νιτρικό κοβάλτιο) το οποίο έρχεται σε επαφή με ένα υπόστρωμα (π.χ. ένας ζεόλιθος). Στην περίπτωση όμως αυτή, το κατιόν του άλατος ανταλλάσσεται με το κατιόν του ζεολίθου ώστε να προκύπτει ένα καινούργιο πρόδρομο μόριο το οποίο φέρει τον καταλύτη. Η θερμική κατεργασία που ακολουθεί προκαλεί τη

θερμική διάσπαση της πρόδρομης ένωσης που φέρει τον καταλύτη ώστε να προκύπτουν οι καταλύτες στην οξειδωμένη τους μορφή.

4.3. Προσρόφηση ιόντων, καταβύθιση

Κατά τη μέθοδο αυτή το υποστρώμα εμβαπτίζεται σε διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του καταλύτη (π.χ $Co(H_3C-CO_2)_2 \cdot 4H_2O$). Μία αντίδραση οξέος-βάσης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία οδηγεί στην καταβύθιση της πρόδρομης αυτής ένωσης (στην συγκεκριμένη περίπτωση του οξικού κοβαλτίου). Η αντίδραση αυτή είναι δυνατόν να ελεγχθεί μέσω της τιμής pH του αρχικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης του καταλύτη. Το δείγμα έπειτα απλά θερμαίνεται ώστε να ληφθούν μόνο οι καταλύτες στην οξειδωμένη τους μορφή.

4.4. Τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel)

Η κυριότερη διαφορά αυτής της μεθόδου με τον εμποτισμό από διάλυμα είναι ότι τα πορώδη καταλυτικά υποστρώματα συντίθενται μέσω της μεθόδου sol-gel. Τα υποστρώματα είναι συνήθως αδρανή οξείδια μετάλλων όπως αργίλιο και πυρίτιο και τα οποία προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδίων. Για τη σύνθεση των καταλυτικών αυτών υποστρωμάτων, οι πρόδρομες ενώσεις αργιλίου και πυριτίου διαλύονται σε αλκοόλες και αντιδρούν με το νερό χρησιμοποιώντας ως καταλύτες είτε οξέα είτε βάσεις. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες αντίδρασης σχηματίζεται μία νωπή γέλη αποτελούμενη από διαλύτες και ένα δίκτυο νανοσωματιδιακών οξειδίων μετάλλων. Εάν η γέλη αυτή ξηραθεί υπό υπερκρίσιμες συνθήκες, είναι δυνατό να προκύψουν πορώδεις στερεές δομές εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Οι πορώδεις αυτές δομές αποκαλούνται αερογέλες (aerogels). Εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του μεγάλου όγκου πόρων που εμφανίζουν οι δομές αυτές, θεωρούνται ιδανικά υποψήφια καταλυτικά υποστρώματα. Η διασπορά του καταλύτη στα υποστρώματα αυτά πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια σχηματισμού της γέλης προσθέτοντας στο μίγμα τις πρόδρομες ενώσεις των καταλυτών.

4.5. Μέθοδος αντίστροφου μικυλίου

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει διαλυτοποίηση μίας κατιοντικής επιφανειοδραστικής ένωσης σε κάποιο διάλυτη όπως για παράδειγμα τολουόλιο. Σε πρώτο στάδιο, προστίθεται στο διάλυμα το άλας του μετάλλου και κατόπιν ένα αναγωγικό μέσο με σκοπό να αναχθούν τα μέταλλα, από την οξειδωμένη στην ουδέτερη τους μορφή. Τελικά προκύπτει μία κolloειδής διασπορά μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα οποία κατόπιν καθαρισμού, εναποτίθενται στο υπόστρωμα και ξηραίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.6. Θερμική διάσπαση καρβονυλικών συμπλόκων

Τα μέταλλα είναι δυνατόν να συντεθούν υπό τη μορφή συμπλεγμάτων μεγέθους νανομέτρων (nanoclusters) μέσω θερμικής διάσπασης των αντίστοιχων συμπλόκων καρβονυλικών μετάλλων. Η διαδικασία περιλαμβάνει διάλυση του καρβονυλικού συμπλόκου σε διάλυμα αιθέρα και προσθήκη στη συνέχεια προστατευτικών παραγόντων ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων (π.χ. οκτανοϊκό οξύ). Το διάλυμα στη συνέχεια θερμαίνεται υπό αναρροή σε μία θερμοκρασία που επιτρέπει τη διάσπαση του καρβονυλικού συμπλόκου (π.χ. 286 °C). Με τη μέθοδο αυτή έχουν παρατηρηθεί διαλύματα που εμπεριέχουν συμπλέγματα μεταλλικών νανοσωματιδίων με διακριτές και σχεδόν ενιαίου μεγέθους διαμέτρους της τάξης των 3,2, 9, και 12,6 nm κατόπιν χρήσης τριών διαφορετικών προστατευτικών ενώσεων, αντίστοιχα.

4.7. Χημική εναπόθεση ατμών οργανομεταλλικών ενώσεων: (Organometallic chemical vapor deposition OMCVD)

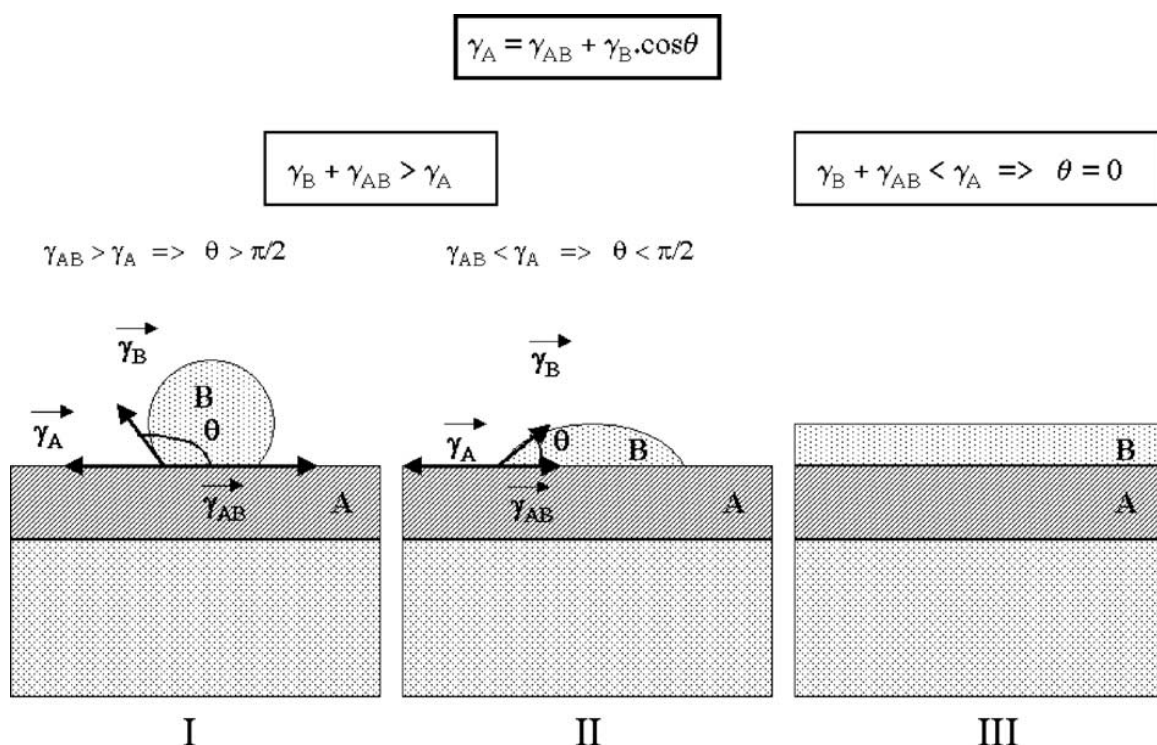
Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μία οργανομεταλλική ένωση (π.χ. πεντακαρβονύλιο του σιδήρου), αφού διαλυτοποιηθεί σε κάποιο διαλύτη, εξατμίζεται και μεταφέρεται στον αντιδραστήρα μέσω ενός φέροντος αερίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα επιτρέπει στην οργανομεταλλική ένωση να διασπαστεί και να εναποτεθεί στο υπόστρωμα

4.8. Φυσική εναπόθεση

Τα μέταλλα είναι δυνατόν να εναποτεθούν σε ένα υπόστρωμα μέσω των διεργασιών εξάχνωσης ή επιφανειακής διάβρωσης (sputtering). Εάν η εναπόθεση πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η μεταλλική επίστρωση στην επιφάνεια του υποστρώματος θα είναι άμορφη και σχετικά ομαλή. Κατά τη διεργασία ανόπτησης (annealing) είναι δυνατόν να επιτευχθεί το σχήμα ισορροπίας των μεταλλικών σωματιδίων. Το σχήμα αυτό καθορίζεται από την εξίσωση Young η οποία περιγράφει την επαφή μεταξύ δύο φάσεων Α και Β ενώ χρειάζεται να ληφθούν υπόψη και οι συνθήκες περιβάλλοντος:

$$\gamma_A = \gamma_{AB} + \gamma_B \cos \theta \quad (1)$$

όπου γ είναι οι αντίστοιχες ενέργειες διεπιφανειών όπως συμβολίζονται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5: Επιφανειακές ενέργειες του υποστρώματος (A), του εναποτιθέμενου μετάλλου (B) και της διεπιφάνειας A-B οι οποίες καθορίζουν τον τρόπο ανάπτυξης: ανάπτυξη νησίδων ή ανάπτυξη Volmer-Weber για την περίπτωση I (μη διαβρωτική, non-wetting) και II (διαβρωτική wetting) και ανάπτυξη υμενίου (layer-growth) για την περίπτωση III [37].

Όταν ικανοποιηθεί η παρακάτω συνθήκη προκύπτει η ανάπτυξη μεταλλικού υμενίου (layer-growth, $\theta=0$):

$$\gamma_B + \gamma_{AB} < \gamma_A \quad (2)$$

Όταν η εξίσωση 2 δεν ικανοποιείται, η φάση B εναποτίθεται στο υπόστρωμα A υπό τη μορφή νησίδων (islands) (ανάπτυξη *Volmer-Weber*), όπως φαίνεται στις περιπτώσεις I και II του σχήματος 5.

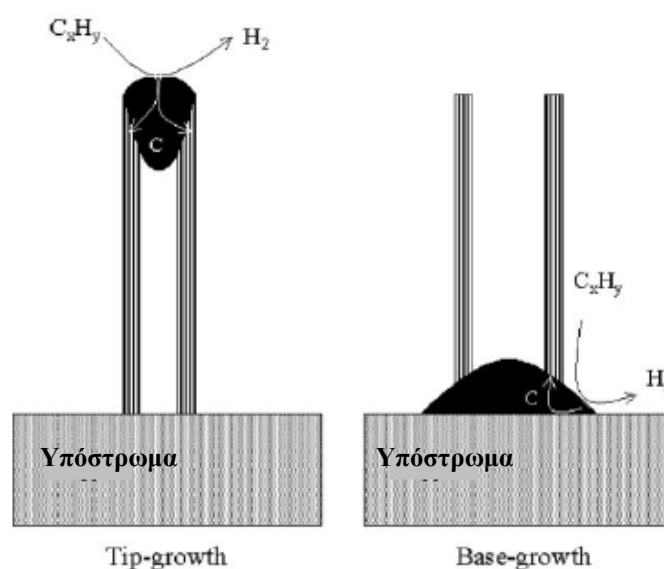
Η ιδιότητα σχηματισμού νησίδων είναι απαραίτητη με σκοπό να σχηματιστούν νανοσωματίδια σε υπόστρωμα μέσω της τεχνικής φυσικής εναπόθεσης. Την εναπόθεση η οποία διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διαδέχεται η διεργασία ανόπτησης (annealing) η οποία επιτρέπει στα άτομα να είναι περισσότερο ευκίνητα και να βρεθούν σε μία ενεργειακά ευνοϊκότερη κατάσταση. Η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί με σκοπό το σχηματισμό νανοσωματιδίων νικελίου, κοβαλτίου και σιδήρου ή κράματα τους. Έχει επίσης διαπιστωθεί ότι το μέγεθος των σωματιδίων αυτών που συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 nm εξαρτάται άμεσα από το πάχος του εναποτιθέμενου υλικού. Για τη διάσπαση αυτού του λεπτού υμενίου το οποίο σχηματίζεται από την εναπόθεση, κατά τη διάρκεια της διεργασίας θερμής έλασης, διαβιβάζεται NH_3 ή H_2 . Οι επιφανειακές ενέργειες γ_A και γ_B ορίζονται συναρτήσει της ατμόσφαιρας αερίου που χρησιμοποιείται, με αποτέλεσμα μία μεταβολή της σύστασης του αερίου να επιφέρει σημαντική μεταβολή του τελικού σχήματος του μετάλλου B στο υπόστρωμα A.

5. Μοντέλα καταλυτικής ανάπτυξης

Στην ενότητα αυτή αναλύεται ο μηχανισμός καταλυτικής ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών. Εξαιτίας των ομοιοτήτων που παρουσιάζουν οι μηχανισμοί ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα και ινιδίων άνθρακα μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών σε ένα καταλυτικό υπόστρωμα, θα ξεκινήσουμε αναπτύσσοντας το μοντέλο ανάπτυξης των ινιδίων άνθρακα [37].

Το μοντέλο ανάπτυξης των ινιδίων άνθρακα βασίζεται στη θεωρία ατμός-υγρό-στερεό (vapor-liquid-solid VLS). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η μοριακή διάσπαση και η διαλυτοποίηση του άνθρακα λαμβάνουν χώρα στη μία πλευρά του καταλυτικού σωματιδίου με αποτέλεσμα αυτή να υπερκορεστεί. Ο άνθρακας διαχέεται από την πλευρά όπου έχει διασπαστεί στην άλλη πλευρά όπου και καταβυθίζεται. Στο στάδιο

αυτό δεν είναι σαφής η φύση της κινητήριας δύναμης η οποία προκαλεί την διάχυση του άνθρακα στο εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου. Για πολλούς, η δύναμη αυτή προέρχεται από τη διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται εντός του σωματιδίου εξαιτίας της εξόθερμης διάσπασης του υδρογονάνθρακα στις εκτεθειμένες έδρες του και της ενδόθερμης εναπόθεσης των ατόμων άνθρακα στις έδρες εκείνες οι οποίες είναι αρχικά σε επαφή με την επιφάνεια του υποστρώματος. Επικρατεί επίσης και μία δεύτερη άποψη, σύμφωνα με την οποία η κινητήρια δύναμη οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης. Ο ρόλος επίσης των αλληλεπιδράσεων μετάλλου υποστρώματος έχει αποδειχθεί καθοριστικός στο μηχανισμό ανάπτυξης. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις του καταλυτικού σωματιδίου με το υπόστρωμα ευνοούν το μηχανισμό ανάπτυξης ‘tip-growth’, ενώ οι αντίστοιχες ισχυρές αλληλεπιδράσεις ευνοούν το μηχανισμό ανάπτυξης ‘base-growth’. Και οι δύο τρόποι ανάπτυξης των νανοϊνιδίων αναπαρίστανται σχηματικά στο σχήμα 6 που ακολουθεί.



Σχήμα 6: Οι δύο τρόποι ανάπτυξης των ινωδών δομών άνθρακα [37].

Το μοντέλο ανάπτυξης των νανοϊνιδίων άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην περιγραφή της πορείας ανάπτυξης και των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλα αυτά η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια νανοσωματιδίων σε σχέση με την ανάπτυξη των ινιδίων άνθρακα είναι οι τάξεις νανομέτρων διαστάσεις τους. Ο ενεργειακός ισχυρισμός περί καταβύθισης του άνθρακα στα χαμηλής ενέργειας βασικά του επίπεδα για παράδειγμα δεν ισχύει πλέον στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα, εφόσον η κάμψη των γραφιτικών επιπέδων εισάγει έναν επιπλέον ελαστικό όρο στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας πυρήνωσης

και ανάπτυξης, οδηγώντας σε ένα χαμηλότερο όριο της τάξης των 10 nm κατά προσέγγιση. Καθίσταται λοιπόν απαραίτητη η διαμόρφωση νέων μοντέλων που να εξηγούν το μηχανισμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα, των οποίων οι διάμετροι είναι δυνατόν να προκύπτουν αρκετά μικρότερες από αυτό το χαμηλότερο όριο μεγέθους. Κατά την καταλυτική ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα δεν λαμβάνεται υπόψη η “ρευστή φύση” του μεταλλικού σωματιδίου όπως συμβαίνει με το μοντέλο VLS, αλλά αντίθετα λαμβάνονται υπόψη οι χημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόνια 3d των μετάλλων των στοιχείων μεταπτώσεως και τα ηλεκτρόνια π των ατόμων άνθρακα. Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν αρκετά υψηλή επιφανειακή ενέργεια ανά άτομο. Ο άνθρακας που είναι παρών σε περίσσεια κατά τη διάρκεια της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών, επιλύει αυτό το ενεργειακό πρόβλημα σχηματίζοντας ένα γραφιτικό κάλυμμα (cap) στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου του οποίου τα άκρα είναι ισχυρά χημικώς προσροφημένα στο μέταλλο. Εφόσον τα βασικά επίπεδα του γραφίτη διαθέτουν εξαιρετικά χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, η συνολική επιφανειακή ενέργεια ελαχιστοποιείται. Το μοντέλο αυτό φέρει την ονομασία “μηχανισμός Yarmulke” και σύμφωνα με αυτόν, ένα κέλυφος με σχήμα ημισφαιρίου του φουλερενίου, το οποίο σχηματίζεται σε ένα μερικώς καλυμμένο με άτομα άνθρακα σωματίδιο, ανασηκώνεται και επιπλέον άτομα άνθρακα συνεχώς προστίθενται στο άκρο αυτού του καλύμματος σχηματίζοντας ένα κοίλο σωλήνα σταθερής διαμέτρου ο οποίος αναπτύσσεται σε απόσταση από το σωματίδιο. Η κινητήρια δύναμη σε αυτή τη διαδικασία ανασήκωσης πιστεύεται ότι προέρχεται από την ελεύθερη ενέργεια που απελευθερώνεται εξαιτίας της χαλάρωσης των τάσεων που δημιουργούνται στο ανθρακούχο κάλυμμα γύρω από τη σφαιρική επιφάνεια του καταλυτικού νανοσωματιδίου, όταν τα άτομα άνθρακα ενώνονται σχηματίζοντας ένα νανοσωλήνα. Για την υποστήριξη του παραπάνω προτεινόμενου μηχανισμού, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε νανοσωλήνες άνθρακα απλού τοιχώματος ανεπτυγμένους μέσω της μεθόδου καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών. Σύμφωνα με τις προσομοιώσεις αυτές, τα άτομα του άνθρακα προσροφώνται εντός του μεταλλικού συμπλέγματος έως ότου επέλθει κορεσμός σχηματίζοντας ένα εξαγωνικό δίκτυο ατόμων άνθρακα στην εσωτερική επιφάνεια του μεταλλικού αυτού συμπλέγματος. Καθώς η εναπόθεση ατόμων άνθρακα συνεχίζεται, το δίκτυο των ατόμων άνθρακα διαχωρίζεται από τη μεταλλική επιφάνεια. Επιπλέον τα άτομα άνθρακα στο εσωτερικό του υπερκορεσμένου συμπλέγματος νικελίου σταδιακά ανασηκώνουν το ανθρακούχο κέλυφος. Η διαδικασία

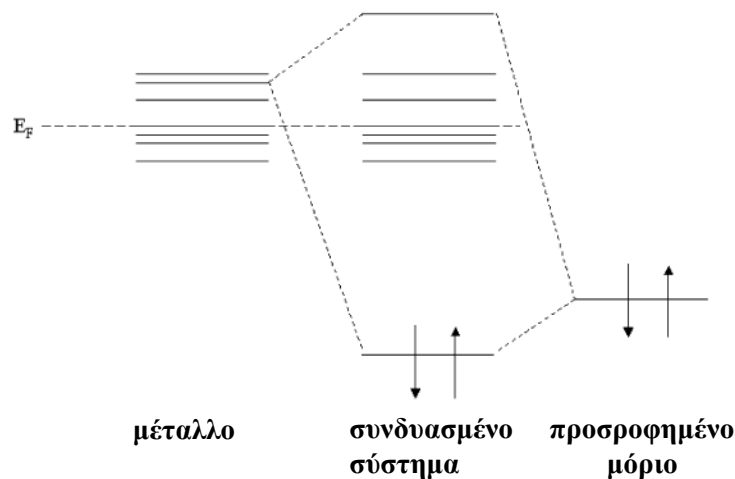
που μόλις περιγράψαμε, θεωρείται ως το αρχικό στάδιο ανάπτυξης ενός νανοσωλήνα άνθρακα απλού τοιχώματος και επικυρώνει το μηχανισμό “Yarmulke”.

6. Παράμετροι που καθορίζουν τις καταλυτικές ιδιότητες

Η ιδιάζουσα ικανότητα των μετάλλων των στοιχείων μεταπτώσεως, όπως του σιδήρου, του κοβαλτίου, και του νικελίου να δράσουν καταλυτικά στο σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα συνδέεται κυρίως με την καταλυτική δραστηριότητα που διαθέτουν στο να διασπών τις οργανικές ενώσεις, την ικανότητα τους να σχηματίζουν καρβίδια και τη δυνατότητα που προσφέρουν στα άτομα άνθρακα να διαχέονται ραγδαία τόσο μέσα όσο και επί των μεταλλικών επιφανειών. Παρακάτω γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά εκείνα των μεταλλικών νανοσωματιδίων μετάπτωσης που επηρεάζουν την καταλυτική τους δράση με σκοπό τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα.

6.1. Ηλεκτρονική δομή

Η πρωταρχική δράση του καταλυτικού σωματιδίου είναι ο σχηματισμός δεσμού μεταξύ των μορίων υδρογονάνθρακα και της επιφάνειάς του. Ο υδρογονάνθρακας στην προσροφημένη του κατάσταση, αλληλεπιδρά με τον καταλύτη μεταφέροντας του μία ποσότητα της ηλεκτρονιακής του πυκνότητας. Η ηλεκτρονιακή αυτή αλληλεπίδραση μεταξύ του ‘δότη’ προσροφημένου στο μέταλλο υδρογονάνθρακα και του ‘δέκτη’ μεταλλικού καταλύτη απεικονίζεται στο σχήμα 7. Γενικά, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη στα μη συμπληρωμένα αντιδεσμικά τροχιακά του προσροφημένου μορίου. Η ηλεκτρονική δομή του προσροφημένου στο μέταλλο μορίου υδρογονάνθρακα μεταβάλλεται τότε με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η διάσπαση του. Τα στοιχεία μεταπτώσεως διαθέτοντας μη συμπληρωμένα d τροχιακά είναι δυνατό να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια υδρογονανθράκων και να επιδείξουν καταλυτική συμπεριφορά.



Σχήμα 7: Γραφική απεικόνιση των ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων κατά τη χημειορρόφηση. Ένα συμπληρωμένο τροχιακό της προσροφημένου μορίου αλληλοεπικαλύπτεται με ένα κενό τροχιακό του μετάλλου. Για λόγους σαφήνειας, απεικονίζονται διακριτά ενεργειακά επίπεδα του μετάλλου αντί ηλεκτρονικών ζωνών [37].

Η ικανότητα δηλαδή των μετάλλων των στοιχείων μεταπτώσεως να δράσουν καταλυτικά στη διάσπαση ενός μορίου υδρογονάνθρακα είναι αναπόσπαστα δεμένη με την ηλεκτρονική τους δομή. Επιπλέον, το μοντέλο ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα το οποίο παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο, δέχεται το σχηματισμό ενός ανθρακούχου “κελύφους” στην επιφάνεια του μεταλλικού σωματιδίου με τα άκρα του κελύφους αυτού να είναι ισχυρώς προσροφημένα στο μεταλλικό σωματίδιο. Είναι λοιπόν δυνατό να υποθέσει κανείς, ότι η αλληλοεπικάλυψη των κενών τροχιακών 3d του μετάλλου με τα τροχιακά σθένους του άνθρακα δε συμβάλλει μόνο στη διεργασία διάσπασης του μορίου υδρογονάνθρακα, αλλά θεωρείται απαραίτητη κατά το αρχικό στάδιο ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα εφόσον επιτρέπει τη χημική προσρόφηση των άκρων του ανθρακούχου “κελύφους” στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων. Έχει επίσης διαπιστωθεί, ότι η προσθήκη άλλων συστατικών στα μέταλλα των στοιχείων μεταπτώσεως ή η ανάμιξη των δεύτερων βελτιώνει τη καταλυτική δράση τους και την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Μία αρχική εξήγηση της παραπάνω βελτίωσης είναι η μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής των καταλυτικών σωματιδίων η οποία είναι δυνατόν να προκαλέσει μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και συνεπώς μείωση της θερμοκρασίας ανάπτυξης των νανοσωλήνων. Μία δεύτερη εξήγηση είναι ότι οι καταλύτες οι οποίοι συντίθεται από διάφορα συστατικά, σχηματίζουν είτε σταθερά σύμπλοκα, είτε σταθερά στερεά διαλύματα τα οποία διατηρούνται στη μορφή μικρών

νανοσωματιδίων έως ότου ξεκινήσει η διεργασία ανάπτυξης του νανοσωλήνα, ή τέλος σταθερά κράματα μετάλλων εμποδίζοντας έτσι τον σχηματισμό ενώσεων οι οποίες είναι δυνατόν να προκαλέσουν μεταβολή της καταλυτικής συμπεριφοράς των μετάλλων. Η σταθεροποίηση των καταλυτών σε μορφή σωματιδίων μικρής κλίμακας φαίνεται να είναι απαραίτητη εφόσον μεγάλου μεγέθους καταλυτικά σωματίδια έχουν αποδειχθεί μη δραστικά στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρακάτω ακολουθεί εκτενέστερη αναφορά στο συσχετισμό ανάμεσα στο μέγεθος του καταλυτικού νανοσωματιδίου και την ανάπτυξη του νανοσωλήνα άνθρακα.

6.2. Μορφολογία

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, ο καταλύτης είναι δραστικός για το σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα αποκλειστικά υπό μορφή σωματιδίων. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται εκτενής αναφορά στην επίδραση τόσο του μεγέθους όσο και του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των νανοσωματιδίων κατά τη συνθετική διεργασία.

6.2.1. Μέγεθος

Στη βιβλιογραφία γίνεται εκτενής αναφορά στην αντιστοιχία ανάμεσα στο μέγεθος των καταλυτικών νανοσωματιδίων και τη διάμετρο των αντίστοιχων νανοσωλήνων. Έχει επίσης και πειραματικά διαπιστωθεί η άμεση εξάρτηση των δύο αυτών μεγεθών. Όταν τα νανοσωματίδια σχηματίζονται εντός κοιλοτήτων ή πόρων, η διάμετρος των νανοσωματιδίων καθορίζεται από το μέγεθος των πόρων με αποτέλεσμα οι νανοσωλήνες που προκύπτουν να είναι διαμέτρου σχεδόν ίσης με τη διάμετρο της κοιλότητας ή του πόρου. Στη βιβλιογραφία επίσης υποστηρίζεται ότι το μέγεθος του καταλυτικού σωματιδίου μετά την ολοκλήρωση της συνθετικής διεργασίας είναι μεγαλύτερο από τη διάμετρο του νανοσωλήνα, υποδεικνύοντας έτσι ότι τα καταλυτικά σωματίδια συνεχίζουν να αναπτύσσονται ακόμα και έπειτα από την πυρήνωση του σωλήνα. Το σχετικό με τη διάμετρο των νανοσωλήνων μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι με άλλα λόγια το μέγεθος που διαθέτουν κατά το στάδιο της πυρήνωσης.

Τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια αντίθετα δεν παρουσιάζουν καταλυτική δράση στο σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι εξηγήσεις του φαινομένου αυτού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι οι εξής: Πρώτον, εφόσον τα καταλυτικά σωματίδια

που χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό των νανοσωλήνων διαθέτουν μέγεθος νανομέτρων, είναι πιθανή η επίδραση του μεγέθους τους στις καταλυτικές ιδιότητες που εμφανίζουν. Για ένα καταλυτικό σωματίδιο με μέγεθος μικρότερο των 5 nm, ο αριθμός των ατόμων που καταλαμβάνουν θέσεις με χαμηλό αριθμό σύνταξης είναι μεγαλύτερος από το 10% του συνολικού αριθμού ατόμων του. Κάτι τέτοιο είναι δυνατόν να προκαλέσει τροποποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του νανοσωματιδίου ή να προκαλέσει τη σταθεροποίηση ασυνήθιστων εδρών ή θέσεων στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων αυτών. Και τα δύο αυτά φαινόμενα εφόσον συμβούν προκαλούν μεταβολή της ηλεκτρονικής δομής στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, ενώ μία τέτοια μεταβολή επιδρά στην καταλυτική διεργασία όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 6.1. Επιπλέον ο προτεινόμενος μηχανισμός ανάπτυξης “Yarmulke” των νανοσωλήνων ο οποίος αναλύθηκε εκτενώς στην ενότητα 5 ισχύει αποκλειστικά για πολύ μικρού μεγέθους νανοσωματίδια, τα οποία διαθέτουν αρκετά υψηλή επιφανειακή ενέργεια ανά άτομο.

6.2.2. Κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός

Εκτός από το μέγεθος των καταλυτικών νανοσωματιδίων, ακόμα μία μορφολογική τους παράμετρος είναι πιθανό να επηρεάσει την καταλυτική τους δράση και η παράμετρος αυτή είναι ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των υποστηριγμένων νανοσωματιδίων. Από τη μελέτη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών των καταλυτικών σωματιδίων, τα οποία μετά την ολοκλήρωση της ανάπτυξης των νανοϊνιδίων άνθρακα εντοπίζονται στην κορυφή τους (ανάπτυξη ‘top-growth’) προέκυψε συσχετισμός μεταξύ του προσανατολισμού του σωματιδίου και του άξονα του νανοσωλήνα. Πιο πρόσφατες μελέτες υποστήριξαν τον ισχυρισμό, ότι η διάσπαση του υδρογονάνθρακα στην επιφάνεια νικελίου πραγματοποιείται σε διαφορετικά άκρα του νανοσωματιδίου γεγονός που οφείλεται στην ανισοτροπία που παρουσιάζει το σωματίδιο νικελίου και ότι ο άξονας του σχηματιζόμενου ινιδίου άνθρακα διευθετείται παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111) του σωματιδίου νικελίου. Θεωρητικές μελέτες υποδεικνύουν επίσης την ύπαρξη ισχυρής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο εξαγωνικό δίκτυο των ατόμων άνθρακα, το οποίο σχηματίζεται κατά το αρχικό στάδιο της συνθετικής διεργασίας και της δομής των μεταλλικών ατόμων. Είναι λοιπόν πιθανό, ο ρόλος του κρυσταλλικού προσανατολισμού να είναι καθοριστικός για τη διαμόρφωση της χειραλικότητας. Άλλες μελέτες επίσης έδειξαν ότι το κρυσταλλογραφικό επίπεδο του σιδήρου (bcc) (1,-1,0), και τα

κρυσταλλογραφικά επίπεδα (1,1,1) των κοβαλτίου και νικελίου (fcc) παρουσιάζουν συμμετρία και αποστάσεις κατάλληλες ώστε να αλληλοεπικαλυφθούν με το πλέγμα του φύλλου γραφενίου. Χρειάζεται επίσης να σημειωθεί ότι οι θεωρήσεις αυτές σχετικά με την επίδραση του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των καταλυτικών νανοσωματιδίων στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων, έχουν νόημα εφόσον τα σωματίδια διατηρούνται σε στερεή κατάσταση κατά τη διάρκεια της συνθετικής διεργασίας.

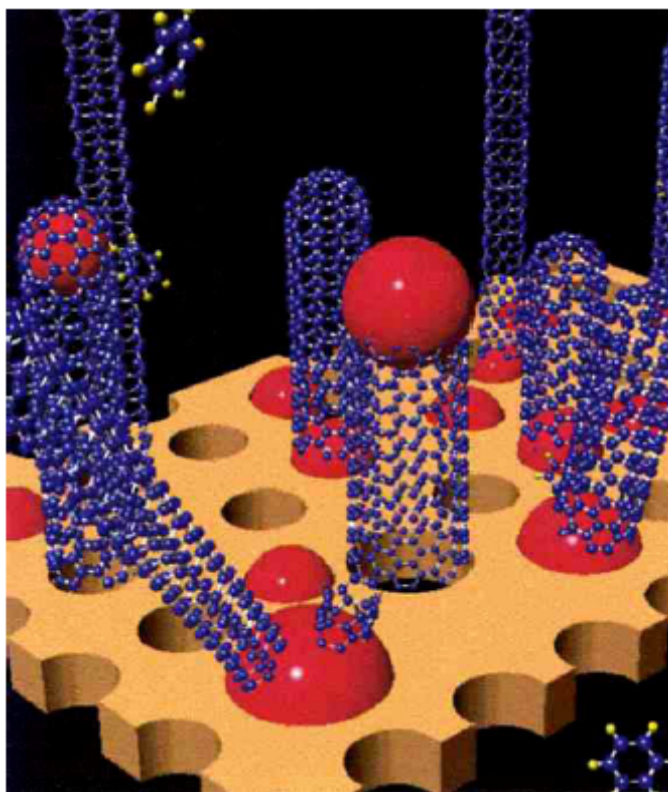
6.3. Μέθοδος προετοιμασίας των καταλυτών σε μορφή νανοσωματιδίων

Με δεδομένη την αντιστοιχία ανάμεσα στο μέγεθος των καταλυτικών νανοσωματιδίων και τη διάμετρο των αντίστοιχων νανοσωλήνων, για τη σύνθεση νανοσωλήνων συγκεκριμένης διαμέτρου χρειάζεται πρωτίστως έλεγχος του μεγέθους των καταλυτικών νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια του σχηματισμού τους. Η επιλεγμένη μέθοδος σχηματισμού των καταλυτικών νανοσωματιδίων λοιπόν αποτελεί την αρχική παράμετρο που καθορίζει την καταλυτική διεργασία ανάπτυξης των νανοσωλήνων εφόσον επιδρά στο μέγεθος τους, στη διασπορά τους στην επιφάνεια του υποστρώματος και τελικά στις καταλυτικές τους ιδιότητες. Στην βιβλιογραφία γίνεται λόγος για διαφορές των νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν όταν συντίθενται υπό ανάλογες πειραματικές συνθήκες και χρησιμοποιώντας τον ίδιο τύπο καταλύτη, ο οποίος όμως έχει παρασκευαστεί με διαφορετικούς τρόπους. Μία εξήγηση των παραπάνω διαφορών είναι ότι οι διαφορετικές μέθοδοι σχηματισμού καταλυτικών νανοσωματιδίων, οδηγούν σε διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς των σωματιδίων ή ακόμα ότι είναι δυνατόν να σχηματιστούν επιφανειακές ομάδες στα νανοσωματίδια όταν αυτά σχηματίζονται ακολουθώντας μία συγκεκριμένη μέθοδο, οι οποίες προσδίδουν στο νανοσωματίδιο συγκεκριμένες καταλυτικές ιδιότητες.

6.3.1. Παγίδευση με χρήση πορωδών υποστρωμάτων

Σε κάθε μέθοδο σχηματισμού καταλυτικών νανοσωματιδίων χρειάζεται να αντιμετωπιστεί η δυσκολία η οποία έχει να κάνει με το σχηματισμό καταλυτικών σωματιδίων αρκετά μικρού μεγέθους και ικανοποιητικά διεσπαρμένων στην επιφάνεια ενός υποστρώματος ώστε να προκύψουν νανοσωλήνες άνθρακα των επιθυμητών διαμέτρων. Έναν ευρέως διαδεδομένο τρόπο αντιμετώπισης της παραπάνω δυσκολίας αποτελεί η χρήση πορωδών υποστρωμάτων. Η ιδέα βασίζεται στη παγίδευση των σωματιδίων στο εσωτερικό των πόρων του υποστρώματος (π.χ εντός των πόρων ενός ζεολίθου το οποίο θεωρείται υλικό με υψηλό πορώδες) ώστε να εμποδιστεί με αυτόν τον

τρόπο η συσσωμάτωσή τους. Ο εγκλωβισμός των καταλυτικών νανοσωματιδίων σε ένα ζεολιθικό υποστρώμα καθώς και ο μηχανισμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων απεικονίζονται γραφικά στο σχήμα 8 τόσο για τον τρόπο ανάπτυξης ‘top growth’ όσο και για τον αντίστοιχο ‘base growth’.



Σχήμα 8: Γραφική απεικόνιση ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα κατά την οποία τα καταλυτικά νανοσωματίδια (κόκκινες σφαίρες) είναι παγιδευμένα εντός των πόρων ζεολιθικού υποστρώματος (καφέ βάση) [38].

6.3.2. Παραδείγματα επίδρασης των μεθόδων προετοιμασίας των νανοσωματιδίων στις καταλυτικές τους ιδιότητες

Εκτός από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων, η μέθοδος προετοιμασίας είναι δυνατόν να επιδράσει σημαντικά στις καταλυτικές τους ιδιότητες. Παραδείγματα από τη βιβλιογραφία επικυρώνουν τον παραπάνω ισχυρισμό. Ο Hernadi et al ανακάλυψε αξιοσημείωτες διαφορές στις ιδιότητες των καταλυτικών σωματιδίων ανάλογα με τη μέθοδο με την οποία αυτά σχηματίστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, υποστηριγμένα νανοσωματίδια κοβαλτίου σε υπόστρωμα ζεολίθου Y τα οποία σχηματίστηκαν μέσω της μεθόδου ανταλλαγής ιόντων αποδείχτηκαν ανενεργά κατά τη διεργασία σύνθεσης νανοσωλήνων, ενώ παρουσίασαν ισχυρή καταλυτική δράση υπό τις ίδιες συνθήκες ανάπτυξης των νανοσωλήνων όταν σχηματίστηκαν με τη μέθοδο του

εμποτισμού. Αντίστροφα, τα υποστηριγμένα καταλυτικά σωματίδια σιδήρου σε υπόστρωμα πυριτίας φαίνεται να ευνοούν τον σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα σε υψηλά ποσοστά με χαμηλό επίσης το ποσοστό σχηματισμού άμορφου άνθρακα και με μία περισσότερο ομοιογενή κατανομή διαμέτρων των νανοσωλήνων που προκύπτουν, όταν τα νανοσωματίδια αυτά σχηματίζονται μέσω της μεθόδου προσρόφησης ιόντων-καταβύθισης, παρά μέσω εμποτισμού.

6.4. Υπόστρωμα

Όταν τα καταλυτικά νανοσωματίδια υποστηρίζονται από υπόστρωμα, είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε καταλύτη και υπόστρωμα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές ενδέχεται να είναι καθοριστικές για την εξέλιξη της συνθετικής διεργασίας εφόσον είναι δυνατόν να προκαλέσουν μεταβολή των χαρακτηριστικών των καταλυτικών σωματιδίων τα οποία αναλύθηκαν εκτενώς στην ενότητα 6. Στη βιβλιογραφία παρουσιάζεται αρκετά συχνά σύγκριση των χαρακτηριστικών των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα κατόπιν χρήσης του ίδιου καταλύτη αλλά σε διαφορετικά υποστρώματα. Στην ενότητα που ακολουθεί γίνεται προσπάθεια ώστε να διευκρινιστεί ο ρόλος του υποστρώματος κατά τη συνθετική διεργασία.

6.4.1. Αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικών νανοσωματιδίων και των αντίστοιχων υποστρωμάτων τους είναι είτε φυσικές, είτε χημικές. Μία φυσική αλληλεπίδραση αποτελεί για παράδειγμα ο καθορισμός του μεγέθους του μεταλλικού νανοσωματιδίου από το πορώδες υπόστρωμα όπου έχει εναποτεθεί. Αντίθετα κατά τις χημικές αλληλεπιδράσεις συντελείται μεταφορά φορτίου μεταξύ υποστρώματος και καταλύτη. Αυτή η μεταφορά φορτίου είναι δυνατόν να λάβει χώρα μέσω διαφορετικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα μέσω αντιδράσεων οξείδωσης /αναγωγής ή οξέος/βάσης (δέκτη/δότη). Στην περίπτωση που το υπόστρωμα είναι οξείδιο κάποιου μετάλλου, οι αντιδράσεις οξείδωσης/αναγωγής λαμβάνουν χώρα μέσω προσθήκης οξυγόνου από το υπόστρωμα στο μεταλλικό σωματίδιο. Οι αλληλεπιδράσεις οξέος /βάσης συνδέονται με τους αντίστοιχους όξινους και βασικούς χαρακτήρες κατά Lewis των υλικών καταλύτη/υποστρώματος. Σε ένα υπόστρωμα οξειδίου κάποιου μετάλλου, τα επιφανειακά ανιόντα αντιδρούν ως βασικές θέσεις κατά Lewis (δότες ζεύγους

ηλεκτρονίων), και τα κατιόντα ως όξινες θέσεις κατά Lewis (δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων). Οι αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος είναι δυνατό να επηρεάσουν την ηλεκτρονική δομή του καταλύτη και να επιδράσουν στον τρόπο διασποράς των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα.

6.4.1.1. Επίδραση στην ηλεκτρονιακή δομή. Η σημασία των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μεταλλικά νανοσωματίδια και το υπόστρωμα όσον αφορά την ικανότητα του μετάλλου να διασπάσει τα προσροφημένα στην επιφάνεια του μόρια (υδρογονανθράκων ή CO για την περίπτωση σχηματισμού νανοσωλήνων άνθρακα) έχει εκτενώς αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Η απόκτηση αρνητικού φορτίου του μεταλλικού καταλύτη από το υπόστρωμα είναι δυνατόν να αυξήσει την δραστηριότητα του μέσω ενίσχυσης της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τον καταλύτη σε μη συμπληρωμένα αντιδραστικά τροχιακά των προσροφημένων μορίων. Αυτή η συνεισφορά ηλεκτρονίων (electron sharing) μεταξύ καταλύτη και προσροφημένης ουσίας εξασθενεί επαρκώς τους δεσμούς εντός των προσροφημένων μορίων με αποτέλεσμα τη διάσπαση τους. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η τάση μιας επιφάνειας να δρα ως δότης ηλεκτρονίων συνδέεται με το βασικό χαρακτήρα της κατά Lewis. Η εξαιρετική καταλυτική δράση του χαλκού η οποία παρατηρείται σε υποστρώματα με ισχυρά βασικές θέσεις κατά Lewis, (CaO, SiO₂) αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα του φαινομένου αυτού. Πράγματι, η καταλυτική δραστηριότητα ενός μετάλλου είναι κατά πρώτη προσέγγιση αντιστρόφως εξαρτημένη από τη συμπλήρωση της *d* στάθμης του. Συμπαιρνεί λοιπόν κανείς ότι ο χαλκός θα έπρεπε να είναι καταλυτικά αδρανής εφόσον διαθέτει πλήρως συμπληρωμένο το *d* τροχιακό του. Παρόλα αυτά κατά την απόκτηση μερικώς αρνητικού φορτίου από το υπόστρωμα (το οποίο όπως αναφέραμε δρα ως βάση κατά Lewis), ο χαλκός είναι δυνατό να δράσει ως δότης αρνητικού φορτίου προς τη προσροφημένη ουσία. Υπό την οπτική αυτή το καταλυτικό σωματίδιο δρα ως αγωγός μεταφοράς αρνητικού φορτίου προς τη προσροφημένη ένωση άνθρακα.

6.4.1.2. Επίδραση στη μορφολογία του καταλύτη. Όπως υποδεικνύει και η εξίσωση (1) της ενότητας 4.8, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του υποστρώματος και του μεταλλικού σωματιδίου, όπου στην εξίσωση αυτή είναι εκφρασμένες σε διεπιφανειακές ενέργειες, καθορίζουν το σχήμα του σωματιδίου. Έχει γενικά διαπιστωθεί ότι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος ευνοούν μία ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αρκετοί επιστήμονες έχουν

αποδόσει ικανοποιητικότερη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων σε υπόστρωμα αργιλίας (Al_2O_3) έναντι του υποστρώματος πυριτίας (SiO_2) εξαιτίας της ισχυρότερης οξύτητας κατά Lewis που φέρει το πρώτο. Παρόλα αυτά μία τόσο ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα σε καταλύτη και υπόστρωμα οδηγεί σε έντονη διαβροχή (wetting) και εμποδίζει το σχηματισμό καταλυτικών σωματιδίων με σχήμα κατάλληλο για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Έχει επίσης δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι ο ρυθμός επιφανειακής διάχυσης ενός συγκεκριμένου ατόμου σε ένα υπόστρωμα εξαρτάται όχι μόνο από τη φύση του υποστρώματος αλλά και από την τραχύτητα του (roughness). Έχει γι' αυτό το λόγο προταθεί η τεχνική της ιοντοβολής με δέσμη ιόντων (ion-beam sputtering) του υποστρώματος με σκοπό την αύξηση της επιφανειακής του τραχύτητας με αποτέλεσμα να παρέχονται περισσότερες ενεργές θέσεις πυρήνωσης. Η τραχύτητα με άλλα λόγια της επιφάνειας του υποστρώματος είναι δυνατό να παρεμποδίσει την επιφανειακή διάχυση των καταλυτικών σωματιδίων και την επακόλουθη συνένωση τους σε υπερβολικά μεγάλου μεγέθους σωματίδια.

6.4.1.3. Επίδραση κατά τη διάρκεια του μηχανισμού ανάπτυξης. Στην πλειοψηφία των μελετών που πραγματεύονται τη χρήση του νικελίου ως καταλύτη, ο μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα ο οποίος παρατηρείται είναι ο “tip-growth”, όπου το καταλυτικό σωματίδιο αποσπάται από την επιφάνεια του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το νικέλιο παρουσιάζει πιθανόν ασθενείς αλληλεπιδράσεις με την πλειοψηφία των υποστρωμάτων. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων νικελίου και υποστρώματος επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων εφόσον μέσω του μηχανισμού ανάπτυξης “tip-growth” παρατηρούνται συχνά οι νανοσωλήνες τύπου “bamboo”.

Τα πορώδη υποστρώματα όπως έχουμε ήδη αναφέρει χρησιμοποιούνται εκτενώς για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Το πορώδες του υποστρώματος είναι πιθανό να επιδρά στη διαδικασία ανάπτυξης των νανοσωλήνων πέραν της λειτουργίας του ως μέσο παγίδευσης των καταλυτικών σωματιδίων και πράγματι στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ανάπτυξη των νανοσωλήνων με κατά 50% ταχύτερο ρυθμό σε υπόστρωμα πορώδους πυριτίου έναντι υποστρώματος επίπεδου πυριτίου. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι η πορώδης δομή του υποστρώματος το καθιστά διαπερατό στα μόρια του αερίου υδρογονάνθρακα έτσι ώστε η πηγή του άνθρακα να προσεγγίζει το καταλυτικό σωματίδιο με ταχύτερο ρυθμό.

6.5. Προκατεργασία. Επίδραση στην ηλεκτρονιακή δομή και μορφολογία του καταλύτη

Είναι αναμενόμενο ότι μία προκατεργασία σε πρώτο στάδιο προκαλεί μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής του καταλύτη. Τα οξειδία ανάγονται σε μέταλλα τα οποία αποτελούν και τον πραγματικό καταλύτη. Η προκατεργασία σε δεύτερο στάδιο επιδρά στη μορφολογία των νανοσωματιδίων. Θέρμανση του υποστρώματος επιτρέπει στα άτομα να διαχέονται. Τα εναποτιθέμενα σωματίδια σε αυτή την περίπτωση αντιμετωπίζουν τον κίνδυνο της πυροσυσσωμάτωσης και κατά συνέπεια της μεταβολής των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών όπως της διαμέτρου και του ύψους τους. Για την περίπτωση του φυσικά εναποτεθειμένου μετάλλου, το στάδιο της ανόπτησης (annealing) είναι απαραίτητο ώστε να προκύψουν νανοσωματίδια, ενώ η διάρκεια της διεργασίας ανόπτησης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο ώστε να προκύψουν νανοσωματίδια κατάλληλου μεγέθους. Υπερβολικά μικρές καταλυτικές συστάδες και μεμονωμένα άτομα καταλύτη “δηλητηριάζουν” την επιφάνεια του υποστρώματος, ενώ ευμεγέθη σωματίδια δεν δρουν καταλυτικά στο σχηματισμό των νανοσωληνών. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει στην ενότητα 4.8, η ατμόσφαιρα του αερίου που χρησιμοποιείται επιδρά σημαντικά στο σχήμα των νανοσωματιδίων που θα προκύψουν. Η ατμόσφαιρα υδρογόνου για παράδειγμα είναι γενικά αποδεκτό πως οδηγεί σε μία αρκετά ικανοποιητική συμπεριφορά διαβροχής (wetting behaviour). Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η προκατεργασία του καταλυτικών νανοσωματιδίων εξασφαλίζει την αναγωγή των καταλυτών που βρίσκονται στην οξειδωμένη κατάσταση, ενώ για τους καταλύτες που σχηματίζονται μέσω της μεθόδου φυσικής εναπόθεσης, η προκατεργασία εξασφαλίζει τον σχηματισμό καταλυτών σε μορφή νανοσωματιδίων και παράμετροι όπως το είδος του αερίου που χρησιμοποιείται κατά τη προκατεργασία αυτή, η διάρκεια και η θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται είναι σημαντικές ώστε να προκύψουν νανοσωματίδια κατάλληλου σχήματος.

7. Ανάπτυξη μίας ποικιλίας μορφολογιών των νανοδομών άνθρακα συναρτήσει των χημικών ιδιοτήτων των καταλυτικών σωματιδίων

7.1. Εισαγωγή

Η διεργασία χημικής εναπόθεσης ατμών έχει αποδειχθεί ως μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος με σκοπό τη σύνθεση νανοδομών άνθρακα, εφόσον κατά την εφαρμογή της είναι δυνατόν να προκύψουν διάφορες δομές σε μεγάλες ποσότητες ενώ είναι δυνατόν επίσης να προβλεφθεί μέσω τροποποίησης των πειραματικών παραμέτρων η δομή του τελικού προϊόντος [39, 40]. Οι δομές αυτές περιλαμβάνουν νανοσωλήνες άνθρακα τόσο απλού όσο και πολλαπλών τοιχωμάτων, νανοσωλήνες άνθρακα με δομή “bamboo like” και νανοίνες άνθρακα (nanofibers) οι οποίες βάσει της γωνίας που σχηματίζει το φύλλο γραφενίου με τον άξονα της δομής διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: στις ίνες εκείνες όπου τα φύλλα γραφενίων (carbon platelets) είναι διευθετημένα κάθετα ως προς τον άξονα της ίνας (δομή “platelet” ή “stacked”), σε εκείνες όπου τα φύλλα γραφενίων είναι διευθετημένα με κλίση υπό συγκεκριμένη γωνία ως προς τον άξονα της ίνας (δομή “herringbone” ή “fishbone”) και τέλος σε εκείνες όπου τα φύλλα γραφενίων είναι διευθετημένα παράλληλα ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας (δομή “σωληνοειδής” ή “ribbon”). Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται μία ειδική κατηγορία νανοινών άνθρακα. Η ποικιλομορφία των δομών άνθρακα ευνοεί την ανάπτυξη διαφόρων ιδιοτήτων τους με σημαντικότερες την αποθήκευση υδρογόνου, τις εφαρμογές εκπομπής πεδίου (field emission), την υψηλή μηχανική αντοχή, την υψηλή ειδική επιφάνεια και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι λοιπόν πιθανό να συντίθενται μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών δομές άνθρακα προσαρμοσμένες στις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής [40, 41]

Τα τελευταία χρόνια, τόσο για τη διαμόρφωση όσο και για την κρυσταλλογραφική καθαρότητα των ινών αλλά και των σωληνοειδών δομών άνθρακα με διαστάσεις της κλίμακας νανομέτρων χρησιμοποιούνται γενικότερα καταλύτες. Μέσω της χρήσης καταλυτών είναι δυνατόν να σχηματιστούν ινώδεις δομές άνθρακα σε μία ποικιλία από διαμορφώσεις που περιλαμβάνουν ευθύγραμμες, διακλαδισμένες, ελικοειδείς και σπειροειδείς δομές. Το σημαντικότερο λοιπόν πλεονέκτημα της καταλυτικής ανάπτυξης των διαφόρων νανοδομών άνθρακα είναι το γεγονός ότι οι μεταλλικοί καταλύτες καθορίζουν τα δομικά χαρακτηριστικά των προϊόντων άνθρακα με

αποτέλεσμα ανάλογα με την επιλογή του καταλυτικού σωματιδίου να προκύπτει και η επιθυμητή κάθε φορά δομή [42].

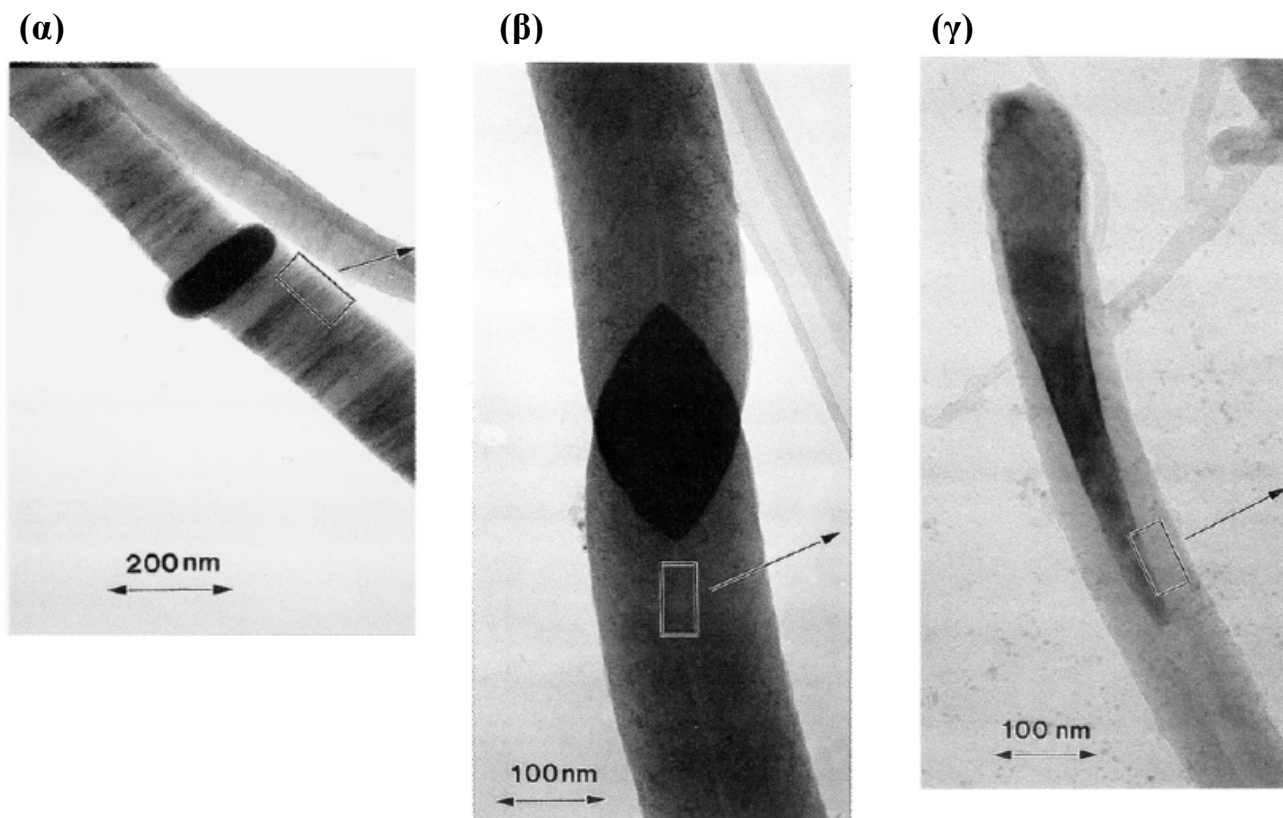
Ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των καταλυτικών σωματιδίων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα όσον αφορά τη δυνατότητα τους να διασπών τα μόρια των αερίων υδρογονανθράκων και να επιδρούν στη δομή των προκύπτοντων ανθρακικών προϊόντων [43]. Οι διάφορες ινώδεις νανοδομές άνθρακα αποτελούν το προϊόν της διάσπασης τόσο των αερίων υδρογονανθράκων όσο και του μονοξειδίου του άνθρακα σε θερμές μεταλλικές επιφάνειες. Κατά τη διάρκεια μίας τέτοιας αντίδρασης, ο υδρογονάνθρακας προσροφάται και διασπάται σε συγκεκριμένες έδρες (faces) του μετάλλου, ενώ η διεργασία συνεχίζεται με την διάχυση των ατόμων άνθρακα δια μέσου του καταλυτικού σωματιδίου, τα οποία επικάθονται τελικά ως ίζημα υπό τη μορφή ινωδών δομών σε άλλες έδρες [42]. Η ανάπτυξη με άλλα λόγια των νανοδομών άνθρακα προκύπτει από συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του καταλυτικού σωματιδίου [43]. Ανάλογα με τις χημικές ιδιότητες του καταλύτη και τις συνθήκες της αντίδρασης προκύπτουν ποικίλες ινώδεις νανοδομές άνθρακα με διάφορες μορφολογίες και βαθμό κρυσταλλικότητας [42]. Τόσο οι διαστάσεις, όσο και ο προσανατολισμός του κρυσταλλικού πλέγματος της νανοδομής άνθρακα που θα προκύψει καθορίζονται από τις διαστάσεις και την ηλεκτρονική δομή των μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων(6). Για το λόγο αυτό η παράμετρος αυτή που έχει να κάνει με τις διαστάσεις των δομών άνθρακα ελέγχεται εύκολα μέσω της προετοιμασίας και της προκατεργασίας του καταλύτη [42].

Έχει επίσης αποδειχθεί πειραματικά ότι το υπόστρωμα το οποίο φέρει τα καταλυτικά σωματίδια δρα καθοριστικά στη δομή του εναποτιθέμενου άνθρακα. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι τα χαρακτηριστικά των ινωδών νανοδομών άνθρακα και η εκλεκτική τους ανάπτυξη σε εναποτιθέμενα σε κάποιο υπόστρωμα καταλυτικά σωματίδια νικελίου είναι δυνατόν να τροποποιηθούν εύκολα μέσω της επιλογής του κατάλληλου υποστρώματος. Η δημιουργία κρυσταλλογραφικών φάσεων εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος επιφέρει διαφορετικές καταλυτικές δραστηριότητες και συνεπώς διαφορετικές δομές άνθρακα [39]. Μία σκόπιμη λοιπόν διαταραχή της ηλεκτρονικής δομής των διεσπαρμένων καταλυτικών σωματιδίων νικελίου μέσω της αλλαγής υποστρώματος επιδρά είτε στις διαστάσεις των ινωδών δομών άνθρακα είτε στη μορφολογία είτε στη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος είτε και στα 3 αυτά χαρακτηριστικά των νανοδομών άνθρακα.[44]

7.2. Μορφολογία και ανάπτυξη ινωδών δομών άνθρακα (*nanofibrous structures*)

7.2.1. Μορφολογία

Οι εικόνες α,β,γ του σχήματος 9 αποτελούν φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης (Transmission Electron Microscopy TEM), των καταλυτικά αναπτυγμένων ινωδών δομών άνθρακα υποδεικνύοντας την ύπαρξη ποικίλων τύπων των δομών αυτών όπου τα καταλυτικά σωματίδια τα οποία είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη τους εμφανίζονται ως έντονα γεωμετρικά σχήματα [42]. Από τις εικόνες 9 α,β διαπιστώνεται ότι οι νανοδομές άνθρακα σχηματίζονται σε δύο κατευθύνσεις, με την καταβύθιση του άνθρακα να λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα από τις απέναντι έδρες του καταλυτικού σωματιδίου το οποίο και παραμένει στο εσωτερικό της δομής καθ' όλη τη διάρκεια της συνθετικής διεργασίας. Αντιθέτως, στη δομή που απεικονίζει η εικόνα TEM 9γ, η διεργασία εναπόθεσης του άνθρακα συντελείται στις παράπλευρες έδρες του καταλυτικού σωματιδίου (sides of the particle) το οποίο μεταφέρεται στο άνω άκρο της αναπτυσσόμενης ίνας. Ένα κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των παραπάνω αναπτυσσόμενων δομών άνθρακα είναι ότι το πλάτος των ινωδών αυτών δομών καθορίζεται από το μέγεθος του αντίστοιχου καταλυτικού σωματιδίου.

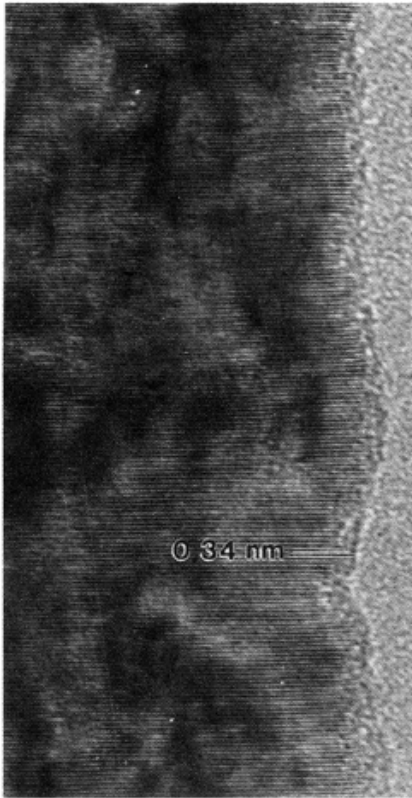
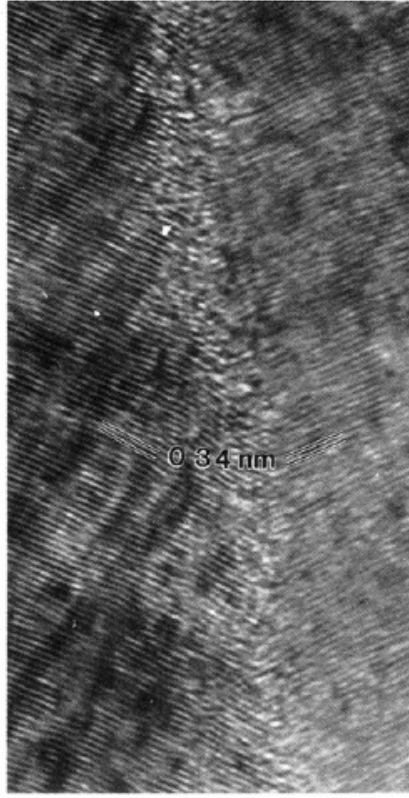
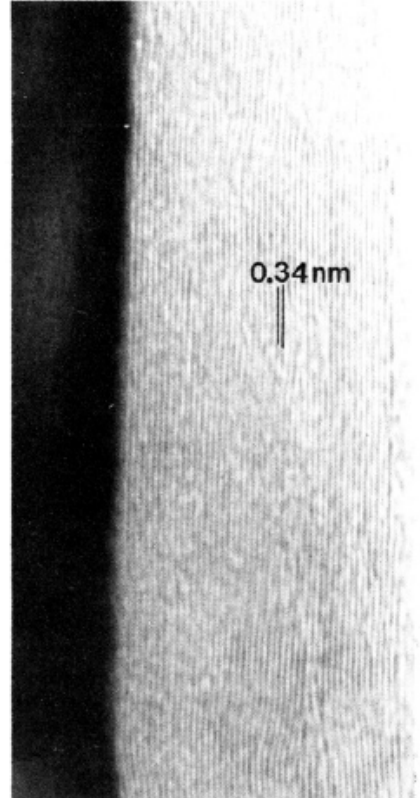


Σχήμα 9: Εικόνες TEM ινωδών δομών άνθρακα που παρήχθησαν μέσω της καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών: (α) Ίνας άνθρακα μέσω της καταλυτικής διάσπασης CO σε καταλυτικά σωματίδια Fe, (β) ίνας άνθρακα μέσω της καταλυτικής διάσπασης C₂H₄ σε διμεταλικό καταλύτη σιδήρου-χαλκού, (γ) νανοσωλήνα άνθρακα μέσω της καταλυτικής διάσπασης CO σε καταλυτικά σωματίδια Fe υποστηριγμένα από υπόστρωμα πυριτίας [42].

Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης υψηλής ευκρίνειας (HR-REM) α, β, γ, του σχήματος 10 που αντιστοιχούν στα πλεγματικά όρια (lattice fringes), είναι εμφανές ότι οι ινώδεις αυτές δομές αποτελούνται από “φύλλα” (platelets) τα οποία προσανατολίζονται σε διάφορες κατευθύνσεις ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας. Από λεπτομερείς μετρήσεις των διαστημάτων που μεσολαβούν μεταξύ των φύλλων αυτών, προέκυψαν τιμές οι οποίες κυμαίνονταν από 0,335 έως 0,34 nm οι οποίες αντιστοιχούν στις αποστάσεις των επιπέδων γραφίτη (0,335 nm).

Τόσο η ευθυγράμμιση, όσο και η κρυσταλλική καθαρότητα των γραφιτικών φύλλων (platelets) αποτελούν παραμέτρους οι οποίες εξαρτώνται από την φύση και το σχήμα των καταλυτικών σωματιδίων και τον προσανατολισμό των καταβυθιζόμενων εδρών. Στην εικόνα TEM υψηλής ευκρίνειας 10α τα γραφιτικά φύλλα εμφανίζονται

διευθετημένα με κατεύθυνση παράλληλη ως προς τη βάση του καταλυτικού σωματιδίου και κάθετη ως προς τον άξονα συμμετρίας της ινώδους δομής. Η διευθέτηση αυτή των γραφιτικών φύλλων έρχεται σε αντίθεση με εκείνη που παρατηρείται στην εικόνα TEM υψηλής αναλύσης 10 γ όπου οι ινώδεις δομές άνθρακα φαίνονται να αναπτύσσονται με την καταβύθιση των γραφιτικών φύλλων να πραγματοποιείται από τις παράπλευρες έδρες του καταλυτικού σωματιδίου και τα γραφιτικά φύλλα να ευθυγραμμίζονται σε κατεύθυνση παράλληλη ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας. Η κεντρική περιοχή των ινωδών αυτών δομών, οι οποίες αναπτύσσονται με την παραπάνω κατεύθυνση των γραφιτικών φύλλων ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας, είναι συνήθως κοίλη και οι δομές αυτές αναφέρονται συνήθως ως νανοσωλήνες άνθρακα. Στη φωτογραφία TEM υψηλής ανάλυσης 10β απεικονίζεται η δομή η οποία είναι δυνατόν να θεωρηθεί ως μία περίπτωση ενδιάμεσης διευθέτησης των γραφιτικών φύλλων μεταξύ των δύο προαναφερόμενων ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας. Κατά την αντίδραση σχηματισμού της συγκεκριμένης ινώδους δομής τα καταλυτικά σωματίδια αποκτούν ρομβικό σχήμα και οι ινώδεις δομές άνθρακα καταβυθίζονται από ένα ζεύγος αντιδιαμετρικών εδρών ώστε να αναπτυχθεί μία δομή της οποίας τα γραφιτικά φύλλα διευθετώνται σχηματίζοντας γωνία με τον άξονα συμμετρίας της ίνας (διαμόρφωση “herringbone” ή “fishbone”).

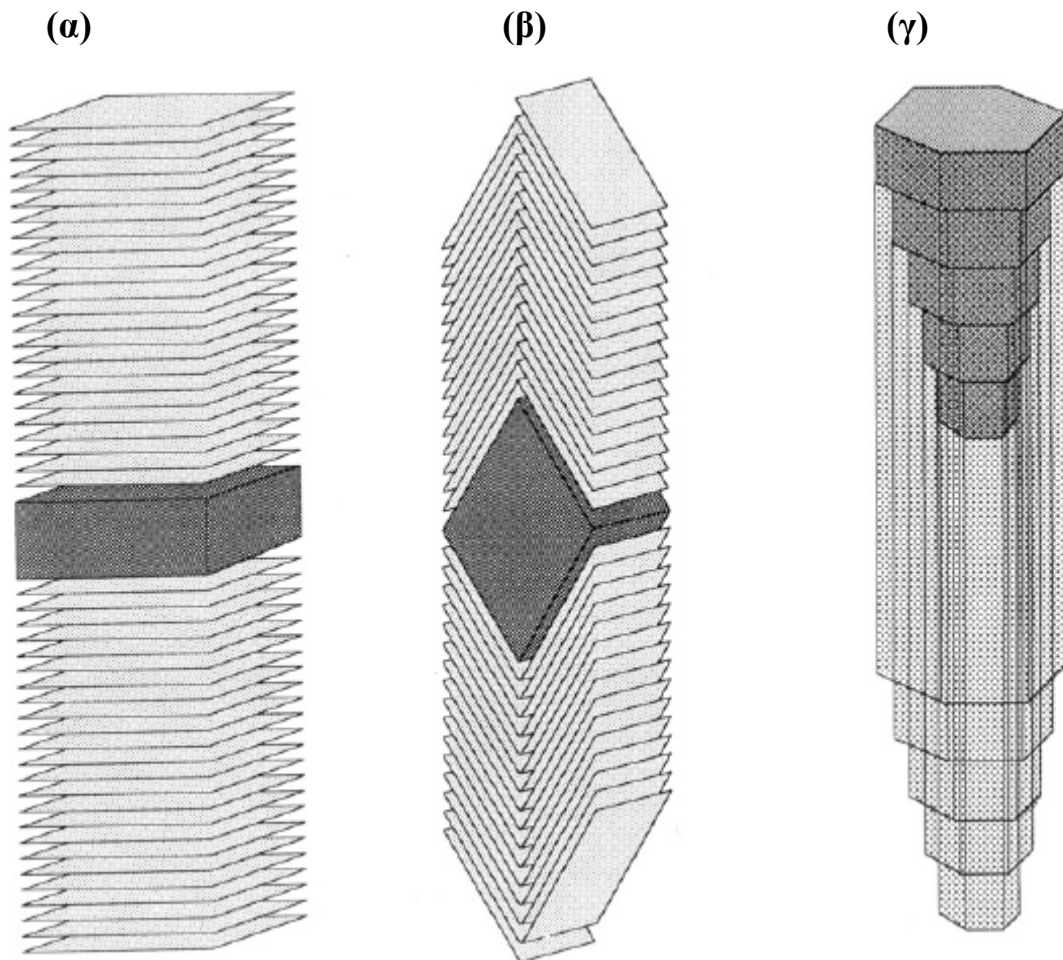
(α)**(β)****(γ)**

Σχήμα 10: Εικόνες (HR-REM): (α) Του σκιαγραφημένου τμήματος της νανοίνας 9α παρουσιάζοντας την διευθέτηση των γραφιτικών φύλλων σε διεύθυνση κάθετη ως προς τον άξονα της ίνας και διαχωρισμένων κατά απόσταση 0,34 nm, (β) Του σκιαγραφημένου τμήματος της νανοίνας 9β παρουσιάζοντας την διευθέτηση “herringbone” των γραφιτικών φύλλων τα οποία είναι διαχωρισμένα κατά απόσταση 0,34 nm, (γ) Του σκιαγραφημένου τμήματος του νανοσωλήνα άνθρακα 9γ παρουσιάζοντας την διευθέτηση των γραφιτικών φύλλων σε διεύθυνση παράλληλη ως προς τον άξονα της ίνας και διαχωρισμένων κατά απόσταση 0,34 nm [42].

7.2.2. Μηχανισμός ανάπτυξης-Ρόλος του καταλυτικού σωματιδίου

Είναι γνωστό ότι η αλληλεπίδραση ενός αερίου μορίου με μία μεταλλική επιφάνεια περιορίζεται συχνά σε συγκεκριμένες κρυσταλλικές έδρες του στερεού. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τη γεωμετρική διευθέτηση των ατόμων των αντίστοιχων μετάλλων, σε συνδυασμό με τις αποστάσεις δεσμών των αερίων μορίων καθώς επίσης και με την δημιουργία ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων. Όταν ένα αέριο προσροφάται χημικά από μία μεταλλική επιφάνεια, συντελείται ταυτόχρονη εξασθένηση της ισχύος του μεταλλικού δεσμού, γεγονός που προκαλεί την ευκινησία των επιφανειακών ατόμων του στερεού. Συνεπώς το μεταλλικό σωματίδιο αποκτά σαφώς καθορισμένο

κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, διεργασία που είναι γνωστή και ως “επιφανειακή ανοικοδόμηση”. Τα χαρακτηριστικά αυτά γνωρίσματα γίνονται ιδιαίτερα εμφανή στην περίπτωση μικρών σε μέγεθος μεταλλικών σωματιδίων, όταν αυτά υποβληθούν σε αντίδραση εντός ενός περιβάλλοντος υδρογονάνθρακα όπου τα σωματίδια αυτά αποκτούν μοναδικά γεωμετρικά σχήματα, τα οποία είναι εμφανή στις εικόνες TEM των ινωδών δομών άνθρακα του σχήματος 9, ενώ στις εικόνες α,β,γ του σχήματος 11 απεικονίζεται γραφικά, η δομική συσχέτιση μεταξύ των καταλυτικών σωματιδίων και των καταβυθιζμένων γραφιτικών φύλλων τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των διαφόρων τύπων ινωδών νανοδομών άνθρακα, οι οποίες απεικονίζονται στις φωτογραφίες TEM 9 α, β, γ, αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι όταν τα σωματίδια υπόκεινται σε αντίδραση, δημιουργούνται ευδιάκριτες κρυσταλλογραφικές έδρες μερικές εκ των οποίων είναι ικανές να διασπασούν τα αέρια που εμπεριέχουν άνθρακα αλλά δεν ευνοούν την καταβύθιση των διαλυτοποιημένων ατόμων άνθρακα, ενώ ένα άλλο σύνολο εδρών είναι πιθανό να παρουσιάζει τις αντίστροφες ιδιότητες. Οι τελευταίες ελέγχουν όχι μόνο το βαθμό της κρυσταλλικής καθαρότητας, αλλά επιπλέον τη γεωμετρική διευθέτηση των γραφιτικών φύλλων. Απόρροια αυτού του φαινομένου είναι, συγκεκριμένες έδρες του μετάλλου να μη φέρουν στερεό άνθρακα και ως εκ τούτου να είναι διαθέσιμες για συνεχή διάσπαση αέριων υδρογονανθράκων. Η παρουσία της δομής άνθρακα αποτελεί μέσο διατήρησης του σχήματος του μεταλλικού καταλύτη σε εκείνο το οποίο διέθετε στην ενεργή του κατάσταση, κατά τη διάρκεια της επακόλουθης ψύξης του έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος με αποτέλεσμα η εξέταση των προϊόντων άνθρακα με το πέρας της αντίδρασης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης δέσμης να παρέχει ακριβή εικόνα των μορφολογικών χαρακτηριστικών των μεταλλικών σωματιδίων.



Σχήμα 11: Γραφική αναπαράσταση της δομικής συσχέτισης ανάμεσα στα καταλυτικά σωματίδια και τα καταβυθισμένα γραφιτικά επίπεδα κατά την διάρκεια ανάπτυξης των ινωδών δομών άνθρακα (α) 9α, (β) 9β και (γ) 9γ [42].

Το πρότυπο ανάπτυξης το οποίο απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 11α αντιστοιχεί στον τύπο νανοίνας άνθρακα της εικόνας TEM 9α. Για τη συγκεκριμένη ινώδη δομή άνθρακα, είναι τέσσερις οι έδρες οι οποίες προκαλούν διάσπαση των χημειοροφημένων μορίων υδρογονανθράκων, αλλά δύο μόνο έδρες είναι διαθέσιμες για την καταβύθιση του άνθρακα. Για ένα δεδομένο όγκο σωματιδίου, ο λόγος του αριθμού των εδρών που διασπών την πηγή άνθρακα προς τον αριθμό των εδρών που καταβυθίζουν τα άτομα άνθρακα, είναι δυνατόν να αυξηθεί μέσω της προσθήκης υδρογόνου στο αέριο αντιδρόν ρεύμα. Η συνέπεια από αυτόν τον μετασχηματισμό των μεταλλικών σωματιδίων είναι η ανάπτυξη ινών άνθρακα, λεπτότερων και ευρύτερων σε πλάτος οι οποίες φέρουν την ονομασία “ribbon-like”.

Το σχήμα 11β απεικονίζει το πρότυπο ανάπτυξης της ινώδους νανοδομής άνθρακα η οποία αντιστοιχεί στην εικόνα TEM 9 β. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο

πρότυπο ανάπτυξης, το καταλυτικό σωματίδιο αποκτά γεωμετρικό σχήμα το οποίο εμπεριέχει έξι σαφώς καθορισμένες κρυσταλλογραφικές έδρες, δύο εκ των οποίων (έμπροσθεν και όπισθεν) δύνανται να διασπάσουν τα μόρια των αερίων υδρογονανθράκων, ενώ οι τέσσερις που απομένουν, εναποθέτουν ταυτόχρονα τον άνθρακα υπό την μορφή των γραφιτικών φύλλων. Η ινώδης δομή άνθρακα θα παραμένει ευθύγραμμη όσο ο ρυθμός καταβύθισης του άνθρακα και από τις τέσσερις έδρες είναι ο ίδιος. Οποιαδήποτε διατάραξη του συγκεκριμένου τρόπου ανάπτυξης θα προκαλέσει ανωμαλίες κατά τη διαμόρφωση των ινών άνθρακα με αποτέλεσμα να αναπτυχθούν άλλες δομικές μορφές συμπεριλαμβανομένων των σπειροειδών και ελικοειδών διαμορφώσεων.

Το σχήμα 11γ τέλος απεικονίζει το πρότυπο ανάπτυξης της ινώδους νανοδομής άνθρακα η οποία αντιστοιχεί στην εικόνα TEM 9 γ. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, μόνο μία έδρα του μεταλλικού σωματιδίου συμβάλλει στην αλληλεπίδραση και διάσπαση των μορίων υδρογονανθράκων ενώ σε αρκετές από τις υπόλοιπες έδρες λαμβάνει χώρα καταβύθιση των ατόμων άνθρακα στη μορφή ομόκεντρων γραφιτικών φύλλων. Σε αντίθεση με τις δύο προαναφερμένες διαμορφώσεις των ινωδών δομών άνθρακα, είναι πιθανό οι δομές αυτές να είναι είτε κοίλες, είτε να εμπεριέχουν ένα πυρήνα με χαμηλότερο βαθμό οργάνωσης των ατόμων άνθρακα.

[B']

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η υψηλής απόδοσης σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα μέσω της μεθόδου καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών ενώ εξετάζεται η επίδραση των σημαντικότερων πειραματικών παραμέτρων στη σύνθεση αυτή. Η θερμοκρασία σύνθεσης, η διάρκεια σύνθεσης και ο ρυθμός ροής της αέριας πηγής άνθρακα αποτελέσαν τις τρεις μεταβλητές παραμέτρους των πειραμάτων χημικής εναπόθεσης ατμών με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση τους στο μέγεθος, την ομοιομορφία, την πυκνότητα, το ρυθμό ανάπτυξης και το ποσοστό σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα. Μέσω ενός συστήματος μικροζυγού ακριβείας συνδεδεμένου απευθείας με το θάλαμο όπου πραγματοποιείται η χημική εναπόθεση ατμών έγινε εφικτή η επί τόπου “in situ” παρακολούθηση της συνθετικής πορείας της αντίδρασης. Η πορώδης δομή του υποστρώματος ενεργού άνθρακα εξασφαλίζει τη βελτιωμένη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων κατά την εναπόθεση τους λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας που διαθέτει, ενώ η σύσταση του φαίνεται να ευνοεί την αύξηση σε απόδοση της σύνθεσης των νανοσωλήνων. Τα σύνθετα προϊόντα νανοσωλήνων άνθρακα-ενεργού άνθρακα, χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης, ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης δέσμης και φασματοσκοπία Raman, ενώ ο μετασχηματισμός του πορώδους δικτύου, ο οποίος προκλήθηκε από τη σύνθεση των νανοσωλήνων, υπολογίστηκε από τις ποροσιμετρίες αζώτου και υδραργύρου. Η θερμοκρασία αντίδρασης αποδείχθηκε σημαντική παράμετρος κατά τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, με καταλληλότερη να αποδεικνύεται εκείνη των 750 °C, ενώ για διάρκεια της χημικής εναπόθεσης μεγαλύτερης των 5 λεπτών, ο ρυθμός ανάπτυξης συνεχώς μειωνόταν, η κατανομή μεγέθους των νανοσωλήνων διευρυνόταν και τελικά ευνοούνταν η εναπόθεση άμορφου άνθρακα. Πραγματοποιήθηκαν επίσης ελεγχόμενα πειράματα οξείδωσης στην εξωτερική επιφάνεια των εμποτισμένων με μέταλλο υποστρωμάτων ενεργού άνθρακα με σκοπό να

απομακρυνθούν τα εξωτερικά στρώματα, και να γίνει εφικτή η παρατήρηση της μορφολογίας, της ποσότητας και της δραστηριότητας των καταλυτικών σωματιδίων στα εσωτερικά τμήματα του υποστρώματος. Τα σύνθετα υλικά που παρήχθησαν στην παρούσα εργασία, συνδυάζοντας τις μοναδικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα με εκείνες του ενεργού άνθρακα, προορίζονται στο να συμβάλλουν στην ανάπτυξη πρωτοποριακών σύνθετων υλικών με χαρακτηριστικά που να βασίζονται στις φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα με σκοπό τη χρήση σε σημαντικές εφαρμογές στους τομείς της κατάλυσης, της ενέργειας και του περιβάλλοντος.

1. Εισαγωγή

Ακολουθώντας την αρχική ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων [34, 45] καθώς και απλού τοιχώματος [46, 47] η έρευνα σε αυτά τα υλικά εντείνεται συνεχώς καθώς πρωτοποριακές εφαρμογές ζωτικής σημασίας για την ανθρωπότητα έρχονται συνεχώς στο φως σε τομείς όπως το περιβάλλον, η ενέργεια και η υγεία. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, αντοχή σε ισχυρά οξέα και βάσεις και υψηλή μηχανική αντοχή και ελαστικότητα [40, 48]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα οφείλουν τα ιδιαίτερα τους χαρακτηριστικά στη μοριακή τους δομή, τον αριθμό των τοιχωμάτων τους, τη διάμετρο και το μήκος τους, με αποτέλεσμα να θεωρούνται υποψήφια υλικά σε σημαντικές εν δυνάμει εφαρμογές όπως η αποθήκευση υδρογόνου [49], ως καταλυτικά υποστρώματα [50], ως εκλεκτικά προσροφητικά υλικά [51], ως υλικό πλήρωσης σε σύνθετα υλικά [52], σε ηλεκτρονικές και μηχανολογικές διατάξεις νανοκλίμακας [53] και τέλος σε διατάξεις εκπομπής πεδίου “field emission” [54].

Το κίνητρο για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα είναι η δημιουργία σύνθετων υλικών νέας γενιάς με μοναδικές φυσικές, χημικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Σε ένα τέτοιο σύνθετο υλικό οι νανοσωλήνες άνθρακα θα ήταν δυνατόν να διαμορφώσουν ένα ενιαίο δίκτυο πολλαπλών κατευθύνσεων και να συμβάλλουν έτσι στη μηχανική ενίσχυση του υλικού [55]. Επιπλέον τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα-νανοσωλήνων συνδυάζοντας τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες με την μεγάλη ειδική επιφάνεια, την εκτενή πορώδη δομή και πυκνότητα καθώς και την ικανότητα άμεσης προσρόφησης του ενεργού άνθρακα, γίνονται υποψήφια για σημαντικές εφαρμογές όπως

αποθήκευση ενέργειας [56], προσρόφηση υδρογόνου [57, 58], αφαλάτωση νερού [1], και ως προσροφητικό υλικό γις περιβαλλοντικούς σκοπούς [59].

Η δυνατότητα ελέγχου τόσο της μορφολογίας, όσο και της σύστασης των καταλυτικών σωματιδίων κατά τη σύνθεση είναι καίριας σημασίας εφόσον τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως το πάχος, την ομοιομορφία και το ποσοστό ανάπτυξης τους. Κατά γενική αρχή, για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, απαιτούνται ομοιόμορφα διεσπαρμένα μεταλλικά καταλυτικά σωματίδια, μεγέθους της τάξης μερικών νανομέτρων, τα οποία διατηρούν τη μορφολογία τους στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούν τα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών. Καθώς το μέγεθος των μεταλλικών σωματιδίων παρόλα αυτά μειώνεται χαμηλότερα από την κλίμακα νανομέτρων, ο λόγος της ειδικής επιφάνειας ως προς τον όγκο αυξάνεται σημαντικά. Ως εκ τούτου τα σωματίδια αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή επιφανειακή ενέργεια εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ακόρεστων επιφανειακών δεσμών και παρουσιάζουν την τάση να συσσωρεύονται σε μεγαλύτερα και ακανόνιστου συνήθως σχήματος μεταλλικά συσσωματώματα στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται εντονότερα στις υψηλές θερμοκρασίες. Για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων κατά τη διάρκεια της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών η οποία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, γίνεται χρήση πορώδων υποστρωμάτων. Πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στον ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της ομοιομορφίας των καταλυτικών σωματιδίων κάνοντας χρήση μίας ποικιλίας πορώδων υποστρωμάτων [60] [61, 62]. Ένα πορώδες υπόστρωμα μέσω της ασυνεχούς επιφάνειας που διαθέτει δύναται να συμβάλει σημαντικά στη σταθεροποίηση των μεταλλικών σωματιδίων, εμποδίζοντας την θερμοσυσσωμάτωση τους, και ευνοώντας την ομοιόμορφη διασπορά σαφώς καθορισμένων σωματιδίων, τα οποία είναι απαραίτητα με σκοπό την ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα μη πορώδη υποστρώματα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια ενός πορώδους υποστρώματος είναι δυνατόν να αυξήσει δραματικά τον αριθμό των καταλυτικών σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι τα κέντρα πυρήνωσης, ώστε να ευνοείται η σύνθεση υψηλού ποσοστού νανοσωλήνων [61]. Έως τώρα έχει γίνει χρήση μίας ποικιλίας πορώδων υποστρωμάτων για την καταλυτική σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα με πιο σημαντικά, τη μαγνησία [63], την αργιλία [64] και τους ζεόλιθους [65]. Εκτός από τα χαρακτηριστικά των καταλυτικών σωματιδίων, η αλληλεπίδραση τους με το υπόστρωμα επιδρά καθοριστικά τόσο στη δυνατότητα ελέγχου της ανάπτυξης, όσο και

την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων. Συμπεραίνει λοιπόν κανείς πως το υπόστρωμα επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική δραστηριότητα των μεταλλικών σωματιδίων, ενώ είναι δυνατόν να ευνοήσει την αύξηση του ποσοστού ανάπτυξης των νανοσωλήνων [66].

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της σύνθεσης ενός υψηλού ποσοστού νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος ενεργού άνθρακα κοκκώδους υφής μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών, ενώ πραγματοποιείται η βελτιστοποίηση των πιο σημαντικών παραμέτρων της συνθετικής διεργασίας, ώστε να παραχθούν νανοσωλήνες άνθρακα υψηλής ποιότητας, ομοιόμορφου μεγέθους και με ελάχιστη παρουσία παραπροϊόντων. Η πορώδης δομή και πυκνότητα, καθώς και η μεγάλη ειδική επιφάνεια του υποστρώματος ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι τα χαρακτηριστικά που ευνοούν την ικανοποιητική διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων, γεγονός που αποτελεί παράγοντα μέγιστης σημασίας στην καταλυτική σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα. Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μία διεργασία η οποία περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό από μεταβλητές παραμέτρους οι οποίες επηρεάζουν τη φύση, τις διαστάσεις και τα δομικά χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων, ώστε μία στατιστική μελέτη η οποία θα περιλαμβάνει την εξέταση όλων των πειραματικών μεταβλητών να είναι ιδανική ώστε να βελτιστοποιηθεί η διεργασία αυτή [67]. Παρ'όλα αυτά, λόγω της πολυπλοκότητας αυτού του προβλήματος και του στόχου να αναγνωριστούν και να ελεγχθούν οι πιο σημαντικές πειραματικές συνθήκες, δόθηκε έμφαση στη θερμοκρασία σύνθεσης, στο χρόνο αντίδρασης και στη ροή της αέριας πηγής άνθρακα αναγνωρίζοντας ως τις πιο σημαντικές παραμέτρους που υπεισέρχονται στα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών. Η τεχνική της επί τόπου "in situ" παρακολούθησης της μεταβολής της μάζας των δειγμάτων κατά τη διάρκεια εναπόθεσης του άνθρακα στο υπόστρωμα, αποδείχθηκε σημαντικό εργαλείο για τον έλεγχο της συνθετικής διεργασίας και των πειραματικών παραμέτρων που υπεισέρχονται κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της.

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Εμποτισμός καταλύτη

Ενεργός άνθρακας κοκκώδους υφής και εμπορικής προέλευσης (Calgon Carbon Corp.) χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τη σύνθεση των νανοσωλήνων. Ως

καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το νικέλιο, το οποίο εισήχθη στους πόρους του υποστρώματος με εμποτισμό. Οι κόκκοι του σφαιρικού ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν διέθεταν διαμέτρους που κυμαίνονταν μεταξύ 0,5 και 0,7 mm και οι οποίοι συλλέχτηκαν μέσω πλέγματος, ενώ πριν από κάθε εμποτισμό προηγούνταν ξήρανση του υποστρώματος στους 120 °C για 12 ώρες. Ένα γραμμάριο σφαιριδίων ενεργού άνθρακα εμβαπτιζόταν σε υδατικό διάλυμα ένυδρου νιτρικού νικελίου ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) περιεκτικότητας 2% κ.ό. για διάρκεια 24 ωρών σε θερμοκρασία δωματίου. Το εμποτισμένο υλικό ήταν δυνατό να συλλεχθεί με διήθηση ενώ ακολουθούσε ξήρανση του στον αέρα στους 120 °C για 12 ώρες.

2.2. Σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα

Η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας μία συσκευή επί τόπου “in situ” παρακολούθησης της μεταβολής μάζας, εξοπλισμένης με μικροζυγό ακριβείας (CI Electronics LTD) ο οποίος συνδεόταν απευθείας με τον θάλαμο αντίδρασης όπου διεξαγόταν η εναπόθεση άνθρακα από την αέρια φάση. Σε κάθε πείραμα, 90 mg από το εμποτισμένο με νικέλιο δείγμα ενεργού άνθρακα τοποθετούνταν σε ανοξειδωτο πλέγμα εντός ενός ανοξειδωτού σωλήνα διαμέτρου 25 mm ο οποίος ήταν τοποθετημένος στο εσωτερικό ενός κάθετου φούρνου υψηλών θερμοκρασιών. Ο θάλαμος του δείγματος εκκεωνόταν για 12 ώρες πριν από κάθε πείραμα. Ακολουθούσε αύξηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο αντίδρασης έως τους 580 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C/min όπου και παρέμενε για διάρκεια 3 ωρών υπό ροή 60 mL/min υδρογόνου (H_2 99,999%) με σκοπό να επιτευχθεί η αναγωγή του Ni. Όλα τα αέρια διαβιβάζονταν στην ζώνη αντίδρασης χρησιμοποιώντας μία σειρά από ψηφιακούς ρυθμιστές ροής (mass flow controllers) (Bronkhorst B.V). Μετά το πέρας της αναγωγής, η θερμοκρασία του φούρνου συνέχισε να αυξάνει έως τη θερμοκρασία σχηματισμού των νανοσωλήνων η οποία κυμαινόταν μεταξύ 600 και 900°C υπό ροή 300 mL/min αργού (Ar 99,999%) ενώ η θερμοκρασία στο θάλαμο αντίδρασης σταθεροποιούνταν για 15 λεπτά προτού εισαχθεί η αέρια πηγή άνθρακα. Αμέσως μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στο θάλαμο του δείγματος, ακολουθούσε εισαγωγή αερίου ακετυλενίου (C_2H_2 99,6%) ώστε να ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Η διάρκεια αντίδρασης υπολογιζόταν από τη χρονική στιγμή που γινόταν παρατηρήσιμη στο μικροζυγό η πρώτη μεταβολή μάζας. Μετά το πέρας της διεργασίας, η θερμοκρασία στο χώρο αντίδρασης

ακολουθούσε καθοδική πορεία μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή αργού.

2.3. Χαρακτηρισμός δειγμάτων

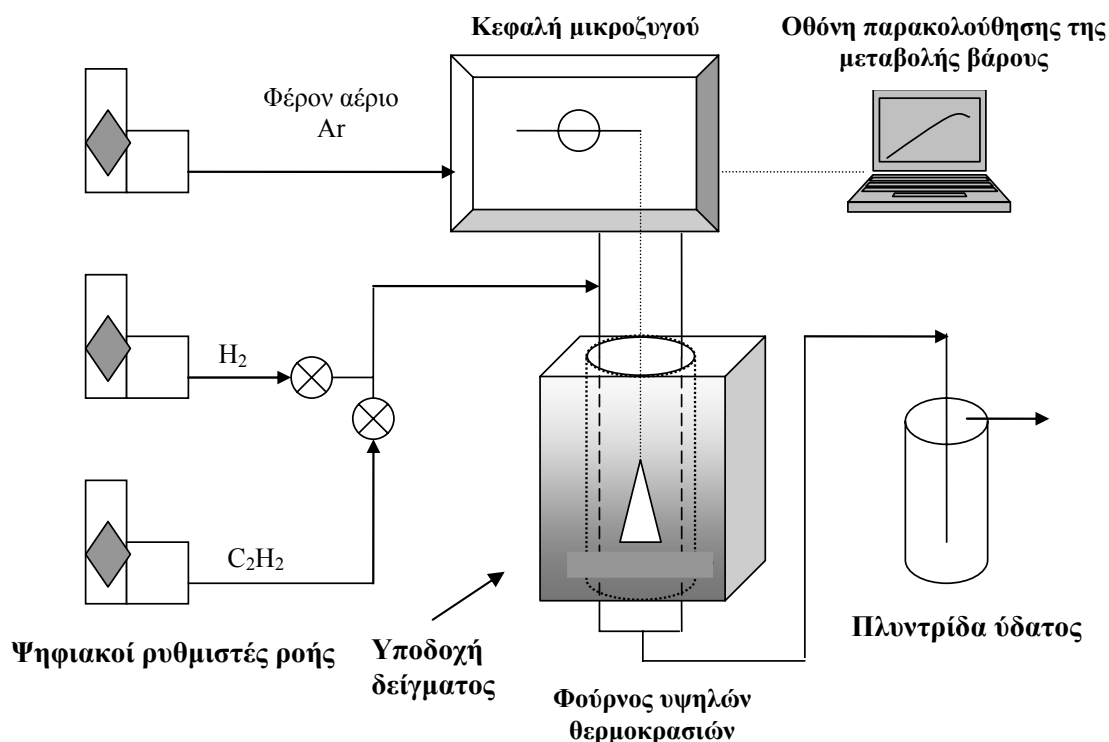
Η μορφολογία των τελικών προϊόντων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy SEM, FEI Inspect) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (Transmission Electron Microscopy TEM, FEI CM20 με λειτουργία σε 200kV). Τα δείγματα για την ανάλυση TEM προετοιμάστηκαν μέσω διάλυσης μίας μικρής ποσότητας από νανοσωλήνες σε αιθανόλη μέσω της χρήσης υπερήχων και εναπόθεσης μίας σταγόνας από το παραπάνω αιώρημα σε ένα χάλκινο και επιστρωμένο με άνθρακα πλέγμα (TEM grid). Η φασματοσκοπία Raman διεξήχθη με φασματόμετρο in Via Reflex (Renishaw) micro-Raman με εστιακό σημείο της τάξης των 1-2 μm^2 και μήκους κύματος της δέσμης laser 785nm, με λειτουργία σε ισχύ 10mW (~10% της συνολικής ισχύος). Η ποροσιμετρία υδραργύρου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το ποροσίμετρο Autoscan 25-Autoscan 60 (Quantachrome), ενώ οι ισόθερμες αζώτου μετρήθηκαν σε θερμοκρασία -196 °C χρησιμοποιώντας ποροσίμετρο αζώτου Autosorb-1 (Quantachrome) με τις μετρήσεις να πραγματοποιούνται σε κλίμακα σχετικών πιέσεων μεταξύ 0,001 και 1,0.

3. Αποτελέσματα

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 1. Αποτελείται κυρίως από ένα σύστημα ροής με τρεις διαφορετικούς ελεγκτές ροής μάζας για τη διαβίβαση των φερόντων αερίων στο χώρο της αντίδρασης, καθώς και της πηγής άνθρακα, μία κεφαλή μικροζυγού και ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών συνδεδεμένο απευθείας με τον μικροζυγό. Η εξέλιξη της σύνθεσης ήταν δυνατό να παρακολουθηθεί επί τόπου “in situ” από την μεταβολή της μάζας του υποστρώματος ενεργού άνθρακα κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης άνθρακα προερχόμενου από τη διάσπαση του αερίου ακετυλενίου η οποία υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$w(\%) = [(m_t - m_o) / m_o] * 100$$

όπου m_0 είναι η αρχική μάζα του εμποτισμένου με νικέλιο υποστρώματος ενεργού άνθρακα προτού εισαχθεί το αέριο ακετυλένιο στο χώρο της αντίδρασης.



Σχήμα 1: Διάταξη CVD συνδεδεμένη με μικροζυγό ακριβείας για την παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης μέσω της επί τόπου “in situ” καταγραφής της μεταβολής μάζας του υποστρώματος ενεργού άνθρακα.

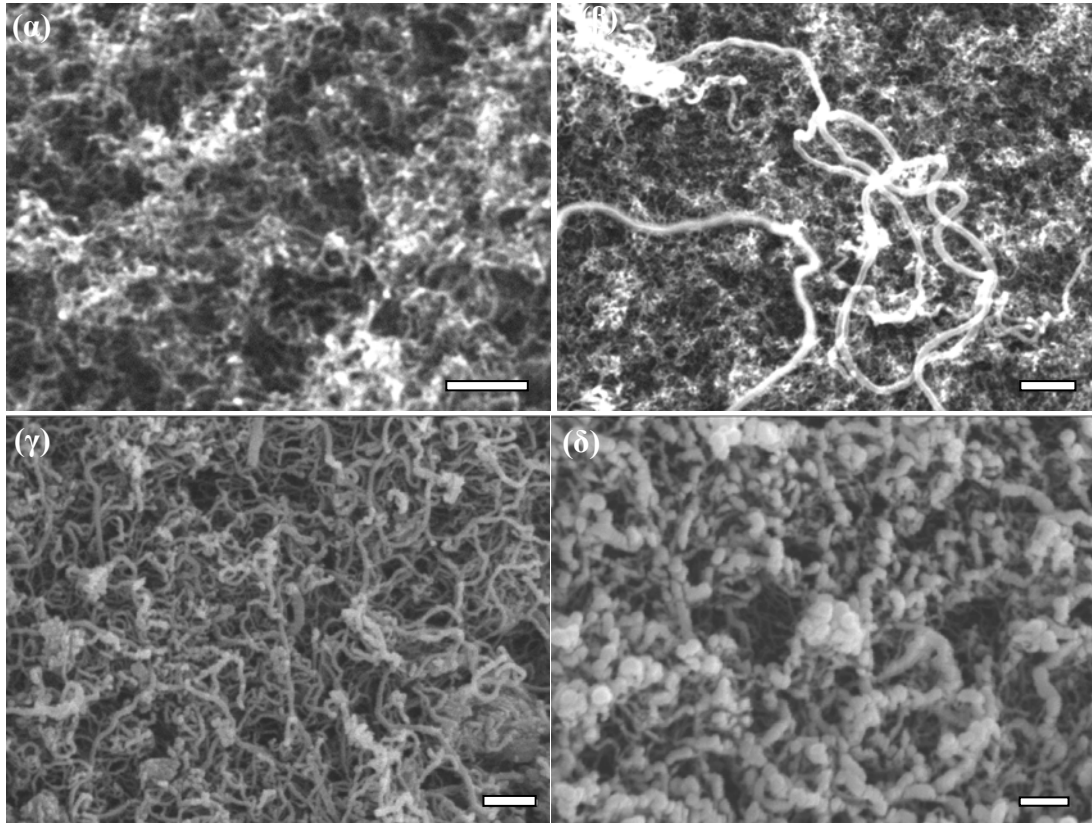
Η μορφολογία, η απόδοση, ο ρυθμός ανάπτυξης και οι διαστάσεις των νανοσωλήνων άνθρακα που προέκυψαν μελετηθήκαν σαν συνάρτηση της μεταβολής τριών πειραματικών παραμέτρων, της θερμοκρασίας CVD, της ταχύτητας ροής της αέριας πηγής άνθρακα, και της διάρκειας αντίδρασης μεταβάλλοντας μία παράμετρο κάθε φορά. Στον πίνακα 1 είναι συγκεντρωμένες οι συνθήκες διεξαγωγής των κρισιμότερων πειραμάτων συνοδευμένες από τους αντίστοιχους ρυθμούς ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς επίσης και από τις αντίστοιχες διαμέτρους τους.

Πίνακας 1: Συνθήκες πειραμάτων CVD συνοδευμένες από τους αντίστοιχους ρυθμούς ανάπτυξης και τις αντίστοιχες διαμέτρους των νανοσωλήνων.

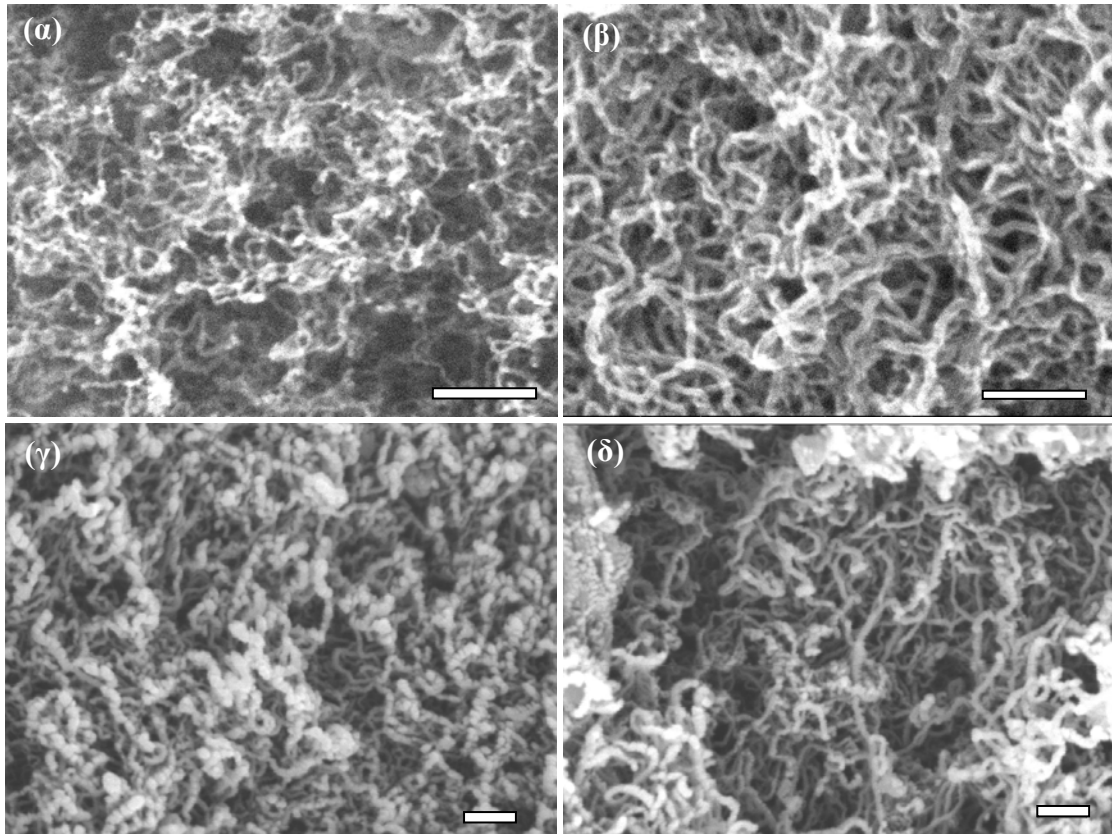
θ CVD (°C)	Ρυθμός ροής C ₂ H ₂ (sccm)	Διάρκεια CVD (min)	Ρυθμός Ανάπτυξης (mg/min) (0-5 min)	Ρυθμός Ανάπτυξης (mg/min) (5-10 min)	Ρυθμός Ανάπτυξης (mg/min) (10-20 min)	κλίμακα διαμέτρων CNTs (nm)	Μέσος όρος διαμέτρων CNTs (nm)
650	5	5	1.2	-	-	10-30	15
650	10	5	1.9	-	-	15-40	20
650	5	20	1.1	0.9	0.8	30-60	40
650	10	20	1.4	0.9	0.7	30-100	60
750	5	5	1.2	-	-	20-40	25
750	10	5	2.3	-	-	20-60	30
750	5	20	1.4	1.1	0.9	30-90	65
750	10	20	2.4	1.8	1.7	35-100	70
850	5	5	1.3	-	-	30-80	60
850	10	5	2.3	-	-	55-210	100
850	5	20	1.3	1.2	1.1	60-160	110
850	10	20	2.3	1.5	1.0	40-140	130

3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας ανάπτυξης

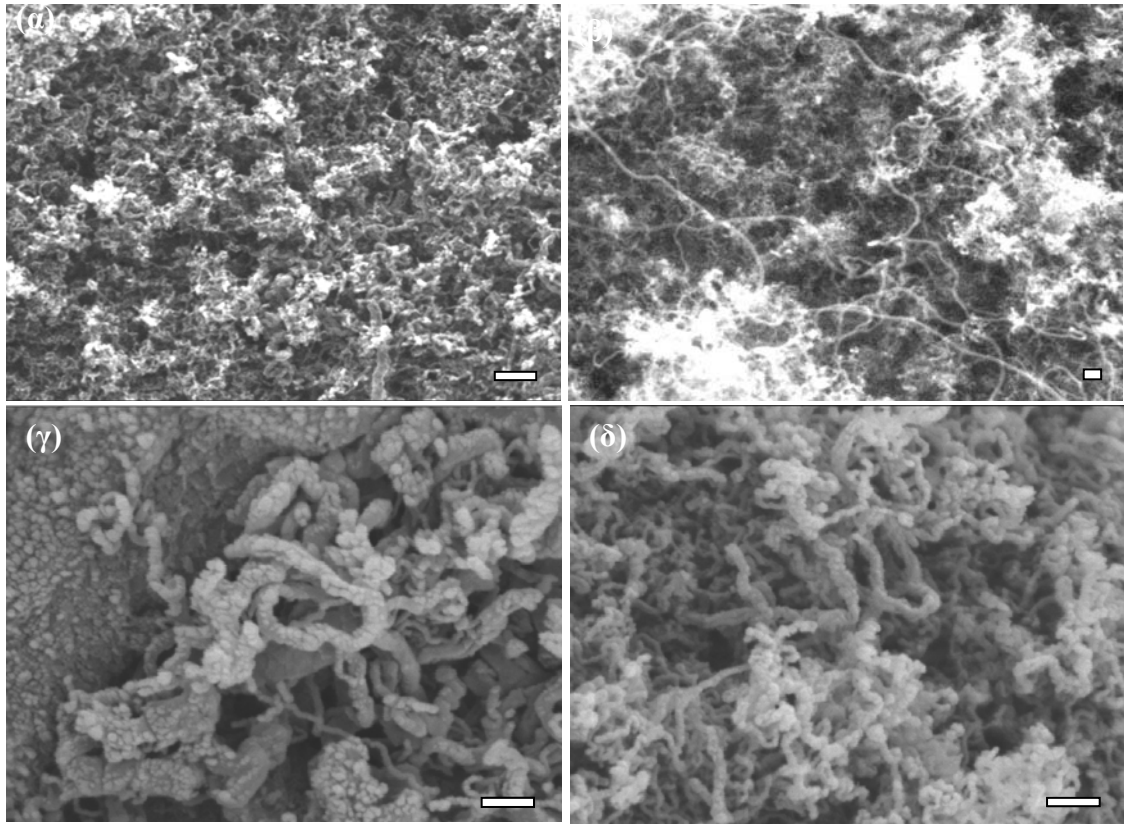
Τα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονταν από 600 έως 900 °C. Τα σχήματα 2-4 παρουσιάζουν τις εικόνες SEM των νανοσωλήνων άνθρακα που αναπτύχθηκαν για διαφορετικές διάρκειες αντίδρασης και ταχύτητες ροής της πηγής άνθρακα στις θερμοκρασίες των 650, 750 και 850 °C, αντίστοιχα.



Σχήμα 2: Εικόνες SEM νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί σε θερμοκρασία 650 °C για: (α) 5 min CVD και 5 mL/min C₂H₂, (β) 5 min CVD και 10 mL/min C₂H₂, (γ) 20 min CVD και 5 mL/min C₂H₂ και (δ) 20 min CVD και 10 mL/min C₂H₂. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 500 nm.

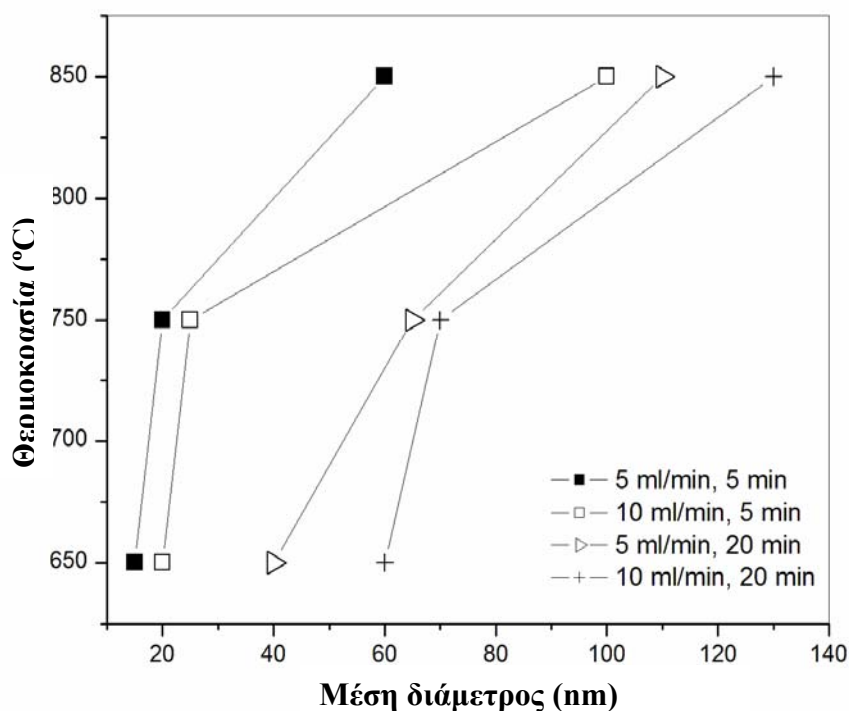


Σχήμα 3: Εικόνες SEM νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί σε θερμοκρασία 750 °C για: (α) 5 min CVD και 5 mL/min C₂H₂, (β) 5 min CVD και 10 mL/min C₂H₂, (γ) 20 min CVD και 5 mL/min C₂H₂ και (δ) 20 min CVD και 10 mL/min C₂H₂. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 500 nm.



Σχήμα 4: Εικόνες SEM νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν αναπτυχθεί σε θερμοκρασία $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ για: (α) 5 min CVD και 5 mL/min C_2H_2 , (β) 5 min CVD και 10 mL/min C_2H_2 , (γ) 20 min CVD και 5 mL/min C_2H_2 και (δ) 20 min CVD και 10 mL/min C_2H_2 . Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 500 nm.

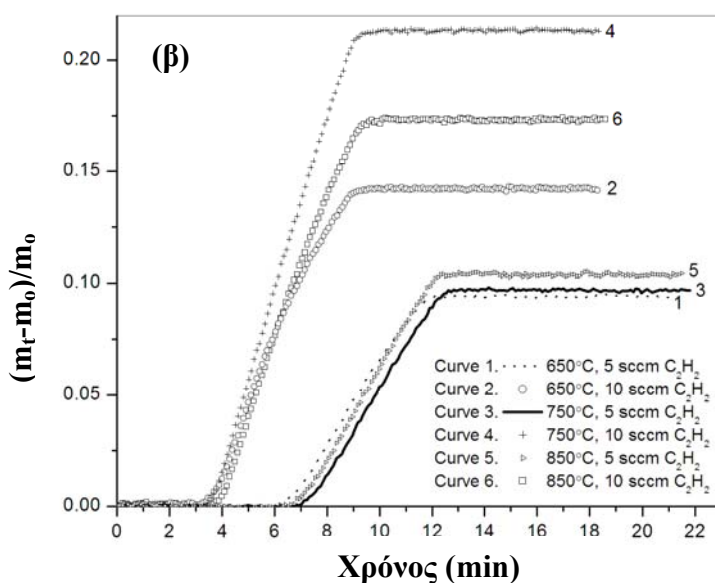
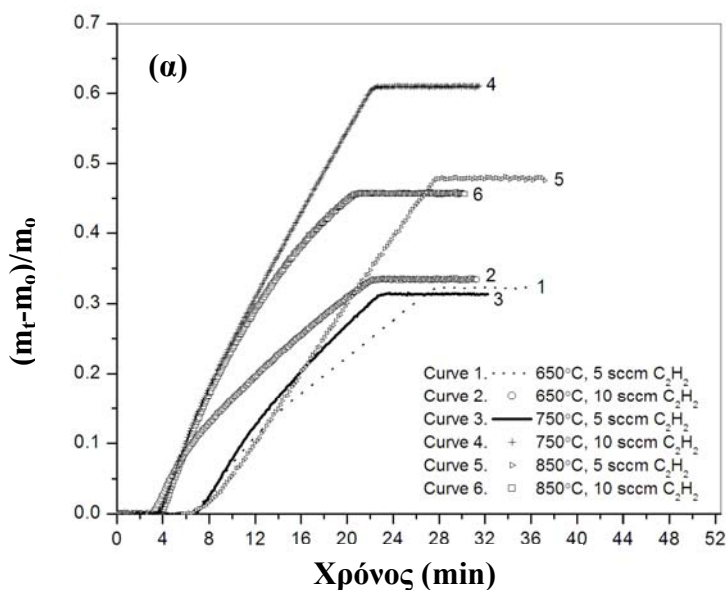
Το σχήμα 5 αποτελεί τη γραφική παράσταση των μέσων τιμών των διαμέτρων των νανοσωλήνων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης και ταχύτητες ροής του αέριου ακετυλενίου. Για θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες από 600 °C η απόδοση σε νανοσωλήνες είναι χαμηλή πιθανόν λόγω της αργής καταλυτικής διάσπασης του ακετυλενίου, ενώ σημαντική ανάπτυξη των νανοσωλήνων αρχίζει να παρατηρείται στη θερμοκρασία των 650 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ανάπτυξη, με τη βέλτιστη απόδοση σε νανοσωλήνες να επιτυγχάνεται στη θερμοκρασία των 750 °C, ενώ ακολουθεί μείωση της όταν η θερμοκρασία φτάσει πλησίον των 800 °C. Η πορεία σύνθεσης αυτή, με την απόδοση σε νανοσωλήνες να εμφανίζεται αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας και η εμφάνιση μίας μέγιστης απόδοσης σε νανοσωλήνες, οφείλεται στο μετασχηματισμό της μορφολογίας των καταλυτικών σωματιδίων καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες τα καταλυτικά σωματίδια παρουσιάζουν υψηλό βαθμό ευκινησίας και γρήγορα συσσωματώνονται σε μεταλλικά σωματίδια εξαιρετικά μεγάλου μεγέθους εξαιτίας του οποίου δεν είναι ικανά να ξεκινήσουν την πυρήνωση των νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια τους. Αυτά τα μεγάλου μεγέθους καταλυτικά σωματίδια που έχουν υποστεί θερμοσυσσωμάτωση επικαλύπτονται ταχύτατα από τον εναποτεθειμένο άνθρακα και γίνονται αδρανή [68, 69],[70, 71] .



Σχήμα 5: Μέση τιμή διαμέτρων των νανοσωλήνων όπως εκτιμήθηκε από τις εικόνες SEM για διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης, χρόνους αντίδρασης και ταχύτητες ροής C_2H_2 .

Το σχήμα 6 είναι η γραφική παράσταση του ποσοστού μεταβολής της μάζας των σφαιριδίων ενεργού άνθρακα-Ni κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοσωλήνων, σαν συνάρτηση του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης και ταχύτητες ροής του ακετυλενίου. Οι ρυθμοί ανάπτυξης των νανοσωλήνων που συγκεντρώνονται στον πίνακα 1 έχουν υπολογιστεί από τις κλίσεις των αντίστοιχων καμπυλών. Σύμφωνα με τα δεδομένα του πίνακα 1, ο ρυθμός ανάπτυξης αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας από 650 °C σε 750 °C, ενώ για την αύξηση της θερμοκρασίας από 750 °C σε 850 °C δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή. Δεδομένου παρ'όλα αυτά ότι η μεταβολή της μάζας, όπως έχει υπολογιστεί από τα αποτελέσματα του μικροζυγού ακριβείας, αντιστοιχεί τόσο στο σχηματισμό νανοσωλήνων όσο και άμορφου άνθρακα, και ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 800 °C το ποσοστό άμορφου άνθρακα που εναποτίθεται αυξάνεται δραματικά, όπως πιστοποιείται και από τις εικόνες SEM του σχήματος 4, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός ανάπτυξης ο οποίος οφείλεται αποκλειστικά σε νανοσωλήνες μειώνεται για θερμοκρασίες αντίδρασης

υψηλότερες από 800 °C ειδικότερα για παρατεταμένους χρόνους αντίδρασης και αυξημένες ροές της πηγής άνθρακα.



Σχήμα 6 : Μεταβολή μάζας των σφαιριδίων ενεργού άνθρακα-Ni κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των νανοσωλήνων συναρτήσει του χρόνου για διάρκεια (α) 20 min και (β) 5 min εναπόθεσης άνθρακα από την αέρια φάση.

Η θερμοκρασία αντίδρασης επίσης επιδρά στη μορφολογία των νανοσωλήνων που προκύπτουν, γεγονός το οποίο επαληθεύεται και από τις εικόνες SEM. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται με τη θερμοκρασία σε ολόκληρη την κλίμακα θερμοκρασιών αντίδρασης που εξετάστηκαν όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη ευκινησία που παρουσιάζουν τα σωματίδια νικελίου με την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων μεταλλικών συσσωματωμάτων και επομένως σε νανοσωλήνες μεγαλύτερης διαμέτρου. Επιπλέον για θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 750 °C η συνάθροιση των νανοσωλήνων γίνεται πυκνότερη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ενώ η κατανομή των διαμέτρων τους περιορίζεται, ειδικά για μικρούς χρόνους αντίδρασης. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω έως τους 850 °C, τόσο η πυκνότητα όσο και η ομοιομορφία των νανοσωλήνων μειώνονται σημαντικά.

3.2. Επίδραση της διάρκειας αντίδρασης

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ρυθμοί ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα για τρία διαφορετικά χρονικά διαστήματα, 0 έως 5, 5 έως 10, και 10 έως 20 λεπτά. Συνεπώς, ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας CVD οι οποίες εξετάστηκαν, σημαντική ανάπτυξη λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των 5 πρώτων λεπτών της αντίδρασης, της οποίας ο ρυθμός έπειτα μειώνεται συνεχώς καθώς η εναπόθεση του άνθρακα συνεχίζεται. Η πτώση του ρυθμού ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται ακόμη εντονότερη για χρόνους αντίδρασης ακόμα μεγαλύτερους από εκείνους που υποδεικνύονται στον πίνακα 1, δεδομένου ότι η υπολογισμένη αύξηση μάζας του υποστρώματος, αντιστοιχεί τόσο στο σχηματισμό νανοσωλήνων, όσο και άμορφου άνθρακα και ότι η ποσότητα του άμορφου άνθρακα που εναποτίθεται αυξάνεται με το χρόνο αντίδρασης, όπως πιστοποιούν και οι εικόνες SEM. Συνεπώς, ο περιορισμός της διάρκειας της διεργασίας CVD σε 5 λεπτά παρουσιάζει διπλό πλεονέκτημα. Επιτυγχάνεται αφενός ο υψηλότερος ρυθμός ανάπτυξης σε συνδυασμό με την ελαχιστοποίηση σχηματισμού ανθρακούχων σωματιδίων, με το σχηματισμό ενός ελάχιστου ποσοστού σε άμορφο άνθρακα. Το γεγονός ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται γραμμικά προσεγγίζοντας μία μέγιστη τιμή μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα και έπειτα μειώνεται, είναι δυνατόν να οφείλεται στην ταχεία αδρανοποίηση των μεταλλικών καταλυτικών σωματιδίων από τα οποία ξεκινά η πυρήνωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Η αδρανοποίηση αυτή πιθανόν να οφείλεται στην επικάλυψη των μεταλλικών αυτών σωματιδίων με άνθρακα, ή σε μετατροπή τους σε καρβίδια μετάλλων ή σε άλλες μη καταλυτικές δομές (π.χ. μέσω προσρόφησης υψηλού ποσοστού άνθρακα στο εσωτερικό του μεταλλικού σωματιδίου) [68, 72]. Ο μηχανισμός αυτός ενισχύεται και από την

παρατήρηση ότι η πτώση του ρυθμού ανάπτυξης για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης είναι υψηλότερη, όταν η ταχύτητα ροής της πηγής άνθρακα αυξάνεται, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1.

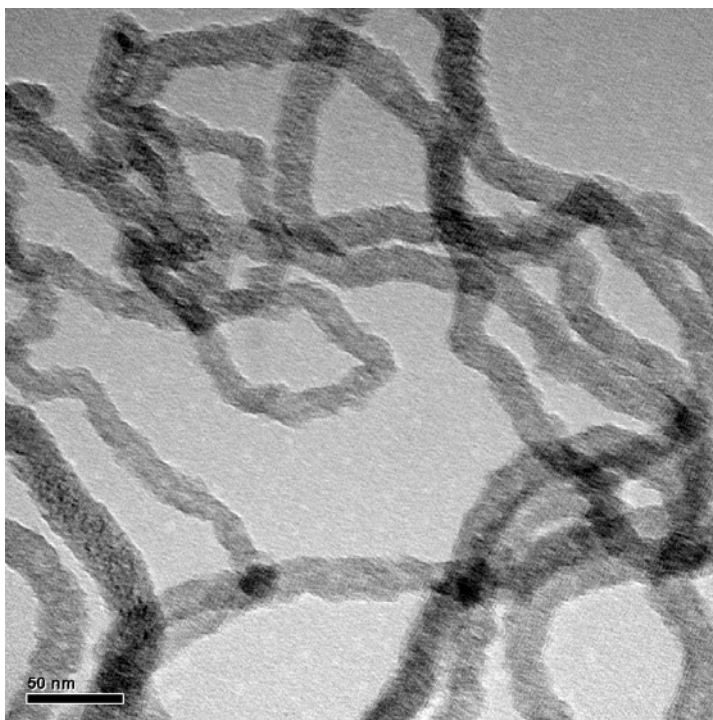
Καθώς η αντίδραση συνεχίζεται, το πάχος των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται και η κατανομή μεγέθους τους διευρύνεται. Παρ'όλα αυτά, τα δεδομένα από τις διαμέτρους των νανοσωλήνων που στατιστικά έχουν εκτιμηθεί από τις εικόνες SEM και είναι συγκεντρωμένα στον πίνακα 1, πιστοποιούν τον ισχυρισμό ότι ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται μετά το πέρας των 5 πρώτων λεπτών της αντίδρασης. Πράγματι για μια συνολική διάρκεια εναπόθεσης άνθρακα 20 λεπτών για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες έχουν ήδη αναπτυχθεί κατά το ήμισυ περίπου του μεγέθους τους μετά την ολοκλήρωση 5 λεπτών αντίδρασης ειδικά στη περίπτωση που η θερμοκρασία CVD είναι υψηλή. Για υψηλούς χρόνους αντίδρασης η κατανομή πάχους των νανοσωλήνων άνθρακα διευρύνεται. Μία κατανομή διαμέτρων από 20 έως 40 nm έχει παρατηρηθεί σε δείγμα με την ολοκλήρωση 5 λεπτών αντίδρασης και σε θερμοκρασία 750 °C χρησιμοποιώντας ροή ακετυλενίου 10 mL/min, ενώ η κατανομή διαμετρών αυξάνεται μεταξύ 35 και 100 nm αφού ολοκληρωθούν 20 λεπτά αντίδρασης υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

3.3. Επίδραση της ταχύτητας ροής του C_2H_2

Η ταχύτητα ροής της αέριας πηγής άνθρακα κατά τη διάρκεια της συνθετικής διεργασίας CVD επηρεάζει τόσο τον ρυθμό ανάπτυξης όσο και την μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν. Οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της μάζας του υποστρώματος κατά τη διάρκεια εναπόθεσης των ατόμων άνθρακα που παρουσιάζονται στο σχήμα 6, υποδεικνύουν ότι όσο υψηλότερη είναι η ροή του C_2H_2 τόσο υψηλότερος είναι και ο ρυθμός ανάπτυξης με δεδομένο ότι οι υπόλοιπες παράμετροι του πειράματος παραμένουν σταθερές. Ο διπλασιασμός για παράδειγμα της ροής του C_2H_2 από 5 σε 10 mL/min διατηρώντας τη θερμοκρασία αντίδρασης και τη διάρκεια της στους 750 °C και σε 5 λεπτά αντίστοιχα, επιφέρει 1,1 mg/min αύξηση του ρυθμού με τον οποίο αυξάνεται η μάζα του υποστρώματος ενεργού άνθρακα. Για υψηλότερες ροές C_2H_2 , η διάρκεια αντίδρασης μειώνεται. Οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής μάζας, υποδεικνύουν ότι όταν χρησιμοποιείται ροή C_2H_2 5 mL/min, η ανάπτυξη των νανοσωλήνων ξεκινά σε 6,5 λεπτά κατά προσέγγιση από την εισαγωγή της πηγής άνθρακα εντός του θαλάμου αντίδρασης, ενώ ο χρόνος στον οποίο ξεκινά η σύνθεση κατόπιν της εισαγωγής του ακετυλενίου στον θάλαμο μειώνεται σε 3,5 λεπτά

όταν η ροή του C_2H_2 αυξάνεται σε 10mL/min. Επιπλέον η αύξηση της ροής της πηγής άνθρακα, ευνοεί την ανάπτυξη νανοσωλήνων μεγαλύτερων διαμέτρων, με αποτέλεσμα να διευρύνεται η κατανομή μεγέθους τους όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM.

Στο σχήμα 7 παρουσιάζεται η εικόνα TEM των νανοσωλήνων άνθρακα των οποίων η σύνθεση πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία των 750 °C για διάρκεια εναπόθεσης άνθρακα 5 λεπτών και υπό ροή C_2H_2 10 mL/min.

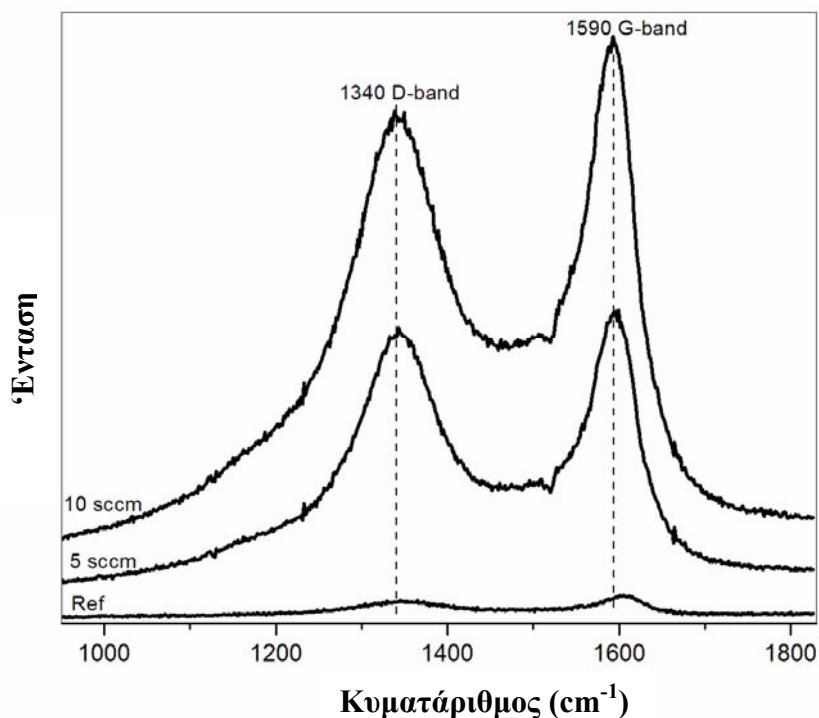


Σχήμα 7: Εικόνα TEM από νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένους σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα μέσω διεργασίας CVD σε θερμοκρασία 750 °C για διάρκεια 5 min και με ροή C_2H_2 10 mL/min.

Σύμφωνα με την εικόνα TEM, οι νανοσωλήνες που συντέθηκαν υπό τις παραπάνω πειραματικές συνθήκες παρουσιάζουν ομοιόμορφες διαμέτρους, που κυμαίνονται από 20 έως 30 nm. Η κατανομή μεγέθους των νανοσωλήνων η οποία προσδιορίζεται από την εικόνα TEM συμπίπτει αρκετά με τις παρατηρήσεις από τις εικόνες SEM, στις οποίες ο στατιστικός πληθυσμός νανοσωλήνων που χρησιμοποιείται είναι μεγαλύτερος και οι οποίες δίνουν κατανομή μεγεθών διαμέτρων από 20 έως 40 nm και μία κατά μέσο όρο διάμετρο της τάξης των 25 nm όπως μπορεί κανείς να δει στην εικόνα SEM 3β και στα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του πίνακα 1. Επιπλέον τα καταλυτικά σωματίδια

εμφανίζονται στις κορυφές των νανοσωλήνων, όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στην εικόνα TEM από τους νανοσωλήνες των οποίων τα άκρα είναι ορατά.

Στο σχήμα 8 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των σύνθετων υλικών νανοσωλήνων άνθρακα / υποστρώματος ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 8: Φάσμα Raman από τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων – ενεργού άνθρακα ανεπτυγμένα στους 750 °C, για διάρκεια CVD 5 λεπτών και για ροές C₂H₂ 5 και 10 mL/min, σε σύγκριση με δείγμα αναφοράς ενεργού άνθρακα, χωρίς νανοσωλήνες.

Οι νανοσωλήνες έχουν συντεθεί σε θερμοκρασία 750 °C για διάρκεια αντίδρασης 5 λεπτών και με ροές C₂H₂ 5 και 10 mL/min, ενώ γίνεται σύγκριση με το φάσμα Raman του δείγματος ενεργού άνθρακα στο οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί αντίδραση CVD (δείγμα αναφοράς). Η ισχυρή κορυφή που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1590 cm⁻¹ των δειγμάτων ενεργού άνθρακα με νανοσωλήνες, αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική κορυφή G η οποία αντιπροσωπεύει τον εφαπτομενικό τρόπο δόνησης (tangential stretching mode) του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη επιβεβαιώνοντας έτσι ότι οι νανοσωλήνες που έχουν συντεθεί στη θερμοκρασία των 750 °C και στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα εμφανίζουν υψηλό ποσοστό γραφίτοποίησης. Η χαμηλότερη σε ένταση κορυφή που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1340 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική κορυφή D και η

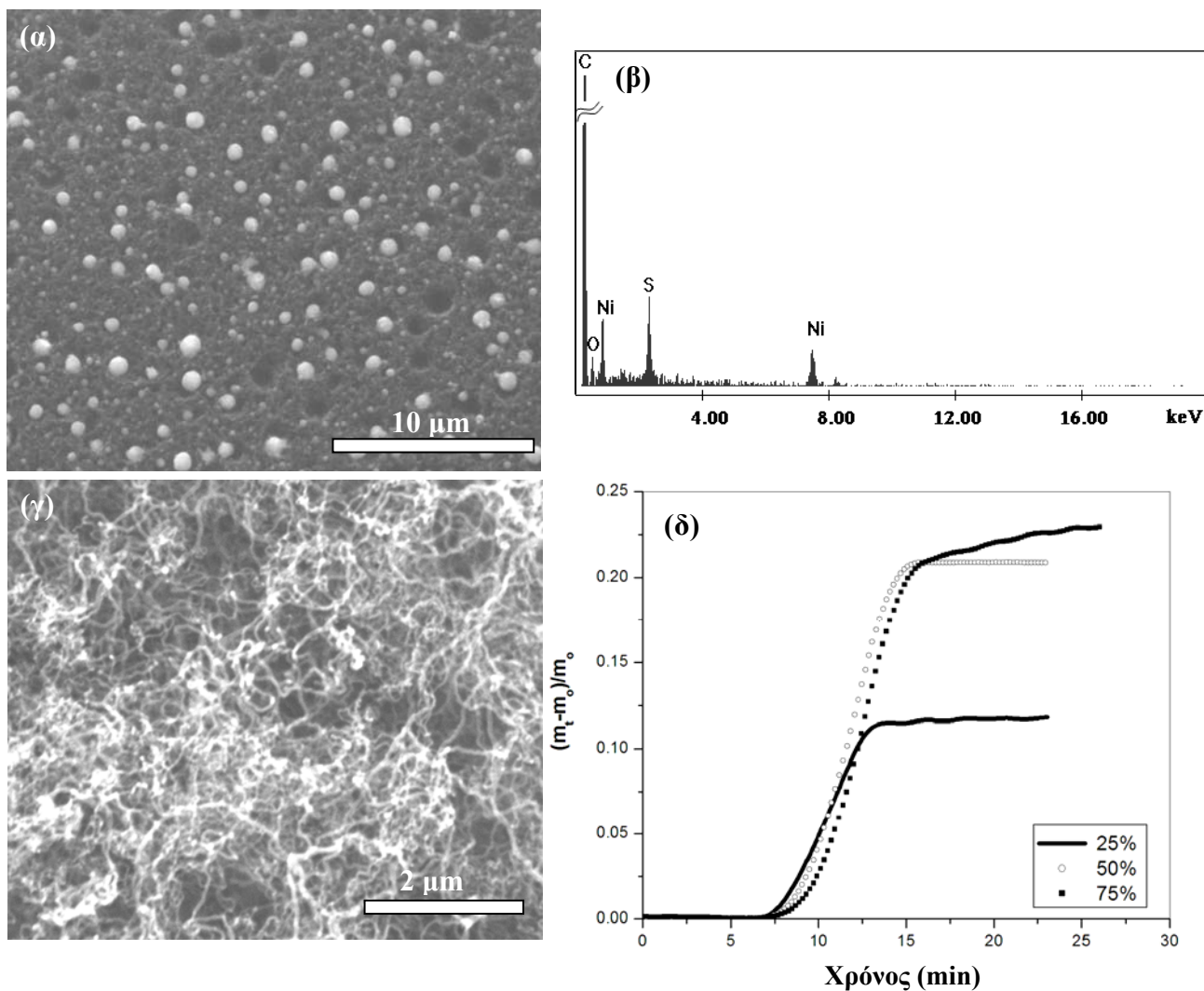
εμφάνιση της οφείλεται στην περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άμορφο άνθρακα καθώς επίσης και σε ατέλειες πλέγματος. Η κορυφή G γίνεται εντονότερη όταν η ροή C₂H₂ αυξάνεται από 5 σε 10 mL/min, ενώ ο λόγος των εντάσεων της G έναντι της D κορυφής (I_G/I_D) αυξάνεται από 1,06 σε 1,17 υποδεικνύοντας την αύξηση της γραφικής ποιότητας των παραγόμενων νανοσωλήνων σε σχέση με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άμορφο άνθρακα.

3.4. Αποδοτικότητα του καταλυτικού εμποτισμού

Η αποδοτικότητα της διαδικασίας εμποτισμού των υποστρωμάτων ενεργού άνθρακα με Ni μελετήθηκε με τον υπολογισμό του βάθους μέχρι το οποίο το νιτρικό νικέλιο διαπερνά το υλικό μέσα από τους πόρους του καθώς επίσης και της αντίστοιχης συγκέντρωσης του καταλύτη και της μορφολογίας των καταλυτικών σωματιδίων. Για την εκτίμηση όλων αυτών των παραμέτρων που έχουν να κάνουν με την αποδοτικότητα του καταλύτη, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων ελεγχόμενης οξειδωσης στα υποστρώματα τα οποία προηγουμένως εμποτίστηκαν με υδατικό διάλυμα ένυδρου νιτρικού νικελίου περιεκτικότητας 2% κ.ό. ακολουθώντας πάντα την ίδια διαδικασία εμποτισμού που περιγράφηκε στην πειραματική ενότητα. Σε κάθε πείραμα οξειδωσης, 100mg του εμποτισμένου δείγματος τοποθετήθηκαν στο κέντρο του φούρνου του οποίου η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 850 °C η οποία αποτέλεσε και τη θερμοκρασία οξειδωσης, υπό ροή 100 mL/min He και με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min. Στη θερμοκρασία των 850 °C διαβιβάστηκε στο φούρνο αέρας με ροή 50 mL/min, η οποία διατηρήθηκε μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή απώλεια μάζας του υλικού. Η μεταβολή μάζας του εμποτισμένου υποστρώματος ήταν δυνατόν να παρακολουθηθεί επί τόπου “in situ” χρησιμοποιώντας για άλλη μία φορά τη διάταξη του μικροζυγού ο οποίος συνδέεται απευθείας με το θάλαμο αντίδρασης (σχήμα 1). Ακολούθησε στη συνέχεια ψύξη του δείγματος μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό καθόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min και υπό την ίδια ροή He.

Τρεις διαφορετικοί χρόνοι οξειδωσης εξετάστηκαν που προκάλεσαν απώλεια μάζας σε ποσοστό 25, 50 και 75% της αρχικής μάζας των δειγμάτων. Η οξειδωση έφτασε σε αντίστοιχα βάθη 40, 90 και 165 μm, ενώ ο κατά μέσο όρο ρυθμός απώλειας μάζας έφτασε τα 3 mg/min. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων οξειδωσης, η απώλεια μάζας πραγματοποιήθηκε από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό και προκλήθηκε από αντίδραση με το οξειδωτικό μέσο (αέρας) της μη οργανωμένης δομής

του άμορφου πορώδους υποστρώματος και την επακόλουθη αεριοποίηση του. Θεωρείται επίσης ότι τα σωματίδια νικελίου τα οποία είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του υποστρώματος, η οποία είναι εκτεθειμένη στη ροή αέρα, απομακρύνονται με τον αεριοποιημένο άνθρακα. Η εικόνα SEM 9α αντιστοιχεί σε εμποτισμένο σφαιρίδιο ενεργού άνθρακα κατόπιν οξείδωσης κατά την οποία υπέστη απώλεια 50% της αρχικής του μάζας, ενώ το σχήμα 9β αποτελεί το αντίστοιχο φάσμα στοιχειακής ανάλυσης (EDS) το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη νικελίου. Μετά την ολοκλήρωση της οξείδωσης ακολουθεί αντίδραση CVD με σκοπό την ανάπτυξη νανοσωλήνων. Η αντίδραση χημικής εναπόθεσης ατμών ακετυλενίου πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 750 °C υπό ροή 5 mL/min C₂H₂ και για διάρκεια αντίδρασης 5 λεπτών. Τα πειράματα αυτά είχαν σαν αποτέλεσμα σημαντική ανάπτυξη νανοσωλήνων και στα τρία οξειδωμένα δείγματα που εξετάστηκαν (τα οποία υπέστησαν απώλειες μάζας σε ποσοστό 25, 50 και 75% αντίστοιχα), επιβεβαιώνοντας ότι το νικέλιο εμποτίζει επαρκώς το υπόστρωμα ενεργού άνθρακα και είναι καταλυτικά ενεργό ώστε να προκαλέσει την πυρήνωση των νανοσωλήνων. Η εικόνα SEM 9γ αντιστοιχεί σε νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν συντεθεί σε θερμοκρασία 750 °C και για 5 λεπτά χρονική διάρκεια CVD στο οξειδωμένο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα το οποίο έχει υποστεί 50% απώλεια μάζας και η οποία επιβεβαιώνει την πλήρη κάλυψη του υποστρώματος με νανοσωλήνες. Το διάγραμμα 9δ αποτελεί τη γραφική παράσταση της μεταβολής της μάζας των οξειδωμένων υποστρωμάτων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νανοσωλήνων συναρτήσει του χρόνου. Τα διαγράμματα 9δ και 6 υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης στα υποστρώματα που έχουν υποστεί κατεργασία οξείδωσης είναι συγκρίσιμος με εκείνον που παρατηρείται στα μη οξειδωμένα υποστρώματα οδηγώντας μας έτσι στο συμπέρασμα ότι τα καταλυτικά σωματίδια που εισάγονται μέσω των πόρων στο εσωτερικό τμήμα του υποστρώματος, είναι εξίσου ενεργά στο να ξεκινήσουν την πυρήνωση των νανοσωλήνων όσο και τα καταλυτικά σωματίδια τα οποία έχουν εναποτεθεί στην εξωτερική επιφάνεια του υποστρώματος.



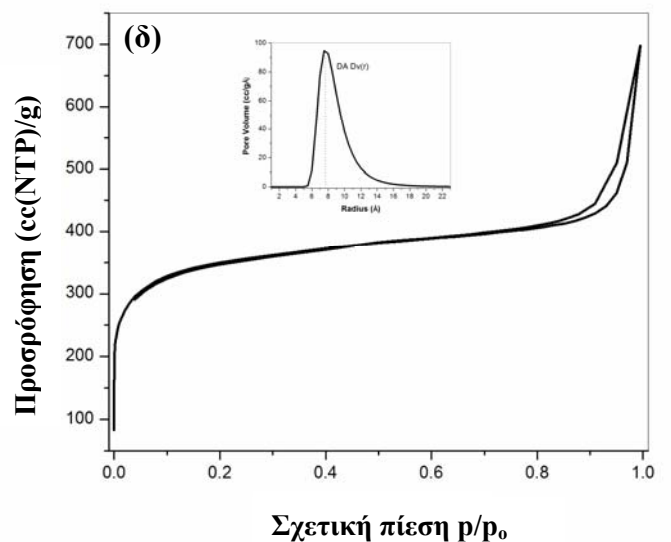
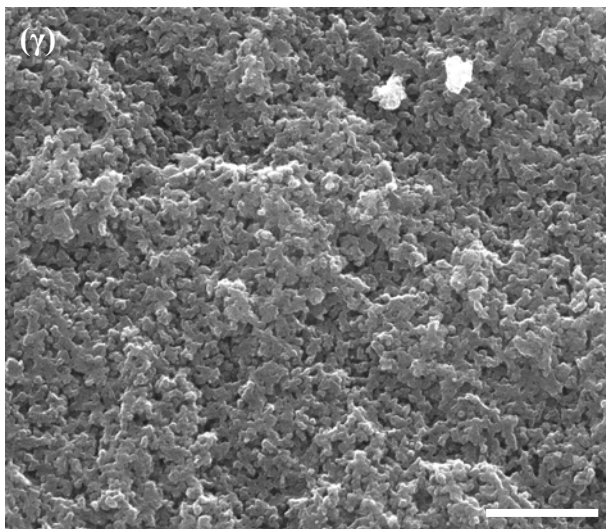
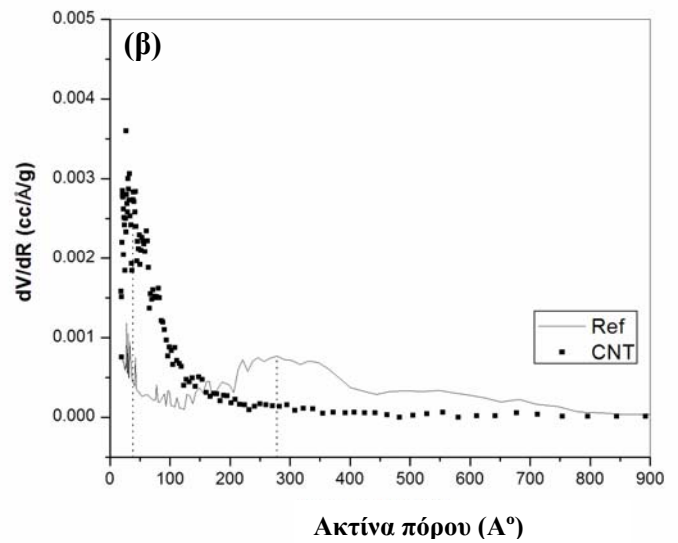
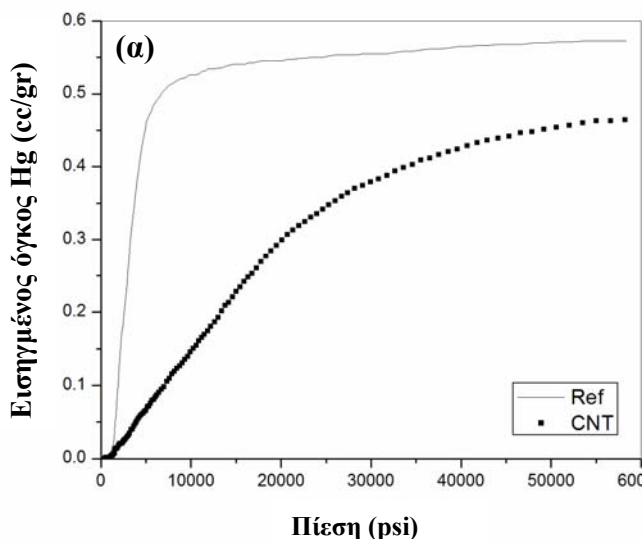
Σχήμα 9: (α) Εικόνα SEM εμποτισμένου με νικέλιο σφαιριδίου ενεργού άνθρακα μετά από κατεργασία οξείδωσης (50% απώλεια μάζας) και (β) το αντίστοιχο φάσμα EDS του σφαιριδίου (α). (γ) Εικόνα SEM νανοσωλήνων άνθρακα ανεπτυγμένων στο κατά 50% οξειδωμένο υπόστρωμα σε θερμοκρασία 750 °C και για διάρκεια CVD 5 λεπτών. (δ) Μεταβολή μάζας του οξειδωμένου υποστρώματος ενεργού άνθρακα

3.5. Ποροσιμετρίες Hg και N₂

Ο βαθμός στον οποίο οι πόροι του ενεργού άνθρακα φράσσονται από τους νανοσωλήνες υπολογίστηκε με ποροσιμετρία υδραργύρου. Στο σχήμα 10α παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του όγκου Hg που παρεισφρύει στους πόρους σαν συνάρτηση της εφαρμοσμένης πίεσης για ένα δείγμα ενεργού άνθρακα στο οποίο αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες μέσω της διεργασίας CVD σε θερμοκρασία 750 °C και για διάρκεια αντίδρασης 5 λεπτών, καθώς επίσης και για το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς

χωρίς νανοσωλήνες. Η ύπαρξη πόρων στο δείγμα αναφοράς επιβεβαιώνεται από την απότομη αύξηση του εισηγμένου όγκου σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, ενώ η σημαντική μείωση του εισηγμένου όγκου Hg που παρατηρείται στο σύνθετο με νανοσωλήνες υλικό επιβεβαιώνει ότι οι νανοσωλήνες έχουν φράξει τους πόρους σε σημαντικό βαθμό. Το σχήμα 10β δείχνει την κατανομή μεγέθους πόρων για τα δύο προαναφερθέντα δείγματα. Για το δείγμα αναφοράς, υποδεικνύεται η ύπαρξη τόσο μεσοπόρων όσο και μακροπόρων με μία κατά μέσο όρο διάμετρο της τάξης των 55 nm. Παρ'όλα αυτά αφού ολοκληρωθεί η διεργασία ανάπτυξης των νανοσωλήνων, ο αριθμός των μεγάλων αυτών πόρων μειώνεται αισθητά και κάνουν την εμφάνιση τους μικρότεροι μεσοπόροι. Οι πόροι στα υποστρώματα που διαθέτουν νανοσωλήνες έχουν μία κατά προσέγγιση διάμετρο 8nm και μία σχετικά περιορισμένη κατανομή μεγέθους όπως φαίνεται και στο σχήμα 10β και αποδίδονται στην παρουσία των νανοσωλήνων, των οποίων η εσωτερική διάμετρος όπως εκτιμήθηκε από την εικόνα TEM του σχήματος 7, είναι συγκρίσιμη με το μέγεθος που προσδιορίζεται από την ποροσιμετρία Hg, υποδεικνύοντας ότι οι πόροι του ενεργού άνθρακα έχουν πληρωθεί από νανοσωλήνες. Η εικόνα 10γ είναι φωτογραφία SEM της επιφάνειας του δείγματος αναφοράς ενεργού άνθρακα χωρίς νανοσωλήνες.

Επιπλέον, για να εξεταστεί η παρουσία μικροπόρων που ενδεχομένως συνυπάρχουν με τους μέσο- και μακροπορους, διεξήχθη ποροσιμετρία N₂ σε θερμοκρασία -196 °C και η αντίστοιχη ισόθερμη η οποία μετρήθηκε για το σύνθετο δείγμα ενεργού άνθρακα/νανοσωλήνων το οποίο συντέθηκε σε θερμοκρασία 750 °C και για διάρκεια διεργασίας CVD 5 λεπτών παρουσιάζεται στο σχήμα 10δ. Στο εσωτερικό του σχήματος 10δ παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της κατανομής μεγέθους πόρων του αντίστοιχου δείγματος αναφοράς και από την οποία προσδιορίζεται μία μέση διάμετρος μικροπόρων της τάξης των 1,6 nm. Η ισόθερμη προσρόφησης 10δ πιστοποιεί την ύπαρξη μικροπόρων στο δείγμα ενεργού άνθρακα με νανοσωλήνες εφόσον παρουσιάζει μία απότομη μεταβολή “sharp knee” σε σχετική πίεση P/P_0 χαμηλότερη της τιμής 0,1 εξαιτίας της πλήρωσης των μικροπόρων. Παρ'όλα αυτά η απότομη αύξηση της ποσότητας αζώτου που προσροφάται από τους πόρους του σύνθετου υλικού και που εμφανίζεται σε σχετικές πιέσεις $P/P_0 \sim 0,8-1,0$ είναι ενδεικτική της ύπαρξης μέσο/μακροπόρων στο σύνθετο υλικό και αποδίδεται στην παρουσία νανοσωλήνων όπως έχει επιβεβαιωθεί και από την ποροσιμετρία Hg.



Σχήμα 10: (α) Αποτελέσματα ποροσιμετρίας υδραργύρου σε δείγμα ενεργού άνθρακα πριν και μετά την σύνθεση των νανοσωλήνων σε θερμοκρασία 750 °C και για διάρκεια αντίδρασης 5 λεπτών και (β) αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων. (γ) Εικόνα SEM της επιφάνειας ενεργού άνθρακα. Η κλίμακα αντιστοιχεί σε μέγεθος 5μm. (δ) Ισόθερμη προσρόφησης αζώτου για το σύνθετο δείγμα ενεργού άνθρακα νανοσωλήνων το οποίο συντέθηκε σε θερμοκρασία 750 °C και για διάρκεια αντίδρασης 5 λεπτών. Το εσωτερικό διάγραμμα είναι η κατανομή μεγέθους μικροπόρων του αντίστοιχου δείγματος ενεργού άνθρακα χωρίς νανοσωλήνες (δείγμα αναφοράς).

4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διεργασία παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα μέσω της μεθόδου καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών και εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης, της διάρκειας αντίδρασης, και της ροής της αέριας πηγής άνθρακα στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα, οι διάμετροι και η πυκνότητα τους, εξαρτώνται έντονα από τη θερμοκρασία αντίδρασης. Ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσωλήνων αυξάνεται γραμμικά με την θερμοκρασία στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 600 και 800 °C και στη συνέχεια μειώνεται για θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 800 °C. Για μεγάλης διάρκειας αντίδραση η κατανομή μεγέθους των νανοσωλήνων διευρύνεται ενώ αυξάνεται το ποσοστό του άμορφου άνθρακα που εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Επιπλέον μετά την ολοκλήρωση των 5 πρώτων λεπτών αντίδρασης, ο ρυθμός ανάπτυξης φαίνεται να μειώνεται καθώς ολοκληρωθεί η επιφάνεια του υποστρώματος έχει καλυφθεί από ανθρακούχα σωματίδια ειδικά για υψηλές ροές της πηγής άνθρακα. Θερμοκρασία αντίδρασης της τάξης των 750 °C για διάρκεια εναπόθεσης άνθρακα 5 λεπτών και για ταχύτητας ροής C₂H₂ 10 mL/min φαίνονται να συνθέτουν τις βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα, εφόσον υπό τις συνθήκες αυτές παράγεται ένα υψηλό ποσοστό νανοσωλήνων ομοιόμορφων διαμέτρων, ενώ ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός άμορφου άνθρακα. Τα πειράματα οξειδωσης τα οποία έφτασαν σε διαφορετικά βάρη του υποστρώματος υποδεικνύουν ότι ο καταλύτης εμποτίζει επαρκώς τους πόρους και δημιουργεί πολλαπλές εστίες πυρήνωσης σε όλη την έκταση του υποστρώματος. Οι ποροσιμετρικές υδραργύρου και αζώτου έδειξαν ότι ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από μικρο-, μεσο- και μακροπόρους και ότι μετά τη σύνθεση των νανοσωλήνων οι μεσο- και μακροπόροι του υποστρώματος αντικαθίστανται από νανοσωλήνες. Τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα/νανοσωλήνων που συντέθηκαν είναι υποψήφια στο να συνεισφέρουν σημαντικά στην παραγωγή μίας νέας γενιάς σύνθετων υλικών με βάση τους νανοσωλήνες άνθρακα με μοναδικά μηχανικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά, λόγω των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων, τα οποία είναι δυνατόν να ανοίξουν νέες προοπτικές σε εφαρμογές στους τομείς της ενέργειας, της κατάλυσης, του περιβάλλοντος και της κατασκευής ηλεκτρομηχανικών διατάξεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Σύνοψη

Ο πολυμορφισμός των δομών του άνθρακα που αναπτύσσονται σε πορώδη υποστρώματα μέσω της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών είναι το αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου. Ο συνδυασμός τριών διαφορετικών υποστρωμάτων (ενεργός άνθρακας, μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια, και μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι (microporous aluminophosphate molecular sieves) με δύο καταλύτες (νικέλιο και σίδηρο) οδήγησε στην ανάπτυξη μίας ποικιλίας νανοδομών άνθρακα από ινώδεις δομές, ελικοειδείς, επίπεδες και κυλινδρικές ως και νανοσωλήνες, χωρίς να μεταβληθούν η θερμοκρασία και ο χρόνος του CVD, η σύσταση της αέριας πηγής άνθρακα και η ταχύτητα ροής της. Η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των εμποτισμένων με ιόντα αμμωνίου υποστρωμάτων και των μεταλλικών ιόντων αποδείχθηκε απαραίτητη με σκοπό να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο κεφάλαιο αυτό διερευνηθήκαν τόσο οι αλληλεπιδράσεις μετάλλων-υποστρώματος, όσο και η αναγκαία για την επίτευξη της ανταλλαγής ιόντων ισορροπία μεταξύ των συγκεντρώσεων ιόντων αμμωνίου και μεταλλικών ιόντων ενώ αποδείχθηκε η σημαντική επίδραση και των δύο αυτών παραμέτρων στη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων, το σχήμα και τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό, στοιχεία που με τη σειρά τους καθόρισαν τα μορφολογικά και δομικά τους χαρακτηριστικά και τέλος το ποσοστό των παραγόμενων προϊόντων. Τόσο τα εμποτισμένα με καταλύτη υποστρώματα όσο και τα υλικά άνθρακα που παρήχθησαν χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονιακές μικροσκοπίες σάρωσης και διέλευσης δέσμης, θερμοβαρυσμετρική ανάλυση, σκέδαση ακτίνων X και φασματοσκοπία Raman, ενώ ο χαρακτηρισμός των υποστρωμάτων καθώς και η εκτίμηση του ποσοστού στο οποίο οι νανοδομές άνθρακα έφραζαν τους πόρους πραγματοποιήθηκαν με ποροσιμετρίες αζώτου και υδραργύρου.

1. Εισαγωγή

Παρά το γεγονός ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά άνθρακα σε νανοκλίμακα, έχει πραγματοποιηθεί σημαντική προσπάθεια επέκτασης τα μελέτης αυτής σε επιπρόσθετες νανοδομές άνθρακα με νέες μορφολογίες. Στις νέες αυτές δομές άνθρακα συμπεριλαμβάνονται οι ελλικοειδείς διαμορφώσεις (coils) [73], οι κώνοι (cones) [74], οι μικροδενροειδείς διαμορφώσεις (microtrees) [75], οι επίπεδες δομές (belts,cables) [76]. Αυτές οι νέες δομές παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον τόσο για την εν δυνάμει χρήση τους σε σημαντικές εφαρμογές, όσο και για τη διερεύνηση ανεξερεύνητων συμπεριφορών του άνθρακα σε ατομική κλίμακα [77]. Οι ελλικοειδείς ινώδεις δομές άνθρακα (Carbon Nanocoils) για παράδειγμα, εξαιτίας αυτής τους της μορφολογίας έχουν θεωρηθεί ως ένα υποσχόμενο υποψήφιο υλικό πλήρωσης, με σκοπό την ενίσχυση σύνθετων υλικών εφόσον θα ήταν δυνατό να εμφανίσουν υψηλή απορροφητική ικανότητα σε δυνάμεις κάμψης, πρόσκρουσης και σε ελαστικές τάσεις [78, 79]. Άλλες εν δυνάμει εφαρμογές των δομών αυτών είναι η αποθήκευση υδρογόνου εξαιτίας της αυξημένης αποθηκευτικής τους ικανότητας, η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η χρήση τους ως ηλεκτρόδια μπαταριών και τέλος ως πολυλειτουργικές δομικές μονάδες με σκοπό την κατασκευή ηλεκτρομηχανικών διατάξεων σε νανοκλίμακα [80, 81].

Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί την μέθοδο που επιλέχθηκε για τη σύνθεση των νανοδομών άνθρακα με τις ποικίλες διαμορφώσεις εξαιτίας της ελαστικότητας που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή που επιτρέπει το συστηματικό έλεγχο των πειραματικών συνθηκών ώστε να επιτυγχάνεται κάθε φορά η ανάπτυξη της επιθυμητής δομής. Εκτός όμως από τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων χημικής εναπόθεσης ατμών, η χημική σύσταση του καταλύτη, το μέγεθος, το σχήμα και ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός των καταλυτικών σωματιδίων είναι παράμετροι που μπορούν να καθορίσουν τη μορφολογία, το βαθμό ομοιομορφίας και την απόδοση της αντίδρασης σχηματισμού των τελικών προϊόντων, εφόσον η σύνθεση των δομών άνθρακα προϋποθέτει ένα μηχανισμό διάσπασης-διάχυσης-καταβύθισης ο οποίος ξεκινά στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων [39, 82, 83]. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση της πηγής άνθρακα στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου, την οποία διαδέχεται η διάχυση των ατόμων άνθρακα στον πυρήνα του σωματιδίου ώστε να σχηματίζεται μία ενδιάμεση φάση καρβιδίου του μετάλλου. Κοντά στο στάδιο του υπερκορεσμού σχηματίζεται ένα αρχικό φύλλο γραφενίου που προκύπτει

από την ένωση των επιφανειακών ατόμων άνθρακα ενώ η ‘φύλλο με φύλλο’ (layer-by-layer) διαμόρφωση της νανοδομής συνεχίζεται με πυρήνωση των επιπρόσθετων φύλλων γραφενίου από τα άτομα άνθρακα που συνεχίζουν να επικάθονται στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων.

Η φύση και η χημική σύσταση του υποστρώματος καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τον τρόπο αλληλεπίδρασης του με το μεταλλικό καταλύτη, επηρεάζοντας έτσι σε υψηλό βαθμό τα χαρακτηριστικά των καταλυτικών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζουν τη συμπεριφορά του άνθρακα κατά τη σύνθεση [39, 44]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος είναι είτε φυσική είτε χημική και είναι δυνατόν να μεταβάλλει την ηλεκτρονική δομή του καταλύτη και τελικά να επηρεάσει τον τρόπο διασποράς των καταλυτικών σωματιδίων μεταβάλλοντας έτσι τον κρυσταλλογραφικό τους προσανατολισμό. Κάθε κρυσταλλική φάση των καταλυτικών σωματιδίων εμφανίζει διαφορετική δραστηριότητα στη διάσπαση της πηγής άνθρακα, ώστε από τα διαφορετικά κρυσταλλογραφικά επίπεδα να σχηματίζονται καταλυτικά ποικίλες γραφιτικές δομές [37, 43, 66]. Ένα πορώδες υπόστρωμα, εξαιτίας τη ασυνεχούς επιφάνειας την οποία διαθέτει, είναι δυνατόν να συνεισφέρει σημαντικά στη σταθεροποίηση των καταλυτικών σωματιδίων εμποδίζοντας τη θερμοσυσσωμάτωση τους με αποτέλεσμα να προσφέρει μία ομοιόμορφη διασπορά από ευκρινή καταλυτικά σωματίδια [84]. Επιπλέον, τόσο η μεγάλη ειδική επιφάνεια όσο και η υψηλή ικανότητα προσρόφησης των πορώδων υποστρωμάτων, σε αντίθεση με τα μη πορώδη είναι δύο χαρακτηριστικά που προκαλούν δραστηκή αύξηση του αριθμού των διεσπαρμένων σωματιδίων, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο τα κέντρα πυρήνωσης, γεγονός που ευνοεί την υψηλή απόδοση της σύνθεσης [61, 85]. Παραδείγματα πορώδων υποστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί έως τώρα για την καταλυτική ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα αποτελούν ο ενεργός άνθρακας [86-88], η μαγνησία [63], η αργιλία [64] και οι ζεόλιθοι [65].

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, εξετάστηκε η επίδραση της μεταβολής μίας σειράς παραμέτρων που υπεισέρχονταν στα πειράματα χημικής εναπόθεσης ατμών, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης και η ταχύτητα ροής της αέριας πηγής άνθρακα, παράμετροι που καθορίζουν το μέγεθος, το ρυθμό ανάπτυξης και την απόδοση σε νανοσωλήνες. Στο παρόν κεφάλαιο ακολουθώντας μία διαδικασία εμποτισμού/ανταλλαγής ιόντων με σκοπό την ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη και διατηρώντας τις συνθήκες της χημικής εναπόθεσης ατμών (θερμοκρασία, χρόνος και ταχύτητες ροής αερίων) αμετάβλητες, εξετάστηκε μία ποικιλία από πορώδη

υποστρώματα τα οποία παρουσίαζαν διαφορές ως προς τα μορφολογικά / δομικά χαρακτηριστικά και τη χημική τους σύσταση καθώς και δύο είδη καταλυτών ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση τους στη μορφολογία και τη δομή των παραγόμενων δομών άνθρακα. Η διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων νικελίου και σιδήρου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους καθώς και του άλατος νιτρικού αμμωνίου σε υποστρώματα ενεργού άνθρακα (activated carbon), μακροπορωδών πολυμερικών σφαιριδίων (macroporous polymeric beads), και μικροπορωδών αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων με τη χημική ονομασία $AlPO_4-5$ στην επιφάνεια των οποίων προέκυψε μία ποικιλία νανοδομών άνθρακα με διαφορετικές μορφολογίες.

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Προετοιμασία καταλυτικών υποστρωμάτων

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι εμπορικό προϊόν προμηθευμένο από την εταιρεία Calgon Carbon Corp. Τα μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια αποτελούν ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και είναι συμπολυμερή στυρενίου-διβινυλοβενζολίου που περιέχουν όξινες σουλφονικές ομάδες. Τα σφαιρίδια αυτά διαθέτουν την εμπορική ονομασία Purolite CT275 και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Purolite. Οι μικροπορώδεις κρύσταλλοι $AlPO_4-5$ συντέθηκαν μέσω υδροθερμικής διεργασίας [89] η οποία εν συντομία περιλαμβάνει υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του αργιλίου (aluminum isopropoxide 98% Aldrich), την οποία διαδέχεται προσθήκη φωσφορικού οξέος (H_3PO_4 85% Aldrich) και της τριαιθυλαμίνης (triethylamine Aldrich) ώστε να σχηματιστεί το πρόδρομο μίγμα σύνθεσης το οποίο αφέθηκε να ωριμάσει για διάρκεια 12 ωρών υπό ανάδευση. Εν συνεχεία 30 mL από το αντιδρόν μίγμα μεταφέρθηκαν σε αυτόκλειστο ανοξειδωτού χάλυβα με επένδυση από Teflon και υποβλήθηκαν σε υδροθερμική κατεργασία με σκοπό να ολοκληρωθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη. Οι κρύσταλλοι που παρήχθησαν, ανακτήθηκαν με φυγοκέντρηση και ταυτόχρονη έκπλυση ενώ ακολούθησε ξήρανση τους για 12 ώρες σε θερμοκρασία 100 °C. Ως πρόδρομα άλατα των ιόντων Ni και Fe χρησιμοποιήθηκαν το ένυδρο νιτρικό άλας νικελίου [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck] και το ένυδρο νιτρικό άλας σιδήρου [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka] τα οποία έγινε εφικτό να διασπαρούν στο υπόστρωμα μέσω μίας διαδικασίας δύο βημάτων, η οποία περιελάμβανε εμποτισμό και ανταλλαγή

ιόντων. Κατά το πρώτο βήμα 1 g υποστρώματος, εμβαπτίστηκε σε 20 mL υδατικού διαλύματος νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) για χρονική διάρκεια 24 ωρών ενώ ακολούθησε διήθηση και ξήρανση του. Το εμποτισμένο με ιόντα αμμωνίου υπόστρωμα εμβαπτίστηκε στη συνέχεια σε 100 mL διαλύματος νιτρικού άλατος μετάλλου διαφόρων περιεκτικότητων (% κ.ό. σε αιθυλική αλκοόλη) για διάρκεια 24 ωρών ενώ η ανάκτηση των εμποτισμένων σφαιριδίων πραγματοποιήθηκε έπειτα από εξάτμιση του διαλύτη (αιθυλικής αλκοόλης) σε θερμοκρασία δωματίου.

2.2. Αντίδραση και σύνθεση των νανοδομών άνθρακα

Η σύνθεση των νανοδομών άνθρακα πραγματοποιήθηκε μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση. Το εμπλουτισμένο με καταλύτη υπόστρωμα, τοποθετήθηκε στο κέντρο ενός ανοξειδωτού σωλήνα ο οποίος αποτελεί τμήμα κυλινδρικού φούρνου και ο χώρος αυτός εκκενώθηκε για 12 ώρες προτού ξεκινήσει η διεργασία εναπόθεσης άνθρακα από την αέρια φάση. Στη συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 580°C με ρυθμό ανόδου $10^\circ\text{C}/\text{min}$ υπό ροή 200 mL/min αργού (Ar 99,999%) και 100 mL/min υδρογόνου (H_2 99,999%) και η θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε σταθερή για διάρκεια 1 ώρας, διατηρώντας σταθερές επίσης τις ροές αργού και υδρογόνου ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή του καταλύτη. Όλα τα αέρια διαβιβάστηκαν εντός του θαλάμου αντίδρασης χρησιμοποιώντας μία σειρά από ψηφιακούς ρυθμιστές ροής (Bronkhorst B.V). Στη συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 750°C που αποτελεί και τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η διεργασία χημικής εναπόθεσης ατμών, ενώ κατά τη διάρκεια εναπόθεσης του άνθρακα τερματίστηκε η διαβίβαση ροής υδρογόνου στο θάλαμο αντίδρασης ενώ η ροή του αργού αυξήθηκε σε 1 L/min. Αμέσως μετά διαβιβάστηκε στο σωλήνα ακετυλένιο (C_2H_2 , 99,6%) με ροή 15 mL/min ώστε να ξεκινήσει η ανάπτυξη των δομών άνθρακα. Η διαβίβαση του μίγματος αερίων $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ εντός του φούρνου διήρκησε 20 λεπτά.

2.3. Χαρακτηρισμός

Τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των νανοδομών άνθρακα που προέκυψαν από τη διεργασία CVD μελετήθηκαν με ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM, FEI Inspect), με το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο να διαθέτει φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (energy dispersive X-ray spectroscopy

EDS) (EDAX) με σκοπό τον χημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, ενώ χρησιμοποιήθηκε και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field – Emission Gun FEG SEM JEOL JSM-7401F SEM). Για την εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε επίσης ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (TEM, FEI CM20 με λειτουργία σε τάση 200 kV, και FEI Tecnai G² F30 FEG TEM με λειτουργία σε τάση 300 kV). Τα δείγματα για την ανάλυση TEM προετοιμάστηκαν με διαλυτοποίηση μία μικρής ποσότητας τους σε αιθυλική αλκοόλη με υπερήχους ενώ στη συνέχεια μία σταγόνα από το αιώρημα εναποτέθηκε σε χάλκινο πλέγμα με επικάλυψη άνθρακα, ειδικό για την ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM. Ο χαρακτηρισμός TEM υψηλής ανάλυσης (high-resolution TEM HR-TEM) ο οποίος εφαρμόστηκε στα δείγματα AlPO₄-5 πραγματοποιήθηκε μετά από διαλυτοποίηση των πορωδών κρυστάλλων σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric analysis TGA) πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αέρα χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA. Για την περίθλαση ακτίνων X (XRD) τα δείγματα τοποθετήθηκαν υπό μορφή σκόνης σε γυάλινη επιφάνεια. ενώ χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens D500. Η φασματοσκοπία Raman πραγματοποιήθηκε σε φασματόμετρο inVia Reflex (Renishaw) micro-Raman με εστιακό σημείο της τάξης των 1-2 μm² και μήκος κύματος ακτινοβολίας laser 514nm με λειτουργία σε ισχύ 8.7 mW(10% της συνολικής ισχύος). Η ποροσιμετρία υδραργύρου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ποροσίμετρο Autoscan25-Autoscan 60 (Quantachrome), ενώ οι ισόθερμες αζώτου μετρήθηκαν σε ποροσίμετρο αζώτου Autosorb-1 (Quantachrome) σε θερμοκρασία -196 °C και σε μερικές πιέσεις από 0,001 έως 1.

3. Αποτελέσματα

Τα πορώδη καταλυτικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη, επιλέχθηκαν βάσει των διαφορετικών δομικών και χημικών τους χαρακτηριστικών, με σκοπό να δοθεί έμφαση στο ρόλο τόσο του υποστρώματος, όσο και της αλληλεπίδρασης υποστρώματος/καταλύτη στην μορφολογία των παραγόμενων δομών άνθρακα. Τα δύο υποστρώματα άνθρακα, ο μικροπορώδης σφαιρικός ενεργός άνθρακας και τα μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να διασαφηνιστεί ο τρόπος με τον οποίο η δομή και οι διαστάσεις των πόρων επέδρασαν στον τρόπο διασποράς και τη μορφολογία των μεταλλικών σωματιδίων ενώ οι κρυστάλλοι AlPO₄-5

όντας περισσότερο υδρόφιλοι χρησιμοποιήθηκαν σαν υπόστρωμα ώστε να μελετηθεί η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην προσκόλληση των ιόντων αμμωνίου και μετάλλων και στη σταθεροποίηση των μεταλλικών σωματιδίων. Οι διαφορετικές ιδιότητες των υποστρωμάτων αναμένεται επίσης να διαμορφώσουν σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της διεργασίας CVD επηρεάζοντας τη συμπεριφορά των μεταλλικών σωματιδίων και κατά συνέπεια την κατανομή των ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια τους καθώς διεξάγεται η συνθετική διεργασία. Ο πίνακας 1 παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πορωδών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν όπως είναι η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και ο όγκος των πόρων (μικροπορώδης και συνολικός) όπως αυτά υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου.

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των πορωδών υποστρωμάτων.

Υπόστρωμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Διάμετρος πόρων (nm)	Μικροπορώδης όγκος (cm ³ /g)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)
Ενεργός άνθρακας *	1425	1,5	0,5	1,2
Μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια **	20-40	40-70	-	0,4-0,6
AlPO ₄ -5*	320	0,7	0,12	0,16

*Αποτελέσματα ποροσιμετρίας αζώτου.

** Προδιαγραφές εμπορικού προϊόντος.

Ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια BET μεγέθους 1425 m²/g με μέγεθος μικροπόρων της τάξης των 1,5 nm. Επιπλέον τόσο η ποροσιμετρία υδραργύρου όσο και η ανάλυση του υποστρώματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM έδειξαν ότι ο ενεργός άνθρακας εμπεριέχει επίσης και μεγαλύτερους πόρους ή διάκενα μεταξύ των κόκκων με μέσο όρο μεγέθους μεγαλύτερο των 50 nm. Τα μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια πολυστυρενίου αποτελούνται αποκλειστικά από μακροπόρους με μεγέθη που κυμαίνονταν μεταξύ 40 και 70 nm και μία περιορισμένη ειδική επιφάνεια ενώ οι μικροπορώδεις κρύσταλλοι AlPO₄-5 διαθέτουν ειδική επιφάνεια BET μεγέθους της τάξης των 320 m²/g.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών αλάτων αμμωνίου και μετάλλων στα πορώδη υποστρώματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω χρησιμοποιώντας ως καταλύτες σωματίδια νικελίου και σιδήρου, όπως επίσης και η μορφολογία των αντίστοιχων προϊόντων άνθρακα που προκύπτουν συγκεντρώνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2: *Μορφολογία των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα στην επιφάνεια μίας ποικιλίας πορωδών υποστρωμάτων χρησιμοποιώντας δύο είδη καταλυτών και ποικίλες συγκεντρώσεις δαλυμάτων νιτρικών αλάτων αμμωνίου και μετάλλων.*

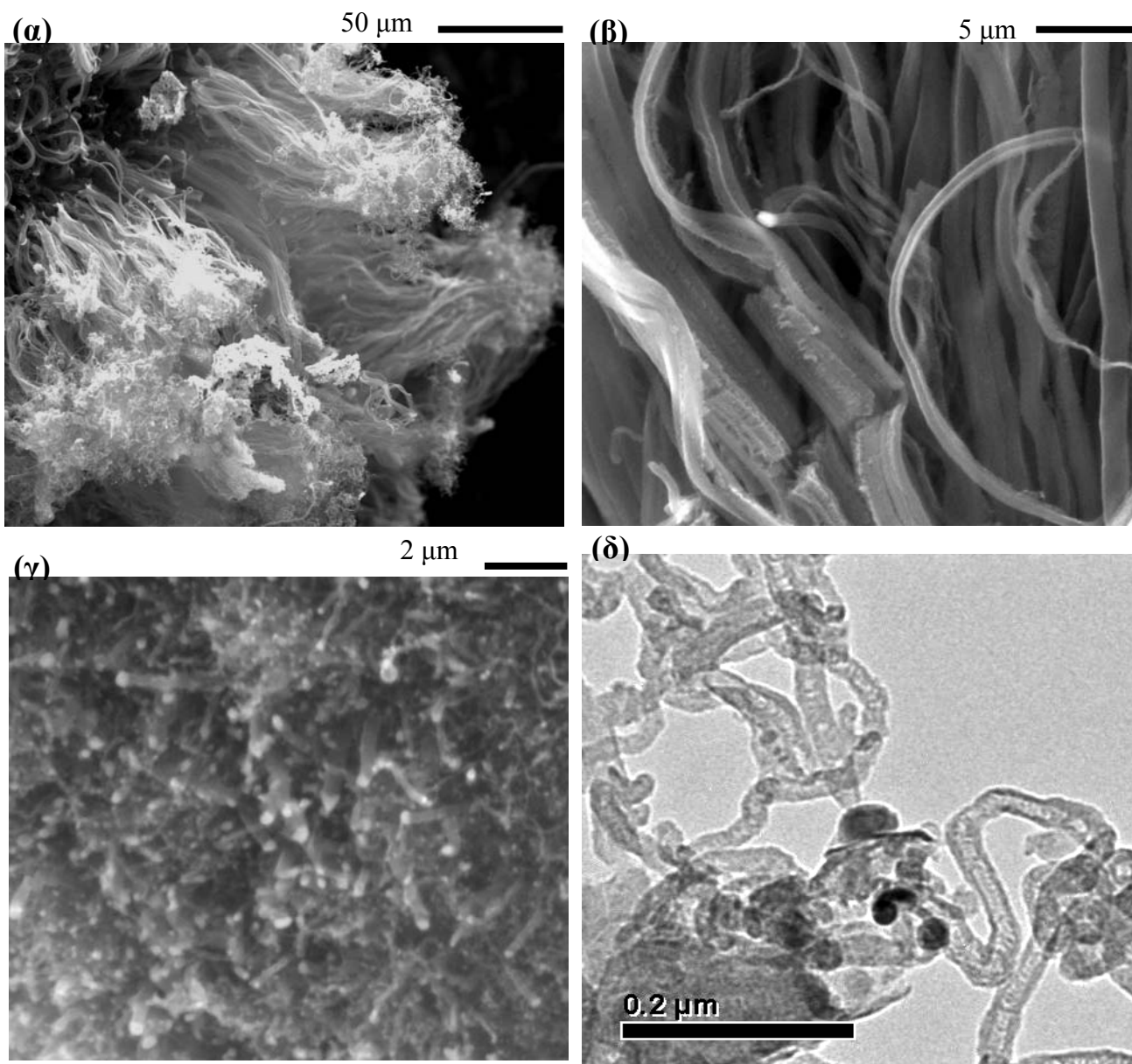
Υπόστρωμα	Καταλύτης	Συγκέντρωση δλμ. νιτρικού αμμωνίου σε νερό (M)	Συγκέντρωση καταλύτη (%κ.ό. νιτρικό άλας μετάλλου σε αιθανόλη)	Διαμορφώσεις νανοδομών άνθρακα
Ενεργός άνθρακας	Ni	0.02	2	Επίπεδες νανοίνες
Ενεργός άνθρακας	Fe	0.02	2	Νανოსωλήνες
Ενεργός άνθρακας	Ni	0.2	2	Κυλινδρικές νανοίνες
Ενεργός άνθρακας	Ni	0.02	1	Ελλικοειδείς νανοίνες
Ενεργός άνθρακας	Fe	0.02	1	Νανοςωλήνες
Ενεργός άνθρακας	Fe	0.2	1	Νανοςωλήνες
CT275	Ni	0.02	2	Επίπεδες νανοίνες
CT275	Fe	0.02	2	Νανοςωλήνες
AlPO ₄ -5	Ni	0.02	2	Νανοςωλήνες
AlPO ₄ -5	Fe	0.02	2	Νανοςωλήνες

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 2 αναλόγως του συνδυασμού συγκεντρώσεων ιόντων αμμωνίου του υποστρώματος και μεταλλικών ιόντων, ήταν δυνατό να προκύψει μία ποικιλία νανοδομών άνθρακα στις οποίες συμπεριλαμβάνονταν σωληνοειδείς και ινώδεις δομές οι οποίες με τη σειρά τους εμφάνιζαν κυλινδικές, επίπεδες και ελικοειδείς διαμορφώσεις. Μετά τον εμποτισμό του υποστρώματος διαδοχικά σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου και κατόπιν σε διαλύματα νιτρικών αλάτων νικελίου και σιδήρου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ιόντων μεταξύ αμμωνίου και μεταλλικών ιόντων και επιτυγχάνεται βελτιωμένη διασπορά του καταλύτη. Κατά την αναγωγή και το σχηματισμό των μεταλλικών σωματιδίων, οι αλληλεπιδράσεις καταλύτη-υποστρώματος ευνόησαν την προσκόλληση και τη σταθεροποίηση των σωματιδίων στο υπόστρωμα τα οποία με τη

σειρά τους επέδρασαν τόσο στη μορφολογία των νανοδομών άνθρακα που συντέθηκαν όσο και στην απόδοση της σύνθεσης αυτής.

3.1. Σύνθεση στην επιφάνεια ενεργού άνθρακα

Το σχήμα 1 παρουσιάζει τις δομές άνθρακα που προέκυψαν εμποτίζοντας ενεργό άνθρακα σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,02M και διάλυμα άλατος νιτρικού μετάλλου (Ni και Fe) περιεκτικότητας 2% κ.ό. Λεπτές και μεγάλου μήκους επίπεδες ίνες άνθρακα (belt-like) παρατηρήθηκαν χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια νικελίου, ενώ υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, η αντικατάσταση των μεταλλικών σωματιδίων νικελίου από μεταλλικά σωματίδια σιδήρου ευνόησε το σχηματισμό νανοσωλήνων. Σύμφωνα με τις εικόνες SEM 1α και 1β, οι επίπεδες ινώδεις δομές άνθρακα (carbon nanobelts) που προέκυψαν χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια νικελίου διέθεταν ένα κατά μέσο όρο μήκος της τάξης των 50μm και πάχος της τάξης των 500 nm ενώ αναπτύχθηκαν κάθετα ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Εμποτισμός με διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,02 M που τον διαδέχτηκε ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιώντας διάλυμα νιτρικού σιδήρου περιεκτικότητας 2% κ.ό. οδήγησε στη σύνθεση νανοσωλήνων όπως φαίνεται στην εικόνα SEM 1γ και πιστοποιεί η εικόνα TEM 1δ. Σύμφωνα με την εικόνα SEM 1γ στην οποία τα καταλυτικά σωματίδια εμφανίζονται στις κορυφές των νανοσωλήνων, υπό τις συνθήκες που αναφέραμε, έχει επιτευχθεί μία ικανοποιητική διασπορά των σφαιρικών σωματιδίων Fe η οποία ευνοεί το σχηματισμό νανοσωλήνων με σχετικά περιορισμένη κατανομή μεγέθους. Η εικόνα TEM 1δ, πιστοποιεί τη σωληνοειδή μορφή των υλικών άνθρακα που συντέθηκαν.



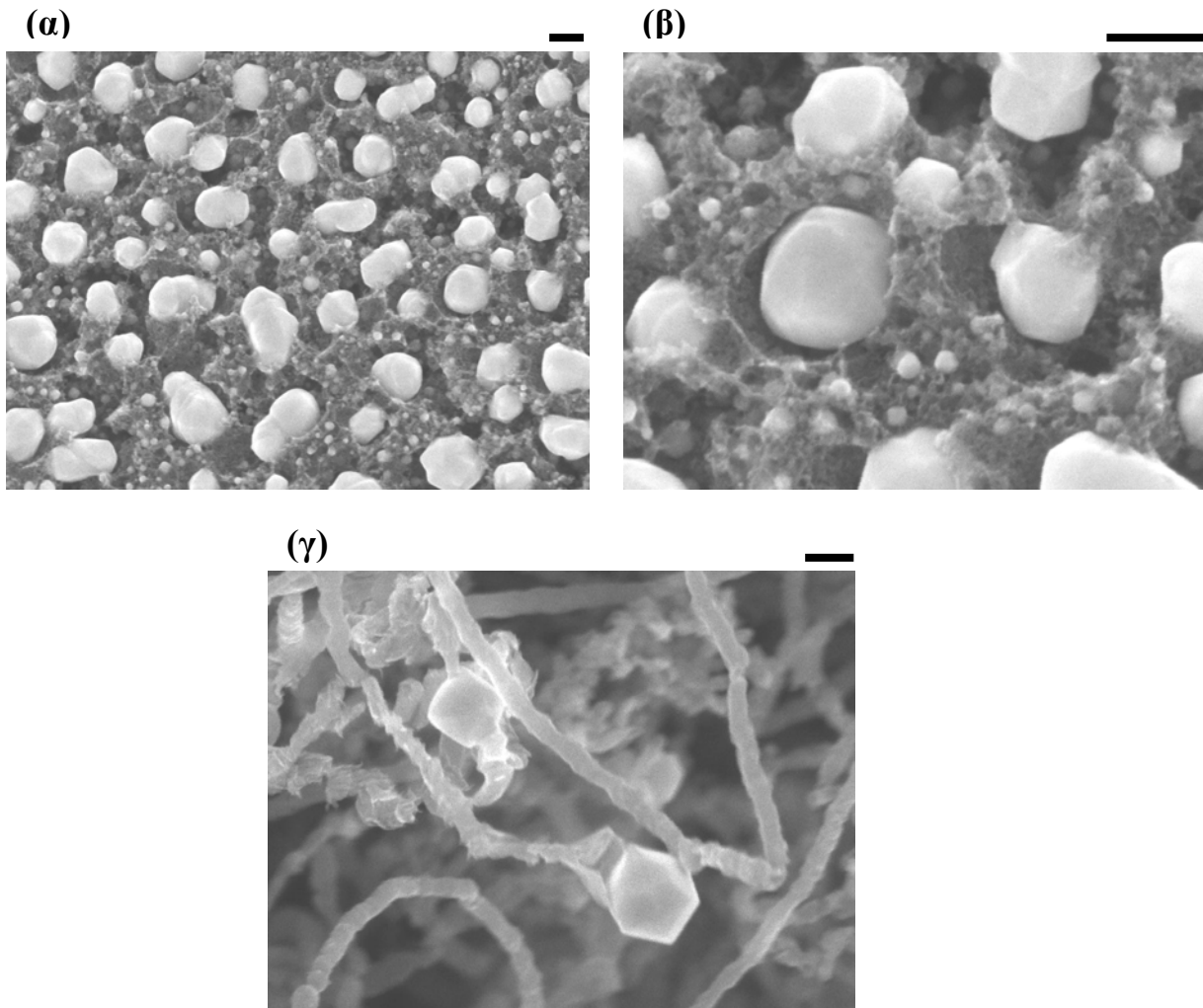
Σχήμα 1: (α και β) εικόνες SEM από “belt-like” ίνες άνθρακα σε ενεργό άνθρακα με χρήση σωματιδίων νικελίου, (γ) εικόνα SEM και (δ) εικόνα TEM νανοσωλήνων άνθρακα σε ενεργό άνθρακα με χρήση σωματιδίων σιδήρου. Τα διαλύματα νιτρικών αλάτων αμμωνίου και μετάλλων διέθεταν συγκντρώσεις 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα.

Με σκοπό να εξεταστεί η μορφολογία των καταλυτικών σωματιδίων νικελίου και ο τρόπος με τον οποίο διασπείρονται στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα, τα καταλυτικά υποστρώματα προετοιμάστηκαν ακολουθώντας τη διαδικασία εμποτισμού/θερμικής κατεργασίας που περιγράφηκε προηγουμένως για το σχηματισμό των δομών άνθρακα, εμποτισμό δηλαδή του υποστρώματος το οποίο φέρει ιόντα αμμωνίου σε διάλυμα

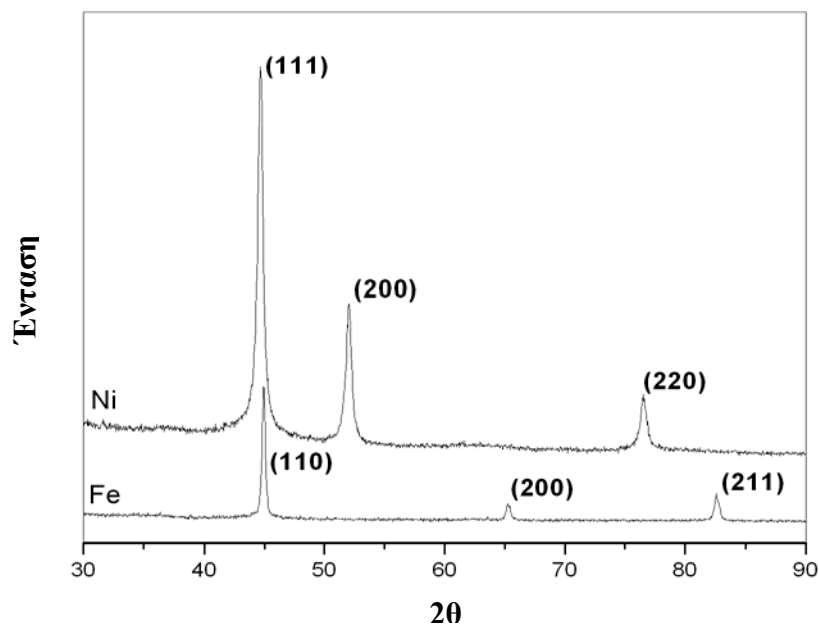
νιτρικού άλατος μετάλλου, αναγωγή και διαμόρφωση των μεταλλικών σωματιδίων και κατόπιν αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 750 °C (θερμοκρασία CVD) για διάρκεια 20 λεπτών, χωρίς όμως να πραγματοποιείται εναπόθεση άνθρακα διατηρώντας μόνο τη ροή του αδρανούς αερίου (Ar) εντός του θαλάμου αντίδρασης. Ο σκοπός ήταν να επιτευχθεί ο σχηματισμός των καταλυτικών σωματιδίων με αναγωγή και να υποστούν τροποποιήσεις ανάλογες με εκείνες που πιθανόν να υπέστησαν λόγω θέρμανσης ώστε να προκύψουν σωματίδια με χαρακτηριστικά όμοια με εκείνα των σωματιδίων ακριβώς τη στιγμή της εναπόθεσης της αέριας πηγής άνθρακα. Οι εικόνες SEM α και β του σχήματος 2 αντιστοιχούν σε σωματίδια Ni που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις νιτρικού αμμωνίου 0,02M και νιτρικού άλατος μετάλλου 2% κ.ό. Τα σωματίδια που προέκυψαν μετά την αναγωγή και την άνοδο της θερμοκρασίας έως τους 750 °C είναι πολυεδρικά, ακανόνιστου σχήματος και με μία μέση διάμετρο της τάξης των 100 nm, αν και σωματίδια μικρότερου μεγέθους με μία μέση διάμετρο της τάξης των 20 nm κάνουν επίσης την εμφάνιση τους. Οι επίπεδες δομές άνθρακα πυρηνώνονται επιλεκτικά σε μία ή περισσότερες έδρες αυτών των σωματιδίων, όπως δείχνει και η εικόνα 2γ, που αντιστοιχούν σε κρυσταλλογραφικά επίπεδα τα οποία εμφανίζουν την υψηλότερη δραστικότητα στο σχηματισμό των δομών άνθρακα

Η κρυσταλλική δομή των εναποτεθειμένων στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα καταλυτικών σωματιδίων καθορίστηκε από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των καταλυτικών σωματιδίων νικελίου και σιδήρου που έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικών μετάλλων 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X που αντιστοιχεί στα σωματίδια Ni εμφανίζει 3 ευδιάκριτες κορυφές σε 2θ 44,8°, 52° και 76,7° που αντιστοιχούν σε σκέδαση από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220), των κυβικά εδροκεντρωμένων κρυσταλλικών σωματιδίων νικελίου (face-centered-cubic, fcc). Το ακτινοδιάγραμμα που αντιστοιχεί στα σωματίδια Fe εμφανίζει 3 ευδιάκριτες κορυφές σε 2θ 45°, 65,3° και 82,5° που αντιστοιχούν σε σκέδαση από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (110), (200), (211), των κυβικά χωροκεντρωμένων κρυσταλλικών σωματιδίων σιδήρου (body-centered-cubic, bcc). Τόσο η καθαρότητα όσο και ο υψηλός βαθμός κρυσταλλικής ποιότητας των καταλυτικών σωματιδίων και στις δύο περιπτώσεις καταλυτών πιστοποιείται από το γεγονός ότι στα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης

ακτίνων X δεν εμφανίζονται επιπλέον κορυφές, στοιχείο που υποδεικνύει ότι δεν έχουν σχηματιστεί άλλες κρυσταλλικές δομές όπως οξείδια νικελίου ή σιδήρου



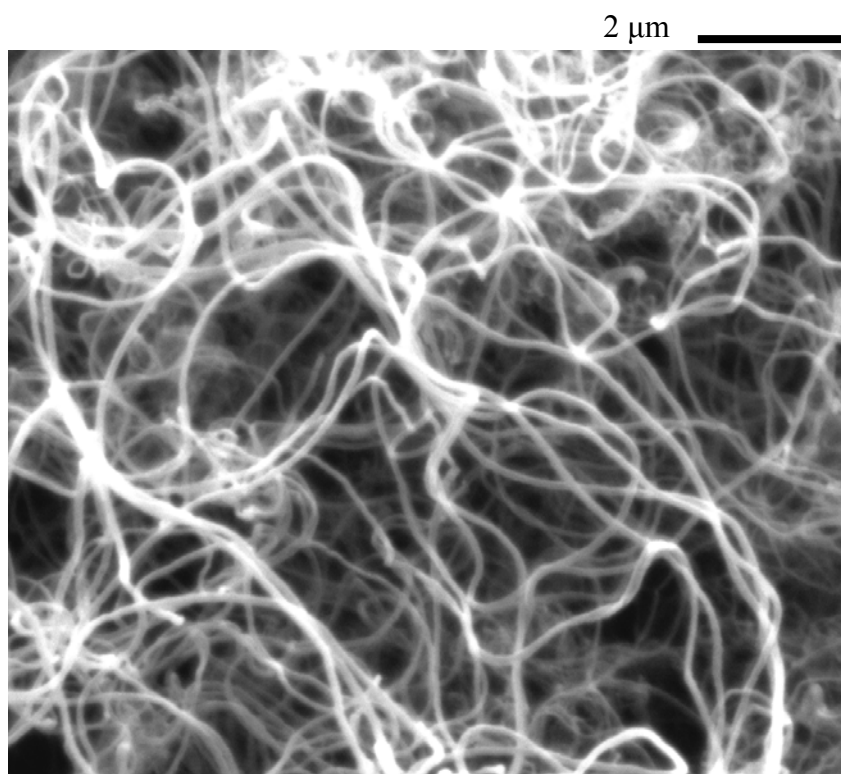
Σχήμα 2: (α, β) Εικόνες SEM εναποθεθειμένων σωματιδίων Ni σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού νικελίου 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα και (γ) επίπεδες ίνες ανεπτυγμένες στα μεταλλικά σωματίδια των εικόνων α, β. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 100 nm.



Σχήμα 3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X εναποτιθέμενων σωματιδίων Ni και Fe στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα κατόπιν αναγωγής και θερμικής κατεργασίας έως τη θερμοκρασία των 750 °C και τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις διαλυμάτων άλατος νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και αλάτων νιτρικών μετάλλων 2% κ.ό. αντίστοιχα.

Χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το νικέλιο, και αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος νιτρικού αμμωνίου σε 0,2 M διατηρώντας αμετάβλητες τις υπόλοιπες παραμέτρους της διεργασίας, οι παραγόμενες μικροδομές άνθρακα μεταβλήθηκαν από επίπεδες σε σωληνοειδείς ίνες ομοιόμορφου μεγέθους με μία κατά μέσο όρο διάμετρο της τάξης των 200 nm. Οι δομές αυτές απεικονίζονται στη φωτογραφία SEM του σχήματος 4. Δεδομένου ότι το σχήμα και το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων συσχετίζονται άμεσα με τη μορφολογία των δομών άνθρακα που προκύπτουν, τα πειράματα της ενότητας αυτής έδειξαν ότι μεγάλου μεγέθους και ακανόνιστου σχήματος σωματίδια Ni ευνόησαν το σχηματισμό τόσο επίπεδων ινωδών δομών (belt-like, εικόνες SEM 1 α και β) όσο και άλλων μη ισοτροπικών δομών, ενώ ομοιόμορφα διεσπαρμένα σφαιρικά σωματίδια Ni έδρασαν καταλυτικά στον αποκλειστικό σχηματισμό ομοιόμορφων σε μέγεθος κυλινδρικών ινών άνθρακα (fibrous, εικόνα SEM 4). Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η σύνθεση αυτών των επίπεδων ινών και των μη ισοτροπικών δομών γενικότερα λαμβάνει χώρα για μικρή ποσότητα ιόντων αμμωνίου, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων αυτών, δημιουργούνται πολλαπλές

θέσεις ανταλλαγής ιόντων στο υποστρώμα με αποτέλεσμα τη βελτίωση της διασποράς των μεταλλικών σωματιδίων και τη σύνθεση αποκλειστικά κυλινδρικών ινών άνθρακα ομοιόμορφου μεγέθους.



Σχήμα 4: Μικρογραφία SEM κυλινδρικής ίνας άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιώντας διαλύματα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,2 M και νιτρικού νικελίου συγκέντρωσης 2% κ.ό.

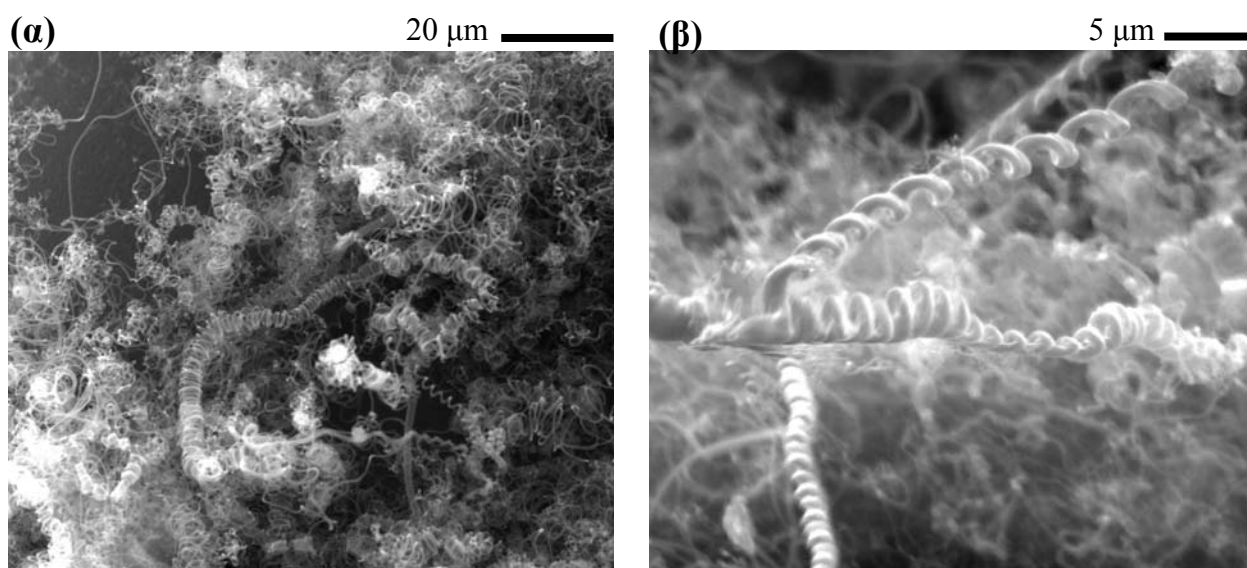
Το γεγονός ότι χρησιμοποιώντας μια χαμηλότερη συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου (0,02 M), στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται το νικέλιο, παρατηρούνται επίπεδες δομές άνθρακα (belt-shaped), ενώ στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο σίδηρος προκύπτουν νανοσωλήνες ομοιόμορφου μεγέθους (εικόνες SEM 1γ και δ), οφείλεται στις ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων νικελίου και του υποστρώματος ενεργού άνθρακα σε σύγκριση με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων σιδήρου και υποστρώματος. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις μεταξύ νικελίου και υποστρώματος προκαλούν αύξηση της ευκινησίας των σωματιδίων νικελίου η οποία με τη σειρά της προκαλεί τη συσσωμάτωσή τους. Τα συσσωματώματα νικελίου ξεκινούν να σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής στη θερμοκρασία των 580 °C ενώ καθώς η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται, λαμβάνει χώρα περαιτέρω συσσωμάτωση των μεταλλικών σωματιδίων. Θερμοκρασίες

έως τους 750 °C (θερμοκρασία CVD) θεωρούνται επαρκείς ώστε να προκαλέσουν θερμοσυσσώματωση του νικελίου, εφόσον σε αντίθεση με τα άμορφα (bulk) υλικά, τα νανοσωματίδια απαιτούν ένα σημαντικά χαμηλότερο ποσό ενέργειας ώστε να λάβουν χώρα τέτοιου είδους διεργασίες, εξαιτίας της μείωσης του σημείου τήξης στην κλίμακα νανομέτρων [90], η οποία είναι υπεύθυνη για την ημίρευστη συμπεριφορά των σωματιδίων. Παρ'όλα αυτά η διαδικασία συσσωμάτωσης-συνένωσης φαίνεται πως δεν ολοκληρώνεται, εφόσον δεν προκύπτουν τελικά μονοκρυσταλλικά και ευκρινούς σχήματος σωματίδια, αλλά αντιθέτως ακανόνιστου σχήματος, όπως αποκαλύπτουν οι εικόνες SEM των σχημάτων 2 και 7.

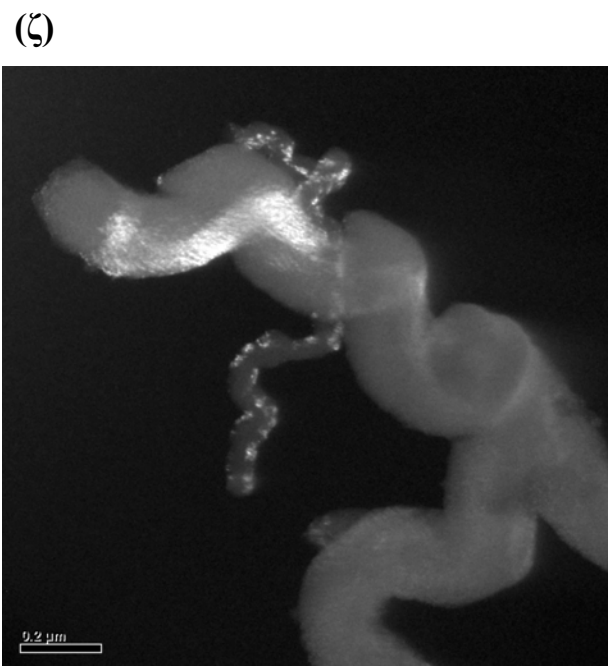
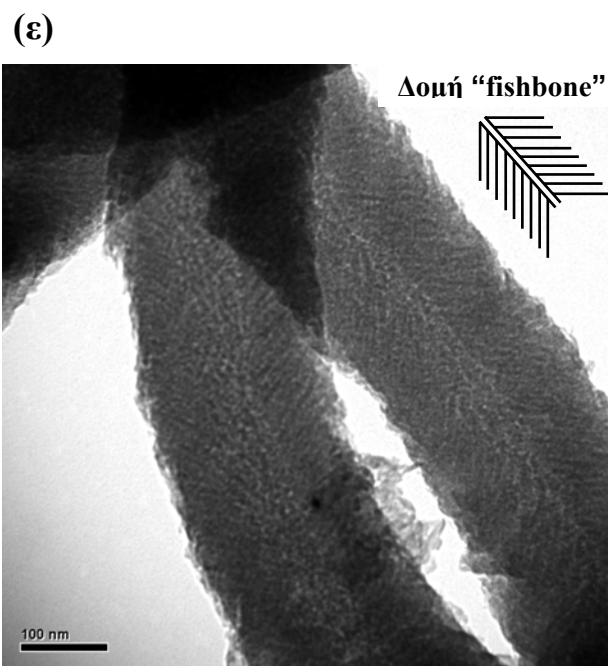
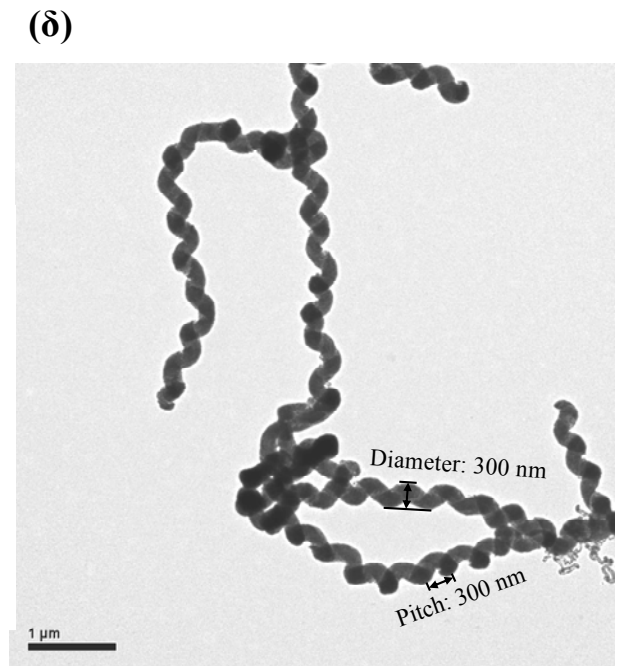
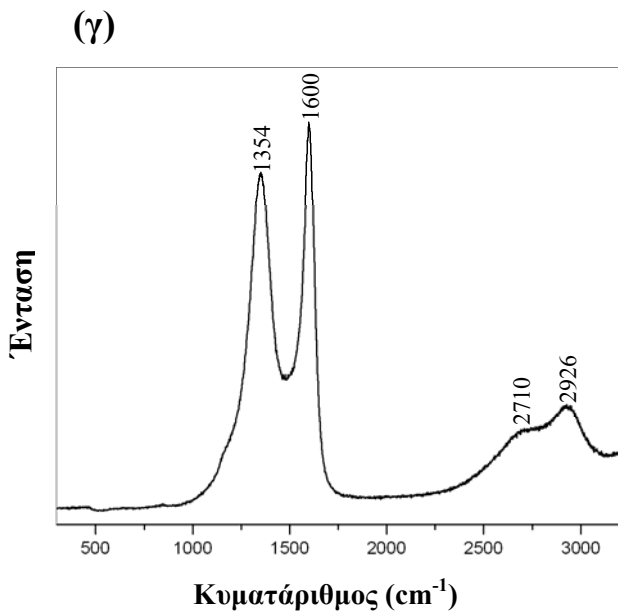
Η χαμηλή συγκέντρωση του διαλύματος νιτρικού αμμωνίου ενισχύει περαιτέρω τη συσσωμάτωση του νικελίου, εξαιτίας της ανομοιομόρφης διασποράς των σωματιδίων που οφείλεται στην ανεπαρκή ποσότητα ιόντων αμμωνίου. Προφανώς στην περίπτωση των σωματιδίων σιδήρου, η αλληλεπίδραση μεταξύ καταλύτη και υποστρώματος είναι ισχυρότερη ώστε, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε μία σχετικά μικρή ποσότητα ιόντων αμμωνίου, έγινε εφικτή η σταθεροποίηση ευκρινών σφαιρικών σωματιδίων, όπως εκείνα που παρατηρεί κανείς στην εικόνα SEM 1γ και τα οποία βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων. Η επίδραση των ιόντων αμμωνίου κατά τη σύνθεση διερευνήθηκε εκτενέστερα μέσω πειραμάτων που είτε περιλάμβαναν εμποτισμό με απευθείας εμφότιση του υποστρώματος στα διαλύματα των νιτρικών αλάτων σιδήρου/νικελίου, δίχως να προηγηθεί εμποτισμός σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου, είτε αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων νιτρικών αλάτων των μετάλλων αυτών σε 5% κ.ό. χωρίς όμως να πραγματοποιηθεί ανάλογη αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου. Τα πειράματα αυτά ευνόησαν τον σχηματισμό ευμεγεθών μεταλλικών σωματιδίων τα οποία είτε προκάλεσαν την ανάπτυξη πολυδιάσπαρτων και ανομοιομόρφων σχηματισμών άνθρακα είτε απέτυχαν να δράσουν καταλυτικά στην πυρήνωση οργανωμένων δομών άνθρακα διαφόρων μορφών, ώστε να προκαλέσουν τελικά αύξηση του ποσοστού άμορφου άνθρακα το οποίο εναποτέθηκε στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η χρήση συγκέντρωσης διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και η μείωση της περιεκτικότητας του διαλύματος νιτρικού νικελίου σε 1% κ.ό. ευνόησε το σχηματισμό ινωδών δομών άνθρακα με ελικοειδή διαμόρφωση (carbon nanocoils). Οι δομές αυτές παρουσιάζονται στις εικόνες SEM α και β του σχήματος 5. Οι ελικοειδείς αυτές νανοδομές είναι δυνατόν να περιγραφούν από τη διάμετρο (coil diameter) και το βήμα της έλικας (coil pitch) χαρακτηριστικά τα οποία παρουσιάζονται ευκρινώς στην εικόνα TEM 5δ ενός συμμετρικού "carbon nanocoil" το οποίο συντέθηκε από συγκεντρώσεις

διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού νικελίου 0,02 M και 1% κ.ό. αντίστοιχα. Η διαμόρφωση των σπειροειδών αυτών δομών [44, 79-81, 91], αποδίδεται στην έντονη ανισοτροπία που παρουσιάζεται κατά την ανάπτυξη, η οποία προκαλείται από ανομοιομορφη διάχυση των ατόμων άνθρακα μέσα από το μεταλλικό σωματίδιο. Αυτό παρατηρείται για συγκεντρώσεις ιόντων αμμωνίου και μεταλλικών ιόντων χαμηλότερες από ένα κατώτατο όριο προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης με αποτέλεσμα η δομή να περιελίσσεται καθώς αναπτύσσεται. Ο ρόλος της αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος είναι σημαντικός κατά τη σύνθεση εφόσον καθορίζει τις διαθέσιμες για την ανάπτυξη των δομών άνθρακα κρυσταλλογραφικές έδρες των καταλυτικών σωματιδίων επηρεάζοντας έτσι τον τρόπο με τον οποίο εναποτίθεται ο άνθρακας και την τελική διαμόρφωση των δομών.



Σχήμα 5: (α και β) Εικόνες SEM των “carbon nanocoils” που συντέθηκαν στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και νιτρικού νικελίου 1% κ.ό.

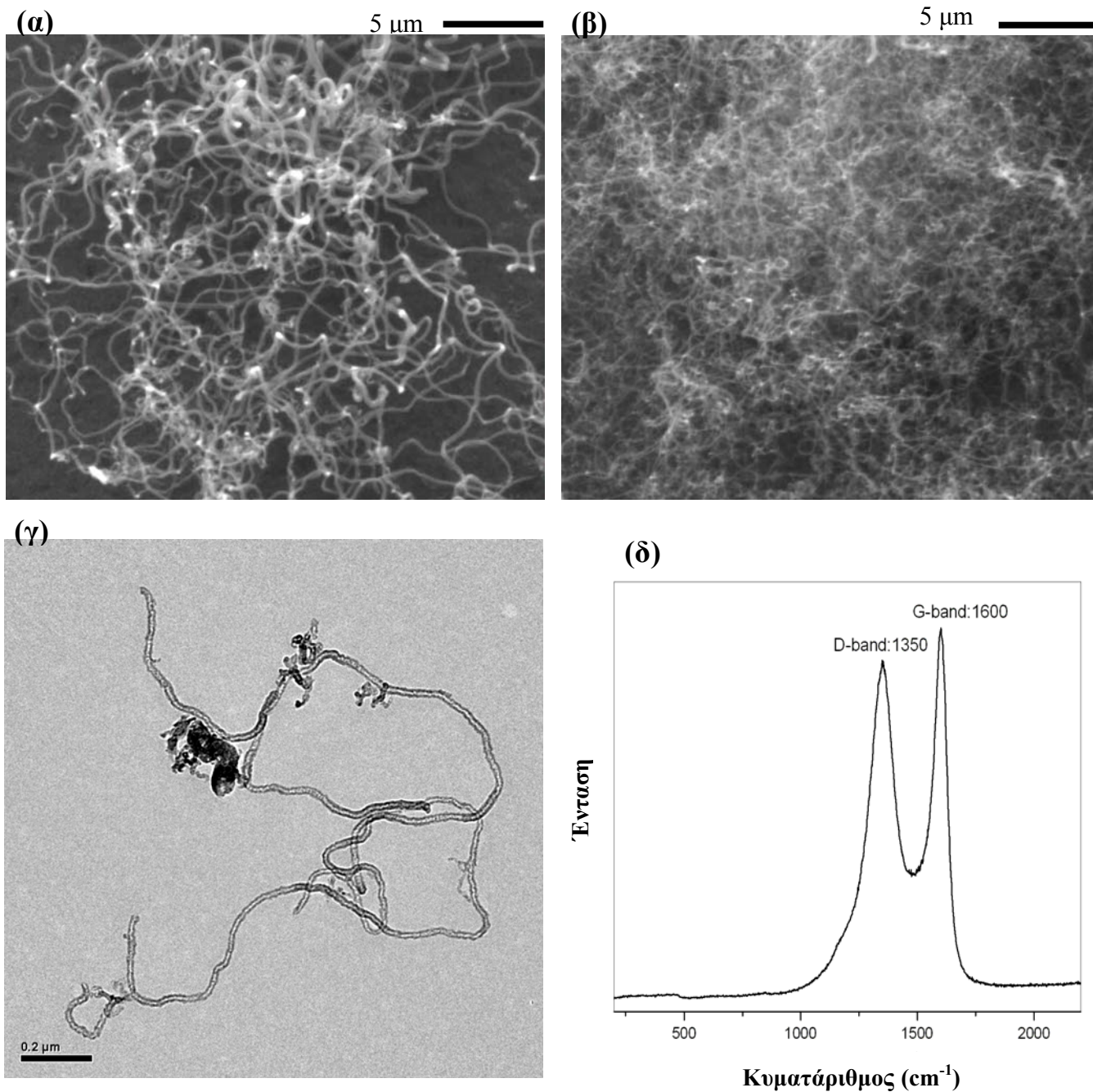


Σχήμα 5 (συνέχεια): (γ) Φάσμα Raman των "carbon nanocoils" που αντιστοιχούν στις εικόνες SEM α και β. (δ και ε) Εικόνες TEM και (ζ) εικόνα TEM σκοτεινού πεδίου συμμετρικών "carbon nanocoils" με διευθέτηση "fishbone-like" των γραφιτικών επιπέδων ως προς τον άξονα συμμετρίας της ίνας.

Τρεις γραφιτικές διαμορφώσεις των κρυσταλλικών αυτών ιωδών δομών άνθρακα είναι δυνατόν να προκύψουν, όπου τα γραφιτικά επίπεδα είναι διατεταγμένα (1) κάθετα (platelet), (2) παράλληλα (ribbon-like) και (3) υπό γωνία (fishbone-like) ως προς τον

άξονα ανάπτυξης της ίνας [64, 92]. Η εικόνα TEM 5 ε υποδεικνύει ότι η διεύθυνση των γραφιτικών επιπέδων στους νανοέλικες ακολουθεί τη μορφή “ψαροκόκαλλου” (fishbone-like). Το σχήμα 5γ αντιστοιχεί στο φάσμα Raman από τους νανοέλικες άνθρακα. Η κορυφή που εμφανίζεται σε συχνότητα 1600cm^{-1} αντιστοιχεί στην κορυφή G η οποία και αντιπροσωπεύει τον εφαιπτομενικό τρόπο δόνησης των οργανωμένων γραφιτικών επιπέδων, ενώ η χαμηλότερη σε ένταση κορυφή D σε συχνότητα 1354cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία άμορφου άνθρακα, σε ελαττώματα πλέγματος και σε όρια ανεξάρτητων κόκκων (grain boundaries). Οι δεύτερης τάξης ασθενείς κορυφές κάνουν επίσης την εμφάνιση τους, η πρώτη σε συχνότητα 2710cm^{-1} η οποία αντιπροσωπεύει την αρμονική δεύτερης τάξης D* και η δεύτερη σε συχνότητα 2926cm^{-1} που οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη των κορυφών G και D [93].

Αντικαθιστώντας σαν καταλύτη το νικέλιο με σίδηρο και διατηρώντας αμετάβλητες τις συνθήκες εμποτισμού (συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,02M και συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού σιδήρου 1% κ.ό.) η εναπόθεση ατόμων άνθρακα στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα οδήγησε στο σχηματισμό νανοσωλήνων. Η εικόνα α του σχήματος 6 είναι φωτογραφία SEM των νανοσωλήνων αυτών οι οποίοι διαθέτουν μία κατά μέσο όρο διάμετρο της τάξης των 150nm. Ο σχηματισμός νανοσωλήνων με την αντικατάσταση του νικελίου από σίδηρο πιστοποιεί την ικανότητα των σωματιδίων σιδήρου να δρουν καταλυτικά στη σύνθεση νανοσωλήνων σε ενεργό άνθρακα σε μία ευρύτερη κλίμακα τιμών των συγκεντρώσεων αμμωνίου και σιδήρου σε σύγκριση με το νικέλιο. Το νικέλιο αντίθετα είναι δυνατόν να διασπαρεί ομοιόμορφα υπό τη μορφή ευκρινώς σχηματισμένων σφαιρικών σωματιδίων στην επιφάνεια των οποίων ξεκινά η ανάπτυξη των ινών άνθρακα με κυλινδρική διαμόρφωση, μόνο για συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ιόντων αμμωνίου (εικόνα 4). Κατά αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να εξηγηθεί η ισχυρή εξάρτηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των προϊόντων από το συνδυασμό των συγκεντρώσεων αμμωνίου και νικελίου.

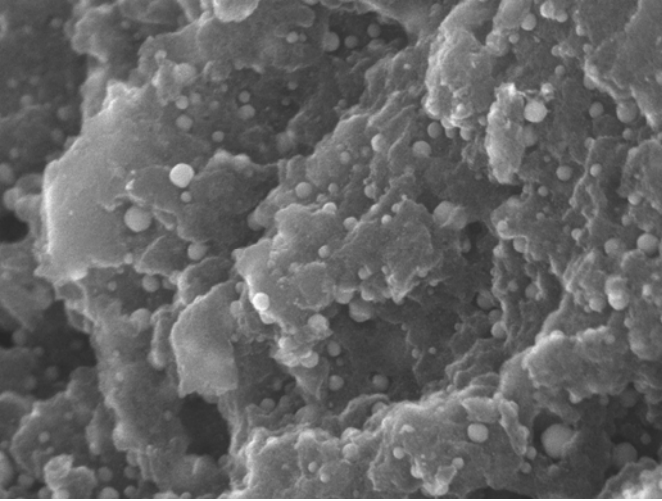


Σχήμα 6: (α) Εικόνα SEM νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και νιτρικού σιδήρου 1% κ.ό. (β) Εικόνα SEM, (γ) εικόνα TEM και (δ) φάσμα Raman των νανοσωλήνων που συντέθηκαν σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου 0,2 M και νιτρικού σιδήρου 1% κ.ό.

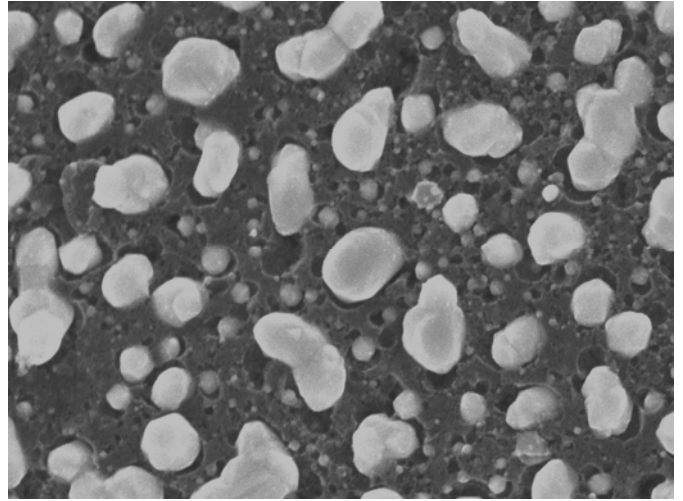
Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων αμμωνίου σε 0,2 M χρησιμοποιώντας σωματίδια σιδήρου οδήγησε στη σύνθεση νανοσωλήνων με τη αντίδραση να έχει μεγαλύτερη απόδοση, ενώ οι νανοσωλήνες που προέκυψαν διέθεταν μικρότερη διάμετρο και παρουσίασαν μία περισσότερο περιορισμένη κατανομή μεγεθών όπως φαίνεται και στην εικόνα SEM 6β. Αυτή η αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους της ποσότητας των ιόντων αμμωνίου επέφερε μία σημαντική μείωση στη διάμετρο των νανοσωλήνων σε 30 nm κατά προσέγγιση, όπως υποδεικνύεται και από την εικόνα TEM 6γ. Η κρυσταλλική ποιότητα των παραπάνω νανοσωλήνων επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση μίας ισχυρής κορυφής G, αντιπροσωπευτικής του υψηλού ποσοστού γραφίτιοποίησης των παραγόμενων δομών άνθρακα σε συχνότητα 1600 cm^{-1} του φάσματος Raman 6δ. Η χαμηλότερης έντασης κορυφή D, που αντιστοιχεί κυρίως σε ατέλειες πλέγματος και σε εναποθετημένο άμορφο άνθρακα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, είναι επίσης εμφανής σε συχνότητα 1350 cm^{-1} .

Οι εικόνες του σχήματος 7 είναι φωτογραφίες SEM σωματιδίων σιδήρου και νικελίου τα οποία έχουν εναποθεθεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα και έχουν υποστεί τη διεργασία αναγωγής και θερμικής κατεργασίας έως τη θερμοκρασία των 750°C (θερμοκρασία διεργασίας CVD) χωρίς όμως να εκτεθούν στην αέρια πηγή άνθρακα. Ο εμποτισμός των υποστρωμάτων ενεργού άνθρακα πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και συγκέντρωση διαλυμάτων νιτρικών μετάλλων 1% κ.ό. Σύμφωνα με τις εικόνες SEM του σχήματος 7, τα σωματίδια σιδήρου παρουσιάζουν μία ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους, με μία μέση διάμετρο της τάξης των 20 nm, ενώ η διασπορά των σωματιδίων νικελίου ακολουθεί μία σχεδόν διπλή κατανομή, σύμφωνα με την οποία, το υπόστρωμα ενεργού άνθρακα φέρει ευμεγέθη σωματίδια μέσης διαμέτρου της τάξης των 100 nm και μικρότερα με μία μέση διάμετρο της τάξης των 20 nm. Επιπλέον, όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM τα σωματίδια σιδήρου είναι σφαιρικά ενώ τα σωματίδια νικελίου είναι κυρίως πολυεδρικά και με ακανόνιστο σχήμα.

(α)

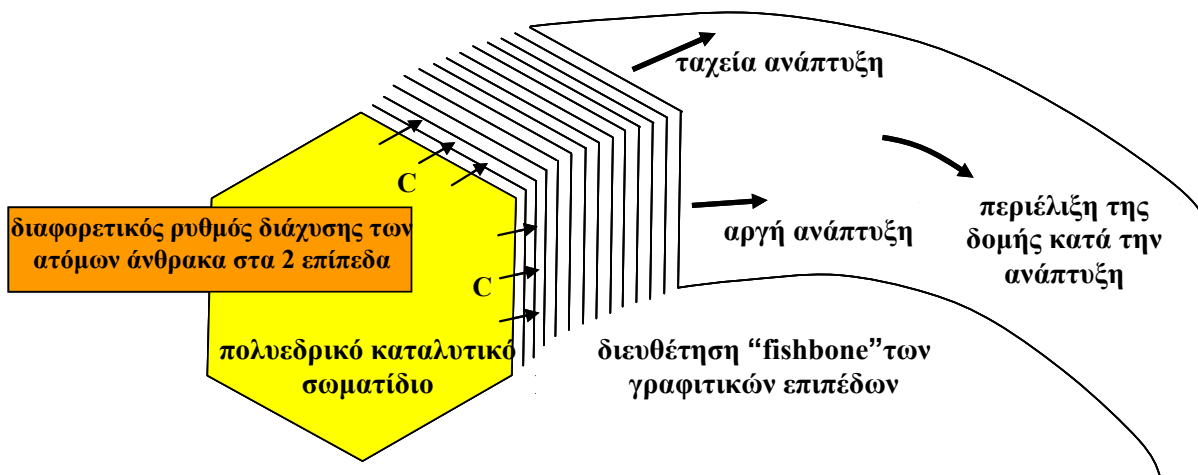


(β)



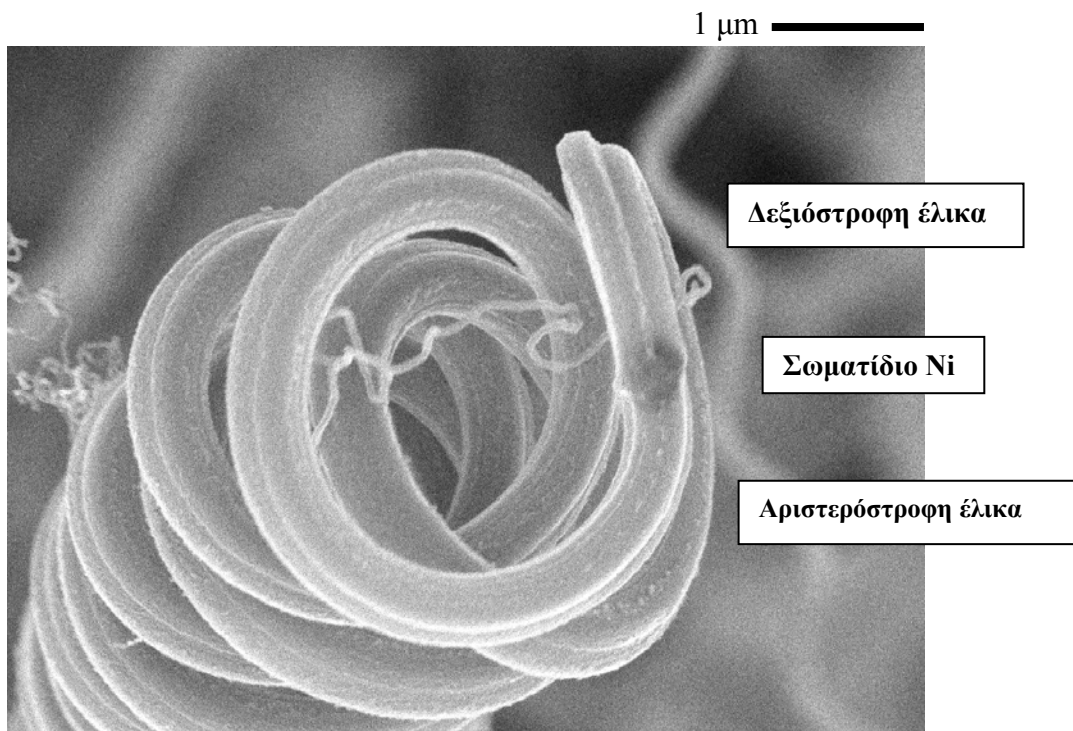
Σχήμα 7: (α) Εικόνα SEM σωματιδίων Fe και (β) εικόνα SEM σωματιδίων Ni τα οποία έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα από συγκεντρώσεις διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και νιτρικών μετάλλων 1% κ.ό. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 100 nm.

Οι διαφορετικές ιδιότητες των καταλυτικών σωματιδίων, παίζουν καθοριστικό ρόλο κατά την ανάπτυξη των δομών άνθρακα. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στα σχήματα 5 και 7, ο σχηματισμός των ελικοειδών δομών, καταλύεται από πολυεδρικά σωματίδια νικελίου. Όταν η διάχυση των ατόμων άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω παρακείμενων εδρών του πολυεδρικού σωματιδίου, κατά τον κορεσμό της κρυσταλλικής φάσης καρβιδίου του μετάλλου, τα γραφίτικά επίπεδα τα οποία σχηματίζονται από κάθε έδρα συνδέονται ομοιοπολικά εξαιτίας της εγγύτητάς τους και ολόκληρη η δομή συνεχίζει έπειτα να αναπτύσσεται ως ενιαία. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των ελικοειδών δομών ινών άνθρακα από τα πολυεδρικά σωματίδια νικελίου απεικονίζεται γραφικά στο σχήμα 8.



Σχήμα 8: Μηχανισμός ανάπτυξης των ελικοειδών ινών άνθρακα (Carbon Nanocoils) [94].

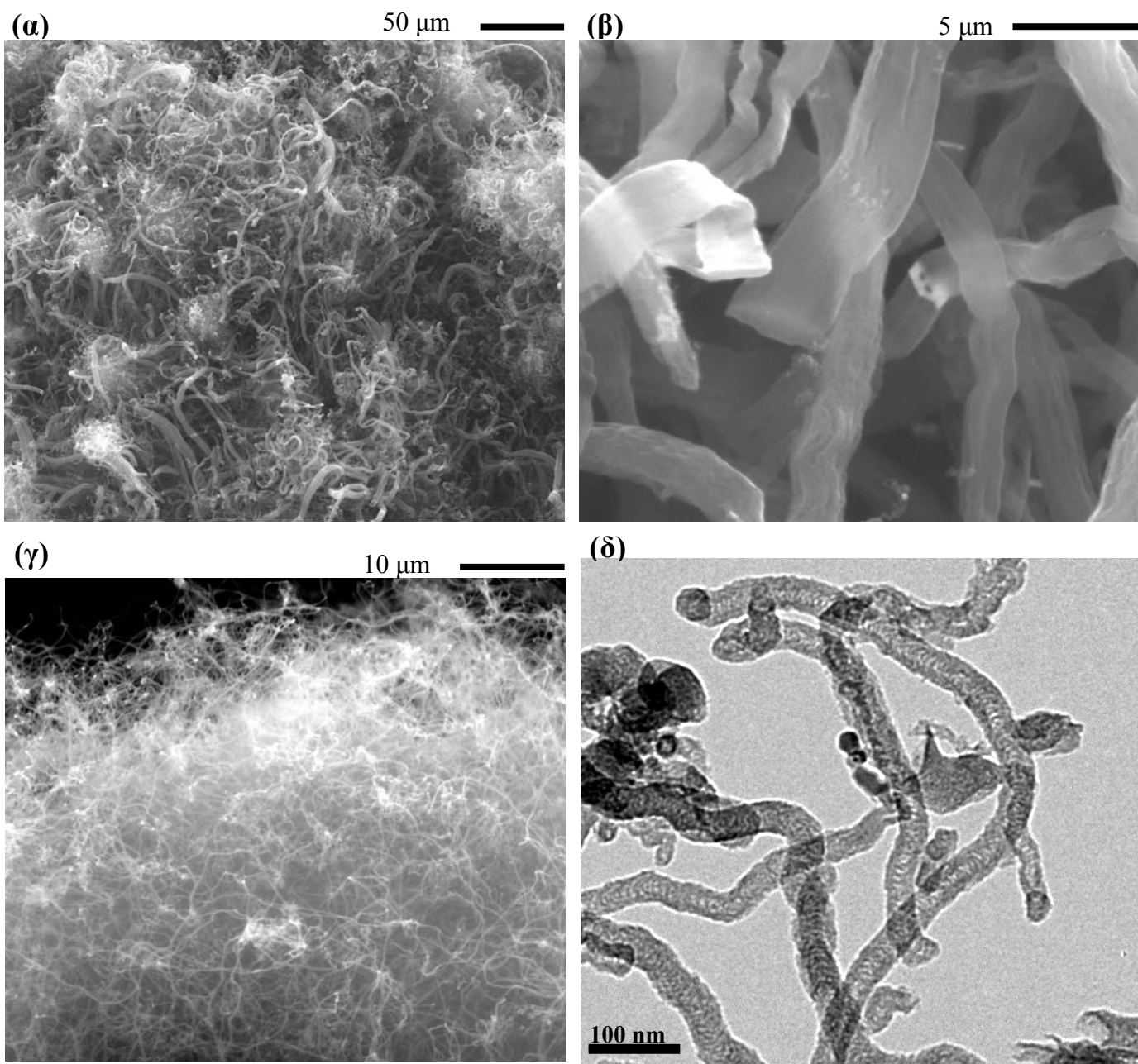
Κάθε έδρα παρ'όλα αυτά αντιστοιχεί σε διαφορετικό μεταλλικό κρυσταλλογραφικό επίπεδο καθορισμένου αριθμού συνδεδεμένων ατόμων, πυκνότητας και αποστάσεων πλέγματος, ιδιότητες οι οποίες επηρεάζουν το ρυθμό διάχυσης των ατόμων άνθρακα προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο αναπτυξιακή ανισοτροπία ανάμεσα σε δύο ή περισσότερα τμήματα της ίνας. Η ανταγωνιστική ανάπτυξη που λαμβάνει χώρα μεταξύ της πιο αργής σε ρυθμό και της ταχύτερης κατεύθυνσης ανάπτυξης, προκαλεί τη συνεχή στρέψη της δομής προς την κατεύθυνση κατά την οποία η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα με τον μικρότερο ρυθμό. Η διεύθετηση των γραφιτικών επιπέδων σε διάταξη ψαροκόκαλου (fishbone-type) που παρατηρείται στους νανοέλικες άνθρακα, διαμορφώνεται υπό γωνία ως προς τον άξονα ανάπτυξης, με τη συνένωση των παρακείμενων γραφιτικών επιπέδων καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε διαφορετικό κρυσταλλογραφικό επίπεδο του μεταλλικού σωματιδίου. Τη διεύθετηση των γραφιτικών επιπέδων σε μία ελικοειδή ίνα άνθρακα παρατηρεί κανείς στην εικόνα TEM 5ε ενώ αποτυπώνεται γραφικά στο σχήμα 8. Ο άξονας της έλικας συμπίπτει με τη γωνία του σωματιδίου μεταξύ των δύο παρακείμενων εδρών και αντιστοιχεί στο σημείο συνένωσης των δύο κατευθύνσεων των γραφιτικών επιπέδων. Η εικόνα 9 είναι φωτογραφία SEM μίας ίνας άνθρακα με μορφολογία διπλής έλικας. Αυτό το είδος διαμόρφωσης προκύπτει από ταυτόχρονη ανάπτυξη δύο ελίκων που πυρηνώνονται στις απέναντι έδρες του ίδιου σωματιδίου νικελίου και που ακολούθως αναπτύσσονται η μία έλικα προς τη δεξιόστροφη και η δεύτερη προς την αριστερόστροφη κατεύθυνση.



Σχήμα 9: Διπλή έλικά άνθρακα ανεπτυγμένη από σωματίδιο νικελίου σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα.

3.2. Σύνθεση στην επιφάνεια πολυμερικών σφαιριδίων

Διασταυρωμένα σφαιρίδια πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου που περιέχουν όξινες σουλφονικές ομάδες και με διάμετρο πόρων που κυμαίνεται από 40 έως 70nm χρησιμοποιήθηκαν επίσης σαν καταλυτικά υποστρώματα για την ανάπτυξη των δομών άνθρακα. Η διασπορά του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με εμποτισμό των πολυμερικών σφαιριδίων σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου τον οποίο διαδέχτηκε ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιώντας διαλύματα αλάτων νιτρικών μετάλλων και ακολούθως θερμική κατεργασία έως τη θερμοκρασία των 750 °C απουσία οξυγόνου. Η διεργασία CVD για την ανάπτυξη των νανοδομών άνθρακα έλαβε χώρα στους 750 °C. Με χρήση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,02 M και διαλύματος νιτρικού νικελίου περιεκτικότητας 2% κ.ό. προέκυψαν ίνες άνθρακα με επίπεδες διαμορφώσεις (belt-like), οι οποίες διέθεταν χαμηλό πάχος και υψηλή πυκνότητα στην επιφάνεια του υποστρώματος όπως παρουσιάζονται στις εικόνες SEM 10 α και β.

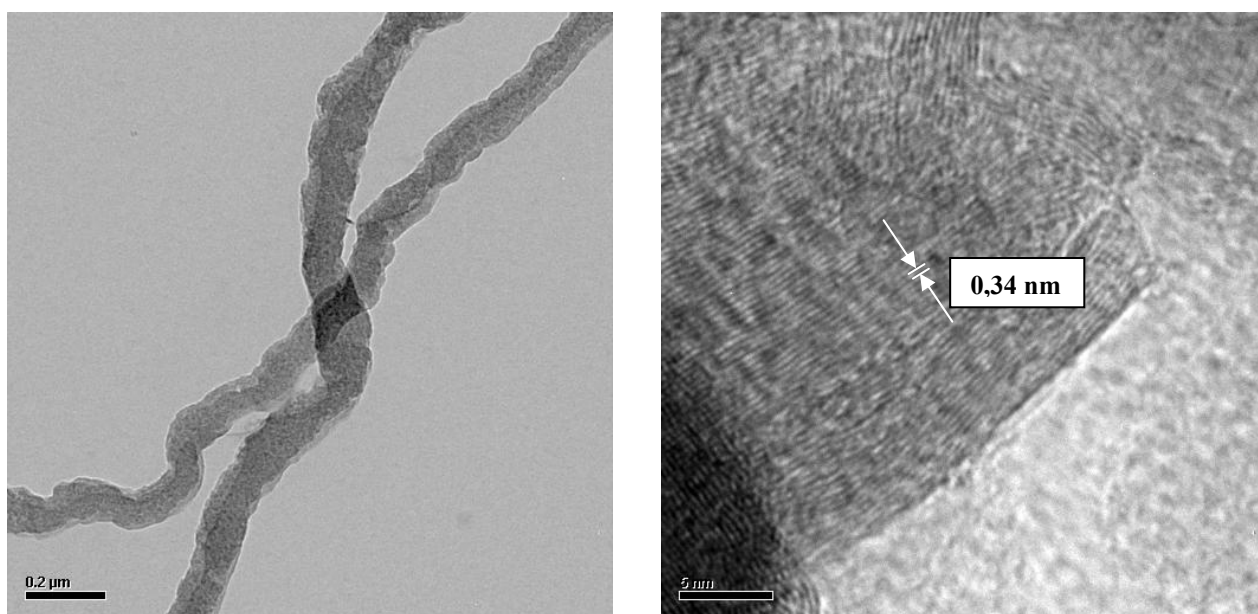


Σχήμα 10: (α και β) Εικόνες SEM από επίπεδες ίνες άνθρακα ανεπτυγμένες στην επιφάνεια μακροπορωδών πολυμερικών σφαιριδίων χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια νικελίου. (γ) Εικόνα SEM και (δ) εικόνα TEM από νανοσωλήνες άνθρακα ανεπτυγμένους στην επιφάνεια των μακροπορωδών πολυμερικών σφαιριδίων χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια σιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικών μετάλλων 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας την μορφολογία των επίπεδων ιών άνθρακα, οι οποίες σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιριδίων, με εκείνες οι οποίες σχηματίστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα (εικόνες SEM 1α και β) διαπιστώνει κανείς ότι οι επίπεδες ίνες (belt-like) στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιριδίων είναι λεπτότερες σε πάχος ενώ διαθέτουν πλάτος μεγαλύτερο από εκείνο των επίπεδων ιών στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Επιπλέον, υπό τις ίδιες συνθήκες, οι επίπεδες αυτές δομές είχαν την τάση να αναπτύσσονται εκλεκτικά σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του υποστρώματος ενεργού άνθρακα και να σχηματίζουν δέσμες από επιμήκεις και παράλληλες επίπεδες δομές (belts), ενώ οι επίπεδες δομές άνθρακα που συντέθηκαν στην επιφάνεια των μακροπορωδών πολυμερικών σφαιριδίων ακολούθησαν μία περισσότερο τυχαία διεύθυνση ανάπτυξης. Η διαφορά αυτή στην κατεύθυνση ανάπτυξης των επίπεδων δομών άνθρακα στα δύο υποστρώματα είναι πιθανό να οφείλεται στην υψηλότερη πυκνότητα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά σωματίδια στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα σε σύγκριση με την πυκνότητα διασποράς τους στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιριδίων. Αυτό προκαλεί την ανάπτυξη των επίπεδων δομών με κατεύθυνση κάθετη προς το υπόστρωμα εξαιτίας του μηχανισμού ανταγωνιστικής ανάπτυξης τον οποίο ακολουθούν κατά τον σχηματισμό τους. Ο μηχανισμός αυτός είναι ανάλογος του μηχανισμού προσανατολισμένης ανάπτυξης τον οποίο ακολουθούν οι ανεπτυγμένοι κατά μήκος του επιμήκους άξονα c πρισματικοί ζεολιθικοί κρύσταλλοι όταν ξεκινούν να αναπτύσσονται από τα αντίστοιχα κρυσταλλικά ζεολιθικά νανοσωματίδια [89]. Η υψηλή γραφική ποιότητα των παραγόμενων επίπεδων ιωδών δομών άνθρακα επιβεβαιώνεται από τις εικόνες TEM και υψηλής ανάλυσης TEM (HR-TEM) οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 11.

Η αντικατάσταση του νικελίου από σίδηρο διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού άλατος μετάλλου σταθερές (0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα) ευνόησε το σχηματισμό νανοσωλήνων όπως πιστοποιούν οι εικόνες SEM και TEM 10γ και 10δ, αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται δηλαδή για άλλη μία φορά η προηγούμενη παρατήρηση όσον αφορά την τάση των νανοσωματιδίων Fe να ευνοούν το σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, ενώ τα σωματίδια νικελίου ευνοούν τον σχηματισμό μίας ποικιλίας από άλλες δομές εφόσον ανάλογη συμπεριφορά των καταλυτικών σωματιδίων επαναλαμβάνεται σε ακόμη ένα υπόστρωμα. Όπως υποδεικνύει η εικόνα SEM 10γ, η απόδοση σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι υψηλή με τις διαμέτρους τους να διαθέτουν ενιαίο μέγεθος. Η εικόνα TEM 10δ υποδεικνύει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν μία μέση διάμετρο της τάξης των 50

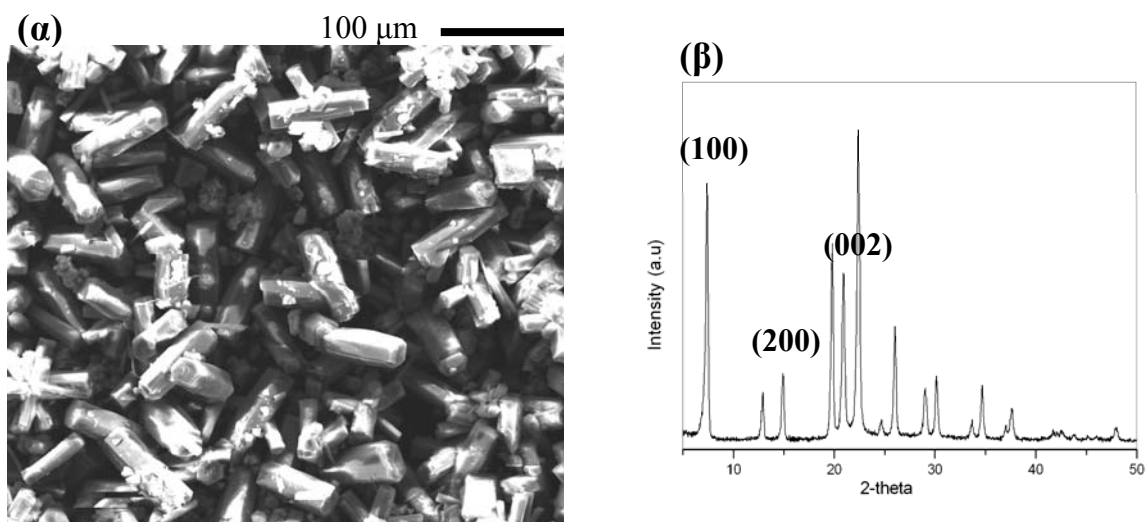
nm και αποτελούνται από ενδιάμεσα διαχωριστικά επίπεδα στο εσωτερικό της σωληνοειδούς τους δομής, τα οποία διασυνδέουν τα τοιχώματα των σωλήνων ώστε να σχηματίζονται νανοσωλήνες διαμόρφωσης “bamboo-like” [95]. Η καμπυλότητα των διαχωριστικών αυτών επιπέδων έχει κατεύθυνση προς το κλειστό άκρο των σωλήνων. Συγκρίνοντας του νανοσωλήνες άνθρακα που σχηματίστηκαν στις επιφάνειες των πολυμερικών σφαιριδίων και του ενεργού άνθρακα (εικόνες SEM 1γ και 1δ) είναι προφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφάνισαν μία κατά μέσο όρο διάμετρο της τάξης των 50 nm και μία σχετικά περιορισμένη κατανομή μεγέθους των διαμέτρων αυτών. Στην περίπτωση του υποστρώματος ενεργού άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν μικρότερο μήκος και παρουσιάζουν έναν εκλεκτικό προσανατολισμό ανάπτυξης με διεύθυνση κάθετη προς το υπόστρωμα, ενώ οι ανεπτυγμένοι στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιριδίων νανοσωλήνες είναι περισσότεροι επιμήκεις και ακολουθούν τυχαίο προσανατολισμό.



Σχήμα 11: Εικόνες TEM (αριστερά) και HR-TEM (δεξιά) επίπεδων ινών άνθρακα (belts) ανεπτυγμένων στην επιφάνεια των μακροπορωδών πολυμερικών σφαιριδίων χρησιμοποιώντας ως καταλύτη νικέλιο.

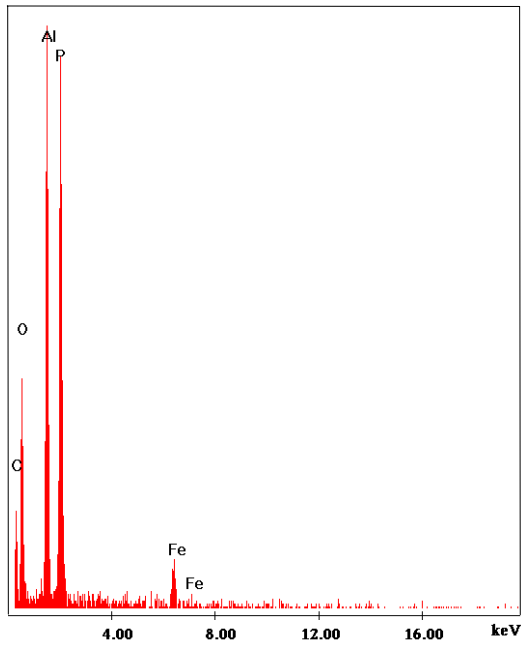
3.3. Ανάπτυξη στην επιφάνεια μικροπορωδών κρυστάλλων $AlPO_4-5$

Οι μικροπορώδεις κρύσταλλοι αποτελούμενοι από τετραεδρικά άτομα αργλικού φωσφόρου $AlPO_4-5$ και με τοπολογία AFI αποτελούνται από μονοδιάστατους κυλινδρικούς πόρους με διάμετρο εγκάρσιας τομής της τάξης των 7,3 Å, οι οποίοι εκτείνονται σε διεύθυνση παράλληλη ως προς τον μεγαλύτερο σε μήκος άξονα c του κρυστάλλου. Έχοντας διαπιστώσει ότι η μορφολογία των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ επηρεάζεται δραστικά από την μοριακή αναλογία H_2O/Al_2O_3 στο μίγμα σύνθεσης [89, 96], για τη σύνθεση των νανοδομών άνθρακα της παρούσας μελέτης, μέσω της διεργασίας CVD, επιλέχθηκαν οι πρισματικοί κρύσταλλοι ως καταλυτικά υποστρώματα. Οι τελευταίοι συντέθηκαν υδροθερμικά εντός αυτόκλειστου δοχείου χρησιμοποιώντας πρόδρομο μίγμα με μοριακή σύσταση $Al_2O_3:1.3P_2O_5:1.2TEA:400H_2O$ σε θερμοκρασία 180 °C και για διάρκεια αντίδρασης 36 ωρών. Η εικόνα 12α είναι φωτογραφία SEM των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ που παρήχθησαν υδροθερμικά και οι οποίοι διαθέτουν εξαγωνική μορφολογία με μέσο μήκος της τάξης των 80 μm και μέσο πάχος της τάξης των 20 μm. Το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της εικόνας 12β εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές της δομής AFI πιστοποιώντας έτσι την κρυσταλλική ποιότητα των προϊόντων.

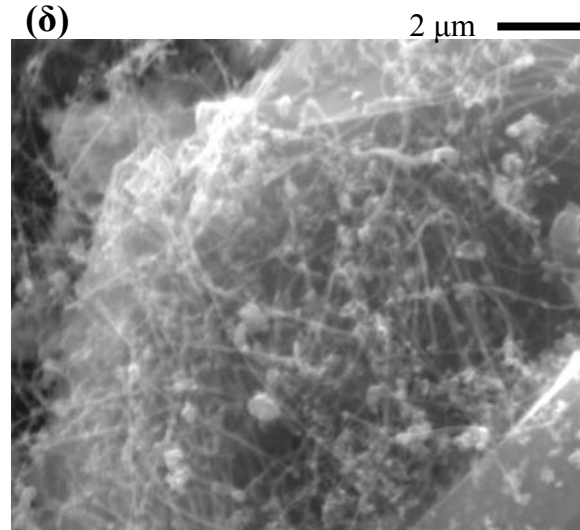


Σχήμα 12: (α) Εικόνα SEM και (β) ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X μικροκρυστάλλων $AlPO_4-5$ που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα στη διεργασία CVD.

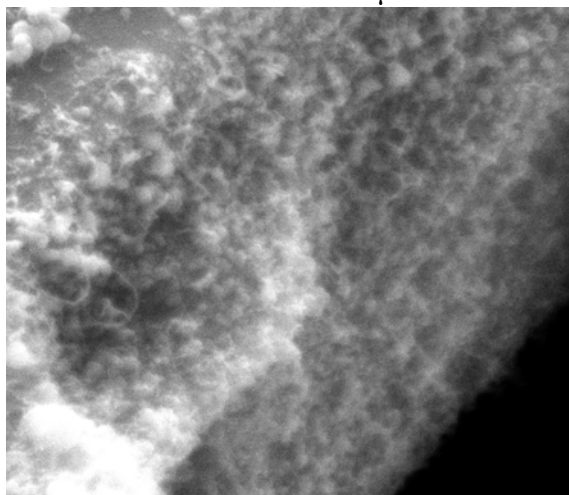
(γ)



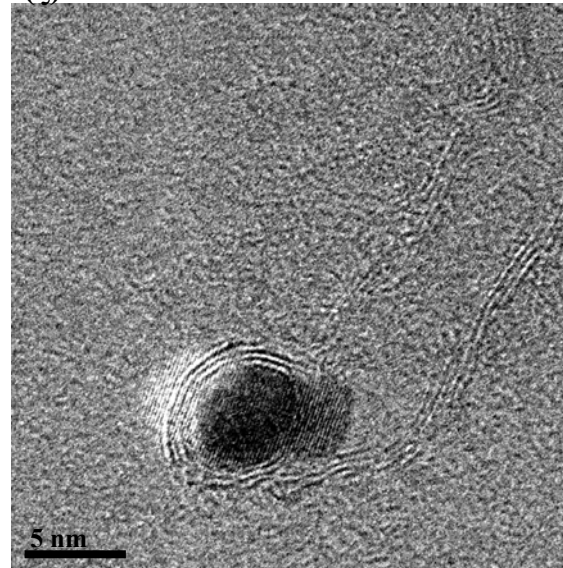
(δ)



(ε)



(ζ)



Σχήμα 12(συνεχεια): (γ) Φάσμα EDS του σύνθετου υλικού νανοσωλήνων άνθρακα/ $AlPO_4-5$ κατόπιν ολοκλήρωσης της διεργασίας CVD. (δ) Εικόνα SEM νανοσωλήνων άνθρακα ανεπτυγμένων στην επιφάνεια των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού σιδήρου 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα. (ε) Εικόνα SEM και (ζ) εικόνα HR-TEM νανοσωλήνων άνθρακα ανεπτυγμένων στην επιφάνεια των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικού νικελίου 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα.

Οι κρύσταλλοι $\text{AlPO}_4\text{-5}$ αμέσως μετά τη σύνθεση τους εμποτίστηκαν με διάλυμα νιτρικού αμμωνίου και η κατόπιν διασπορά του καταλύτη πραγματοποιήθηκε μέσω ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιώντας διαλύματα νιτρικών μετάλλων. Η στοιχειακή ανάλυση EDS που πραγματοποιήθηκε στους κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και παρουσιάζεται στο σχήμα 12γ κατόπιν αναγωγής του καταλύτη και ολοκλήρωσης της διεργασίας CVD εμφανίζει αποκλειστικά τις χαρακτηριστικές κορυφές των στοιχείων που συνθέτουν τους κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$, των καταλυτικών σωματιδίων Fe και του εναποθετημένου άνθρακα, πιστοποιώντας έτσι την καθαρότητα του τελικού προϊόντος.

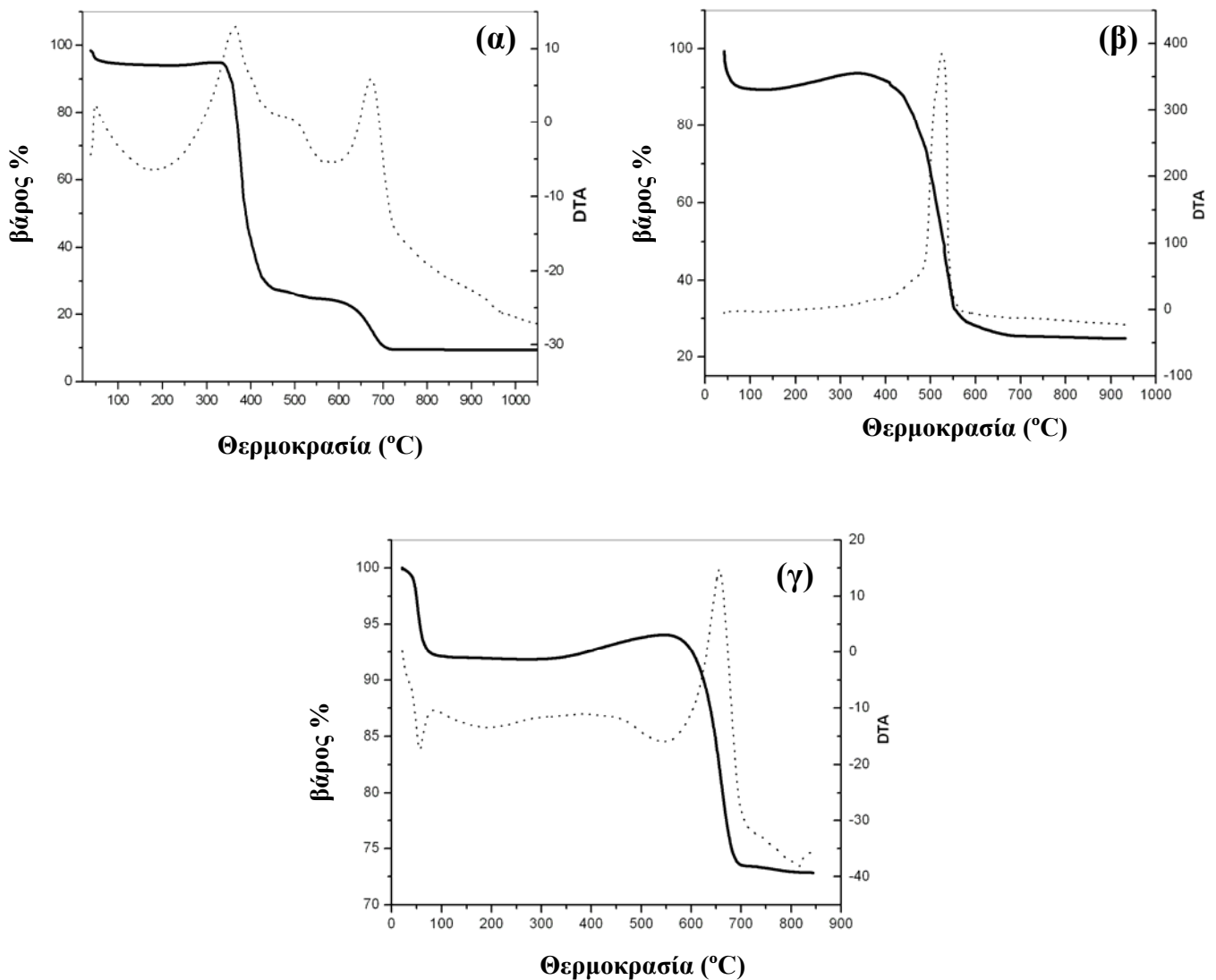
Ως καταλύτες για την ανάπτυξη των δομών άνθρακα στην επιφάνεια των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ χρησιμοποιήθηκαν τόσο ο σίδηρος όσο και το νικέλιο, ενώ χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικών μετάλλων 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα. Οι δομές που προέκυψαν αντιστοιχούσαν σε νανοσωλήνες και στις δύο περιπτώσεις όπως υποδεικνύουν οι εικόνες SEM 12δ και 12ε για την περίπτωση του σιδήρου και του νικελίου, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τις εικόνες SEM οι νανοσωλήνες άνθρακα που σχηματίστηκαν χρησιμοποιώντας σίδηρο ως καταλύτη είναι μεγαλύτεροι σε μήκος και διαθέτουν μεγαλύτερες διαμέτρους σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες που σχηματίστηκαν χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το νικέλιο. Η εικόνα 12ζ είναι φωτογραφία TEM υψηλής ευκρίνειας νανοσωλήνα που συντέθηκε σε σωματίδιο νικελίου. Ο σωλήνας φαίνεται να διαθέτει διάμετρο της τάξης των 10 nm κατά προσέγγιση ενώ το τοίχωμα του αποτελείται από τέσσερα επίπεδα γραφενίου. Ένα σωματίδιο νικελίου διαμέτρου 5 nm εντοπίζεται στο άκρο του νανοσωλήνα ενώ τα γραφιτικά επίπεδα είναι ευδιάκριτα γεγονός που πιστοποιεί την κρυσταλλική ποιότητα του προϊόντος.

Ο καθοριστικός ρόλος του υποστρώματος για τη μορφολογία των τελικών προϊόντων άνθρακα αποδεικνύεται συγκρίνοντας τις μεταλλικές δομές και τις δομές άνθρακα που διαμορφώθηκαν στα διάφορα υποστρώματα υπό τις ίδιες συνθήκες χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το νικέλιο. Χρησιμοποιώντας για παράδειγμα συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,02 M και συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού νικελίου 2% κ.ό. εναποτέθηκαν ευμεγέθη και πολυεδρικά σωματίδια νικελίου τόσο στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα όσο και στην επιφάνεια των πολυμερικών σφαιριδίων (σχήμα 2) από τα οποία ξεκίνησε η πυρήνωση των επιπέδων ιών άνθρακα με τα ποικίλα μορφολογικά χαρακτηριστικά (εικόνες SEM σχημάτων 1 και 10). Αντιθέτως, στην επιφάνεια των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σχηματίστηκαν μικρού μεγέθους,

σχεδόν σφαιρικά και μονοκρυσταλλικά σωματίδια νικελίου (εικόνα 12ζ) από τα οποία ξεκίνησε η πυρήνωση ολιγόφυλλων νανοσωλήνων άνθρακα.

3.4. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση

Η μέθοδος της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis TGA) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis DTA) πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένα δείγματα από τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν με τα δύο είδη καταλυτών. Ο σκοπός ήταν να αναγνωριστούν οι διαφορετικές φάσεις που εμπεριέχονται στα υλικά κατόπιν ολοκλήρωσης της διεργασία CVD και να υπολογιστούν τόσο το πραγματικό ποσοστό του καταλύτη στα υποστρώματα όσο και η απόδοση της αντίδρασης σχηματισμού των νανοδομών άνθρακα. Το σχήμα 13 παρουσιάζει τις γραφικές παραστάσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης του επί τις εκατό ποσοστού μεταβολής της μάζας έναντι της θερμοκρασίας τριών δειγμάτων κατόπιν ολοκλήρωσης της διεργασίας CVD συνοδευμένες από τα αντίστοιχα διαγράμματα DTA, τα οποία παριστάνουν τις μεταβολές της θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του προς μελέτη δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας του δείγματος. Το πρώτο δείγμα αντιστοιχεί στις επίπεδες ίνες άνθρακα στο εμποτισμένο με νικέλιο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα, το δεύτερο αντιστοιχεί σε νανοσωλήνες άνθρακα στο εμποτισμένο με σίδηρο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα και τέλος, το τρίτο αντιστοιχεί σε νανοσωλήνες άνθρακα στους εμποτισμένους με νικέλιο κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικών μετάλλων είχαν τιμές 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα ενώ η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης αυξανόταν με ρυθμό 10 °C/min.



Σχήμα 13: Διαγράμματα TGA (συνπαχείς γραμμές) συνοδευόμενα από τα αντίστοιχα διαγράμματα DTA (διακεκομμένες γραμμές) τριών δειγμάτων κατόπιν διεξαγωγής της διεργασίας CVD: (α) “carbon nanobelts” σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια νικελίου, (β) νανοσωλήνες άνθρακα σε ενεργό άνθρακα χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια σιδήρου και (γ) νανοσωλήνες άνθρακα στην επιφάνεια κρυστάλλων $AlPO_4-5$ χρησιμοποιώντας καταλυτικά σωματίδια νικελίου. Τα διαλύματα αλάτων νιτρικού αμμωνίου και νιτρικών μετάλλων διέθεταν συγκεντρώσεις 0,02 M και 2% κ.ό. αντίστοιχα.

Για το εμποτισμένο με σωματίδια νικελίου δείγμα ενεργού άνθρακα είναι διακριτές στο γράφημα 13α τέσσερις περιοχές απώλειας μάζας. Η πρώτη εμφανίζεται σε χαμηλή θερμοκρασία (έως ~ 100 °C) και η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά

προσροφημένων μορίων νερού από το υλικό και είναι παρούσα στα διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και των τριών υλικών. Η επόμενη έντονη και ομοιόμορφη απώλεια μάζας λαμβάνει χώρα στην κλίμακα θερμοκρασιών μεταξύ 335 και 460 °C. Το γεγονός ότι η συγκεκριμένη απώλεια μάζας αντιστοιχεί σε καύση ποσοστού μεγαλύτερου από το ήμισυ της μάζας του υλικού (68% κ.β.) επιτρέπει την απόδοση της σε αεριοποίηση του υποστρώματος άνθρακα. Ο ισχυρισμός αυτός ενισχύεται περαιτέρω από τον υψηλό ρυθμό καύσης (68% κ.β. του υλικού αεριοποιείται εντός χρονικού διαστήματος 12,5 λεπτών) ο οποίος οφείλεται στο εκτεταμένο μικροπορώδες δίκτυο του ενεργού άνθρακα το οποίο και προσφέρει στον οξειδωτικό παράγοντα πρόσβαση μέσω των πόρων σε μία μεγάλη επιφάνεια στο εσωτερικό του υποστρώματος προκαλώντας έτσι μία ομοιόμορφη και ταχεία καύση στο σύνολο του υλικού αμέσως μόλις το σύστημα φτάνει στη θερμοκρασία αεριοποίησης. Την έντονη απώλεια μάζας διαδέχτηκε μία περιοχή απώλειας μάζας ήπιας κλίσης σε περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 475 και 540 °C. Αυτή η απώλεια μάζας αποδίδεται στην καύση του άμορφου άνθρακα ο οποίος έχει εναποτεθεί στο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της διεργασίας CVD. Η απώλεια μάζας στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών πιστοποιείται και από την ευδιάκριτη κορυφή της αντίστοιχης καμπύλης DTA η χαμηλή ένταση της οποίας υποδεικνύει ότι υπό τις παρούσες συνθήκες CVD το ποσοστό άμορφου άνθρακα που εναποτίθεται δεν είναι σημαντικό (~3% κ.β.). Σε αντίθεση με την ταχεία καύση του υποστρώματος ενεργού άνθρακα, η καύση του πυκνού υλικού άμορφου άνθρακα είναι αργή (3% κ.β. ποσοστό καύσης εντός χρονικού διαστήματος 6,5 λεπτών) εφόσον πραγματοποιείται βαθμιαία από την εξωτερική επιφάνεια η οποία αποτελεί και το μοναδικό σημείο επαφής μεταξύ του οξειδωτικού παράγοντα και των σωματιδίων άμορφου άνθρακα προς το κύριο υλικό. Είναι επομένως δυνατόν να διακριθεί από την περιοχή απώλειας μάζας λόγω της καύσης του υποστρώματος ενεργού άνθρακα, όπως διαπιστώνει κανείς και από την αντίστοιχη καμπύλη TGA. Μία επιπρόσθετη επιβεβαίωση ότι η ποσότητα του άμορφου άνθρακα που σχηματίζεται υπό τις παρούσες συνθήκες CVD αναμένεται χαμηλή αποτελεί η καμπύλη TGA των εμποτισμένων με σωματίδια νικέλιο κρυστάλλων $AlPO_4-5$ όπου εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν λαμβάνει χώρα καύση του υποστρώματος, παρουσιάζεται μία σαφής εικόνα της περιεκτικότητας του τελικού υλικού σε άμορφο άνθρακα όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 13γ. Το γεγονός ότι η ποσότητα του άμορφου άνθρακα που σχηματίζεται υπό τις παρούσες συνθήκες είναι ελάχιστο, δρα ευνοϊκά κατά την εξέλιξη της διεργασίας CVD και της ανάπτυξης των νανοδομών άνθρακα εφόσον δεν λαμβάνει χώρα σε σημαντικό βαθμό η αδρανοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης

άμορφου άνθρακα. Η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα απώλεια μάζας κυμαίνεται μεταξύ 580 και 720 °C και οφείλεται αποκλειστικά στην καύση των νανοδομών άνθρακα. Η υψηλή θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η οξειδωση των νανοδομών άνθρακα όπως υποδεικνύει και η αντίστοιχη κορυφή DTA σε θερμοκρασία 675 °C επιβεβαιώνει το υψηλό ποσοστό γραφίτιοποίησης των παραγόμενων επιπέδων ινών άνθρακα δεδομένου ότι η αεριοποίηση του καθαρού γραφίτη έχει παρατηρηθεί ότι πραγματοποιείται στη θερμοκρασία των 700 °C.

Η θερμοβαρυσμική ανάλυση για τα εμποτισμένα με σίδηρο υποστρώματα ενεργού άνθρακα κατόπιν ολοκλήρωσης της διεργασίας CVD έδειξε ότι η καύση του άνθρακα λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα εμποτισμένα με νικέλιο υποστρώματα των οποίων οι καμπύλες TGA παρουσιάζουν τρεις ευδιάκριτες περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν σε απώλεια μάζας από την καύση άνθρακα. Το διάγραμμα 13β υποδεικνύει ότι η αεριοποίηση του άνθρακα ξεκινά από τη θερμοκρασία των 350 °C, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία καύσης του υποστρώματος ενεργού άνθρακα και η οποία συμφωνεί με την αντίστοιχη θερμοκρασία καύσης του υποστρώματος άνθρακα που προκύπτει από την καμπύλη θερμοβαρυσμικής ανάλυσης για το εμποτισμένο με νικέλιο δείγμα ενεργού άνθρακα. Ακολουθεί μία περιοχή ομοιόμορφης απώλειας μάζας που παρουσιάζει έντονη κλίση και η οποία τερματίζεται στη θερμοκρασία των 660 °C όπου ολοκληρώνεται η καύση των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι εμφανίζουν υψηλό βαθμό γραφίτιοποίησης. Το γεγονός όμως ότι δεν παρατηρείται διάκριση μεταξύ των διαφορετικών φάσεων των υλικών άνθρακα, υποδεικνύει την πιθανότητα της ύπαρξης στο δείγμα ενός μίγματος από νανοσωλήνες των οποίων η ποιότητα γραφίτιοποίησης ποικίλει και οι οποίοι οξειδώνονται συνεχώς σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών συναρτήσει της γραφίτιοποιήσεως τους. Επομένως, από την καμπύλη θερμοβαρυσμικής ανάλυσης του σύνθετου αυτού δείγματος νανοσωλήνων/ενεργού άνθρακα δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός μεταξύ των ποσοστών των νανοσωλήνων, του υποστρώματος, και του άμορφου άνθρακα γεγονός που πιστοποιείται και από τη μοναδική κορυφή που εμφανίζεται στην αντίστοιχη καμπύλη DTA και η οποία εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 530 °C.

Ενώ με την άνοδο της θερμοκρασίας και παρουσία ενός οξειδωτικού παράγοντα παρατηρείται καύση των υποστρωμάτων άνθρακα (ενεργού άνθρακα και πολυμερικών σφαιριδίων), κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων θερμοβαρυσμικής ανάλυσης, οι κρύσταλλοι $AlPO_4-5$ διατηρούνται κατά την καύση. Το διάγραμμα της θερμοβαρυσμικής ανάλυσης του δείγματος των εμποτισμένων με νικέλιο κρυστάλλων

AlPO₄-5 το οποίο φέρει νανοσωλήνες άνθρακα αποτελείται από μία περιοχή απώλειας μάζας η οποία αποδίδεται στην καύση του άνθρακα και παρατηρείται στην κλίμακα θερμοκρασιών μεταξύ 560 και 700 °C όπως υποδεικνύει και το διάγραμμα 13γ. Το γεγονός ότι η καύση του άνθρακα πραγματοποιείται σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες (η κορυφή της καμπύλης DTA εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 660 °C) πιστοποιεί την υψηλή γραφικτική ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, ενώ η απουσία μεταβολών μάζας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποδεικνύει ότι το ποσοστό άμορφου άνθρακα που εναποτέθηκε στην επιφάνεια των κρυστάλλων AlPO₄-5 υπό τις παρούσες συνθήκες CVD είναι ελάχιστο. Επιπλέον το γεγονός ότι παρατηρείται απώλεια μάζας σε χαμηλή θερμοκρασία είναι αναμενόμενο και αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας εφόσον οι κρύσταλλοι AlPO₄-5 συγκρατούν υψηλό ποσοστό μορίων νερού εξαιτίας του υδρόφιλου χαρακτήρα που παρουσιάζει ο κρυσταλλικός σκελετός των ατόμων αργιλικού φωσφόρου.

Το ποσοστό των μεταλλικών σωματιδίων που έχουν εναποτεθεί στα υποστρώματα εκτιμήθηκε από τις εναπομείναντες ποσότητες των δειγμάτων μετά την ολοκλήρωση της καύσης. Για τα υποστρώματα άνθρακα τα υπολείματα της καύσης είναι αποκλειστικά οξείδια των μετάλλων. Ο σχηματισμός οξειδίων υποδεικνύεται από την ελάχιστη αύξηση της μάζας που παρατηρείται στις καμπύλες θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και η οποία ξεκινά στη θερμοκρασία των 250 °C κατά προσέγγιση για τα εμποτισμένα με νικέλιο δείγματα και στη θερμοκρασία των 150 °C κατά προσέγγιση για τα εμποτισμένα με σίδηρο δείγματα. Έχοντας προχωρήσει στην παραδοχή ότι τόσο τα μεταλλικά σωματίδια νικελίου όσο και τα μεταλλικά σωματίδια σιδήρου οξειδώνονται πλήρως σε NiO και Fe₂O₃ αντίστοιχα, βάσει των εναπομείναντων από την καύση ποσοτήτων οξειδίων των μετάλλων, η περιεκτικότητα σε μέταλλο των εμποτισμένων με νικέλιο και σίδηρο δειγμάτων ενεργού άνθρακα υπολογίστηκε σε 7% και 17% κατά μάζα, αντίστοιχα. Το γεγονός ότι το ποσοστό των σωματιδίων σιδήρου τα οποία έχουν εναποτεθεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα είναι υψηλότερο από εκείνο των σωματιδίων νικελίου οφείλεται στη βελτιωμένη διασπορά του σιδήρου στην επιφάνεια του υποστρώματος συγκριτικά με το νικέλιο, όπως επίσης και στα μικρότερα σε μέγεθος, ομοιόμορφα και σφαιρικού σχήματος σωματίδια σιδήρου εν συγκρίσει με τα σωματίδια νικελίου (σχήμα 7), χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν όχι μόνο να εναποτίθενται στην εξωτερική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα όπως συμβαίνει με τα ευμεγέθη σωματίδια νικελίου αλλά επιπλέον να εσωκλείονται στο υπόστρωμα μέσω των

διάκενων μεταξύ των κόκκων του υλικού ώστε να εκμεταλλεύονται με αυτό τον τρόπο υψηλότερη διαθέσιμη για εναπόθεση επιφάνεια.

Το ποσοστό των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης

$$\% \text{ Ποσοστό νανοδομών C} = \frac{\% \text{ Απώλεια βάρους των νανοδομών C}}{\% \text{ Βάρος καταλύτη} + \% \text{ Βάρος υποστρώματος C}}$$

Η χρήση της παραπάνω εξίσωσης διευκόλυνε τον προσδιορισμό της απόδοσης της αντίδρασης εφόσον δεν περιλαμβάνει την απώλεια μάζας εξαιτίας της υγρασίας που προσροφάται από το δείγμα και η οποία στην περίπτωση των δειγμάτων της μελέτης αυτής ποικίλει λόγω του ότι κάθε υπόστρωμα παρουσιάζει διαφορετική συνάφεια με τα μόρια νερού, όπως επίσης και την απώλεια μάζας εξαιτίας της καύσης του άμορφου άνθρακα. Από το διάγραμμα θερμοβαρυτικής ανάλυσης 13α του εμποτισμένου με νικέλιο υποστρώματος ενεργού άνθρακα, η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στις επίπεδες ίνες άνθρακα είναι 15% κατά μάζα, ενώ η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα είναι 68% κατά μάζα. Η εναπομείνουσα ποσότητα καταλύτη που αντιστοιχεί σε NiO είναι 9% κατά μάζα και από την οποία κατόπιν αναγωγής της ως προς το νικέλιο προέκυψε περιεκτικότητα σε καθαρό νικέλιο 7%. Επομένως το ποσοστό των επιπέδων ινών που εκτιμήθηκε από την παραπάνω εξίσωση υπολογίστηκε σε 20%. Οι δυσδιάκριτες μεταβολές μάζας μεταξύ των διαφόρων φάσεων του άνθρακα στο εμποτισμένο με σίδηρο δείγμα ενεργού άνθρακα (διάγραμμα 13β) δεν επιτρέπει την ασφαλή εκτίμηση του ποσοστού των νανοσωλήνων στο δείγμα αυτό. Για το εμποτισμένο με νικέλιο δείγμα κρυστάλλων AlPO₄-5, το διάγραμμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης 13γ υποδεικνύει μία απώλεια μάζας της τάξης του 21% κατά μάζα αποδιδόμενη σε νανοσωλήνες άνθρακα ενώ το εναπομείναν ποσοστό καταλύτη (NiO) και υποστρώματος κατόπιν αναγωγής του αντίστοιχου οξειδίου ως προς το νικέλιο υπολογίστηκε συνολικά σε 71%. Το ποσοστό λοιπόν το νανοσωλήνων άνθρακα υπολογίστηκε σε 30%.

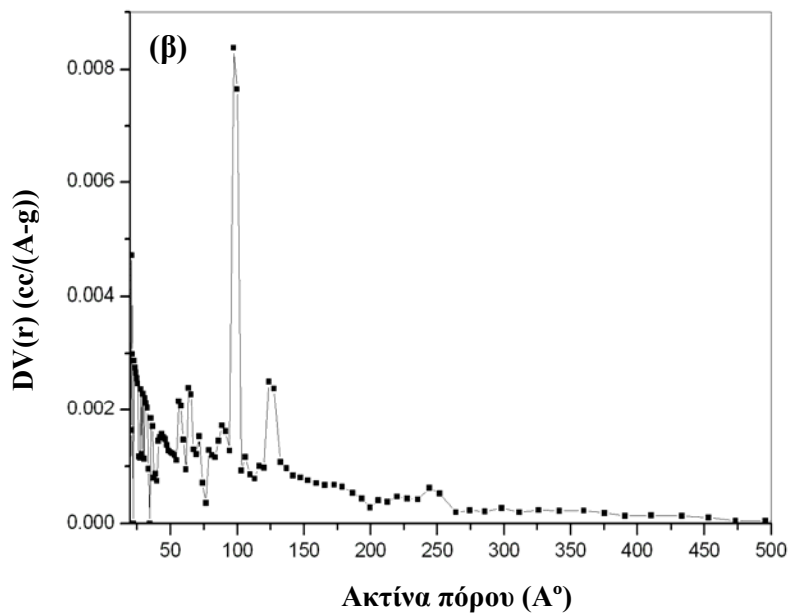
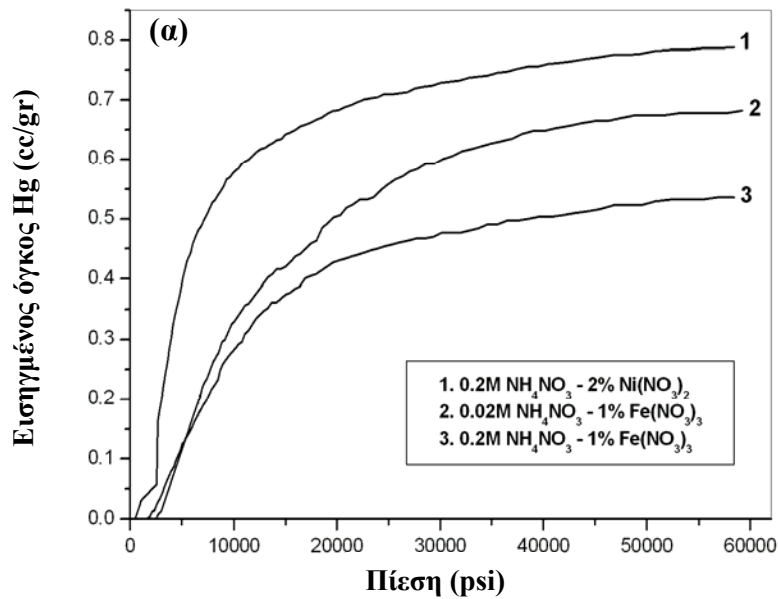
3.5. Ποροσιμετρία υδραργύρου

Η ποροσιμετρία υδραργύρου ήταν η τεχνική που εφαρμόστηκε με σκοπό να διερευνηθεί το ποσοστό στο οποίο οι νανοδομές άνθρακα έφραξαν τους μεγαλύτερους πόρους/διάκενα των υποστρωμάτων ενεργού άνθρακα. Εξετάστηκαν τρία διαφορετικά

δείγματα αποτελούμενα από δομές άνθρακα με ινώδη (fibrous) ή σωληνοειδή μορφολογία και τα αντίστοιχα διαγράμματα του εισηγμένου όγκου υδραργύρου συναρτήσει της εφαρμοσμένης πίεσης είναι συγκεντρωμένα στο γράφημα 14α. Σύμφωνα με τα διαγράμματα αυτά, το μεγαλύτερο ποσοστό εισηγμένου όγκου Hg εμφανίζεται στο δείγμα το οποίο συντέθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,2 M και διάλυμα νιτρικού νικελίου συγκέντρωσης 2% κ.ό. (0,75 cc/gr), ενώ ο όγκος αυτός μειώθηκε στο δείγμα το οποίο αντιστοιχούσε σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,02 M και διάλυμα νιτρικού σιδήρου συγκέντρωσης 1% κ.ό. (0,65cc/gr). Το χαμηλότερο ποσοστό εισηγμένου όγκου παρατηρήθηκε στο δείγμα το οποίο συντέθηκε χρησιμοποιώντας συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,2 M και συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού σιδήρου 1% κ.ό. (0,5 cc/gr). Η μείωση του εισηγμένου όγκου υδραργύρου αποτελεί ένδειξη του γεγονότος ότι οι παραγόμενες δομές άνθρακα έφραξαν τους αρχικούς πόρους του υποστρώματος ενεργού άνθρακα μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας CVD και αυτή η μείωση εξαρτάται από τη μορφολογία και το ποσοστό των τελικών αυτών προϊόντων. Ο εισηγμένος όγκος στο υπόστρωμα ενεργού άνθρακα στην επιφάνεια του οποίου δεν έχει πραγματοποιηθεί διεργασία CVD και το οποίο έχει υποστεί την ίδια θερμική κατεργασία με τα δείγματα στα οποία έγινε εναπόθεση άνθρακα από την αέρια φάση έως τη θερμοκρασία CVD (750 °C) μετρήθηκε 0,85 cc/gr. Χρειάζεται να σημειωθεί ότι το πορώδες του ενεργού άνθρακα όπως μετρήθηκε από την ποροσιμετρία υδραργύρου αυξάνεται σημαντικά έπειτα από τη θερμική κατεργασία έως τη θερμοκρασία των 750 °C.

Το διάγραμμα 14β παρουσιάζει την κατανομή μεγέθους πόρων για το δείγμα ενεργού άνθρακα το οποίο εμποτίστηκε σε διάλυμα νιτρικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,2M και διάλυμα νιτρικού σιδήρου συγκέντρωσης 1% κ.ό. και στην επιφάνεια του οποίου συντέθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (εικόνες 6β και γ). Πέρα από το εκτεταμένο μικροπορώδες δίκτυο το οποίο διαθέτει, το υπόστρωμα ενεργού άνθρακα αποτελείται επίσης από μεσοπόρους και μακροπόρους με μία κατά μέσο όρο διάμετρο που ξεπερνά το μέγεθος των 50 nm [84]. Παρ'όλα αυτά, σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων 14β, μετά τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα, το σύνθετο αυτό υλικό ενεργού άνθρακα/νανοσωλήνων εμφανίζει μία περιορισμένη κατανομή μεγέθους πόρων σύμφωνα με την οποία η μέση διάμετρος πόρων υπολογίζεται σε 20 nm. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι μέσο- και μακροπόροι του ενεργού άνθρακα φράσσονται από τους νανοσωλήνες που έχουν συντεθεί και των οποίων η εσωτερική διάμετρος έχει εκτιμηθεί από τις εικόνες TEM να διαθέτει μέγεθος της τάξης των 20nm

κατά προσέγγιση (εικόνα 6γ) το οποίο έρχεται σε συμφωνία με το κατά μέσο όρο μέγεθος πόρων το οποίο μετρήθηκε από την ποροσιμετρία Hg.



Σχήμα 14: (α) Εισηγμένος όγκος υδραργύρου συναρτήσει της εφαρμοσμένης πίεσης σε σύνθετα δείγματα νανοδομών άνθρακα/ενεργού άνθρακα. (β) Κατανομή μεγέθους πόρων δείγματος ενεργού άνθρακα αποτελούμενο από νανοσωλήνες το οποίο συντέθηκε χρησιμοποιώντας συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού αμμωνίου 0,2 M και συγκέντρωση διαλύματος νιτρικού σιδήρου 1% κ.ό.

4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό αποδεικνύεται ότι η μορφολογία των νανοδομών άνθρακα που αναπτύσσονται μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών σε διάφορα πορώδη υποστρώματα επηρεάζεται σημαντικά από το πορώδες, τη χημική σύσταση του υποστρώματος και τη δομή, τη σύσταση και τη μορφολογία των μεταλλικών σωματιδίων και τέλος τη συγκέντρωση τόσο των ιόντων αμμωνίου, όσο και των μεταλλικών ιόντων που είναι διαθέσιμα για τη διεργασία ανταλλαγής ιόντων. Τα σωματίδια σιδήρου ευνοούν την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα για ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών και υποστρωμάτων, ενώ τα σωματίδια νικελίου παρουσιάζουν ευαισθησία τόσο στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου υποστρώματος όσο και στις σχετικές ποσότητες ιόντων αμμωνίου και μετάλλων, ώστε να ευνοούν την ανάπτυξη ινωδών δομών με διαμορφώσεις, τόσο κυλινδρικές, ευθύγραμμες και ελικοειδείς, όσο και επίπεδες (belt-like). Επιπλέον, παρά το γεγονός ότι τα υποστρώματα άνθρακα ευνοούν την ανάπτυξη μίας ποικιλίας από δομές, οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι ευνοούν αποκλειστικά τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, ανεξάρτητα από το είδος καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Τα πορώδη υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, βελτίωσαν τη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων ελέγχοντας και εμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους και καθόρισαν τη μορφολογία του εναποτεθειμένου άνθρακα μέσω των ισχυρών ή ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεταλλικών σωματιδίων και υποστρωμάτων οι οποίες και προκάλεσαν την εμφάνιση ενός προτιμητέου προσανατολισμού των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών εδρών των μεταλλικών σωματιδίων, οι οποίες με τη σειρά τους έλεγξαν τη συμπεριφορά ανάπτυξης των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα. Από την παραπάνω μελέτη γίνεται προφανές ότι ο έλεγχος και η εναλλαγή στη μορφολογία των δομών άνθρακα δεν λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με αλλαγή των συνθηκών CVD (πηγή άνθρακα θερμοκρασία και διάρκεια σύνθεσης, ροές αερίων κτλ), αλλά επίσης μέσω κατάλληλης τροποποίησης του υποστρώματος, του καταλύτη και της αλληλεπίδρασης τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ

ΥΜΕΝΙΩΝ AFI

Σύνοψη

Συνεκτικά ζεολιθικά υμένα κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 με διευθέτηση του άξονα τους c κάθετη προς το υπόστρωμα και με κατά μέσο όρο πάχος που δεν ξεπερνά το μέγεθος των 500 nm συντέθηκαν με την μέθοδο της δευτεροταγούς ανάπτυξης (seeded secondary growth). Διατηρώντας τη θερμοκρασία της υδροθερμικής σύνθεσης σταθερή μελετήθηκε και έγινε εφικτό να ελεγχθεί η συμπεριφορά ανάπτυξης των κρυστάλλων μέσω κατάλληλης τροποποίησης του μίγματος αντίδρασης. Τόσο η χρήση κρυσταλλικών νανοσωματιδίων AFI όσο και η προκρυστάλλωση του πρόδρομου μίγματος υπό κατάλληλες συνθήκες ευνόησαν την ελεγχόμενη και ομοιόμορφη ανάπτυξη πρισματικών και με το πορώδες δίκτυο σε διευθέτηση κάθετη ως προς το υπόστρωμα κρυστάλλων στη συνολική επιφάνεια του υποστρώματος. Η συστηματική μεταβολή της περιεκτικότητας του μίγματος σύνθεσης σε νερό επηρέασε την κατεύθυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης η οποία εναλλασσόταν συνεχώς ανάμεσα σε ανάπτυξη κατά μήκος του επιπέδου (in plane) και ανάπτυξη κάθετη ως προς το επίπεδο (c-out-of-plane). Τα υμένα AFI που συντέθηκαν στην παρούσα μελέτη αποτελούν τα πρώτα λεπτά, προσανατολισμένα και υψηλού βαθμού διακρυσταλλικής ανάπτυξης υμένα, ώστε να θεωρούνται υποψήφια υλικά για τη σύνθεση μεμβρανών υψηλής ροής εξαιτίας του μονοδιάστατου πορώδους δικτύου το οποίο διαθέτουν, για την εισαγωγή και την οργάνωση εντός των ζεολιθικών πόρων μορίων και συμπλεγμάτων καθώς και για την ανάπτυξη συστοιχιών από μονοδιάστατες και υπέρλεπτες νανοδομές, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων AFI με σκοπό την κατασκευή υψηλού βαθμού αποτελεσματικότητας οπτικοηλεκτρονικών διατάξεων.

1. Εισαγωγή

Τα υλικά με οργανωμένη κρυσταλλική δομή, των οποίων ο προσανατολισμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι ελεγχόμενος, διαθέτουν ακριβή πορώδη δομή, σταθερότητα και δραστικότητα και θεωρούνται σημαντικά υποψήφια υλικά σε μία ποικιλία εφαρμογών δρώντας ως μεμβράνες διαχωρισμού αερίων, καταλύτες με εκλεκτικότητα σχήματος (shape selective), προσροφητικά υλικά, υλικά ανταλλαγής ιόντων, χημικοί αισθητήρες και λειτουργικές μονάδες σε οπτικά συστήματα [97-100]. Οι κρύσταλλοι τετραεδρικών ατόμων αργιλίου, φωσφόρου με τη χημική ονομασία $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και δομή AFI αποτελούνται από μονοδιάστατους δωδεκαμελείς δακτυλίους (κανάλια) με μήκος διατομής της τάξης των $7,3 \text{ \AA}$ οι οποίοι είναι διατεταγμένοι παράλληλα ως προς τον άξονα c του κρυστάλλου σε εξαγωνικό πλέγμα. Εξαιτίας του μονοδιάστατου δικτύου πόρων το οποίο διαθέτουν οι κρύσταλλοι AFI, η μεταφορά μέσω των μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$, αναμένεται να πραγματοποιείται υπό ροή αρκετών τάξεων μεγέθους υψηλότερη σε σύγκριση με τις ροές μέσω των πολυδιάστατων δικτύων πόρων άλλων ζεόλιθων (π.χ ζεόλιθων τοπολογίας MFI) [101, 102]. Μία ποικιλία από τεχνικές έχουν ως τώρα αναπτυχθεί για την σύνθεση μοριακών ηθμών φωσφορικού αργιλίου (AIPo) με δομή AFI που να διαθέτουν έναν προτιμητέο προσανατολισμό του δικτύου πόρων ως προς το υπόστρωμα. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται, η ευθυγράμμιση με χρήση ηλεκτρικού πεδίου [103, 104], η ανάπτυξη στην επιφάνεια υποστρωμάτων τα οποία έχουν προηγουμένως υποστεί τροποποίηση [105], και υπό γεωμετρικό περιορισμό [101, 106], μέσω εκτομής laser (laser ablation) [107] και επιταξιακής ανάπτυξης [28] και τέλος με χρήση κρυσταλλικών νανοσωματιδίων (seeds) [89, 108]. Παρ'όλα αυτά δεν έχει έως τώρα επιτευχθεί ο σχηματισμός ενός υμενίου που να συνδυάζει ένα προσανατολισμένο δίκτυο κρυσταλλικών πόρων το οποίο να διαθέτει ταυτόχρονα, συνεκτικότητα και χαμηλό πάχος (της τάξης π.χ $1 \mu\text{m}$), χαρακτηριστικά που θα συνέβαλαν σημαντικά στην βελτίωση της αποτελεσματικότητας του υμενίου αυτού.

Για εφαρμογές στο πεδίο διαχωρισμού αερίων, εντατικές μελέτες έχουν πρόσφατα επικεντρωθεί στην μείωση του πάχους των μεμβρανών- διατηρώντας τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου- με σκοπό την αύξηση της διαπερατότητας χωρίς να θυσιαστεί η κρυσταλλική συνεκτικότητα του υμενίου ή να προκληθεί αύξηση των ατελειών του (defect densities), χαρακτηριστικά τα οποία θα μείωναν σε σημαντικό βαθμό την δυνατότητα μοριακής εκλεκτικότητας του υμενίου αυτού [89, 98, 108, 109]. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μελέτη της σύνθεσης

προσανατολισμένων ζεολιθικών υμενίων AFI χρησιμοποιώντας την τεχνική εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυστάλλων AFI (seeds) στο υπόστρωμα [89, 96] η οποία βελτίωσε τη δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής του υμενίου καθώς προκάλεσε αποσύζευξη του σταδίου της πυρήνωσης από το στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης μέσω της ανάπτυξης των ήδη ενεποτεθιμένων νανοσωματιδίων AFI τα οποία είχαν προσδεθεί ομοιοπολικά στο υπόστρωμα. Εκθέτωντας τα νανοσωματίδια αυτά σε δευτεροταγή ανάπτυξη, χρησιμοποιώντας ένα αντιδρόν μίγμα υψηλής μοριακής αναλογία νερού ως προς οξείδιο του αργιλίου, ευνοήθηκε η κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του άξονα c, ο οποίος προσανατολιζόταν κάθετα ως προς το επίπεδο (c-out-of-plane), ώστε να προκύπτουν πρισματικοί κρύσταλλοι, τα διακένα μεταξύ των οποίων διέθεταν μέγεθος ανάλογο της διατομής των εξαγωνικών κρυστάλλων. Τα κρυσταλλικά διάκενα εξαλειφθήκαν με τη διασύνδεση των πρισματικών κρυστάλλων κατόπιν έκθεσης τους σε τριτοταγή ανάπτυξη υπό συγκεκριμένες συνθήκες, με τους κρυστάλλους να συνεχίζουν να αναπτύσσονται κατά μήκος των αξόνων a και b οι οποίοι προσανατολιζόταν παράλληλα ως προς το επίπεδο (in plane). Το υμένιο που προέκυψε από την τριτοταγή ανάπτυξη διέθετε ομοιομορφία, συνεκτικότητα και πάχος της τάξης μερικών μικρομέτρων, ενώ το πορώδες δίκτυο των κρυστάλλων AFI διέθετε κάθετο ως προς το υπόστρωμα προσανατολισμό (c-oriented). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας για την τριτοταγή ανάπτυξη συμπυκνωμένα αντιδρώντα μίγματα ευνοήθηκε η κατά μήκος του επιπέδου κρυσταλλική ανάπτυξη (in plane) και περιορίστηκε η εκτός επιπέδου ανάπτυξη (c-out-of-plane), ώστε το πάχος του υμενίου να μην υποστεί περαιτέρω αύξηση, παρά το γεγονός ότι ο γρήγορος ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης, ο οποίος οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος, προκάλεσε σημαντική απώλεια της προσανατολισμένης κρυσταλλικής ανάπτυξης γεγονός που στοίχισε στην ποιότητα του προκύπτοντος υμενίου. Στην συνέχεια διερευνώνται εξολοκλήρου οι παράμετροι που υπεισέρχονται κατά την προετοιμασία του μίγματος αντίδρασης σε μία προσπάθεια περαιτέρω ελέγχου της συμπεριφοράς ανάπτυξης των κρυστάλλων και επίτευξης μείωσης του πάχους του υμενίου διατηρώντας ταυτόχρονα τον προτιμητέο προσανατολισμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης και τη συνεκτικότητα του τελικού υμενίου.

Παράλληλα τα πειράματα βελτιστοποίησης των υμενίων επεκτάθηκαν και σε υποκατεστημένα με κοβάλτιο υμένια $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (CoAPO-5) με σκοπό την εισαγωγή στο πλέγμα ενός μετάλλου μεταπτώσεως και να αυξηθούν οι όξινες κατά Bronsted-Lowry καταλυτικές θέσεις. Τα καταλυτικά αυτά μικροπορώδη υμένια δύναται να φιλοξενήσουν

εντός των πόρων τους υπέρλεπτους και μονοδιάστατους νανοσωλήνες άνθρακα που να σχηματίζουν συστοιχίες. Οι υπέρλεπτοι και μονού τοιχώματος νανοσωλήνες έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον εξαιτίας των μοναδικών οπτικών, ηλεκτρικών, μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν [38, 110-116], ενώ τόσο η έντονη δραστηριότητα όσο και η καμπυλότητα των δομών αυτών δυσχεραίνουν την ανάπτυξη συστοιχιών από ευθυγραμμισμένους και μονοδιάστατους νανοσωλήνες [117, 118]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματός της μικρότερης δυνατής διαμέτρου (4 Å) έχουν ήδη σχηματιστεί στο εσωτερικό των πόρων της κρυσταλλικής σκόνης $AlPO_4-5$ μέσω πυρόλυσης του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος (structure directing agent SDA) τα μόρια του οποίου εντοπίζονται στο εσωτερικό των δωδεκαμελών δακτυλίων AFI [110, 119, 120]. Τα καταλυτικά λοιπόν υμένια που παρήχθησαν στην παρούσα μελέτη, με κύρια χαρακτηριστικά το χαμηλό πάχος, την κρυσταλλική συνεκτικότητα και τον κάθετο προτιμητέο προσανατολισμό του επιμήκους άξονα c των κρυστάλλων $CoAPO-5$ ως προς το υπόστρωμα είναι δυνατόν να οδηγήσουν στην οργάνωση υπέρλεπτων νανοσωλήνων σε παράλληλες συστοιχίες και να κατευθύνουν την προσανατολισμένη διευθέτηση τους σε ποικίλα υποστρώματα με στόχο την κατασκευή διατάξεων υψηλής αποδοτικότητας βασισμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος.

2. Πειραματικό μέρος

Η υδροθερμική σύνθεση των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ και $CoAPO-5$ πραγματοποιήθηκε ως εξής: Αρχικά έλαβε χώρα υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του αργιλίου (98% Aldrich) σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση για διάρκεια 4,5 ωρών. Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη φωσφορικού οξέος (85% Aldrich) και το διάλυμα αφέθηκε να ομογενοποιηθεί για διάρκεια μίας ώρας. Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη της τριαιθυλαμίνης (Aldrich). Για τη σύνθεση των κρυστάλλων $CoAPO-5$ η απαραίτητη ποσότητα τετραϋδρικού οξικού κοβαλτίου (δισθενούς) (98% Aldrich) διαλυτοποιήθηκε σε 2 γραμμάρια νερού και το διάλυμα αυτό προστέθηκε στάγδην στο μίγμα σύνθεσης με το πέρας μία ώρα από την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης. Το μίγμα αφέθηκε να ωριμάσει για διάρκεια 12 ωρών υπό ανάδευση και στη συνέχεια 30 mL από το τελικό πρόδρομο μίγμα το οποίο εμφανίσει pH πλησίον της τιμής 5 μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο ανοξείδωτο χάλυβα με επένδυση από Teflon και εν συνεχεία στον φούρνο ο οποίος είχε ήδη προθερμανθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Οι κρυσταλλικές σκόνες

AlPO₄-5 και CoAPO-5 που συντέθηκαν, διέθεταν αντίστοιχα χρώματα λευκό και βαθύ μπλέ, ενώ ανακτήθηκαν κατόπιν επαναλαμβανόμενων φυγοκεντρήσεων/εκπλήσεων και ξήρανσης στην θερμοκρασία των 85 °C για 12 ώρες.

Για τον σχηματισμό των υμενίων AFI χρησιμοποιήθηκαν σαν υποστρώματα πλακίδια πυριτίου (silicon wafers) τα οποία προτού υποβληθούν σε χημική τροποποίηση και υδροθερμική κατεργασία χρειάστηκε να καθαριστούν. Ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Αρχικά, τα υποστρώματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα αποτελούμενο από υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂, 30% Fisher), υδροξείδιο του αμμωνίου (NH₄OH, 29% Aldrich) και απιονισμένο νερό σε αναλογία όγκων 1:1:7, αντίστοιχα, για διάρκεια 20 λεπτών. Ακολούθησε έκπλυση τους με απιονισμένο νερό και εμβάπτιση σε δεύτερο διάλυμα αποτελούμενο από υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂, 30%), υδροχλωρικό οξύ (HCl, 37% Panreac) και απιονισμένο νερό σε αναλογία όγκων 1:1:7, αντίστοιχα, για επιπλέον 20 λεπτά και ακολούθησε έκπλυση με απιονισμένο νερό. Εν συνεχεία, τα υποστρώματα πυριτίου τροποποιήθηκαν χημικά ως εξής. Ως παράγοντας σύζευξης με σκοπό τα κρυσταλλικά νανοσωματίδια AFI να προσδεθούν ομοιοπολικά στο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η ένωση 3-χλωροπροπυλο-τριμεθοξυσιλάνιο (3-chloropropyltrimethoxysilane 3CP-TMS, 97%, Aldrich). Το σύνολο των διεργασιών πραγματοποιήθηκε απουσία υγρασίας σε ατμόσφαιρα ξηρού αργού και σε περιβάλλον άνυδρου τολουολίου. Αρχικά, το πλακίδιο πυριτίου στηριζόμενο σε μία υποδοχή από Teflon, τοποθετήθηκε σε θέση κάθετη εντός ενός γυάλινου αντιδραστήρα ειδικά κατασκευασμένου για τη διεργασία που θα ακολουθήσει. Στη συνέχεια, 40 mL άνυδρου τολουολίου (anhydrous Aldrich) εκχύθηκαν στον γυάλινο αντιδραστήρα και η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε υπό τη ροή αργού ενώ ακολούθησε η προσθήκη στο διάλυμα 3mL 3CP-TMS. Ο αντιδραστήρας έκλεισε αμέσως και το διάλυμα θερμάνθηκε υπό αναρροή στη θερμοκρασία των 110 °C και για διάρκεια 3 ωρών υπό ροή αργού. Τα κρυσταλλικά νανοσωματίδια AFI (seeds) τα οποία ενώθηκαν ομοιοπολικά με το χημικά τροποποιημένο υπόστρωμα, προέκυψαν από κατεργασία των αρχικών κρυστάλλων AlPO₄-5 και CoAPO-5 σε διάλυμα HCl ώστε να μειωθεί το μέγεθος τους. Στη συνέχεια, 80 mg κατά προσέγγιση από τα κρυσταλλικά αυτά νανοσωματίδια τοποθετήθηκαν σε ακόμα έναν ειδικό γυάλινο αντιδραστήρα, απομακρύνοντας μέσω της ροής αργού την υγρασία από το εσωτερικό του, και υπό τη συνεχή ροή αργού προστέθηκαν 40 mL άνυδρου τολουολίου. Αμέσως μετά την προσθήκη άνυδρου τολουολίου ο αντιδραστήρας σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για διάρκεια μίας ώρας ώστε να επιτευχθεί μία ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων AFI στο τολουόλιο. Στη

συνέχεια το πλακίδιο πυριτίου το οποίο έχει προηγουμένως υποβληθεί σε κατεργασία με σιλάνιο, τοποθετήθηκε μεταξύ δύο δύο γυάλινων πακιδίων (glass slides) και εισήχθη κάθετα στο αιώρημα των νανοσωματιδίων AFI. Το αιώρημα υποβλήθηκε σε υπερήχους για διάρκεια 5 λεπτών. Κατόπιν το πλακίδιο πυριτίου παραμένοντας τοποθετημένο μεταξύ των δύο γυάλινων πακιδίων, τοποθετήθηκε οριζόντια στο αιώρημα των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων και υποβλήθηκε σε υπερήχους για επιπλέον 2 λεπτά. Στο τέλος της διεργασίας, το υπόστρωμα εκπλύθηκε με καθαρό τολουόλιο και αφέθηκε να ξηραθεί εντός φούρνου σε θερμοκρασία 110 °C ώστε να ακολουθήσει η δευτεροταγής ανάπτυξη των νανοσωματιδίων AFI (seeds) που ενώθηκαν ομοιοπολικά με το πλακίδιο πυριτίου.

Για τη δευτεροταγή ανάπτυξη, το αντιδρόν μίγμα προετοιμάστηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που παρασκευάστηκε και το πρόδρομο μίγμα για την σύνθεση των κρυστάλλων AFI σε μορφή σκόνης. Ισοπροποξειδίο του αργιλίου (98% Aldrich) υδρολύθηκε σε απιονισμένο νερό για διάρκεια 4,5 ωρών υπό ανάδευση. Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη φωσφορικού οξέος (85% Aldrich) υπό ανάδευση και το μίγμα αφέθηκε να ομογενοποιηθεί για μία ώρα. Ακολούθησε η προσθήκη της τριαιθυλαμίνης στάγδην, ενώ για την περίπτωση δημιουργίας υμενίων CoAPO-5, με το πέρας μίας ώρας από την προσθήκη της αμίνης ακολούθησε η στάγδην προσθήκη διαλύματος οξικού κοβαλτίου σε απιονισμένο νερό. Το πρόδρομο μίγμα μοριακής σύστασης $\text{Al}_2\text{O}_3:1.3\text{P}_2\text{O}_5:(0.025\text{CoO}):1.2\text{TEA}:x \text{H}_2\text{O}$ αφέθηκε να ωριμάσει για διάρκεια 12 ωρών υπό ανάδευση. 30 mL από το τελικό αντιδρόν μίγμα μεταφέρθηκαν σε αυτόκλειστο ανοξείδωτο χάλυβα με επένδυση από Teflon. Το πλακίδιο πυριτίου το οποίο έφερε τα νανοσωματίδια AFI στην επιφάνεια του εμβαπτίστηκε σε θέση κάθετη εντός του διαλύματος, στηριζόμενο σε μία υποδοχή κατασκευασμένη από Teflon και το αυτόκλειστο αφού στεγανοποιήθηκε, τοποθετήθηκε εντός του φούρνου ο οποίος είχε ήδη προθερμαθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης. Όταν η αντίδραση σύνθεσης ολοκληρώθηκε, το αυτόκλειστο ψύχθηκε αμέσως με νερό βρύσης, και στη συνέχεια το δείγμα εξήχθη από το αυτόκλειστο και ακολούθησε έκπλυση του με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία προετοιμασίας του μίγματος αντίδρασης που περιγράψαμε επαναλήφθηκε και για την τριτοταγή ανάπτυξη των κρυστάλλων οι οποίοι προέκυψαν από τη δευτεροταγή ανάπτυξη. Μία όμως δίωρη προκρυστάλλωση του μίγματος σύνθεσης προηγήθηκε της εισαγωγής του κρυσταλλικού υμενίου της δευτεροταγούς ανάπτυξης η οποία αποδείχτηκε απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί ελεγχόμενη και ομοιόμορφη

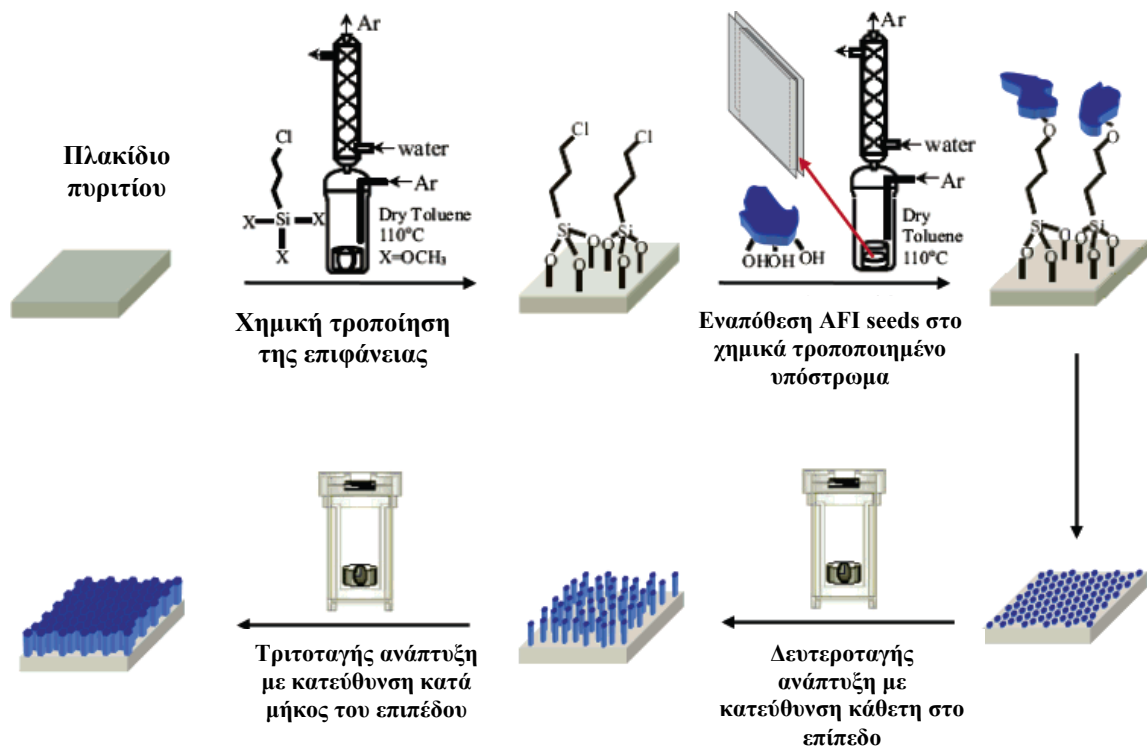
ανάπτυξη εξαιτίας της μείωσης του ρυθμού πυρήνωσης/ κρυσταλλικής ανάπτυξης την οποία προκάλεσε η προκρυστάλλωση αυτή.

Η θερμική προκατεργασία του πρόδρομου μίγματος, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις προηγείται της δευτεροταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης, πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία των 150 °C η οποία αποτελεί τη θερμοκρασία σύνθεσης της κρυσταλλικής σκόνης AFI, της δευτεροταγούς καθώς και της τριτοταγούς ανάπτυξης. 30 mL από το τελικό μίγμα το οποίο ωρίμασε με το πέρας 12 ωρών, εισήχθησαν στο αυτόκλειστο επένδυσης από Teflon και εν συνεχεία στο φούρνο ο οποίος είχε ήδη προθερμαθεί στη θερμοκρασία των 150 °C. Εφόσον ολοκληρώθηκε η θερμική προκατεργασία το αυτόκλειστο ψύχθηκε αμέσως με νερό βρύσης για χρονικό διάστημα 20 λεπτών κατά προσέγγιση, και εν συνεχεία το πλακίδιο πυριτίου εμβαπτίστηκε εντός του δοχείου Teflon το οποίο είχε προηγουμένως υποβληθεί σε σιλανοποίηση φέροντας στην επιφάνεια του ομοιοπολικώς προσδεδεμένα νανοσωματίδια AFI. Το υπόστρωμα πυριτίου το οποίο φέρει τους νανοκρυσταλλίτες AFI στην επιφάνεια του, εμβαπτίζεται σε θέση κάθετη εντός του διαλύματος, στηριζόμενο σε μία υποδοχή κατασκευασμένη από Teflon και σε θέση πλησίον της ανώτερης επιφάνειας του υγρού ώστε να πραγματοποιηθεί η δευτεροταγής ανάπτυξη. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα προετοιμασίας των πρόδρομων μιγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 0 έως 23 °C (τους καλοκαιρινούς μήνες) ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην οποία πραγματοποιείται η προετοιμασία του μίγματος αντίδρασης στη μορφολογία των κρυστάλλων που προκύπτουν από την υδροθερμική κατεργασία. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε σύνθεση του αντιδρώντος μίγματος με την προσθήκη και την ανάμιξη των αντιδρώντων να πραγματοποιούνται εντός ενός δοχείου με νερό βρύσης στο οποίο επαναλαμβανόταν η προσθήκη πάγου κατά τακτά χρονικά διαστήματα με σκοπό να διατηρηθεί η θερμοκρασία περιβάλλοντος του δοχείου με τα αντιδρώντα μεταξύ 5 και 10 °C. Η δωδεκάωρη ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος πραγματοποιήθηκε εντός ψυγείου και σε θερμοκρασία 5 °C κατά προσέγγιση. Η μοριακή σύσταση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην οποία διεξάγεται η προετοιμασία του πρόδρομου μίγματος, στη μορφολογία των τελικών προϊόντων παρέμεινε σταθερή σε $\text{Al}_2\text{O}_3:1.3\text{P}_2\text{O}_5:(0.025\text{CoO}):1.2\text{TEA}:400\text{H}_2\text{O}$ με τη θερμοκρασία σύνθεσης να διατηρείται στους 150 °C και τη διάρκεια αντίδρασης σε 10 ώρες.

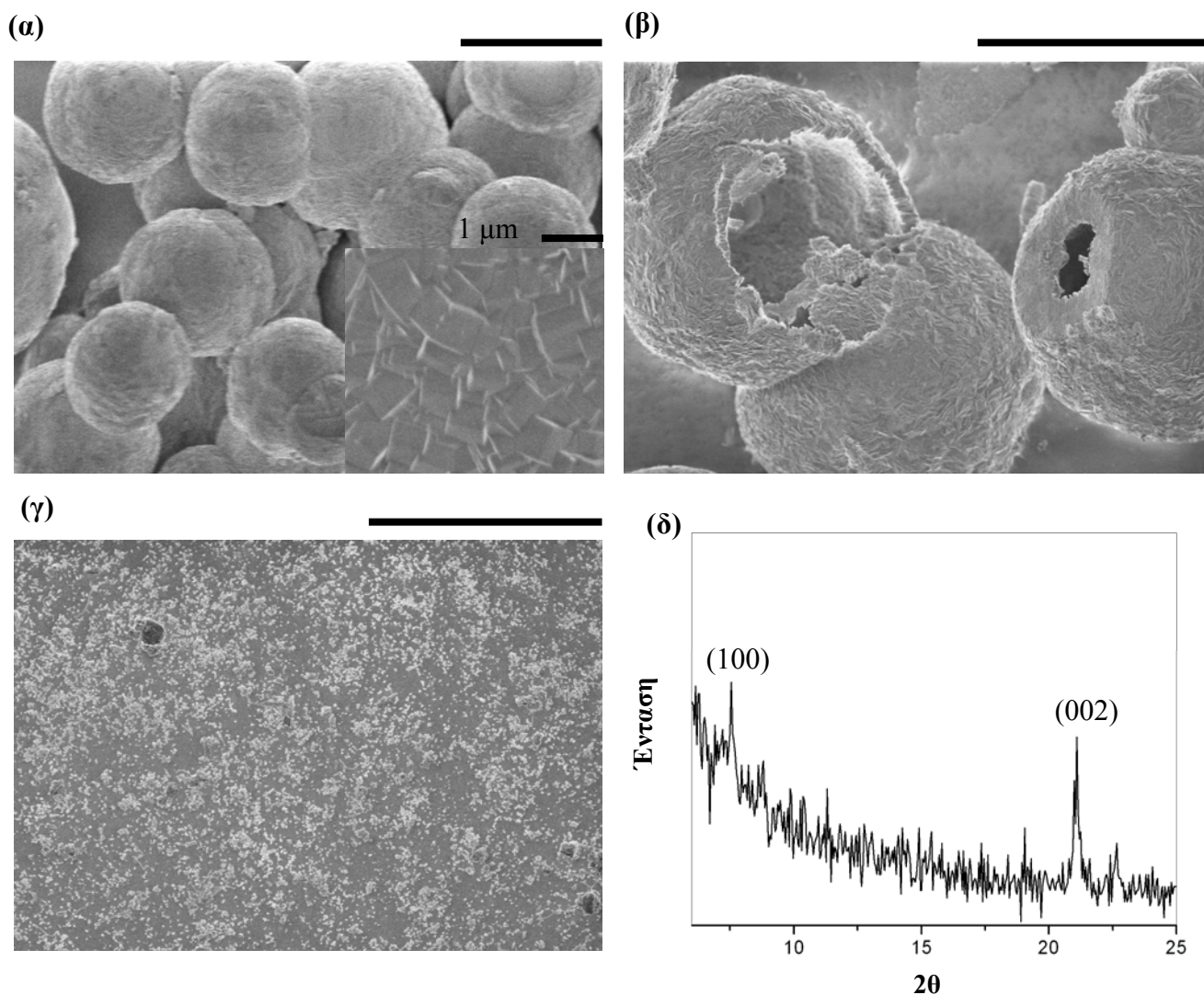
Η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος μετά τη θερμική κατεργασία και πριν την εισαγωγή του υποστρώματος που φέρει τα νανοσωματίδια AFI καθορίστηκε με φασματοσκοπία πλάσματος (Inductively Coupled Plasma ICP) τόσο στην υγρή όσο και στη στερεή του φάση. Τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το διαυγές υπερκείμενο υγρό διαλύθηκαν σε υπερκαθαρό νερό (MiliQ) ενώ τα στερεά διαλύθηκαν σε οξύ. Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Varian 715-ES ICP-optical emission spectrometer. Η συγκέντρωση σε τριαιθυλαμίνη του υπερκείμενου υγρού υπολογίστηκε αφού προηγουμένως προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο στο στερεό μέσω στοιχειακής ανάλυσης χρησιμοποιώντας το Fissons EA-1108 elemental organic analyzer. Η μορφολογία των τελικών υμενίων παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με χρήση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων 1) παραγωγής ηλεκτρονίων με χρήση πεδίου JEOL 6500 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) και 2) FEI Inspect SEM, ενώ η περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) τόσο στις κρυσταλλικές σκόνες όσο και στα κρυσταλλικά υμένια πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο Siemens D500 σε γεωμετρία $\theta/2\theta$, που αποτελεί και την τεχνική που επιλέξαμε για την προκαταρκτική ανάλυση της κατεύθυνσης της κρυσταλλικής ανάπτυξης εφόσον ανιχνεύονται και τα κρυσταλλικά επίπεδα που είναι παράλληλα στο υπόστρωμα.

3. Αποτελέσματα

Το σχήμα 1 αποτελεί γραφική απεικόνιση της τεχνικής σιλάνωσης των πλακιδίων πυριτίου χρησιμοποιώντας την ένωση 3CP-TMS ώστε τα νανοσωματίδια AFI να προσδεθούν ομοιοπολικά στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω των χλώρο- και μεθόξυ- λειτουργικών ομάδων καθώς επίσης και των συνεπακόλουθων διεργασιών δευτεροταγούς και τριτοταγούς ανάπτυξης των οποίων προηγήθηκε εκτενής περιγραφή στο πειραματικό μέρος.



Σχήμα 1: Γραφική απεικόνιση της συνθετικής διεργασίας σχηματισμού των προσανατολισμένων υμενίων AFI [89].



Σχήμα 2: Εικόνα SEM των κρυστάλλων CoAPO-5 οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τη διαμόρφωση των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων AFI (seeds) (α) πριν και (β) κατόπιν της κατεργασίας της κρυσταλλικής σκόνης σε HCl. (γ) εικόνα SEM και (δ) διάγραμμα περίθλασης της επίστρωσης νανοσωματιδιακών κρυσταλλιτών CoAPO-5 στην επιφάνεια του πλακιδίου πυριτίου. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 50 μm.

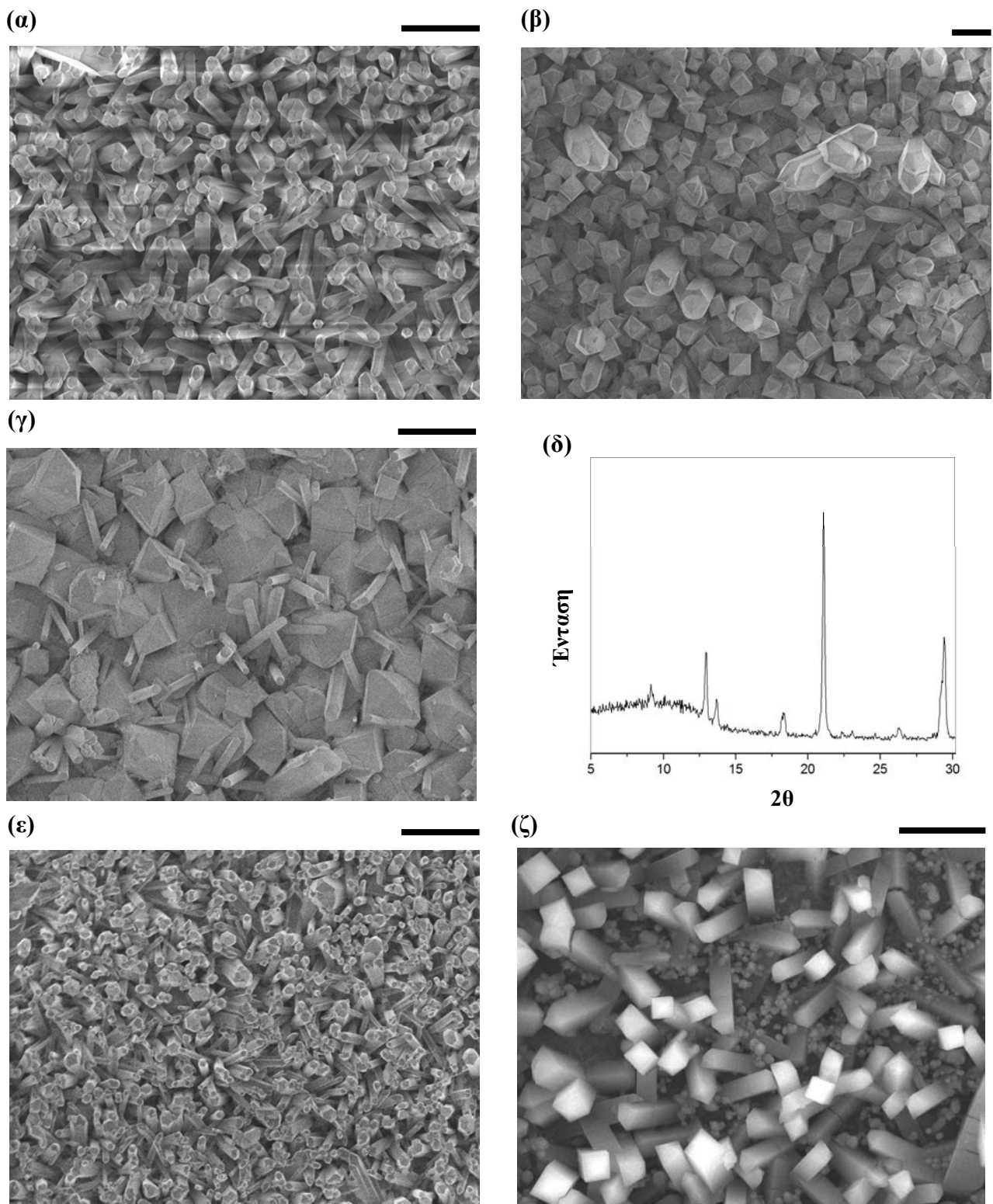
Προτού διεξαχθεί η δευτεροταγής ανάπτυξη πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό τη βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής ποιότητας των νανοσωματιδίων AFI. Η εικόνα α του σχήματος 2 είναι φωτογραφία SEM της κρυσταλλικής σκόνης CoAPO-5 που χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τη διαμόρφωση των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων AFI. Οι κρύσταλλοι CoAPO-5 σχηματίστηκαν κατόπιν υδροθερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασία 150 °C και για διάρκεια 10 ωρών του αντιδρώντος μίγματος με μοριακή σύσταση $\text{Al}_2\text{O}_3:1.3\text{P}_2\text{O}_5:(0.025\text{CoO}):1.2\text{TEA}:100\text{H}_2\text{O}$. Αρχικά η κρυσταλλική αυτή

σκόνη εμπειρείχε ευμεγέθη σφαιρικά σωματίδια μέσης διαμέτρου της τάξης των 50 μm τα οποία με τη σειρά τους αποτελούνταν από επίπεδους και διασυνδεδεμένους κρυστάλλους CoAPO-5 καθώς επίσης και από άμορφα σωματίδια τα οποία διέθεταν μικρότερο μέγεθος και ακανόνιστο σχήμα. Τα κρυσταλλικά σφαιρικά συσσωματώματα CoAPO-5 διέθεταν το χαρακτηριστικό βαθύ μπλε χρώμα του κοβαλτίου [121, 122], και απομονώθηκαν από τα άμορφα σωματίδια λευκού χρώματος με απλή καθίζηση λόγω βαρύτητας σε απιονισμένο νερό. Η εισαγωγή δισθενούς κοβαλτίου εντός της κρυσταλλικής δομής AFI υπό τις παρούσες συνθήκες πιστοποιήθηκε μέσω της τεχνικής φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού (UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy DRS). Τα νανοσωματίδια CoAPO-5 τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη δευτεροταγή ανάπτυξη προέκυψαν από την κατεργασία των σφαιρικών συσσωματωμάτων με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 1% κ.β. για χρονική διάρκεια μίας ώρας ή υψηλότερων συγκεντρώσεων για χαμηλότερους χρόνους (π.χ 10% κ.β. για 10 λεπτά). Στην εικόνα SEM 2β φαίνεται πώς με την κατεργασία αυτή οι μεγάλες σφαίρες διαχωρίστηκαν σε κρυσταλλικές διαμορφώσεις μικρότερου μεγέθους. Τα σωματίδια που προέκυψαν από την κατεργασία της κρυσταλλικής σκόνης CoAPO-5 σε HCl ενώθηκαν ομοιοπολικά με τα χημικώς τροποποιημένα υποστρώματα πυριτίου όπως περιγράψαμε και στην πειραματική ενότητα. Η εικόνα 2γ είναι φωτογραφία SEM από το εναποτεθειμένο επίστρωμα νανοσωματιδίων AFI στην επιφάνεια του πλακιδίου πυριτίου, ενώ η εικόνα 2δ αποτελεί το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του επιστρώματος αυτού. Το υμένιο νανοσωματιδίων AFI παρά το γεγονός ότι παρουσιάζει χαμηλό πάχος και ασυνέχεια, εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης της κρυσταλλικής δομής AFI πιστοποιώντας έτσι την κρυσταλλική ποιότητα των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων.

3.1. Θερμοκρασία προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος

Η ενδεχόμενη επίδραση της θερμοκρασίας παρασκευής του αντιδρώντος μίγματος στην ποιότητα των τελικών κρυστάλλων, διερευνήθηκε μέσω συνθέσεων κστόπιν προετοιμασίας των πρόδρομων μιγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η μοριακή σύσταση των αντιδρώντων μιγμάτων στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων παρέμεινε σταθερή σε $\text{Al}_2\text{O}_3:1.3\text{P}_2\text{O}_5:(0.025\text{CoO}):1.2\text{TEA}:400\text{H}_2\text{O}$ με χαρακτηριστικό της την υψηλή αναλογία των μορίων νερού έναντι των μορίων οξειδίου του αργιλίου. Τέτοια αραιά μίγματα ευνοούν την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά

μήκος του άξονα c ώστε να προκύπτουν πρισματικοί κρύσταλλοι [89]. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία των 150 °C και για διάρκεια 10 ωρών. Τα πειράματα αυτά υπέδειξαν μία αξιοσημείωτη επίδραση της θερμοκρασίας στην οποία προετοιμάζεται το αντιδρόν μίγμα, στην τελική δομή των κρυστάλλων, ενώ είναι δυνατόν να προκαλέσει ακόμα και μεταβολή της κρυσταλλικής φάσης των παραγόμενων δομών. Η εικόνα α του σχήματος 3 είναι φωτογραφία SEM ενός υμενίου αποτελούμενο από εξαγωνικούς πρισματικούς κρυστάλλους CoAPO-5 οι οποίοι δισθétουν προτιμητέο προσανατολισμό και του οποίου η σύνθεση επιτυγχάνεται κατόπιν παρασκευής του αντιδρώντος μίγματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 10 °C. Η προσθήκη των συστατικών του μίγματος διεξήχθη εντός λουτρού νερού/πάγου σε θερμοκρασία μεταξύ 5 και 10 °C, ενώ η δωδεκάωρη ωρίμανση του υπό ανάδευση έλαβε χώρα εντός ψυγείου και στη θερμοκρασία των 5 °C κατά προσέγγιση. Η προετοιμασία του αντιδρώντος μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C παρ'όλα αυτά, προκάλεσε το σχηματισμό ενός υμενίου, αποτελούμενο από κρυστάλλους των οποίων η δομή δεν ανήκε στην κατηγορία AFI και των οποίων η μορφολογία παρουσιάζεται στη εικόνα SEM 3β. Έγινε επίσης επανάληψη της προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C κατά την οποία το σύνολο των συστατικών προστέθηκε στη θερμοκρασία αυτή, με εξαίρεση την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης, η οποία πραγματοποιήθηκε, τοποθετώντας το αντιδρόν μίγμα εντός λουτρού νερού/πάγου (~6 °C), εξαιτίας της υψηλής πτητικότητας που παρουσιάζει το συστατικό αυτό σε σύγκριση με τα υπόλοιπα. Για ακόμα μία φορά το τελικό υμένιο αποτελούνταν ως επί το πλείστον από κρυστάλλους που δεν παρουσίαζαν τη δομή AFI παρά το γεγονός ότι κάποιοι κρύσταλλοι AFI έκαναν την εμφάνιση τους σε χαμηλό ποσοστό όπως παρατηρεί κανείς στην εικόνα SEM 3γ. Η περίθλαση ακτίνων X για το υμένιο εκείνο το οποίο προέκυψε από αντιδρόν μίγμα κατόπιν παρασκευής του σε υψηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) και το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 3δ είναι ενδεικτικό του πιθανού σχηματισμού κρυστάλλων που φέρουν τη χημική ονομασία CoAPO-H3 και οι οποίοι παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των ένυδρων κρυστάλλων AlPO₄-C με δομή APC [123].



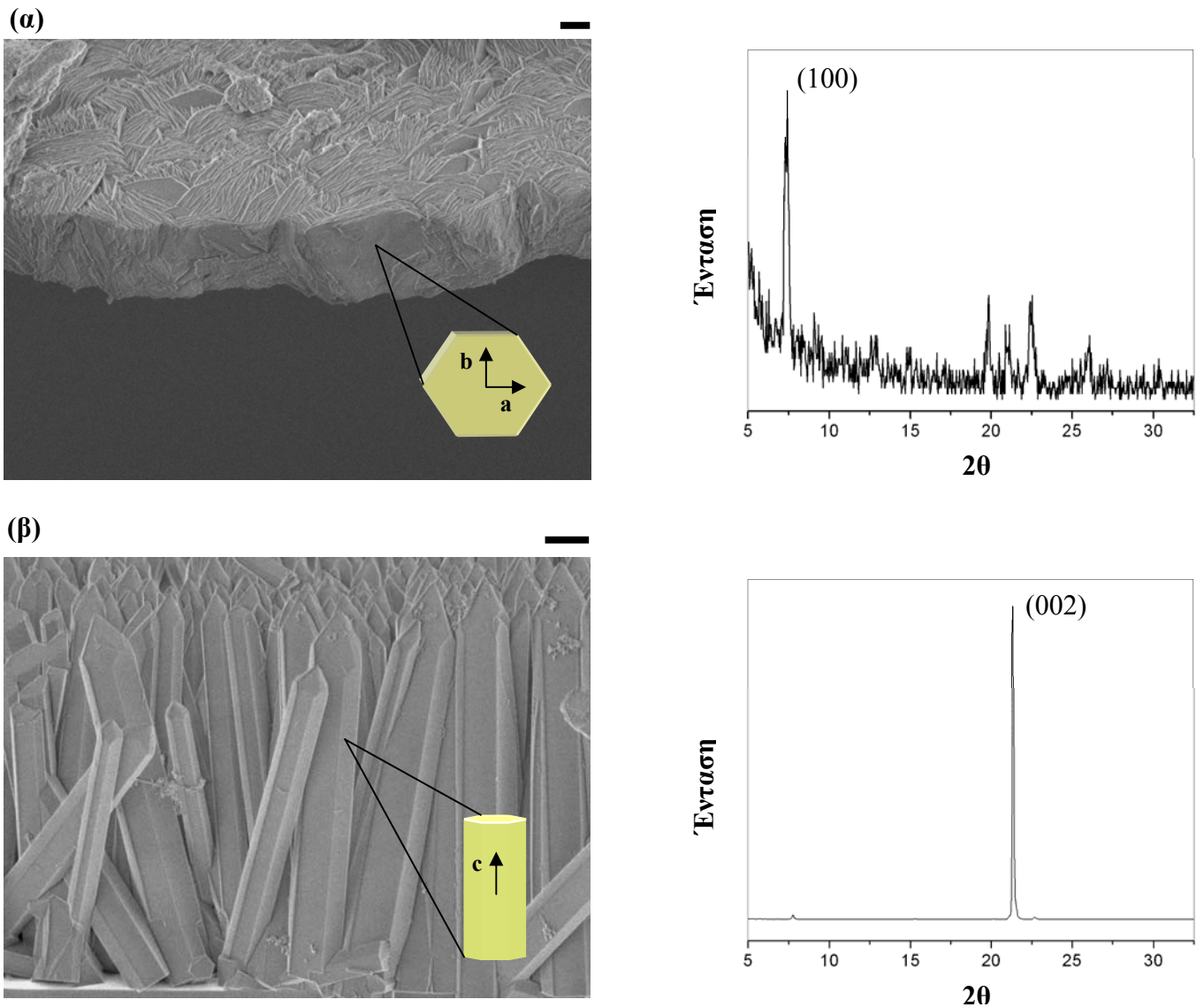
Σχήμα 3: Παρουσίαση της ευαισθησίας που παρουσιάζει η μικροδομή AFI σε διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος. Εικόνες SEM υμενίων AFI τα οποία προέκυψαν από αντιδρώντα μίγματα τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (α) $< 10^{\circ}\text{C}$, με χρήση λουτρού

νερού/πάγου, (β) 25 °C και (γ) 25 °C, με εξαίρεση την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία (~6 °C). Το αντιδρόν μίγμα διέθετε μοριακή σύσταση $Al_2O_3:1.3P_2O_5:(0.025CoO):1.2TEA:400H_2O$, με τη δευτεροταγή ανάπτυξη να διεξάγεται σε θερμοκρασία 150 °C και να διαρκεί 10 ώρες. (δ) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υμενίου το οποίο σχηματίστηκε κατόπιν παρασκευής του αντιδρώντος μίγματος σε υψηλή θερμοκρασία, υποδεικνύοντας το σχηματισμό κρυστάλλων δομής APC. Εικόνες SEM υμενίων τα οποία σχηματίστηκαν από αντιδρώντα μίγματα των οποίων η προετοιμασία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (ε) μία χειμωνιάτικη μέρα και (ζ) μία καλοκαιρινή μέρα οι οποίες επιβεβαιώνουν τη μετάπτωση της κρυσταλλικής δομής από AFI- σε APC- αντίστοιχα. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 10μm.

Οι κρύσταλλοι $AlPO_4-H_3$ αποτελούνται από εναλλασσόμενα επίπεδα $AlPO_4$ τα οποία περιέχουν οκταμελείς, τετραμελείς (8^24) και εξαμελείς δακτυλίου (6^3), που ενώνονται για να δημιουργήσουν ένα δίκτυο τριών διαστάσεων [124]. Προηγούμενες μελέτες υπέδειξαν ότι η σύνθεση του υλικού αυτού ευνοείται, από περίσσεια της σύστασης σε φώσφορο του αντιδρώντος μίγματος ή από σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε οργανικό συστατικό το οποίο δρα ως μορφοποιητής πλέγματος στο μίγμα αυτό [125], συνθήκες οι οποίες είναι δυνατόν να επαναληφθούν και κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας μελέτης, στην περίπτωση κατά την οποία η προετοιμασία του αντιδρώντος μίγματος λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος, κυρίως λόγω εξάτμισης της τριαιθυλαμίνης. Καθίσταται συνεπώς απαραίτητη η παρασκευή του αντιδρώντος μίγματος υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η ορθότητα των διαπιστώσεων αυτών ενισχύεται ακόμα περισσότερο από τη σύγκριση 2 υμενίων που παρήχθησαν χωρίς να ελεγχθεί η θερμοκρασία περιβάλλοντος στην οποία τα αντιδρώντα μίγματα παρασκευάστηκαν, με μοναδική διαφορά εκείνη της εποχής προετοιμασίας τους (χειμώνας, καλοκαίρι). Η θερμοκρασία περιβάλλοντος στις δύο αυτές περιπτώσεις διαφέρει αρκετούς βαθμούς. Παρά το γεγονός ότι το υμένιο που συντέθηκε υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας παρασκευής του αντιδρώντος μίγματος (χειμωνιάτικη περίοδος) αποτελούνταν από τους αναμενόμενους εξαγωνικούς και πρισματικούς κρυστάλλους $CoAPO-5$ (εικόνα SEM 3ε), η επικρατέστερη δομή του υμενίου που συντέθηκε υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος (καλοκαιρινή περίοδος), αποτέλεσε η δομή APC όπως πιστοποιεί και η εικόνα SEM 3ζ.

3.2. Αραίωση του μίγματος αντίδρασης

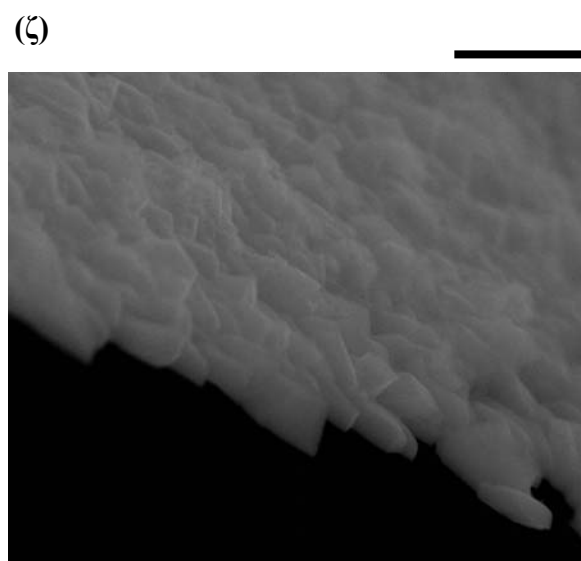
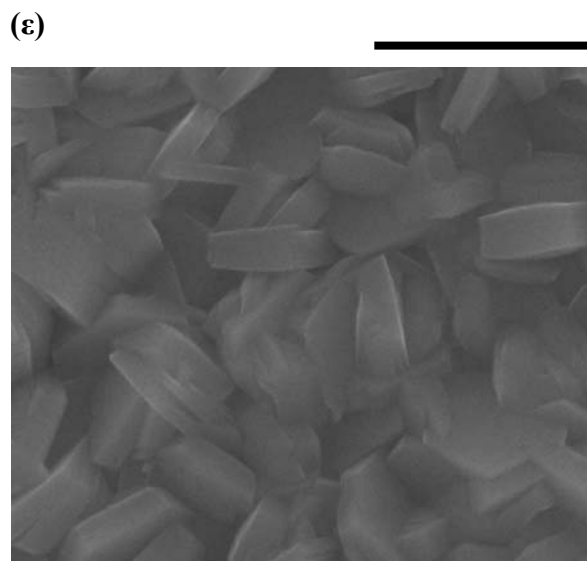
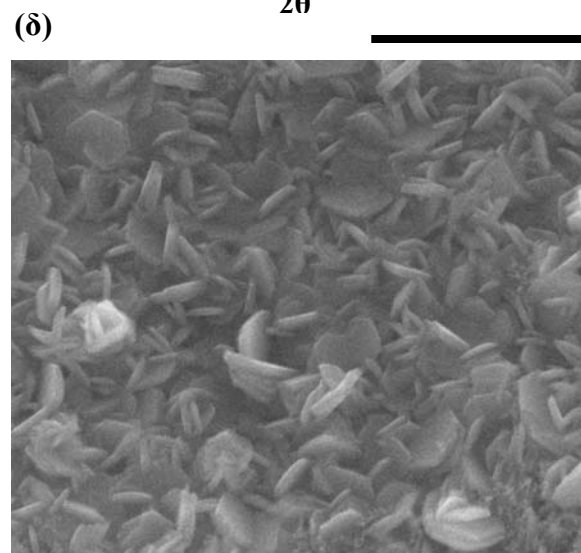
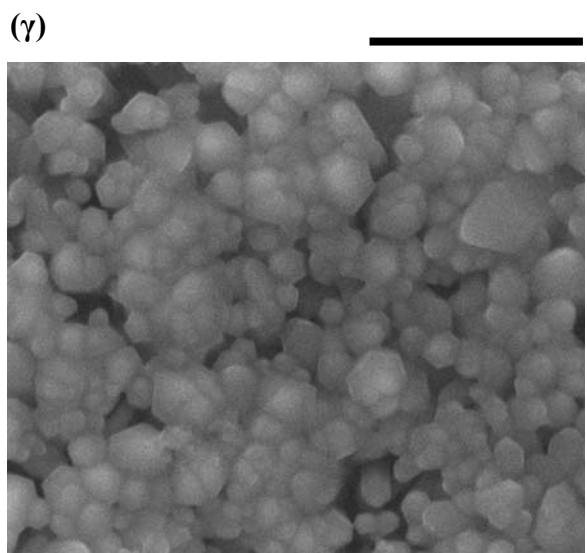
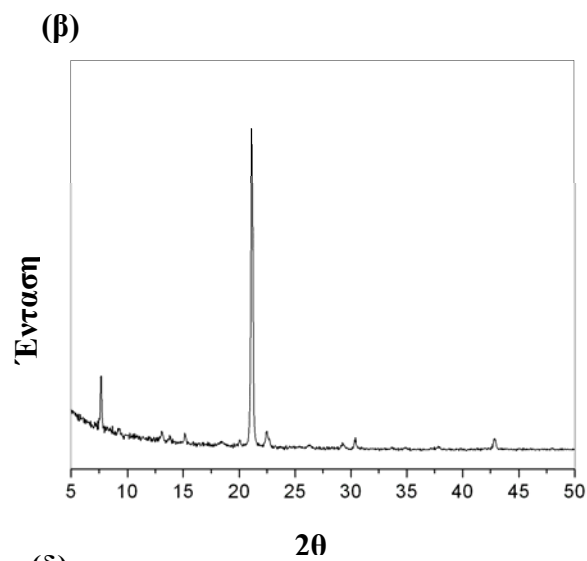
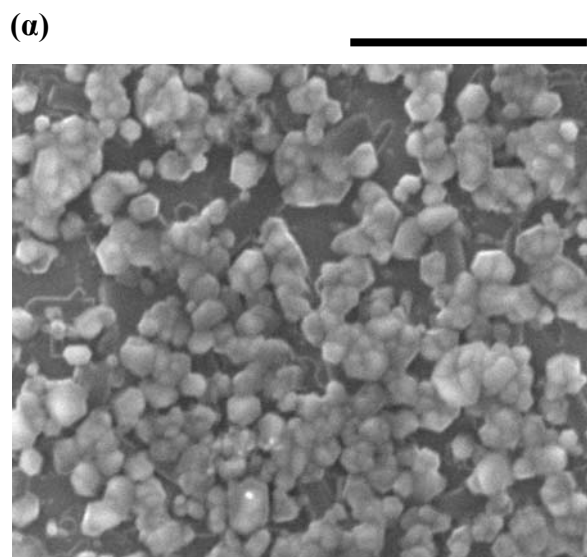
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως [89, 96], η περιεκτικότητα σε νερό του αντιδρώντος μίγματος καθορίζει την μορφολογία των παραγόμενων κρυστάλλων AIPO. Στο σχήμα 4 παρουσιάζονται και συγκρίνονται δύο εικόνες SEM από αντίστοιχα υμένα AIPO₄₋₅ τα οποία αναπτύχθηκαν από αντιδρώντα μίγματα, εκ των οποίων, το πρώτο διέθετε υψηλή αναλογία H₂O:Al₂O₃ (αραιό) και το δεύτερο χαμηλή αναλογία H₂O:Al₂O₃ (συμπυκνωμένο). Το συμπυκνωμένο αντιδρόν μίγμα με μοριακή αναλογία H₂O:Al₂O₃=100 ευνοεί την ταχεία ανάπτυξη κατά μήκος των αξόνων a- και b- του κρυστάλλου, την κάθετη δηλαδή κατεύθυνση κρυσταλλικής ανάπτυξης ως προς τους πόρους AFI ώστε να προκύπτουν κρύσταλλοι χαμηλού πάχους που παρουσιάζουν ικανοποιητικό βαθμό διακρυσταλλικής ανάπτυξης, αλλά με τέτοιο προσανατολισμό ώστε οι πόροι AFI να διευθετώνται παράλληλα ως προς το υπόστρωμα όπως τεκμηριώνεται από τη φωτογραφία SEM και το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του σχήματος 4α. Αντίθετα, το αραιό αντιδρόν μίγμα με μοριακή αναλογία H₂O:Al₂O₃=400, και διατηρώντας τις μοριακές αναλογίες των υπολοίπων συστατικών ως προς το οξείδιο του αργιλίου σταθερές (Al₂O₃:1.3P₂O₅:1.2TEA), καθώς επίσης και τη θερμοκρασία σύνθεσης (150 °C), ευνόησε την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του άξονα c με αποτέλεσμα να προκύψουν πρισματικοί κρύσταλλοι των οποίων ο επιμήκης άξονας c διέθετε διευθέτηση κάθετη ως προς το επίπεδο. Παρά το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι αναπτύχθηκαν με το πορώδες δίκτυο να διευθετείται κάθετα ως προς το υπόστρωμα, το υμένιο που προέκυψε διέθετε αρκετά υψηλό πάχος και εμφάνισε ασυνέχειες, με την εικόνα SEM του σχήματος 4β να επιβεβαιώνει τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Η κυριαρχία του κάθετου ως προς το επίπεδο προσανατολισμού του κρυσταλλικού άξονα c πιστοποιείται από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (σχήμα 3β δεξιά) όπου ο λόγος των εντάσεων των ανακλάσεων (100):(002) που αντιστοιχεί στον λόγο των παράλληλων πόρων AFI ως προς τους κάθετους στο υπόστρωμα πόρους είναι ελάχιστος σε σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της κρυσταλλικής σκόνης AFI στην οποία οι πόροι δεν εμφανίζουν προτιμητέο προσανατολισμό.



Σχήμα 4: Μορφολογία και τροποποίηση του προσανατολισμού των υμενίων $AlPO_4-5$ τα οποία αναπτύχθηκαν στη θερμοκρασία των $150\text{ }^\circ C$ από αντιδρώντα μίγματα μοριακής αναλογίας $H_2O:Al_2O_3$ (α) 100 και (β) 400. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος $1\ \mu m$.

Οι διαφορές που εμφανίζουν τα κρυσταλλικά υμένια $AlPO_4$ προερχόμενα από αραιό και από συμπυκνωμένο πρόδρομο μίγμα, οδήγησε στην εκτενέστερη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας σε νερό του αντιδρώντος μίγματος στα χαρακτηριστικά του τελικού υμενίου μεταβάλλοντας συστηματικά την αραιώση του μίγματος χρησιμοποιώντας ενδιάμεσες μοριακές αναλογίες $H_2O:Al_2O_3$ σε μια προσπάθεια να ελαττωθεί το πάχος του υμενίου χωρίς όμως να θυσιάσουν η συνεκτικότητα του και ο κάθετος προτιμητέος προσανατολισμός των πόρων AFI ως προς το υπόστρωμα.

Το σχήμα 5 περιλαμβάνει εικόνες SEM των υμενίων AFI που έχουν προκύψει από αντιδρώντα μίγματα με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=200$. Είναι εμφανές ότι από τα πρώτα κιόλας στάδια κρυσταλλικής ανάπτυξης, όπως για παράδειγμα κατόπιν 4 ωρών αντίδρασης (εικόνα SEM 5α), η ανάπτυξη κρυστάλλων που δεν διαθέτουν τον προτιμητέο προσανατολισμό πόρων περιορίζεται σημαντικά εν συγκρίσει με τα δείγματα που αντιστοιχούν σε μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=100$ του μίγματος σύνθεσης (εικόνα SEM 4α), γεγονός που πιστοποιείται και από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 5β. Αυξάνοντας τη διάρκεια ανάπτυξης σε 4 ώρες και 30 λεπτά, το υμένιο συνεχίζει να αναπτύσσεται με το πορώδες δίκτυο προσανατολισμένο κάθετα προς το υπόστρωμα (εικόνα SEM 5γ) ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του επιπέδου η οποία σταδιακά προκαλεί πλήρωση των διάκενων μεταξύ των προσανατολισμένων κρυσταλλικών δομών. Αυξάνοντας περαιτέρω τη διάρκεια αντίδρασης σε 5 ώρες, παρά το γεγονός ότι επιτεύχθηκε η πλήρης κάλυψη του υποστρώματος από κρυστάλλους, πραγματοποιήθηκε παράλληλα και ο σχηματισμός κρυστάλλων οι οποίοι δεν διέθεταν τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου στην κορυφή των αρχικών και οι οποίοι διέθεταν προσανατολισμένο πορώδες δίκτυο όπως φαίνεται και στην εικόνα SEM 5δ. Οι κρύσταλλοι αυτοί αυξήθηκαν σε μέγεθος και αριθμό με την αύξηση της διάρκειας αντίδρασης, όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM 5ε η οποία αντιστοιχεί σε υμένιο το οποίο έχει προκύψει κατόπιν αντίδρασης 6 ωρών με το συνολικό του πάχος να παραμένει σχετικά χαμηλό (~2 μm) όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM 5ζ προερχόμενης από την πλάγια όψη του υμενίου.

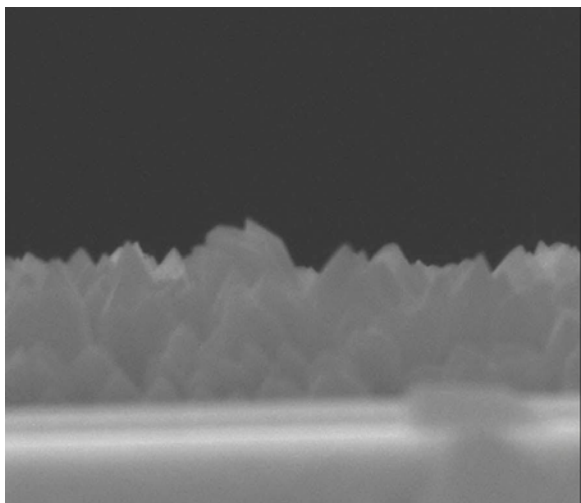


Σχήμα 5: Υμένια *CoAPO-5* προερχόμενα από αντιδρώντα μίγματα μοριακής αναλογίας $H_2O:Al_2O_3=200$. (α) Εικόνα SEM και (β) διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X υμενίου που

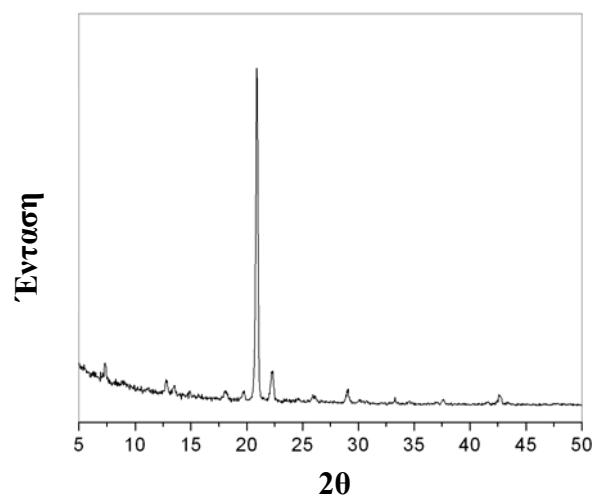
σχηματίστηκε κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 4 ωρών.(γ) Εικόνα SEM υμενίου του οποίου η ανάπτυξη διήρκησε 4, 5 ώρες. Ανάπτυξη κρυστάλλων με το δίκτυο πόρων τους να μη διαθέτει τον προτιμητέο προσανατολισμό, λαμβάνει χώρα κατόπιν αντίδρασης διάρκειας (δ) 5 ωρών, και (ε), (ζ) 6 ωρών. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 5 μm.

Με σκοπό να περιοριστεί ακόμα περισσότερο η κρυσταλλική ανάπτυξη με έναν μη προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου αυξήσαμε παιρετέρω την μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3$ του αντιδρώντος μίγματος σε 300 και το σχήμα 6 περιλαμβάνει εικόνες SEM και τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υμενίων που αντιστοιχούν σε αυτή την αναλογία. Για διάρκεια αντίδρασης 4 ωρών αναπτύσσονται εξαγωνικοί κρύσταλλοι σε κάθετη διευθέτηση ως προς το υπόστρωμα του άξονα c, σχηματίζοντας ένα υμένιο πάχους 2 μm όπως φαίνεται από την εικόνα SEM 6α. Το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 6β πιστοποιεί τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου. Για υψηλότερους χρόνους αντίδρασης, οι κρύσταλλοι συνεχίζουν να αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα c και με κάθετη διευθέτηση του άξονα c ως προς το υπόστρωμα (c-out-of-plane) όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM 6γ που αντιστοιχεί σε υμένιο το οποίο προέκυψε κατόπιν ολοκλήρωσης 5 ωρών αντίδρασης, ενώ δεν υπάρχει ένδειξη κρυσταλλικής ανάπτυξης με το πορώδες δίκτυο να μην εμφανίζει τον προτιμητέο προσανατολισμό όπως υποδεικνύει και η εικόνα SEM 6δ. Η εικόνα αυτή αντιστοιχεί σε εγκάρσια τομή του υμενίου και τη διατήρηση του προτιμητέου προσανατολισμού πιστοποιεί το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 6ε, το οποίο αντιστοιχεί σε υμένιο το οποίο προέκυψε με το πέρας 6 ωρών αντίδρασης.

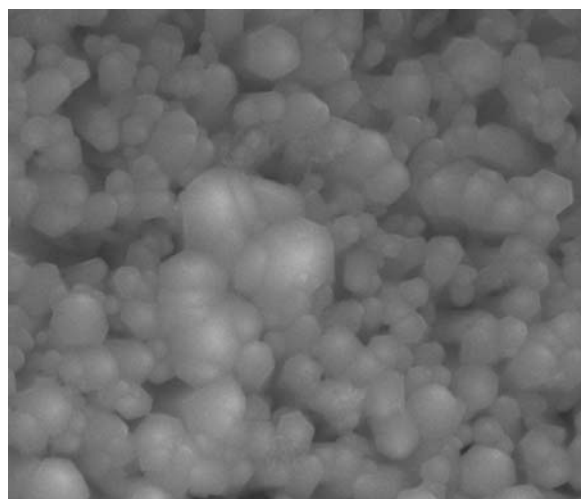
(α)



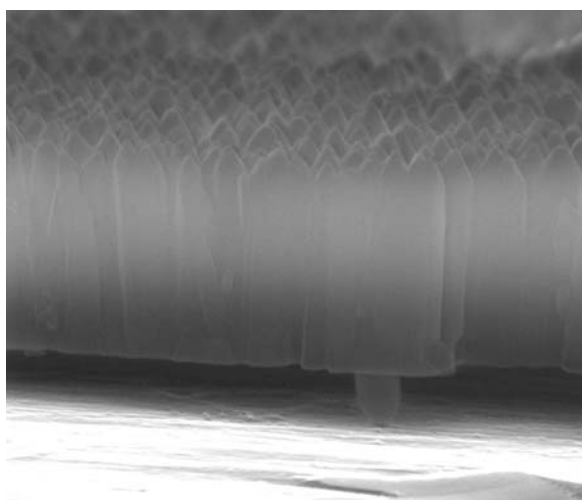
(β)



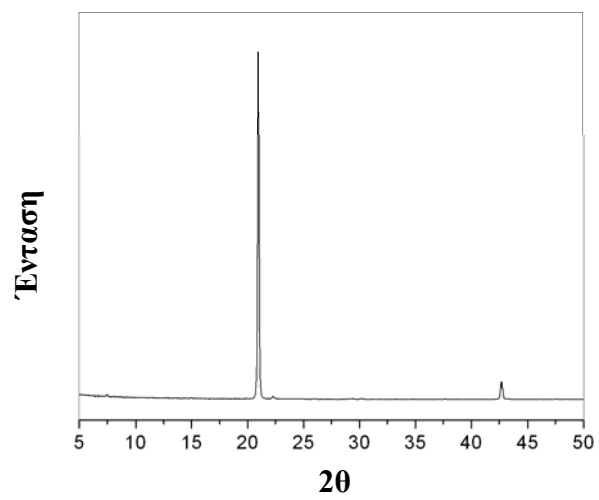
(γ)



(δ)

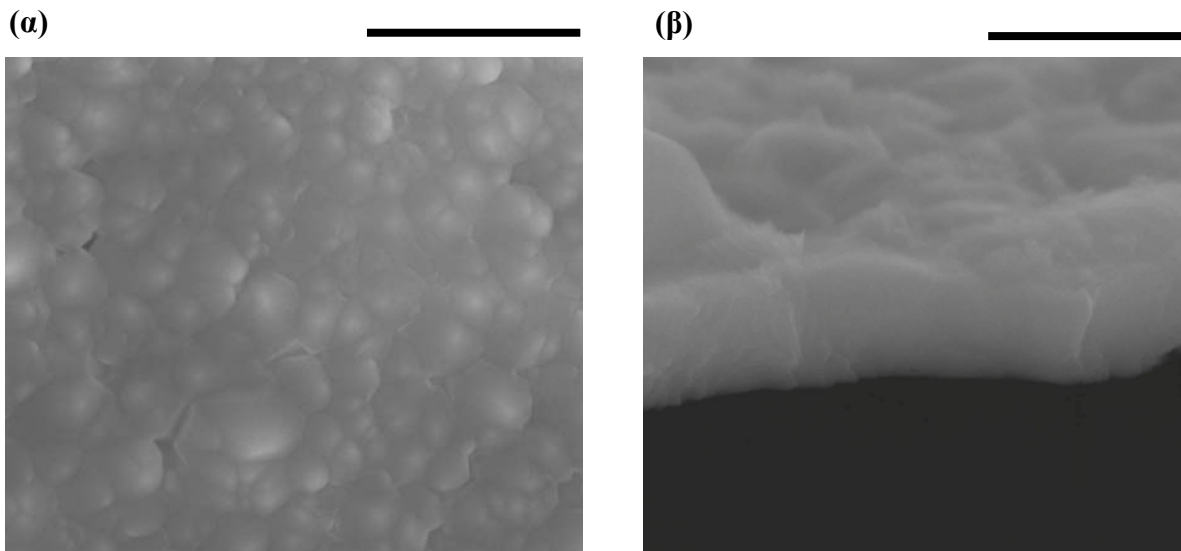


(ε)



Σχήμα 6: Υμένια CoAPO-5 προερχόμενα από αντιδρώντα μίγματα μοριακής αναλογίας $H_2O:Al_2O_3=300$ κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας (α), (β) 4 ωρών, (γ) 5 ωρών και (δ), (ε) 6 ωρών. Δεν παρατηρείται κρυσταλλική που να έχει διεξαχθεί ακολουθώντας τον μη προτιμητέο προσανατολισμό του δικτύου πόρων ακόμη και για εκτεταμένους χρόνους ανάπτυξης. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 5 μm .

Επειδή όμως σκοπός ήταν η πλήρης κάλυψη των διακρυσταλλικών κενών των λεπτών υμενίων που προκύπτουν από τα μίγματα ενδιάμεσων μοριακών αναλογιών $H_2O:Al_2O_3$, τα υμένια αυτά υποβλήθηκαν τα υμένια αυτά σε μία τριτοταγή ανάπτυξη χρησιμοποιώντας συμπυκνωμένα αντιδρώντα μίγματα με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=100$ ώστε να επιτευχθεί η κατά μήκος του επιπέδου διακρυσταλλική ανάπτυξη των δευτεροταγών κρυστάλλων με τον προτιμητέο προσανατολισμό να διατηρείται. Η εικόνα SEM α του σχήματος 7 αντιστοιχεί σε υμένιο το οποίο προέκυψε από αντιδρόν μίγμα με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=300$ και διάρκεια δευτεροταγούς ανάπτυξης 4 ωρών και του οποίου αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες SEM παρουσιάζονται στο σχήμα 6 (εικόνες α, β, γ) κατόπιν υποβολής του σε τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία διάρκειας 2 ωρών και 20 λεπτών σε θερμοκρασία 150 °C. Συγκρίνοντας τις εικόνες SEM 6α και 7α διαπιστώνεται ότι τα διακρυσταλλικά κενά καλύφθηκαν πλήρως και προκύπτει ένα υμένιο με συνεκτικότητα, δίχως να εμφανίζει κάποια ένδειξη κρυσταλλικής ανάπτυξης με τον άξονα c να μην ακολουθεί τον προτιμητέο προσανατολισμό. Η εικόνα SEM 7β προερχόμενη από την εγκάρσια τομή του υμενίου, αντιστοιχεί σε τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία διάρκειας 3 ωρών του αντίστοιχου υμενίου το οποίο έχει αναπτυχθεί δευτεροταγώς από μίγμα αντίδρασης με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=200$ για διάρκεια 4 ωρών και 30 λεπτών. Το δευτεροταγώς ανεπτυγμένο υμένιο απεικονίζεται στην φωτογραφία SEM 5γ, και συγκρίνοντας τις δύο εικόνες, υποδεικνύεται ότι η τριτοταγής ανάπτυξη δεν προκαλεί αύξηση του πάχους του υμενίου το οποίο διατηρείται σε 2,5 μm κατά προσέγγιση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην κατά μήκος του επιπέδου (in-plane) κρυσταλλική ανάπτυξη κατά τη διάρκεια της τριτοταγούς υδροθερμικής κατεργασίας, η οποία λαμβάνει χώρα υπό τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, κατά τη διάρκεια της οποίας ο προτιμητέος προσανατολισμός διατηρείται.

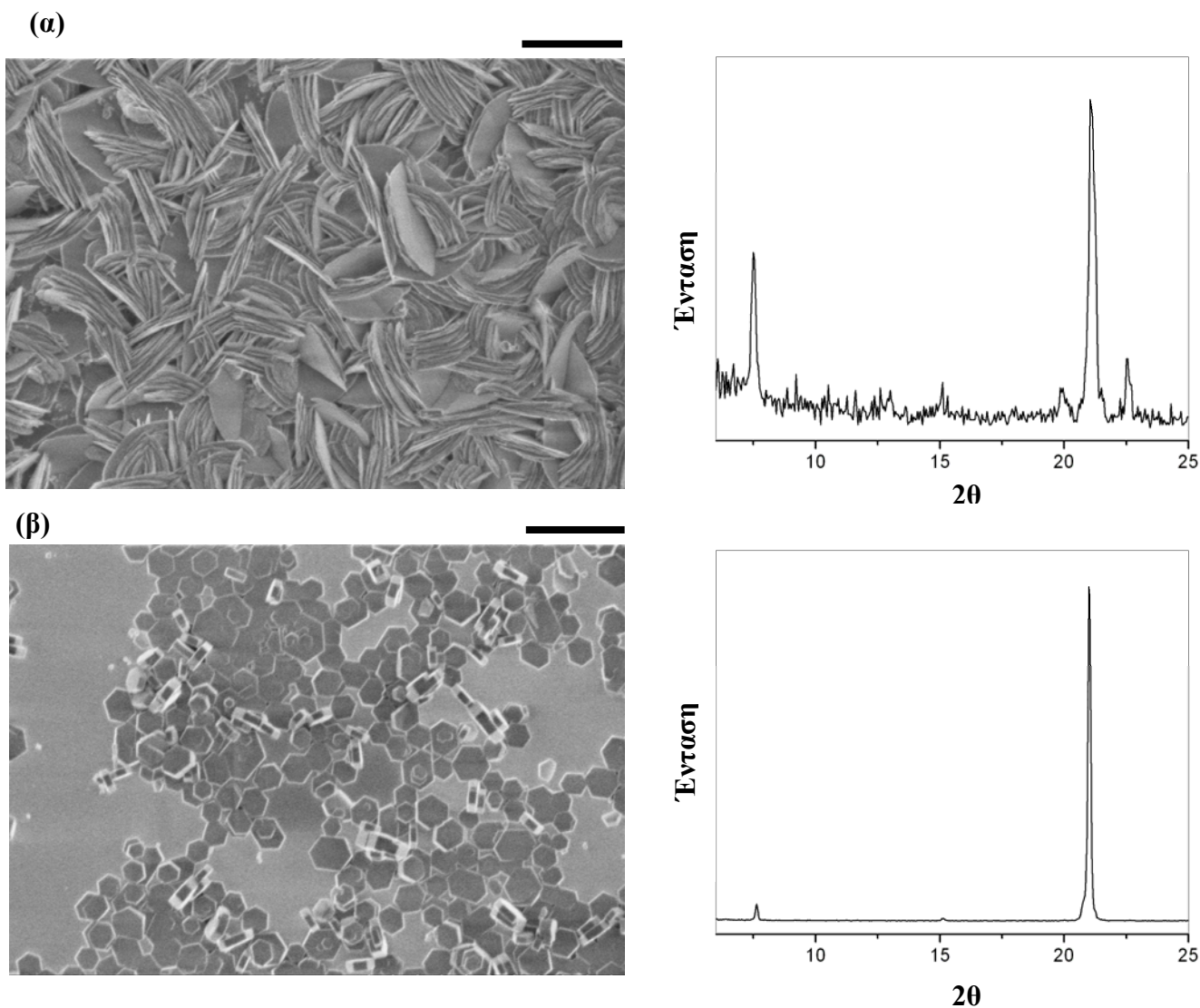


Σχήμα 7: Τριτοταγής και παράλληλη ως προς το επίπεδο (*in plane*) κρυσταλλική ανάπτυξη, (α) υμενίου το οποίο αντιστοιχεί σε μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=300$ κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 4 ωρών (εικόνα SEM 5α) και (β) υμενίου το οποίο αντιστοιχεί σε μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=200$ κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 4,5 ωρών (εικόνα SEM 4γ). Η τριτοταγής υδροθερμική κατεργασία διήρκησε 2 ώρες και 20 λεπτά (α) και 3 ώρες (β). Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 5 μm .

3.3. Θερμική προκατεργασία του αντιδρώντος μίγματος

Έχοντας ως σκοπό τον πλήρη έλεγχο της πορείας κρυσταλλικής ανάπτυξης στην επιφάνεια του υποστρώματος προστέθηκε μία ακόμα παράμετρος βελτιστοποίησης, η θερμική προκατεργασία του αντιδρώντος μίγματος η οποία προηγήθηκε της διεξαγωγής της δευτεροταγούς ανάπτυξης και η οποία πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικούς χρόνους. Η θερμική αυτή προεπεξεργασία αποσκοπεί στη μεταβολή της δραστηριότητας του αντιδρώντος μίγματος προκαλώντας μία πρώτη κρυστάλλωση, πριν την εισαγωγή του τροποποιημένου με νανοσωματίδια AFI υποστρώματος πυριτίου και εξετάζεται η επίδραση της προκρυστάλλωσης αυτής στη μορφολογία των τελικών υμενίων AFI. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο και σε θερμοκρασία αντίστοιχη εκείνης της κρυσταλλικής ανάπτυξης του υμενίου (150 °C), χρησιμοποιώντας αντιδρόν μίγμα με μοριακή σύσταση $Al_2O_3:1.3P_2O_5:(0.025CoO):1.2TEA:100H_2O$. Υπό τις συνθήκες αυτές, κρυστάλλωση φαίνεται να επιτυγχάνεται μετά από σύντομη διάρκεια

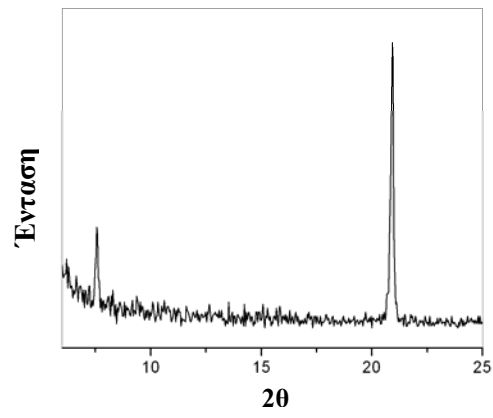
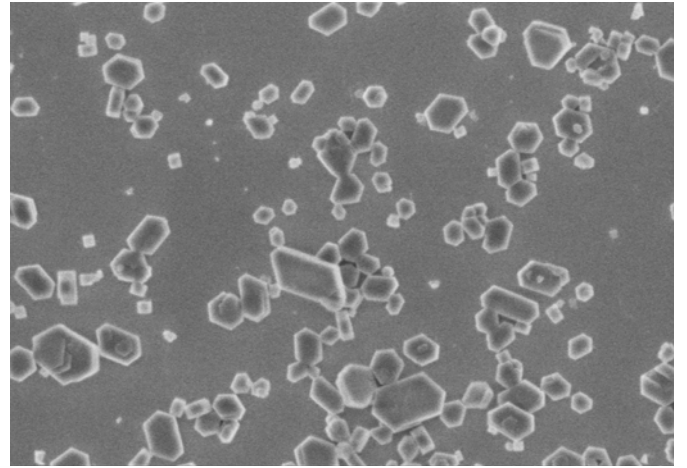
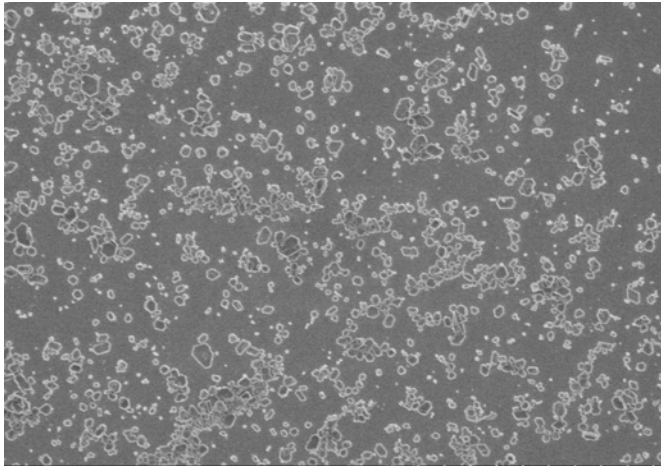
αντίδρασης 10 ωρών γεγονός που τεκμηριώνεται από την εικόνα SEM 2α των κρυστάλλων που παρήχθησαν από αντιδρόν μίγμα ίδιας σύστασης κατόπιν αντίστοιχης δεκάωρης αντίδρασης. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι προκρυστάλλωσης στα πειράματα αυτά ώστε να τροποποιηθεί η συγκέντρωση των διαθέσιμων συστατικών των συμπυκνωμένων αυτών μιγμάτων προτού διεξαχθεί η δευτεροταγής ανάπτυξη. Η διάρκεια της προκατεργασίας αυτής, η έκταση δηλαδή της πρώτης κρυστάλλωσης αποδείχθηκε ότι επηρέασε καθοριστικά τα χαρακτηριστικά του τελικού υμενίου. Στο σχήμα 8 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM υμενίων που προέκυψαν κατόπιν θερμικής προκατεργασίας για διαφορετικούς χρόνους συνοδευμένες από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υμενίων αυτών. Μία προκρυστάλλωση 10 ωρών ευνοεί την ανάπτυξη επίπεδων φυλλωδών κρυστάλλων (flakelike εικόνα SEM 8α) εξαιτίας της ταχείας κρυσταλλικής ανάπτυξης, η οποία πραγματοποιείται σε κατεύθυνση κάθετη ως προς τους πόρους AFI και η οποία προκλήθηκε από την σχετικά υψηλή συγκέντρωση των συστατικών τα οποία παρέμειναν διαθέσιμα στο θερμικά προκατεργασμένο μίγμα αντίδρασης. Επιπλέον, ο γρήγορος ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης οδήγησε στη ανάπτυξη μίας πληθώρας κρυστάλλων των οποίων το πορώδες δίκτυο δεν ακολουθούσε τον προτιμητέο προσανατολισμό, γεγονός που στοίχισε στην ποιότητα του τελικού υμενίου. Αυξάνοντας τη διάρκεια προκρυστάλλωσης σε 24 ώρες, ο ρυθμός της κρυσταλλικής ανάπτυξης μειώθηκε σημαντικά ευνοώντας την ανάπτυξη κατά μήκος του κρυσταλλικού άξονα c με αποτέλεσμα να προκύψουν εξαγωνικοί κρύσταλλοι χαμηλού πάχους, ενώ περιορίστηκε σημαντικά η εμφάνιση κρυσταλλικής ανάπτυξης που δεν ακολουθούσε τον προτιμητέο προσανατολισμό του άξονα c ως προς το υπόστρωμα όπως υποδεικνύει η εικόνα SEM και πιστοποιεί το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του σχήματος 8β. Η ανάπτυξη παρ'όλα αυτά είναι αρκετά γρήγορη ώστε να επιτευχθεί η πλήρης κάλυψη του υποστρώματος δίχως να κάνουν την εμφάνιση τους κρύσταλλοι που να αναπτύσσονται, ακολουθώντας έναν μη προτιμητέο προσανατολισμού του πορώδους δικτύου.



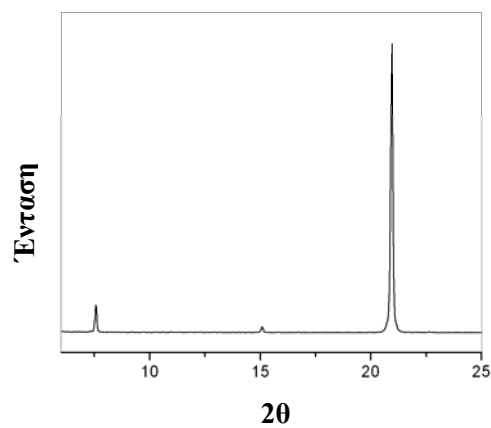
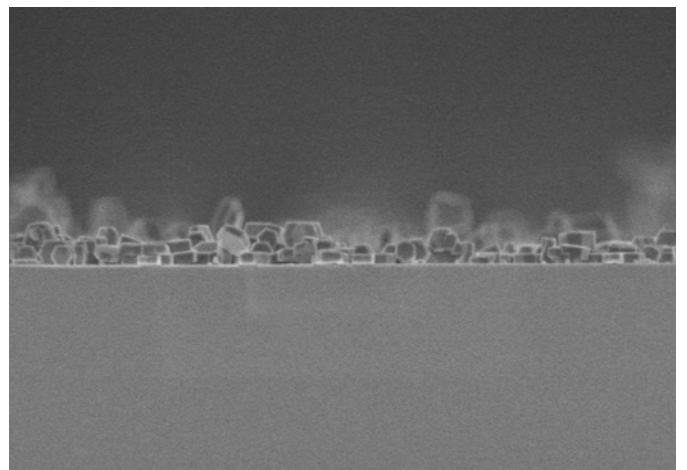
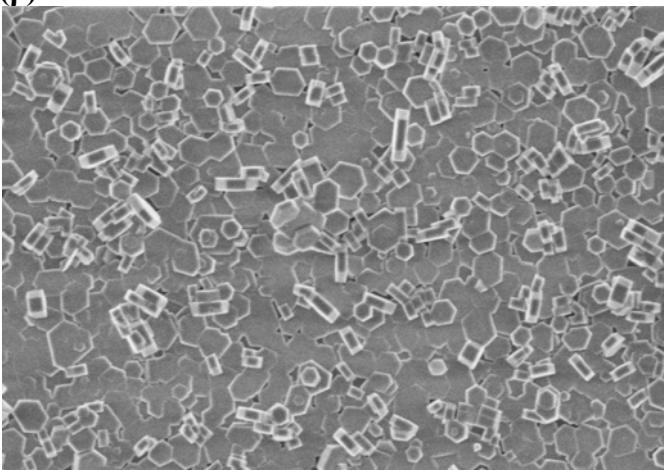
Σχήμα 8: Τροποποίηση της κρυσταλλικής μορφολογίας μεταβάλλοντας τη διάρκεια θερμικής προκατεργασίας του αντιδρώντος μίγματος. Οι εικόνες SEM (αριστερά), συνοδευμένες από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (δεξιά) των υμενίων CoAPO-5 τα οποία αναπτύχθηκαν κατόπιν θερμικής προκατεργασίας και διάρκειας δευτεροταγούς ανάπτυξης (α) 10 ωρών, 1 ώρας και 30 λεπτών και (β) 24 ωρών και 2 ωρών αντίστοιχα. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 2 μm .

Το σχήμα 9 παρουσιάζει εικόνες SEM συνοδευμένες από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X υμενίων CoAPO-5 κατόπιν προκρυστάλλωσης διάρκειας 30 ωρών.

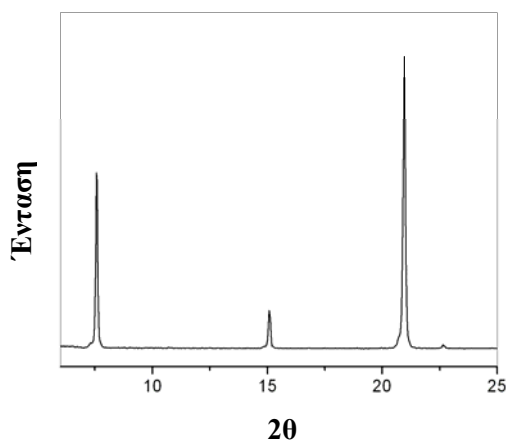
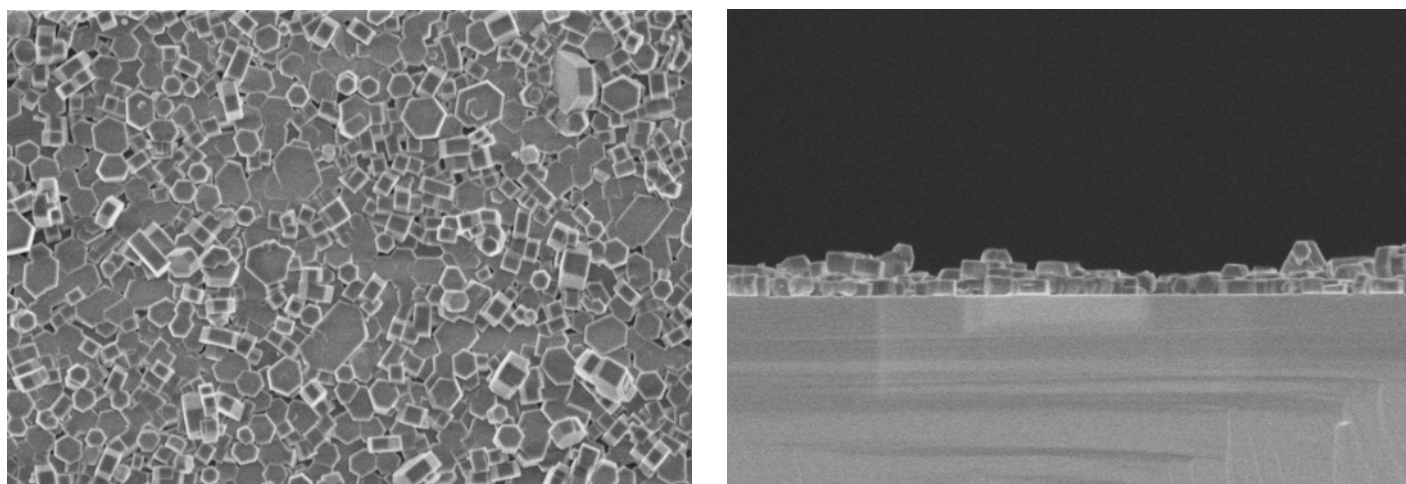
(α)



(β)



(γ)

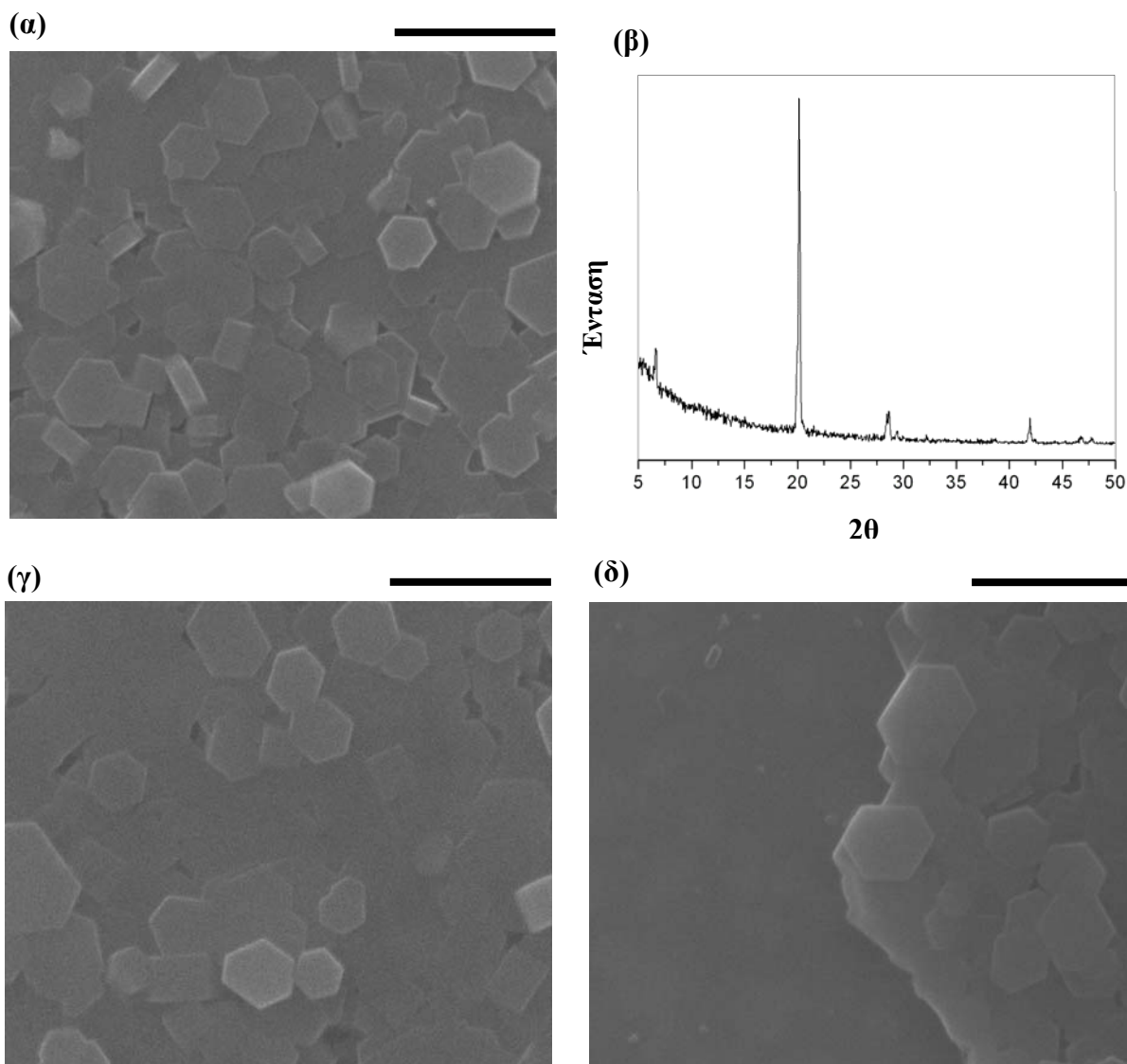


Σχήμα 9: Εικόνες SEM συνοδευμένες από τα αντίστοιχα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X υμενίων CoAPO-5 τα οποία προέκυψαν κατόπιν θερμικής προκατεργασίας διάρκειας 30 ωρών και δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας (α) 2 ωρών, (β) 2 ωρών και 30 λεπτών και (γ) 3 ωρών. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 2 μm.

Κατόπιν μίας δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 2 ωρών, έχει ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων AFI και κάνουν την εμφάνιση τους κρύσταλλοι με κατά μέσο όρο πλάτος της τάξης των 500 nm και κατά μέσο όρο πάχος της τάξης των 200 nm οι οποίοι διαθέτουν μία ευρεία κατανομή μεγεθών. Όπως υποδεικνύεται από τις αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του σχήματος 9α, οι κρύσταλλοι παρά το μικρό τους μέγεθος έχουν την τάση να αποκτήσουν εξαγωνικό σχήμα ενώ αναπτύσσονται με τους πόρους προσανατολισμένους κάθετα προς το υπόστρωμα (η επίπεδη επιφάνεια προσανατολίζεται παράλληλα ως προς το επίπεδο) ακολουθώντας τον προσανατολισμό

των νανοσωματιδίων, ενώ κάνουν την εμφάνιση τους και μερικοί κρύσταλλοι των οποίων το πορώδες δίκτυο προσανατολίζεται παράλληλα προς το υπόστρωμα οι οποίοι πιθανώς προκύπτουν από ανάπτυξη ενός χαμηλού ποσοστού νανοσωματιδίων που δεν διαθέτουν τον προτιμητέο προσανατολισμό. Ο κάθετος προσανατολισμός των πόρων AFI ως προς το υπόστρωμα πιστοποιείται από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του σχήματος 8α που δείχνει έναν ελάχιστο λόγο εντάσεων των περιθλάσεων (100):(002). Κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 2 ωρών και 30 λεπτών επιτεύχθηκε ικανοποιητική διακρυσταλλική ανάπτυξη με τη διαμόρφωση ενός υμενίου πάχους 500 nm κατά προσέγγιση όπως φαίνεται και από την εικόνα SEM του σχήματος 9β. Η εικόνα SEM της εγκάρσιας τομής του υμενίου δηλώνει ότι στην επιφάνεια του υποστρώματος έχει αναπτυχθεί ένα μονοστοιβαδικό υμένιο από κρυστάλλους, το πορώδες δίκτυο των οποίων διαθέτει τον προτιμητέο προσανατολισμό, ενώ μία δεύτερη κρυσταλλική στοιβάδα κάνει την εμφάνιση της σε ορισμένες περιοχές του υποστρώματος. Η παρουσία ενός μικρού αριθμού κρυστάλλων με ανεπιθύμητο προσανατολισμό, οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια των προσανατολισμένων είναι επίσης εμφανής. Το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του παραπάνω υμενίου παρ'όλα αυτά πιστοποιεί ότι ο αριθμός των κρυστάλλων οι οποίοι δεν εμφανίζουν τον προτιμητέο προσανατολισμό, είναι περιορισμένος σε σύγκριση με τον αριθμό των κρυστάλλων των οποίων οι πόροι διευθετούνται κάθετα προς το υπόστρωμα όπως υποδεικνύει και η σημαντική ενίσχυση της ανάκλασης που αντιστοιχεί στο επίπεδο (002). Για μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες δευτεροταγούς ανάπτυξης (π.χ 3 ώρες) το πάχος του υμενίου αυξάνεται ενώ αυξάνεται και ο αριθμός των κρυστάλλων που σχηματίζονται χωρίς το πορώδες δίκτυο τους να διαθέτει τον προτιμητέο προσανατολισμό γεγονός που αποδεικνύεται από την εικόνα SEM και το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του σχήματος 9γ.

Με σκοπό να ενισχυθεί ακόμα περισσότερο το ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης και να ελαχιστοποιηθεί η παρουσία κρυστάλλων με πόρους διευθετημένους παράλληλα προς το υπόστρωμα, αυξήθηκε η διάρκεια της θερμικής προκατεργασίας την οποία διαδέχθηκε ανάλογη αύξηση της διάρκειας δευτεροταγούς ανάπτυξης. Το σχήμα 10 περιλαμβάνει εικόνες SEM καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του υμενίου το οποίο προέκυψε κατόπιν προκρυστάλλωσης 48 ωρών του μίγματος αντίδρασης.

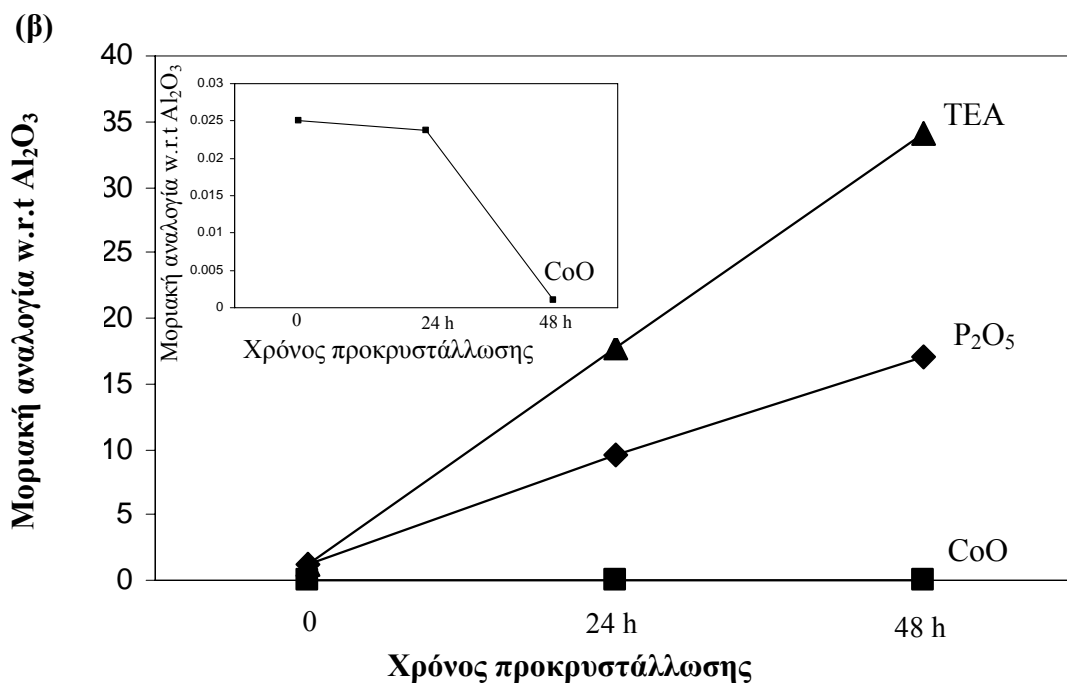
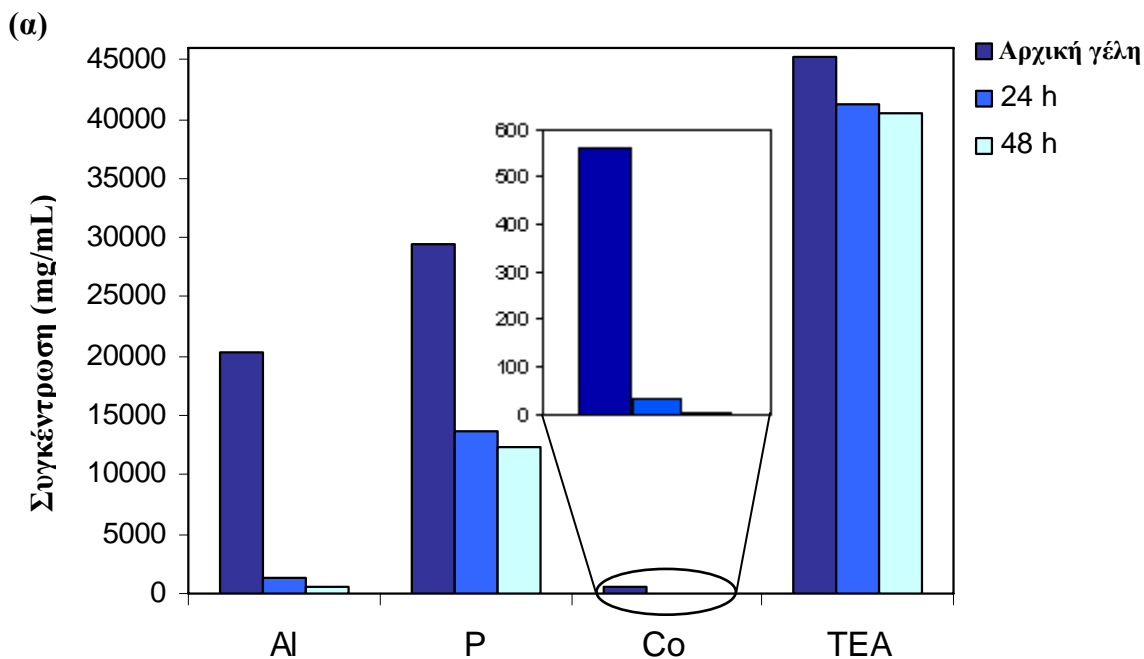


Σχήμα 10: Υμένια CoAPO-5 τα οποία προέκυψαν κατόπιν θερμικής προκατεργασίας διάρκειας 48 ωρών. Η δευτεροταγής ανάπτυξη διήρκησε (α), (β) 6 ώρες και (γ), (δ) 7 ώρες. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 2 μm .

Στη φωτογραφία SEM 10α απεικονίζονται οι κρυστάλλοι εξαγωνικού σχήματος οι οποίοι προέκυψαν κατόπιν σύνθεσης διάρκειας 6 ωρών και οι οποίοι φαίνεται να σχηματίζουν ένα συνεκτικό και υψηλού ποσοστού διακρυσταλλικής ανάπτυξης υμένιο, στο οποίο το πορώδες δίκτυο είναι προσανατολισμένο κάθετα προς το υπόστρωμα, γεγονός που πιστοποιείται από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 10β. Αυξάνοντας τον χρόνο αντίδρασης σε 7 ώρες και διατηρώντας το χρόνο προκρυστάλλωσης σταθερό (48 ώρες), η διακρυσταλλική ανάπτυξη παρουσίασε περαιτέρω βελτίωση καθώς επιτεύχθηκε η πλήρης κάλυψη του υμενίου όπως

υποδεικνύεται από την εικόνα SEM 10γ, δίχως να παρατηρείται κρυσταλλική ανάπτυξη με παράλληλο ως προς το υπόστρωμα προσανατολισμό του πορώδους δικτύου. Υπό τις παραπάνω συνθήκες συνεπώς, έχουν επαυξηθεί τόσο η κρυσταλλική συνεκτικότητα του υμενίου όσο και ο προτιμητέος προσανατολισμός του πορώδους δικτύου του, ενώ το πάχος του διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (της τάξης του 1 μm) όπως υποδεικνύεται και από την εικόνα SEM 10δ. Τα πειράματα θερμικής προκατεργασίας/ δευτεροταγούς ανάπτυξης συνεχίστηκαν δοκιμάζοντας εκτεταμένους χρόνους θερμικής προκατεργασίας (πχ 60 ώρες) και κρυσταλλικής ανάπτυξης αλλά σε κάθε περίπτωση εμφανίζονταν δυσκολίες είτε όσον αφορά την επίτευξη της πλήρους κάλυψης του υποστρώματος είτε την κρυσταλλική ανάπτυξη με προτιμητέα την κάθετη διεύθυνση του κρυσταλλικού άξονα c ως προς το υπόστρωμα. Οι ενδιάμεσοι χρόνοι θερμικής προκατεργασίας συνεπώς, συνοδευμένοι από ανάλογους χρόνους δευτεροταγούς ανάπτυξης αποδείχθηκαν ιδανικοί συνδυασμοί με σκοπό τη σύνθεση ενός συνεκτικού υμενίου χαμηλού πάχους, στο οποίο ο κάθετος ως προς το υπόστρωμα προσανατολισμός του άξονα ανάπτυξης c (άξονας των πόρων) διατηρείται.

Με σκοπό να συσχετιστούν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των τελικών υμενίων με τη χημική σύσταση των θερμικά προκατεργασμένων αντιδρώντων μιγμάτων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των υπερκείμενων υγρών (των τμημάτων δηλαδή των υγρών που μετά το πέρας της θερμικής προκρυστάλλωσης και κατά τη διάρκεια της δευτεροταγούς ανάπτυξης βρίσκονται σε επαφή με το υπόστρωμα) κατόπιν διαφορετικών χρόνων προκρυστάλλωσης. Οι συγκεντρώσεις του υπερκείμενου υγρού σε αργίλιο, φώσφορο, κοβάλτιο και τριαιθυλαμίνη με το πέρας 24 και 48 ωρών προκρυστάλλωσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα α του σχήματος 11 και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους στο αντιδρόν μίγμα. Υψηλοί χρόνοι προκρυστάλλωσης (24h και 48h) των αρχικά συμπυκνωμένων αντιδρώντων μιγμάτων προκάλεσαν σημαντική μείωση της ποσότητας των συστατικών που καταναλώθηκαν για το σχηματισμό της κρυσταλλικής σκόνης με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αραίωση των εναπομειναντων συστατικών του αντιδρώντος υγρού γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και οπτικά από τη μετάπτωση του υπερκείμενου υγρού από “γαλακτώδες” σε διαυγές. Οι αλλαγές που προκαλούνται στην περιεκτικότητα των συστατικών του αντιδρώντος υγρού, εξαιτίας της προκρυστάλλωσης, επιδρούν τόσο στη μορφολογία των κρυστάλλων όσο και στα χαρακτηριστικά του τελικού υμενίου.



Σχήμα 11: Χαρακτηρισμός των θερμικά κατεργασμένων πρόδρομων μιγμάτων. (α) Συγκεντρώσεις Al, P, Co, και TEA όπως υπολογίστηκαν από την στοιχειακή ανάλυση και την ανάλυση ICP πριν και κατόπιν της θερμικής κατεργασίας για διάρκεια 24 και 48 ωρών. (β) Μεταβολή των μοριακών κλασμάτων ως προς το Al₂O₃ συναρτήσει της διάρκειας προκρυστάλλωσης.

Από την ανάλυση της χημικής σύστασης του υπερκείμενου υγρού φαίνεται να λαμβάνει χώρα σημαντική μείωση της συγκέντρωσης αργιλίου και φωσφόρου κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών προκρυστάλλωσης, ενώ η μείωση της συγκέντρωσης των συστατικών αυτών γίνεται κατά πολύ λιγότερο σημαντική για υψηλότερους χρόνους προκρυστάλλωσης. Επιπλέον, το μεγαλύτερο ποσοστό κοβαλτίου μεταφέρεται από το υπερκείμενο υγρό στο στερεό το οποίο καταβυθίζεται κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών προκρυστάλλωσης. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της ανάλυσης ICP στο στερεό που ανακτήθηκε μετά την καταβύθιση του, εκτιμάται ότι 95% και 99,8% κατά προσέγγιση από την αρχική ποσότητα κοβαλτίου κατόπιν 24 και 48 ωρών θερμικής προκατεργασίας, αντίστοιχα, εντοπίζεται στο στερεό. Αντίθετα παρατηρείται μία σχετικά χαμηλή κατανάλωση της τριαιθυλαμίνης για το σύνολο των χρόνων θερμικής προκατεργασίας που εξετάστηκαν. Η αντιστρόφως ανάλογη μείωση της ποσότητας αργιλίου έναντι εκείνης του φωσφόρου στο υπερκείμενο υγρό και το χαμηλό ποσοστό τριαιθυλαμίνης το οποίο καταναλώθηκε, σε σύγκριση με εκείνο που θα αναμενόταν για τους υψηλής ποιότητας κρυστάλλους CoAPO-5, οφείλονται στο σχηματισμό μίας σημαντικής ποσότητας άμορφου υλικού, το οποίο και καταβυθίζεται με τους κρυστάλλους κατά την διάρκεια της προκρυστάλλωσης, κάτι που έχει πιστοποιηθεί τόσο μέσω της ανάλυσης SEM όσο και από την περίθλαση ακτίνων X του ανακτηθέντος στερεού. Πραγματικά, βασιζόμενοι στο γεγονός ότι η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού σκελετού αποτελείται από 24 άτομα T (T= Al, P, Co), εάν θεωρηθεί ότι η συνολική ποσότητα των ατόμων T που υπολογίστηκε στο στερεό, ανήκει στο κρυσταλλικό υλικό, ο αριθμός των μορίων τριαιθυλαμίνης ανά μοναδιαία κυψελίδα κατόπιν προκρυστάλλωσης διάρκειας 24 ωρών υπολογίζεται να είναι 0,8, χαμηλότερος από τον αναφερόμενο για τους κρυστάλλους CoAPO-5 (1,27) [126]. Παρ' όλα αυτά, η παρουσία άμορφου υλικού σε συνδυασμό με το κρυσταλλικό στερεό δικαιολογεί το χαμηλό αυτό ποσοστό σε τριαιθυλαμίνη, δεδομένου ότι ένα σημαντικό ποσοστό των ατόμων T στην πραγματικότητα δεν ανήκει στους κρυστάλλους αλλά στο άμορφο υλικό. Κατόπιν προκρυστάλλωσης διάρκειας 48 ωρών, ο αριθμός των μορίων τριαιθυλαμίνης ανά μοναδιαία κυψελίδα αυξάνεται σε ~1, εξαιτίας κυρίως του περιορισμού της άμορφης φάσης που σχηματίστηκε σε σχέση με την κρυσταλλική, λόγω της αύξησης του χρόνου αντίδρασης με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό των ατόμων T που ανήκουν στους κρυστάλλους. Η μεταβολή της μοριακής αναλογίας των συστατικών στο υπερκείμενο υγρό συναρτήσει του χρόνου προκρυστάλλωσης, η οποία παριστάνεται στο διάγραμμα

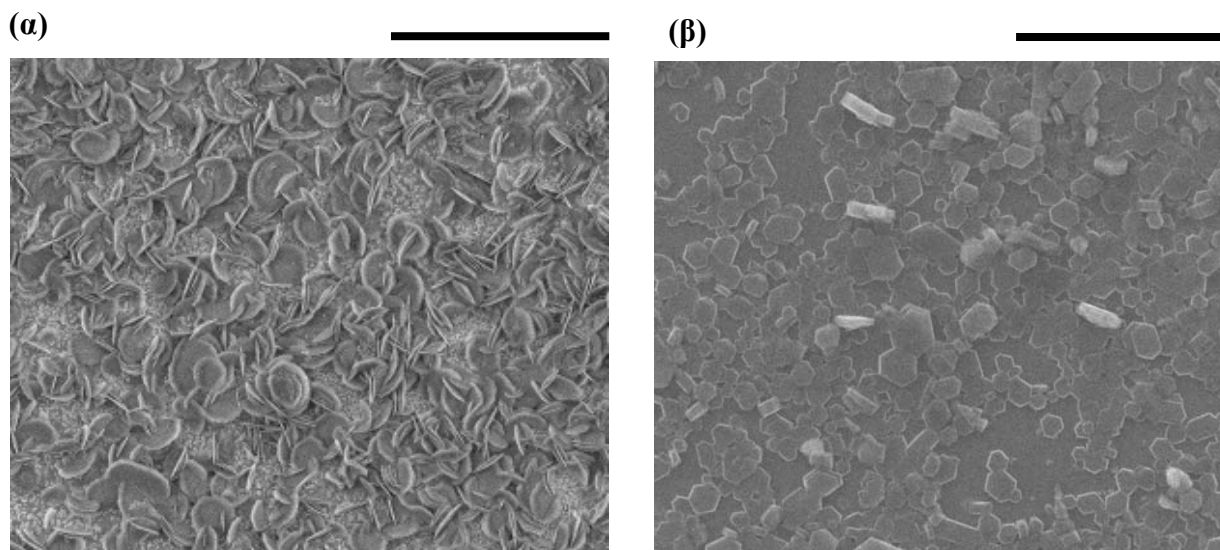
11β υποδεικνύει ότι οι μοριακές αναλογίες πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) και τριαιθυλαμίνης ως προς το οξειδίο του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνονται σχεδόν γραμμικά συναρτήσει του χρόνου θερμικής κατεργασίας, φθάνοντας σε κατά προσέγγιση τιμές 15 και 35, αντίστοιχα, κατόπιν προκρυστάλλωσης διάρκειας 48 ωρών. Οι μοριακές αυτές αναλογίες είναι σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο αρχικό αντιδρόν μίγμα όπου οι τιμές τους είναι 1,3 και 1,2. Ταυτόχρονα, η μοριακή αναλογία $CoO:Al_2O_3$ μειώνεται συναρτήσει του χρόνου προκρυστάλλωσης και η ποσότητα κοβαλτίου έχει σχεδόν εξαντληθεί μετά το πέρας 48 ωρών όπως φαίνεται και στα εσωτερικά γραφήματα των διαγραμμάτων 11 α,β.

Λαμβάνοντας αποκλειστικά υπόψη την υψηλή περιεκτικότητα σε νερό των υπερκείμενων υγρών μετά την ολοκλήρωση της πρώτη κρυστάλλωσης, και στα οποία έπειτα πραγματοποιείται η δευτεροταγής ανάπτυξη, θα περίμενε κανείς ότι οι κρύσταλλοι θα ακολουθούσαν συμπεριφορά ανάπτυξης ανάλογη με εκείνη των κρυστάλλων που προέκυψαν από αντιδρώντα μίγματα με υψηλή μοριακή αναλογία $H_2O: Al_2O_3$, υμένια δηλαδή με αρκετά υψηλό πάχος αποτελούμενα από επιμήκεις πρισματικούς κρυστάλλους όπως φαίνεται και στην εικόνα SEM 4β. Παρ'όλα αυτά, οι υψηλές μοριακές αναλογίες σε αμίνη και πεντοξειδίο του φωσφόρου των προκατεργασμένων αντιδρώντων μιγμάτων, όπως παρουσιάζονται και στα διαγράμματα 11β, φαίνεται πως αντισταθμίζουν την υψηλή μοριακή αναλογία σε νερό με αποτέλεσμα να περιορίζεται το μήκος των πρισματικών κρυστάλλων. Τα συμπεράσματα αυτά έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την διερεύνηση της μορφολογίας των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ σε σκόνη από αντιδρώντα μίγματα διαφορετικής σύστασης και τα οποία υπέδειξαν ότι η αύξηση της μοριακής αναλογίας του αντιδρώντος μίγματος σε αμίνη οδηγεί στο σχηματισμό μικρότερων κρυστάλλων, ενώ οι κρύσταλλοι επιδεικνύουν επίσης ανάλογη συμπεριφορά ανάπτυξης όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του πεντοξειδίου του φωσφόρου στο αντιδρόν μίγμα [127]. Επιπλέον, δεδομένου ότι η παρουσία του κοβαλτίου ευνοεί τον σχηματισμό κρυστάλλων μεγαλύτερου μήκους σε σύγκριση με τους μη υποκατεστημένους με κοβάλτιο κρυστάλλους $AlPO_4-5$ [96], η μείωση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο του αντιδρώντος μίγματος η οποία παρατηρήθηκε μετά την πρώτη κρυστάλλωση τους, φαίνεται να συνεισέφερε στο σχηματισμό λεπτότερων υμενίων. Ως εκ τούτου ο αργός ρυθμός πυρήνωσης/κρυσταλλικής ανάπτυξης και το εξαγωνικό σχήμα των κρυστάλλων, επιτεύχθηκαν εξαιτίας της αραίωσης των συστατικών του υπερκείμενου υγρού, κάτι που προκλήθηκε από την προκρυστάλλωση των συμπυκνωμένων αντιδρώντων μιγμάτων, τα

οποία χωρίς αυτή την θερμική προκατεργασία θα ευνοούσαν το σχηματισμό φυλλωδών κρυστάλλων τυχαίου προσανατολισμού όπως υποδεικνύεται και από την εικόνα SEM 4α. Η ισορροπία λοιπόν ανάμεσα στην αραίωση και στις μοριακές αναλογίες των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος μετά από την πρώτη κρυστάλλωση διατήρησε τους κρυστάλλους σε χαμηλό μέγεθος, ώστε τα υμένια που προέκυψαν, να συνδυάζουν τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου, με τη συνεκτικότητα και το χαμηλό του πάχος.

Το ενδιαφέρον λοιπόν συμπέρασμα που προκύπτει είναι, ότι η διεξαγωγή προκρυστάλλωσης επαρκούς διάρκειας ενός συμπτυκνωμένου αντιδρώντος μίγματος περιορίζει σημαντικά την τάση κρυσταλλικής ανάπτυξης με έναν μη προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου ακόμα και από τα αρχικά στάδια σχηματισμού του υμενίου. Προς ενίσχυση των παραπάνω, οι εικόνες SEM α,β του σχήματος 12 αντιστοιχούν σε υμένια που αναπτύχθηκαν κατόπιν θερμικής κατεργασίας διάρκειας 2 και 48 ωρών, αντίστοιχα, με την αντίδραση δευτεροταγούς ανάπτυξης να διακόπτεται προτού σημειωθεί κρυσταλλική ανάπτυξη με τον μη προτιμητέο προσανατολισμό πόρων σε υψηλό ποσοστό. Μία σύγκριση των δύο υμενίων υποδεικνύει, ότι για χαμηλή διάρκεια προκρυστάλλωσης λαμβάνει χώρα κρυσταλλική ανάπτυξη με έναν μη προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου AFI σε υψηλό ποσοστό, από τα αρχικά στάδια ανάπτυξης του υμενίου. Αντίθετα στην εικόνα SEM 12β υμενίου το οποίο αντιστοιχεί σε διάρκεια προκρυστάλλωσης του αντιδρώντος μίγματος 48 ωρών, παρατηρούνται ελάχιστοι κρύσταλλοι των οποίων το πορώδες δίκτυο δεν προσανατολίζεται κάθετα προς το υπόστρωμα, υποδεικνύοντας έτσι ότι το υμένιο στη δεύτερη περίπτωση (προκατεργασία 48 ωρών) ξεκίνησε να αναπτύσσεται ακολουθώντας τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου και εξελίχθηκε τελικά σε ένα συνεκτικό υμένιο, διατηρώντας τον προτιμητέο προσανατολισμό του άξονα c κάθετα προς το υπόστρωμα (σχήμα 10). Εν κατακλείδι, η απουσία σταδιακής μετάπτωσης από την κρυσταλλική ανάπτυξη με τυχαίο προσανατολισμό, στην κρυσταλλική ανάπτυξη με προτιμητέο προσανατολισμό (c-preffered-orientation), υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός αυτών των προσανατολισμένων και χαμηλού πάχους υμενίων δεν βασίζεται στον ανταγωνιστικό μηχανισμό κρυσταλλικής ανάπτυξης. Ο εν λόγω μηχανισμός βασίζεται στην επικράτηση των κρυστάλλων που αναπτύσσονται με τον κρυσταλλικό άξονα c προσανατολισμένο κάθετα προς το υπόστρωμα εφόσον αναπτύσσονται ταχύτερα σε σύγκριση με εκείνους που ακολουθούν τυχαίο προσανατολισμό ανάπτυξης, ανακόπτοντας έτσι την ανάπτυξη τους. Στην περίπτωση αντίθετα κρυσταλλικής

ανάπτυξης κατόπιν προκατεργασίας 48 ωρών, το υμένιο σχηματίζεται από αρχικά κρυσταλλικά νανοσωματίδια AFI τα οποία διαθέτουν προτιμητέο προσανατολισμό του δικτύου πόρων και τα οποία συνεχίζουν να αναπτύσσονται ακολουθώντας τον προτιμητέο αυτόν προσανατολισμό.



Σχήμα 12: Αρχικά στάδια σχηματισμού του υμενίου κατόπιν θερμικής προκατεργασίας του αντιδρώντος μίγματος διάρκειας (α) 2 ωρών και (β) 48 ωρών. Μία παρατεταμένη διάρκεια προκρυστάλλωσης ευνοεί την κρυσταλλική ανάπτυξη με τον κάθετο προσανατολισμό του άξονα c ως προς το υπόστρωμα, από τα πρώτα κιόλας στάδια σχηματισμού του υμενίου. Οι κλίμακες αντιστοιχούν σε μέγεθος 5 μm .

4. Συμπεράσματα

Η συμπεριφορά ανάπτυξης των κρυσταλλικών υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και των υποκατεστημένων με κοβάλτιο υμενίων $\text{CoAlPO}_4\text{-5}$ έγινε εφικτό να ελεγχθεί με κατάλληλη τροποποίηση των πειραματικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος και πριν από τα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Χρησιμοποιώντας μίγματα σταθερής σύστασης και διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία υδροθερμικής σύνθεσης, δόθηκε έμφαση σε παραμέτρους σχετικές με την προετοιμασία του πρόδρομου μίγματος αντίδρασης ώστε να διαπιστωθεί το ποσοστό στο οποίο αυτές μπορούν να επηρεάσουν την κρυσταλλική ανάπτυξη. Η συστηματική μεταβολή της περιεκτικότητας του αντιδρώντος μίγματος σε νερό, της διάρκειας θερμικής προκατεργασίας, καθώς επίσης και της θερμοκρασίας προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος, προκάλεσε τον σχηματισμό υμενίων με ποικίλα μορφολογικά

χαρακτηριστικά, ενώ βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες σχηματισμού υμενίων των οποίων το πορώδες δίκτυο AFI εμφάνισε τον προτιμητέο κάθετο προσανατολισμό ως προς το υπόστρωμα, συνδυάζοντας επίσης τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της συνεκτικότητας και του χαμηλού πάχους. Χρησιμοποιώντας αντιδρώντα μίγματα ενδιάμεσων αραιώσεων (μοριακές αναλογίες $H_2O:Al_2O_3$ 200 και 300), η εμφάνιση κρυσταλλικής ανάπτυξης με τον μη προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου περιορίστηκε σημαντικά, ενώ παρατηρήθηκε και σημαντική μείωση του πάχους του υμενίου σε ~ 2 μm κατά προσέγγιση κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 4 ωρών σε θερμοκρασία 150 °C. Η τριτοταγής, και κατά μήκος του επιπέδου κρυσταλλική ανάπτυξη, χρησιμοποιώντας συμπτυκνωμένα πρόδρομα μίγματα με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=100$ προκάλεσε την πλήρωση των διακρυσταλλικών κενών, οδηγώντας στο σχηματισμό συνεκτικών υμενίων, χωρίς να προκληθεί είτε αύξηση του πάχους του, είτε κρυσταλλική ανάπτυξη με μη προτιμητέο προσανατολισμό. Οι υψηλοί χρόνοι θερμικής προκατεργασίας (προκρυστάλλωσης) των συμπτυκνωμένων αντιδρώντων μιγμάτων σε θερμοκρασία 150 °C προκάλεσαν το σχηματισμό επίπεδων εξαγωνικών κρυστάλλων οι οποίοι αναπτύχθηκαν με το πορώδες δίκτυο AFI να προσανατολίζεται κάθετα στο υπόστρωμα. Αποτέλεσμα της θερμικής αυτής προκατεργασίας ήταν ο σχηματισμός υμενίων μέσου πάχους 500nm με το δίκτυο πόρων AFI να παρουσιάζει κάθετο προτιμητέο προσανατολισμό ως προς το υπόστρωμα, κατόπιν προκρυστάλλωσης διάρκειας 30 ωρών και δευτεροταγούς ανάπτυξης 2 ωρών και 30 λεπτών. Θερμική προκατεργασία διάρκειας 48 ωρών την οποία διαδέχτηκε δευτεροταγής ανάπτυξη 7 ωρών ενίσχυσε παιρετέρω το ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης, με τον προτιμητέο προσανατολισμό να διατηρείται, ώστε το τελικό υμένιο να αποκτά ένα μέσο πάχος της τάξης του 1 μm . Στο κεφάλαιο λοιπόν αυτό έγινε περιγραφή της σύνθεσης των πρώτων προσανατολισμένων, συνεκτικών και χαμηλού πάχους υμενίων AFI, επιτυγχάνοντας ένα σημαντικό βήμα προς την επίτευξη υψηλής ποιότητας υμενίων, τα οποία να διαθέτουν ένα μονοδιάστατο δίκτυο πόρων, οι εφαρμογές των οποίων θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε νέες προοπτικές σε επιστημονικά πεδία όπως μεμβράνες ταχείας ροής, υποδοχή και οργάνωση μορίων, καθώς επίσης στην σχηματοποιημένη (templated) ανάπτυξη νανοδομών στο εσωτερικό των προσανατολισμένων πόρων με μία σειρά από εν δυνάμει εφαρμογές των τελευταίων που ποικίλουν από ανεπτυγμένους διαχωρισμούς έως οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις υψηλής απόδοσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ $AlPO_4-5$ ΚΑΙ $CoAPO-5$

Σύνοψη

Συνεκτικά υμένια αποτελούμενα από αργιλοφωσφορικούς ζεολιθικούς κρυστάλλους $AlPO_4-5$ και υποκατεστημένους με κοβάλτιο κρυστάλλους $CoAPO-5$ οι οποίοι αναπτύχθηκαν κατά μήκος του άξονα c αποκτώντας πρισματικό σχήμα και με το πορώδες δίκτυο να είναι προσανατολισμένο κάθετα προς το υπόστρωμα, αναπτύχθηκαν σε πορώδη υποστρώματα και υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία ώστε να εξεταστεί η αποδοτικότητα τους σε εν δυνάμει εφαρμογές μεμβρανών. Η μελέτη επίσης των αρχικών σταδίων της κατά μήκος του επιπέδου (in plane) διακρυσταλλικής ανάπτυξης, αποκάλυψε έναν πιθανό μηχανισμό σχηματισμού επίπεδων φυλλωδών κρυστάλλων (flake-like) μεταξύ των αρχικώς διευθετημένων με τον κρυσταλλικό άξονα c σε διεύθυνση κάθετη ως προς το υπόστρωμα πρισματικών κρυστάλλων. Παράμετροι όπως η χημική σύσταση των κρυστάλλων, ($AlPO_4-5$ ή $CoAPO-5$), το υπόστρωμα στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του ζεολιθικού υμενίου (ύαλος, πλακίδιο πυριτίου, μακροπορώδης αλουμίνα), και η μέθοδος πύρωσης (συμβατική, ή αιφνίδια θερμική κατεργασία), εξετάστηκαν ώστε να μελετηθούν οι συνθήκες οι οποίες έθεσαν σε κίνδυνο τη δομική ακεραιότητα των κρυστάλλων κατόπιν της δευτεροταγούς ή τριτοταγούς ανάπτυξης του ζεολιθικού υμενίου με συνέπεια να μειώνεται η λειτουργικότητα του ως μεμβράνη. Η χρήση της μεθόδου αιφνίδιας αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας του ζεολιθικού υμενίου εμπόδισε μερικώς την αποσταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής. Η ποιότητα της ζεολιθικής μεμβράνης εξετάστηκε μέσω πειραμάτων διεξάτμισης (permeation) χρησιμοποιώντας μίγμα τροφοδοσίας, αποτελούμενο από έναν υγρό υδρογονάνθρακα όπως είναι το n -επτάνιο και την ένωση 1,3,5 τριϊσοπροπυλο βενζόλιο (1,3,5 triisopropylbenzene). Η εξέταση της επίδρασης της απομάκρυνσης του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος (τριαιθυλαμίνης), στην κρυσταλλική δομή των προσανατολισμένων πρισματικών κρυστάλλων, παρέχει χρήσιμες διαπιστώσεις όσον αφορά την εν δυνάμει χρήση των μεμβρανών αυτών σε εφαρμογές όπως μοριακοί

διαχωρισμοί, κατάλυση, ή οργάνωση συστοιχιών από φιλοξενούμενα μόρια (host guest assemblies).

1. Εισαγωγή

Από την έναρξη της υποστηριγμένης κρυσταλλικής ανάπτυξης, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες προσπάθειες με στόχο την ελεγχόμενη παρασκευή κρυσταλλικών υμενίων υψηλής ποιότητας, κατά την ανάπτυξη των οποίων εξασφαλίζονται κάποια επιθυμητά χαρακτηριστικά της μικροδομής τους, όπως η συνεκτικότητα των μικροκρυστάλλων κατά την επικάλυψη των υποστρωμάτων, το υψηλό ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης, και η μείωση των κρυσταλλικών ατελειών τα οποία οφείλονται σε αποσταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής [97, 128, 129]. Για παράδειγμα, η χρήση ενός τέτοιου κρυσταλλικού υμενίου, υποστηριγμένου από το κατάλληλο υπόστρωμα σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών, απαιτεί την ταχεία και εκλεκτική διέλευση των μορίων από τους πόρους, επιτυγχάνοντας παράλληλα υψηλές τιμές συντελεστών διαχωρισμού, διατηρώντας όμως ταυτόχρονα χαμηλές τιμές πάχους, δίχως την εμφάνιση κρυσταλλικών ατελειών, ενώ χρειάζεται επίσης να ανθίσταται σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων και σε ακραίες πειραματικές συνθήκες γενικότερα. Πληρώντας αυτές τις προδιαγραφές, ένα τέτοιο υμένιο θα ήταν δυνατό να ενισχύσει την εμπορευματοποίηση τέτοιων τεχνολογιών.

Οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με τοπολογία AFI διαθέτοντας ένα δίκτυο μονοδιάστατων πόρων προσανατολισμένων κατά τη διεύθυνση του άξονα c, αποτελούν υλικά που θεωρητικά ανταγωνίζονται τα εκτενώς μελετημένα πολυδιάστατα πορώδη συστήματα των πυριτικών και αργιλοπυριτικών ζεολίθων, διαθέτοντας ως βασικό τους πλεονέκτημα την εν δυνάμει ταχεία μεταφορά μάζας από τους μονοδιάστατους ζεολιθικούς πόρους μέσω ενός μηχανισμού μεταφοράς ο οποίος βασίζεται στην κίνηση σε μία διάσταση των μορίων, στο εσωτερικό πόρων, η “στενότητα” των οποίων αποκλείει την ταυτόχρονη διέλευση περισσότερων τους ενός μορίων (single-file diffusion) [101, 102]. Η συνήθης χρήση των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ κατά την σύνθεση ζεολιθικών υμενίων φωσφορικού αργιλίου, οφείλεται στο μοναδικό σύστημα παράλληλων καναλιών τα οποία εκτείνονται κατά μήκος του άξονα c του εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος, με διάμετρο εγκάρσιας τομής των κυλινδρικών αυτών πόρων της τάξης των 0,73 nm. Η υποστηριγμένη αυτή προσανατολισμένη ανάπτυξη κρυστάλλων AlPO με δομή AFI έχει διεξαχθεί ως τώρα με χρήση ενός πλήθους από

τεχνικές μερικές από τις οποίες είναι: χρήση τροποποιημένων υποστρώματων χρυσού [105], επιτόπια (in-situ) υδροθερμική ανάπτυξη σε υποστρώματα από ανοξείδωτο χάλυβα [28], ευθυγράμμιση των νανοσωματιδιακών κρυστάλλων AFI σε υπόστρωμα γυαλιού μέσω χρήσης ηλεκτρικού πεδίου [130], με τη χρήση δέσμης laser σε επικαλυμμένα πλακίδια πυριτίου [107], επιταξιακή ανάπτυξη από συγκεκριμένες βασικές κρυσταλλικές έδρες [131], κρυσταλλική ανάπτυξη μέσω χρήσης μικροκυμάτων σε υπόστρωμα ανοδιωμένης αργιλίας [132, 133], χειροκίνητη εναπόθεση νανοσωματιδιακών κρυστάλλων σε διάφορα επικαλυμμένα με PVA υποστρώματα [134], και επιτόπια (in-situ) ανάπτυξη σε μη τροποποιημένα υποστρώματα πορώδους α-αργιλίας [135], η επικαλυμμένων προηγουμένως από μία λεπτή επίστρωση χιτοζάνης [136]. Έχοντας ήδη αποδείξει στο προηγούμενο κεφάλαιο τη δυνατότητα ελέγχου της μικροδομής του κρυσταλλικού υμενίου AFI μέσω των τεχνικών δευτεροταγούς και τριτοταγούς ανάπτυξης σε χημικώς τροποποιημένα υποστρώματα πυριτίου [89, 96, 137], έγινε εφικτή η ανάπτυξη συνεκτικών και προσανατολισμένων υμενίων AFI πάχους της τάξης μερικών μικρομέτρων μέσω της τροποποίησης διαφόρων παραμέτρων που υπεισέρχονται κατά την εναπόθεση των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος (seeding) και κατά τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Πέρα από τον έλεγχο της μικροδομής των κρυστάλλων AFI, ο οποίος επεκτάθηκε και κατά τη σύνθεση των υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 στην επιφάνεια ενός πορώδους υποστρώματος, για να θεωρηθεί ένα ζεολιθικό υμένιο AFI κατάλληλο σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών, χρειάζεται να απομακρυνθούν τα απορροφημένα εντός του πορώδους δικτύου οργανικά μόρια της ουσίας που δρα ως οργανικός μορφοποιητής πλέγματος (structure directing agent SDA), ώστε να επιτραπεί η μεταφορά μάζας δια μέσω αυτών. Ενώ λοιπόν έχει πραγματοποιηθεί έως τώρα σημαντική έρευνα στον τομέα σύνθεσης προσανατολισμένων υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ υψηλής ποιότητας, έχουν δημοσιευτεί ελάχιστα αποτελέσματα όσον αφορά τη διατήρηση της ποιότητας αυτής, κατόπιν απομάκρυνσης των οργανικών μορίων από τους πόρους AFI [101, 135]. Και ενώ έχουν αναφερθεί οι συνθήκες υπό τις οποίες προκύπτουν οι συμπυκνωμένες κρυσταλλικές φάσεις φωσφορικού αργιλίου, ώστε να εξασφαλίζεται η σύνθεση της μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε μορφή σκόνης [138], μία σειρά αναφορών κάνει λόγο για αποδόμηση του μικροπορώδους σκελετού κατόπιν της θερμικής κατεργασίας για την απομάκρυνση των οργανικών μορίων. Σε μία αναφορά του Schnabel et al. υποδεικνύεται ότι η αποσύνθεση των δομικών αυτών μορίων σε κρυστάλλους SAPO-5 (υποκατεστημένη με πυρίτιο δομή AFI) και $\text{AlPO}_4\text{-5}$, σε

θερμοκρασία η οποία ξεπερνούσε τους 700 °C οδήγησε σε μετασχηματισμό της κρυσταλλικής τους δομής σε μία διαμόρφωση αργιλοφωσφορικού ζεόλιθου, ανάλογη της δομής χριστοβαλίτη [139]. Επιπλέον ο Hu et al. μελέτησε ποικίλες αργιλοφωσφορικές κρυσταλλικές δομές, τόσο μικροπορώδεις όσο και πυκνές, που παρουσίασαν ανάλογη δομή με εκείνη των ζεολιθικών κρυστάλλων αποτελούμενων από ομάδες SiO₂ (τριδυμίτης, χριστοβαλίτης) [140]. Επιπλέον, η διεργασία πύρωσης των μεσοποροδών αργιλοφωσφορικών δομών έχει αποδειχθεί ότι οδηγεί σε συμπυκνωμένες κρυσταλλικές διαμορφώσεις ανάλογες με εκείνες του χριστοβαλίτη και του τριδυμίτη με ταυτόχρονη απώλεια της πορώδους δομής [141], με αποτέλεσμα να απαιτείται εκχύλιση με διαλύτη και περαιτέρω πύρωση με σκοπό να εξασφαλιστεί μία οριακή θερμική σταθερότητα [142]. Σε θερμοκρασίες πλησίον των 550 °C, οι τροποποιημένοι με κοβάλτιο κρυσταλλικοί σκελετοί, έχουν υποστεί πλήρη μετασχηματισμό της δομής τους σε άμορφα στερεά [122]. Μελέτη του Lohse et al. υπέδειξε ότι η θερμική σταθερότητα των κρυστάλλων CoAPO-5 μειώνεται ισχυρά συναρτήσει της περιεκτικότητας τους σε κοβάλτιο, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης των 200 °C με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να μετασχηματίζονται στη κρυσταλλική φάση AlPO₄-τριδυμίτης [143]. Ανάλογη φάση έχει αναφερθεί να δημιουργείται και στις υποκατεστημένες με βανάδιο δομές AlPO₄-5 [144]. Τέλος, στα χρόνια που ακολούθησαν την ανακάλυψη της ζεολιθικής αργιλοφωσφορικής δομής με τη χημική ονομασία VPI-5 και δομή VFI της οποίας οι κρύσταλλοι διαθέτουν επίσης μονοδιάστατο δίκτυο πόρων διαμέτρου 1,27 nm, αποδείχθηκε η έλλειψη θερμικής σταθερότητας των κρυστάλλων αυτών σε υψηλές θερμοκρασίες και ο μετασχηματισμός κατόπιν θερμικής κατεργασίας στην κρυσταλλική φάση AlPO₄-8 (δομή AET) με ταυτόχρονη επαναδιευθέτηση των ατόμων που αποτελούν τον κρυσταλλικό σκελετό [145-147].

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μελέτη της δομικής σταθερότητας των κρυσταλλικών υμενίων AlPO₄-5 σε θερμοκρασίες απαραίτητες για την απομάκρυνση των απορροφημένων μορίων της οργανικής ουσίας που δρα ως μορφοποιητής πλέγματος, από το δίκτυο πόρων AFI. Επεκτείνοντας την γνώση της τεχνικής δευτεροταγούς ανάπτυξης στα πορώδη υποστρώματα α-αργιλίας, εξετάστηκε η λειτουργικότητα της ζεολιθικής μεμβράνης η οποία συνίσταται από πρισματικούς (αναπτυγμένους κατά μήκος του άξονα c) και διευθετημένους με τον άξονα c κάθετα προς το υπόστρωμα κρυστάλλους AlPO₄-5 και CoAPO-5, σε εφαρμογές μοριακών διαχωρισμών. Διαπιστώθηκε λοιπόν ότι οι προσανατολισμένοι και διασυνδεδεμένοι πρισματικοί κρύσταλλοι AFI υποστηριγμένοι από διάφορα υποστρώματα, πορώδη και μη,

μετασηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες στη μη πορώδη αργιλοφωσφορική δομή $AlPO_4$ -τριδυμίτη, ενώ δίχως την παρουσία υποστρώματος η κρυσταλλική σκόνη διατηρεί τη δομή AFI κατόπιν έκθεσης της σε αντίστοιχες συνθήκες θερμικής κατεργασίας. Επιπλέον, διερευνώντας την επίδραση διαφόρων παραμέτρων κατά τη σύνθεση όπως της κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά μήκος του επιπέδου, της εισαγωγής μετάλλων εντός του κρυσταλλικού σκελετού, του είδους του υποστρώματος, και της μεθόδου θερμικής κατεργασίας των υποστηριγμένων σε διάφορα υποστρώματα προσανατολισμένων υμενίων AFI, ήταν δυνατό να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες με σκοπό την εφαρμογή των υλικών αυτών και σε άλλα πεδία έρευνας όπως η κατάλυση, οι αισθητήρες, ή η οργάνωση συστοιχιών από φιλοξενούμενα μόρια

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Σύνθεση ζεολιθικών κρυστάλλων και υμενίων $AlPO_4$ -5 και $CoAPO$ -5

Η κρυσταλλική σκόνη φωσφορικού αργιλίου παρασκευάστηκε μέσω υδροθερμικής ανάπτυξης χρησιμοποιώντας αντιδρόν μίγμα κατόπιν γήρανσης, με σύσταση $1.0Al_2O_3:1.3P_2O_5:xCoO:1.2TEA:400H_2O$ (το οποίο συμβολίζεται σαν A400) κατόπιν ανάδευσης, όπου ο συντελεστής x παίρνει την τιμή $x=0$ όταν από το αντιδρόν μίγμα πρόκειται να προκύψουν κρύσταλλοι $AlPO_4$ -5 και την τιμή $x=0,025$ όταν από το αντιδρόν μίγμα πρόκειται να προκύψουν κρύσταλλοι $CoAPO$ -5. Το ισοπροποξειδίο του αργιλίου (98%, Aldrich) υδρολύθηκε σε απιονισμένο νερό για διάρκεια 4,5 ωρών υπό ανάδευση την οποία διαδέχθηκε η στάγδην προσθήκη φωσφορικού οξέος (85%, Aldrich). Με το πέρας μίας ώρας απαραίτητης για την ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος, προστέθηκε στάγδην η τριαιθυλαμίνη που αποτελεί τον οργανικό μορφοποιητή πλέγματος και το μίγμα αφέθηκε εκ νέου να ομογενοποιηθεί. Στο σημείο αυτό και κατά τη σύνθεση των κρυστάλλων $CoAPO$ -5, το τετραϋδρικό οξικό κοβάλτιο (cobalt (II) acetate tetrahydrate 98%, Aldrich) διαλυτοποιήθηκε σε μία ποσότητα απιονισμένου νερού και προστέθηκε επίσης στάγδην στο αντιδρόν μίγμα, το οποίο αφέθηκε να ωριμάσει περαιτέρω υπό ανάδευση για 12 ώρες. Το αντιδρόν μίγμα τοποθετήθηκε εν συνεχεία σε αυτόκλειστο ανοξείδωτου χάλυβα με επένδυση από Teflon και θερμάνθηκε σε θερμοκρασία $180\text{ }^\circ\text{C}$ για 24 ώρες. Με το πέρας της αντίδρασης, το αυτόκλειστο ψύχθηκε αμέσως με νερό βρύσης ενώ ακολούθησε ανάκτηση της κρυσταλλικής σκόνης μέσω φυγοκέντρωσης και ξήρανσης.

Τα κρυσταλλικά υμένια παρασκευάστηκαν υδροθερμικά εντός συμβατικού φούρνου στην επιφάνεια ποικίλων υποστρωμάτων κατόπιν εναπόθεσης σε αυτά νανοσωματιδιακών κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 μέσω της διαδικασίας σιλάνωσης των υποστρωμάτων και υποβολής τους κατόπιν σε υπερήχους. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τμήματα γυαλιού διαστάσεων $2,2 \times 2,2$ cm (Normax), τμήματα πυριτίου διαστάσεων $2,0 \times 2,0$ cm (τύπου-p, Montco Silicon Technologies, Inc.) και χειροποίητα υποστρώματα πορώδους αργιλίας σε μορφή δισκίων διαμέτρου 22 mm. Σε κάθε περίπτωση τα υποστρώματα καθαρίστηκαν προσεχτικά και τροποποιήθηκαν χημικά χρησιμοποιώντας μία ένωση σιλανίου η οποία λειτούργησε ως παράγοντα σύζευξης, το 3-χλωροπροπυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο (3-chloropropyltrimethoxysilane 3 CPTMS). Αμέσως μετά τα τροποποιημένα υποστρώματα εμβαπτίστηκαν σε ένα αιώρημα νανοσωματιδιακών κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 σε τολουόλιο υπό άνυδρες συνθήκες έχοντας προηγουμένως τοποθετηθεί μεταξύ δύο γυάλινων καλυπτρίδων (glass slides) και υποβλήθηκαν σε δόνηση μέσω υπερήχων. Προηγήθηκε η υδροθερμική σύνθεση των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 από αντιδρόν μίγμα με μοριακή σύσταση $1.0\text{Al}_2\text{O}_3:1.3\text{P}_2\text{O}_5:x\text{CoO}:1.2\text{TEA}:100\text{H}_2\text{O}$ (το οποίο συμβολίζεται σαν A100) και η αντίδραση κρυστάλλωσης διήρκησε 48 ώρες σε θερμοκρασία 150°C , με τον συντελεστή x να λαμβάνει την τιμή $x=0$ όταν επρόκειτο για τους κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$, και την τιμή $x=0,025$ όταν επρόκειτο για τους κρυστάλλους CoAPO-5 . Ακολούθησε κατεργασία των παραγόμενων κρυστάλλων σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl 10% w/w) ώστε να προκύψουν οι νανοσωματιδιακοί κρύσταλλοι AFI.

Για τον σχηματισμό των υμενίων, τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν σε κάθετη θέση εντός αυτόκλειστων με επένδυση από Teflon που περιείχαν το αντιδρόν μίγμα, ώστε να υποβληθούν σε υδροθερμική δευτεροταγή ανάπτυξη διάρκειας 10 ωρών σε θερμοκρασία 150°C . Το πρόδρομο μίγμα δευτεροταγούς ανάπτυξης παρασκευάστηκε με τη μοριακή σύσταση A400 M τόσο για την περίπτωση υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ όσο και για την περίπτωση υμενίων CoAPO-5 , ενώ για την τριτοταγή υδροθερμική ανάπτυξη χρησιμοποιήθηκε αντιδρόν μίγμα με μοριακή σύσταση A100 M. Στην περίπτωση μάλιστα της τριτοταγούς ανάπτυξης το διάλυμα υποβλήθηκε σε μία διαδικασία προκρυστάλλωσης πριν από την εισαγωγή του υποστρώματος διάρκειας 2 ωρών και σε θερμοκρασία ίδια με αυτή στην οποία διεξήχθει η κρυσταλλική ανάπτυξη, δηλαδή 150°C . Με το πέρας των 2 ωρών το υπόστρωμα το οποίο υποβλήθηκε προηγουμένως σε δευτεροταγή ανάπτυξη, τοποθετήθηκε για άλλη μία φορά σε θέση κάθετη εντός του

διαλύματος το οποίο είχε προηγουμένως υποβληθεί σε θερμική κατεργασία και υποβλήθηκε εκ νέου σε τριτοταγή υδροθερμική ανάπτυξη διάρκειας 2 ωρών και 50 λεπτών ή 3 ωρών και 10 min για την περίπτωση των υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 , αντίστοιχα, σε θερμοκρασία 150 °C. Με το πέρας της αντίδρασης, το αυτόκλειστο ψύχθηκε αμέσως με νερό βρύσης και τα υποστρώματα μετακινήθηκαν προσεχτικά και εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό.

Τα υποστηριγμένα υμένια $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και CoAPO-5 σε υποστρώματα γυαλιού, πυριτίου και αργιλίας υποβλήθηκαν σε επόμενη θερμική κατεργασία μέσω της διαδικασίας πύρωσης με χρήση συμβατικού φούρνου καθώς και με τη μέθοδο της αιφνίδιας θερμικής κατεργασίας, ώστε τα απορροφημένα μόρια του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος να απομακρυνθούν από τους πόρους AFI. Η συμβατική διεργασία πύρωσης (Conventional Calcination CC) διεξήχθη με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 0,5 °C/min με την τελική θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ 300 και 550 °C και υπό την ταυτόχρονη ροή αέρα ή ηλίου εντός του φούρνου, ενώ η πτώση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο ρυθμό (0,5°C/min), μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Η θερμική επεξεργασία μέσω της μεθόδου αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας (Rapid Thermal Processing RTP) πραγματοποιήθηκε εντός θαλάμου υπερύθρου (Model E4-10) με ρυθμιστή θερμοκρασίας τύπου Model 915 (Research Inc.) Τα δείγματα κρυσταλλικής σκόνης τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια πλακιδίων πυριτίου και εν συνεχεία θερμάνθηκαν εντός 60 δευτερολέπτων στις μέγιστες θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 500 και 600 °C, στις οποίες διατηρήθηκαν για διάρκεια 60 δευτερολέπτων υπό ροή οξυγόνου εντός του θαλάμου και εν συνεχεία ψύχθηκαν έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη χρήση ψυκτικού μηχανήματος (ITW Cooling Systems) γύρω από το θάλαμο αντίδρασης. Με ανάλογο τρόπο οι μεμβράνες AFI στα πορώδη υποστρώματα αργιλίας θερμάνθηκαν με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 800 °C/min στις μέγιστες θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονταν από 400 έως 700 °C , διατηρήθηκαν σε αυτές για 60 δευτερόλεπτα υπό ροή οξυγόνου και ψύχθηκαν μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2.2. Χαρακτηρισμός

Τα μικροσκοπικά γνωρίσματα της μορφολογίας των υμενίων AFI παρατηρήθηκαν με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης JEOL 6700 SEM και JEOL JSM 7401F field emission gun (FEG-SEM) στις συνήθεις συνθήκες εκπομπής 10mA και

και με λειτουργία σε τάση 5kV. Η δευτερογενής ανάλυση της εικόνας ηλεκτρονίων (lower secondary electron image LEI) πραγματοποιήθηκε μέσω του ανιχνευτή Thornley Everhart με σκοπό το τοπογραφικό σκανάρισμα της επιφάνειας των υμενίων. Η κοπή της μεμβράνης πραγματοποιήθηκε με το σύστημα εστιασμένης δέσμης ιόντων (focused ion beam FIB) FEI Quanta 200 3D εξοπλισμένου με στήλη ιόντων Ga. Οι εικόνες ελήφθησαν υπό γωνία 52°. Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X υψηλής ανάλυσης επίσης (High resolution X-ray photoelectron spectroscopy XPS) πραγματοποιήθηκε μέσω του συστήματος SSX 100 (Surface Science Laboratories, Inc), εξοπλισμένου με μία μονοχρωματική πηγή Al Ka, έναν ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας ηλεκτρονίων και έναν ανιχνευτή με αντίσταση ανόδου. Επίσης το υποστήριγμα του δείγματος ήρθε σε επαφή με ένα μεταλλικό πλέγμα ώστε να επιτευχθεί αποδοτικότερη εξουδετέρωση φορτίου. Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy dispersive X ray spectroscopy EDS) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή EDAX. Η φασματοσκοπία υπεράυθρου (FTIR spectra) πραγματοποιήθηκε με χρήση φασματοφωτομέτρου Nicolet Series II Magna IR System 750 το οποίο υποστήριζε ένα σύστημα διαχεόμενης ανάκλασης. Τόσο η επιβεβαίωση του προσανατολισμού των ζεολιθικών πόρων AFI όσο και η ταυτοποίηση των μετασχηματισμένων κρυσταλλικών φάσεων φωσφορικού αργιλίου πραγματοποιήθηκαν μέσω μετρήσεων περιθλασης ακτίνων X χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο Bruker AXS (Siemens) D5005 εξοπλισμένο με μία κλειστή πηγή χαλκού ισχύος 2,2 kW και έναν μετρητή σπινθηρισμού. Τα φάσματα ελήφθησαν με τις τιμές 2θ να κυμαίνονται από 5° έως 40° με βήμα 0,05°/2θ και διάρκεια παραμονής 1,0 sec. Με το διαθλασίμετρο να είναι σε λειτουργία με γεωμετρία θ/2θ, η όπισθεν πλευρά του υμενίου τοποθετήθηκε σε ένα κατάλληλα σχεδιασμένο δειγματοφορέα κατά τη διάρκεια της γωνιομετρικής περιστροφής.

2.3 Χαρακτηρισμός μεμβράνης

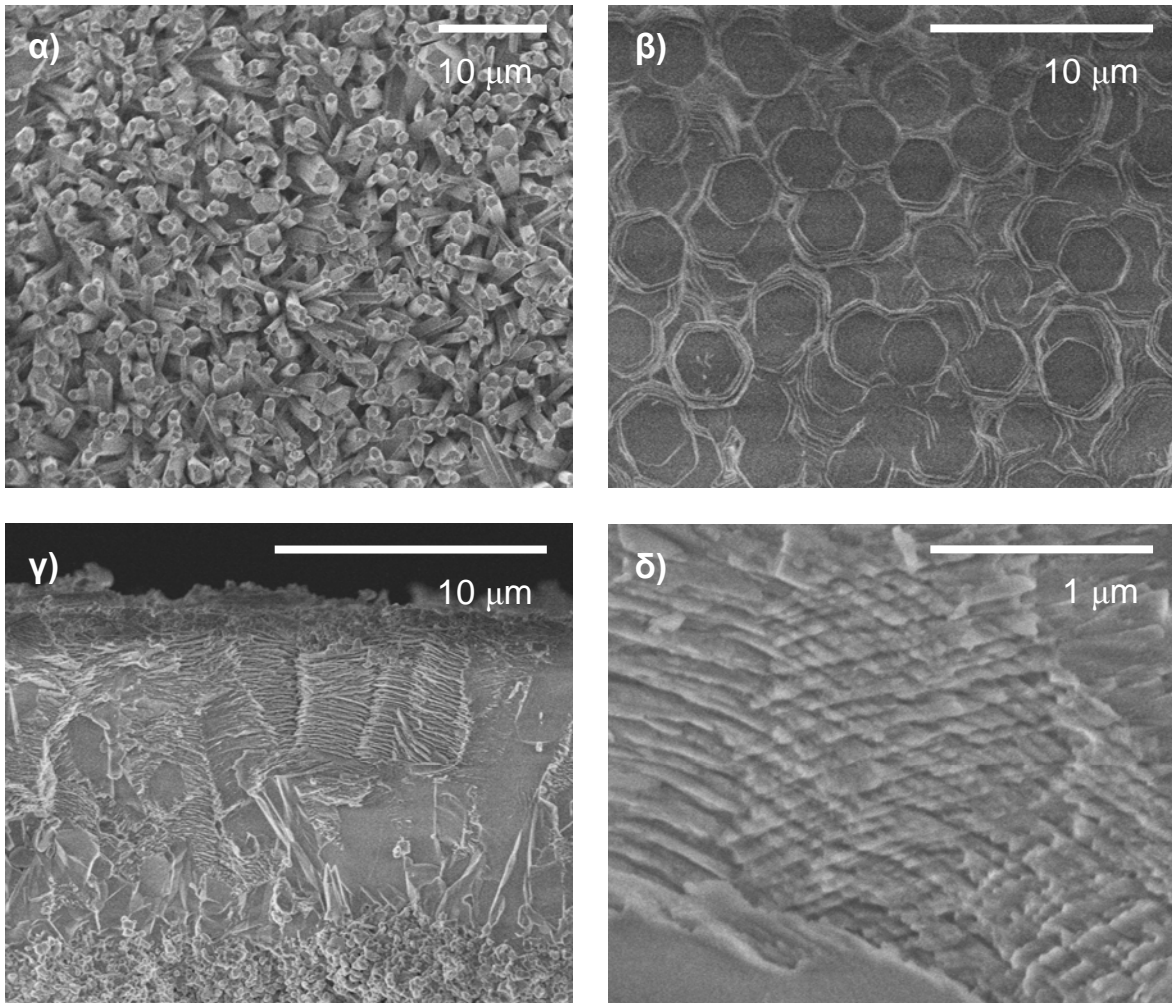
Η ποιότητα της μεμβράνης εξετάστηκε κατόπιν της θερμικής κατεργασίας που υπέστη χρησιμοποιώντας ένα σύστημα διεξάτμισης. Οι μεμβράνες υποστηριζόμενες από μακροπορώδη κυλινδρικά υποστρώματα α-αργιλίας διαμέτρου 22 mm λειάνθηκαν από την όπισθεν πλευρά προτού ξεκινήσει η μέτρηση. Έπειτα σφραγίστηκαν εντός ανοξείδωτου 'αρθρώματος' (module) από ανοξείδωτο χάλυβα (με διαθέσιμη για διεξάτμιση επιφάνεια της τάξης των $2,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) και η μεμβράνη ήρθε σε επαφή με το

αποτελούμενο από n-επτάνιο και 1,3,5 τριΐσοπροπυλο βενζόλιο με γραμμομοριακή αναλογία 50/50, υγρό μίγμα τροφοδοσίας. Ένας αναδευτήρας υπερκείμενος του αρθρώματος και ένας αναδευτήρας τοποθετημένος στη βάση του αρθρώματος εξασφάλισαν την ικανοποιητική ανάμιξη πλησίον της επιφάνειας της μεμβράνης. Για να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία κατά την διάρκεια των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ψυκτικό μηχάνημα. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν δύο συμπυκνωτές για την περισυλλογή των διερχόμενων ατμών κατά τη σταθεροποίηση του κενού. Η περισυλλογή αυτή ήταν δυνατό να διαρκέσει έως 8 ώρες. Με την ολοκλήρωση του πειράματος ο συμπυκνωτής ζυγίστηκε ώστε να υπολογιστεί η συνολική ροή. Ο παράγοντας διαχωρισμού υπολογίστηκε από το λόγο των κλασμάτων των μαζών των συστατικών του μίγματος στις πλευρές τροφοδοσίας και διηθήματος. Το διερχόμενο ρεύμα εισήχθη σε αέριο χρωματογράφο HP6890 εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (flame ionization detector FID). Με αρχική θερμοκρασία του φούρνου τους 40°, το θερμοκρασιακό πρόγραμμα έκπλυσης μέσα από την τριχοειδή στήλη 0,25 μm DB-1 (J&W scientific) ρυθμίστηκε σε 25°/min έως τη μέγιστη θερμοκρασία των 250°.

3. Αποτελέσματα

3.1. Αρχικό στάδιο της κατά μήκος του επιπέδου (in plane) κατεύθυνσης ανάπτυξης κρυστάλλων AFI

Η τεχνική της δευτεροταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης εφαρμόστηκε και στην περίπτωση των πορωδών υποστρωμάτων α-αργιλίας για τα σύνθεση πρισματικών κρυστάλλων $AlPO_4-5$ με κατεύθυνση κρυσταλλικής ανάπτυξης κατά μήκος του άξονα c και προσανατολισμένων με τον άξονα τους c κάθετα στο υπόστρωμα. Η κρυσταλλική ανάπτυξη στα υποστρώματα α-αργιλίας πραγματοποιήθηκε επαναλαμβάνοντας τις κατάλληλες τροποποιήσεις της συγκέντρωσης του αντιδρώντος μίγματος, οι οποίες εξασφάλισαν, τόσο τον προτιμητέο προσανατολισμό, όσο και το υψηλό ποσοστό κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθώς και την ικανοποιητική επικάλυψη του υποστρώματος στην επιφάνεια μη πορωδών υποστρωμάτων όπως οι κρύσταλλοι πυριτίου [18]. Η εικόνα α του σχήματος 1 είναι φωτογραφία SEM από τροποποιημένο με νανοσωματιδιακούς κρυστάλλους AFI υπόστρωμα α-αργιλίας αφού υποβλήθηκε σε δευτεροταγή ανάπτυξη χρησιμοποιώντας πρόδρομο μίγμα με μοριακή σύσταση A400.



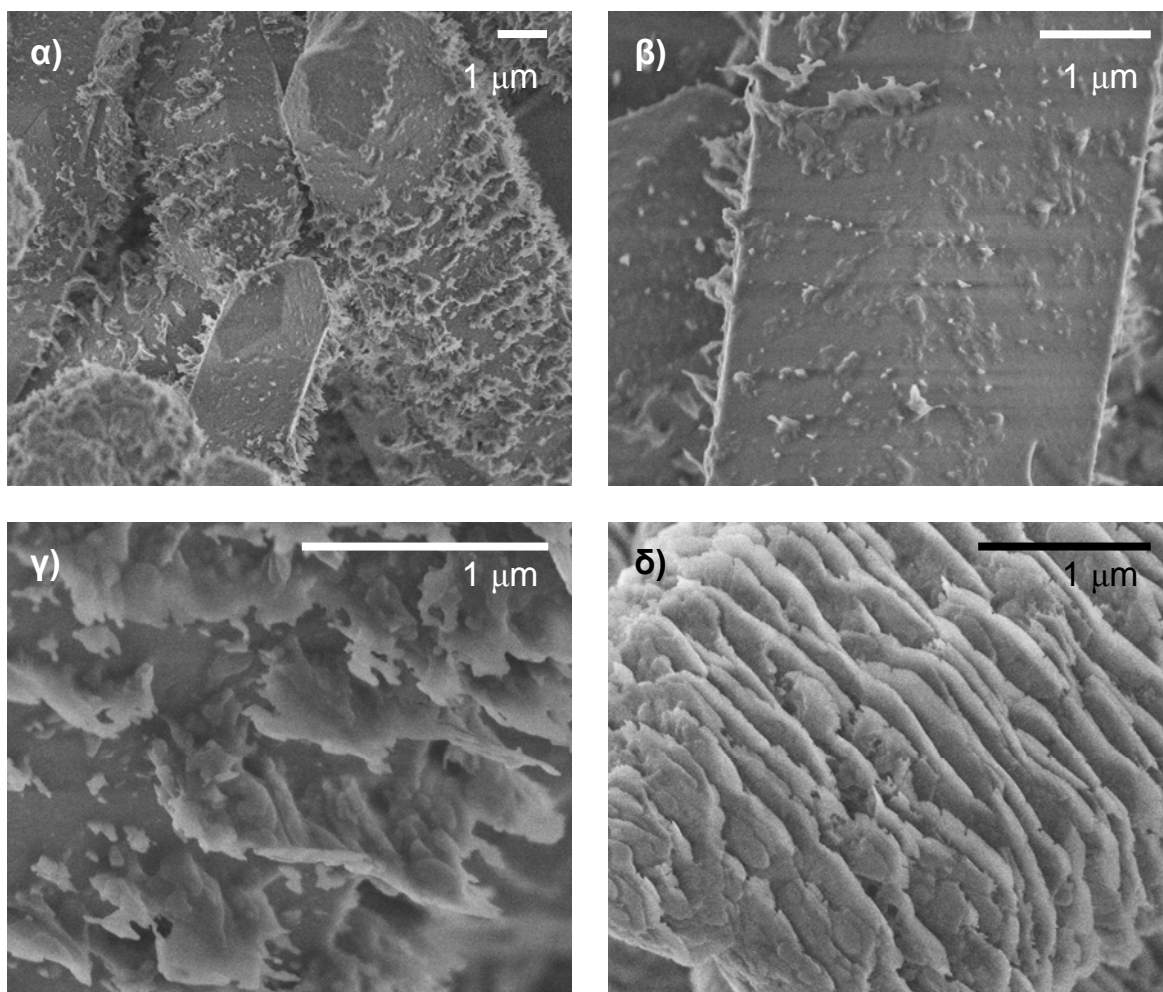
Σχήμα 1: Εικόνες SEM υμενίου $AlPO_4-5$ ανεπτυγμένου σε τροποποιημένο από νανοσωματιδιακούς κρυστάλλους AFI υπόστρωμα α-αργιλίας κατόπιν (α) δευτεροταγή και (β) τριτοταγή ανάπτυξη. (γ) Εικόνα SEM εγκάρσιας όψης του υμενίου που αποδεικνύει την ανάπτυξη ενός αλληλένδετου δικτύου κρυστάλλων και (δ) εικόνα SEM υψηλής ανάλυσης η οποία αντιστοιχεί σε πλάγια όψη κρυστάλλου από το αλληλοσυνδεδεόμενο αυτό δίκτυο της τελικής μεμβράνης $AlPO_4-5$ κατόπιν τριτοταγούς ανάπτυξης.

Η παραπάνω αραίωση οδηγεί στη σύνθεση κρυστάλλων με πρισματική μορφολογία εφόσον ευνοείται η κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος του άξονα c με το πορώδες δίκτυο να κατευθύνεται κάθετα στο υπόστρωμα. Η τριτοταγής ανάπτυξη που ακολουθεί και η οποία συντελείται με κατεύθυνση κατά μήκος του επιπέδου (in plane), αποσκοπεί στην κάλυψη των διακρυσταλλικών κενών τα οποία υφίστανται μεταξύ των πρισματικών κρυστάλλων, χωρίς να προκαλέσει διατάραξη του προτιμητέου προσανατολισμού του υμενίου εφόσον οι κρύσταλλοι συνεχίζουν να αναπτύσσονται με το πορώδες δίκτυο διευθετημένο κάθετα στο υπόστρωμα όπως υποδεικνύει και η εικόνα

SEM 1β. Οι εικόνες SEM 1γ και 1δ, οι οποίες αντιστοιχούν σε εγκάρσια τομή του υμενίου, πιστοποιούν την ανάπτυξη ενός αλληλένδετου κρυσταλλικού δικτύου κατόπιν διεξαγωγής της τριτοταγούς υδροθερμικής κατεργασίας.

Ο μηχανισμός διακρυσταλλικής ανάπτυξης των δευτεροταγών πρισματικών κρυστάλλων, καθώς διεξάγεται η τριτοταγής υδροθερμική κατεργασία, βασίζεται στο σχηματισμό ενός δικτύου από φυλλώδεις κρυστάλλους οι οποίοι αναπτύσσονται εκλεκτικά σε διεύθυνση παράλληλη προς το υπόστρωμα όπως υποδεικνύεται και από τις εικόνες SEM του σχήματος 2. Τόσο η κατεύθυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης, όσο και η κρυσταλλική μορφολογία εξαρτώνται άμεσα από την αραίωση των συστατικών των αντιδρώντων μιγμάτων διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους σύνθεσης. Ειδικότερα, η μοριακή σύσταση A400 του πρόδρομου μίγματος ευνοεί την κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος της διεύθυνσης των πόρων, ή διαφορετικά κατά μήκος του άξονα c ευνοώντας την ανάπτυξη πρισματικών κρυστάλλων, ενώ η μοριακή σύσταση A100, δηλαδή ένα πιο συμπυκνωμένο αντιδρόν μίγμα προκαλεί μία προτιμητέα ανάπτυξη των κρυστάλλων σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα c ή διαφορετικά σε διεύθυνση κάθετη στους πόρους AFI, με τους κρυστάλλους που προκύπτουν να αποκτούν φυλλώδη διαμόρφωση. Ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος, η δευτεροταγής υδροθερμική κατεργασία από πρόδρομα μίγματα υψηλής περιεκτικότητας σε νερό (A400) ευνόησε την κρυσταλλική ανάπτυξη με διευθέτηση του άξονα ανάπτυξης c κάθετα στο υπόστρωμα (*c-out-of-plane growth*), ώστε οι πρισματικοί κρύσταλλοι να προσανατολίζονται συνεχώς κάθετα στο επίπεδο (εικόνα SEM 1α), ενώ η μεταβολή του αντιδρώντος μίγματος σε συμπυκνωμένο (A100) προκάλεσε μεταβολή της κατεύθυνσης κρυσταλλικής ανάπτυξης από κάθετη σε παράλληλη στο επίπεδο (*in plane growth*) με συνεχή διευθέτηση των αξόνων ανάπτυξης α- και b- παράλληλα στο υπόστρωμα (εικόνα SEM 1β) προκαλώντας έτσι την διακρυσταλλική ανάπτυξη. Παρά το γεγονός ότι η κατεύθυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης μεταβάλλεται κατά τη μετάβαση από τη δευτεροταγή στην τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία, το πορώδες δίκτυο των τριτοταγών κρυστάλλων παραμένει προσανατολισμένο κάθετα στο υπόστρωμα και έπειτα από την τριτοταγή ανάπτυξη, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι φυλλώδεις κρύσταλλοι πυρηνώνονται στις παράπλευρες έδρες των αρχικών πρισματικών, οι οποίοι διευθετώνται με τον άξονα των πόρων c κάθετα στο υπόστρωμα, και έτσι ακολουθούν τον ίδιο προσανατολισμό. Συνεπώς, εξαιτίας του γεγονότος ότι κατά την τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία κυριαρχεί η κρυσταλλική ανάπτυξη κατά μήκος των αξόνων α και b, οι οποίοι διευθετώνται παράλληλα προς το επίπεδο και

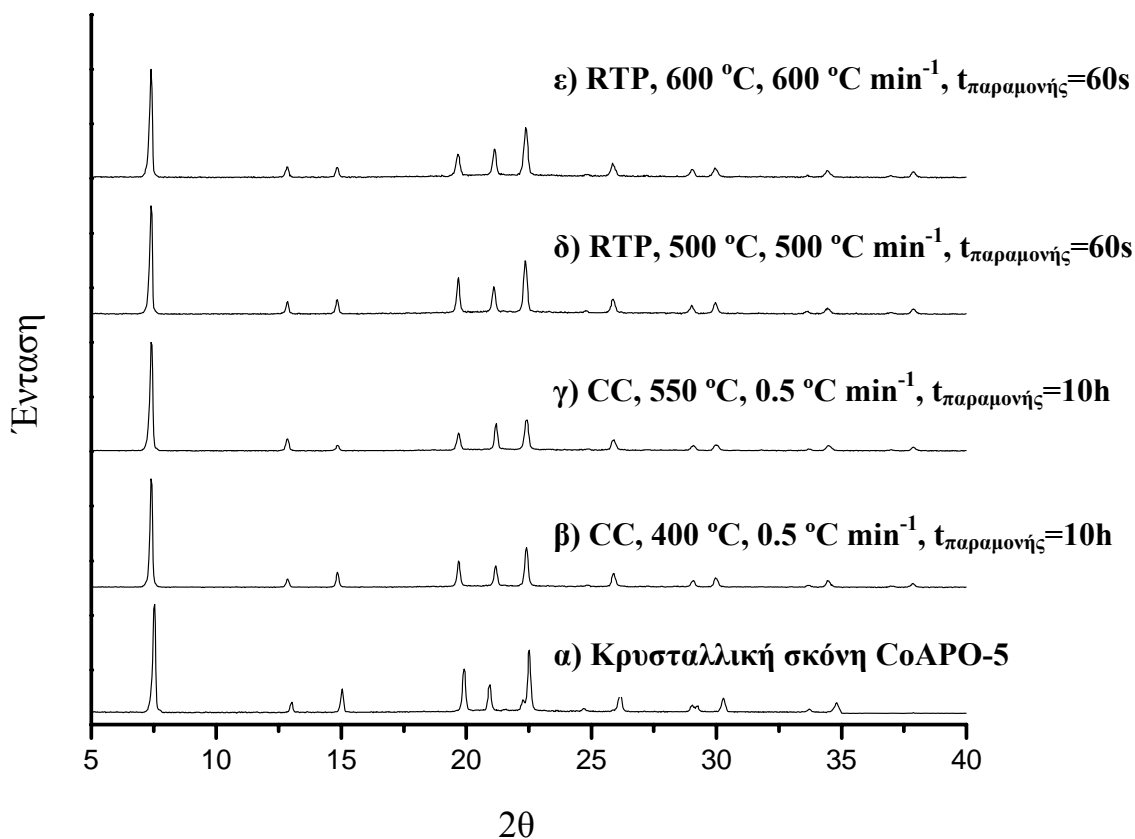
συνεπώς κάθετα στην διεύθυνση των πρισματικών κρυστάλλων, το επιπρόσθετο αυτό βήμα κρυσταλλικής ανάπτυξης δεν προκαλεί σημαντική αύξηση στο πάχος του υμενίου, όπως αποδείχθηκε και από την προηγούμενη μελέτη η οποία αφορούσε κρυσταλλική ανάπτυξη σε μη πορώδη υποστρώματα [96]. Οι εικόνες SEM 2α και β που αντιστοιχούν στα αρχικά στάδια της τριτοταγούς ανάπτυξης, η οποία συντελείται κατά μήκος του επιπέδου, πιστοποιούν το γεγονός ότι η πυρήνωση των φυλλωδών κρυστάλλων λαμβάνει χώρα στις παράπλευρες επιφάνειες των αρχικών πρισματικών κρυστάλλων. Καθώς η ανάπτυξη εξελίσσεται, οι κρύσταλλοι επεκτείνονται καλύπτοντας και τις επιφανειακές έδρες των πρισματικών κρυστάλλων (εικόνες SEM 2γ και 2δ). Κατά το τελικό στάδιο διαμόρφωσης του υμενίου, οι κρύσταλλοι οι οποίοι έχουν αναπτυχθεί από γειτονικούς πρισματικούς κρυστάλλους, συγχωνεύονται μεταξύ τους διαμορφώνοντας ένα πυκνό διακρυσταλλικό δίκτυο όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM 1γ και 1δ που αποτελούν όψεις της εγκάρσιας τομής του, και που αντιστοιχούν σε διάρκεια τριτοταγούς ανάπτυξης 2 ωρών και 50 λεπτών.



Σχήμα 2: Εικόνες SEM όπου επισημαίνεται η πορεία ανάπτυξης των φυλλωδών κρυστάλλων κατά τα αρχικά στάδια της τριτοταγούς ανάπτυξης και οι οποίοι αναπτύσσονται σε διεύθυνση παράλληλη στο επίπεδο.

3.2. Θερμική κατεργασία κρυσταλλικής σκόνης και μεμβράνης AFI

Στην αρχή του κεφαλαίου έγινε αναφορά σε αρκετές μελέτες σχετικές με την θερμική αστάθεια που παρουσιάζουν οι διάφοροι τύποι αργιλοφωσφορικών κρυστάλλων. Μία τέτοια συμπεριφορά αποσταθεροποίησης δύναται να δυσχεράνει την χρήση των υμενίων AFI σε εφαρμογές μοριακής κοσκίνησης ως μεμβράνες ή σε εφαρμογές τους ως καταλυτικοί υποδοχείς (catalytic hosts). Προκαταρκτικά πειράματα θερμικής κατεργασίας πραγματοποιήθηκαν σε κρυσταλλική σκόνη CoAPO-5, μίας παραλλαγμένης δομής υποκατεστημένων με κοβάλτιο κρυστάλλων AlPO₄-5. Το σχήμα 3 παρουσιάζει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X κρυσταλλικής σκόνης CoAPO-5 κατόπιν υποβολής της σε διαφορετικές μεθόδους θερμικής κατεργασίας σε διάφορες μέγιστες θερμοκρασίες.



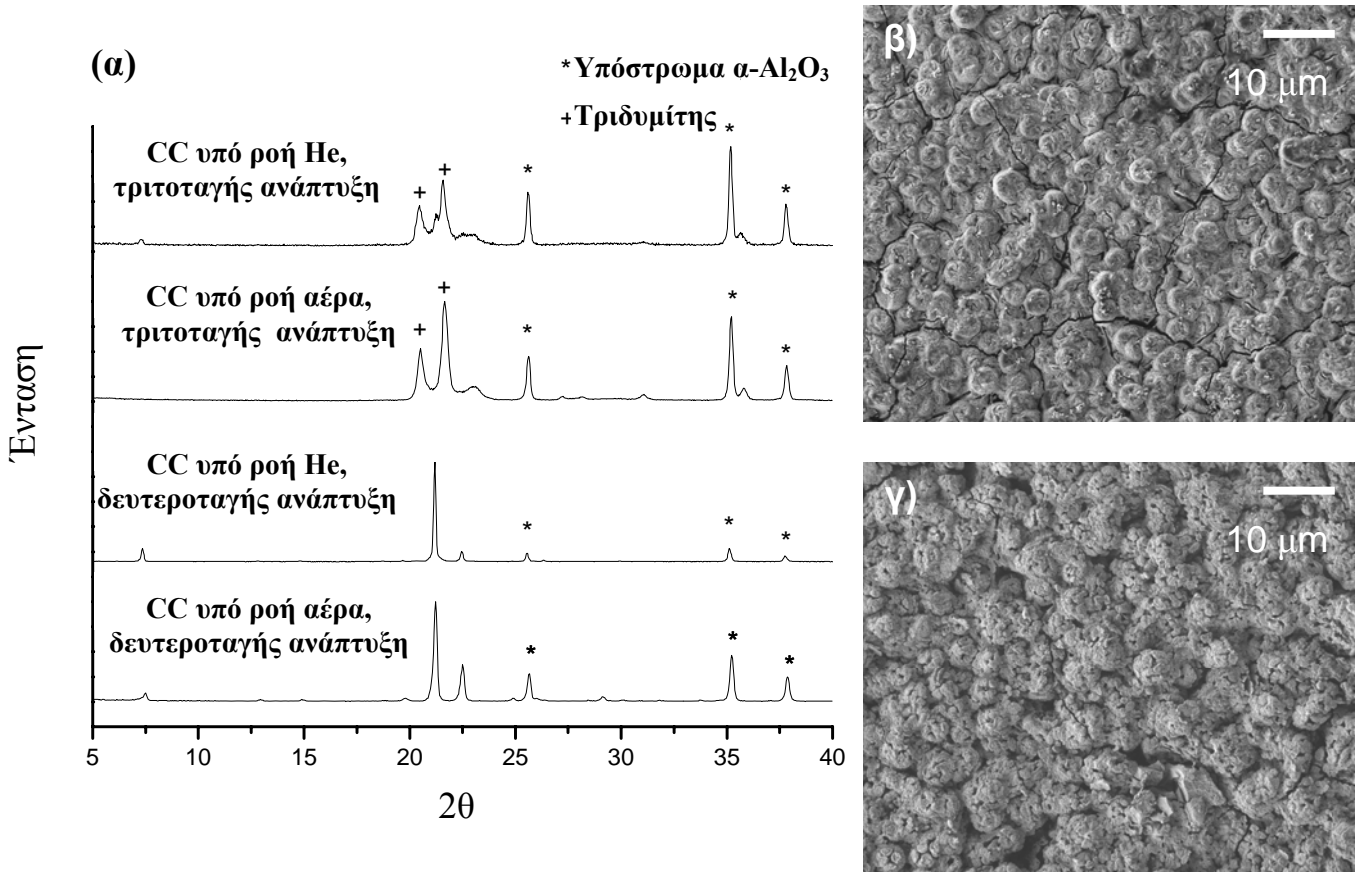
Σχήμα 3: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X κρυστάλλων CoAPO-5 οι οποίοι υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία υπό διάφορες μεθόδους. Το διάγραμμα XRD (α) αντιστοιχεί στην κρυσταλλική σκόνη αναφοράς, η οποία εν συνεχεία υποβλήθηκε σε συμβατική θερμική κατεργασία έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (β) των 400 °C και (γ) των 550 °C και σε αιφνίδια θερμική κατεργασία έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (δ) των 500 °C και (ε) των 600 °C.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 3α αντιστοιχεί στην κρυσταλλική σκόνη CoAPO-5 η οποία εμφανίζει το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του κοβαλτίου. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας στη μικροπορώδη δομή των κρυστάλλων εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι πύρωσης. Η πρώτη μέθοδος αποτελεί τη θερμική κατεργασία σε συμβατικό φούρνο, με τη μέγιστη θερμοκρασία να φτάνει τους 400 ή τους 550 °C, με ρυθμό ανόδου 0,5 °C/min και με διάρκεια παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία 10 ωρών υπό ροή αέρα. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X 3β και 3γ αντιστοιχούν στην κρυσταλλική σκόνη κατόπιν υποβολής της στην παραπάνω μέθοδο θερμικής κατεργασίας έως τις μέγιστες θερμοκρασίες των 400 και 550 °C, αντίστοιχα.

Έχει γίνει επίσης αναφορά στη διαστολή του όγκου μοναδιαίας κυψελίδας κατά +3% στην οποία υπόκεινται οι κρύσταλλοι AFI κατά την θερμική κατεργασία, και η οποία βασίζεται στο εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα [148]. Εδώ, η διαστολή παρατηρήθηκε κατά μήκος του άξονα a (+1.9%), ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε συστολή κατά μήκος του άξονα c (-0.76%). Τόσο η διαστολή, όσο και η συστολή συσχετίζονται με τη διάνοιξη των πόρων εξαιτίας του απεγκλωβισμού των μορίων της τριαιθυλαμίνης τα οποία είναι απορροφημένα στον κρυσταλλικό σκελετό. Επιπλέον, η μέθοδος θερμικής κατεργασίας μέσω της αιφνίδιας αύξησης της θερμοκρασίας, χρησιμοποιήθηκε ως ταχύτερο μέσο απομάκρυνσης των μορίων αμίνης από το πορώδες δίκτυο AFI. Η κρυσταλλική σκόνη θερμάνθηκε έως δύο μέγιστες θερμοκρασίες (500 και 600 °C) ενώ η θερμοκρασία έφτασε στο επιθυμητό όριο εντός 60 δευτερολέπτων όπου και διατηρήθηκε για τα επόμενα 60 δευτερόλεπτα υπό ροή οξυγόνου ώστε να επιταχυνθεί η καύση των μορίων αμίνης. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X 3γ και 3δ αντιστοιχούν στα δείγματα κρυσταλλικής σκόνης κατόπιν υποβολής τους στην αιφνίδια αυτή θερμική κατεργασία και σε θερμοκρασίες 500 και 600 °C, αντίστοιχα. Ενώ λοιπόν, τόσο η κρυσταλλικότητα, όσο και ο μικροπορώδης σκελετός AFI διατηρήθηκαν κατόπιν της αιφνίδιας θερμικής κατεργασίας, η μοναδιαία κυψελίδα παρουσίασε συμπεριφορά συστολής και διαστολής, ανάλογη εκείνης την οποία επέδειξε κατά τη διάρκεια της συμβατικής διεργασίας πύρωσης, παρά το γεγονός ότι ο συνολικός χρόνος της θερμικής κατεργασίας μειώθηκε κατά 45 ώρες.

Τα αρχικά πειράματα θερμικής κατεργασίας μεμβρανών AFI επικεντρώθηκαν σε κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$ υποστηριγμένους από το πορώδες υπόστρωμα α -αργιλίας κατόπιν τόσο δευτεροταγούς όσο και τριτοταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X του σχήματος 4 φαίνεται ότι οι υποστηριγμένοι κρύσταλλοι της δευτεροταγούς ανάπτυξης παρουσιάζουν ανεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες όταν υπόκεινται σε συμβατική θερμική κατεργασία έως τη θερμοκρασία των 400 °C και διατηρούν το αρχικό μικροπορώδες δίκτυο AFI. Εφαρμόζοντας παρ' όλα αυτά τις ίδιες συνθήκες διεργασίας πύρωσης σε ένα υμένιο που έχει ήδη υποβληθεί σε τριτοταγή ανάπτυξη, προκλήθηκε μετασχηματισμός της μικροπορώδους κρυσταλλικής φάσης $\text{AlPO}_4\text{-5}$ στη μη πορώδη δομή φωσφορικού αργιλίου γνωστή σαν $\text{AlPO}_4\text{-τριδυμίτης}$. Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X a του σχήματος 4 αποδεικνύεται ότι η συμβατική θερμική κατεργασία σε ατμόσφαιρα ενός αδρανούς αερίου (He) έχει την ίδια επίδραση στη μικροπορώδη δομή των υμενίων AFI κατόπιν τόσο της δευτεροταγούς όσο και της τριτοταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης. Το γεγονός ότι τα

αποτελούμενα αποκλειστικά από πρισματικούς κρυστάλλους υμένα, τα διακρυσταλλικά κενά των οποίων δεν έχουν καλυφθεί, ανθίστανται περισσότερο σε κατεργασίες υψηλών θερμοκρασιών σε σύγκριση με τα υμένα τα οποία αποτελούνται από πρισματικούς κρυστάλλους, οι οποίοι έχουν συννενωθεί μέσω των φυλλωδών κρυστάλλων κατόπιν της τριτοταγούς ανάπτυξης, υποδεικνύει την εξάρτηση της δομικής σταθερότητας του υμενίου από τη μορφολογία του.

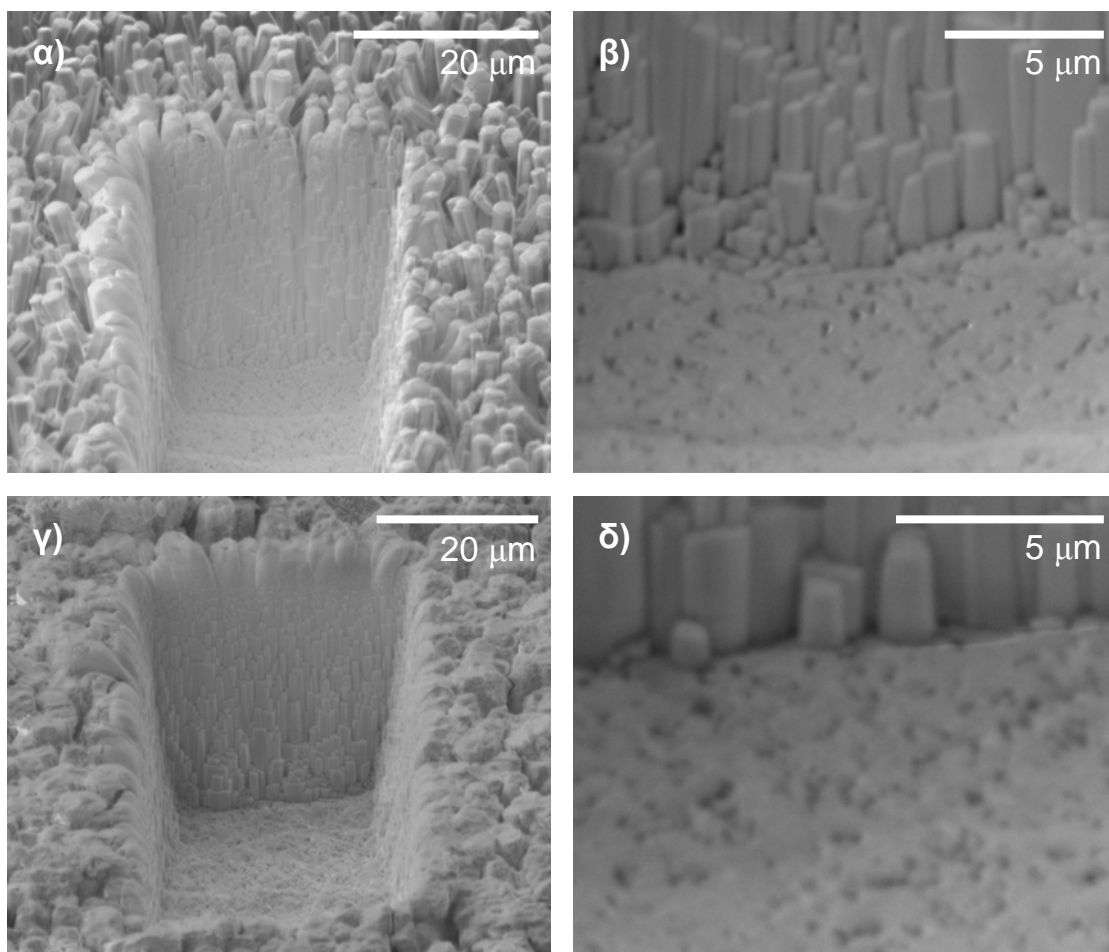


Σχήμα 4: (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X υμενίων $AlPO_4-5$ ανεπτυγμένων σε υποστρώματα πορώδους α-αργιλίας κατόπιν συμβατικής θερμικής κατεργασίας (υπό ροή αέρα ή ηλίου) σε θερμοκρασία $400\text{ }^\circ\text{C}$. Τα υμένα $AlPO_4-5$ προέκυψαν τόσο από δευτεροταγή όσο και από τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία. Εικόνες SEM που αποκαλύπτουν κρυσταλλικά ελαττώματα που προκλήθηκαν από τη συμβατική πύρωση σε τριτοταγείς μεμβράνες (β) $AlPO_4-5$ και (γ) $CoAPO-5$.

Η εικόνα SEM 4β είναι αντιπροσωπευτική της επιφάνειας μίας μεμβράνης $AlPO_4-5$ η οποία προέκυψε από τριτοταγή ανάπτυξη κατόπιν θερμικής της κατεργασίας και η οποία δείχνει άφθονα επιφανειακά ελαττώματα συνοδευόμενα από την απώλεια της μικροπορώδους δομής. Ανάλογα χαρακτηριστικά κατόπιν της συμβατικής θερμικής

κατεργασίας παρουσιάζει και η αποτελούμενη από υποκατεστημένους κρυστάλλους CoAPO-5 μεμβράνη, όπως υποδεικνύεται και από την εικόνα SEM 4γ.

Με σκοπό να μελετηθεί περαιτέρω η μορφολογία της εγκάρσιας τομής των μεμβρανών που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία κατόπιν της δευτεροταγούς και της τριτοταγούς ανάπτυξης, οι μεμβράνες τεμαχίστηκαν και απεικονίστηκαν μέσω της τεχνικής “χάραξης με εστιασμένη δέσμη ιόντων” (Focused Ion Beam milling FIB). Η εικόνα α του σχήματος 5 (η οποία ελήφθη υπό γωνία 45°) είναι αντιπροσωπευτική μεμβράνης AlPO₄-5 που έχει προκύψει από δευτεροταγή υδροθερμική ανάπτυξη και συμβατική κατόπιν θερμική κατεργασία σε υπόστρωμα α-αργιλίας, παρουσιάζοντας προσανατολισμένους πρισματικούς κρυστάλλους με χαμηλό ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης. Η εικόνα υψηλής μεγέθυνσης 5β εμφανίζει τους πρισματικούς κρυστάλλους να διατηρούν τον προτιμητέο προσανατολισμό τους πλησίον της διεπιφάνειας μεμβράνης/υποστρώματος. Η εικόνα 5γ έρχεται σε συμφωνία με την εικόνα SEM 4β της επιφανειακής όψης των κρυστάλλων με τη συμπυκνωμένη πλέον δομή που συνιστούν το αργιλοφωσφορικό υμένιο κατόπιν της τριτοταγούς ανάπτυξης και της συμβατικής θερμικής κατεργασίας. Είναι βέβαια ενδιαφέρουσα η παρατήρηση παρ’όλα αυτά ότι η κατά μήκος κρυσταλλική μορφολογία κατόπιν της τριτοταγούς ανάπτυξης και της επακόλουθης συμβατικής θερμικής κατεργασίας δεν εμφανίζει κάποια ευδιάκριτη διαφορά από την κατά μήκος κρυσταλλική μορφολογία των θερμικά κατεργασμένων κατά ανάλογο τρόπο κρυστάλλων της δευτεροταγούς ανάπτυξης (εικόνα 5α) παρά το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι στην πρώτη περίπτωση, έχουν υποστεί μετασχηματισμό της κρυσταλλικής δομής τους από AFI σε AlPO₄-τριδυμίτη.



Σχήμα 5: Τεχνική χάραξης και απεικόνισης με χρήση εστιασμένης δέσμης ιόντων (Focused Ion Beam FIB) μίας μεμβράνης $AlPO_4-5$ κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης σε (α) χαμηλή και (β) σε υψηλή μεγέθυνση καθώς επίσης και μίας μεμβράνης $AlPO_4-5$ κατόπιν τριτοταγούς ανάπτυξης σε (γ) χαμηλή και (δ) υψηλή μεγέθυνση έχοντας και οι δύο μεμβράνες υποστεί συμβατική θερμική κατεργασία. Η λήψη του συνόλου των εικόνων πραγματοποιήθηκε υπό γωνία 52° .

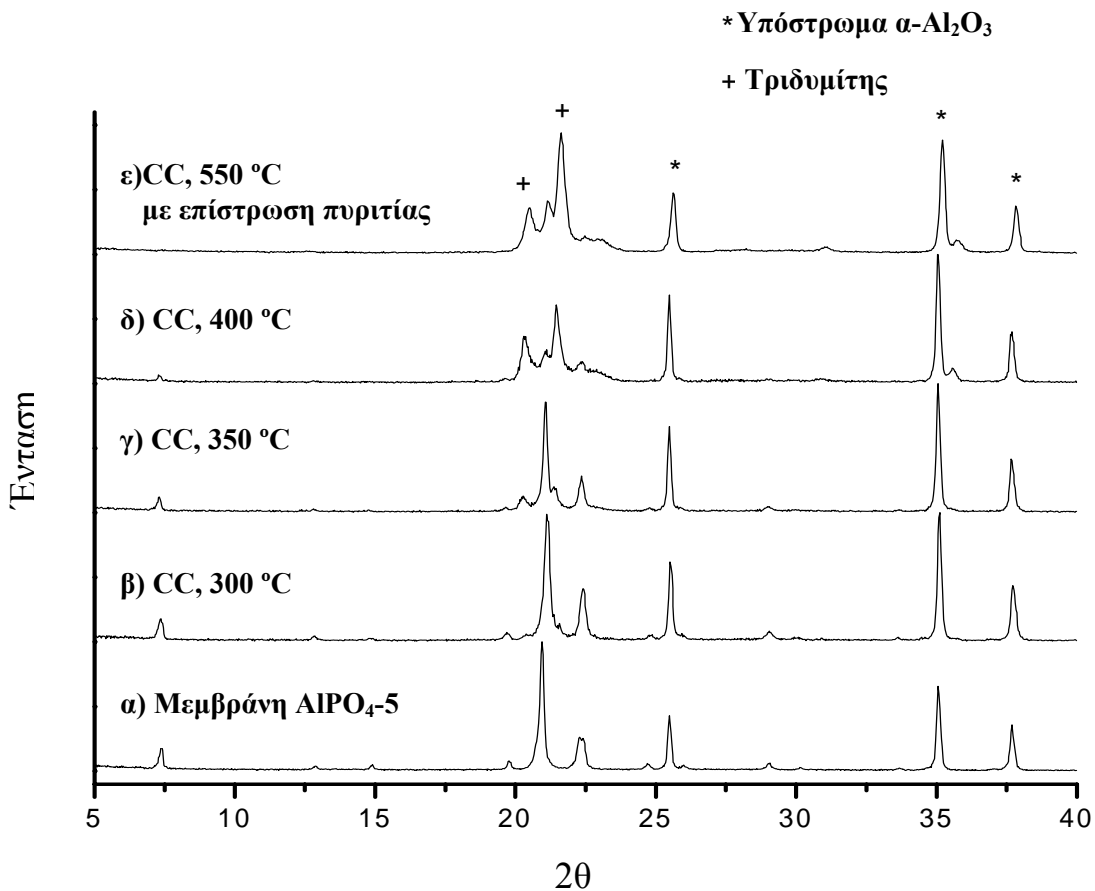
Η μέθοδος φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) απέδειξε την ύπαρξη μίας στοιχειομετρικής διαφοράς που υπάρχει μεταξύ των μεμβρανών $AlPO_4-5$ σε υπόστρωμα α-αργιλίας τόσο έπειτα από το στάδιο της δευτεροταγούς όσο και έπειτα από το στάδιο τριτοταγούς κρυσταλλικής ανάπτυξης πριν και κατόπιν της συμβατικής τους θερμικής κατεργασίας. Ο λόγος ατόμων Al/P μειώθηκε κατά 16,2% μεταβαίνοντας από το στάδιο της δευτεροταγούς στο στάδιο της τριτοταγούς ανάπτυξης, υποδεικνύοντας μία αύξηση της περιεκτικότητας σε φώσφορο. Κατόπιν της συμβατικής θερμικής κατεργασίας παρατηρήθηκε αύξηση της ατομικής αναλογίας Al/P κατά 9,21% συγκρίνοντας τις κρυσταλλικές δομές της

δευτεροταγούς ανάπτυξης πριν και έπειτα από τη συμβατική θερμική τους κατεργασία. Μία ανάλογη σύγκριση μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ τριτοταγούς ανάπτυξης πριν και κατόπιν της συμβατικής τους κατεργασίας έδειξε αύξηση του ατομικού λόγου Al/P κατά 28,2%. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η θερμική κατεργασία των μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ οδηγεί σε σημαντική μεταβολή της σύστασης του κρυσταλλικού σκελετού η οποία γίνεται περισσότερο εμφανής στα δείγματα τριτοταγούς ανάπτυξης και είναι δυνατόν να παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποσταθεροποίηση του κρυσταλλικού σκελετού. Η αλλαγή αυτή στη σύσταση των κρυστάλλων είναι πιθανόν να οφείλεται σε μία αύξηση της περιεκτικότητας σε αργίλιο, η οποία πιθανόν οφείλεται σε διαλυτοποίηση του υποστρώματος και/ή στη διάχυση/μετακίνηση ακραίων ομάδων P-OH από τον κρυσταλλικό σκελετό. Ως απόδειξη του γεγονότος ότι το υπόστρωμα συμμετέχει στην μεταβολή της στοιχειομετρίας του κρυσταλλικού σκελετού, είναι η πραγματοποίηση στοιχειακής ανάλυσης EDAX σε υμένιο CoAPO-5 το οποίο αποκολλήθηκε από την επιφάνεια υποστρώματος πυριτίου. Ανιχνεύθηκε λοιπόν η ύπαρξη πυριτίου στη δομή των μη υποστηριγμένων από υπόστρωμα κρυστάλλων CoAPO-5 υποδεικνύοντας μία πιθανή διάχυση ατόμων πυριτίου από το υπόστρωμα και ενσωμάτωσής τους στον κρυσταλλικό σκελετό.

3.3. Επίδραση του υποστρώματος

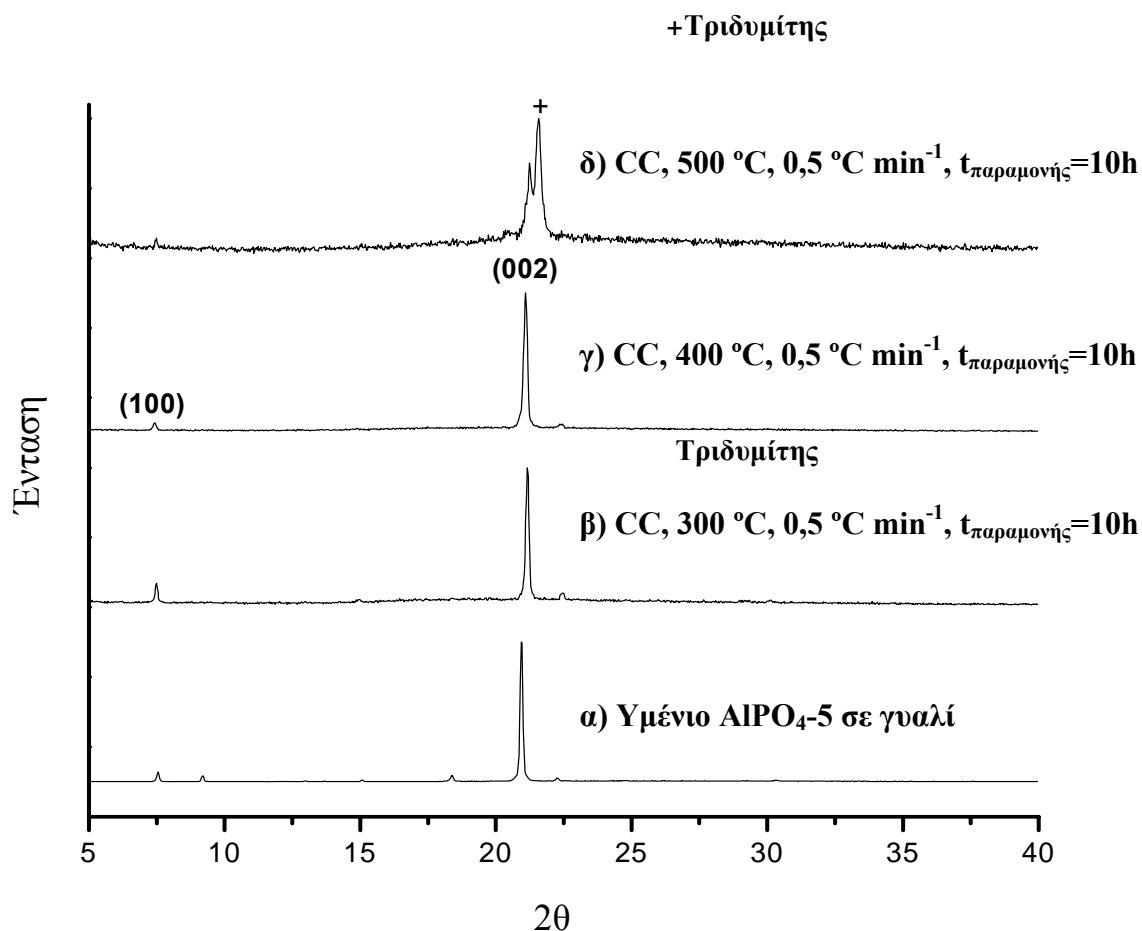
Μία σειρά από πειράματα κρυσταλλικής ανάπτυξης σε διάφορα υποστρώματα πραγματοποιήθηκε ώστε να διευκρινιστεί ο ρόλος του υποστρώματος στην αλλαγή της κρυσταλλικής φάσης την οποία υφίστανται οι υποστηριγμένοι κρύσταλλοι και να διευκρινιστούν τελικά οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες υπό τις οποίες θα προκύψουν χημικώς σταθερά ακόμη και κατόπιν απομάκρυνσης της αμίνης και λειτουργικά υμένια AFI για χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές. Η προηγούμενη λεπτομερής ανάλυση υπέδειξε ότι το υμένιο AFI της δευτεροταγούς ανάπτυξης στην επιφάνεια τροποποιημένου με νανοσωματιδιακούς κρυστάλλους υποστρώματος α-αργιλίας παρουσίασε υψηλή θερμική σταθερότητα σε σύγκριση με το αντίστοιχο υμένιο που υποβλήθηκε σε επιπλέον τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία. Το σχήμα 6 παρουσιάζει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των υποστηριγμένων σε υπόστρωμα α-αργιλίας υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία υπό συμβατικό τρόπο με σκοπό την απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος AFI από τον κρυσταλλικό σκελετό σε θερμοκρασίες 300, 350, 400 και 550 °C

αντίστοιχα. Η μεμβράνη κατόπιν τριτοταγούς ανάπτυξης και πύρωσης σε θερμοκρασία 300 °C διατήρησε τη δομή AFI όπως πιστοποιείται και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X ββ το οποίο είναι ανάλογο του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X βα, μεμβράνης κατόπιν τριτοταγούς ανάπτυξης η οποία δεν έχει υποβληθεί σε θερμική κατεργασία. Παρ'όλα αυτά, στη θερμοκρασία των 300 °C παρατηρήθηκε όπως και στα αντίστοιχα δείγματα σε σκόνη, διαστολή του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας με μία μετατόπιση των κορυφών (100) και (002) σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα του μη θερμικά κατεργασμένου υλικού. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X βγ, η εμφάνιση της φάσης AlPO_4 -τριδυμίτη παρατηρείται από τη θερμοκρασία των 350 °C με το υλικό που προκύπτει να είναι ένα μίγμα συμπυκνωμένων και μικροπορώδων κρυστάλλων. Κατόπιν θερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασία 400 °C, η φάση που κυριαρχεί είναι η AlPO_4 -τριδυμίτης και όπως πιστοποιείται από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X βδ, η μεμβράνη έχει υποστεί πλήρη απώλεια του προσανατολισμένου κρυσταλλικού δικτύου AFI. Θεωρώντας ότι την αποσταθεροποίηση του κρυσταλλικού δικτύου AFI σε υψηλές θερμοκρασίες προκάλεσε η απευθείας επαφή των κρυστάλλων AFI με το υπόστρωμα α-αργιλίας, εναποτέθηκε στην επιφάνεια του υποστρώματος μία επίστρωση πυριτίας μέσω της τεχνικής “επικάλυψης με ολίσθηση” (slip coating). Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X βε, υποδεικνύει ότι η ενδιάμεση αυτή επίστρωση πυριτίας μεταξύ του υποστρώματος α-αργιλίας και του κρυσταλλικού υμενίου, αφενώς ευνοεί την ανάπτυξη ενός προσανατολισμένου κρυσταλλικού δικτύου, αφετέρου δεν είναι σε θέση να εμποδίσει την αποσταθεροποίηση της δομής AFI κατά τη διάρκεια των θερμικών κατεργασιών.



Σχήμα 6: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X που πιστοποιούν την απώλεια της μικροπορώδους δομής από (α) υμένιο $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα πορώδους α-αργιλίας κατόπιν συμβατικής θερμικής κατεργασίας έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (β) 300 °C, (γ) 350 °C, (δ) 400 °C και (ε) 550 °C με παρεμβολή μίας ενδιάμεσης επίστρωσης πυριτίας μεταξύ υποστρώματος και κρυσταλλικού υμενίου.

Με σκοπό να διερευνηθεί περαιτέρω η εξάρτηση της διατήρησης της κρυσταλλικής φάσης κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας από το είδος του υποστρώματος, αναπτύχθηκαν κρυσταλλικά υμένια και στην επιφάνεια μη πορωδών υποστρωμάτων. Το σχήμα 7 περιλαμβάνει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X από τα υμένια $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με προσανατολισμένο το δίκτυο πόρων κάθετα στο υπόστρωμα στην επιφάνεια υποστρωμάτων γυαλιού προ και κατόπιν της θερμικής τους κατεργασίας.

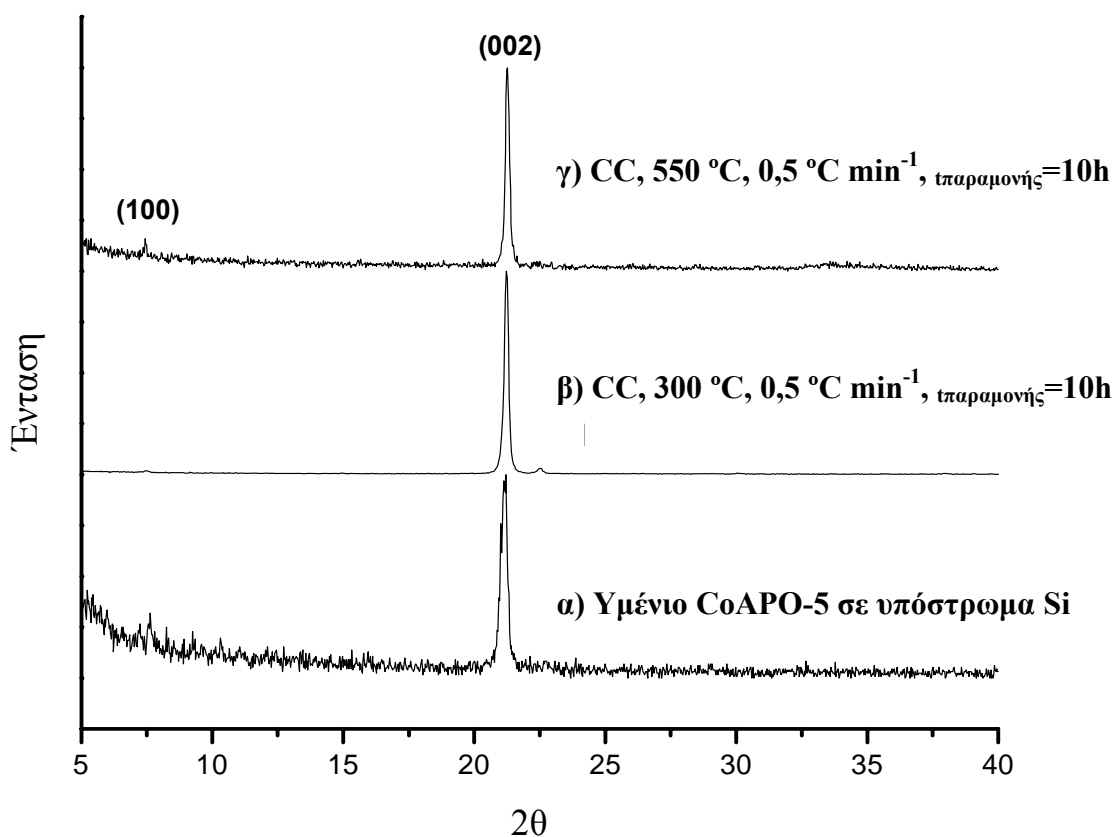


Σχήμα 7: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X υμενίων $AlPO_4-5$ ανεπτυγμένων σε υπόστρωμα γυαλιού (α) προτού υποβληθούν σε θερμική κατεργασία και κατόπιν υποβολής τους σε συμβατική διεργασία πύρωσης έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (β) $300\text{ }^\circ\text{C}$, (γ) $400\text{ }^\circ\text{C}$ και (δ) $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 7α επιβεβαιώνει την κρυσταλλικότητα των προκύπτοντων υμενίων καθώς επίσης και το γεγονός ότι εμφανίζουν τον προτιμητέο προσανατολισμό λόγω του ότι η αντιπροσωπευτική των κάθετων ως προς το υπόστρωμα πόρων κορυφή (002) σε $2\theta\ 20,9^\circ$ είναι η κυρίαρχη στο φάσμα. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X 7β και 7γ υποδεικνύουν την διατήρηση της κρυσταλλικότητας και του προτιμητέου προσανατολισμού του υμενίου κατόπιν θερμικής του κατεργασίας διάρκειας 10 ωρών, τόσο στη θερμοκρασία των 300 όσο και των $400\text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα. Φαίνεται επίσης ότι έως τη θερμοκρασία των $400\text{ }^\circ\text{C}$, η μικροπορώδης κρυσταλλική δομή AFI διατηρείται. Περαιτέρω άνοδος της θερμοκρασίας παρ'όλα αυτά προκαλεί την εμφάνιση της φάσης $AlPO_4$ -τριδυμίτη όπως αποδεικνύει και το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 7δ το οποίο αντιστοιχεί σε συμβατική θερμική κατεργασία του υμενίου έως

τη θερμοκρασία των 500 °C, γεγονός που υποδεικνύει ότι το υμένιο στη θερμοκρασία αυτή αποτελεί μίξη των κρυσταλλικών φάσεων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και $\text{AlPO}_4\text{-τριδυμίτη}$.

Τα επόμενα μη πορώδη υποστρώματα τα οποία εξετάστηκαν σχετικά με τη διατήρηση ή μη της κρυσταλλικής δομής AFI στην επιφάνεια τους, κατόπιν θερμικής κατεργασίας, ήταν τα πλακίδια πυριτίου. Το κρυσταλλικό δίκτυο CoAPO-5 στην επιφάνεια του υποστρώματος αυτού εμφάνισε τον προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου κάτι που επικυρώνεται από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X α του σχήματος 8.



Σχήμα 8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X υμενίου CoAPO-5 ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα πυριτίου, (α) προτού υποβληθεί σε θερμική κατεργασία και κατόπιν υποβολής του σε συμβατική διεργασία πύρωσης έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (β) 300 °C και (γ) 550 °C.

Η κρυσταλλική δομή AFI κατόπιν συμβατικής θερμικής κατεργασίας στους 300 °C στην επιφάνεια του υποστρώματος πυριτίου, παρουσίασε ανάλογη συμπεριφορά με εκείνη στην επιφάνεια της α-αργιλίας και γυαλιού κατόπιν της ίδιας διεργασίας, διατηρώντας το μικροπορώδες δίκτυο της, όπως διατηρήθηκε και ο προτιμητέος προσανατολισμός του πορώδους δικτύου καθώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητας γεγονός που πιστοποιείται

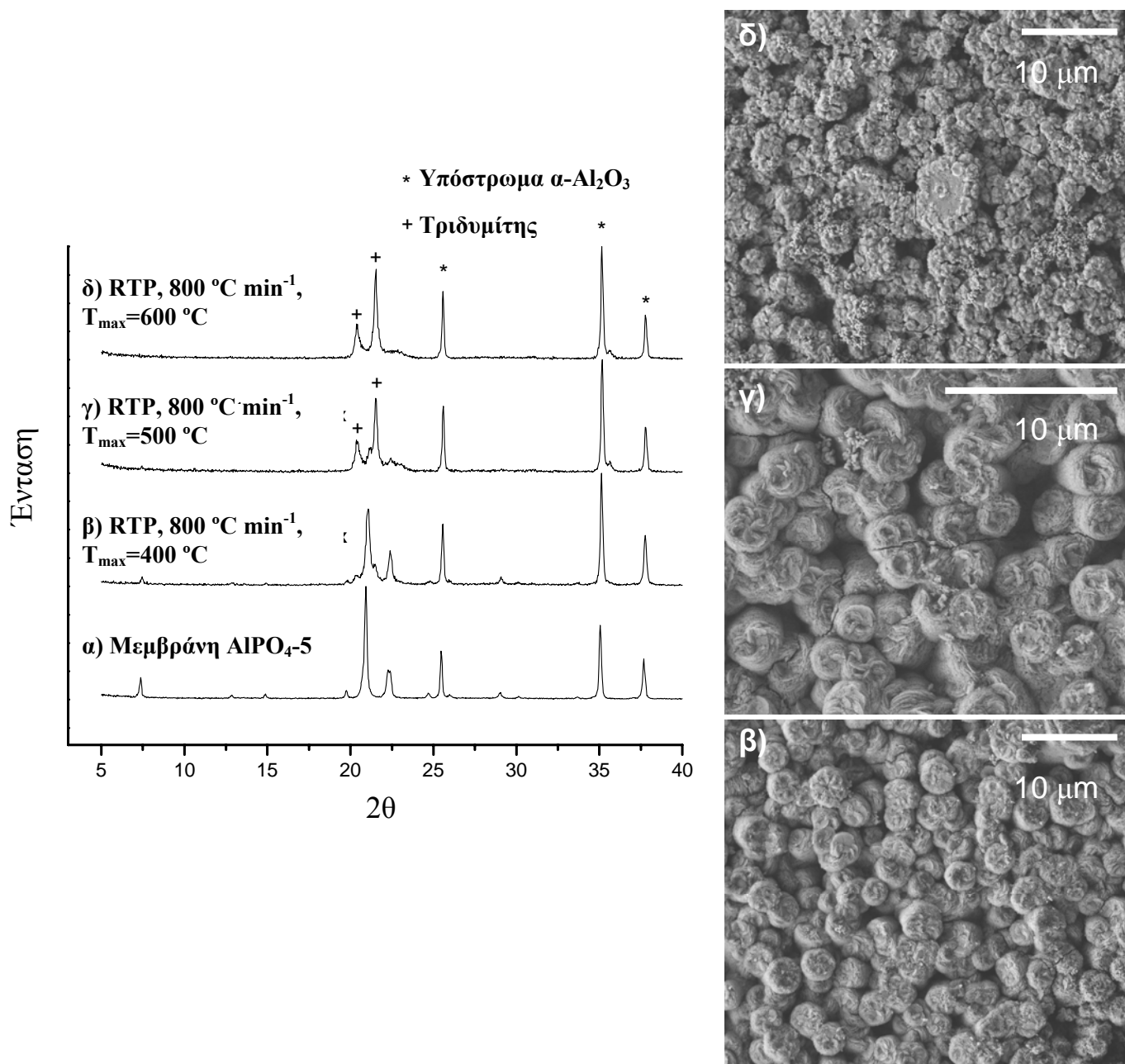
από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 8β. Κατόπιν συμβατικής θερμικής κατεργασίας έως τη μέγιστη θερμοκρασία των 550 °C, το υποστηριγμένο από το υπόστρωμα πυριτίου υμένιο AFI δεν υπέστη αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του και μετασχηματισμό στη φάση AlPO_4 -τριδυμίτη γεγονός που επικυρώνει και το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 8γ, σε αντίθεση με τα υποστηριγμένα από πορώδη α-αργιλία και γυαλί υμένια AFI, τα οποία υπό ανάλογες συνθήκες πύρωσης υπέστησαν πλήρη απώλεια της μικροδομής τους. Το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι AFI διατηρούν τη δομή τους στην επιφάνεια πυριτίου κατόπιν θερμικής κατεργασίας σε θερμοκρασίες απαγορευτικές για τη διατήρηση αυτής της δομής στην επιφάνεια της πορώδους αργιλίας, αποδεικνύει την εξάρτηση της δομικής σταθερότητας των κρυστάλλων AFI από το υπόστρωμα. Σε σύνδεση με τα δεδομένα των αναλύσεων XPS και EDS, το υπόστρωμα είναι δυνατόν να επηρεάσει την κρυσταλλική σταθερότητα μέσω επίδρασης του στη σύσταση των κρυστάλλων. Παρά λοιπόν το γεγονός ότι τόσο ο ακριβής μηχανισμός αποσταθεροποίησης του κρυσταλλικού σκελετού, όσο και ο τρόπος με τον οποίο αυτός επηρεάζεται από το είδος του υποστρώματος δεν είναι γνωστά προς το παρόν, το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι ότι τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ευνόησαν τη διατήρηση της κρυσταλλικής δομής των υμενίων AFI κατόπιν συμβατικής θερμικής κατεργασίας σύμφωνα με τη σειρά πυρίτιο > γυαλί > πορώδης α-αργιλία.

3.4. Απεγκλωβισμός των μορίων του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος από τους πόρους AFI μέσω της μεθόδου αιφνίδιας θερμικής κατεργασίας

Η θερμική κατεργασία μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε ως εναλλακτική μέθοδος πύρωσης με σκοπό τον απεγκλωβισμό των απορροφημένων μορίων του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος από τους πόρους των κρυστάλλων AlPO_4 -5 που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια του υποστρώματος α-αργιλίας. Αρκετές μελέτες έχουν αναφερθεί στο σχηματισμό ρωγμών κατά την απομάκρυνση των δομικών οργανικών μορίων από τους πόρους των μεμβρανών σιλικαλίτη-1 (τοπολογία MFI) κατόπιν θερμικής κατεργασίας [149-152], όπως επίσης και σε τεχνικές μέσω των οποίων έχει αποδειχθεί ότι τέτοιου είδους ελαττώματα τα οποία προκαλεί η θερμική κατεργασία και τα οποία περιορίζουν την λειτουργικότητα των ζεολιθικών μεμβρανών, είναι δυνατό να ξεπεραστούν [153, 154]. Η εφαρμογή της μεθόδου θερμικής κατεργασίας μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας βελτίωσε την ποιότητα των μεμβρανών MFI εφόσον περιόρισε τόσο το φαινόμενο αποδόμησης του κρυσταλλικού

σκελετού όσο και το σχηματισμό ατελειών μεταξύ των κρυσταλλικών ορίων του υμενίου.

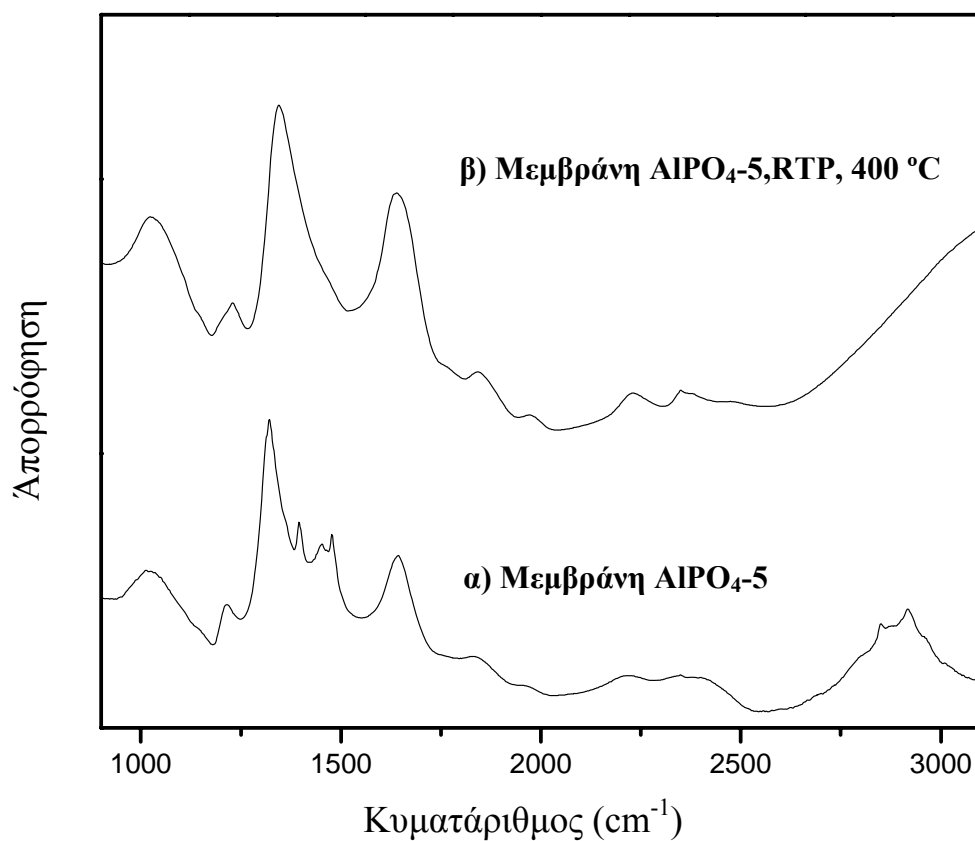
Στη μελέτη αυτή, η μέθοδος πύρωσης μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας εφαρμόστηκε με σκοπό τη γρήγορη εκκένωση των πόρων από τα εναπομείναντα μόρια αμίνης, μέσω της ταχείας καύσης τους, προτού απωλεστεί το μικροπορώδες δίκτυο των κρυστάλλων AFI. Το σχήμα 9 παρουσιάζει τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες εικόνες SEM, όπου φαίνεται η μορφολογία των μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ κατόπιν της αιφνίδιας θερμικής τους κατεργασίας σε μία ποικιλία μέγιστων θερμοκρασιών, ενώ περιλαμβάνεται επίσης το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της μεμβράνης προτού αυτή υποβληθεί στην παραπάνω θερμική κατεργασία για συγκριτικούς λόγους (φάσμα 9α). Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 9β πιστοποιεί της διατήρηση του μικροπορώδους κρυσταλλικού δικτύου AFI κατόπιν της αιφνίδιας πύρωσης έως τη θερμοκρασία των 400 °C. Η μορφολογία της μεμβράνης δεν αλλοιώθηκε πέρα από ελάχιστες παρατηρήσιμες κρυσταλλικές ατέλειες. Παρ'όλα αυτά, η αιφνίδια άνοδος της θερμοκρασίας έως τους 500 °C προκάλεσε την εμφάνιση της φάσης $\text{AlPO}_4\text{-τριδυμίτη}$ ώστε η μεμβράνη να αποτελεί μίξη των δύο κρυσταλλικών φάσεων όπως πιστοποιεί και το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 9γ. Οι κρυσταλλικές ατέλειες έγιναν περισσότερο εμφανείς με το μετασχηματισμό της κρυσταλλικής δομής. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 9δ, το οποίο αντιστοιχεί σε αιφνίδια άνοδο της θερμοκρασίας έως τους 600 °C, υποδεικνύει τον πλήρη μετασχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης της μεμβράνης από $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε $\text{AlPO}_4\text{-τριδυμίτη}$ με μορφολογία αντίστοιχη της μεμβράνης $\text{AlPO}_4\text{-5}$ η οποία υπέστη συμβατική θερμική κατεργασία σε θερμοκρασία 550 °C για διάρκεια 10 ωρών. Από την μετατόπιση των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X, που αντιστοιχεί σε μεμβράνη $\text{AlPO}_4\text{-5}$ η οποία έχει υποστεί αιφνίδια θερμική κατεργασία έως τη θερμοκρασία των 400 °C σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές της μεμβράνης προτού υποστεί θερμική κατεργασία, υπολογίστηκε μία διαστολή του όγκου μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος του άξονα a (+1,1%) και μία συστολή του κατά μήκος του άξονα c (-0,63%), ενώ μία ανάλογη μεταβολή στον όγκο μοναδιαίας κυψελίδας υπολογίστηκε από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της αντίστοιχης κρυσταλλικής σκόνης AFI, πριν και κατόπιν της θερμικής της κατεργασίας.



Σχήμα 9: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (α) υμενίου $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα πορώδους α -αργιλίας και κατόπιν υποβολής του σε αιφνίδια θερμική κατεργασία έως τις μέγιστες θερμοκρασίες (β) $400\text{ }^\circ\text{C}$, (γ) $500\text{ }^\circ\text{C}$ και (δ) $600\text{ }^\circ\text{C}$ συνοδευμένα από τις από τις αντίστοιχες εκόνες SEM.

Σε αναφορά από τον Choi et al. γίνεται λόγος για την πλήρη απομάκρυνση των εγκλωβισμένων στους πόρους MFI μορίων του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος με τη μέθοδο συμβατικής θερμικής κατεργασίας η οποία πραγματοποιείται αμέσως μετά τη κατεργασία μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας [153]. Η παιρετέρω πύρωση της

μεμβράνης AFI μέσω της συμβατικής μεθόδου στη μελέτη αυτή παρ'όλα αυτά, προκάλεσε το σχηματισμό της φάσης AlPO_4 -τριδυμίτη. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της μεμβράνης AFI κατόπιν θερμικής της κατεργασίας μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία των $400\text{ }^\circ\text{C}$, υπό τις δύο μεθόδους (συμβατικός τρόπος θέρμανσης, φάσμα 6δ), (αιφνίδια θέρμανση, φάσμα 9β), φαίνεται ότι η διάρκεια παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία καύσης των οργανικών μορίων επιδρά στο ποσοστό απώλειας της μικροπορώδους κρυσταλλικής δομής, υποδεικνύοντας ότι η θέρμανση μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας ευνοεί την ταχεία εκκένωση των πόρων AFI από τα μόρια αμίνης, προτού ξεκινήσει η αποδόμηση του κρυσταλλικού σκελετού. Τα φάσματα υπέρυθρου FTIR του σχήματος 10 επιβεβαιώνουν την αποσύνθεση της αμίνης την οποία προκαλεί η αιφνίδια πύρωση του κρυσταλλικού υλικού. Το φάσμα 10α είναι αντιπροσωπευτικό του υμενίου AlPO_4 -5 ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα αργιλίας, στο οποίο εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος AFI σε συνδυασμό με τις κορυφές που αντιστοιχούν στην τριαθυλαμίνη και οι οποίες παρατηρούνται σε κυματάρια 1400, 1500, 2800 και 3000 cm^{-1} [155]. Το φάσμα 10β αντιστοιχεί στη μεμβράνη AFI κατόπιν αιφνίδιας θερμικής κατεργασίας σε μέγιστη θερμοκρασία καύσης αυτή των $400\text{ }^\circ\text{C}$. Από το φάσμα αυτό φαίνεται να απουσιάζουν οι κορυφές που οφείλονται στα απορροφημένα εντός των πόρων μόρια τριαθυλαμίνης, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η παραπάνω μέθοδος θερμικής κατεργασίας προκάλεσε την αποσύνθεση των οργανικών μορίων προτού σημειωθεί αξιοσημείωτη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής (φάσμα 9β). Δεδομένου ότι οι μεμβράνες δευτεροταγούς ανάπτυξης εμφανίζουν δομική σταθερότητα κατά τη διάρκεια του συμβατικού τρόπου θερμικής κατεργασίας, ενώ οι αντίστοιχες μεμβράνες κατόπιν υποβολής τους σε τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία εμφανίζουν δομική σταθερότητα υπό προϋποθέσεις, κατά την εφαρμογή και των δύο διεργασιών πύρωσης, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το ποσοστό της διακρυσταλλικής ανάπτυξης επέδρασε στην κινητική μετασχηματισμού της κρυσταλλικής φάσης.

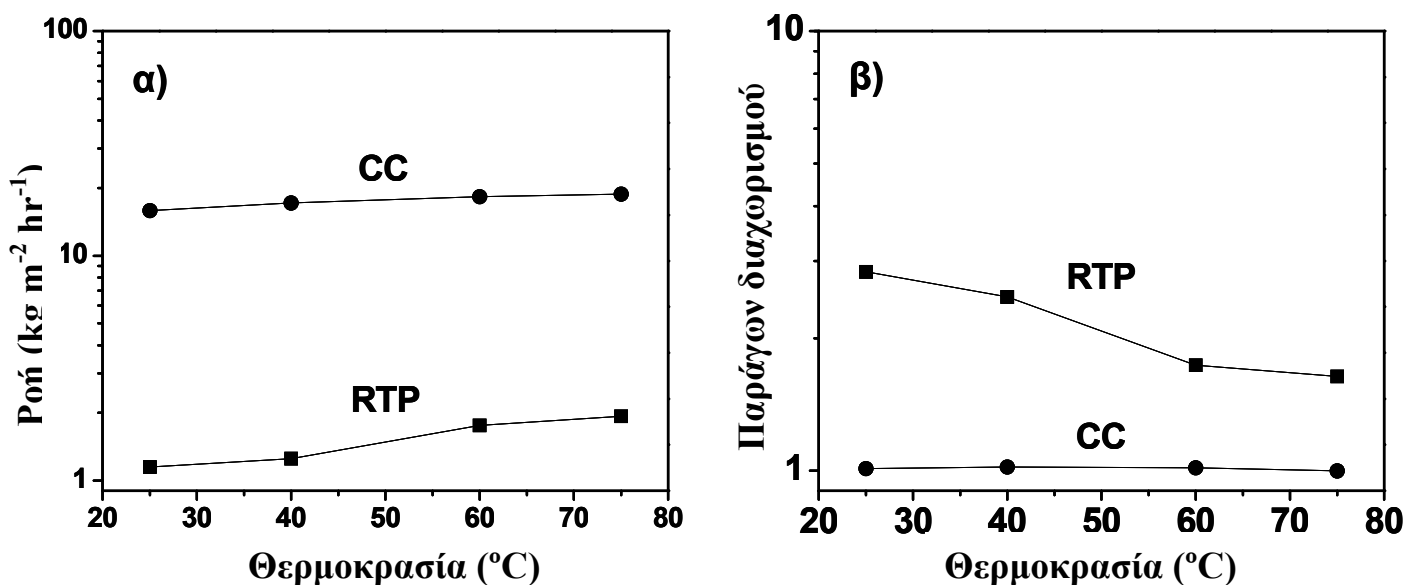


Σχήμα 10: Φάσματα υπερέυθρου FTIR υμενίου $AlPO_4-5$ ανεπτυγμένου σε πορώδες υπόστρωμα α-αργιλίας (α) πριν και (β) κατόπιν υποβολής του σε αιφνίδια θερμική κταεργασία έως τη μέγιστη θερμοκρασία των $400\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5. Εκτίμηση της ποιότητας της μεμβράνης AFI μέσω πειραμάτων διεξάτμισης

Οι ζεολιθικές μεμβράνες με τοπολογία AFI προορίζονται για χρήση σε εφαρμογές μοριακής κοσκίνησης επιλέγοντας μόρια κινητικής διαμέτρου ανάλογης της διαμέτρου του πόρων AFI (0,73 nm) [101, 135]. Έως τώρα παρ'όλα αυτά δεν έχει γίνει γνωστή κάποια μελέτη η οποία να διερευνά την διαχωριστική ικανότητα των μεμβρανών AFI οι οποίες να διαθέτουν κρυσταλλική ομοιογένεια, υψηλό ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης και διατήρηση του προτιμητέου προσανατολισμού του πορώδους δικτύου AFI σε ολόκληρη την έκταση της μεμβράνης. Οι μετρήσεις διεξάτμισης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μίγμα τροφοδοσίας με μοριακή αναλογία 50/50 αποτελούμενο από n-επτάνιο (κινητική διάμετρος μορίου 0,43 nm) και 1,3,5 τριϊσοπροπυλο βενζόλιο (TIPB κινητική διάμετρος μορίου 0,85 nm), ώστε να

διερευνηθεί η ποιότητα των μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ κατόπιν θερμικής τους κατεργασίας, τόσο μέσω της συμβατικής μεθόδου, όσο και μέσω της αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα α και β του σχήματος 11 παρουσιάζουν τις συνολικές ροές και τους παράγοντες διαχωρισμού των θερμικά κατεργασμένων μεμβρανών ακολουθώντας τις δύο μεθόδους πύρωσης, αντίστοιχα.



Σχήμα 11: Επίδραση της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων διεξάτμισης (α) στη ροή και (β) στο συντελεστή διαχωρισμού μεμβρανών $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε υποστρώματα α-αργιλίας οι οποίες έχουν υποστεί θερμική κατεργασία υπό συμβατικό τρόπο πύρωσης (CC) και υπό αιφνίδια αύξηση της θερμοκρασίας (RTP) χρησιμοποιώντας ισομοριακό υγρό μίγμα τροφοδοσίας (n-επτάνιο, TIPB).

Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεμβράνη AFI η οποία υποβλήθηκε σε συμβατική θερμική κατεργασία εμφάνισε υψηλή ροή με τιμή του αντίστοιχου παράγοντα διαχωρισμού ~ 1 γεγονός που αποδίδεται τόσο στην απώλεια της μικροδομής AFI όσο και στις ατέλειες οι οποίες προκλήθηκαν στο υμένιο από την θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες αμέσως μετά τη σύνθεση.

Η θερμική κατεργασία της μεμβράνης $\text{AlPO}_4\text{-5}$ κατόπιν της τριτοταγούς ανάπτυξης μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας (εικονικός ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας $800 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, μέγιστη θερμοκρασία $400 \text{ }^\circ\text{C}$, χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία 60 δευτερολέπτων , ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος), προκάλεσε αύξηση του παράγοντα διαχωρισμού (η τιμή του υπολογίστηκε ~ 3) με

μείωση της συνολικής ροής κατά μία τάξη μεγέθους. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X 9β από τη μεμβράνη AFI, η οποία υπέστη αιφνίδια πύρωση υπό τις συνθήκες οι οποίες αναφέρθηκαν προηγουμένως, υποδεικνύει μία εμφάνιση σε χαμηλό ποσοστό της μη πορώδους κρυσταλλικής φάσης AlPO_4 -τριδυμίτη, η οποία είναι πιθανό να συνέβαλλε στη μείωση της ικανότητας μοριακής κοσκίνησης από τη μεμβράνη. Από τα διαγράμματα του σχήματος 11 φάνηκε μία μείωση του συντελεστή διαχωρισμού με μία αντίστοιχη αύξηση της ροής, συναρτήσει της θερμοκρασίας του υγρού μίγματος στο ρεύμα τροφοδοσίας. Συγκριτικά ο Noack et al. ανέφερε τιμή συντελεστή διαχωρισμού 1200 κατά προσέγγιση για μία πρότυπη μεμβράνη αποτελούμενη από ευμεγέθεις μονοκρυστάλλους AlPO_4 -5 ανεπτυγμένους με τον άξονα c διευθετημένο κάθετα στο επίπεδο και ενσωματωμένους σε μεταλλική μήτρα, κατόπιν πειράματος διεξάτμισης χρησιμοποιώντας ένα ισομοριακό μίγμα δύο συστατικών, αποτελούμενο από n-επτάνιο και 1,3,5 τριϊσοπροπυλο βενζολίο και για διάρκεια ροής του μίγματος μίας ώρας. Ο παράγοντας διαχωρισμού παρ'όλα αυτά μειώθηκε σε τιμές χαμηλότερες από 100, κατόπιν δεκάωρης ροής του μίγματος από τη μεμβράνη [101]. Με σκοπό λοιπόν την επίτευξη υψηλών συντελεστών διαχωρισμού από τις μεμβράνες AFI οι οποίες συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης σε συνδυασμό με την εμφάνιση υψηλής θερμικής σταθερότητας, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση τόσο των συνθηκών σύνθεσης όσο και των συνθηκών θερμικής κατεργασίας. Ειδικότερα η προσοχή χρειάζεται να επικεντρωθεί στην αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων σύνθεσης (π.χ διαφοροποίηση των μεθόδων εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυστάλλων AFI στο υπόστρωμα (seeding) ή διαφοροποίηση των συνθηκών υδροθερμικής ανάπτυξης), και τεχνικών θερμική κατεργασίας (π.χ μέθοδος αιφνίδιας ανόδου θερμοκρασίας ή οζονόλυση).

4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η ανάπτυξη υμενίων αποτελούμενων από κρυστάλλους AlPO_4 -5 και CoAPO -5 οι οποίοι ανήκουν στην κατηγορία ζεολίθων με τοπολογία AFI στην επιφάνεια πορώδους α-αργιλίας μέσω της μεθόδου εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυστάλλων AlPO_4 -5 και CoAPO -5 (μέθοδος seeding). Τα κύρια χαρακτηριστικά των υμενίων αυτών αποτέλεσαν το υψηλό ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης, η κρυσταλλική συνεκτικότητα και ο προτιμητέος προσανατολισμός με τον άξονα c (άξονας των πόρων) να διευθετείται κάθετα στο υπόστρωμα. Μεταβάλλοντας τη διάρκεια του χρόνου κρυστάλλωσης, παρουσιάστηκε ένας μηχανισμός πυρήνωσης

φυλλωδών κρυστάλλων με διεύθυνση ανάπτυξης κατά μήκος του επιπέδου, κατά την διάρκεια της τριτοταγούς υδροθερμικής κατεργασίας. Ενώ στην κρυσταλλική σκόνη AFI παρατηρήθηκε η συνήθης διαστολή όγκου μοναδιαίας κυψελίδας (με διαστολή κατά μήκος του άξονα a και συστολή κατά μήκος του άξονα c), η υποβολή της προσανατολισμένης μεμβράνης AFI σε θερμική κατεργασία είτε μέσω της συμβατικής μεθόδου, είτε μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας, προκάλεσε αποδόμηση του κρυσταλλικού σκελετού στις υψηλές θερμοκρασίες με μετασηματισμό της κρυσταλλικής φάσης AFI στη μη πορώδη κρυσταλλική φάση $AlPO_4$ -τριδυμίτη. Τα κρυσταλλικά υμένια που προέκυψαν κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης αποδείχθηκαν σταθερότερα όσον αφορά τη διατήρησης της δομής τους σε σχέση με τα αντίστοιχα κατόπιν υποβολής τους σε τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία υποδεικνύοντας την εξάρτηση της συμπεριφοράς των κρυστάλλων AFI σε υψηλές θερμοκρασίες από τη μορφολογία και το ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης του υμενίου. Επιπλέον η επέκταση της ανάπτυξης υμενίων AFI στην επιφάνεια μη πορώδων υποστρωμάτων όπως το γυαλί και οι κρύσταλλοι πυριτίου, υπέδειξε ότι το ανεπτυγμένο κρυσταλλικό δίκτυο AFI σε μη πορώδες υπόστρωμα εμφάνισε υψηλότερο βαθμό δομικής σταθερότητας σε σύγκριση με την ανάπτυξη σε πορώδες υποστρώμα α -αργιλίας, αποδεικνύοντας την εξάρτηση της σταθερότητας της κρυσταλλικής δομής AFI σε υψηλές θερμοκρασίες και από το είδος επίσης του υποστρώματος. Η πύρωση μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική στην προσπάθεια απομάκρυνσης των μορίων τριαιθυλαμίνης από το πορώδες δίκτυο AFI εφόσον αποφεύχθηκε η πρόκληση δομικών ατελειών στο υμένιο εξαιτίας της ταχείας καύσης του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος. Παράλληλα διατηρήθηκαν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής AFI σε θερμοκρασίες που αποδείχθηκαν επαρκείς να απομακρύνουν τα απορροφημένα μόρια της αμίνης από τους πόρους εξαιτίας του περιορισμένου χρόνου έκθεσης του κρυσταλλικού υμενίου στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες. Οι μετρήσεις διεξάτμισης επιβεβαίωσαν την περιορισμένη διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης εξαιτίας των ατελειών στη δομή και τη μορφολογία του υμενίου AFI, τις οποίες προκάλεσε η υποβολή τους σε θερμικές κατεργασίες (παράγοντας διαχωρισμού της τάξης του 2,8 με αντίστοιχη ροή $1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ για υγρό μίγμα τροφοδοσίας n -επτανίου, 1,3,5 τριϊσοπροπυλο βενζολίου μεμβράνης AFI η οποία υποβλήθηκε προηγουμένως σε αιφνίδια θερμική κατεργασία) υποδεικνύοντας ότι είναι απαραίτητη μία περαιτέρω μελέτη η οποία θα επικεντρώνεται σε μεθόδους βελτιστοποίησης της σύνθεσης και της θερμικής κατεργασίας των μεμβρανών AFI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

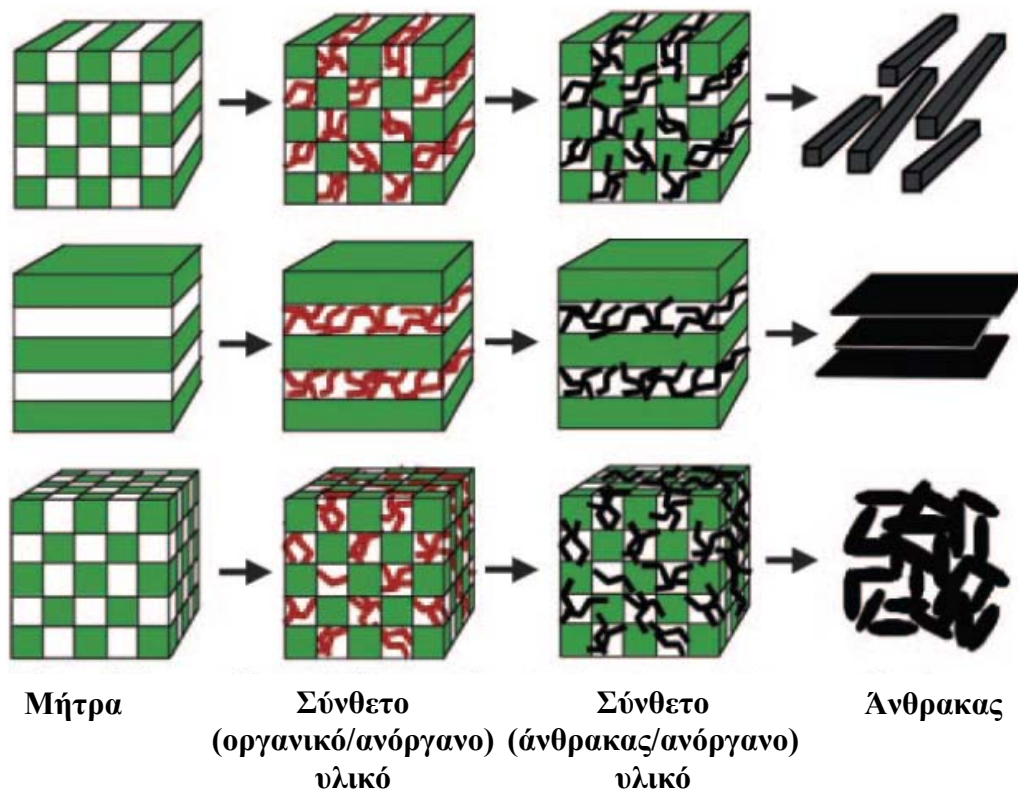
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΑΦΙ, ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

1.Εισαγωγή- Σύνθεση υλικών νανοκλίμακας μέσω της τεχνικής χρήσης μορφοποιητών πλέγματος -μητρών (template- based growth)

Η μέθοδος της ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοϋλικών με χρήση μητρών, συντελείται εντός των πόρων ή των κοιλοτήτων ενός νανοπορώδους υλικού το οποίο φέρει το ρόλο της μήτρας (template). Στα ανόργανα υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται ως μήτρες συμπεριλαμβάνονται τα νανοσωματίδια πυριτίας, οι ζεόλιθοι, οι μεμβράνες ανοδιωμένης αργιλίας, και τα υλικά μεσοπορώδους πυριτίας και έχουν χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό λεπτών ινών, ραβδοειδών και σωληνοειδών δομών μεγέθους νανομέτρων, από υλικά όπως αγωγία πολυμέρη, μέταλλα, ημιαγωγοί και υλικά άνθρακα. Το σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης μητρών είναι η δυνατότητα ακριβή ελέγχου του σχήματος, των διαστάσεων και του τρόπου σύνδεσης των προκύπτοντων νανοδομών. Ένας τέτοιος έλεγχος θα οδηγούσε στην ανακάλυψη νέων δομών με πρωτοποριακά και χρήσιμα χαρακτηριστικά. Η ηλεκτροχημική και ηλεκτρολυτική εναπόθεση, ο χημικός πολυμερισμός, η εναπόθεση μέσω της τεχνικής κολλοειδούς γέλης (sol-gel), και η χημική εναπόθεση ατμών αποτελούν τις κυρίαρχες μεθόδους σύνθεσης μέσω της χρήσης μητρών. Η χρήση μορφοποιητών ειδικότερα με σκοπό την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα οδήγησε στην ανάπτυξη μίας νέας υποσχόμενης κατηγορίας υλικών βασισμένων σε νανοσωλήνες για χρήση τους σε οπτικές και ηλεκτρονικές νανοδιατάξεις και ως ενισχυτικά νανοςύνθετα υλικά.

Ένας γενικός μηχανισμός ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα στο εσωτερικό μητρών περιλαμβάνει: 1) σύνθεση της ανόργανης μήτρας η οποία φέρει την οργανική πηγή άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων και κοιλοτήτων της, 2) ανθρακοποίηση της οργανικής ένωσης, και 3) απομάκρυνση της ανόργανης μήτρας. Στο σχήμα 1

περιγράφεται εν συντομία η συνθετική διεργασία ανάπτυξης των νανοδομών άνθρακα στο εσωτερικό ανόργανων νανοπορώδων μητρών.



Σχήμα 1: Συνθετική διεργασία ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα μέσω ανθρακοποίησης εγκλωβισμένων οργανικών μορίων στο νανοπορώδες δίκτυο διαφόρων διαστάσεων ανόργανων μορφοποιητών. Τα σκιαγραφημένα τμήματα κόκκινου και μαύρου χρώματος αντιστοιχούν στην οργανική ένωση (πηγή άνθρακα) και στις δομές άνθρακα [156].

Τα ανόργανα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως μήτρες διαθέτουν μονοδιάστατους πόρους, δυσδιάστατη πορώδη δομή ή ένα τρισδιάστατο δίκτυο διασυνδεδεμένων πόρων. Κατά την ανθρακοποίηση της απορροφημένης στο εσωτερικό του πόρου οργανικής ένωσης (σκιαγραφημένα τμήματα κόκκινου χρώματος), το μέγεθος και το σχήμα του πόρου αντακλά τη δομή του τελικού προϊόντος άνθρακα (σκιαγραφημένα τμήματα μαύρου χρώματος). Ένας τέτοιος χωροταξικός περιορισμός της διεργασίας ανθρακοποίησης από τους πόρους του υλικού ευνοεί τον έλεγχο της δομής των τελικών προϊόντων άνθρακα σε νανοκλίμακα, εφόσον το μέγεθος και το σχήμα των πόρων είναι ελεγχόμενο. Έως τώρα, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μήτρας έχει συντεθεί μία ποικιλία μοναδικών δομών άνθρακα, αναφέροντας ως παραδείγματα τη σύνθεση υπέρλεπτων υμενίων γραφίτη μέσω της ανθρακοποίησης ενός οργανικού πολυμερούς εντός των

δυσδιάστατων ανοιγμάτων της δομής ενός πολυστρωματικού πηλού), ενώ χρησιμοποιώντας ανάλογο πηλό ως μήτρα, ήταν δυνατό να προκύψουν γραφίτοποιημένες δομές από ανθρακοποίηση πηγών άνθρακα όπως η πολυφουρφουρολική αλκοόλη (polyfurfuryl alcohol). Τα επιστημονικά αυτά ευρήματα ξεπέρασαν την έως τότε ισχύουσα άποψη όσον αφορά την επιστήμη των υλικών άνθρακα περί της ισχυρής εξάρτησης της τελικής δομής των προϊόντων άνθρακα από τη φύση της πηγής άνθρακα παρά από τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας ανθρακοποίησης της. Εκτός βέβαια από τη χρήση υλικών με πορώδη δίκτυα δύο διαστάσεων, η τεχνική σύνθεσης νανοδομών με χρήση κατάλληλων μορφοποιητών πλέγματος επιτρέπει το σχηματισμό μονοδιάστατων και τρισδιάστατων δομών άνθρακα όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανοπορώδη υλικά άνθρακα δομές που απεικονίζονται γραφικά στο σχήμα 1 [31, 156, 157].

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα από τον Iijima προκάλεσε την ραγδαία ανάπτυξη ενός νέου πεδίου έρευνας. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος συναρτίζει της χειραλικότητας του είναι είτε μεταλλικός είτε ημιαγωγικός. Λόγω των ενδιαφέροντων ιδιοτήτων που αναμένεται να παρουσιαστούν από τα καινοτόμα αυτά μονοδιάστατα ηλεκτρονικά συστήματα τα οποία αντιπροσωπεύουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, εξελίσσεται συνεχώς έρευνα με σκοπό την ελεγχόμενη παρασκευή επιμηκών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος και των οποίων οι ιδιότητες να προσεγγίζουν τις θεωρητικές προβλέψεις. Έως τώρα παρ'όλα αυτά πειράματα ηλεκτρικής μεταφοράς μέσω νανοσωλήνων άνθρακα έχουν περιοριστεί σε ανεξάρτητους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος και δέσμες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (bundles), γεγονός που οφείλεται στην αντιμετώπιση πειραματικών δυσκολιών κατά την παρασκευή ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα ομοιόμορφου μεγέθους με σαφώς καθορισμένη δομική συμμετρία [158].

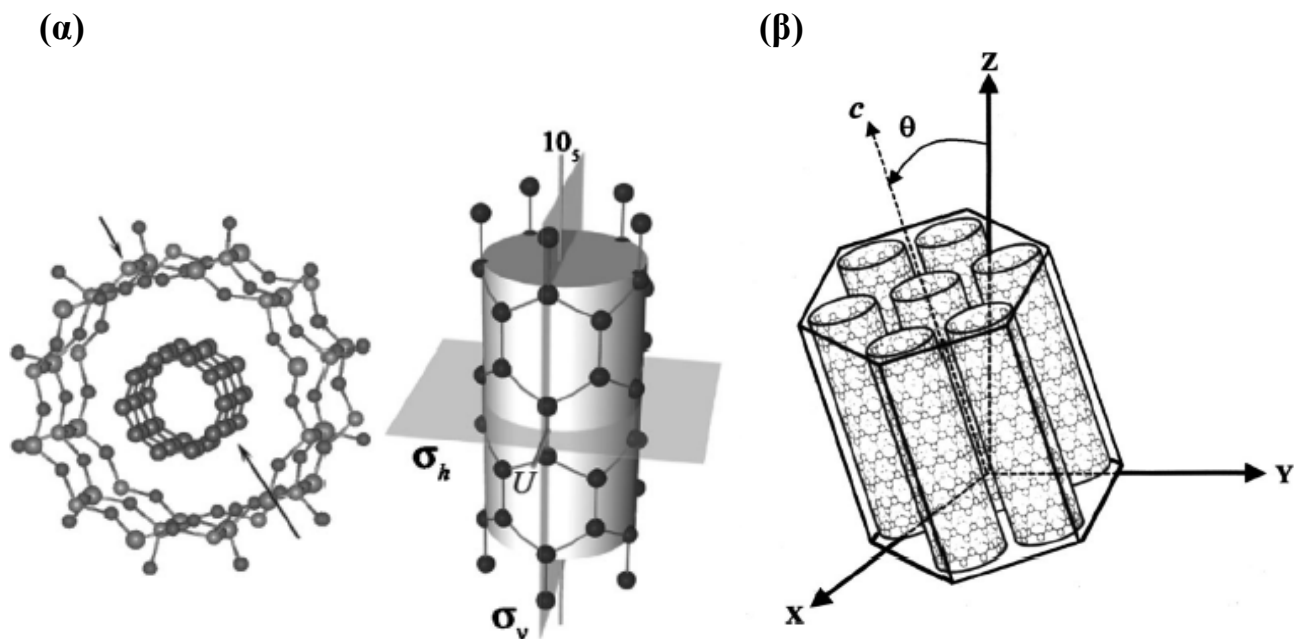
Χρησιμοποιώντας ως καταλύτες μέταλλα μεταπτώσεως, είναι εφικτή η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα αποτελούμενων από ένα φύλλο γραφενίου. Η διάμετρος των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος κυμαίνεται από 0,7 έως μερικές δεκάδες νανόμετρα. Η ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με διάμετρο μικρότερη από τη διάμετρο ενός φουλερενίου C_{60} υπήρξε υπό αμφισβήτηση για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, κυρίως λόγω της καμπυλότητας και της υψηλής δραστηριότητας που παρουσιάζουν αυτές οι δομές. Μέσω θεωρητικών υπολογισμών είχε προβλεφθεί η σταθερότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου της τάξης των 0,4 nm. Πειραματικά έχει αναφερθεί η ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα

διαμέτρου της τάξης των 0,5 και 0,4 nm στο κέντρο νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, ενώ νανοσωλήνες άνθρακα διαμέτρου της τάξης των 0,33 nm και αρκετά χαμηλού μήκους έχουν επίσης αναπτυχθεί από μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος στο εσωτερικό ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Τα παραπάνω παραδείγματα υποδεικνύουν ότι οι εξαιρετικά μικρού μεγέθους νανοσωλήνες άνθρακα σταθεροποιούνται σε ένα χωρικά περιορισμένο περιβάλλον, ενώ δεν έχει έως τώρα διευκρινιστεί, εάν τέτοιου είδους νανοσωλήνες είναι σταθεροί ως ανεξάρτητοι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Ένα ακόμη παράδειγμα ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα εξαιρετικά μικρής διαμέτρου σε περιορισμένο χώρο ναοκλίμακας, είναι η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος και διαμέτρου της τάξης των 0,4 nm στο εσωτερικό των μονοδιάστατων πόρων AFI διαμέτρου ~1 nm μονοκρυσταλλών $\text{AlPO}_4\text{-5}$, μέσω πυρόλυσης μορίων υδρογονανθράκων. Οι φιλοξενούμενοι στους πόρους AFI νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν ομοιόμορφο μέγεθος και εξαιρετική ευθυγράμμιση με τους πόρους, γεγονός που προκαλεί την προσέγγιση της πειραματική μελέτης των μονοδιάστατων ηλεκτρονικών συστημάτων με τα θεωρητικά μοντέλα. Οι νανοσωλήνες αυτοί διαμέτρου 0,4 nm διαθέτουν μέγεθος ανάλογο του μικρότερου πιθανού φουλερενίου C_{20} και συνιστούν το πλέον αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μονοδιάστατων κβαντικών συρμάτων (quantum wires) με εξαιρετικά ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες οι οποίες δεν προβλέπονται σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μεγαλύτερης διαμέτρου όπως για παράδειγμα φαινόμενα μονοδιάστατων διακυμάνσεων της υπεραγωγιμότητας [117, 159].

1.1. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm στο εσωτερικό των πόρων AFI

Οι μικροπορώδεις κρύσταλλοι φωσφορικού αργιλίου $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με μορφή επιμήκων εξαγωνικών πρισμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Ο κρυσταλλικός σκελετός AFI διαμορφώνεται από εναλλασσόμενα τετράεδρα $(\text{AlO}_4)^-$ και $(\text{PO}_4)^+$ τα οποία σχηματίζουν παράλληλα ανοικτά κανάλια ενωμένα σε μία εξαγωνική δομή. Η διάμετρος σύνταξης των καναλιών αυτών είναι 10,1 Å (εσωτερική διάμετρος 7,3 Å) ενώ η διαχωριστική απόσταση μεταξύ δύο παρακείμενων πόρων είναι 13,7 Å. Μία από τις συνηθέστερες οργανικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται ως μορφοποιητές πλέγματος με σκοπό τη σχηματοποίηση της μονοδιάστατης πορώδους δομής AFI είναι η τριπροπυλαμίνη

(tripropylamine TPA). Συνήθως τα μόρια TPA απομακρύνονται από τους πόρους μέσω της θερμικής κατεργασίας των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και σε θερμοκρασίες πλησίον των $600\text{ }^\circ\text{C}$, με σκοπό να εισαχθούν στη συνέχεια εντός του πορώδους δικτύου διάφορα μόρια στα πλαίσια εφαρμογών των ζεόλιθων αυτών όπως η φιλοξενία και οργάνωση μορίων (host-guests) .



Σχήμα 2 : Μικροσκοπικές όψεις νανοσωλήνων άνθρακα, ανεπτυγμένων εντός των πόρων AFI. (α) Νανοσωλήνας (5,0) περιορισμένος σε πόρο AFI και η εγκάρσια τομή συστήματος νανοσωλήνα-πόρου (εικόνα αριστερά). (β) Πρισματικός μονοκρύσταλλος AFI που φέρει στο εσωτερικό του συστάδα νανοσωλήνων οι οποίοι εκτείνονται κατά μήκος των παράλληλων πόρων [160, 161].

Ο Tang et al. ανακάλυψε ότι τροποποιώντας την παραπάνω διεργασία πύρωσης, είναι δυνατόν να αναπτυχθούν νανοσωλήνες άνθρακα στο εσωτερικό του πορώδους δικτύου. Οι κρύσταλλοι AFI με ενσωματωμένα τα μόρια τριπροπυλαμίνης στο πορώδες δίκτυο τους, πυρολύονται έως μέγιστες θερμοκρασίες οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 580 και 800°C αντικαθιστώντας την ατμόσφαιρα οξυγόνου με κενό της τάξης των 10^{-3} mbar. Τα μόρια τριπροπυλαμίνης διασπώνται σε ενώσεις NH_4^+ , CH_3^- , και C_2H_5^- . Η διάσπαση αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ $350\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ ο μετασχηματισμός των οργανικών μορίων υδρογονανθράκων από τη διάσπαση της τριπροπυλαμίνης σε νανοσωλήνες λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$. Το σχήμα 2α

περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο ένας νανοσωλήνας άνθρακα (5,0) περιορίζεται από τον πόρο AFI, ενώ το σχήμα 2β αποτελεί μία μικροσκοπική όψη πρισματικού μονοκρυσταλλού $\text{AlPO}_4\text{-5}$ με ενσωματωμένους στο πορώδες δίκτυο AFI νανοσωλήνες ομοιόμορφου μεγέθους [119, 160].

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η προσοχή έχει επικεντρωθεί στην καταλυτική δραστηριότητα που παρουσιάζουν οι υποκατεστημένοι με μέταλλα μοριακοί ηθμοί φωσφορικού αργιλίου $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε μία από τις αντιδράσεις υδρογονανθράκων όπως η διάσπαση, η αλκυλίωση, και η ισομερίωση. Πρόσφατα ή χρήση των μοριακών αυτών ηθμών που εμπεριέχουν μέταλλα στον κρυσταλλικό τους σκελετό έχει επεκταθεί στην ανάπτυξη νέων υπερμοριακών δομών μέσω της αλληλεπίδρασης των μεταλλικών καταλυτών του κρυσταλλικού σκελετού με τα ενσωματωμένα στο πορώδες δίκτυο AFI οργανικά μόρια. Η ανάπτυξη λοιπόν υπέρλεπτων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος εντός των πόρων AFI επεκτάθηκε πέρα από τους κρυστάλλους $\text{AlPO}_4\text{-5}$ σε κρυστάλλους CoAPO-5 πρισματικής μορφολογίας.

Ο μηχανισμός παρ'όλα αυτά μετασχηματισμού των μορίων τριπροπυλαμίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος δεν είναι διασαφηνισμένος. Τα τοιχώματα των πόρων των κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ είναι σχετικά αδρανή και διαθέτουν αρκετά ασθενή τοπική διπολική ροπή, εξαιτίας της συνεχούς εναλλαγής των τετραέδρων $(\text{AlO}_4)^-$ και $(\text{PO}_4)^+$ στον κρυσταλλικό σκελετό $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Έτσι η προσροφητική δύναμη από τα τοιχώματα των πόρων στα εγκλεισμένα μόρια αμίνης είναι σχετικά ασθενής, γεγονός που προκαλεί διαφυγή ενός αξιοσημείωτου ποσοστού οργανικών μορίων τριπροπυλαμίνης από τους πόρους προτού υποστούν θερμική διάσπαση. Τα εναπομείναντα άτομα άνθρακα είναι ανεπαρκή σε αριθμό για το συνεχή σχηματισμό νανοσωλήνων άνθρακα με αποτέλεσμα η πυκνότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εντός της μήτρας $\text{AlPO}_4\text{-5}$ να είναι σχετικά χαμηλή με το ποσοστό τους να εκτιμάται στο 3% κατά προσέγγιση [162], ενώ έχει αναφερθεί επίσης η ύπαρξη υψηλής πυκνότητας ατομικών ατελειών στους νανοσωλήνες αυτούς. Ένας προτεινόμενος τρόπος επίλυσης τέτοιου είδους προβλημάτων είναι η αύξηση του δυναμικού προσρόφησης της οργανικής πηγής άνθρακα στα τοιχώματα των πόρων.

Όταν τα ιόντα Al^{3+} αντικαθίστανται από τα δισθενή κατιόντα (Me^{2+}) όπως Mn^{2+} , Mg^{2+} , και Co^{2+} , η κρυσταλλική δομή φορτίζεται αρνητικά και δημιουργούνται όξινες θέσεις κατά Bronsted. Έχει παρατηρηθεί ότι ο αρνητικά φορτισμένος κρυσταλλικός σκελετός και οι όξινες θέσεις κατά Bronsted στα τοιχώματα των πόρων είναι δυνατόν να διαμορφώσουν σημαντικό καταλυτικό ρόλο και να βελτιώσουν την προσροφητική

δύναμη, αυξάνοντας το δυναμικό προσρόφησης στα τοιχώματα των πόρων, με αποτέλεσμα οι νανοσωλήνες άνθρακα που προκύπτουν να διαθέτουν υψηλότερη ποιότητα και πυκνότητα.

1.2. Φάσματα Raman νανοσωλήνων άνθρακα

Τα φάσματα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα παρέχουν ένα πλήθος πληροφοριών σχετικά με τη δομή και τις ιδιότητες των δομών αυτών. Η σκέδαση Raman λαμβάνει χώρα κατά την αλληλεπίδραση των προσπιπτόντων φωτονίων με φωνόνια κατάλληλης συμμετρίας ενώ συνήθως τα φάσματα Raman είναι ανεξάρτητα από την ηλεκτρονική δομή του υλικού και την ενέργεια laser που χρησιμοποιείται ώστε να προκαλέσει ενεργή διέγερση για το φάσμα Raman. Επιπλέον το σύνηθες σήμα της σκέδασης Raman είναι ασθενές. Η σκέδαση παρ'όλα αυτά γίνεται εντονότερη όταν η ενέργεια του laser ταυτίζεται με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ οπτικά επιτρεπόμενων μεταπτώσεων στο υλικό και αυτή η διαδικασία ενίσχυσης της έντασης αποκαλείται σκέδαση Raman λόγω συντονισμού (resonance Raman scattering). Η ένταση που αντιστοιχεί σε συντονισμό εξαρτάται από την πυκνότητα των διαθέσιμων για οπτικές μεταβάσεις ηλεκτρονικών καταστάσεων και η ιδιότητα αυτή είναι εξαιρετικά σημαντική σε μονοδιάστατα συστήματα.

Τα φάσματα Raman “συμβατικών” νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρων μεγαλύτερων από 0,8 nm είναι αρκετά απλά και διαθέτουν τρεις σαφώς διαχωρισμένες περιοχές συχνοτήτων έως 1800 cm^{-1} [163]. Δύο είναι οι πιο χαρακτηριστικοί τρόποι δόνησης Raman των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι ακτινικοί αναπνευστικοί τρόποι (Radial Breathing Mode RBM) και οι εφαπτομενικοί τρόποι (ζώνη-G). Στο σχήμα 3 απεικονίζονται γραφικά οι δύο αντιπροσωπευτικοί τρόποι ατομικών δονήσεων ενός νανοσωλήνα άνθρακα.

1.2.1. Οι τρόποι RBM

Ο ακτινικός αναπνευστικός τρόπος δόνησης (RBM) ο οποίος είναι και ο χαμηλότερος σε ενέργεια, που παρατηρείται στο φάσμα Raman αντιστοιχεί στη δόνηση/μετατόπιση των ατόμων C κατά την ακτινική διεύθυνση. Αυτός ο τρόπος δόνησης εμφανίζεται αποκλειστικά σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και για διαμέτρους από 0,7 nm έως 2 nm, είναι ανεξάρτητος της χειραλικότητας, ενώ παρατηρείται στη περιοχή συχνοτήτων $120\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί

δείχνουν ότι η συχνότητα του τέλεια συμμετρικού τρόπου δόνησης RBM ενός απομονωμένου νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος έχει μία αντιστρόφως ανάλογη εξάρτηση από τη διάμετρο του νανοσωλήνα, ενώ η σταθερά αναλογίας έχει υπολογιστεί να κυμαίνεται μεταξύ 223 και 248 cm^{-1}nm και επομένως από αυτήν την αντιστρόφως ανάλογη σχέση προσδιορίζεται εύκολα η διάμετρος του νανοσωλήνα d_t , ενώ είναι δυνατός και ο πλήρης προσδιορισμός (n,m) απομονωμένων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος. Η συχνότητα ω_{RBM} παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία στη μεταφορά φορτίου και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωλήνων, με αποτέλεσμα μία έκφραση της συχνότητας ω_{RBM} συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα μίας δέσμης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (single wall nanotube bundle) να είναι:

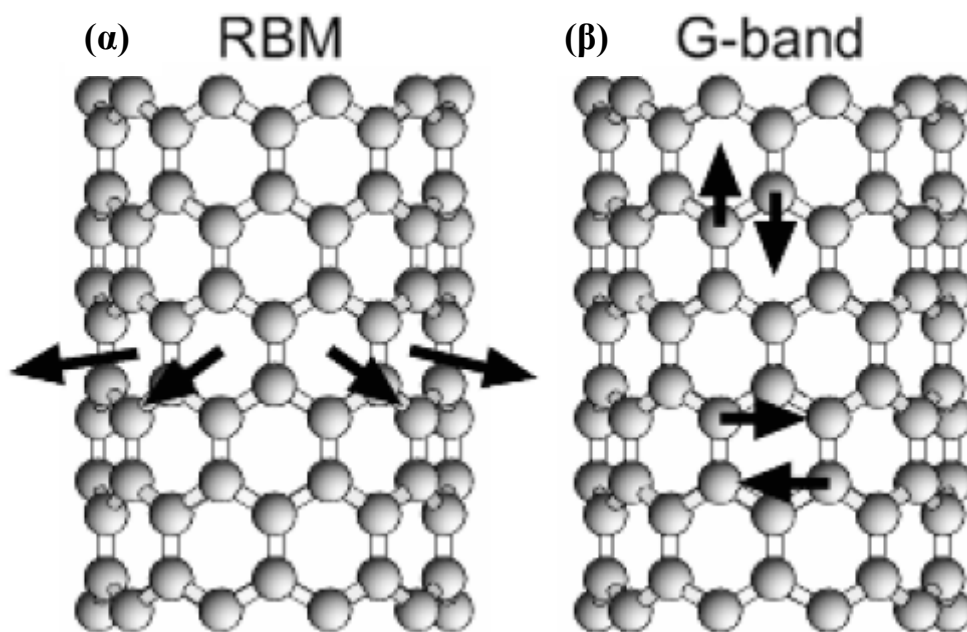
$$\omega_{RBM} = C_1/d_t + C_2$$

όπου C_1 είναι η σταθερά αναλογίας που προαναφέρθηκε, της οποίας η τιμή μεταβάλλεται σε 214 cm^{-1}nm για νανοσωλήνα άνθρακα σε δέσμη, και $C_2 = \Delta\omega_{RBM}$ είναι η σταθερά που αντιστοιχεί σε μεταβολή/αύξηση της συχνότητας RBM ενός νανοσωλήνα λόγω των αλληλεπιδράσεων του με άλλους νανοσωλήνες με τιμή 19 cm^{-1} αντίστοιχα [13] (για απομονωμένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος $C_1=248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ και $C_2=0$). Παρόλα αυτά για $d_t < 1 \text{ nm}$, η παραπάνω σχέση δεν ισχύει με ακρίβεια λόγω παραμορφώσεων στο πλέγμα των νανοσωλήνων, οι οποίες προκαλούν εξάρτηση της συχνότητας ω_{RBM} από τη χειραλικότητα. Για νανοσωλήνες μεγάλης διαμέτρου ($d_t > 2 \text{ nm}$), η ένταση του τρόπου δόνησης RBM είναι ασθενική και επομένως μη παρατηρήσιμη. Τέλος τα φυσικά εύρη γραμμών για τις κορυφές RBM των απομονωμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος είναι $\gamma_{RBM} = 3 \text{ cm}^{-1}$ παρά το γεγονός ότι παρατηρούνται συνήθως μεγαλύτερες τιμές λόγω φαινομένων διεύρυνσης. Η διεύρυνση αυξάνεται όσο αυξάνεται η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Διαπιστώνει λοιπόν κανείς ότι η θέση και το σχήμα των κορυφών που αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης RBM αντανακλά σε ικανοποιητικό βαθμό την κατανομή διαμέτρων των νανοσωλήνων άνθρακα στο δείγμα.

1.2.2. Η κορυφή-G

Στην περιοχή των υψηλότερων συχνοτήτων του φάσματος Raman νανοσωλήνων άνθρακα εύρους μεταξύ 1550 και 1600 cm^{-1} εμφανίζονται οι κορυφές G που αντιστοιχούν σε εφαπτομενικούς (tangential) τρόπους έκτασης του δεσμού C-C και φανερώνουν ένα πλήθος χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων. Οι εφαπτομενικοί τρόποι δόνησης οι οποίοι παρουσιάζονται και στον γραφίτη με μία κορυφή στα 1582 cm^{-1} , στους νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από αρκετές κορυφές, διαφορετικών συμμετριών, ενώ μόνο δύο από αυτές είναι αρκετά ισχυρές σε ένταση ώστε να παρατηρηθούν. Η κορυφή G είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για χαρακτηρισμό διαμέτρων, διαχωρισμό μεταξύ μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με τα διαφορετικά προφίλ γραμμών, ανίχνευση της μεταφοράς φορτίου από την εισαγωγή προσμίξεων σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και για την μελέτη των κανόνων επιλογής των διαφόρων διαδικασιών σκέδασης Raman σε διαφορετικές γεωμετρικές σκέδασης.

Οι περισσότερες μελέτες των εφαπτομενικών τρόπων δόνησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, εστιάζονται στην εξάρτηση των φασμάτων από την ενέργεια διέγερσης του laser και στη φασματική εξάρτηση από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Για αρκετά χαμηλό μέγεθος διαμέτρου νανοσωλήνα, οι θέσεις των φασματικών γραμμών εξαρτώνται από τη διάμετρο του σωλήνα αλλά δεν εμφανίζουν εξάρτηση από την ενέργεια διέγερσης του laser [163]. Οι δύο πιο έντονες κορυφές της ζώνης G καλούνται G^+ , για ατομικές μετατοπίσεις κατά μήκος του άξονα του νανοσωλήνα και G^- για μετατοπίσεις κατά μήκος της περιμετρικής διεύθυνσης του νανοσωλήνα (κάθετα στον άξονα συμμετρίας του σωλήνα). Η χαμηλότερη συχνότητα της G^- οφείλεται στην καμπυλότητα του νανοσωλήνα, η οποία μειώνει την τιμή της εφαπτομενικής ταλάντωσης κατά την περιμετρική διεύθυνση. Η ω_{G^+} συχνότητα η οποία έχει τιμή $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, είναι ανεξάρτητη από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειραλική του γωνία. Αντιθέτως η ω_{G^-} συχνότητα η οποία παρουσιάζεται στα $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ εξαρτάται από τη διάμετρο d , και από το αν ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός ή ημιαγωγικός, αλλά δεν παρουσιάζει εξάρτηση από την χειραλική γωνία θ .



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση των ατομικών δονήσεων για τους (α) RBM και (β) G τρόπους δόνησης [164].

Η φασματοσκοπία Raman αποτέλεσε εξ αρχής μία χρήσιμη τεχνική ανίχνευσης των νανοσωλήνων άνθρακα εξαιρετικά μικρής διαμέτρου οι οποίοι σχηματοποιούνται εντός του πορώδους δικτύου κρυστάλλων AFI. Και ενώ η κατανομή διαμέτρων σε τέτοιου είδους νανοσωλήνες είναι περιορισμένη, τα αντίστοιχα φάσματα Raman εμφανίζονται εξαιρετικά πολύπλοκα. Ο ακτινικός αναπνευστικός τρόπος δόνησης RBM των νανοσωλήνων αυτών εμφανίζεται στην περιοχή συχνοτήτων πλησίον της τιμής 550 cm^{-1} όπου εμφανίζονται αρκετές αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές. Η περιοχή επίσης συχνοτήτων μεταξύ 1200 και 1600 cm^{-1} παρουσιάζει ένα πλήθος κορυφών οι οποίες πρόσφατα έχουν αποδοθεί σε ποικίλες δομές, όπως στο δυσδιάστατο γραφίτη και σε νανοσωλήνες άνθρακα (5,0), (4,2) και (3,3).

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Σύνθεση κρυστάλλων CoAPO-5

Η υδροθερμική σύνθεση των κρυστάλλων CoAPO-5 πραγματοποιήθηκε ως εξής: Αρχικά έλαβε χώρα υδρόλυση του ισοπροποξειδίου του αργιλίου (98% Aldrich) σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση για διάρκεια 4,5 ωρών. Ακολούθησε η στάγδην

προσθήκη φωσφορικού οξέος (85% Aldrich) και το διάλυμα αφέθηκε να ομογενοποιηθεί για διάρκεια μία ώρα. Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη της τριαιθυλαμίνης (Aldrich). Η απαραίτητη ποσότητα τετραϋδρικού οξικού κοβαλτίου (δισθενούς) (98% Aldrich) διαλυτοποιήθηκε σε 2 γραμμάρια νερού και το διάλυμα αυτό προστέθηκε στάγδην στο μίγμα σύνθεσης με το πέρας μία ώρα από την προσθήκη της τριαιθυλαμίνης. Το τελικό μίγμα διέθετε μοριακή σύσταση $Al_2O_3:1.3P_2O_5:(0.025CoO):1.2TEA:400H_2O$ και αφέθηκε να ωριμάσει για διάρκεια 12 ωρών υπό ανάδευση. Στη συνέχεια 30 mL από το τελικό πρόδρομο μίγμα το οποίο εμφανίσε pH πλησίον της τιμής 5 μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο ανοξειδωτού χάλυβα με επένδυση από Teflon και εν συνεχεία στο φούρνο ο οποίος είχε ήδη προθερμανθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η αντίδραση σύνθεσης διήρκησε 36 ώρες και κατόπιν της ολοκλήρωσης της το αυτόκλειστο ψύχθηκε αμέσως με νερό βρύσης και στη συνέχεια το δείγμα εξήχθη από το αυτόκλειστο. Η κρυσταλλική σκόνη CoAPO-5 που συντέθηκε, διέθετε χρώμα βαθύ μπλε, ενώ ανακτήθηκε κατόπιν επαναλαμβανόμενων φυγοκεντρήσεων/εκπλήσεων και ξήρανσης στη θερμοκρασία των 85 °C για ένα βράδυ.

2.2. Ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος στο εσωτερικό των πόρων AFI

A. Μέσω διαβίβασης ακετυλενίου στο θάλαμο αντίδρασης

Η κρυσταλλική σκόνη CoAPO-5 τοποθετήθηκε στο κέντρο ενός ανοξειδωτού σωλήνα κυλινδρικού φούρνου και ο χώρος εκκενώθηκε για ένα βράδυ προτού ξεκινήσει η διεργασία εναπόθεσης άνθρακα από την αέρια φάση. Στη συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 580 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C/min υπό ροή 280 mL/min ηλίου (He 99.999%) και 100 mL/min υδρογόνου (H₂ 99,999%) και η θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε σταθερή για 1 ώρα, διατηρώντας σταθερές επίσης τις ροές ηλίου και υδρογόνου. Όλα τα αέρια διαβιβάστηκαν εντός του θαλάμου αντίδρασης χρησιμοποιώντας μία σειρά από ηλεκτρονικούς ελεγκτές ροής (Bronkhorst B.V). Στη συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 750 °C, που αποτελεί και τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η διεργασία χημικής εναπόθεσης ατμών, ενώ στη θερμοκρασία αυτή τερματίστηκε η διαβίβαση ροής υδρογόνου στο θάλαμο αντίδρασης ενώ η ροή του ηλίου αυξήθηκε σε 1 Lt/min. Αμέσως μετά διαβιβάστηκε στο σωλήνα ακετυλένιο (C₂H₂, 99.6%) με ροή 15 mL/min ώστε να ξεκινήσει η ανάπτυξη των δομών άνθρακα. Η διαβίβαση του μίγματος αερίων C₂H₂/ He

εντός του φούρνου διήρκεσε 60 λεπτά. Το δείγμα στο συνέχεια ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ροή 1 Lt/min ηλίου με ρυθμό καθόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min.

B. Μέσω πυρόλυσης υπό κενό

Η κατεξοχήν μέθοδος ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων κρυστάλλων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ μέσω πυρόλυσης των απορροφημένων στους πόρους μορίων τριπροπυλαμίνης [119, 160], επαναλήφθηκε και στην παρούσα εργασία με διαφορά τη χρήση μορίων τριαιθυλαμίνης (TEA) ως οργανικού μορφοποιητή πλέγματος κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των κρυστάλλων CoAPO-5 . Η διεργασία αυτή περιλαμβάνει τοποθέτηση της κρυσταλλικής σκόνης CoAPO-5 στο κέντρο ενός ανοξείδωτου σωλήνα κυλινδρικού φούρνου, αύξηση της θερμοκρασίας έως τη θερμοκρασία των 750 °C με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min υπό κενό της τάξεως των 10^{-2} mbar και διάρκεια παραμονής του δείγματος στη μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των νανοσωλήνων διάρκειας 60 λεπτών. Το δείγμα στο συνέχεια ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό κενό με ρυθμό καθόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min.

Γ. Μέσω πυρόλυσης υπό ροή των φερόντων αερίων He/ H₂

Η διεργασία πυρόλυσης των κρυστάλλων CoAPO-5 πραγματοποιήθηκε επίσης παρουσία φερόντων αερίων He και H₂ σε μία διεργασία ανάλογη της χημικής εναπόθεσης ατμών χωρίς τη διαβίβαση της αέριας πηγής άνθρακα (C₂H₂) στη μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των νανοσωλήνων (750 °C). Αρχικά λοιπόν ο θάλαμος αντίδρασης (ανοξείδωτος σωλήνας κυλινδρικού φούρνου με τοποθετημένη στο κέντρο του την κρυσταλλική σκόνη AFI) εκκενώθηκε για ένα βράδυ προτού ξεκινήσει η διεργασία εναπόθεσης άνθρακα από την αέρια φάση. Στη συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 580 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C/min υπό ροή 280 mL/min ηλίου (He 99.999%) και 100 mL/min υδρογόνου (H₂ 99,999%) και η θερμοκρασία αυτή διατηρήθηκε σταθερή για 1 ώρα, διατηρώντας σταθερές επίσης τις ροές ηλίου και υδρογόνου. Όλα τα αέρια διαβιβάστηκαν εντός του θαλάμου αντίδρασης χρησιμοποιώντας μία σειρά από ηλεκτρονικούς ελεγκτές ροής (Bronkhorst B.V). Στη

συνέχεια η θερμοκρασία στο εσωτερικό του φούρνου αυξήθηκε έως τους 750 °C, που αποτελεί και τη θερμοκρασία σύνθεσης των νανοσωλήνων, ενώ στη θερμοκρασία αυτή τερματίστηκε η διαβίβαση ροής υδρογόνου στο θάλαμο αντίδρασης ενώ η ροή του ηλίου αυξήθηκε σε 1 Lt/min. Η διάρκεια παραμονής του δείγματος στη μέγιστη θερμοκρασία σχηματισμού των νανοσωλήνων ήταν 60 λεπτά. Το δείγμα στο συνέχεια ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ροή 1 Lt/min ηλίου με ρυθμό καθόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min.

2.3. Απομάκρυνση της ανόργανης μήτρας AFI-Θερμική κατεργασία των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος

Η απομάκρυνση της ζεολιθικής μήτρας CoAPO-5 πραγματοποιήθηκε μέσω εμβάπτισης των κρυστάλλων σε διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 10 M και ανάδευση των κρυστάλλων στο διάλυμα αυτό για διάρκεια 4 ημερών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακτήθηκαν μέσω καθίζηση τους κατόπιν διαδοχικών εκπλύσεων τους με απιονισμένο νερό.

Με σκοπό την απομάκρυνση πιθανών άμορφων προσμίξεων, οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία κατόπιν του διαχωρισμού τους από την ανόργανη μήτρα CoAPO-5. Η διεργασία οξείδωσης του άμορφου άνθρακα πραγματοποιήθηκε στον κυλινδρικό φούρνο όπου συντελέστηκαν οι προηγούμενες διεργασίες σύνθεσης. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αέρα, και σε θερμοκρασία 450 °C όπου το δείγμα παρέμεινε για διάρκεια 30 λεπτών. Με τον τρόπο αυτό εξετάστηκε ταυτόχρονα η θερμική σταθερότητα των ανεξάρτητων υπέρλεπτων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος εκτός του περιορισμένου χώρου των πόρων AFI.

2.4. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων

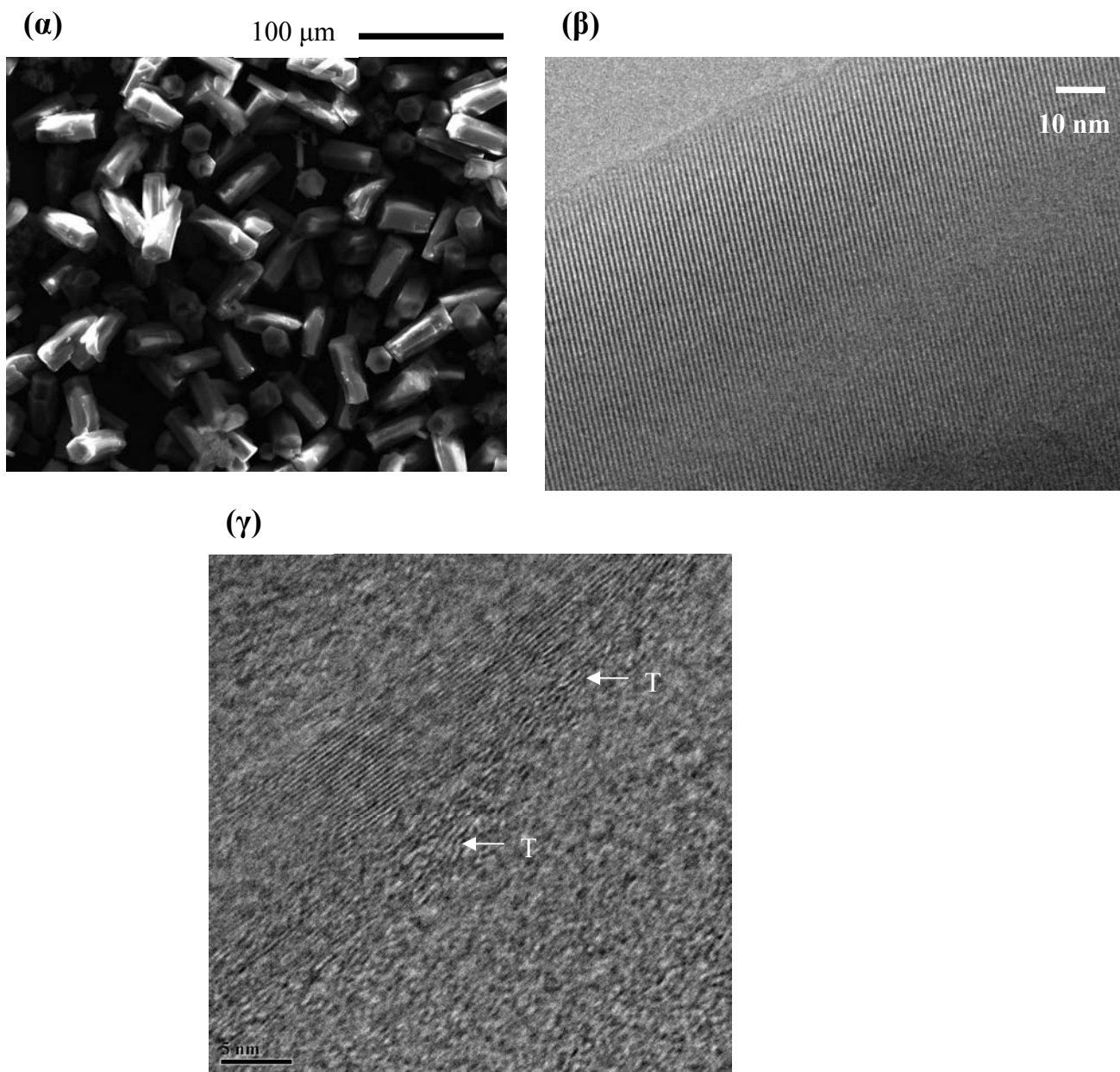
Η μορφολογία των κρυστάλλων CoAPO-5 εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, FEI I nspect), ενώ οι διαμορφώσεις των νανοσωλήνων μελετήθηκαν λεπτομερώς τόσο με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης δέσμης (FEI Tecnai G² F30 FEG TEM με λειτουργία σε τάση 300kV) όσο και με φασματοσκοπία Raman, η οποία διεξήχθη με φασματοφωτόμετρο in Via Reflex (Renishaw) micro-Raman, με εστιακό σημείο 1-2 μm² και χρησιμοποιώντας δύο μήκη κύματος της δέσμης

laser, 514 nm (ορατό, πράσινο φως) και 785 nm (εγγύς υπέρυθρο, κόκκινο φως). Οι μετρήσεις της σκέδασης Raman πραγματοποιήθηκαν τόσο στα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος /κρυστάλλων AFI (SWNT/AFI) όσο και σε ανεξάρτητους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας.

3. Αποτελέσματα

3.1. Ανάλυση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων με ηλεκτροναική μικροσκοπία

Η εικόνα α του σχήματος 4 αποτελεί φωτογραφία SEM πρισματικών κρυστάλλων CoAPO-5 εξαγωνικής μορφολογίας οι οποίοι συντέθηκαν υδροθερμικά από αντιδρόν μίγμα μοριακής σύστασης $Al_2O_3:1.3P_2O_5:(0.025CoO):1.2TEA:400H_2O$ και χρησιμοποιώντας ως οργανικό μορφοποιητή πλέγματος, μόρια τριαιθυλαμίνης. Οι κρύσταλλοι αυτοί διαθέτουν ένα κατά μέσο όρο μέγεθος 20 μm σε διάμετρο και 80 μm κατά προσέγγιση σε μήκος. Η εικόνα 4β αποτελεί φωτογραφία TEM υψηλής ευκρίνειας (HR-TEM) των πρισματικών κρυστάλλων CoAPO-5 όπου είναι διακριτοί οι μονοδιαστατοι και παράλληλοι πόροι AFI οι οποίοι εκτείνονται κατά μήκος της διεύθυνσης (002) και οι οποίοι πρόκειται να φιλοξενήσουν στο εσωτερικό τους, νανοσωλήνες άνθρακα μέσω των διεργασιών σύνθεσης που περιγράφηκαν στο πειραματικό μέρος. Η εικόνα TEM υψηλής ανάλυσης (HR-TEM) 4γ παρουσιάζει μερικά τμήματα των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας CoAPO-5 και τα οποία υποδεικνύονται μέσω των βελών T. Η αντίθεση των νανοσωλήνων στην εικόνα είναι αρκετά ασθενής εξαιτίας των περιορισμένων διαστάσεων τους.

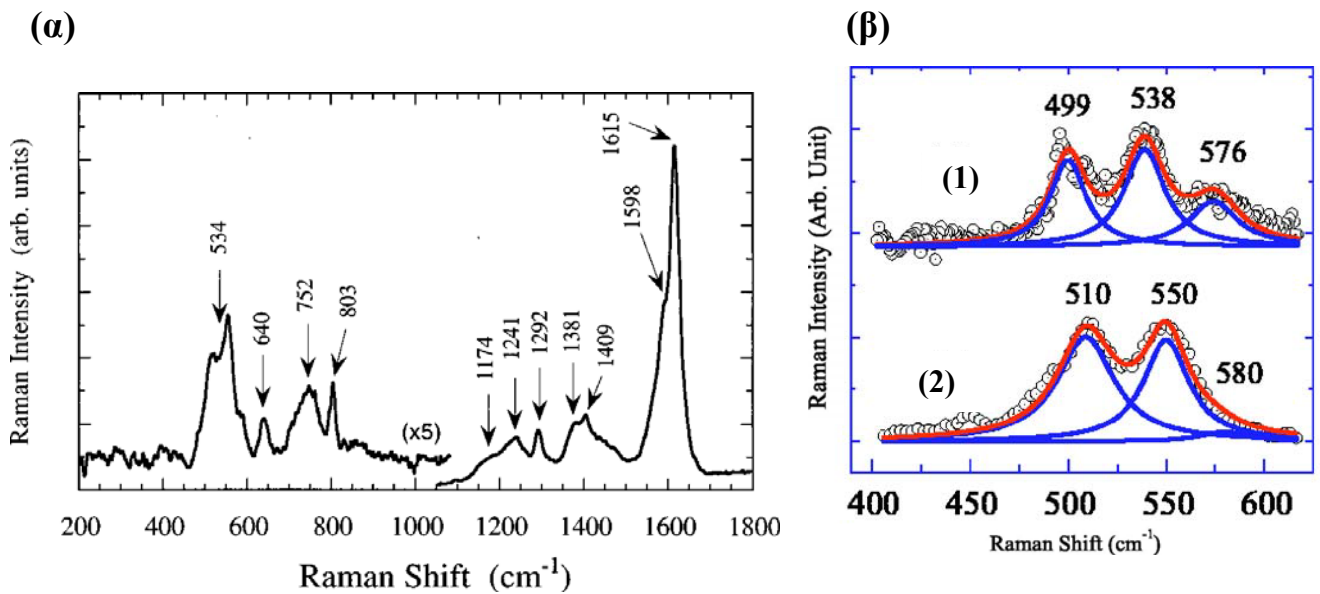


Σχήμα 4 : (α) Εικόνα SEM πρισματικών εξαγωνικών κρυστάλλων CoAPO-5 που συντέθηκαν κατόπιν υδροθερμικής αντίδρασης 24 ωρών. (β) Εικόνα HR-TEM των κρυστάλλων CoAPO-5 όπου είναι διακριτοί οι παράλληλοι και μονοδιάστατοι πόροι AFI. (γ) Εικόνα HR-TEM ναοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας.

3.2. Γενικά χαρακτηριστικά των φασμάτων Raman νανοσωλήνων άνθρακα ανεπτυγμένων εντός των πόρων AFI

Η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι αναπτύσσονται εντός των πόρων AFI, λαμβάνοντας υπόψη την εσωτερική διάμετρο των πόρων (7,3 Å) και αφαιρώντας δύο φορές την ακτίνα van der Waals (~1,7 Å), υπολογίζεται σε 3,9 Å. Τρεις είναι οι πιθανές διαμορφώσεις νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου 0,4 nm. Οι νανοσωλήνες τύπου “zig-zag” (5,0), τύπου “armchair” (3,3), και τύπου “chiral” (4,2) με αντίστοιχες διαμέτρους $d=0,397, 0,413, 0,420$ nm. Συγκρίνοντας τις διαμέτρους αυτές με τον υπολογισμένο διαθέσιμο χώρο εντός των πόρων AFI φαίνεται να ευνοείται η διαμόρφωση των νανοσωλήνων τύπου “zig-zag” (5,0) στο εσωτερικό των πόρων.

Ένα μη πολωμένο φάσμα Raman νανοσωλήνων άνθρακα ανεπτυγμένων στο εσωτερικό των πόρων AFI εμφανίζει γενικά τρεις ενεργές περιοχές συχνοτήτων, την χαμηλή ($200-800\text{ cm}^{-1}$), την ενδιάμεση ($1000-1500\text{ cm}^{-1}$) και την υψηλή ($1500-1620\text{ cm}^{-1}$). Ένα μη πολωμένο φάσμα Raman δείγματος SWNT/AFI παρουσιάζεται στο σχήμα 5α ενώ το σχήμα 5β είναι ανάλογο φάσμα Raman δείγματος SWNT/AFI στο οποίο παρουσιάζεται λεπτομερέστερα η περιοχή συχνοτήτων ($500-600\text{ cm}^{-1}$) όπου εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον ακτινικό αναπνευστικό τρόπο δόνησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου ~0,4 nm.



Σχήμα 5: (α) Μη πολωμένο φάσμα Raman δείγματος SWNT/AFI με χρήση laser μήκους κύματος 632 nm [119]. (β) κορυφές RBM των νανοσωλήνων διαμέτρου 0,4 nm: (1) κατόπιν απομάκρυνσης της μήτρας $AlPO_4-5$ και (2) περιορισμένων εντός των κρυστάλλων $AlPO_4-5$ [165].

Στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στον εφαπτομενικό τρόπο δόνησης (graphite-like tangential mode) του οργανωμένου εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη πιστοποιώντας το υψηλό ποσοστό γραφίτιποίησης των παραγόμενων νανοσωλήνων. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε συχνότητα 1615 cm^{-1} συνοδευμένη από μία επιπλέον που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1585 ή 1598 cm^{-1} . Κορυφές Raman παρατηρούνται επίσης στην ενδιάμεση ζώνη συχνοτήτων ($1000-1500\text{ cm}^{-1}$) και συσχετίζονται με την κορυφή D η οποία είναι αντιπροσωπευτική κρυσταλλικών ατελειών του νανοσωλήνα. Η ενδιάμεση ζώνη συχνοτήτων είναι δυνατόν να διαχωριστεί σε δύο περιοχές με την πρώτη να εμφανίζει κορυφές μεταξύ των 1310 και 1480 cm^{-1} και τη δεύτερη μεταξύ των 1200 και 1300 cm^{-1} . Ο ακτινικός αναπνευστικός τρόπος δόνησης RBM ο οποίος εμφανίζεται στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων του φάσματος Raman επικεντρώνεται κυρίως στη συχνότητα των 534 cm^{-1} ενώ είναι ευαίσθητη στην ακτίνα και όχι στη δομή του νανοσωλήνα [117]. Η συχνότητα αυτή εφόσον δεν αντιστοιχεί σε ενεργό τρόπο δόνησης στο φάσμα Raman του γραφίτη και άλλων υλικών άνθρακα θεωρείται αναγνωριστική της ύπαρξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος [119]. Το πολύπλοκο φάσμα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm με εμφάνιση κορυφών στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 100 και 1700

cm^{-1} , αντανακλά τους τρόπους δόνησης του άνθρακα με υβριδισμό sp^2 , τους τρόπους δόνησης μονοδιάστατων δομών όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (n,m) οι οποίοι εξετάζονται στην παρούσα μελέτη, τους ακτινικούς αναπνευστικούς τρόπους δόνησης RBM, και τέλος τους τρόπους δόνησης που αντιστοιχούν στις ζώνες G και D. Τέλος τα φάσματα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm παρουσιάζουν εξάρτηση της έντασης των κορυφών τους από την ένταση της δέσμης laser και η οποία σχετίζεται με τα φαινόμενα συντονισμού που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία της σκέδασης.

Στην περιοχή των υψηλότερων συχνοτήτων, οι γραφικές γραμμές (γραμμές G) παρατηρούνται μεταξύ 1550 και 1590 cm^{-1} και αποδίδονται σε τρόπους δόνησης του δυσδιάστατου γραφίτη και των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Η γραμμή G σχηματίζει αρκετές κορυφές διαφορετικής συμμετρίας. Για εξαιρετικά περιορισμένο μέγεθος διαμέτρων των νανοσωλήνων, οι θέσεις των κορυφών της ζώνης G εξαρτώνται από τη διάμετρο και όχι από την ενέργεια διέγερσης του laser, ενώ έχει βρεθεί ότι οι συχνότητες εμφάνισης των κορυφών της ζώνης G μειώνονται σημαντικά καθώς μειώνεται η διάμετρος των νανοσωλήνων. Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, η συχνότητα της κορυφής G μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (1600 cm^{-1}) όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα περιορίζονται από το κρυσταλλικό δίκτυο AFI.

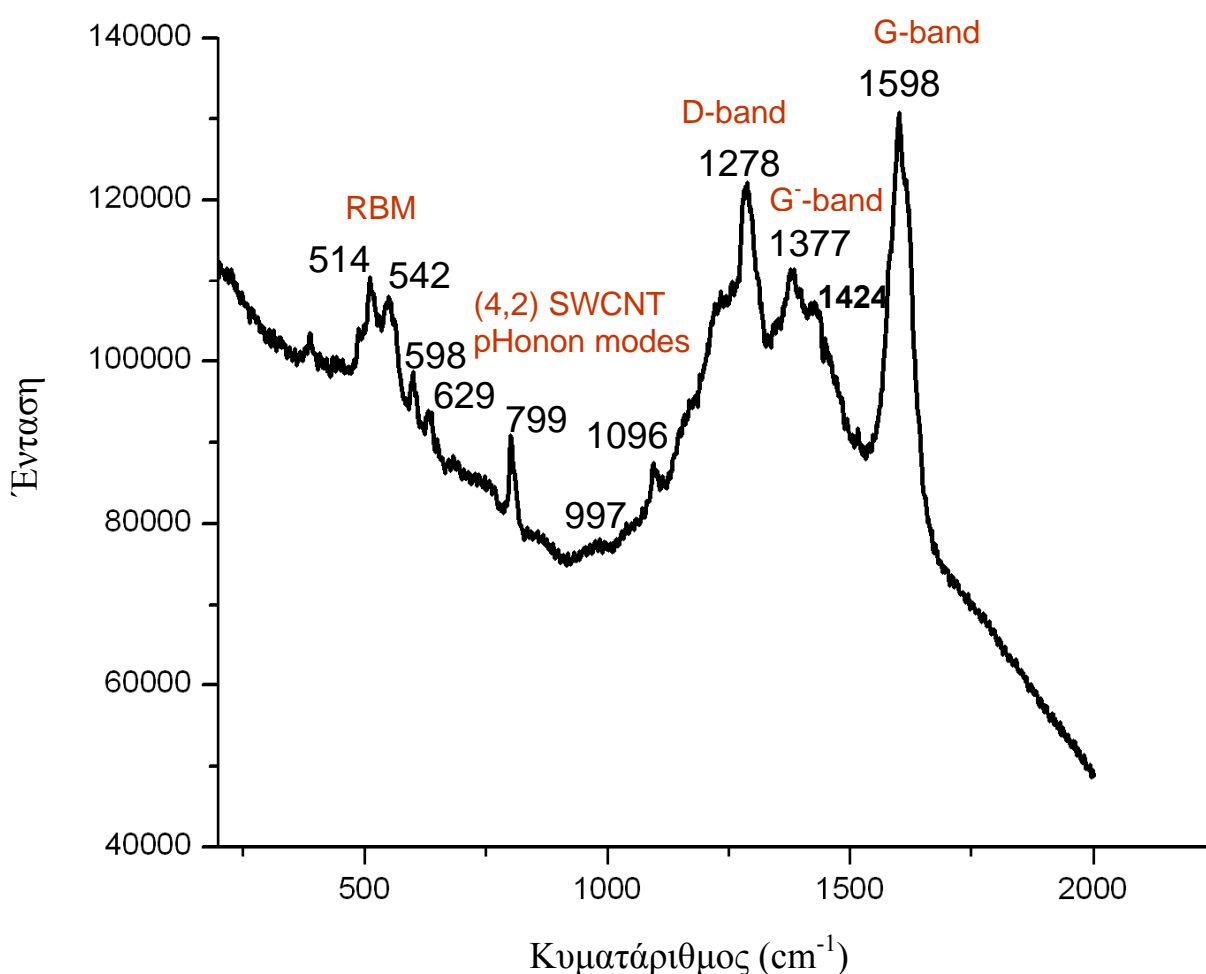
Στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 1200 και 1500 cm^{-1} συναντάται ένα πλήθος κορυφών το οποίο αποδίδεται τόσο σε δονήσεις του δυσδιάστατου γραφίτη πλέγματος όσο και σε δονήσεις των νανοσωλήνων (5,0), (4,2), (3,3). Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό σε αυτό το εύρος συχνοτήτων είναι η έντονη εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης από την ενέργεια διέγερσης του laser. Ειδικότερα αυτό το φαινόμενο μετατόπισης των κορυφών συναρτήσκει της ενέργειας διέγερσης του laser παρατηρείται στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ των 1200 και 1300 cm^{-1} . Αυτή η συμπεριφορά διασποράς η οποία παρατηρείται για χαμηλότερες ενέργειες διέγερσης της δέσμης laser είναι χαρακτηριστική των κορυφών D οι οποίες αντιπροσωπεύουν κρυσταλλικές ατέλειες τόσο στο γραφίτη όσο και σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και διαμέτρων μεγαλύτερων της τάξης του 1 nm. Και ενώ στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος της παρούσας μελέτης οι κορυφές D αναμένονται σε υψηλότερες συχνότητες, λαμβάνει χώρα μία μετατόπιση τους προς χαμηλότερες συχνότητες η οποία αποδίδεται στην έντονη καμπυλότητα των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm [163].

Στους υπέρλεπτους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, τους οποίους συναντάμε στην παρούσα μελέτη, παρατηρείται μία ποικιλία αλληλεπικαλυπτομένων κορυφών πλησίον της συχνότητας 550 cm^{-1} όπου αναμένεται ο ακτινικός αναπνευστικός τρόπος δόνησης RBM. Τρεις κορυφές RBM αναμένονται στο φάσμα Raman του δείγματος SWNT/AFI, οι οποίες εντοπίζονται στις συχνότητες 510 , 550 , και 580 cm^{-1} και αποδίδονται στους νανοσωλήνες (4,2), (5,0), (3,3) αντίστοιχα. Η κορυφή επίσης Raman η οποία συχνά εμφανίζεται στην χαμηλή ζώνη συχνοτήτων και συγκεκριμένα στη συχνότητα των 450 cm^{-1} αποδίδεται σε κορυφή RBM των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου $0,5\text{ nm}$ με διαμόρφωση (6,0), οι οποίοι είναι δυνατόν να εμφανιστούν στο δείγμα SWNT/AFI σε χαμηλότερο φυσικά ποσοστό σε σχέση με τις προαναφερόμενες διαμορφώσεις. Τα γενικά χαρακτηριστικά του φάσματος Raman των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου $0,4\text{ nm}$ κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας $\text{AlPO}_4\cdot 5$ αναμένεται ανάλογο εκείνο του δείγματος SWNT/AFI, με εξαίρεση κάποιες εμφανείς διαφορές οι οποίες εμφανίζονται στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων (ζώνη RBM). Οι διαφορές αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 5β όπου γίνεται σύγκριση των κορυφών RBM, των δειγμάτων SWNT/AFI και των ανεξάρτητων (freestanding) SWNTs. Έτσι λοιπόν από τη σύγκριση των δύο φασμάτων παρατηρείται μία ελάχιστη μετατόπιση των κορυφών RBM προς χαμηλότερες συχνότητες για τους ανεξάρτητους SWNTs ως προς τις συχνότητες RBM του αντίστοιχου δείγματος SWNT/AFI κατά 12 cm^{-1} για τον νανοσωλήνα (5,0), κατά 11 cm^{-1} για τον νανοσωλήνα (4,2) και κατά 4 cm^{-1} για τον νανοσωλήνα (3,3), αντίστοιχα. Τέλος οι κορυφές οι οποίες εμφανίζονται στην περιοχή συχνοτήτων μεταξύ 600 και 800 cm^{-1} σχετίζονται με ενεργούς στο Raman τρόπους δόνησης των νανοσωλήνων (4,2) [160, 163, 165]. Χρειάζεται επίσης να σημειωθεί ότι το εύρος ορισμένων κορυφών του φάσματος Raman δειγμάτων SWNT/AFI εμφανίζεται αρκετά μεγαλύτερο σε σύγκριση με το εύρος των κορυφών Raman νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρων μεγαλύτερων του 1 nm . Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη σύζευξη της δόνησης Raman του νανοσωλήνα με τη δόνηση του ζεολιθικού κρυσταλλικού πλέγματος [163].

Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα μη πολωμένα φάσματα Raman των δειγμάτων SWNT/AFI και ανεξάρτητων (freestanding) SWNTs τα οποία συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης και των οποίων τα χαρακτηριστικά θα συγκριθούν με τα γενικά χαρακτηριστικά των φασμάτων Raman αντίστοιχων δειγμάτων τα οποία έχουν παρουσιαστεί σε μία σειρά μελετών και των οποίων η περιγραφή παρουσιάστηκε εκτενώς στην προηγούμενη παράγραφο.

3.2.1. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο CVD

Για μήκος κύματος της δέσμης laser στο εγγύς υπέρυθρο (785 nm), το δείγμα SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών C₂H₂ στη θερμοκρασία των 750 °C εμφανίζει τρεις ζώνες συχνοτήτων στο φάσμα Raman, την υψηλή, την μεσαία, και τη χαμηλή, οι οποίες αναλύθηκαν προηγουμένως και οι οποίες παρουσιάζονται στο φάσμα του σχήματος 6.



Σχήμα 6: Φάσμα Raman δείγματος SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε μέσω CVD. Χρήση δέσμης laser μήκους κύματος στο εγγύς υπέρυθρο (785 nm).

Στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων ($200-800\text{ cm}^{-1}$) εμφανίζονται 3 κορυφές πλησίον της συχνότητας 550 cm^{-1} και οι οποίες αντιστοιχούν συγκεκριμένα σε συχνότητες 514, 543, και 598 cm^{-1} . Οι κορυφές αυτές όπως ήδη έχει αναφερθεί από τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν στους ακτινικούς αναπνευστικούς τρόπους δόνησης RBM των νανοσωλήνων άνθρακα (4,2), (5,0) και (3,3), αντίστοιχα. Η κορυφή Raman η οποία αντιστοιχεί σε συχνότητα 480 cm^{-1} είναι δυνατόν να αποδοθεί στον τρόπο δόνησης RBM των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος (6,0) διαμέτρου 0,5 nm, ενώ η κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε συχνότητα 390 cm^{-1} αποδίδεται σε νανοσωλήνες (5,0) ή είναι δυνατόν να αποδοθεί σε ακουστικούς τρόπους δόνησης [163, 165, 166].

Στην περιοχή συχνοτήτων μεταξύ 600 και 800 cm^{-1} , εμφανίζονται δύο κορυφές σε συχνότητες 633 και 800 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται σε ενεργούς στο Raman τρόπους δόνησης των νανοσωλήνων (4,2). Τόσο οι κορυφές αυτής της ζώνης συχνοτήτων, όσο και η κορυφή στη συχνότητα των 390 cm^{-1} παρουσιάζουν ευαισθησία στην ενέργεια διέγερσης του laser και απουσιάζουν από το φάσμα κατά τη χρήση διαφορετικών μηκών κύματος laser [160, 163].

Η ενδιάμεση ζώνη συχνοτήτων ($1000-1500\text{ cm}^{-1}$) διαχωρίζεται σε δύο συχνοτικές περιοχές: (1) τους τρόπους δόνησης μεταξύ των συχνοτήτων 1310 και 1480 cm^{-1} και τους τρόπους δόνησης μεταξύ των συχνοτήτων 1200 και 1300 cm^{-1} [166]. Η συχνοτική περιοχή 1 εντοπίζεται χαμηλότερα της ζώνης G και εμπεριέχει δύο κορυφές, με την πρώτη να αντιστοιχεί σε συχνότητες μεταξύ των 1430 και 1450 cm^{-1} και τη δεύτερη πλησίον της συχνότητας 1378 cm^{-1} , ενώ και οι δύο αποδίδονται στους νανοσωλήνες (5,0). Η κορυφή η οποία εντοπίζεται σε συχνότητα 1430 cm^{-1} συνδέεται άμεσα με τρόπους δόνησης του δυσδιάστατου κρυσταλλικού γραφίτη και των μονοδιάστατων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, οι οποίοι σχηματοποιούνται στο εσωτερικό των κρυστάλλων CoAPO-5, η κορυφή αυτή ανήκει στη ζώνη D και το γεγονός ότι η ένταση της είναι χαμηλή, υποδεικνύει την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα υψηλής ποιότητας. Η κορυφή η οποία εμφανίζεται σε συχνότητα 1378 cm^{-1} αποδίδεται τόσο σε τρόπους δόνησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, ενώ είναι δυνατόν να θεωρηθεί και ως η κορυφή G^- των ανεπτυγμένων εντός του δικτύου πόρων AFI νανοσωλήνων άνθρακα [162, 163, 166]. Στο σημείο αυτό χρειάζεται να ληφθεί υπόψη, η συμπεριφορά διασποράς της ζώνης G σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων. Η διασπορά συχνοτήτων του τρόπου δόνησης G λαμβάνει χώρα κατά μήκος της διεύθυνσης του σωλήνα (G^+ τρόπος)

και κατά μήκος της περιφερειακής διεύθυνσης (G^- τρόπος) και για το λόγο αυτό η κορυφή G^- των υπέρλεπτων αυτών νανοσωλήνων άνθρακα αλληλοεπικαλύπτεται με κορυφή της ζώνης D [165]. Τέλος στη συχνοτική περιοχή 2, εμφανίζεται ένας τρόπος δόνησης πλησίον της συχνότητας 1280 cm^{-1} και ο οποίος αντιστοιχεί στην χαρακτηριστική κρυσταλλικών ατελειών κορυφή D. Εφόσον παρατηρείται μείωση στη συχνότητα ω_D των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με τη μείωση της διαμέτρου τους, παρουσιάζοντας εξάρτηση $1/d_t$ για εύρος τιμών διαμέτρων $1 < d_t < 3\text{ nm}$, θεωρώντας $d_t = 0,4\text{ nm}$, η συχνότητα ω_D προκύπτει 1314 cm^{-1} , τιμή η οποία προσεγγίζει τη συχνότητα 1280 cm^{-1} η οποία παρατηρείται στην συχνοτική περιοχή 2. Τέλος στη ζώνη υψηλών συχνοτήτων, η κορυφή Raman η οποία εμφανίζεται σε συχνότητα 1598 cm^{-1} αντιστοιχεί στην κορυφή G των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος [166].

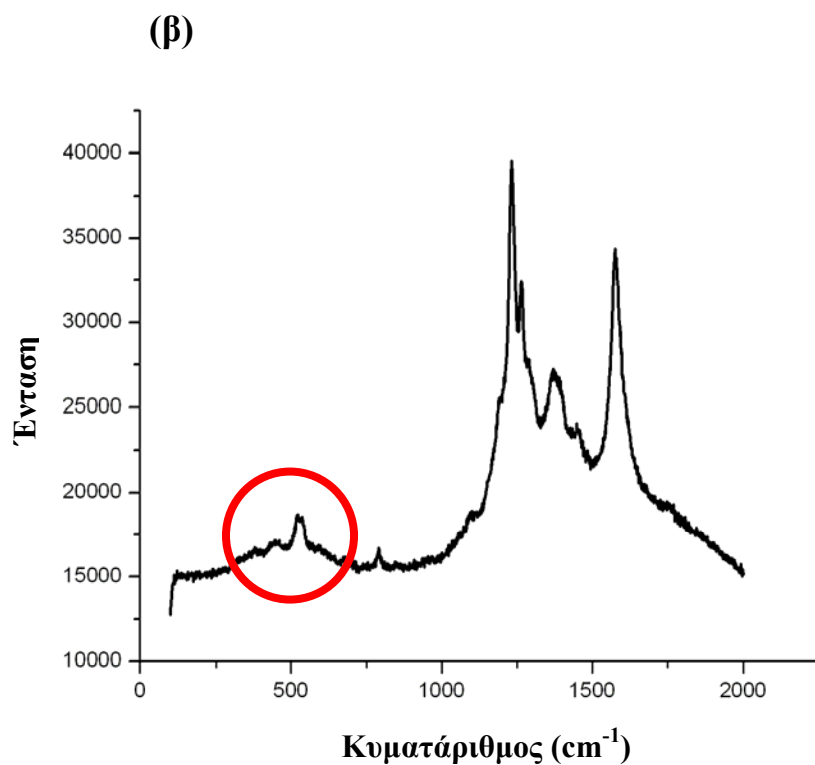
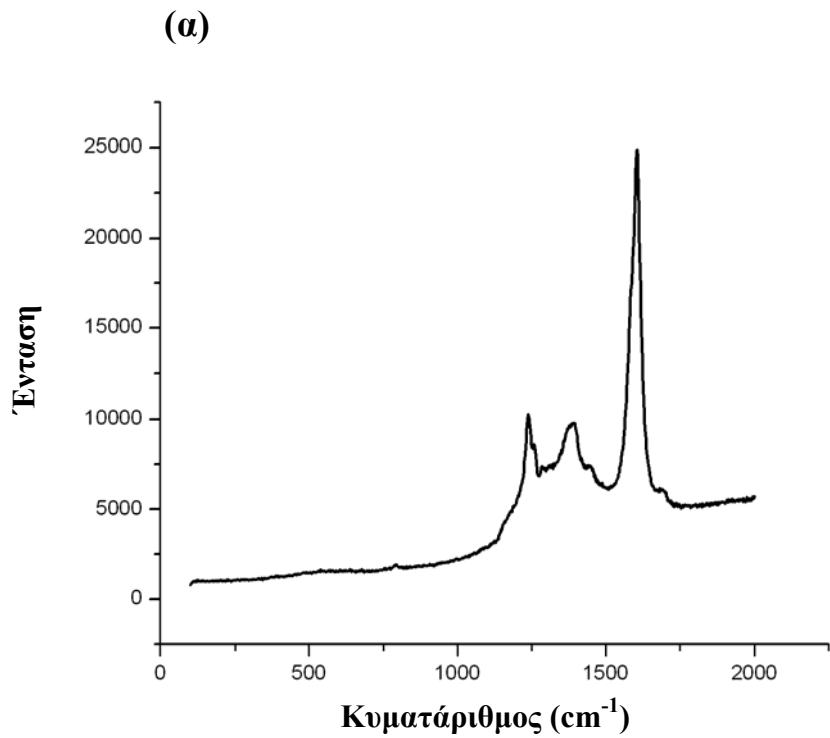
3.2.2. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων ανεξάρτητων SWNTs εφαρμόζοντας τη μέθοδο CVD

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, παρατηρούνται ορισμένες διαφορές μεταξύ των φασμάτων Raman νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος τα οποία μετρήθηκαν φέροντας τη ζεολιθική μήτρα CoAPO-5 (SWNT/CoAPO-5) και των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα κατόπιν απομάκρυνσης των κρυσταλλικού δικτύου CoAPO-5. Το φάσμα α του σχήματος 7 μετρήθηκε σε δείγμα SWNTs κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας με πυκνό διάλυμα NaOH, και με μήκος κύματος της δέσμης laser στο εγγύς υπέρυθρο. Η ζώνη χαμηλών συχνοτήτων δεν εμπεριέχει πλέον τον τρόπο RBM σε συχνότητα 598 cm^{-1} , ο οποίος αποδίδεται στους νανοσωλήνες άνθρακα (3,3), ενώ απουσιάζουν και οι κορυφές του εύρους συχνοτήτων μεταξύ των 600 και 800 cm^{-1} με εξαίρεση την κορυφή συχνότητας 799 cm^{-1} . Παρατηρείται επίσης μία μετατόπιση της κορυφής D η οποία εμφανίζεται στην ζώνη συχνοτήτων μεταξύ 1200 και 1300 cm^{-1} . Ενώ για το δείγμα SWNT/CoAPO-5 η κορυφή D παρατηρήθηκε σε συχνότητα 1280 cm^{-1} , στο δείγμα των ανεξάρτητων SWNTs παρατηρήθηκε μία μετατόπιση της προς τη χαμηλότερη συχνότητα των 1231 cm^{-1} με την εμφάνιση μίας επιπλέον κορυφής στη συχνότητα των 1266 cm^{-1} . Εκτός από τη μετατόπιση της κορυφής D προς χαμηλότερη συχνότητα στο φάσμα Raman των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα, η ένταση της αυξήθηκε σημαντικά. Η έντονη ισχύς της κορυφής D για τους υπέρλεπτους νανοσωλήνες άνθρακα αποδίδεται στην αύξηση των ατελειών του πλέγματος λόγω του έντονου φαινομένου καμπυλότητας (curvature effect), αλλά η αύξηση της έντασης της κορυφής D στο φάσμα Raman των ανεξάρτητων νανοσωλήνων άνθρακα συγκριτικά με

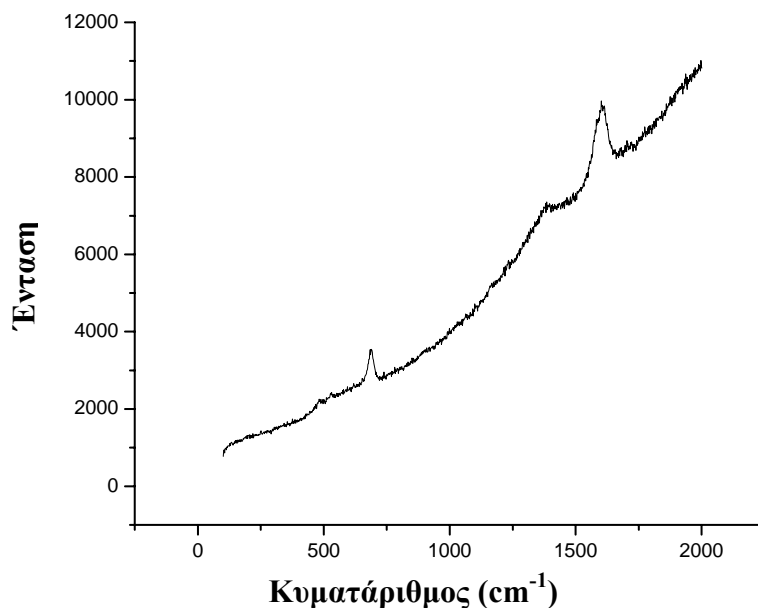
το φάσμα του δείγματος SWNT/CoAPO-5 υποδεικνύει την αύξηση της πυκνότητας των ατελειών στους νανοσωλήνες άνθρακα κατόπιν απομάκρυνσης της ζεολιθικής μήτρας. Αντίθετα, ο περιορισμός των νανοσωλήνων από τους πόρους AFI, μειώνει την εξάπλωση των ατελειών κατά την ανάπτυξη των νανοσωλήνων [165]. Η μετατόπιση τέλος της κορυφής G προς τη χαμηλότερη συχνότητα των 1575 cm^{-1} υποδεικνύει την ύπαρξη των νανοσωλήνων με διαμορφώσεις (3,3) και (4,2) [166].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στη εισαγωγική παράγραφο για το φάσμα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm, η ζώνη D παρουσιάζει έντονη διασπορά για χαμηλές ενέργειες της δέσμης laser. Από τις μετρήσεις Raman της παρούσας μελέτης παρατηρήθηκε ότι για χαμηλότερη ενέργεια διέγερσης της δέσμης laser στο ορατό (φάσμα Raman 7β), η κορυφή που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1266 cm^{-1} εξαφανίζεται και η κορυφή D εμφανίζεται πλέον ελαφρώς μετατοπισμένη σε συχνότητα 1235 cm^{-1} , γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη συμπεριφορά διασποράς που εμφανίζει η αντιπροσωπευτική των ατελειών κορυφή D σε δέσμες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος [163, 166]. Χρειάζεται επίσης να σημειωθεί ότι το σύνολο των κορυφών της ζώνης D ($1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) αποδίδεται στους νανοσωλήνες (5,0) και (4,2), ενώ για χαμηλότερη ενέργεια διέγερσης της δέσμης laser (ορατό) η κορυφή D που αντιστοιχεί σε συχνότητα 1235 cm^{-1} αντιστοιχεί σε νανοσωλήνες (4,2) [163]. Η ισχυρή τέλος εξάρτηση της δέσμης της σκεδαζόμενης έντασης από την ενέργεια διέγερσης του laser επιβεβαιώνεται τέλος από το γεγονός ότι χρησιμοποιώντας δέσμη laser μήκους κύματος στο ορατό, το φάσμα Raman των ανεξάρτητων SWNTs δεν εμφανίζει κορυφές στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων ($200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$)

Το φάσμα Raman του σχήματος 8 μετρήθηκε για το δείγμα των ανεξάρτητων SWNTs κατόπιν οξειδωσης τους σε ατμόσφαιρα αέρα και για διάρκεια 30 λεπτών με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν άμορφων προσμίξεων. Οι υψηλού εύρους κορυφές Raman στις συχνότητες των 1300 και 1600 cm^{-1} υποδεικνύουν τον πλήρη μετασχηματισμό των νανοσωληνων σε άμορφο άνθρακα.



Σχήμα 7: Φάσμα Raman δείγματος SWNTs το οποίο συντέθηκε μέσω CVD κατόπιν απομάκρυνσης της ανόργανης μήτρας, (α) με χρήση δέσμης laser μήκους κύματος στο ορατό (514 nm), (β) με χρήση δέσμης laser μήκους κύματος στο εγγύς υπέρυθρο (785 nm).



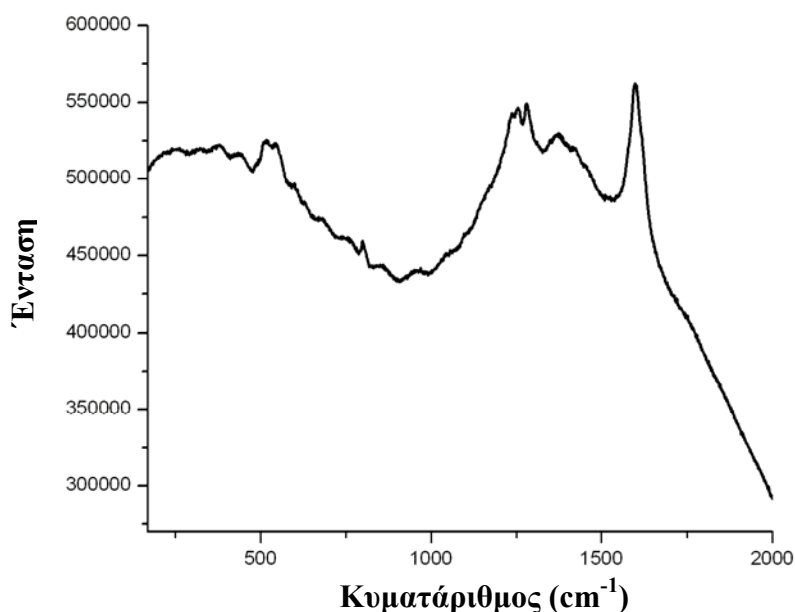
Σχήμα 8: Φάσμα Raman δείγματος SWNTs το οποίο συντέθηκε μέσω CVD κατόπιν απομάκρυνσης της ανόργανης μήτρας και οξείδωσης στον αέρα για 30 min. Χρησιμοποιήθηκε δέσμη laser μήκους κύματος στο ορατό (514 nm)

3.2.3. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο πυρόλυσης υπό κενό

Η διαδικασία σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό των κρυστάλλων CoAPO-5 επαναλήφθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες και διατηρώντας σταθερές τη θερμοκρασία αντίδρασης (750 °C) και τη διάρκεια αντίδρασης (60 λεπτά). Η συνθετική διεργασία συντελέστηκε με άνοδο της θερμοκρασίας έως τη μέγιστη τιμή της υπό κενό, ενώ σκοπός της συγκεκριμένης σύνθεσης ήταν τόσο η εξέταση της επαναληψιμότητας μίας διεργασίας η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα εντός των πόρων AFI, όσο και η σύγκριση της μεθόδου αυτής με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών σχετικά με την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων και την απόδοση της αντίδρασης. Το φάσμα Raman του σχήματος 9 για το δείγμα SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε κατόπιν πυρόλυσης υπό κενό, εμφάνισε ανάλογη συμπεριφορά με το φάσμα Raman του δείγματος SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών C₂H₂.

Εν συντομία, στη ζώνη χαμηλών συχνοτήτων εμφανίζονται τρεις τρόποι δόνησης RBM σε συχνότητες 503, 546, και 598 cm⁻¹ οι οποίες αποδίδονται στους νανοσωλήνες άνθρακα (4,2), (5,0), (3,3) αντίστοιχα. Κορυφές επίσης εμφανίζονται στο εύρος συχνοτήτων 600-800 cm⁻¹. Στην ενδιάμεση ζώνη συχνοτήτων (1000-1500 cm⁻¹), η

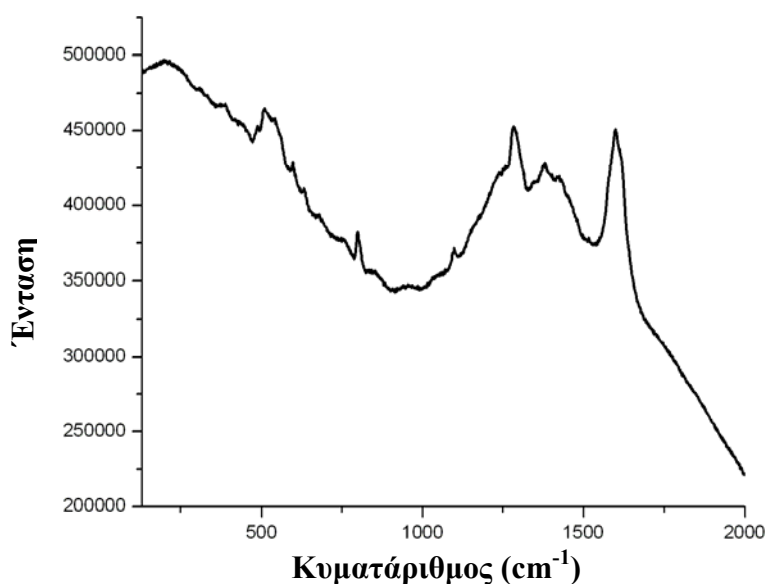
κορυφή D εμφανίζεται στη συχνότητα των 1280 cm^{-1} , ενώ υφίστανται επίσης οι τρόποι δόνησης που αντιστοιχούν σε συχνότητες 1377 και 1430 cm^{-1} και που αποδίδονται στην αλληλοεπικάλυψη των κορυφών G⁻ και D. Η κορυφή τέλος G εμφανίζεται στη συχνότητα των 1594 cm^{-1} .



Σχήμα 9: Φάσμα Raman δείγματος SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε μέσω πυρόλυσης υπό κενό. Χρήση δέσμης laser μήκους κύματος στο εγγύς υπέρυθρο (785 nm)

3.2.4. Μη πολωμένα φάσματα Raman δειγμάτων SWNT/CoAPO-5 εφαρμόζοντας τη μέθοδο πυρόλυσης υπό ροή αερίων He/H₂

Η επανάληψη των συνθηκών της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών, χωρίς την διαβίβαση ακετυλενίου στο θάλαμο αντίδρασης στη θερμοκρασία των $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ πραγματοποιήθηκε με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση της επιπρόσθετης πηγής άνθρακα στον αριθμό των διαθέσιμων από τη διάσπαση της τριαιθυλαμίνης ατόμων άνθρακα. Το αντίστοιχο φάσμα Raman του δείγματος SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε υπό την παρούσα διεργασία και το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 10, εμφανίζει ανάλογες κορυφές στις τρεις κύριες ζώνες συχνοτήτων με τα δείγματα των δύο προαναφερθέντων διεργασιών υποδεικνύοντας ότι τα μόρια τριαιθυλαμίνης παρέχουν έναν επαρκή αριθμό ατόμων άνθρακα για την ανάπτυξη νανοσωληνών άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων AFI.



Σχήμα 10: Φάσμα Raman δείγματος SWNT/CoAPO-5 το οποίο συντέθηκε μέσω πυρόλυσης υπό ροή αερίων He/H₂. Χρήση δέσμης laser μήκους κύματος στο εγγύς υπέρυθρο (785 nm).

4. Συμπεράσματα

Στην κεφάλαιο αυτό υποδείχθηκε η δυνατότητα ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος στο εσωτερικό των πόρων της ζεολιθικής μήτρας CoAPO-5 με κύρια χαρακτηριστικά τους την ομοιομορφία στο μέγεθος και την εξαιρετική ευθυγράμμιση με τους μονοδιάστατους πόρους. Οι μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι CoAPO-5 με μορφή επιμήκων εξαγωνικών πρισμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος. Τα μη πολωμένα φάσματα Raman των ανεπτυγμένων νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων AFI και με τρεις μεθόδους σύνθεσης εμφάνισαν τις χαρακτηριστικές τρεις, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ενεργές περιοχές συχνοτήτων, την χαμηλή (200-800 cm⁻¹), την ενδιάμεση (1000-1500 cm⁻¹) και την υψηλή (1500-1620cm⁻¹). Αποδείχθηκε επίσης η εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης των μη πολωμένων φασμάτων Raman των νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου 0,4 nm, από την ενέργεια διέγερσης του laser. Η περιοχή συχνοτήτων (500-600 cm⁻¹) όπου εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον ακτινικό αναπνευστικό τρόπο δόνησης των νανοσωλήνων άνθρακα απλού τοιχώματος διαμέτρου ~0,4 nm, πιστοποίησε την αποτελεσματικότητα των τριών μεθόδων σύνθεσης και την επάρκεια ατόμων άνθρακα

που παρέχουν τα μόρια τριαιθυλαμίνης για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων εντός των πόρων AFI. Η δυνατότητα αυτή σε συνδυασμό με την ικανότητα επίτευξης κρυσταλλικών υμενίων CoAPO-5 με κύρια χαρακτηριστικά το χαμηλό πάχος, τη συνεκτικότητα και τον κάθετο προτιμητέο προσανατολισμό του άξονα των πόρων c ως προς το επίπεδο σε μία σειρά από υποστρώματα, κάνουν εφικτή την οργάνωση των υπέρλεπτων αυτών νανοσωλήνων σε παράλληλες συστοιχίες. Τέτοιου είδους σύνθετα υμένια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εν δυνάμει εφαρμογές που ποικίλουν από οπτικοηλεκτρονικές διατάξεις έως διαχωρισμούς υψηλής απόδοσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

1. Γενικά συμπεράσματα

Η διεργασία παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα μέσω της μεθόδου καταλυτικής χημικής εναπόθεσης ατμών αποτέλεσε το πρώτο αντικείμενο μελέτης της διδακτορικής διατριβής, ενώ εξετάστηκαν οι επιδράσεις της θερμοκρασίας αντίδρασης, της διάρκειας αντίδρασης, και της ροής της αέριας πηγής άνθρακα στη μορφολογία και την ποιότητα των τελικών προϊόντων. Μία θερμοκρασία αντίδρασης της τάξης των 750 °C, για διάρκεια εναπόθεσης άνθρακα 5 λεπτών και για ταχύτητα ροής C₂H₂ 10mL/min, φαίνονται να συνθέτουν τις βέλτιστες συνθήκες για την ανάπτυξη νανοσωλήνων σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα, εφόσον υπό τις συνθήκες αυτές παράγεται ένα υψηλό ποσοστό νανοσωλήνων ομοιόμορφου μεγέθους, ενώ ελαχιστοποιείται ο σχηματισμός άμορφου άνθρακα. Τα πειράματα οξειδωσης του εμποτισμένου με καταλύτη ενεργού άνθρακα, τα οποία έφτασαν σε διαφορετικά βάθη του υποστρώματος υποδεικνύουν ότι ο καταλύτης εμποτίζει επαρκώς τους πόρους και δημιουργεί πολλαπλές εστίες πυρήνωσης σε όλη την έκταση του υποστρώματος. Οι ποροσιμετρικές υδραργύρου και αζώτου έδειξαν ότι ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από μικρο-, μεσο- και μακροπόρους και ότι μετά τη σύνθεση των νανοσωλήνων οι μεσο- και μακροπόροι του υποστρώματος αντικαθίστανται από νανοσωλήνες. Τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα/νανοσωλήνων που συντέθηκαν είναι υποψήφια στο να συνεισφέρουν σημαντικά στην παραγωγή μίας νέας γενιάς σύνθετων υλικών νανοσωλήνων άνθρακα με μοναδικά μηχανικά και ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι δυνατόν να ανοίξουν νέες προοπτικές σε εφαρμογές στους τομείς της ενέργειας και της κατάλυσης.

Η ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα δεν περιορίστηκε σε νανοσωλήνες. Ο συνδυασμός τριών διαφορετικών υποστρωμάτων (ενεργός άνθρακας, μακροπορώδη πολυμερικά σφαιρίδια, και μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί με δύο καταλύτες (νικέλιο και σίδηρο) οδήγησε στην ανάπτυξη μίας ποικιλίας νανοδομών άνθρακα από ινώδεις δομές, ελικοειδείς, επίπεδες και κυλινδρικές ως και νανοσωλήνες, χωρίς να μεταβληθούν η θερμοκρασία και ο χρόνος του CVD, η σύσταση της αέριας πηγής άνθρακα και η ταχύτητα ροής της. Αποδείχθηκε λοιπόν ότι η μορφολογία των νανοδομών άνθρακα που

αναπτύσσονται μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών σε διάφορα πορώδη υποστρώματα επηρεάζεται σημαντικά από το πορώδες, τη χημική σύσταση του υποστρώματος και τη δομή, τη σύσταση και τη μορφολογία των μεταλλικών σωματιδίων και τη συγκέντρωση τέλος τόσο των ιόντων αμμωνίου, όσο και των μεταλλικών ιόντων που είναι διαθέσιμα για τη διεργασία ανταλλαγής ιόντων. Τα σωματίδια σιδήρου ευνόησαν την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα για ένα ευρύ φάσμα πειραματικών συνθηκών και υποστρωμάτων ενώ τα σωματίδια νικελίου παρουσίασαν ευαισθησία τόσο στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου υποστρώματος όσο και στις σχετικές ποσότητες ιόντων αμμωνίου και μετάλλων, ώστε να ευνοούν την ανάπτυξη ινωδών δομών με διαμορφώσεις, τόσο κυλινδρικές, ευθύγραμμες και ελικοειδείς, όσο και επίπεδες (belt-like). Επιπλέον παρά το γεγονός ότι τα υποστρώματα άνθρακα ευνοούν την ανάπτυξη μίας ποικιλίας από δομές, οι ζεολιθικοί κρύσταλλοι ευνόησαν τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα αποκλειστικά, ανεξάρτητα από το είδος καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Τα πορώδη υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, βελτίωσαν τη διασπορά των καταλυτικών σωματιδίων ελέγχοντας και εμποδίζοντας τη συσσωμάτωσή τους και καθόρισαν τη μορφολογία του εναποτεθειμένου άνθρακα μέσω των ισχυρών ή ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεταλλικών σωματιδίων και υποστρωμάτων οι οποίες και προκάλεσαν την εμφάνιση ενός προτιμητέου προσανατολισμού των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών εδρών των μεταλλικών σωματιδίων και έλεγξαν τη συμπεριφορά ανάπτυξης των παραγόμενων νανοδομών άνθρακα. Από την παραπάνω μελέτη γίνεται προφανές ότι ο έλεγχος και η εναλλαγή στη μορφολογία των δομών άνθρακα δεν λαμβάνει χώρα αποκλειστικά με αλλαγή των συνθηκών CVD (πηγή άνθρακα θερμοκρασία και διάρκεια σύνθεσης, ροές αερίων κτλ), αλλά επίσης μέσω κατάλληλης τροποποίησης του υποστρώματος, του καταλύτη και της αλληλεπίδρασης τους.

Η μελέτη της ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοϋλικών συνεχίστηκε με τη σύνθεση προσανατολισμένων κρυσταλλικών υμενίων $\text{AlPO}_4\text{-5}$ και υποκατεστημένων με κοβάλτιο υμενίων CoAPO-5 , λόγω της εν δυνάμει χρήσης τους ως μορφοποιητές νανοδομών στο εσωτερικό των πόρων τους. Η συμπεριφορά ανάπτυξης των κρυσταλλικών υμενίων AFI έγινε εφικτό να ελεγχθεί με κατάλληλη τροποποίηση των πειραματικών παραμέτρων κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος και πριν από τα στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Χρησιμοποιώντας μίγματα σταθερής σύστασης και διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία υδροθερμικής σύνθεσης, έγινε εστιασμός σε παραμέτρους σχετικές με την προετοιμασία του πρόδρομου μίγματος αντίδρασης ώστε να διαπιστωθεί το ποσοστό στο οποίο αυτές μπορούν να επηρεάσουν

την κρυσταλλική ανάπτυξη. Η συστηματική μεταβολή της περιεκτικότητας του αντιδρώντος μίγματος σε νερό, της διάρκειας θερμικής προκατεργασίας, καθώς επίσης και της θερμοκρασίας προετοιμασίας του αντιδρώντος μίγματος, προκάλεσε τον σχηματισμό υμενίων με ποικίλα μορφολογικά χαρακτηριστικά, ενώ βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες σχηματισμού υμενίων των οποίων το πορώδες δίκτυο AFI εμφάνισε τον προτιμητέο κάθετο προσανατολισμό ως προς το υπόστρωμα, συνδυάζοντας επίσης τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της συνεκτικότητας και του χαμηλού πάχους. Η εμφάνιση κρυσταλλικής ανάπτυξης με τον μη προτιμητέο προσανατολισμό του πορώδους δικτύου περιορίστηκε σημαντικά με τη χρήση αντιδρώντων μιγμάτων ενδιάμεσων αραιώσεων (μοριακές αναλογίες $H_2O:Al_2O_3$ 200 και 300) και παράλληλα παρατηρήθηκε και σημαντική μείωση του πάχους του υμενίου σε ~2 μm κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης διάρκειας 4 ωρών σε θερμοκρασία 150 °C. Η τριτοταγής, και κατά μήκος του επιπέδου κρυσταλλική ανάπτυξη, χρησιμοποιώντας συμπυκνωμένα πρόδρομα μίγματα με μοριακή αναλογία $H_2O:Al_2O_3=100$ προκάλεσε την πλήρωση των διακρυσταλλικών κενών και οδήγησε στο σχηματισμό συνεκτικών υμενίων, χωρίς να προκληθεί είτε αύξηση του πάχους του, είτε κρυσταλλική ανάπτυξη με μη προτιμητέο προσανατολισμό. Οι υψηλοί χρόνοι θερμικής προκατεργασίας (προκρυστάλλωσης) των συμπυκνωμένων αντιδρώντων μιγμάτων σε θερμοκρασία 150 °C προκάλεσαν το σχηματισμό επίπεδων εξαγωνικών κρυστάλλων οι οποίοι αναπτύχθηκαν με το πορώδες δίκτυο AFI να προσανατολίζεται κάθετα στο υπόστρωμα. Θερμική προκατεργασία διάρκειας 48 ωρών την οποία διαδέχτηκε δευτεροταγής ανάπτυξη 7 ωρών οδήγησε στο σχηματισμό ενός συνεκτικού υμενίου AFI μέσου πάχους της τάξης του 1 μm και με προτιμητέο προσανατολισμό. Στην παρούσα διατριβή, παρουσιάστηκε η σύνθεση των πρώτων προσανατολισμένων, συνεκτικών και χαμηλού πάχους υμενίων AFI, επιτυγχάνοντας ένα σημαντικό βήμα προς την επίτευξη υψηλής ποιότητας υμενίων, τα οποία να διαθέτουν ένα μονοδιάστατο δίκτυο πόρων, η εφαρμογή των οποίων θα διάνοιγε νέες προοπτικές σε επιστημονικά πεδία όπως μεμβράνες ταχείας ροής, υποδοχή και οργάνωση μορίων, καθώς επίσης στην σχηματοποιημένη (templated) ανάπτυξη νανοδομών στο εσωτερικό των προσανατολισμένων πόρων με μία σειρά από εν δυνάμει εφαρμογές των τελευταίων σε διατάξεις υψηλής αποδοτικότητας.

Η ανάπτυξη υμενίων αποτελούμενων από κρυστάλλους $AlPO_4-5$ και $CoAPO-5$ επαναλήφθηκε στην επιφάνεια πορώδους α -αργιλίας μέσω της μεθόδου εναπόθεσης νανοσωματιδιακών κρυστάλλων $AlPO_4-5$ και $CoAPO-5$ (μέθοδος seeding). Τα κύρια χαρακτηριστικά των υμενίων αυτών αποτέλεσαν το υψηλό ποσοστό διακρυσταλλικής

ανάπτυξης, η κρυσταλλική συνεκτικότητα και ο προτιμητέος προσανατολισμός του άξονα c (άξονας των πόρων) ως προς στο υπόστρωμα. Μεταβάλλοντας τη διάρκεια του χρόνου κρυστάλλωσης, παρουσιάστηκε ένας μηχανισμός πυρήνωσης φυλλωδών κρυστάλλων με διεύθυνση ανάπτυξης κατά μήκος του επιπέδου, κατά την διάρκεια της τριτοταγούς υδροθερμικής κατεργασίας. Τα κρυσταλλικά υμένια που προέκυψαν κατόπιν δευτεροταγούς ανάπτυξης αποδείχθηκαν σταθερότερα όσον αφορά τη διατήρηση της δομής τους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υμένια που υποβλήθηκαν σε τριτοταγή υδροθερμική κατεργασία, υποδεικνύοντας την εξάρτηση της συμπεριφοράς των κρυστάλλων AFI σε υψηλές θερμοκρασίες από τη μορφολογία και το ποσοστό διακρυσταλλικής ανάπτυξης του υμενίου. Επιπλέον, η επέκταση της ανάπτυξης υμενίων AFI στην επιφάνεια μη πορωδών υποστρωμάτων όπως το γυαλί και οι κρύσταλλοι πυριτίου, υπέδειξε ότι το ανεπτυγμένο κρυσταλλικό δίκτυο AFI σε μη πορώδες υπόστρωμα εμφάνισε υψηλότερο βαθμό δομικής σταθερότητας σε σύγκριση με την ανάπτυξη σε πορώδες υπόστρωμα α-αργιλίας, αποδεικνύοντας την εξάρτηση της σταθερότητας της κρυσταλλικής δομής AFI σε υψηλές θερμοκρασίες και από το είδος επίσης του υποστρώματος. Η πύρωση μέσω αιφνίδιας ανόδου της θερμοκρασίας αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική στην προσπάθεια απομάκρυνσης των μορίων τριαιθυλαμίνης από το πορώδες δίκτυο AFI εφόσον αποφεύχθηκε η πρόκληση δομικών ατελειών στο υμένιο εξαιτίας της ταχείας καύσης του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος. Παράλληλα διατηρήθηκαν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής AFI σε θερμοκρασίες που αποδείχθηκαν επαρκείς να απομακρύνουν τα απορροφημένα μόρια της αμίνης από τους πόρους εξαιτίας του περιορισμένου χρόνου έκθεσης του κρυσταλλικού υμενίου στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες. Οι μετρήσεις διεξάτησης επιβεβαίωσαν την περιορισμένη διαχωριστική ικανότητα της μεμβράνης εξαιτίας των ατελειών στη δομή και τη μορφολογία του υμενίου AFI, τις οποίες προκάλεσε η υποβολή τους σε θερμικές κατεργασίες (παράγοντας διαχωρισμού της τάξης του 2,8) υποδεικνύοντας ότι είναι απαραίτητη μία περαιτέρω μελέτη η οποία θα επικεντρώνεται σε μεθόδους βελτιστοποίησης της σύνθεσης και της θερμικής κατεργασίας των μεμβρανών AFI.

Στην τελευταία ενότητα της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η δυνατότητα ελεγχόμενης ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος στο εσωτερικό των πόρων της ζεολιθικής μήτρας CoAPO-5 με κύρια χαρακτηριστικά την ομοιομορφία στο μέγεθος και την εξαιρετική ευθυγράμμιση με τους μονοδιάστατους πόρους. Οι μικροπορώδεις αργιλοφωσφορικοί κρύσταλλοι CoAPO-5 με μορφή επιμήκων

εξαγωνικών πρισμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Τα μη πολωμένα φάσματα Raman των ανεπτυγμένων νανοσωλήνων άνθρακα στο εσωτερικό των πόρων AFI και με τρεις μεθόδους σύνθεσης εμφάνισαν τις τρεις χαρακτηριστικές, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ενεργές περιοχές συχνοτήτων, την χαμηλή ($200-800\text{ cm}^{-1}$), την ενδιάμεση ($1000-1500\text{ cm}^{-1}$) και την υψηλή ($1500-1620\text{ cm}^{-1}$). Η περιοχή συχνοτήτων ($500-600\text{ cm}^{-1}$) όπου εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον ακτινικό αναπνευστικό τρόπο δόνησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος διαμέτρου $\sim 0,4\text{ nm}$, πιστοποίησε την αποτελεσματικότητα των τριών μεθόδων σύνθεσης. Η δυνατότητα αυτή σε συνδυασμό με την ικανότητα επίτευξης κρυσταλλικών υμενίων CoAPO-5 με κύρια χαρακτηριστικά το χαμηλό πάχος, τη συνεκτικότητα και τον κάθετο προτιμητέο προσανατολισμό του άξονα των πόρων c ως προς το επίπεδο σε μία σειρά από υποστρώματα, κάνουν εφικτή την οργάνωση των υπέρλεπτων αυτών νανοσωλήνων σε παράλληλες συστοιχίες. Τέτοιου είδους σύνθετα υμένια είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εν δυνάμει εφαρμογές που ποικίλουν από οπτοηλεκτρονικές διατάξεις έως διαχωρισμούς υψηλής απόδοσης.

2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Με βάση τα ευρήματα της παρούσης μελέτης όσον αφορά τα υμένια AFI και συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά του χαμηλού πάχους της συνεκτικότητας και του προτιμητέου προσανατολισμού που επιτεύχθηκαν, μελλοντικές προσπάθειες θα επικεντρωθούν στη βελτίωση της λειτουργικότητας των παραγόμενων μεμβρανών με σκοπό την αύξηση της διαπερατότητας και εκλεκτικότητας σε διαχωρισμούς. Με τις νέες μεμβράνες θα δοκιμαστούν μίγματα τεχνολογικού ενδιαφέροντος όπως διαχωρισμός βιοκαυσίμων, αφυδάτωση και διαχωρισμός βιοαλκοολών και άλλα. Άμεσα πειράματα περιλαμβάνουν τεχνικές βελτιστοποίησης τόσο της σύνθεσης, όσο και της θερμικής τους κατεργασίας προς απομάκρυνση του οργανικού μορφοποιητή πλέγματος (ενεργοποίηση). Η σύνθεση μέσω θέρμανσης με μικροκύματα θα εφαρμοστεί, η οποία αναμένεται να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής μεθόδου όσον αφορά τη βελτίωση της κρυσταλλικής ποιότητας των παραγόμενων υμενίων, εξαιτίας της ικανότητας επιλεκτικής θέρμανσης με υψηλή απόδοση, μείωσης διάρκειας σύνθεσης κτλ. Επίσης πειράματα θα πραγματοποιηθούν με σκοπό τη δημιουργία ενός μεσοπορώδους στρώματος TiO_2 μεταξύ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και υμενίου AFI σε συνδυασμό με

κατεργασία με μικροκύματα, με σκοπό τη διαμόρφωση πυκνότερης στοιβάδας νανοσωματιδίων (seeds) πριν την ανάπτυξη του υμενίου.

Άλλες εφαρμογές των νέων υμενίων που θα διερευνηθούν συμπεριλαμβάνουν την κατευθυνόμενη οργάνωση μορίων στους προσανατολισμένους νανοπόρους AFI, π.χ. οπτικά ενεργών μορίων προς δημιουργία μη γραμμικών οπτικών νανοϋλικών. Οι ευθυγραμμισμένοι και προσανατολισμένοι κρύσταλλοι AFI οι οποίοι αναπτύχθηκαν σε υποστρώματα γυαλιού, με μία περαιτέρω βελτιστοποίηση της σύνθεσης τους, θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν προς μελέτη μη γραμμικών οπτικών φαινομένων από προσανατολισμένα οπτικά μόρια σε συνδυασμό με το χωροταξικό τους περιορισμό μέσα στους πόρους.

Τα παραγόμενα υμένια/μεμβράνες θα χρησιμοποιηθούν επίσης ως καταλύτες μετά από αντικατάσταση ατόμων Al μέταλλα, π.χ. Co, Fe etc. Θα εξεταστεί τέλος το ενδεχόμενο αύξησης της απόδοσης σχηματισμού και της κρυσταλλικής ποιότητας των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα εντός των πόρων, μέσω της αύξησης των μοριακών αναλογιών των ιόντων Co και Fe στο κρυσταλλικό δίκτυο.

Όσον αφορά τα σύνθετα πορώδη υλικά με νανοδομές άνθρακα που παρασκευάστηκαν, θα δρομολογηθούν πειράματα μελέτης της ροφητικής του ικανότητας όπου θα εξετάζονται παράμετροι όπως το ποσοστό των δομών άνθρακα και η μορφολογία τους. Επίσης καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια θα εναποτεθούν στην επιφάνεια του άνθρακα προς παρασκευή προηγμένων νανο-καταλυτών. Η επίδραση των χαρακτηριστικών των δομών άνθρακα, το είδος του υποστρώματος, και η σύσταση και το ποσοστό των μεταλλικών σωματιδίων θα διερευνηθεί σε μια σειρά αντιδράσεων τεχνολογικού ενδιαφέροντος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zhang, D., et al., *Removal of NaCl from saltwater solution using carbon nanotubes/activated carbon composite electrode*. Materials Letters, 2006. **60**(3): p. 360-363.
2. Rouquerol, J., *Recommendations for the characterization of porous solids (technical report)*. Pure & Appl Chem, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
3. K.S.W.Sing, *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure & Appl Chem, 1985. **57**(4): p. 603-619.
4. Li, K., *Ceramic membranes for separation and reaction*. 2007, Imperial college London, UK: John Wiley & Sons Ltd.
5. *The chemistry of nanostructured materials*, ed. P. Yang. 2003, University of California Berkeley USA: World scientific publishing Co.Pte. Ltd.
6. *The molecular world Chemical kinetics and mechanism*, ed. M.M.a.P. Taylor. 2002: The open university.
7. *Zeolites and Catalysis, Synthesis, Reactions and Applications*, ed. A.C.S.Z. Jiri Cejka. 2010: Wiley-VCH.
8. *Crystal growth from high temperature solutions*, ed. D.a.S. Elwell, H.J. 1975, New York: Academic Press.
9. Cundy, C.S. and P.A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **82** p. 1-78.
10. Klap, G.J., et al., *Absolute configuration and domain structure of AlPO₄-5 studied by single crystal X-ray diffraction*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **38** p. 403-412.
11. Martin, C., et al., *Sorption Properties of AlPO₄-5 and SAPO-5 Zeolite-like Materials*. Langmuir, 1998. **14**(7): p. 1774-1778.
12. Demontis, P., et al., *Statics and Dynamics of Ethane Molecules in AlPO₄-5: A Molecular Dynamics Simulation Study*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(21): p. 5069-5074.
13. Ren, X., S. Komarneni, and D.M. Roy, *The role of gel chemistry in synthesis of aluminophosphate molecular sieves*. Zeolites, 1991. **11**(2): p. 142-148.
14. Prasad, S. and S.-B. Liu, *Roles of Amine Additives and Gel Aging on the Synthesis of AlPO₄ Molecular Sieves*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(5): p. 633-635.
15. Newalkar, B.L., et al., *The effect of gel pH on the crystallization of aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-5*. Zeolites, 1997. **18**(4): p. 286-290.
16. Jahn, E., et al., *On the synthesis of the aluminophosphate molecular sieve AlPO₄-5*. Zeolites, 1989. **9**(3): p. 177-181.
17. Javaid, A., *Membranes for solubility-based gas separation applications*. Chemical Engineering Journal, 2005 **112** p. 219-226.
18. *Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendation 1996)*. Journal of Membrane Science, 1996. **120**(2): p. 149-159.
19. *Membrane Handbook*. 1992, New York: van Nostrand Reinhold.
20. Ράπτης, Β., *Φυσικοί διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών. Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα των φυσικών διεργασιών 2009*: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα μηχανικών επιστήμης υλικών.
21. *Membrane Technology and Applications*, ed. R.W.Baker. 2004: John Wiley & Sons, Ltd.

22. *Handbook of porous solids*, ed. K.S.W.S. Ferdi Schuth, Jens Weitkamp. Vol. 1. 2002: Wiley-VCH Verlag GmbH.
23. Geus, E.R., et al., *High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments*. Microporous Materials, 1993. **1**(2): p. 131-147.
24. Schuth, F., GIT-Spezial, 1996: p. 12-15.
25. *Handbook of porous solids*, ed. K.S.W.S. Ferdi Schuth, Jens Weitkamp. Vol. 4. 2002: Wiley-VCH Verlag GmbH.
26. Hedlund, J. and F. Jareman, *Texture of MFI films grown from seeds*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2005. **10** p. 226-232.
27. Ha, K., et al., *Micropatterning of Oriented Zeolite Monolayers on Glass by Covalent Linkage*. Advanced Materials, 2000. **12**(21): p. 1614-1617.
28. Xu, R., et al., *In situ growth of AlPO₄-5 molecular sieve on stainless steel support*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90** p. 39-44.
29. Li, G., E. Kikuchi, and M. Matsukata, *The control of phase and orientation in zeolite membranes by the secondary growth method*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **62**(3): p. 211-220.
30. Bons, A.-J. and P.D. Bons, *The development of oblique preferred orientations in zeolite films and membranes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **62** p. 9-16.
31. Huczko, A., *Template-based synthesis of nanomaterials*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2000. **70**(4): p. 365-376.
32. Dai, H., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties*. Accounts of Chemical Research, 2002. **35**(12): p. 1035-1044.
33. Dresselhaus, M., P. Avouris, and G. Dresselhaus, *Introduction to Carbon Materials Research*. Carbon Nanotubes. 2001, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-9.
34. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
35. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 883-891.
36. Dresselhaus, M., et al., *Relation of Carbon Nanotubes to Other Carbon Materials*. Carbon Nanotubes. 2001, Springer Berlin / Heidelberg. p. 11-28.
37. Dupuis, A.-C., *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*. Progress in Materials Science, 2005. **50**(8): p. 929-961.
38. Hayashi, T., et al., *Smallest Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube*. Nano Letters, 2003. **3**(7): p. 887-889.
39. Yu, Z., et al., *Effect of Support and Reactant on the Yield and Structure of Carbon Growth by Chemical Vapor Deposition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6096-6102.
40. de Lucas, A., et al., *Growth of Carbon Nanofibers from Ni/Y Zeolite Based Catalysts: Effects of Ni Introduction Method, Reaction Temperature, and Reaction Gas Composition*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(22): p. 8225-8236.
41. Zheng, G.-B., et al., *A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 635-640.
42. Rodriguez, N.M., A. Chambers, and R.T.K. Baker, *Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures*. Langmuir, 1995. **11**(10): p. 3862-3866.

43. Kim, M.S., N.M. Rodriguez, and R.T.K. Baker, *The role of interfacial phenomena in the structure of carbon deposits*. Journal of Catalysis, 1992. **134**(1): p. 253-268.
44. Park, C. and M.A. Keane, *Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel*. Journal of Catalysis, 2004. **221**(2): p. 386-399.
45. Ebbesen, T.W. and P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature, 1992. **358**(6383): p. 220-222.
46. Bethune, D.S., et al., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 605-607.
47. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
48. Chakrabarti, S., et al., *Number of Walls Controlled Synthesis of Millimeter-Long Vertically Aligned Brushlike Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 1929-1934.
49. Liu, C., et al., *Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature*. Science, 1999. **286**(5442): p. 1127-1129.
50. Toebes, M.L., et al., *Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis*. Journal of Catalysis, 2004. **226**(1): p. 215-225.
51. Fujiwara, A., et al., *Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2001. **336** p. 205-211.
52. Hinds, B.J., et al., *Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes*. Science, 2004. **303**(5654): p. 62-65.
53. Tans, S.J., A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature, 1998. **393**(6680): p. 49-52.
54. Fan, S., et al., *Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties*. Science, 1999. **283**(5401): p. 512-514.
55. Baker, R.T.K., *Catalytic growth of carbon filaments*. Carbon, 1989. **27**(3): p. 315-323.
56. Emmenegger, C., et al., *Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 321-329.
57. Challet, S., et al., *Hydrogen adsorption in microporous alkali-doped carbons (activated carbon and single wall nanotubes)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65** p. 541-544.
58. Dillon, A.C., et al., *Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes*. Nature, 1997. **386**(6623): p. 377-379.
59. Dusenbury, J.S. and F.S. Cannon, *Advanced oxidant reactivity pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control*. Carbon, 1996. **34**(12): p. 1577-1589.
60. Ning, G., et al., *Porous and Lamella-like Fe/MgO Catalysts Prepared under Hydrothermal Conditions for High-Yield Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(5): p. 1969-1975.
61. Ago, H., et al., *CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution over Fe/MgO Catalyst and Their Fluorescence Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(20): p. 10035-10041.
62. Ramesh, P., et al., *Selective Chemical Vapor Deposition Synthesis of Double-Wall Carbon Nanotubes on Mesoporous Silica*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **109**(3): p. 1141-1147.

63. Li, Y., et al., *Controlling the diameters in large-scale synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄*. Chemical Physics Letters, 2004. **398** p. 276-282.
64. Peigney, A., et al., *A Study of the Formation of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes by a CVD Method*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(40): p. 9699-9710.
65. Hiraoka, T., et al., *Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports*. Chemical Physics Letters, 2003. **382** p. 679-685.
66. Ago, H., et al., *Roles of Metal-Support Interaction in Growth of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes Studied with Diameter-Controlled Iron Particles Supported on MgO*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(49): p. 18908-18915.
67. Porro, S., et al., *Optimization of a thermal-CVD system for carbon nanotube growth*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2007. **37** p. 16-20.
68. Bronikowski, M.J., *CVD growth of carbon nanotube bundle arrays*. Carbon, 2006. **44**(13): p. 2822-2832.
69. Cui, H., et al., *Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters, 2003. **374** p. 222-228.
70. Singh, C., M.S.P. Shaffer, and A.H. Windle, *Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 359-368.
71. Venegoni, D., et al., *Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor*. Carbon, 2002. **40**(10): p. 1799-1807.
72. Cassell, A.M., et al., *Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(31): p. 6484-6492.
73. Amelinckx, S., et al., *A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes*. Science, 1994. **265**(5172): p. 635-639.
74. Krishnan, A., et al., *Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces*. Nature, 1997. **388**(6641): p. 451-454.
75. Ajayan, P.M., et al., *Growth of carbon micro-trees*. Nature, 2000. **404**(6775): p. 243-243.
76. Xi, G., et al., *Controlled synthesis of carbon nanocables and branched-nanobelts*. Carbon, 2006. **44**(4): p. 734-741.
77. Bhimarasetti, G., et al., *Morphological Control of Tapered and Multi-Junctioned Carbon Tubular Structures*. Advanced Materials, 2003. **15**(19): p. 1629-1632.
78. Hernadi, K., L. Thi-An-Nga, and L. Forró, *Growth and Microstructure of Catalytically Produced Coiled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(50): p. 12464-12468.
79. Kong, Q. and J. Zhang, *Synthesis of straight and helical carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(11): p. 2005-2010.
80. Chen, X., S. Yang, and S. Motojima, *Morphology and growth models of circular and flat carbon coils obtained by the catalytic pyrolysis of acetylene*. Materials Letters, 2002. **57**(1): p. 48-54.
81. Lu, M., et al., *Coiled carbon nanotubes growth via reduced-pressure catalytic chemical vapor deposition*. Carbon, 2004. **42**(4): p. 805-811.

82. Nagy, J.B., et al., *On the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **4**(4): p. 326-345.
83. Schaper, A.K., et al., *The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth*. Journal of Catalysis, 2004. **222**(1): p. 250-254.
84. Veziri, C.M., et al., *Growth and optimization of carbon nanotubes in activated carbon by catalytic chemical vapor deposition*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **110**(1): p. 41-50.
85. Lee, S.H., et al., *Carbon nanotubes growth in $AlPO_4-5$ zeolites: Evidence for density dependent field emission characteristics*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(10): p. 1759-1764.
86. Chen, X.-W., et al., *The morphology, porosity and productivity control of carbon nanofibers or nanotubes on modified activated carbon*. Carbon, 2007. **45**(4): p. 895-898.
87. Su, D.S., et al., *Hierarchically Structured Carbon: Synthesis of Carbon Nanofibers Nested inside or Immobilized onto Modified Activated Carbon*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(34): p. 5488-5492.
88. Tzeng, S.-S., K.-H. Hung, and T.-H. Ko, *Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics*. Carbon, 2006. **44**(5): p. 859-865.
89. Karanikolos, G.N., et al., *Continuous c-Oriented $AlPO_4-5$ Films by Tertiary Growth*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(4): p. 792-797.
90. Goldstein, A.N., C.M. Echer, and A.P. Alivisatos, *Melting in Semiconductor Nanocrystals*. Science, 1992. **256**(5062): p. 1425-1427.
91. Bai, J.B., *Growth of nanotube/nanofibre coils by CVD on an alumina substrate*. Materials Letters, 2003. **57**(18): p. 2629-2633.
92. Yang, R.T. and J.P. Chen, *Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts*. Journal of Catalysis, 1989. **115**(1): p. 52-64.
93. Murphy, H., P. Papakonstantinou, and T.I.T. Okpalugo, *Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2006. **24**(2): p. 715-720.
94. Veziri, C.M., et al., *Growth and morphology manipulation of carbon nanostructures on porous supports*. Carbon, 2009. **47**(9): p. 2161-2173.
95. Lee, Y.T., et al., *Temperature-Dependent Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes in the Range 800-1100 °C*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(31): p. 7614-7618.
96. Karanikolos, G.N., et al., *Growth of $AlPO_4-5$ and $CoAPO-5$ films from amorphous seeds*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**: p. 11-22.
97. Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. Nature, 2002. **417**(6891): p. 813-821.
98. Bein, T., *Synthesis and Applications of Molecular Sieve Layers and Membranes* Chemistry of Materials, 1996. **8**(8): p. 1636-1653.
99. Caro, J., et al., *Zeolite membranes "state of their development and perspective"*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **38**(1): p. 3-24.
100. Tsapatsis, M., *Molecular sieves in the nanotechnology era*. AIChE Journal, 2002. **48**(4): p. 654-660.
101. Noack, M., et al., *New one-dimensional membrane: aligned $AlPO_4-5$ molecular sieve crystals in a nickel foil*. Microporous Materials, 1994. **3**: p. 201-206.
102. Kukla, V., et al., *NMR Studies of Single-File Diffusion in Unidimensional Channel Zeolites*. Science, 1996. **272**(5262): p. 702-704.
103. Caro, J., et al., *Aligned molecular sieve crystals*. Advanced Materials, 1992. **4**(4): p. 273-276.

104. Lin, J.C., et al., *Electric-Field-Driven Assembly of Oriented Molecular-Sieve Films*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(21): p. 1944-1948.
105. Feng, S. and T. Bein, *Vertical Aluminophosphate Molecular Sieve Crystals Grown at Inorganic-Organic Interfaces*. *Science*, 1994. **265**(5180): p. 1839-1841.
106. Wu, C.-N., et al., *Oriented growth of molecular sieves on inorganic membranes*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(12): p. 1008-1012.
107. Muñoz, T. and K.J. Balkus, *Preparation of FeAPO-5 Molecular Sieve Thin Films and Application as a Capacitive Type Humidity Sensor*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(12): p. 4114-4122.
108. Lai, Z., et al., *Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation*. *Science*, 2003. **300**(5618): p. 456-460.
109. Gouzinis, A. and M. Tsapatsis, *On the Preferred Orientation and Microstructural Manipulation of Molecular Sieve Films Prepared by Secondary Growth*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(9): p. 2497-2504.
110. Wang, N., et al., *Materials science: Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays*. *Nature*, 2000. **408**(6808): p. 50-51.
111. Qin, L.-C., et al., *Materials science: The smallest carbon nanotube*. *Nature*, 2000. **408**(6808): p. 50-50.
112. Blase, X., et al., *Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes*. *Physical Review Letters*, 1994. **72**(12): p. 1878-1881.
113. Mao, Y.L., et al., *First-principles study of the (2,2) carbon nanotube*. *Physical Review B*, 2005. **71**(3): p. 033404.
114. Mohammadzadeh, M.R., *Superconductivity in an ultra-small radius SWCNT*. *physica status solidi (c)*, 2006. **3**(9): p. 3126-3129.
115. Mohammadzadeh, M.R., *Structural and electronic properties of ultra-small radius SWCNT*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2006. **31**(1): p. 31-37.
116. Peng, L.M., et al., *Stability of Carbon Nanotubes: How Small Can They Be?* *Physical Review Letters*, 2000. **85**(15): p. 3249-3252.
117. Li, G.D., et al., *Structural study of the 0.4-nm single-walled carbon nanotubes aligned in channels of AlPO₄-5 crystal*. *Carbon*, 2002. **40**(6): p. 917-921.
118. Wang, N., G.D. Li, and Z.K. Tang, *Mono-sized and single-walled 4 Å carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 2001. **339** p. 47-52.
119. Tang, Z.K., et al., *Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AlPO₄-5 single crystal*. *Applied Physics Letters*, 1998. **73**(16): p. 2287-2289.
120. Chan, Y.F., et al., *Transmission electron microscopy study of single-walled 0.4 nm carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 2003. **369** p. 541-548.
121. Fan, W., R.A. Schoonheydt, and B.M. Weckhuysen, *Hydrothermal synthesis of Co-rich CoAPO-5 molecular sieves*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001. **3**(15): p. 3240-3246.
122. Shiralkar, V.P., et al., *Synthesis and characterization of CoAPO-5, a cobalt-containing AlPO₄-5*. *Zeolites*, 1989. **9**(6): p. 474-482.
123. Canesson, L., et al., *Synthesis and characterization of cobalt-containing hydrated aluminophosphate molecular sieves CoAPO₄-H3*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **26** p. 117-131.
124. Kunii, K., K. Narahara, and S. Yamanaka, *Template-free synthesis and adsorption properties of microporous crystal AlPO₄-H3*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **50** p. 181-185.
125. Kunii, K., K. Narahara, and S. Yamanaka, *Template-free synthesis of AlPO₄-H1, -H2, and -H3 by microwave heating*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002. **52**(3): p. 159-167.

126. Montes, C., et al., *Isolated redox centers within microporous environments. 1. Cobalt-containing aluminophosphate molecular sieve five*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(16): p. 6425-6430.
127. Finger, G., et al., *On synthesis conditions for tailoring $AlPO_4-5$ crystal dimensions*. Zeolites, 1991. **11**(5): p. 443-448.
128. Caro, J. and M. Noack, *Zeolite membranes "Recent developments and progress*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 215-233.
129. Snyder, M.A. and M. Tsapatsis, *Hierarchical Nanomanufacturing: From Shaped Zeolite Nanoparticles to High-Performance Separation Membranes*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(40): p. 7560-7573.
130. Lin, J.C. and M.Z. Yates, *Growth of Oriented Molecular Sieve Thin Films from Aligned Seed Layers*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(17): p. 4137-4141.
131. Xu, R., et al., *Epitaxial growth of highly-oriented $AlPO_4-5$ molecular sieve films for microlaser systems*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(22): p. 2200-2204.
132. Tsai, T.-G., et al., *Well-aligned SAPO-5 membrane: preparation and characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **22**(1-3): p. 333-341.
133. Campbell, L., et al., *Growth of $AlPO_4-5$ within the pores of anodic alumina*. Current Applied Physics, 2008. **8** p. 479-481.
134. Hu, E., et al., *Synthesis of highly c-oriented AFI membranes by epitaxial growth*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **126**: p. 81-86.
135. Yang, W., B. Zhang, and X. Liu, *Synthesis and characterization of SAPO-5 membranes on porous Al_2O_3 substrates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117** p. 391-394.
136. Yang, W., et al., *In Situ Synthesis and Microstructure Manipulation of SAPO-5 Films over Porous Al_2O_3 Substrates*. Langmuir, 2009. **25**(4): p. 2271-2277.
137. Veziri, C.M., et al., *Toward Submicrometer c-Oriented Nanoporous Films with Unidimensional Pore Network: AFI Film Morphology Control by Precursor Mixture Manipulation*. Chemistry of Materials. **22**(4): p. 1492-1502.
138. Jiang, F.Y., et al., *Synthesis of large optically clear $AlPO_4-5$ single crystals*. Journal of Crystal Growth, 2005. **283** p. 108-114.
139. Schnabel, K.-H., et al., *Decomposition of template in SAPO-5 and $AlPO_4-5$ molecular sieves studied by IR and Raman spectroscopy*. Microporous Materials, 1997. **11** p. 293-302.
140. Hu, Y., et al., *Thermochemical Study of the Relative Stability of Dense and Microporous Aluminophosphate Frameworks*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(10): p. 1816-1823.
141. Perez O, J.O., R.B. Borade, and A. Clearfield, *Synthesis of a mesoporous aluminophosphate*. Journal of Molecular Structure, 1998. **470** p. 221-228.
142. Zhao, X.S. and G.Q. Lu, *Aluminophosphate-based mesoporous molecular sieves: synthesis and characterization of TAPOs*. Microporous and Mesoporous Materials, 2001. **44-45**(6): p. 185-194.
143. Lohse, U., et al., *Acidity of aluminophosphate structures. Part 2.-Incorporation of cobalt into CHA and AFI by microwave synthesis*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1995. **91**(7): p. 1163-1172.
144. Rao, H., et al., *Thermal stability of V-loaded $AlPO_4-5$ materials*. Research on Chemical Intermediates, 1999. **25**(1): p. 57-75.
145. Li, H.-X. and M.E. Davis, *Further studies on aluminophosphate molecular sieves. Part 2.-VPI-5 and related aluminophosphate materials*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993. **89**(6): p. 957-964.

146. Schmidt, W., et al., *VPI-5 and related aluminophosphates: Preparation and thermal stability*. Zeolites, 1992. **12**(1): p. 2-8.
147. Sørby, K., et al., *Small pore VPI-5: Pore blockage due to thermally induced stacking disorders*. Catalysis Letters, 1990. **6**(2): p. 209-214.
148. Richardson, J.W., Jnr, J.J. Pluth, and J.V. Smith, *Aluminophosphate number 5: time-of-flight neutron powder diffraction study of calcined powder at 295 K*. Acta Crystallographica Section C, 1987. **43**(8): p. 1469-1472.
149. Xomeritakis, G., Z. Lai, and M. Tsapatsis, *Separation of Xylene Isomer Vapors with Oriented MFI Membranes Made by Seeded Growth*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **40**(2): p. 544-552.
150. Dong, J., et al., *Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **34**(3): p. 241-253.
151. Lassinantti Gualtieri, M., et al., *Crack formation in γ -alumina supported MFI zeolite membranes studied by in situ high temperature synchrotron powder diffraction*. Journal of Membrane Science, 2007. **290** p. 95-104.
152. Jeong, H.-K., et al., *Strain of MFI crystals in membranes: An in situ synchrotron X-ray study*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **84** p. 332-337.
153. Choi, J., et al., *Grain Boundary Defect Elimination in a Zeolite Membrane by Rapid Thermal Processing*. Science, 2009. **325**(5940): p. 590-593.
154. Yoo, W.C., et al., *High-Performance Randomly Oriented Zeolite Membranes Using Brittle Seeds and Rapid Thermal Processing*. Angewandte Chemie International Edition. **49**(46): p. 8699-8703.
155. Muller, G., et al., *In situ FT-IR microscopic investigation of metal substituted $AlPO_4-5$ single crystals*. Journal of Molecular Structure, 1997. **410**–**411**(0): p. 173-178.
156. Kyotani, T., *Synthesis of Various Types of Nano Carbons Using the Template Technique*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2006. **79**(9): p. 1322-1337.
157. Lee, J., J. Kim, and T. Hyeon, *Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials*. Advanced Materials, 2006. **18**(16): p. 2073-2094.
158. Tang, Z.K., H.D. Sun, and J. Wang, *Electrical transport properties of mono-dispersed single-wall carbon nanotubes formed in channels of zeolite crystal*. Physica B: Condensed Matter, 2000. **279** p. 200-203.
159. Ye, J.T., J.P. Zhai, and Z.K. Tang, *Raman characterization of 0.4 nm single-walled carbon nanotubes formed in the channels of $AlPO_4-5$ zeolite single crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(44): p. 445003.
160. Li, Z.M., et al., *Raman characterization of 0.4 nm single-wall carbon nanotubes using the full-symmetry line group*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(20): p. 4101-4103.
161. Li, I.L., et al., *Chirality-dependent curvature effect in smallest single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(9): p. 1467-1469.
162. Zhai, J.P., et al., *Catalytic effect of metal cations on the formation of carbon nanotubes inside the channels of $AlPO_4-5$ crystal*. Carbon, 2006. **44**(7): p. 1151-1157.
163. Hulman, M., et al., *Raman spectroscopy of template grown single wall carbon nanotubes in zeolite crystals*. Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(6): p. 3384-3390.
164. Jorio, A., et al., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. New Journal of Physics, 2003. **5**(1): p. 139.

165. Ye, J.T. and Z.K. Tang, *Raman spectra and thermal stability analysis of 0.4nm freestanding single-walled carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **72**(4): p. 045414.
166. Jorio, A., et al., *Raman studies on 0.4 nm diameter single wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2002. **351** p. 27-34.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

✦ Ch. Veziri, G. Pilatos, G. Karanikolos, A. Lambropoulos, K. Kordatos,
V. Rigopoulou Kaselouri, N. K. Kanellopoulos

*“Growth and optimization of carbon nanotubes in activated carbon by
catalytic chemical vapor deposition”*

Microporous and Mesoporous Materials, 2008 (110) 41-50

✦ Ch. Veziri, G. Karanikolos, G. Pilatos, E. Vermisoglou, K.
Giannakopoulos, Ch. Stogios, N. K. Kanellopoulos

*“Growth and morphology manipulation of carbon nanostructures on porous
supports”*

Carbon, 2009 (47) 2161-2173

✦ Ch. M. Veziri, M. Palomino, G. N. Karanikolos, A. Corma, N. K.
Kanellopoulos, M. Tsapatsis

*“Toward Submicrometer c-Oriented Nanoporous Films with
Unidimensional Pore Network: AFI Film Morphology Control by Precursor
Mixture Manipulation”*

Chemistry of Materials, 2010 (22) 1492-1502

✦ Jared A. Stoeger, Charitomeni M. Veziri, Miguel Palomino, Avelino
Corma, Nick K. Kanellopoulos, Michael Tsapatsis, Georgios N. Karanikolos

*“On Stability and Performance of Highly c-Oriented Columnar $AlPO_4-5$
and $CoAPO-5$ Membranes”*

Microporous and Mesoporous Materials, 2012 (147) 286-294