

ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΚΑΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΑΕΡΙΩΝ ΜΕ ΕΜΠΛΟΚΗ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Ο. Τζιάλλα^{1,2}, Δ. Καρούσος², Α. Λαμπρόπουλος², Γ. Καρανικολός³, Γ. Πιλάτος², Κ. Μπέλτσιος¹, Γ. Ρωμανός^{2*}

¹Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τ.Θ. 1186, 45110, Ιωάννινα, Ελλάδα

²Εργαστήριο Μεμβρανών και Υλικών για Ενεργειακούς και Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς (MESL), Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, Πατριάρχου Γρηγορίου Ε΄ & Νεαπόλεως, 153 10, Αγία Παρασκευή, Αθήνα, Ελλάδα

(* g.romanos@inn.demokritos.gr.)

³Khalifa University of Science & Technology, Department of Chemical Engineering, UAE

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο αναζήτησης τρόπων βελτίωσης της διαχωριστικής ικανότητας ενός νανοπορώδους μέσου για συγκεκριμένο διαχωρισμό αερίων, η ερευνητική κοινότητα έχει στραφεί, εκτός από την ανάπτυξη μεθοδολογιών για τον έλεγχο του μεγέθους των πόρων, στην αναζήτηση τρόπων βελτίωσης της χημείας της επιφάνειάς τους ή στην ανάπτυξη νέων, προηγμένων υλικών που εσωκλείουν μια υγρή φάση στην νανοπορώδη δομή τους. Στην δεύτερη περίπτωση, η υγρή φάση καθορίζει τη ροφητική ικανότητα, το ρυθμό διάχυσης και την εκλεκτικότητα του υλικού.

Για την τροποποίηση της επιφάνειας των πορωδών υλικών και για την ανάπτυξη υποστηριγμένων υγρών μεμβρανών, έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς τα Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids, ILs), τα οποία αποτελούν μια νέα κατηγορία ενώσεων-υγρών αλάτων τα οποία μπορεί να είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, λόγω της ασυμμετρίας των ιόντων που τα αποτελούν. Ως επί το πλείστον, τα ILs έχουν χρησιμοποιηθεί και ως πρόδρομες ύλες ανθρακοποίησης για την ανάπτυξη ανθρακικών πορωδών νανοδομών με ενισχυμένες επιφανειακές ιδιότητες.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ILs λόγω ενός μοναδικού συνδυασμού αξιοσημείωτων χαρακτηριστικών που επιδεικνύουν, όπως τα χαμηλά σημεία τήξης τους σε συνδυασμό με το ευρύ θερμοκρασιακό εύρος ρευστότητάς τους, η αμελητέα τάση ατμών τους, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητά τους σε συνδυασμό με την υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητά τους, η ικανότητά τους στη διαλυτοποίηση-διάλυση πληθώρας συστατικών, η υψηλή χημική και θερμική σταθερότητά τους και η ευκολία ελέγχου της χημείας τους (10^{18} συνδυασμοί ανιόντος-κατιόντος), αποτελούν αντικείμενο ενεργούς μελέτης τα τελευταία χρόνια, ενώ έχουν ήδη προσαρμοστεί σε πολλές υπάρχουσες τεχνολογίες ως ελπιδοφόρα, εναλλακτικά, λειτουργικότερα, φιλικότερα στο περιβάλλον, νέα υλικά ^[1].

Στον τομέα του διαχωρισμού αερίων τα ILs έχουν επιτυχώς αντικαταστήσει τους κοινούς υγρούς διαλύτες, καθώς εμφανίζουν ισχυρή διαλυτική δράση και ικανότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων αερίων, κυρίως συμπυκνώσιμων (όπως, CO₂, SO₂, H₂S) έναντι μόνιμων αερίων (όπως, N₂, O₂, CO, H₂), με υψηλή εκλεκτικότητα ^[2]. Εντούτοις, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης των διεργασιών όπου εμπλέκονται ILs (αυξάνοντας τις κινητικές των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα με μείωση του πάχους της υγρής φάσης και ταυτόχρονα ελαχιστοποιώντας το κόστος του συστήματος) έχουν αναπτυχθεί σύνθετα συστήματα πορωδών υλικών/ILs, είτε με τροποποίηση του πορώδους μέσου μετά τη σύνθεσή του, είτε με ανάπτυξη του συστήματος μέσω σύνθεσης, στην οποία το IL αποτελεί συστατικό και μέσο οικοδόμησης της πορώδους δομής του. Η μορφή

που συναντώνται κυρίως τα τροποποιημένα με IIs πορώδη υλικά που προορίζονται για διαχωρισμούς αερίων είναι αυτή των υποστηριγμένων μεμβρανών Ιοντικού Υγρού (Supported Ionic Liquid Membranes, SILMs) ^{[3][4]}, οι οποίες έχουν βρει ευρεία εφαρμογή σε σχέση με άλλα υποστηριγμένα υγρά μέσα, λόγω της υψηλότερης σταθερότητας και απόδοσής τους στο χρόνο.

Ως επί το πλείστον, η τροποποίηση των πορωδών υλικών με IIs έγκειται και στο πλαίσιο αναζήτησης της επιστημονικής κοινότητας για νέους τρόπους βελτίωσης της χημείας της επιφάνειας των πορωδών υλικών. Συγκεκριμένα, η μεγάλη ελευθερία επιλογής ανιόντων και κατιόντων για την ανάπτυξη IIs παρέχει τη δυνατότητα ενίσχυσης της επιφάνειας των πόρων των υλικών με τα επιθυμητά ετεροάτομα, ενώ ταυτόχρονα εξαιτίας του ιοντικού τους χαρακτήρα, τα IIs μπορούν να διαβρέξουν οποιοδήποτε πορώδες υλικό, επιφάνεια και κοιλότητα, χωρίς την προσθήκη διαλυτών ή την απαίτηση για υψηλή πίεση (liquid entry pressure), σχηματίζοντας πολύ ομογενή λεπτά υμένα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά, αποτελούν και ένα ευέλικτο και ισχυρό εργαλείο ανάπτυξης νέων, προηγμένων ανθρακικών νανοδομών με ενισχυμένες επιφανειακές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, τα ανθρακοποιήσιμα IIs αποτελούνται από ιόντα τα οποία εμπεριέχουν νιτριλικές λειτουργικές ομάδες, δίνοντας ανθρακικά υλικά πλούσια σε N, με ενισχυμένη προσροφητική ικανότητα και εκλεκτικότητα. Εκτός του ρόλου τους ως πηγές αζώτου, οι νιτριλομάδες μέσω ενός μηχανισμού σταθεροποίησης του ανθρακικού σκελετού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης, οδηγούν στην ανάπτυξη υψηλής ποσότητας ανθρακικού υλικού. Το χαρακτηριστικό αυτό των IIs και η αμελητέα τάση ατμών τους (ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες) απλοποιούν τη διεργασία της ανθρακοποίησης, αφού δεν εμπλέκονται φαινόμενα όπως η απόσταξη, η εξάχνωση και ο σχηματισμός ενδιάμεσων πτητικών προϊόντων, τα οποία αποτελούν συνήθεις ρυπογόνες επιπλοκές της διεργασίας ^[5].

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η συγκεκριμένη ερευνητική εργασία έχει ως στόχο την ανάδειξη των δυνατοτήτων εφαρμογής των IIs ως πρόδρομες ύλες ανάπτυξης πορωδών συστημάτων για διαχωρισμούς αερίων. Ως εκ τούτου, με βάση τις αξιολογούμενες αποδόσεις διαχωρισμού αερίων που έχουν επιδείξει μέχρι τώρα τα IIs, καθώς και τα πολυμερικά και ανθρακικά ανάλογά τους ^[5], οι φάσεις των IIs που εμπλέκονται στα ανεπτυγμένα πορώδη υλικά της παρούσας εργασίας περιλαμβάνουν την περιορισμένη σε νανοπεριβάλλοντα υγρή φάση, τη συμπυκνωμένη σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης φάση και την ανθρακοποιημένη φάση τους.

Τα IIs που επιλέχθηκαν για τον παραπάνω σκοπό (Πίνακας 1) έχουν ήδη μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση και το διαχωρισμό CO₂ από μείγματα αερίων, επιδεικνύοντας υψηλή ροφητική ικανότητα και εκλεκτικότητα στο συγκεκριμένο αέριο ^{[6][7]}. Ως επί το πλείστον, από τα IIs του Πίνακα 1, τα [RMIM][TCM] IIs (όπου R υποδηλώνει την αλκυλική ομάδα του ιμιδαζολικού κατιόντος) εμφανίζουν εν γένει εξαιρετικά χαμηλό διατμητικό ιξώδες συγκριτικά με τα άλλα ιμιδαζολικά IIs (το οποίο αποτελεί θεμιτό χαρακτηριστικό σε διεργασίες διαχωρισμού αερίων καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί διάλυσης των αερίων στη μάζα τους) και χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα ^{[6][7]}, επιτρέποντας τη θερμική κατεργασία τους χωρίς τον κίνδυνο αλλοίωσης ή/και απώλειας της μάζας τους από τον χώρο εγκλεισμού τους. Επιπλέον, τα ιμιδαζολικά IIs πλειοψηφούν και στη σύνθεση οργανικών και ανόργανων υλικών, καθώς τα κατιόντα τους θεωρούνται εντροπικοί παράγοντες αυθόρμητου σχηματισμού εκτεταμένων, ομοιόμορφων δομών ^{[8][9]}, ενώ όπως έχει αποδειχθεί, με χρήση ιμιδαζολικών κατιόντων και κυανομεθανιδικών ή φθοροσουλφονυλαμιδικών ανιόντων μπορούν να αναπτυχθούν IIs τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομοι ανθρακοποίησης, δίνοντας ανθρακικές νανοδομές πλούσιες σε ετεροάτομα αζώτου ^[10].

Μετά τη διερεύνηση των φυσικών ιδιοτήτων των ελεύθερων IIs του Πίνακα 1 μέσω ιξωδομετρίας (με δυνατότητα ταυτόχρονου υπολογισμού πυκνότητας) και σταθμικών τεχνικών προσρόφησης υδρατμών, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη των υλικών.

Πίνακας 1. Τα ILs που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υλικών της παρούσας εργασίας με τη συντομογραφία τους

Ιοντικά Υγρά
1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide, [BMIM][TCM]
1-hexyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide, [HMIM][TCM]
1-octyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide, [OMIM][TCM]
Pyrrolidium-2 one bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [BHC][BTA]
1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate, [EMIM][Ac]

Η ανάπτυξη των πορωδών προσροφητών επιτεύχθηκε: α) με ανθρακοποίηση και ενεργοποίηση με CO₂ ελεύθερου IL και β) με τη μέθοδο «εκμαγείου», μετά από εμποτισμό/ανθρακοποίηση κεραμικών υποστρωμάτων.

Για την ανάπτυξη μεμβρανών με εμπλοκή προδρόμων φάσεων ILs πραγματοποιήθηκε περιορισμός των ILs σε πόρους μεγέθους της τάξης των νανομέτρων μέσω: α) ανάπτυξης μεμβρανών με τη μέθοδο διαλύματος-πυκτής (Ionogels, IGs), όπου η υγρή φάση του IL παρέμενε εγκλωβισμένη στην πορώδη δομή των ανεπτυγμένων μεμβρανών και β) της μετασυνθετικής τροποποίησης κεραμικών πορωδών μεμβρανών, με φυσική διαβροχή/εμποτισμό των υποστρωμάτων με ILs υπό κενό. Η δεύτερη τεχνική ανάπτυξης μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την ανάπτυξη SILMs και για την ανάπτυξη ανθρακικών μεμβρανών.

Επιπλέον, με σκοπό τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των ανεπτυγμένων IGs μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77 K), αναπτύχθηκαν και οι αντίστοιχες αερογέλες τους με αφαίρεση του IL από τους πόρους των IGs υπό υπερκρίσιμες συνθήκες CO₂ (Cold Process). Παράλληλα, για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της θερμικής συμπεριφοράς του περιορισμένου στους πόρους του υποστρώματος των SILMs IL, αναπτύχθηκε και υποστηριγμένη φάση Ιοντικού Υγρού (Supported Ionic Liquid Phase, SILP), η οποία χαρακτηριζόταν από τις ίδιες διαστάσεις περιβάλλοντος περιορισμού του IL με το μέγεθος των πόρων του διαχωριστικού υμενίου των SILMs. Η θερμική σταθερότητα και η θερμική συμπεριφορά τόσο του χωρικά περιορισμένου στους πόρους του υποστρώματος των SILMs και του SILP IL, όσο και των ελεύθερων ILs προσδιορίστηκαν με τις τεχνικές της θερμικής (DSC/MDSC) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA/DTG και DTA) και με φασματοσκοπία UV-Vis.

Για την ανάπτυξη των SILMs χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί πολυστρωματικοί μονόλιθοι α-αργιλίας με εξωτερικό υμένιο γ-αργιλίας μεγέθους πόρων 10 nm και το IL [OMIM][TCM], ενώ η ανάπτυξη του SILP επιτεύχθηκε με απλή ανάμειξη μη πορώδους κόνεος αργιλίας σε διάλυμα [OMIM][TCM]/μεθανόλης. Για την ανάπτυξη ανθρακικών νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου» χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα ακινητοποίησης των ILs, κυλινδρικά δείγματα της εμπορικής πορώδους υάλου Vycor[®] και διευρυμένων πόρων κυλινδρικά δείγματα Vycor[®].

Παράλληλα με την ανάπτυξη των ανθρακικών προσροφητών με τη μέθοδο «εκμαγείου» πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των ILs στην πλήρωση των πόρων του Vycor[®] (μέσω ζύγισης των δειγμάτων πριν και μετά από κάθε εμποτισμό) και καθορισμός του βέλτιστου προδρόμου και τις βέλτιστης θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Για τον καθορισμό των δύο αυτών παραμέτρων πραγματοποιήθηκε ζύγιση των εμποτισμένων δειγμάτων Vycor[®] πριν και μετά την ανθρακοποίησή τους, ενώ η ανεπτυγμένη ποσότητα ανθρακικού υλικού συγκρίθηκε και με αυτή των αντίστοιχων ελεύθερων ILs, όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Ως επί το πλείστον, για την επίτευξη του παραπάνω σκοπού πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της χημείας της επιφάνειας των ανθρακικών νανοδομών (μετά την αφαίρεση του υποστρώματος) με στοιχειακή ανάλυση και χαρακτηρισμός της πορώδους δομής τους (πριν και μετά την αφαίρεση του υποστρώματος), μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77 K). Επιπλέον, έγινε διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των πόρων του Vycor[®] στα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής και της μορφολογίας των ανεκτημένων ανθρακικών νανοδομών μετά την αφαίρεση του

υποστρώματος, μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77 K) και μικροσκοπίας SEM.

Έχοντας καθορίσει τον βέλτιστο πρόδρομο και τη βέλτιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης, στη συνέχεια αναπτύχθηκαν και ανθρακικές μεμβράνες με χρήση κυλινδρικών υποστρωμάτων Vycor[®] (για την ανάπτυξη των οποίων πραγματοποιήθηκε και δεύτερος κύκλος διεργασιών εμποτισμού/ανθρακοποίησης, με διαφοροποίηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού για κάθε μεμβράνη) και ανθρακικές νανοδομές με ανθρακοποίηση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL (με παράλληλη παρακολούθηση της μεταβολής του βάρους κάθε δείγματος με το χρόνο, με σκοπό τη διερεύνηση των παραμέτρων ανάπτυξής τους). Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των ανθρακικών αυτών υλικών αναδείχθηκαν μέσω μετρήσεων ρόφησης N₂ (77 K).

Μετά την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό των υλικών, πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της προσροφητικής απόδοσης των ανεπτυγμένων ανθρακικών νανοδομών από ανθρακοποίηση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL και των ανεκτημένων ανθρακικών νανοδομών από τα διευρυμένων πόρων υποστρώματα Vycor[®] στο m-ξυλόλιο και στο CO₂ και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αποτίμησης της διαχωριστικής ικανότητας αερίων των ανεπτυγμένων μεμβρανών. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της διαπερατότητας μονού αερίου CO₂, N₂ και He των ανεπτυγμένων IGs και προσδιορίστηκε η ιδανική τους εκλεκτικότητα CO₂/N₂ και CO₂/He, έγινε αποτίμηση της διαπέρασης CO₂ μίγματος αερίων CO₂/N₂ και της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ των SILMs (πριν και μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας τους σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες θερμόλυσης, 180 °C) για διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης και γραμμομοριακές αναλογίες αερίων στο ρεύμα τροφοδοσίας και πραγματοποιήθηκε καθορισμός της διαπέρασης και εκλεκτικότητας των ανεπτυγμένων ανθρακικών μεμβρανών σε διάφορα αέρια.

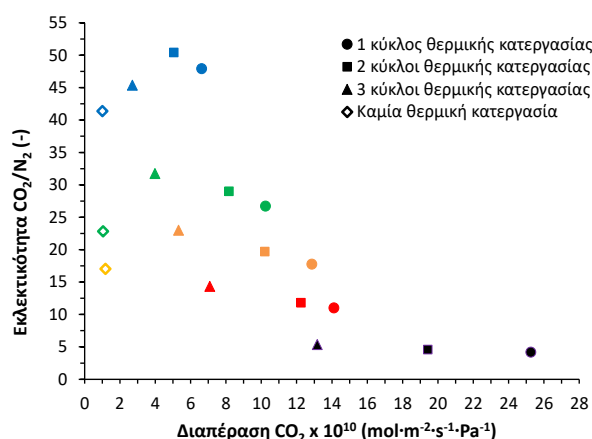
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ανεπτυγμένα IGs με τη μορφή διάφανων δισκίων, χωρίς την παρουσία ατελειών ή ρωγμών, επέδειξαν μεσοπορώδη δομή, με υψηλή ειδική επιφάνεια (SBET=759 m²/g) και υψηλό όγκο πόρων (V=1.79 cm³/g). Εντούτοις, επέδειξαν χαμηλή διαπερατότητα αερίων, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών. Παρ' όλα αυτά, επέδειξαν εκλεκτικότητα CO₂/N₂ και CO₂/He, 3.3 και 2.9 αντίστοιχα.

Όσον αφορά στις SILMs, με βάση τις μετρήσεις διαπερατότητας μίγματος αερίων CO₂/N₂ που πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά από κύκλους θερμικής κατεργασίας τους έως τους 180 °C, για διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης και γραμμομοριακές αναλογίες αερίων στο ρεύμα τροφοδοσίας, τη μεγαλύτερη διαπέραση CO₂ μίγματος αερίων CO₂/N₂ επέδειξαν μετά τον πρώτο κύκλο θερμικής κατεργασίας τους, η οποία σταδιακά μειωνόταν μετά από κάθε κύκλο. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ με αύξηση των κύκλων θερμικής κατεργασίας. Ως επί το πλείστον, παρατηρήθηκε πως με αύξηση της θερμοκρασίας μέτρησης αυξήθηκε η διαπέραση ανεξαρτήτως του πλήθους των κύκλων θερμικής κατεργασίας τους, με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ (Σχήμα 2).

Η χαρακτηριστική αυτή συμπεριφορά της διαπέρασης και της εκλεκτικότητας των SILMs ανάλογα με τη θερμική κατεργασία τους, αποδόθηκε στην ανάπτυξη χρωμοφόρων λειτουργικών ομάδων κατά τη σταδιακή αποικοδόμηση του IL με αύξηση της θερμοκρασίας. Αν και η θερμική σταθερότητα του χωρικά περιορισμένου [OMIM][TCM] φάνηκε να είναι συγκρίσιμη με αυτή του ελεύθερου IL (όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις θερμικής (DSC/MDSC) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA/DTG και DTA)), η παρουσία σταδίων θερμικής αποικοδόμησης του χωρικά περιορισμένου IL αποδόθηκε στη διαφορετική καταλυτική επίδραση του υποστρώματος στις αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης, αναλόγως της διαμόρφωσής του στο χώρο εγκλεισμού. Ως εκ τούτου, η αύξηση του πλήθους των χρωμοφόρων αυτών ομάδων στη μάζα του IL φαίνεται ότι οδηγεί στην αύξηση του ιξώδους και στη μείωση της διαπέρασης των SILMs. Εντούτοις, η αύξηση της εκλεκτικότητας CO₂/N₂ των SILMs με τη θερμοκρασία υποδεικνύει την αύξηση της

διαλυτότητας του CO₂ στη μάζα του IL, λόγω συνάφειας των χρωμοφόρων αυτών ομάδων με το συγκεκριμένο αέριο [11].



Σχήμα 2. Εκλεκτικότητα CO₂/N₂ ως προς τη διαπεράση CO₂ μείγματος αερίων CO₂/N₂ πριν και μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας των SILMs. Τα χρωματιστά σύμβολα υποδεικνύουν τις θερμοκρασίες μέτρησης: μπλε (25 °C), πράσινο (50 °C), πορτοκαλί (70 °C), κόκκινο (100 °C) και μωβ (180 °C). Η συγκέντρωση του CO₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας ήταν 6 % v/v για όλες τις μετρήσεις.

Στην προσπάθεια ανάπτυξης ανθρακικών νανοδομών με τη μέθοδο «εκμαγείου, επαληθεύτηκε ο χαρακτηρισμός των ILs ως «υπερβροχητές» (καθώς επιτεύχθηκε σχεδόν πλήρης κάλυψη του όγκου των πόρων του Nycor[®] από όλα τα ILs που εφαρμόστηκαν) και καθορίστηκε ως βέλτιστος πρόδρομος ανθρακοποίησης το [BMIM][TCM] και ως βέλτιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης οι 800 °C. Επιπλέον, φάνηκε πως αν και το Nycor[®] μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα ανάπτυξης ανθρακικών νανοδομών, η διεύρυνση των πόρων του με ταυτόχρονη εξάλειψη των στενώσεων του, οδηγεί στην αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής του, με το χρόνο διεύρυνσης (χρόνος επιλεκτικής χημικής προσβολής) να αποτελεί παράγοντα ομοιομορφίας των ανθρακικών νανοσωματιδίων που αποτελούν την ανθρακική νανοδομή (επομένως και των μεσοπόρων από τα διάκενα μεταξύ τους, μετά την αφαίρεση της μήτρας). Σε κάθε περίπτωση, οι ανεκτημένες ανθρακικές νανοδομές επέδειξαν υψηλό όγκο πόρων, από την προσθετική συμβολή του όγκου των πόρων από την αναπαραγωγή της αντίστροφης δομής της μήτρας ανάπτυξής τους στον συνολικό όγκο των πόρων του ανθρακικού υλικού [12].

Παρ' όλα αυτά, οι ανεκτημένες ανθρακικές νανοδομές από τα υποστρώματα διευρυμένων πόρων Nycor[®] επέδειξαν χαμηλή προσροφητική απόδοση στο CO₂ σε σχέση με άλλα μεσοπορώδη, ανθρακικά υλικά, ενισχυμένα με ετεροάτομα αζώτου από τη βιβλιογραφία [13][14]. Ως επί το πλείστον, χαμηλή προσροφητική απόδοση στο CO₂ επέδειξαν και ανεπτυγμένες με ανθρακοποίηση/ενεργοποίηση ανθρακικές νανοδομές οι οποίες χαρακτηρίζονταν από πόρους μεγέθους 2 nm, sBET=229 m²/g και όγκο μικροπόρων 0.119 cm³/g. Το γεγονός αυτό μπορεί αποδοθεί στον υψηλότερο όγκο μικροπόρων που απαιτείται για έναν αποδοτικό προσροφητή στο CO₂. Εντούτοις, η παρουσία ετεροατόμων αζώτου στην επιφάνεια των πόρων των ανεπτυγμένων ανθρακικών νανοδομών φαίνεται πως ενίσχυσε την προσροφητική τους απόδοση στο m-ξυλόλιο (έως και 66.7 mg/g στους 25 °C, στα 3 mbar από τις ανθρακικές νανοδομές με ανθρακοποίηση/ενεργοποίηση ελεύθερου IL και 678.6 mg/g στους 45 °C και στα 19 mbar από τις ανθρακικές νανοδομές με δομή αντίστροφης μήτρας), με τις τιμές της μέγιστης προσροφημένης ποσότητας m-ξυλολίου να υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία [15][16].

Ως επί το πλείστον, η παρουσία λειτουργικών αζωτούχων ομάδων στην επιφάνεια των ανεπτυγμένων ανθρακικών μεμβρανών, οδήγησε σε αξιοσημείωτες αποδόσεις διαχωρισμού αερίων. Συγκεκριμένα, οι ανεπτυγμένες μικροπορώδεις ανθρακικές μεμβράνες επέδειξαν ιδανική εκλεκτικότητα He/CO₂, 4.31 (στους 25 °C και για πίεση εισόδου 1 bar) και 4.64 (στους 90 °C και για

πίεση εισόδου ~300 mbar), ενώ η αύξηση του χρόνου του δεύτερου εμποτισμού αν και δεν οδήγησε απαραίτητως στην ανάπτυξη μικροπορώδους μέσου, αύξησε την εκλεκτικότητα CO₂/N₂ των ανθρακικών μεμβρανών (με μέγιστη τιμή 1.86 για πίεση εισόδου 1 bar και θερμοκρασία μεμβράνης 100 °C), οι τιμές της οποίας ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία ^{[17][18]}.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Holbrey, K. Seddon. *Clean Technol. Environ. Policy* 1 (1999) 223-236.
- [2] N.V. Plechkova, K.R. Seddon. *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123-150.
- [3] O. Tzialla, C. Veziri, X. Papatryfon, K. Beltsios, A. Labropoulos, B. Iliev, G. Adamova, T. Schubert, M. Kroon, M. Francisco L.F. Zubeir, G.E. Romanos, G. N. Karanikolos. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 18434-18440.
- [4] O. Tzialla, A. Labropoulos, A. Panou, M. Sanopoulou, E. Kouvelos, C. Athanasekou, K. Beltsios, V. Likodimos, P. Falaras, G. Romanos. *Sep. Purif. Technol.* 135 (2014) 22-34.
- [5] T.P. Fellingner, A. Thomas, J. Yuan, M. Antonietti. *Adv. Mater.* 25 (2013) 5838-5855.
- [6] V.V. Chaban. *PCCP* 17 (2015) 31839-31849.
- [7] J. Dupont, P.A. Suarez. *PCCP* 8 (2006) 2441-2452.
- [8] A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau. *C.R. Chim.* 13 (2010) 242-255.
- [9] P. Wasserscheid, T. Welton. *Wiley-VCH* (2008).
- [10] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, G.A. Baker, S. Dai. *JACS* 131 (2009) 4596-4597.
- [11] D. Karousos, A. Labropoulos, O. Tzialla, K. Papadokostaki, M. Gjoka, K. Stefanopoulos, K. Beltsios, B. Iliev, T. Schubert, G. Romanos. *Sep. Purif. Technol.* 200 (2018) 11-22.
- [12] O. Tzialla, G. Kakosimos, C. Athanasekou, E. Galata, G. Romanos, G. Pilatos, L. Zubeir, M. Kroon, B. Iliev, T. Schubert, K.G. Beltsios. *Microporous Mesoporous Mater.* 223 (2016) 163-175.
- [13] A.H. Lu, G.P. Hao, X.Q. Zhang. *Springer* (2014) 15-77.
- [14] W. Xing, C. Liu, Z. Zhou, L. Zhang, J. Zhou, S. Zhuo, Z. Yan, H. Gao, G. Wang, S.Z. Qiao. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7323-7327.
- [15] T. Ncube, K.S. Kumar Reddy, A. Al Shoaibi, C. Srinivasakannan. *Energy Fuels* 31 (2017) 1882-1888.
- [16] C.M. Wang, K.S. Chang, T.W. Chung, H. Wu. *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 527-531.
- [17] A.F. Ismail, L. David. *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 1-18.
- [18] S.M. Mahurin, J.S. Lee, X. Wang, S. Dai. *J. Membr. Sci.* 368 (2011) 41-47.