



Τμήμα Φυσικής – Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΜΣ – Φυσική Εφαρμογών

Τομέας Φυσικής Περιβάλλοντος – Μετεωρολογίας

Κυτριλάκη Αικατερίνη

ΑΜ: 7110122200407

Διπλωματική Εργασία

**Ανάπτυξη Σύνθετων Υλικών Απορρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα για Χρήση
στο Δομημένο Περιβάλλον**

Επιβλέπουσα:

Μαργαρίτα Νίκη Ασημακοπούλου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φυσικής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2024

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη Σύνθετων Υλικών Απορρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα για Χρήση στο
Δομημένο Περιβάλλον

ΚΥΤΡΙΑΚΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

A.M.: 7110122200407

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ :

Μαργαρίτα Νίκη Ασημακοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φυσικής
ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαργαρίτα Νίκη Ασημακοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Φυσικής
ΕΚΠΑ

Καρτάλης Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ

Τσακμακίδης Κοσμάς, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 12/03/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, είναι η ανάπτυξη σύνθετων υλικών, τα οποία προκύπτουν από τον συνδυασμό στοιχείων, που χρησιμοποιούνται στα κτίρια (Ανακυκλωμένο Κεραμικό, Τσιμέντο, Γύψος), με ένα μικροπορώδες υλικό της κλάσης των Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών (Metal-Organic-Frameworks, MOFs), το MIL-53(Al). Το συγκεκριμένο υλικό, έχει την ικανότητα να προσροφά διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) από το περιβάλλον και να παραμένει ευσταθές, σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Αναγκαία είναι η επιλογή κατάλληλου συγκολλητικού υλικού (binder) μεταξύ των δύο, προκειμένου να μη χαθούν οι προσροφητικές ιδιότητες του MOF και να διατηρηθεί η κρυσταλλική του δομή. Τα συγκολλητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Πολυβινυλική Φορμαλδεΰδη (Polyvinyl Formal, PVF) και ο Μπετονίτης (Bentonite, Bent). Η εργασία περιλαμβάνει, την ανάπτυξη των παραπάνω σύνθετων υλικών στο εργαστήριο, μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων Χ σε Κονιόματα (PXRD), για την αξιολόγηση της κρυσταλλικότητας και της δομής των στερεών δειγμάτων, Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), για την θερμική τους σταθερότητα και μετρήσεις Ποροσιμετρίας, για την διερεύνηση των προσροφητικών τους ικανοτήτων. Η παρούσα εργασία επιδιώκει να συνεισφέρει στην επιστήμη των υλικών και των τεχνολογιών αρνητικού άνθρακα (Negative Carbon Technologies) και να διερευνήσει τη δυνατότητα τα στοιχεία ενός κτηρίου, να καταστούν αποθήκες CO₂. Με αυτόν τον τρόπο, ενισχύονται οι συνδυαστικές στρατηγικές ελάττωσης των συγκεντρώσεων του θερμοκηπικού αυτού αερίου από την ατμόσφαιρα, προκειμένου να συμβάλει στη μείωση της ανθρωπογενούς κλιματικής αλλαγής.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές, Δομικά Υλικά, Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές, MIL-53(Al), Δομικά Υλικά, Ανακυκλωμένο Κεραμικό, Τσιμέντο, Τούβλο, Συγκολλητικά Υλικά, PVF, Bentonite, Διοξείδιο του Άνθρακα, Προσρόφηση CO₂, TGA, PXRD, BET.

ABSTRACT

The purpose of this master's thesis, is the development of composite materials, which result from the combination of structure materials used in buildings (Recycled Ceramic, Cement, Gypsum), with a microporous material of the Metal-Organic-Frameworks class (MOFs), the MIL-53(Al). The specific material has the ability to adsorb carbon dioxide (CO₂) from the environment and remain stable in real environmental conditions. It is necessary to choose a suitable adhesive material (binder) between the two, in order not to lose the adsorption properties of the MOF and to maintain its crystalline structure. The adhesive materials used are Polyvinyl Formal (PVF) and Bentonite. This thesis includes, the development of the above composite materials in the laboratory, Powder X-ray Diffraction (PXRD) measurements, to evaluate the crystallinity and structure of the solid samples, Thermogravimetric Analysis (TGA), for their thermal stability and Porosimetry measurements, to investigate their adsorption capacities. The present thesis seeks to contribute to the science of materials and Negative Carbon Technologies and investigate the possibility that materials of a building, become CO₂ stores. In this way, the combined strategies of reducing the concentrations of this greenhouse gas from the atmosphere are strengthened, in order to contribute to the reduction of anthropogenic climate change.

SUBJECT AREA: Metal-Organic-Frameworks, MIL-53(Al), Structure Materials, Carbon Dioxide Adsorption.

KEYWORDS: Metal-Organic-Frameworks, MIL-53(Al), Structure Materials, Recycled Ceramic, Cement, Gypsum, Binders, PVF, Bentonite, Carbon Dioxide, CO₂ Adsorption, TGA, PXRD, BET.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους μου και γενικότερα, όλους τους δικούς μου ανθρώπους για τη συμπαράσταση και τη στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με βοήθησαν, με καθοδήγησαν και μου μετέδωσαν όλες τις απαραίτητες γνώσεις για το θέμα και συγκεκριμένα τους Υποψ. Διδ. Παναγιώτη Οικονομόπουλο, Δρ. Γρηγόριο Ραπτόπουλο και Δρ. Βασίλειο Ντούρο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	14
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	17
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	23
2.1 Διοξείδιο του Άνθρακα (CO ₂)	23
2.2 Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές	27
2.2.1 Η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(Al).....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	34
4.1 Η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(Al) ως το κύριο συστατικό στα νέα σύνθετα υλικά.....	34
4.2 Ανακυκλωμένο Κεραμικό	34
4.3 Τσιμέντο	35
4.4 Γύψος.....	35
4.5 Polyvinyl Formal (PVF) ως Binder	35
4.5 Bentonite ως Binder	37
4.6 Powder X-Ray Diffraction (PXRD)	37
4.7 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	41
4.8 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	43
4.8.1 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα από τη μέθοδο από Brunauer-Emmett-Teller (BET)	44
4.8.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης και εκρόφησης Αζώτου (N ₂) και μέθοδος Barret-Joyner-Halenda (BJH).....	44
4.8.3 Density Functional Theory (DFT).....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	47
5.1 Παρασκευή Συγκολλητικού Υλικού PVF/DMF	47
5.2 Πείραμα RC_MIL-53_PVF.....	48
5.3 Πείραμα Cem_MIL-53_PVF.....	49
5.4 Πείραμα Gy_MIL-53_PVF	50
5.5 Πείραμα RC_MIL-53_Bent.....	51
5.6 Πείραμα Cem_MIL-53_Bent	53
5.7 Πείραμα Gy_MIL-53_Bent.....	54
5.8 Τα έξι νέα σύνθετα υλικά που δημιουργήθηκαν	55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
6.1 Αποτελέσματα από Powder X-ray Diffraction (PXRD).....	57
6.1.1 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_PVF στο PXRD	58
6.1.2 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_PVF στο PXRD.....	60
6.1.3 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_PVF στο PXRD	61
6.1.4 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_Bent στο PXRD.....	63
6.1.5 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_Bent στο PXRD.....	64
6.1.6 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_Bent στο PXRD	66
6.2 Αποτελέσματα από Thermal Gravimetric Analysis (TGA).....	67
6.2.1 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_PVF στο TGA	68
6.2.2 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_PVF στο TGA	69
6.2.3 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_PVF στο TGA.....	70
6.2.4 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_Bent στο TGA	71
6.2.5 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_Bent στο TGA.....	72
6.2.6 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_Bent στο TGA.....	73
6.3 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας από Brunauer-Emmett-Teller (BET) – Πίνακας Αποτελεσμάτων.....	74
6.4 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας από Brunauer-Emmett-Teller (BET) – Γραφική Απεικόνιση Προσρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα (CO ₂)	76
6.4.1 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό RC_MIL-53_PVF, για T=273K και για T=298K.....	77
6.4.2 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_PVF, για T=273K και για T=298K.....	78
6.4.3 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Gy_MIL-53_PVF, για T=273K και για T=298K.....	79
6.4.4 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το Bentonite, για T=273K και για T=298K	80
6.4.5 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό RC_MIL-53_Bent, για T=273K και για T=298K.....	81
6.4.6 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_Bent, για T=273K και για T=298K.....	82
6.4.7 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_Bent, για T=273K και για T=298K.....	83
6.4.8 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, για T=273K.....	84
6.4.9 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, για T=298K.....	85
6.4.10 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, για T=273K.....	86

6.4.11 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, για $T=298\text{K}$	87
6.5 Σύγκριση Προσρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα (CO_2), για $T=273\text{K}$ και για $T=298\text{K}$, για κάθε υλικό ξεχωριστά.....	88
6.6 Δείκτης Απόδοσης Προσροφητικότητας Διοξειδίου του Άνθρακα (CO_2) των σύνθετων υλικών.....	92
6.7 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης και Εκρόφησης Αζώτου (N_2).....	95
6.8 Density Functional Theory (DFT).....	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	105
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Ο χάρτης για την ανάπτυξη της τεχνολογίας δέσμευσης CO ₂ στη βιομηχανία [38].	24
Εικόνα 2: Μια εξιδανικευμένη κυκλική οικονομία άνθρακα [46].	25
Εικόνα 3: Κύρια στοιχεία μιας κυκλικής οικονομίας άνθρακα το 2050 με καθαρές αρνητικές εκπομπές CO ₂ [46].	25
Εικόνα 4: Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂ ανά κλάδους [49].	26
Εικόνα 5: Παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου το 2010 [59].	27
Εικόνα 6: Μια δοκιμαστική ιεραρχία Πολυμερών Ένταξης και Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών. Οι κάτω περιγραφές είναι προαιρετικές και δεν αλληλοαποκλείονται. [63]. ...	28
Εικόνα 7: Χρήση Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών σε διάφορες εφαρμογές [68].	28
Εικόνα 8: Προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα μέσω των Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών [6].	29
Εικόνα 9: Απλή σχηματική δομή ενός MOF [82].	30
Εικόνα 10: Παραδείγματα εφαρμογών του MIL-53(Al) [81].	31
Εικόνα 11: Προσρόφηση CO ₂ και CH ₄ για το MIL-53(Al) [88].	31
Εικόνα 12: Η δομή του MIL-53(Al) [81].	32
Εικόνα 13: Σχήμα σύνθεσης του PVF [112].	36
Εικόνα 14: Επισκόπηση συγκολλητικών υλικών και διαλυτών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs [114].	36
Εικόνα 15: Bruker D8 εξοπλισμένος με ανιχνευτή Lynxeye XE-T για Περίθλαση Ακτίνων Χ σε Κονιάματα (PXRD) [126].	38
Εικόνα 16: Εσωτερική διάταξη Bruker D8.	38
Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg [128].	39
Εικόνα 18: (a): Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης PXRD. (b): Παράδειγμα πειραματικού γραφήματος PXRD. (c): Μια διευρυμένη περιοχή μοτίβου XRD σκόνης, που δείχνει σημαντική επικάλυψη κορυφής [129].	40
Εικόνα 19: Mettler-Toledo TGA/DSC1 για Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).	41
Εικόνα 20: Σχηματικό διάγραμμα περιγραφής της μεθόδου TGA [133].	42
Εικόνα 21: Σχηματικό διάγραμμα περιγραφής της μεθόδου TGA, καθώς και διάφορα αποτελέσματα [133].	42
Εικόνα 22: Ταξινόμηση ισοθέρμων φυσιορόφησης [139].	45
Εικόνα 23: Ταξινόμηση των βρόχων υστέρησης [139].	45
Εικόνα 24: Νέο σύνθετο υλικό RC_MIL-53_PVF.	49
Εικόνα 25: Νέο σύνθετο υλικό Cem_MIL-53_PVF.	50
Εικόνα 26: Νέο σύνθετο υλικό Gy_MIL-53_PVF.	51
Εικόνα 27: Νέο σύνθετο υλικό RC_MIL-53_Bent.	52
Εικόνα 28: Νέο σύνθετο υλικό Cem_MIL-53_Bent.	54
Εικόνα 29: Νέο σύνθετο υλικό Gy_MIL-53_Bent.	55
Εικόνα 30: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	59
Εικόνα 31: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 22°.	59
Εικόνα 32: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	60

Εικόνα 33: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 27,5°.	61
Εικόνα 34: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	62
Εικόνα 35: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 13°.	62
Εικόνα 36: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	63
Εικόνα 37: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 22°.	64
Εικόνα 38: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	65
Εικόνα 39: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 27,5°.	65
Εικόνα 40: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	66
Εικόνα 41: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent σε zoom από 5° έως 13°.	67
Εικόνα 42: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	69
Εικόνα 43: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	70
Εικόνα 44: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.	71
Εικόνα 45: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	72
Εικόνα 46: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	73
Εικόνα 47: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.	74
Εικόνα 48: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το RC_MIL-53_PVF σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	78
Εικόνα 49: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το Cem_MIL-53_PVF σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	79
Εικόνα 50: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το Gy_MIL-53_PVF σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	80
Εικόνα 51: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για τον Bentonite σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	81
Εικόνα 52: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το RC_MIL-53_Bent σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	82
Εικόνα 53: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το Cem_MIL-53_Bent σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	83
Εικόνα 54: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για το Gy_MIL-53_Bent σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	84
Εικόνα 55: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF σε T ₁ = 273K.	85
Εικόνα 56: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF σε T ₂ = 298K.	86
Εικόνα 57: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite σε T ₁ = 273K.	87

Εικόνα 58: Διάγραμμα προσρόφησης CO ₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite σε T ₂ = 298K.	88
Εικόνα 59: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το RC_MIL-53_PVF, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	89
Εικόνα 60: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Cem_MIL-53_PVF, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	89
Εικόνα 61: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Gy_MIL-53_PVF, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	90
Εικόνα 62: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το RC_MIL-53_Bent, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	91
Εικόνα 63: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Cem_MIL-53_Bent, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	91
Εικόνα 64: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Gy_MIL-53_Bent, σε T ₁ = 273K και T ₂ = 298K.	92
Εικόνα 65: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το RC_MIL-53_PVF.	96
Εικόνα 66: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Cem_MIL-53_PVF.	97
Εικόνα 67: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Gy_MIL-53_PVF.	97
Εικόνα 68: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ , για το Bentonite.	98
Εικόνα 69: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το RC_MIL-53_Bent.	99
Εικόνα 70: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Cem_MIL-53_Bent.	100
Εικόνα 71: Διάγραμμα προσρόφησης N ₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Gy_MIL-53_Bent.	101
Εικόνα 72: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO ₂ , με τη χρήση της μεθόδου DFT, για τα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF.	102
Εικόνα 73: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO ₂ , με τη χρήση της μεθόδου DFT, για το Bentonite.	103
Εικόνα 74: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO ₂ , με τη χρήση της μεθόδου DFT, για τα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite.	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τα δομικά υλικά, η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, τα συγκολλητικά υλικά, καθώς και οι περιεκτικότητες συγκολλητικών υλικών με διαλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νέων έξι σύνθετων υλικών.	47
Πίνακας 2: Υλικά και ποσότητες για τη παρασκευή του συγκολλητικού υλικού PVF για τα τρία πρώτα νέα σύνθετα υλικά.	48
Πίνακας 3: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του πρώτου νέου σύνθετου υλικού RC_MIL-53_PVF.	48
Πίνακας 4: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του δεύτερου νέου σύνθετου υλικού Cem_MIL-53_PVF.	50
Πίνακας 5: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του τρίτου νέου σύνθετου υλικού Gy_MIL-53_PVF.	51
Πίνακας 6: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του τέταρτου νέου σύνθετου υλικού. .	52
Πίνακας 7: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του πέμπτου νέου σύνθετου υλικού Cem_MIL-53_Bent.	53
Πίνακας 8: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του έκτου νέου σύνθετου υλικού Gy_MIL-53_Bent.	55
Πίνακας 9: Τα τρία νέα υλικά με συγκολλητικό υλικό το PVF, οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και η περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε MOF.	56
Πίνακας 10: Τα τρία νέα υλικά με συγκολλητικό υλικό τον Μπετονίτη, οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και η περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε MOF.	56
Πίνακας 11: Ιδιότητες υλικού δειγμάτων, που περιέχουν το MIL-53(Al).....	76
Πίνακας 12: Εξισώσεις για το κάθε υλικό σε θερμοκρασίες T=273K και T=298K.	92
Πίνακας 13: Αποδόσεις νέων σύνθετων υλικών από τη παρούσα έρευνα, αλλά και από προηγούμενη [160], για τη προσρόφηση CO ₂	94

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε στο Τμήμα Φυσικής, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κατά το Ακαδημαϊκό έτος 2023-2024, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κ. ΜΑΡΓΑΡΙΤΑΣ ΝΙΚΗΣ ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ. Οι πειραματικές μετρήσεις, εκπονήθηκαν στο Τμήμα Χημείας, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, κατά το Ακαδημαϊκό έτος 2023-2024, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, υπό την επίβλεψη των Καθηγητών κ. ΙΩΑΝΝΗ ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ και κ. ΠΑΤΡΙΝΑΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας, η κατανάλωση ενέργειας έχει αυξηθεί σημαντικά και μία από τις κυριότερες πηγές ενέργειας στον κόσμο, είναι τα ορυκτά καύσιμα [1]. Μέχρι τώρα, το 85% της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης, υποστηρίζεται από τη καύση των ορυκτών καυσίμων, παρά την εκπομπή τεράστιων ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα [2]. Με βάση τη βιβλιογραφία, η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα, έχει αυξηθεί αρκετά, από 340 ppm το 1980, σε 418 ppm το 2021 [3], οδηγώντας σε δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το υψηλό επίπεδο εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα, οδηγεί σε αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης, καθώς το CO₂, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θερμοκηπικά αέρια [4]. Αυτό σημαίνει ότι το συγκεκριμένο αέριο, απορροφά την θερμότητα που ακτινοβολείται από την επιφάνεια της γης και την απελευθερώνει εκ νέου προς όλες τις κατευθύνσεις, συμπεριλαμβανομένης και της επιστροφής της προς την επιφάνεια της γης. Ενώ, χωρίς το διοξείδιο του άνθρακα, το φαινόμενο τους θερμοκηπίου, δεν θα μπορούσε να διατηρήσει τη μέση παγκόσμια θερμοκρασία πάνω από το μηδέν, προσθέτοντας περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα, με τις ανθρώπινες δραστηριότητες, υπερτροφοδοτείται το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, προκαλώντας τελικά την αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας [5]. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται αποτελεσματικές τεχνικές, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα και αυτό στη συνέχεια να συμβάλλει στην προστασία του περιβάλλοντος και στη διατήρηση της θερμοκρασίας της γης σε φυσιολογικά επίπεδα [6], δηλαδή σε λιγότερο από 1,5 °C, αύξηση της θερμοκρασίας, από τα προβιομηχανικά επίπεδα, σύμφωνα με την Συμφωνία του Παρισιού [7].

Επιπλέον, το δεσμευμένο CO₂, μπορεί δυνητικά να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές, όπως ψυκτικά, πολυμερή, χημικά, καλλυντικά και λιπάσματα [8]. Επιπροσθέτως, γίνεται ένας σημαντικός πρόδρομος στη βιομηχανία πετρελαίου, ειδικά στην ενίσχυση της ανάκτησης πετρελαίου [3]. Οι Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές (MOFs), λειτουργούν ως ένας ιδανικός υποψήφιος για τη διαδικασία δέσμευσης CO₂, καθώς η ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες και οι καλά καθορισμένες δομές, τα καθιστούν ως τα υποσχόμενα κατάλληλα υλικά για τη συγκεκριμένη εφαρμογή [9]. Ο κύριος περιορισμός της εφαρμογής των MOFs, στις διαδικασίες δέσμευσης άνθρακα, είναι το υψηλό κόστος [10]. Όμως, υπάρχουν και κάποιιο άλλοι περιορισμοί, όπως για παράδειγμα, το ότι είναι σε μορφή σκόνης [11], αλλά και το ότι ίσως αρκετές Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές να είναι τοξικές [12].

Τα δομικά υλικά με υψηλή θερμική αδράνεια, μπορούν να μετριάσουν τις διακυμάνσεις της εσωτερικής θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας και έτσι μπορούν να βελτιώσουν τη θερμική άνεση του εσωτερικού χώρου και να μειώσουν παθητικά την κατανάλωση ενέργειας του κτιρίου [13]. Σε αντίστοιχη μελέτη [14], παρασκευάστηκε ένα νέο υλικό υγροθερμικού ελέγχου, με βάση τα MOFs και μικροενθυλακωμένο υλικό αλλαγής φάσης. Το νέο σύνθετο υλικό έχει διπλή λειτουργία, προσρόφησης και εκρόφησης, τόσο της θερμότητας, όσο και της υγρασίας και μπορεί να προσφέρει παθητικό έλεγχο του υγροθερμικού περιβάλλοντος εσωτερικού χώρου.

Έχουν γίνει αρκετές μελέτες [15], [16], [17], όπου χρησιμοποιούνται δομικά υλικά και εφαρμογές που αποσκοπούν στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Για παράδειγμα, σε μία μελέτη [18], έγινε χρήση βιομηχανικών αποβλήτων σε δομικά υλικά, για την ανακύκλωση των απορριμμάτων σε μεγάλη κλίμακα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικά προσμίξεις τσιμέντου (Supplementary Cementitious Materials - SCMs), για τη μερική υποκατάσταση του μείγματος του ασβεστόλιθου και των ορυκτών που έχουν

θερμανθεί, στο τσιμέντο για να μπορέσουν να μειωθούν σημαντικά οι εκπομπές CO₂. Άλλη μελέτη [19], χρησιμοποίησε επιταχυνόμενη ενανθράκωση των απορριμμάτων. Σε μία άλλη αξιοσημείωτη μελέτη [20], διαπιστώθηκε ότι η χρήση ιπτάμενης τέφρας, οδήγησε σε διαφορετική πρόσληψη διοξειδίου του άνθρακα, στο δομημένο υλικό.

Ενώ, έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα μελετών [15], [16], [17], [12], [13], [14], σε σχέση με την επιλογή των δομικών υλικών σε εφαρμογές που χρησιμοποιούν διοξείδιο του άνθρακα, υπάρχει ένα κενό, όσον αφορά τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και χρησιμοποιούνται σε κτιριακές κατασκευές. Οι Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές (MOFs), λόγω του πλήθους των ιδιοτήτων τους, που αναφέρθηκαν και παραπάνω, όπως του υψηλού πορώδους και των εκτεταμένων ειδικών επιφανειών τους, καθώς και της κρυσταλλικής δομής τους [21], [22], [23] τα καθιστούν ως τα υποψήφια υλικά, για την προσρόφιση διοξειδίου του άνθρακα. Για να μπορέσουν, όμως να συνδυαστούν τα συγκεκριμένα υλικά, με δομικά υλικά, όπως το ανακυκλωμένο κεραμικό, το τσιμέντο και ο γύψος, θα πρέπει εκτός από το να γίνει η κατάλληλη επιλογή συγκολλητικού υλικού, να επιδεικνύεται δομική ανθεκτικότητα σε συνθήκες υγρασίας. Επιπλέον, θα πρέπει να επιδέχονται μεγάλης κλίμακας βιομηχανική παραγωγή, για να διευκολύνουν την ταχεία υιοθέτηση της αγοράς, αποφεύγοντας τις καθυστερήσεις, που συνήθως υφίστανται σε υλικά που έχουν δημιουργηθεί στο εργαστήριο.

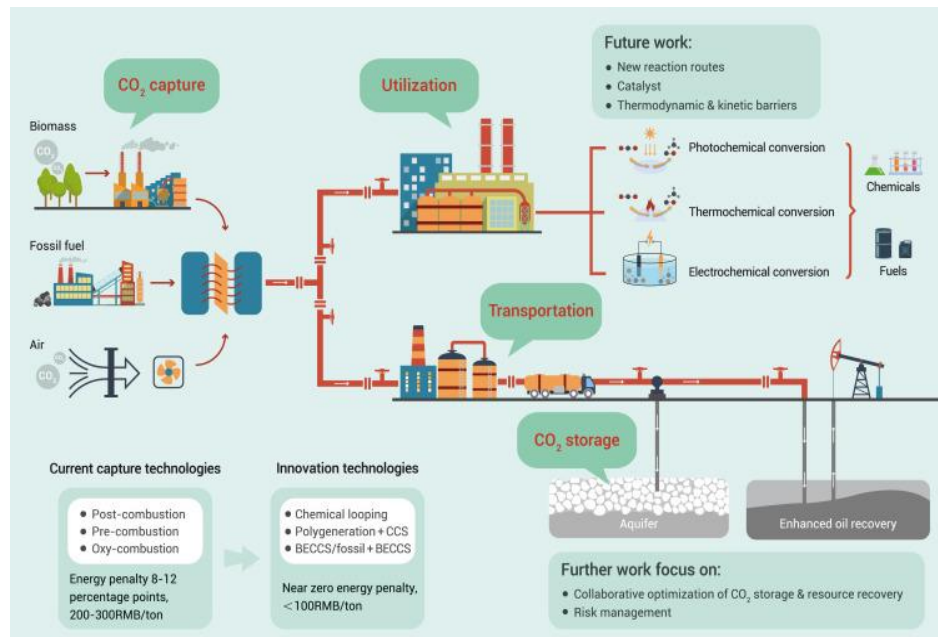
Στη παρούσα εργασία, το MOF που χρησιμοποιείται είναι το MIL-53(Al) [24]. Πειραματικά αποτελέσματα για το MIL-53(Al), δείχνουν ότι είναι σταθερό και εξαιρετικά ανθεκτικό στην υδρόλυση, σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα, ενώ σε βασικά διαλύματα υφίσταται αλλαγή στη δομή [25]. Η θερμοκρασία στα συγκεκριμένα διαλύματα κυμαίνεται από θερμοκρασία δωματίου, έως 100°C. Επιπροσθέτως, μπορεί να διατηρήσει την κρυσταλλικότητά του και το μόνιμο πορώδες του χωρίς δομική κατάρρευση. Να σημειωθεί ότι η καλή σταθερότητα της δομής του MIL-53(Al), σε υδατικά διαλύματα, είναι αρκετά σπάνια μεταξύ των MOFs [26]. Έτσι, θα μπορούσε να επεκτείνει τις πιθανές εφαρμογές του, σε υδατικά περιβάλλοντα. Με βάση λοιπόν, την αποδεδειγμένη σταθερότητα του, σε συνθήκες υγρασίας και την ικανότητά του να μορφοποιείται σε μονόλιθους [27], δημιουργήθηκαν έξι νέα σύνθετα υλικά, τα οποία αποτελούνται από το MIL-53(Al), ένα δομικό υλικό και από ένα συγκολλητικό υλικό, τα οποία είναι ικανά να προσροφήσουν διοξείδιο του άνθρακα, αν τοποθετηθούν εντός ή εκτός του κτιρίου, έτσι ώστε να μειωθούν οι συγκεντρώσεις του, αλλά ενδεχομένως και να χρησιμοποιηθεί το διοξείδιο του άνθρακα που προσροφήθηκε σε άλλες εφαρμογές. Αυτά τα υλικά μελετήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Αρχικά, μετρήθηκε η θερμική τους ευστάθεια με την Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis - TGA), στη συνέχεια μετρήθηκε η κρυσταλλική τους δομή με τη Περίθλαση Ακτίνων Χ σε Κονιόματα (Powder X-Ray Diffraction - PXRD) και τέλος, η προσρόφησης τους σε διοξείδιο του άνθρακα μέσω της Ποροσιμετρίας (Brunauer-Emmett-Teller - BET).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στην συγκεκριμένη εργασία αναλύονται διάφορα ζητήματα, τα οποία αφορούν τη κλιματική αλλαγή, τα θερμοκηπικά αέρια και κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και τις Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές και ιδιαίτερα το MIL-53(A1). Αυτό το κεφάλαιο έχει ως κύριο στόχο την ανάλυση και την παροχή πληροφοριών, για τα συγκεκριμένα θέματα.

2.1 Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂)

Στις μέρες μας, η κλιματική αλλαγή είναι ένα από τα κυριότερα ζητήματα που απασχολούν τους επιστήμονες, καθώς ιδιαίτερα και η ανθρωπογενής κλιματική αλλαγή [28]. Οι κυριότεροι παράγοντες που προκαλούν τη φυσική κλιματική αλλαγή, είναι οι ηφαιστιακές εκρήξεις, οι μεταβολές της ηλιακής δραστηριότητας, οι μετακινήσεις των ηπείρων στην επιφάνεια της γης, καθώς και άλλα φυσικά αίτια, στα οποία δεν συμμετέχει ο άνθρωπος [29]. Όσον αφορά την ανθρωπογενή κλιματική αλλαγή, φαίνεται ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες, επηρεάζουν σε κρίσιμο βαθμό την ατμόσφαιρα και τη θερμοκρασία της Γης [30]. Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα σημαντικότερα θερμοκηπικά αέρια, του οποίου οι ανθρωπογενείς εκπομπές, απειλούν το πλανήτη [31]. Οι εκπομπές του, εισέρχονται στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων, μέσω σταθμών ηλεκτροπαραγωγής και συστημάτων μεταφορών, μέσω στερεών αποβλήτων, δέντρων, βιομάζας, καθώς και από το αποτέλεσμα ορισμένων χημικών αντιδράσεων [32],[33]. Το διοξείδιο του άνθρακα, απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα, όταν απορροφάται από τα φυτά και τους ωκεανούς, ως μέρος του βιολογικού κύκλου του άνθρακα [4]. Με βάση διάφορες έρευνες, [34], [35], [36], [37], φαίνεται ότι η κλιματική αλλαγή που συμβαίνει λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα, είναι σε μεγάλο βαθμό μη αναστρέψιμη, για 1000 χρόνια μετά τη διακοπή των εκπομπών.



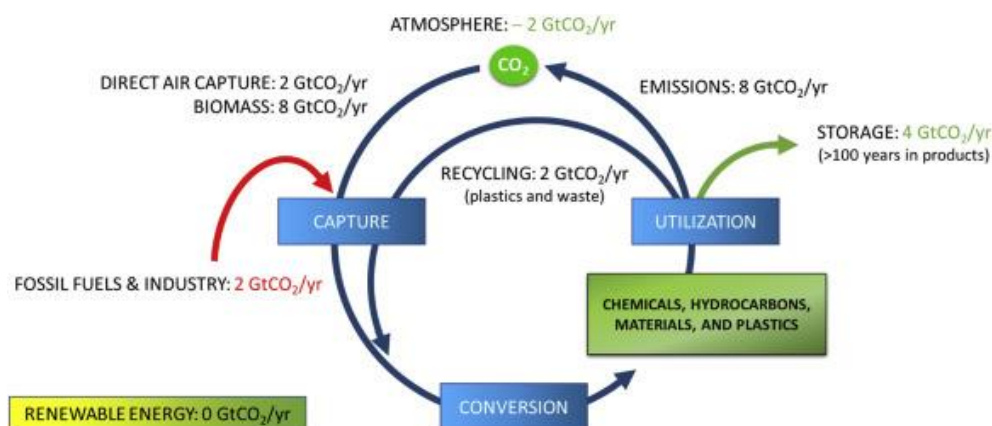
Εικόνα 1: Ο χάρτης για την ανάπτυξη της τεχνολογίας δέσμευσης CO₂ στη βιομηχανία [38].

Σύμφωνα με την έκθεση του Διεθνούς Οργανισμού Ενέργειας (World Energy Outlook 2021) [39], η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας, έχει σημειώσει σημαντική 2,3% αύξηση τα έτη 2018 και 2019, με εκτίμηση 1,3% ετήσια αύξηση, έως το 2040. Η πανδημία του Covid, εκτιμάται ότι έχει προκαλέσει προσωρινή μείωση της ζήτησης ενέργειας, κατά περίπου 5% έως το 2020, αλλά έχει ήδη επανέλθει στη προηγούμενη κατάσταση, καθώς η κατάσταση του Covid, έχει πλέον ελαφρυνθεί παγκοσμίως [40]. Επίσης, υπολογίζεται ότι η αύξηση στη μέση θερμοκρασία της γης, που παρατηρήθηκε το 1990 και ήταν ίση με 1,4°C, θα φτάσει σε μέση αύξηση της θερμοκρασίας σε 6,1°C, εάν δεν ληφθούν παγκόσμια μέτρα για το μετριασμό της κλιματικής αλλαγής [9]. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική εικόνα για τις απαιτήσεις της ανθρωπότητας, καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων, όπως το πετρέλαιο για την παραγωγή ενέργειας [41]. Το κύριο υποπροϊόν αυτής της καύσης, είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι το κύριο αέριο του θερμοκηπίου. Ως εκ τούτου, η αυξημένη ποσότητα εκπομπών CO₂, έχει οδηγήσει σε εκτεταμένες δυσμενείς επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη, η κλιματική αλλαγή, η οξίνιση των ωκεανών, η άνοδος της στάθμης της θάλασσας, το λιώσιμο των πάγων, η εξαφάνιση των ειδών, η καταστροφή του όζοντος και πολλά ακόμα [42]. Με αυτό τον τρόπο, όχι μόνο απειλείται η ανθρωπότητα και το περιβάλλον, αλλά και η συνέργεια μεταξύ τους.

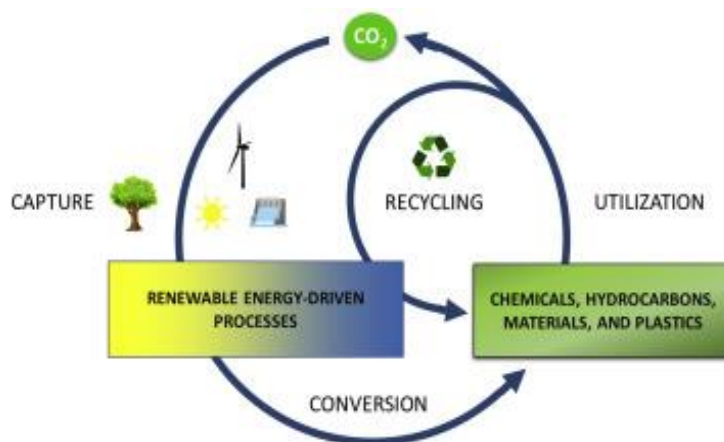
Επί του παρόντος, η διατήρηση του παγκόσμιου κλίματος και του περιβάλλοντος, καθώς και η κρίση της υπερθέρμανσης του πλανήτη, λόγω των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, έχουν μετατραπεί σε πρωταρχικές ανησυχίες [40]. Για την μείωση και την αντιμετώπιση του ανθρακικού αποτυπώματος, έχουν εισαχθεί μέχρι στιγμής, διάφορες τεχνικές δέσμευσης CO₂ [6], [40], [43]. Σύμφωνα με αυτό, τα MOFs, έχουν θεωρηθεί, ως το πολλά υποσχόμενο υλικό, για τη προσρόφιση και τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα. Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, αυτή η κατηγορία πορώδων υλικών, έχει επιδείξει μια εμφανής δυνατότητα για τεχνολογίες διαχωρισμού αερίων, ειδικά για την αποθήκευση και τον διαχωρισμό CO₂ [10].

Η τεχνητή απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα, που αναφέρεται και επίσης, ως αρνητικές εκπομπές, έχει προταθεί ως μέσο για την αποκατάσταση του κλιματικού

συστήματος, σε επιθυμητή κατάσταση, εάν οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής γίνουν περισσότερο «επικίνδυνες» τόσο για το περιβάλλον, όσο και για την ανθρώπινη ζωή [44]. Όμως, με βάση διάφορα σενάρια που έχουν δημιουργηθεί, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι, ενώ είναι δυνατή η επαναφορά σε ένα επιθυμητό επίπεδο θέρμανσης, μετά από διαφορετικά επίπεδα υπέρβασης, η θερμοστερική άνοδος της στάθμης της θάλασσας, δεν είναι αναστρέψιμη για τουλάχιστον αρκετούς αιώνες, ακόμα και με την υπόθεση μεγάλων ποσοτήτων αρνητικών εκπομπών CO₂ [45].



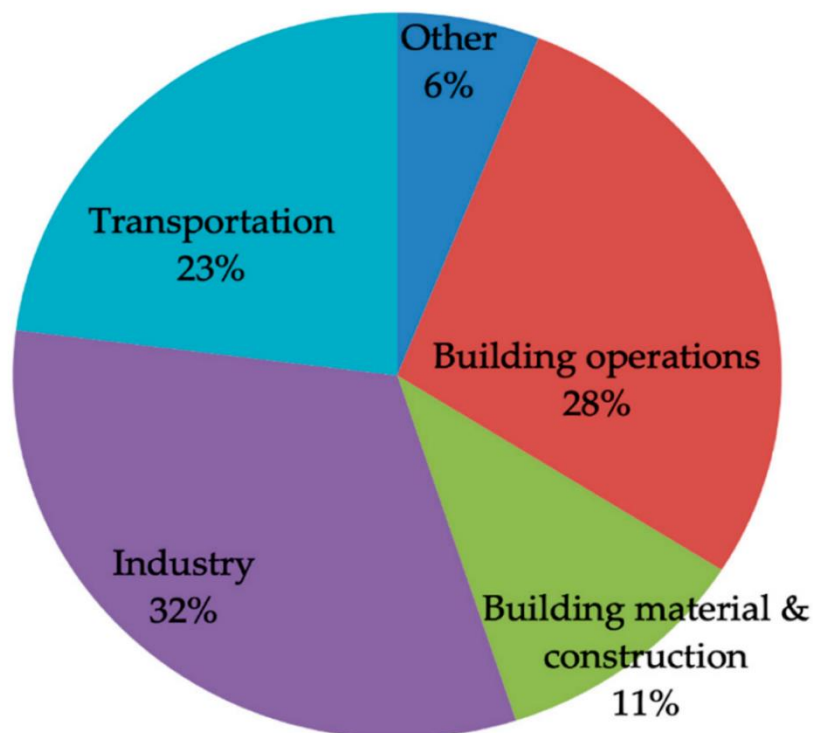
Εικόνα 2: Μια εξιδανικευμένη κυκλική οικονομία άνθρακα [46].



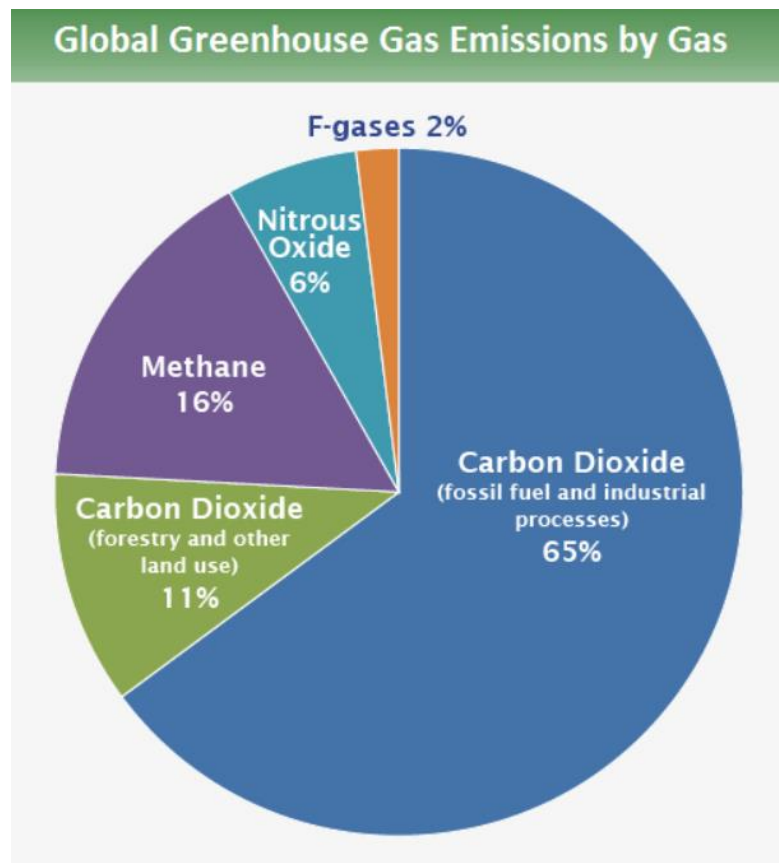
Εικόνα 3: Κύρια στοιχεία μιας κυκλικής οικονομίας άνθρακα το 2050 με καθαρές αρνητικές εκπομπές CO₂ [46].

Ο κτιριακός τομέας, διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στην εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, στην ατμόσφαιρα [47]. Η κατασκευή κτιρίων, η λειτουργία και η χρήση του δομημένου περιβάλλοντος, έχουν οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στον ατμοσφαιρικό αέρα [48]. Γι' αυτό το λόγο, πρέπει να βρεθούν λύσεις, που αφορούν τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στο κτιριακό τομέα, όπως η εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ο καλός σχεδιασμός κτιρίων και η συνεκτίμηση της βιωσιμότητας στην αστικοποίηση [49]. Εκτός αυτών, η παρούσα εργασία, ευελπιστεί στη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος, με τη χρήση των νέων σύνθετων υλικών που δημιουργήθηκαν, στο εσωτερικό κυρίως των κτιρίων. Επιπλέον, το διοξείδιο του άνθρακα που προσροφάται, στοχεύει στην επαναχρησιμοποίηση του σε διάφορες εφαρμογές που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, εκτός από τη βιολογική ανάγκη για διοξείδιο του

άνθρακα, μπορεί το συγκεκριμένο αέριο να χρησιμοποιηθεί ως ξηρός πάγος που χρησιμοποιείται για τη συντήρηση ή την κατάψυξη τροφίμων [50]. Επίσης, είναι το αέριο το οποίο χρησιμοποιείται στα ανθρακούχα ποτά [51]. Επιπροσθέτως, είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης καθαρισμού, που χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες, καθώς και στην επεξεργασία νερού και λυμάτων, αλλά και στους πυροσβεστήρες [52], [53], [54]. Ακόμα, χρησιμοποιείται με το οξυγόνο και άλλα αέρια σε ειδικά μείγματα για να βοηθήσει στη διάγνωση διαφόρων ασθενειών [55], [56], [57]. Επομένως, φαίνεται ότι η αξιοποίηση του δεσμευμένου CO₂, μπορεί να φανεί βοηθητικό σε πολλές εφαρμογές [58].



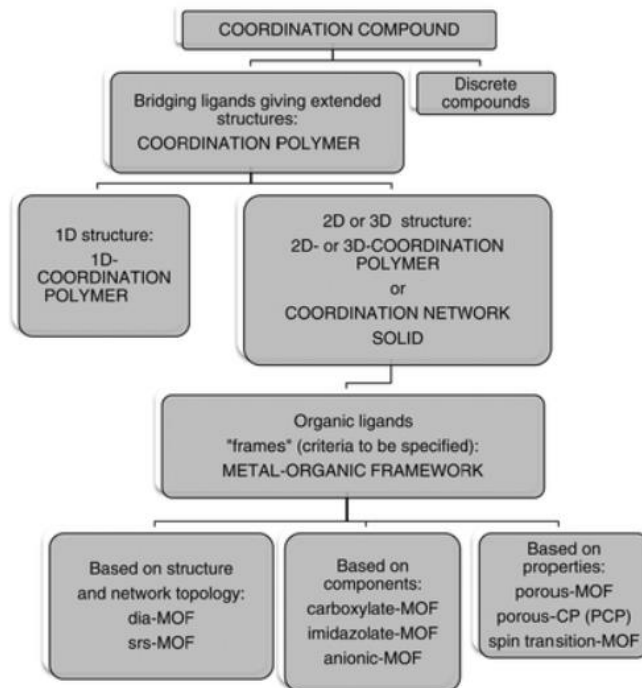
Εικόνα 4: Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ ανά κλάδο [49].



Εικόνα 5: Παγκόσμιες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου το 2010 [59].

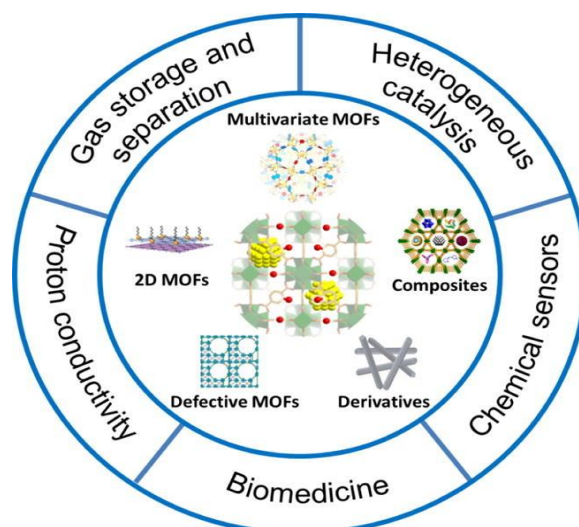
2.2 Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές

Οι Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές (Metal Organic-Frameworks, MOFs), είναι πολυμερή ένταξης που εκτείνονται σε δύο ή τρεις διαστάσεις και περιέχουν δυνητικά κενούς χώρους, ενώ σχηματίζονται από τη γεφύρωση μεταλλικών ιόντων ή μεταλλικών πλειάδων με οργανικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες [60]. Λόγω του πορώδους τους, παρουσιάζουν πλήθος ιδιοτήτων και τα τελευταία χρόνια βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας. Συγκρίνοντας τα MOFs, με τους Ζεόλιθους [61], φαίνεται ότι έχουν αρκετές ομοιότητες και διαφορές. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των MOFs, είναι η σχετικά χαμηλότερη θερμική σταθερότητα τους σε σχέση με τους Ζεόλιθους. Όμως, η εύκαμπτη δομή των MOFs, μπορεί να τα κάνει να υποστούν αναστρέψιμες δομικές παραμορφώσεις, γνωστές και ως το φαινόμενο της αναπνοής, κάτι που οι Ζεόλιθοι, δεν μπορούν να πραγματοποιήσουν [62]. Επίσης συχνά, στη βιβλιογραφία, οι όροι πολυμερές ένταξης, δίκτυο ένταξης και Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, συγχέονται στη βιβλιογραφία, οπότε κρίθηκε αναγκαίο από την IUPAC [58], να διαχωριστούν μεταξύ τους, όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6: Μια δοκιμαστική ιεραρχία Πολυμερών Ένταξης και Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών. Οι κάτω περιγραφές είναι προαιρετικές και δεν αλληλοαποκλείονται. [63].

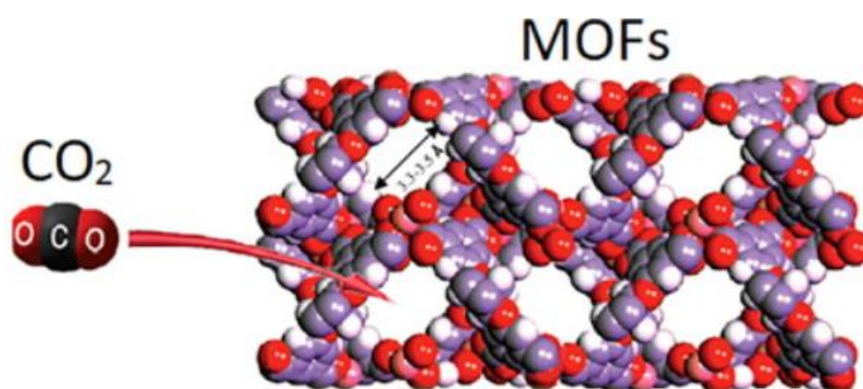
Μέχρι τώρα, τα MOFs, λόγω του αυξημένου πορώδους τους, της μεγάλης δραστηκής τους ειδικής επιφάνειας και της υψηλής κρυσταλλικότητάς τους, μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές, όπως η αποθήκευση, προσρόφηση και ο διαχωρισμός αερίων [64], αλλά και στην κατάλυση [65]. Τέτοιου είδους όμως νέα υλικά βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε τομείς, όπως η αποθήκευση και μεταφορά φαρμάκων [66], ενώ υπάρχει πλήθος εργασιών που σχετίζεται με τις μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν συχνά τα MOFs [67].



Εικόνα 7: Χρήση Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών σε διάφορες εφαρμογές [68].

Τα MOFs, παρουσιάζουν υψηλό πορώδες, δομές συντονισμού και ευέλικτη προσαρμοστικότητα, σε σχέση με τα παραδοσιακά πορώδη υλικά, όπως οι Ζεόλιθοι και οι ενεργοί άνθρακες [69]. Ο τομέας, των MOFs, έχει αναπτυχθεί καλά τις δύο τελευταίες δεκαετίες και εξακολουθεί να αναπτύσσεται γρήγορα [70]. Τα MOFs, διαθέτουν διαφοροποιημένες δομές και μεγέθη πόρων (συνήθως 0,3 nm έως 9,8 nm) [63]. Επιπλέον, οι καλά καθορισμένες και προσαρμόσιμες κρυσταλλικές δομές των MOFs, τα καθιστούν ως μία ιδανική πλατφόρμα για τη δημιουργία νέων λειτουργικών υλικών [71]. Σύμφωνα με μία μελέτη [72], που χρησιμοποίησε μοντέλα για να αποδείξει τις προσροφητικές ικανότητες των Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών, σε διοξείδιο του άνθρακα, έδειξε ότι η λειτουργική πίεση και ο όγκος των πόρων των MOFs, είναι οι πιο αποτελεσματικές παράμετροι σχετικά με την προσρόφηση CO₂ από τα MOFs.

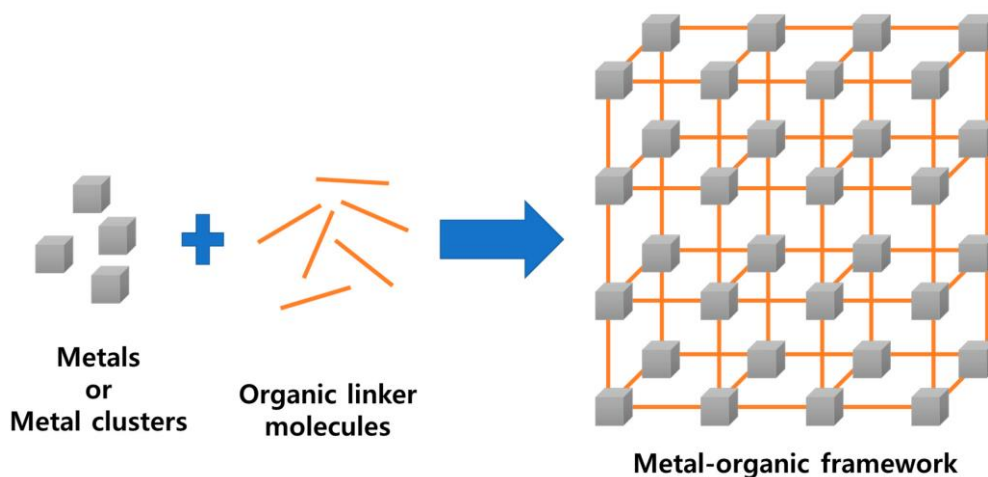
Ενώ τα MOFs, διαθέτουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που αναλύθηκαν παραπάνω, αντιμετωπίζουν και ορισμένους περιορισμούς, εμποδίζοντας τη δυνατότητα κλιμάκωσης και τη χρήση τους για πρακτικές δέσμευσης CO₂ [73]. Αρχικά, μελέτες έχουν δείξει ότι δύναται να εμφανιστεί αποδόμηση της κρυσταλλικής πορώδους δομής τους, όταν εκτίθενται σε υγρασία, λόγω της ασθενούς σύνδεσης μετάλλου - υποκαταστάτη, ή λόγω της θερμόλυσης του οργανικού υποκαταστάτη που συνθέτει τη δομή [74]. Επιπλέον, οι λειτουργικοί μεσοπόροι των περισσότερων MOFs, είναι μη συμμετρικοί και προσπελάζονται μέσω μιας σειράς ανοιγμάτων και κοιλοτήτων, αυξάνοντας την εντροπική διάχυση [75]. Για τους παραπάνω λόγους απαιτούνται νέες στρατηγικές για την υποστήριξη της λειτουργίας τους και την βελτίωση της δέσμευσης του CO₂, από τα MOFs. Για παράδειγμα, μπορούν να επιλεγθούν κατάλληλοι οργανικοί υποκαταστάτες και μεταλλικά κέντρα [76]. Επίσης, ο περιορισμός διαφορετικών πολικών μορίων, όπως οι ομάδες αμίνης [77], το νερό [78], το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) [79], καθώς και μη πολικά μόρια όπως το βενζόλιο [80], εντός των πόρων διαφορετικών MOFs, έχουν αναφερθεί ότι βελτιώνουν την απόδοση προσρόφησης CO₂ των MOFs. Επομένως, σχηματίζονται υβριδισμένα προσροφητικά MOFs, με έναν ή περισσότερους διαφορετικούς τύπους υλικών και αυτό αποδεικνύει ότι τα συγκεκριμένα υλικά, προσφέρουν έξυπνα συνδυαστικά πλεονεκτήματα και συγκεκριμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά, με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη απόδοση, αλλά και μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, που δεν μπορούν να επιτευχθούν από τα μεμονωμένα συστατικά [3].



Εικόνα 8: Προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα μέσω των Μεταλλο-Οργανικών Κατασκευών [6].

Στη συγκεκριμένη εργασία, επιλέγεται η χρήση ενός μικροπορώδους υλικού (MIL-53(Al)), έτσι ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση του κυρίου ανθρωπογενούς αερίου του θερμοκηπίου, δηλαδή του διοξειδίου του άνθρακα [81]. Το διοξείδιο του άνθρακα, γενικά

σχηματίζει ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις με ανοικτές μεταλλικές θέσεις και άλλες λειτουργίες των MOFs, από ότι το υδρογόνο και αυτό έχει συλλεχθεί για αποτελεσματική αποθήκευση άνθρακα. Τα MOFs, είναι ικανά να απορροφούν μεγάλη ποσότητα CO₂, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους [68].

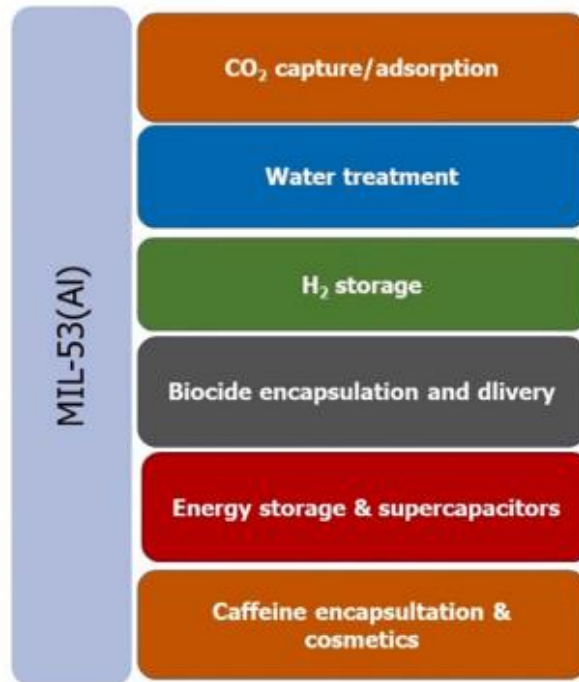


Εικόνα 9: Απλή σχηματική δομή ενός MOF [82].

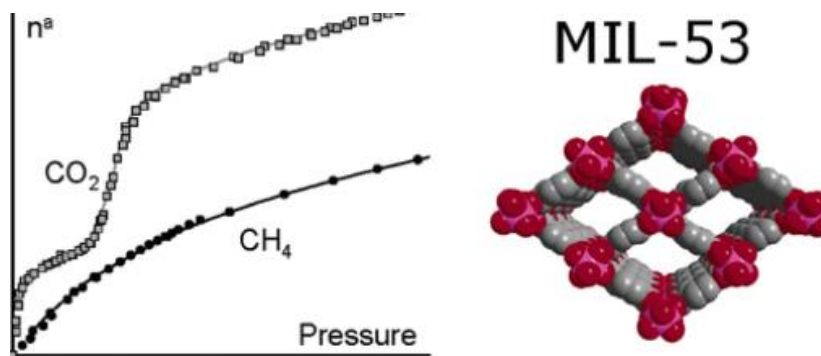
2.2.1 Η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(Al)

Το MIL-53(Al), είναι μία Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή (MOF), που ανήκει στην οικογένεια Material Institute Lavoisier - MIL [24]. Τα περισσότερα MOFs, αποκτούν την ονομασία τους, από το ινστιτούτο που έχουν δημιουργηθεί. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πλαίσιο που δημιουργείται από το συνδυασμό μεταλλικού άλατος, στη συγκεκριμένου περίπτωση του Αργιλίου ή αλλιώς Αλουμινίου (Al) και έναν υποκαταστάτη (τερεφθαλικό οξύ) [27]. Είναι γνωστό για την ευελιξία του στη δομή και το φαινόμενο της αναπνοής [83]. Το πρώτο MIL-53 που συντέθηκε για πρώτη φορά, ήταν το 2002, από το Gerard Ferey και ήταν το MIL-53(Cr) και χρησιμοποιήθηκε ευρέως για εφαρμογές προσρόφησης και διαχωρισμού, λόγω της αξιοσημείωτης ευκαμψίας και της πορώδους δομής του [84].

Βασικό υλικό στα έξι πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, είναι η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(Al). Το MIL-53(Al), είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, για περιβαλλοντικές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένου, του διαχωρισμού και της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα [81], [85], [86], [87]. Εκτός αυτού, έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες άλλες εφαρμογές, μερικές από τις οποίες, εμφανίζονται στην Εικόνα 10.



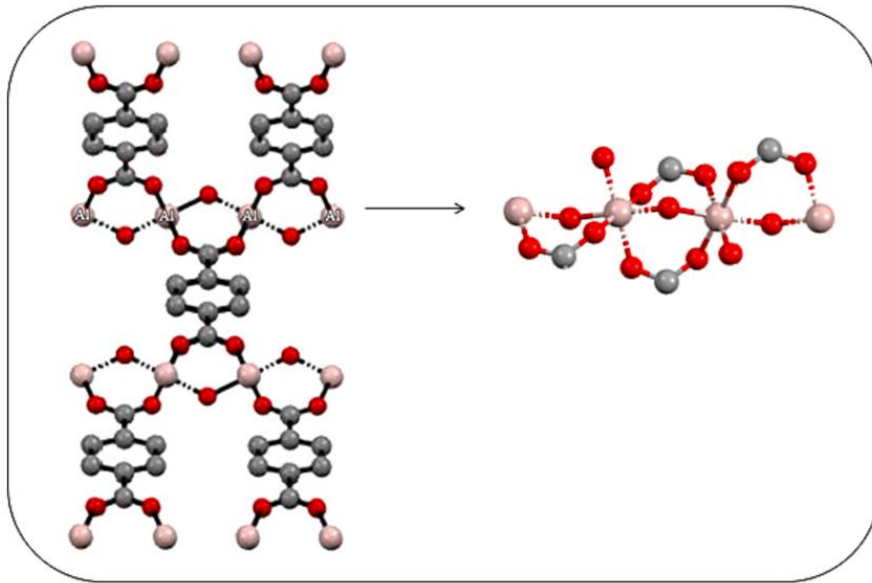
Εικόνα 10: Παραδείγματα εφαρμογών του MIL-53(Al) [81].



Εικόνα 11: Προσρόφηση CO₂ και CH₄ για το MIL-53(Al) [88].

Συνήθως, το MIL-53(Al), παρασκευάζεται ως εξής. Χρειάζονται 10 mmol από την ένωση AlCl₃·6H₂O και από την ένωση H₂BDC και 30 mL από το διαλύτη DMF. Αυτά, αναμειγνύονται και αναδεύονται για τρεις ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως, το διάλυμα που δημιουργείται, τοποθετείται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με επένδυση Teflon για να υποστεί υδροθερμική επεξεργασία στους 200°C, για 48 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διαδικασίας, το προϊόν παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια, χρειάζεται φυγοκέντρηση με DMF και μεθανόλη. Τέλος, το προϊόν ξηραίνεται, υπό κενό στους 60°C για όλο το βράδυ [89]. Επομένως, αυτή είναι μία βασική παρασκευή του MIL-53(Al). Υπάρχουν όμως και άλλοι τρόποι για να δημιουργηθεί το συγκεκριμένο μικροπορώδες υλικό. Για παράδειγμα, σε μία υδροθερμική σύνθεση, μίας τυπικής Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής MIL-53(Al), ανιχνεύονται τρεις ενώσεις αλουμινίου ως πηγές μετάλλων, που είναι η αλουμίνα, το υδροξείδιο του αλουμινίου και ο βοεμίτης. Η διαδικασία παρουσιάζει

ενισχυμένη συνθετική αποτελεσματικότητα, χωρίς τη δημιουργία ισχυρά όξινων υποπροϊόντων [90].



Εικόνα 12: Η δομή του MIL-53(Al) [81].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας, είναι η δημιουργία έξι νέων σύνθετων υλικών που αποτελούνται από τη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή (MOF), MIL-53(Al), σε συνδυασμό με τρία διαφορετικά δομικά υλικά, δηλαδή, το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, το Τσιμέντο και το Γύψο και με δύο διαφορετικά συγκολλητικά υλικά, το PVF (Polyvinyl Formal), με διαλύτη το DMF και το Μπετονίτη, με διαλύτη το νερό. Η δημιουργία των συγκεκριμένων νέων σύνθετων υλικών, αποσκοπεί στη χρήση τους στο εσωτερικό κυρίως των κτιρίων, ώστε να μπορέσουν να προσροφήσουν ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό, από την μία θα βοηθήσει στην μείωση των συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα μέσα στο κτίριο, καθώς και στο να αποθηκευτούν αυτές οι ποσότητες του θερμοκηπικού αερίου και ενδεχομένως, να χρησιμοποιηθούν σε άλλες εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, αναλύονται όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των έξι νέων σύνθετων υλικών, καθώς και όλοι οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, MIL-53(AI), ως δομικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν, το Ανακυκλωμένο Κεραμικό (Recycled Ceramic, RC), το Τσιμέντο (Cement, Cem) και ο Γύψος (Gypsum, Gy) και ως συγκολλητικά υλικά, η Πολυβινυλική Φορμαλδεΐδη (Polyvinyl Formal, PVF) και ο Μπετονίτης (Bentonite, Bent). Όσον αφορά τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, αρχικά όλα τα υλικά μελετήθηκαν με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ σε Κονιάρια (PXRD), που αποτελεί μία μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών, αλλά και αξιολογεί την κρυσταλλικότητά τους. Στην συνέχεια, μελετήθηκαν με την Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), για την διερεύνηση της θερμικής τους σταθερότητας και τέλος, έγιναν μετρήσεις Ποροσιμετρίας (BET), για την διερεύνηση των προσροφητικών τους ικανοτήτων.

4.1 Η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(AI) ως το κύριο συστατικό στα νέα σύνθετα υλικά

Βασικό υλικό στα έξι πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, είναι η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(AI). Σε προηγούμενο κεφάλαιο, αναλύθηκαν η σύνθεση του MIL-53(AI) [27], καθώς και πολλές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να συμμετέχει [85], [87]. Οι κύριοι λόγοι που επιλέχθηκε το MIL-53(AI) στη παρούσα εργασία, είναι το ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για περιβαλλοντικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένου του διαχωρισμού και της δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα [81], [86], [83] καθώς και το ότι παρουσιάζει υδατική σταθερότητα [25]. Στη συγκεκριμένη έρευνα, το MIL-53(AI), δεν κατασκευάστηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Αντιθέτως, αγοράστηκε από τη Sigma Aldrich, ως Basolite A100.

4.2 Ανακυκλωμένο Κεραμικό

Το Κεραμικό, είναι ένα ανόργανο μη μεταλλικό στερεό, που παρασκευάζεται από υλικά σε σκόνη, κατασκευάζεται σε προϊόντα μέσω της εφαρμογής θερμότητας και εμφανίζει χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως η σκληρότητα, η αντοχή και η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [91]. Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό που εμφανίζει, είναι η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σκληρά περιβάλλοντα [92]. Λόγω του μεγάλου εύρους ιδιοτήτων των κεραμικών υλικών, χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές [93].

Τα κεραμικά υλικά, όπως για παράδειγμα τα τούβλα, τα πλακίδια, τα είδη υγιεινής και άλλα, αποτελούν τα κύρια συστατικά δομικών υλικών. Τα τελευταία χρόνια, η Κίνα, παράγει πάνω από 10 εκατομμύρια τόνους απορριμμάτων κεραμικών ετησίως, τα οποία δεν ανακυκλώνονται αποτελεσματικά [94]. Τα συστατικά αυτά, περιέχουν βαρέα μέταλλα και απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε περιβαλλοντική ρύπανση και μόλυνση [95]. Γι' αυτό το λόγο, η ανακύκλωση κεραμικών προϊόντων, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, μπορεί να συμβάλλει σε ένα πιο πράσινο περιβάλλον [96]. Στην

παρούσα εργασία, το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, παρήχθη σπάζοντας και κοσκινίζοντας κατεδαφισμένα τούβλα.

4.3 Τσιμέντο

Το Τσιμέντο είναι μία λεπτή σκόνη και παρασκευάζεται μέσω ενός στενά ελεγχόμενου χημικού συνδυασμού ασβεστίου, πυριτίου, αλουμινίου, σιδήρου και άλλων συστατικών. Το συγκεκριμένο μείγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασίες που φθάνουν πάνω από 1400 °C, και δημιουργείται το τσιμέντο [97].

Το Τσιμέντο είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά, του οποίου η κατασκευή σχετίζεται πάντα με σημαντικές εκπομπές άνθρακα [98]. Το αποτύπωμα άνθρακα των προϊόντων τσιμέντου περιλαμβάνει τις άμεσες εκπομπές από την αποσύνθεση ανθρακικού και τη καύση ορυκτών καυσίμων στην παραγωγική διαδικασία, καθώς και τις έμμεσες εκπομπές από τη παραγωγή και τη μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας [99]. Στη συγκεκριμένη εργασία, το τσιμέντο, αγοράστηκε από τον Όμιλο Τσιμέντων Τιτάν.

4.4 Γύψος

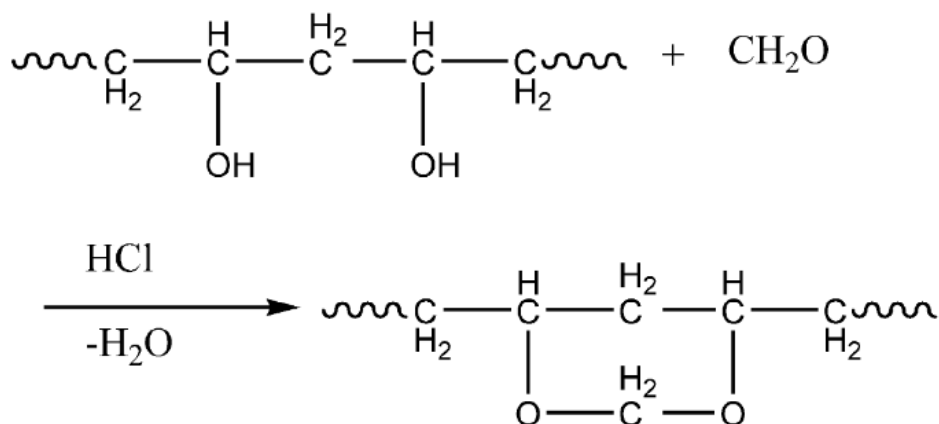
Ο Γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), είναι ένα φυσικό ορυκτό που απαντάται σε ορισμένους τύπους ιζηματογενών πετρωμάτων [100]. Ο γύψος, σχηματίζεται όταν το νερό εξατμίζεται σε περιβάλλοντα θαλάσσιου εδάφους, πλούσια σε μέταλλα. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα, η εξάτμιση φέρνει περισσότερα ορυκτά στην επιφάνεια του εδάφους, σχηματίζοντας τελικά μία στερεή απόθεση [101]. Ο γύψος, μπορεί επίσης να παραχθεί με τη δέσμευση του θείου από τις εκπομπές των εργοστασίων και των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, για τη μείωση των επιπέδων ρύπανσης των καυσαερίων [102].

Ο Γύψος, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, σε όλη την ανθρώπινη ιστορία, επειδή είναι άφθονος, οικονομικός, είναι ανθεκτικός στη φωτιά, ευπροσάρμοστος και έχει καλές θερμικές και ακουστικές ιδιότητες [103], [104]. Από την άλλη πλευρά, έχει χαμηλή αντίσταση στο νερό, γεγονός που το κάνει να χρησιμοποιείται κατά κόρον σε εσωτερικούς χώρους [105]. Λόγω των χαρακτηριστικών του, ο γύψος χρησιμοποιείται ευρέως στην επίστρωση τοίχων και οροφών, ως άστες και κονιάματα και στην παραγωγή εξαρτημάτων, όπως γυψοσανίδες και μπλοκ τοιχοποιίας [106]. Για το λόγο αυτό, ο τομέας κατασκευών καταναλώνει το 95% της συνολικής παραγωγής γύψου [107]. Τα απόβλητα γύψου είναι γενικά σε μορφή σκόνης, λευκού χρώματος, αποτελούνται κυρίως από SO_3 και CaO και θεωρούνται μη αδρανή [108]. Στην συγκεκριμένη εργασία, ο γύψος αγοράστηκε από την βιομηχανία παραγωγής KNAUF.

4.5 Polyvinyl Formal (PVF) ως Binder

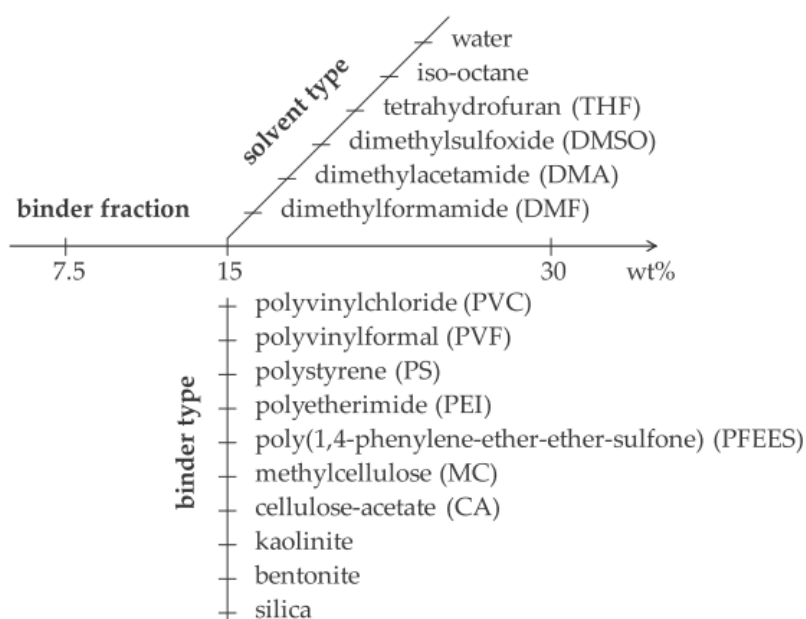
Το Polyvinyl Formal (PVF) $[-\text{CH}_2\text{CHOAc}-]_n$, είναι ένα οργανικό υλικό που χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές [109], στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό υλικό (binder), έτσι ώστε να είναι εφικτή η δημιουργία των νέων σύνθετων υλικών [110]. Αρχικά, το PVF δημιουργήθηκε μέσω της αντίδρασης της Πολυβινυλικής Αλκοόλης (PVA) και της φορμαλδεΐδης [111]. Το συντιθέμενο PVF, παρουσιάζει υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης και χαμηλό σημείο τήξης σε σύγκριση με το PVA, καθώς και έχει

τη δυνατότητα να υποστεί σε επεξεργασία τήξης σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι το PVA [112].



Εικόνα 13: Σχήμα σύνθεσης του PVF [112].

Στη συγκεκριμένη εργασία, το συγκολλητικό υλικό PVF, διαλύθηκε στον διαλύτη Διμέθυλο-Φορμαμίδιο (Dimethylformamide, DMF) [113], όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 13, για να μπορέσει να αναμειχθεί και με τα υπόλοιπα συστατικά [114].



Εικόνα 14: Επισκόπηση συγκολλητικών υλικών και διαλυτών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs [114].

Είναι πολύ σημαντική η κατάλληλη επιλογή συγκολλητικού υλικού, καθώς εξασφαλίζει την καλή απόδοση των MOFs. Στην πραγματικότητα, τα MOFs, δεν διαθέτουν συνεκτική δύναμη και η κρυσταλλικότητα, καθώς και το πορώδες τους, μπορεί να καταστραφεί εύκολα, όταν εφαρμόζεται υψηλή πίεση. Λόγω αυτού, σε πολλές περιπτώσεις, ένα

συγκολλητικό υλικό, εφαρμόζεται κατά τη σύνθεσή του, για τη μείωση ενέργειας και άρα, τη βελτίωση της απόδοσης της διαδικασίας [11].

4.5 Bentonite ως Binder

Ο Μπετονίτης (Bentonite), είναι ένα λεπτό αργιλικό υλικό που εξορύσσεται από τη γη και σχηματίζεται από την αποσύνθεση της ηφαιστειακής τέφρας [115]. Ο Μπετονίτης, ανήκει στη κατηγορία των σμηκτιτών αργίλων [116]. Οι σμηκτίτες είναι ορυκτά αργίλου με διάσταση μικρότερη από 2 μm και συναντώνται στα περισσότερα ιζήματα της επιφάνειας της γης [117]. Ο Μπετονίτης, σχηματίζεται συνήθως από τον ορυκτό μοντοριλλονίτη, ο οποίος είναι ένας διοκταεδρικός σμηκτίτης [118]. Στην οικοδομική βιομηχανία, ο Μπετονίτης έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές [119], όπως για παράδειγμα, σε ορισμένα υπόγεια έργα, καθώς και σε χώρους υγειονομικής ταφής, για να αποφευχθεί η μόλυνση των υπόγειων υδάτων, λόγω των αποβλήτων [120], [121], [122].

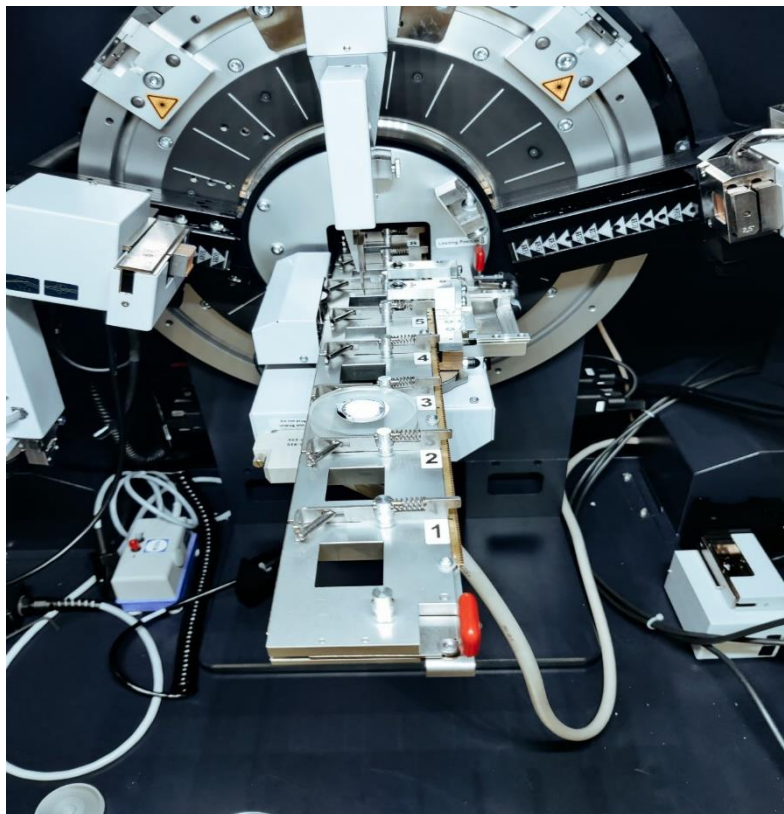
Η ανάλυση των Μπετονιτών για την ορυκτολογική τους σύσταση, γίνεται με τη μέθοδο PXRD, όπου φαίνεται να περιλαμβάνουν χαλαζία, άστριο, ζεόλιθους και ανθρακικά [123]. Ο Μπετονίτης όταν αναμειγνύεται με νερό, σχηματίζει ένα κολλοειδές διάλυμα το οποίο, εμφανίζει υψηλό σημείο τήξης και συγκεκριμένα, η θερμοκρασία που φτάνει είναι υψηλότερη από 1200 °C [11]. Στη συγκεκριμένη εργασία, ο Μπετονίτης, χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό (binder), το οποίο είναι αναγκαίο για τη παρασκευή των νέων σύνθετων μικροπορώδων υλικών. Για να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ο Μπετονίτης ως binder, αναμειγνύεται με νερό. Στην Εικόνα 14, που αναλύθηκε για τη περίπτωση του PVF, φαίνονται διάφορα συστατικά που χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά υλικά και οι αντίστοιχοι διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

4.6 Powder X-Ray Diffraction (PXRD)

Η μέθοδος Powder X-Ray Diffraction (PXRD), είναι μία μέθοδος προσδιορισμού της δομής κρυσταλλικών υλικών [124]. Όλα τα κρυσταλλικά υλικά στη φύση, είτε είναι ανόργανα, είτε οργανικά, είτε μακροσκοπικά, είτε μικροσκοπικά, έχουν τις δικές τους χημικές ιδιότητες, οι οποίες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ατομικές τους δομές. Ως εκ τούτου, ο προσδιορισμός της δομής είναι εξαιρετικά σημαντικός, στη φυσική, τη χημεία, την επιστήμη των υλικών και γενικότερα σε διάφορους κλάδους [125].



Εικόνα 15: Bruker D8 εξοπλισμένος με ανιχνευτή Lynxeye XE-T για Περίθλαση Ακτίνων X σε Κονιάματα (PXRD) [126].



Εικόνα 16: Εσωτερική διάταξη Bruker D8.

Κάθε κρυσταλλικό σώμα μπορεί να αναλυθεί με περίθλαση ακτίνων X, καθώς τα άτομα του είναι διευθετημένα κατά ειδικά κρυσταλλικά επίπεδα, βάσει της κρυσταλλικής του δομής. Μια δέσμη ακτίνων X, περιθλάται από το κρυσταλλικό πλέγμα, ακολουθώντας το νόμο του Bragg [127], ακολουθεί δηλαδή τη σχέση:

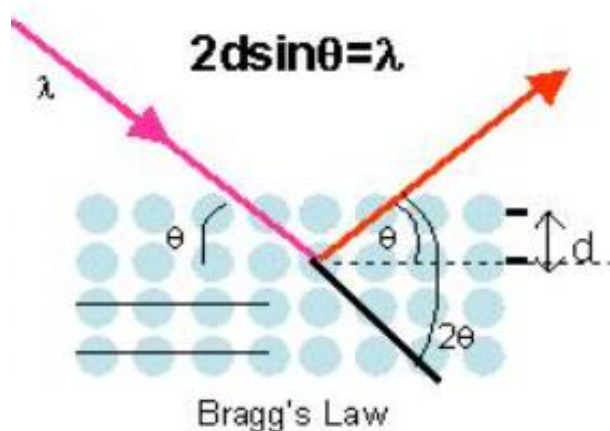
$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

όπου,

λ : το μήκος κύματος της πηγής,

d : η απόσταση μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος,

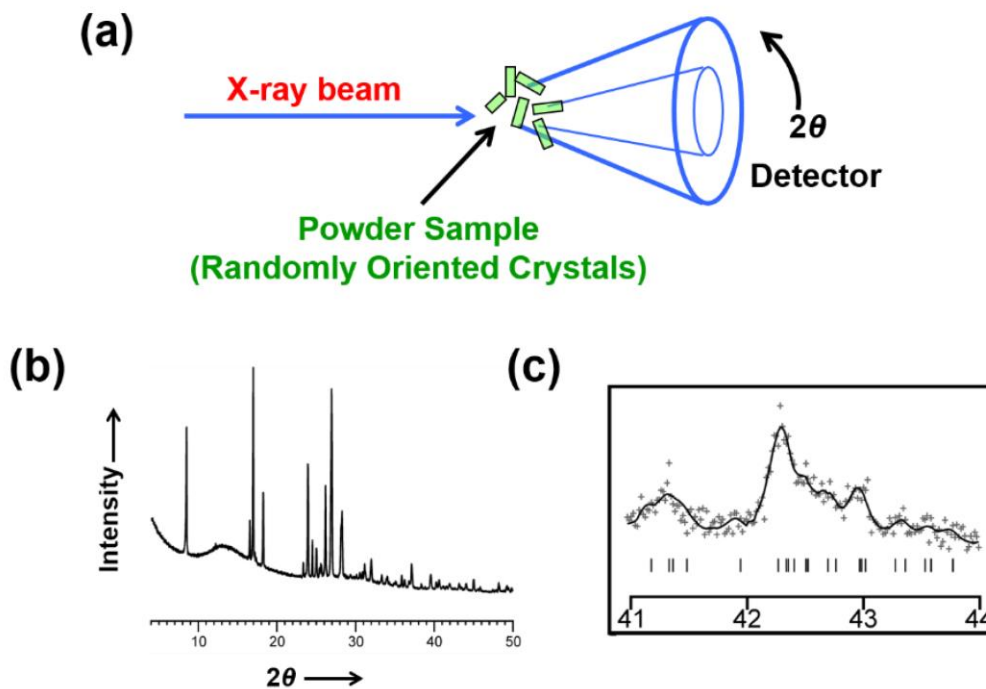
θ : η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας δέσμης των επιπέδων του πλέγματος.



Εικόνα 17: Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg [128].

Το όργανο μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε, για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X, είναι το Bruker D8 εξοπλισμένο με ανιχνευτή Lynxeye XE-T. Το Cu Ka ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) χρησιμοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και σε εύρος γωνίας από 3 έως 30 μοίρες. Το συγκεκριμένο όργανο βρίσκεται στις κεντρικές εγκαταστάσεις του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στο τμήμα Χημείας.

Στην Εικόνα 18, εμφανίζεται μία σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης, αλλά και δύο παραδείγματα από διαγράμματα που δημιουργούνται από τη συγκεκριμένη μέθοδο. Συνήθως μία τέτοια πειραματική διάταξη αποτελείται από τη πηγή ακτίνων X, από το γωνιόμετρο, τον ανιχνευτή ακτίνων X, ένα σύστημα χαμηλών θερμοκρασιών και το πρόγραμμα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων. Αρχικά, τοποθετείται η σκόνη από το δείγμα στο γωνιόμετρο, ενώ ο ανιχνευτής κινείται με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια και σε πολύ μικρά βήματα. Η γωνία 2θ αναφέρεται στη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της παραγόμενης δέσμης ακτινοβολίας και του ανιχνευτή. Στη συνέχεια, το δείγμα κεντράρεται στο κέντρο του γωνιόμετρου. Με αυτόν τον τρόπο, συλλέγονται δεδομένα, καθώς το δείγμα περιστρέφεται συνεχόμενα κατά 180° . Τέλος, μετά τη δημιουργία των δεδομένων, δημιουργούνται τα κατάλληλα διαγράμματα μέσω του προγράμματος Origin.



Εικόνα 18: (a): Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης PXRD. (b): Παράδειγμα πειραματικού γραφήματος PXRD. (c): Μια διευρυμένη περιοχή μοτίβου XRD σκόνης, που δείχνει σημαντική επικάλυψη κορυφής [129].

Σε ένα PXRD διάγραμμα, ο x άξονας, αναπαριστά τη γωνία διάθλασης 2θ ($^{\circ}$), η οποία είναι η γωνία μεταξύ της άμεσης ακτίνας X και της διαθλωμένης ακτίνας. Αυτό μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το χώρο ανάμεσα στους κρυσταλλικούς πόρους του υλικού. Ο y άξονας, αναπαριστά την ένταση των διαθλωμένων ακτίνων X. Είναι αδιάστατο μέγεθος, καθώς επίσης χρησιμοποιείται συνήθως, η λογαριθμική κλίμακα. Η ερμηνεία ενός PXRD διαγράμματος και γενικότερα η μέθοδος PXRD, είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων [130].

Επιπροσθέτως, υπάρχουν διάφορα σημαντικά σημεία, που είναι ενδιαφέροντα στη μελέτη ενός PXRD διαγράμματος. Αυτά αναλύονται παρακάτω [124]:

- Κορυφές: Οι απότομες κορυφές σε ένα τέτοιο διάγραμμα, αντικατοπτρίζουν την παρεμβολή των ακτίνων X από κρυσταλλικά επίπεδα στο δείγμα. Η γωνία 2θ είναι η συγκεκριμένη θέση αυτών των κορυφών που είναι χαρακτηριστική για τη κρυσταλλική δομή του κάθε υλικού.
- Ένταση των Κορυφών: Η ένταση των κορυφών υποδεικνύει τη ποσότητα των διαθλωμένων ακτίνων X και είναι σχετική με τη ποιότητα και το προσανατολισμό του δείγματος. Τα πιο κρυσταλλικά δείγματα, τείνουν να έχουν πιο απότομες και εντονότερες κορυφές.
- Άμορφη περιοχή : Εκτός από τις κρυσταλλικές κορυφές, υπάρχει μια άμορφη περιοχή η οποία χαρακτηρίζεται από απουσία αιχμηρών κορυφών.
- Αναγνώριση Φάσεων : Εάν συγκριθεί το περιθλασίγραμμα, με μία βάση δεδομένων γνωστών κρυσταλλικών δομών, μπορεί να αναγνωριστούν οι κρυσταλλικές φάσεις που υπάρχουν στο δείγμα.

- Διερεύνηση Κορυφής : Το πλάτος των κορυφών σχετίζεται με το μέγεθος των κρυσταλλικών περιοχών στο δείγμα. Οι ευρείες κορυφές, μπορεί να υποδηλώνουν μικρές κρυσταλλικές περιοχές.

4.7 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

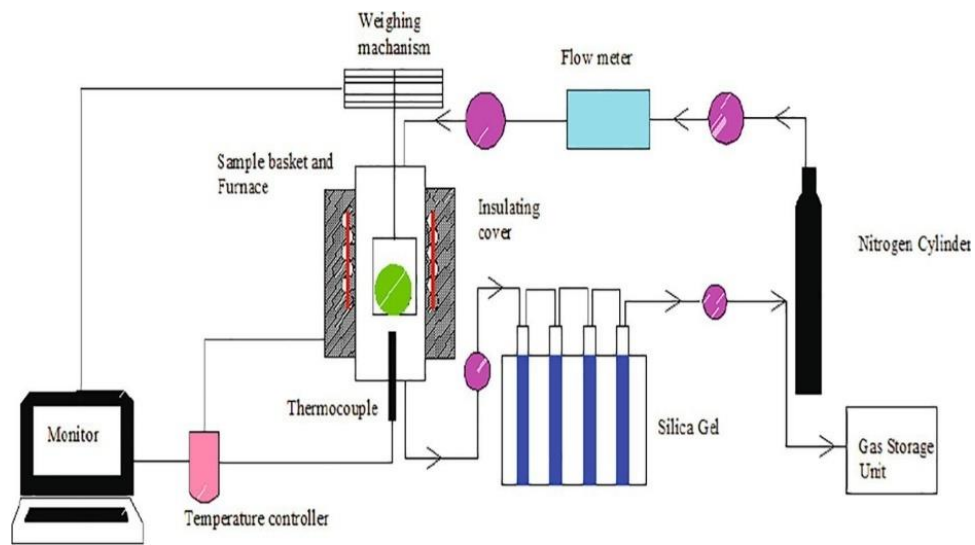
Η μέθοδος Thermal Gravimetric Analysis (TGA) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για να μελετηθούν οι αλλαγές στην μάζα ενός συστατικού και πιο συγκεκριμένα, υπολογίζεται η απώλεια μάζας ενός δείγματος, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ενώ το δείγμα έχει υποβληθεί σε ένα πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας [131]. Αυτό επιτρέπει το χαρακτηρισμό των θερμικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύνθεση, τη σταθερότητα και τη θερμική τους συμπεριφορά [132].



Εικόνα 19: Mettler-Toledo TGA/DSC1 για Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).

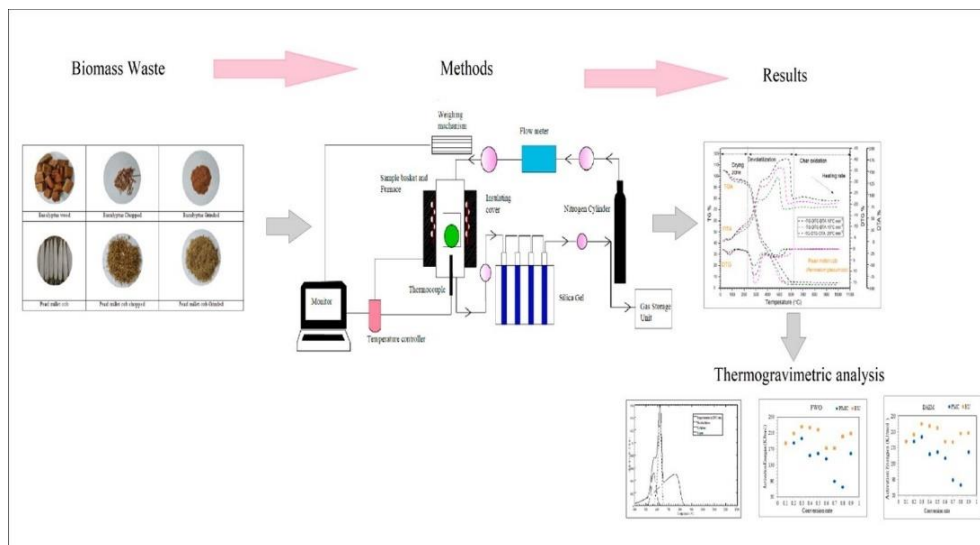
Τα έξι διαφορετικά δείγματα, μελετήθηκαν με τη τεχνική Thermal Gravimetric Analysis (TGA), η οποία επιτεύχθηκε μέσω του κατάλληλου οργάνου που διαθέτει το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Το συγκεκριμένο σύστημα, είναι ένα όργανο Mettler-Toledo TGA/DSC1, συνδυασμένο με μία ροή N_2 50 mL/min. Αποτελείται από ένα κλίβανο (furnace), ένα ψυκτικό μηχάνημα, δύο διαφορετικές δεξαμενές με αέριο N_2 και αέριο O_2 αντίστοιχα και ένα σταθερό υπολογιστή που συνδέεται με τα παραπάνω, ώστε να δημιουργηθούν τα κατάλληλα διαγράμματα που χρειάζονται. Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιείται ως

αέριο, μόνο το άζωτο (N₂). Παρακάτω, στην Εικόνα 20 αναλύεται η διαδικασία που χρειάζεται, έτσι ώστε να συλλεχθούν τα κατάλληλα αποτελέσματα.



Εικόνα 20: Σχηματικό διάγραμμα περιγραφής της μεθόδου TGA [133].

Αρχικά, χρησιμοποιείται ένα καψίδιο Al₂O₃, το οποίο πριν χρησιμοποιηθεί καίγεται με τη βοήθεια ενός λύχνου Bunsen. Στη συνέχεια, τοποθετείται μέσα στο συγκεκριμένο καψίδιο, ορισμένη ποσότητα του δείγματος που μελετάται, περίπου 10 mg. Να σημειωθεί, ότι σε αυτή τη περίπτωση, χρησιμοποιείται το υλικό, σε μορφή πούδρας και όχι στη μορφή που είχε αρχικά. Έπειτα, τοποθετείται σε ζυγό εντός του φούρνου του οποίου η θερμοκρασία ανεβαίνει με ρυθμό 10 °C/min μέχρι και τους 800 °C. Παρακάτω, στην Εικόνα 21 εμφανίζεται μία περιγραφή της διαδικασίας που αναλύθηκε προηγουμένως, αλλά και πιθανά αποτελέσματα της μεθόδου.



Εικόνα 21: Σχηματικό διάγραμμα περιγραφής της μεθόδου TGA, καθώς και διάφορα αποτελέσματα [133].

Με βάση αυτή τη μέθοδο, και την εξαγωγή των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκαν έξι διαγράμματα στο πρόγραμμα Origin, που συγκρίνουν τη θερμική ευστάθεια των υλικών. Στον x άξονα αναπαριστάται η θερμοκρασία εκφρασμένη σε βαθμούς °C. Μετράται από τους 25 °C, έως και τους 800 °C, έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί το κάθε υλικό ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στον y άξονα, απεικονίζεται η επί τις εκατό (%), απώλεια μάζας του υλικού. Γενικότερα, η απώλεια μάζας είναι ο πρωταρχικός παράγοντας ενδιαφέροντος στο TGA.

Επιπροσθέτως, να σημειωθεί ότι ένα διάγραμμα που προκύπτει από τη θερμική ανάλυση, έχει τα παρακάτω εξής βήματα [134]:

- Αρχική Απώλεια Μάζας : Συχνά, υπάρχει μία αρχική απώλεια μάζας που οφείλεται στην εξάτμιση συγκεκριμένων συστατικών, όπως το νερό ή οι διάφοροι διαλύτες.
- Επόμενα Βήματα : Κάποια συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών, δείχνουν διάφορα βήματα, τα οποία θα μπορούσαν να υποδεικνύουν αλλαγές φάσης, αποσυνθέσεις ή χημικές αντιδράσεις.
- Απότομες Πτώσεις : Οι απότομες πτώσεις στο διάγραμμα υποδεικνύουν τις γρήγορες απώλειες μάζας, οι οποίες μπορεί να ευθύνονται στη ανάφλεξη, στην αποσύνθεση ή σε άλλες διαδικασίες.
- Τελικό Αποτέλεσμα : Συνήθως, η καμπύλη ενός υλικού, στις υψηλότερες θερμοκρασίες δείχνει την ολοκλήρωση των θερμικών διαδικασιών και η εναπομείνασα μάζα είναι συνήθως το αποτέλεσμα. Αυτό μπορεί να είναι βοηθητικό στον υπολογισμό της σύνθεσης του δείγματος.

4.8 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Η Brunauer-Emmett-Teller (BET) ανάλυση είναι μία μέθοδος, που καθορίζει το εμβαδό της ειδικής επιφάνειας, των πορώδων υλικών, ιδιαίτερα των στερεών υλικών [135]. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο, μπορούν να εξαχθούν διάφορα αποτελέσματα, τα οποία αναλύονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στη παρούσα εργασία, μελετήθηκαν, η προσρόφιση διοξειδίου του άνθρακα, οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφισης αζώτου, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα και της μικροπορώδους δομής των υλικών. Η συγκεκριμένη μέθοδος, διεξήχθη στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή Micromeritics Tristar II ASAP 2020 που μελετά το εμβαδό ειδικής επιφάνειας, αλλά και το πόσο πορώδες είναι ένα υλικό.

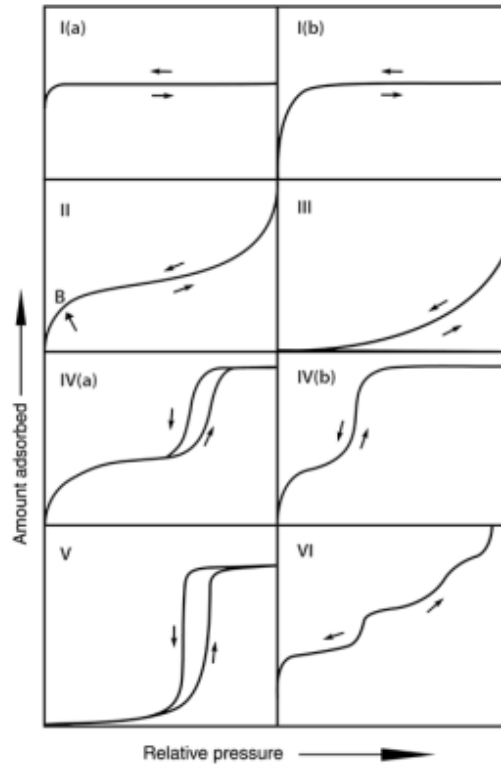
Η διαδικασία, για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, είναι η εξής. Αρχικά, απαερώνεται το κάθε υλικό στους 80°C για περίπου 24 ώρες, έτσι ώστε να αδειάσουν οι πόροι. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται, εξαρτάται από το υλικό, καθώς μία υψηλή θερμοκρασία, ενδεχομένως να επιφέρει λιώσιμο του συγκολλητικού υλικού, ενώ μπορεί να είναι ευνοϊκή για ένα πολύ υγροσκοπικό υλικό [136]. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται μετρήσεις, τόσο για την ειδική επιφάνεια των BET για να βρεθεί ο όγκος των πόρων του υλικού, όσο και για τη προσρόφιση κάποιου αερίου, όπως του N₂ ή του CO₂. Ενδεχομένως, να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η συγκεκριμένη μέθοδος και για τη προσρόφιση άλλων αερίων, όπως το CH₄, που θα μπορούσε να είναι μία περαιτέρω έρευνα στο μέλλον. Το N₂ μπορεί να εισχωρήσει πιο εύκολα στον πόρο, για αυτό το λόγο, συνήθως η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιείται με αέριο άζωτο [137].

4.8.1 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα από τη μέθοδο από Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Η Brunauer-Emmett-Teller (BET) μέθοδος, σε αυτή τη περίπτωση, είναι το εργαλείο για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών [138], καθώς και της προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα. Στη συγκεκριμένη εργασία, εκτός από τη μελέτη προσρόφησης αζώτου, που είναι το σύνηθες, χρησιμοποιήθηκε και καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, ώστε να μελετηθεί η ικανότητα προσρόφησης του, που είναι και το ζητούμενο ουσιαστικά αυτής της μελέτης. Να σημειωθεί, ότι οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πίεση από 0-1 atm και σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, $T_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ και $T_2 = 25\text{ }^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο, δημιουργήθηκαν διαγράμματα στο πρόγραμμα Origin, τα οποία απεικονίζουν, τη ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε (mmol/gr), σε σχέση με την πίεση (kPa). Επίσης, υπολογίστηκαν όλες οι προσροφήσεις διοξειδίου του άνθρακα και στις δύο θερμοκρασίες (273K και 298K) και σε δύο διαφορετικές μονάδες μέτρησης (mmol/gr και cm^3/gr).

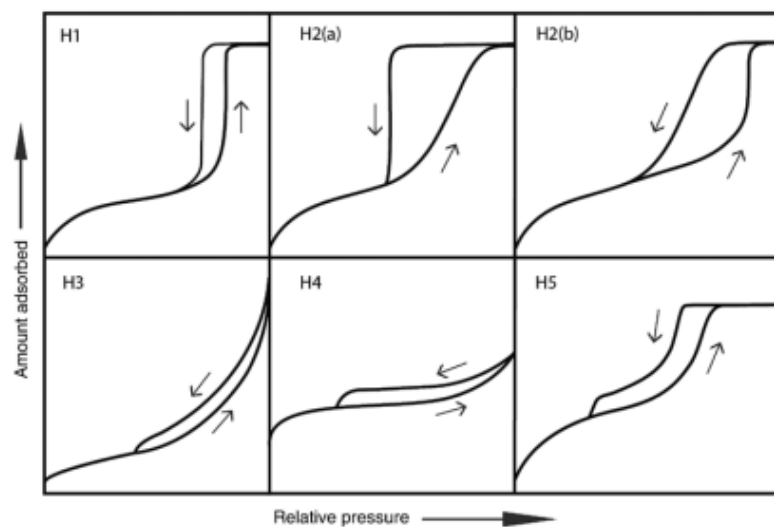
4.8.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης και εκρόφησης Αζώτου (N_2) και μέθοδος Barret-Joyner-Halenda (BJH)

Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, είναι οι καμπύλες που δημιουργούνται σε ένα διάγραμμα, όπου στον x άξονα, αναπαριστάται η σχετική πίεση P/P_0 , που είναι η αναλογία της επιμέρους πίεσης του απορροφούμενου αερίου σε ένα δεδομένο σημείο του πειράματος, προς την πίεση κορεσμού του απορροφούμενου αερίου, στην ίδια θερμοκρασία. Στον y άξονα, αναπαριστάται η ποσότητα αερίου αζώτου που απορροφήθηκε, μετρημένη σε cm^3/gr , σε πρότυπες συνθήκες STP ($T=0^{\circ}\text{C}$ και $P=100\text{kPa}$). Σύμφωνα με τις συστάσεις της IUPAC [139], το 1985, οι ισόθερμες φυσιορόφησης, ομαδοποιήθηκαν σε έξι τύπους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 22.



Εικόνα 22: Ταξινόμηση ισοθέμων φυσιορόφησης [139].

Το ενδιαφέρον στη συγκεκριμένη μέθοδο, που αφορά τη παρούσα μελέτη είναι οι βρόχοι υστέρησης που δημιουργούνται στις ισόθεμες αζώτου [140]. Αυτοί, αναφέρονται στο φαινόμενο, όπου η καμπύλη προσρόφησης, δεν συμπίπτει ακριβώς με τη καμπύλη εκρόφησης και υπάρχει μία διαφορά μεταξύ των δύο καμπυλών, με αποτέλεσμα, ένα σχήμα που μοιάζει με βρόχο στο γράφημα. Οι διάφοροι τύποι των βρόχων υστέρησης, εμφανίζονται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23: Ταξινόμηση των βρόχων υστέρησης [139].

Ο βρόχος τύπου I, συνήθως εμφανίζεται σε υλικά που παρουσιάζουν ένα στενό εύρος ομοιόμορφων μεσοπόρων [141]. Ο βρόχος τύπου II, δίνεται από πιο πολύπλοκες δομές πόρων [142]. Ο βρόχος τύπου III, εμφανίζεται σε μη άκαμπτα συσσωματώματα σωματιδίων που μοιάζουν με πλάκες και αποτελούνται από μακροπόρους [143]. Ο βρόχος τύπου IV, είναι κάπως παρόμοιος με τους τύπους I και II, αλλά ο κλάδος προσρόφησης είναι πιο σύνθετος και σχετίζεται με το γέμισμα των μικροπόρων. Συχνά, τέτοιοι τύπου βρόχου υστέρησης, εμφανίζονται σε συσσωματωμένους κρυστάλλους ζεόλιθων, μερικούς μεσοπορώδεις ζεόλιθους και μικρομεσοπορώδεις άνθρακες [144]. Τέλος, ο βρόχος τύπου V, είναι ασυνήθιστος και σχετίζεται με ορισμένες δομές πόρων που περιέχουν, τόσο ανοικτούς, όσο και μερικώς αποκλεισμένους μεσοπόρους [145].

Επίσης, η μέθοδος Barret-Joyner-Halenda (BJH), είναι μία μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται για την ανάλυση κατανομών μεγέθους των πόρων [146]. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη μέθοδο, δημιουργήθηκαν με το πρόγραμμα Origin και περιγράφουν τη παράγωγο του όγκου των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους των πόρων σε μονάδες cm^3/gr , σε συνάρτηση με τη διάμετρο των πόρων μετρημένη σε nm.

4.8.3 Density Functional Theory (DFT)

Η Density Functional Theory, είναι μια κβαντομηχανική μέθοδος, που χρησιμοποιείται κυρίως, για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής της ύλης και ειδικότερα, της κατανομής των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα [147]. Είναι πολύ δημοφιλής μέθοδος, στην υπολογιστική φυσική στερεάς κατάστασης από τη δεκαετία του 1970. Πλέον, πρόκειται για μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για τη μελέτη ηλεκτρονιακής δομής [148].

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιείται για την ανάλυση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα και της μικροπορώδους δομής του υλικού [149]. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος και η κατανομή των μικροπόρων, με βάση τις ιδιότητες προσρόφησης των αερίων. Γενικότερα, η Θεωρία Συναρτήσεων Πυκνότητας (DFT), έχει γίνει η υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση και τον χαρακτηρισμό των προσροφητών διοξειδίου του άνθρακα, δηλαδή μία ευρεία κατηγορία υλικών που αναζητούνται για περιβαλλοντικές εφαρμογές [150].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όλα τα πειράματα, πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Παρακάτω φαίνεται ο Πίνακας 1, με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν από κάθε κατηγορία, για την δημιουργία των νέων έξι σύνθετων υλικών και οι περιεκτικότητες για τη παρασκευή των δύο συγκολλητικών υλικών. Τα δομικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, είναι το **Ανακυκλωμένο Κεραμικό**, το **Τσιμέντο** και ο **Γύψος**. Η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή που χρησιμοποιήθηκε και στα έξι δείγματα, είναι το **MIL-53(Al)**. Τα δύο συγκολλητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το **PVF** με διαλύτη το DMF και ο **Μπετονίτης**, με διαλύτη το νερό.

Πίνακας 1: Τα δομικά υλικά, η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, τα συγκολλητικά υλικά, καθώς και οι περιεκτικότητες συγκολλητικών υλικών με διαλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νέων έξι σύνθετων υλικών.

	BUILDING MATERIAL	MOF	BINDER (wt%)	COMPOSITE MATERIAL
1	Recycled Ceramic	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%	RC_MIL-53_PVF
2	Cement	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%	Cem_MIL-53_PVF
3	Gypsum	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%	Gy_MIL-53_PVF
4	Recycled Ceramic	MIL-53(Al)	Bentonite 15% + H ₂ O	RC_MIL-53_Bent
5	Cement	MIL-53(Al)	Bentonite 15% + H ₂ O	Cem_MIL-53_Bent
6	Gypsum	MIL-53(Al)	Bentonite 15% + H ₂ O	Gy_MIL-53_Bent

Δηλαδή, δημιουργήθηκαν έξι διαφορετικά νέα υλικά, τα οποία είναι :

- 1) **Ανακυκλωμένο Κεραμικό - MIL-53(Al) - PVF (RC_MIL-53_PVF)**
- 2) **Τσιμέντο - MIL-53(Al) - PVF (Cem_MIL-53_PVF)**
- 3) **Γύψος - MIL-53(Al) - PVF (Gy_MIL-53_PVF)**
- 4) **Ανακυκλωμένο Κεραμικό - MIL-53(Al) - Bentonite (RC_MIL-53_Bent)**
- 5) **Τσιμέντο - MIL-53(Al) - Bentonite (Cem_MIL-53_Bent)**
- 6) **Γύψος - MIL-53(Al) - Bentonite (Gy_MIL-53_Bent)**

Αυτά τα υλικά μελετήθηκαν με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Αρχικά, ερευνήθηκε η θερμική τους ευστάθεια με τη μέθοδο Thermal Gravimetric Analysis, στη συνέχεια μετρήθηκε η κρυσταλλική τους δομή με τη μέθοδο Powder X-Ray Diffraction και τέλος, προσδιορίστηκε η προσρόφησή τους σε διοξείδιο του άνθρακα από τη μέθοδο της Ποροσιμετρίας. Για να μπορέσουν να μελετηθούν τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά, έπρεπε να αναλυθούν ξεχωριστά, ώστε να είναι σαφής οι ιδιότητές τους, αλλά και οι χρήσεις τους.

5.1 Παρασκευή Συγκολλητικού Υλικού PVF/DMF

Αρχικά, το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Ανόργανης Χημείας, ήταν η παρασκευή του συγκολλητικού υλικού (binder), PVF, με διαλύτη το DMF (Dimethylformamide) [151]. Το PVF, είναι ένα οργανικό πολυμερές σε μορφή σκόνης [114].

Πρώτο βήμα του πειράματος ήταν η ανάμειξη του PVF και του DMF σε ένα φιαλίδιο. Από την ανάμειξη αυτή, προέκυψε ένα μείγμα, το οποίο είχε ροζ χρώμα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα με θέρμανση, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το μείγμα. Εκεί αναδεύθηκε για δέκα λεπτά, ενώ ταυτόχρονα θερμάνθηκε για πέντε λεπτά, στους 100 °C. Η πυκνότητα του DMF είναι, $\rho_{DMF} = 0,948 \text{ g/mL}$. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν από το κάθε υλικό εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Υλικά και ποσότητες για τη παρασκευή του συγκολλητικού υλικού PVF για τα τρία πρώτα νέα σύνθετα υλικά.

BINDER mg	SOLVENT mL
PVF	DMF
295	6

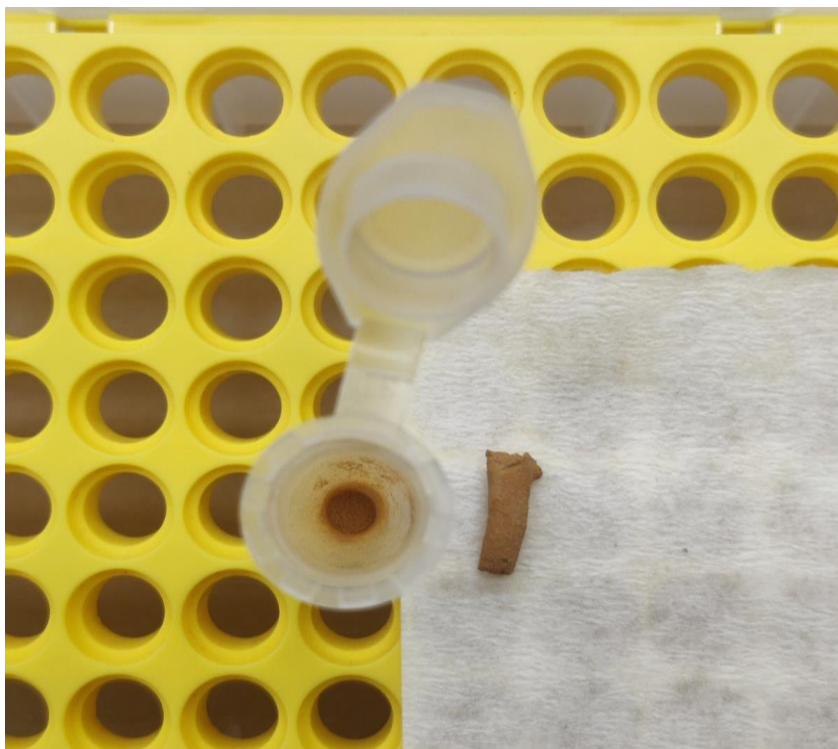
5.2 Πείραμα RC_MIL-53_PVF

Για τη κατασκευή του πειράματος 1, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(Al) και ως συγκολλητικό υλικό, το PVF. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Ανακυκλωμένου Κεραμικού, 50 mg από το MIL-53(Al) και 174,5 mg από το διάλυμα PVF. Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 24, καθώς και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν πορτοκαλί χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Ανακυκλωμένου Κεραμικού.

Πίνακας 3: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του πρώτου νέου σύνθετου υλικού RC_MIL-53_PVF.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg
Recycled Ceramic	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%
400,0	50,0	174,5



Εικόνα 24: Νέο σύνθετο υλικό RC_MIL-53_PVF.

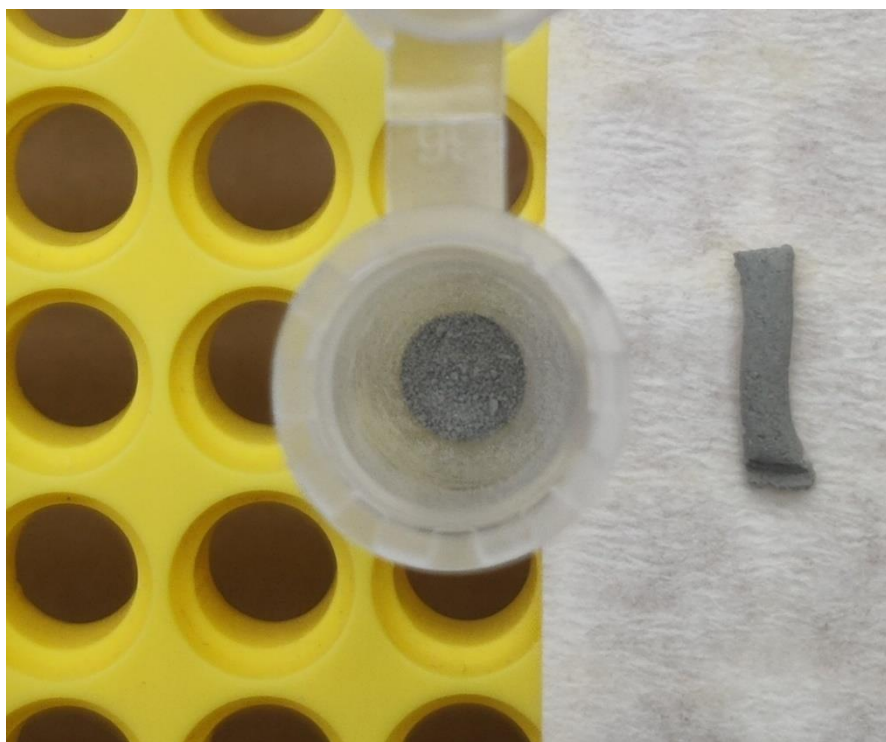
5.3 Πείραμα Cem_MIL-53_PVF

Για τη κατασκευή του πειράματος 2, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό το Τσιμέντο, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(Al) και ως συγκολλητικό υλικό, το PVF. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Τσιμέντου, 50 mg από το MIL-53(Al) και 184,5 mg από το διάλυμα PVF. Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 25, καθώς και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν γκρι χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Τσιμέντου.

Πίνακας 4: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του δεύτερου νέου σύνθετου υλικού Cem_MIL-53_PVF.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg
Cement	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%
400,0	50,0	184,5



Εικόνα 25: Νέο σύνθετο υλικό Cem_MIL-53_PVF.

5.4 Πείραμα Gy_MIL-53_PVF

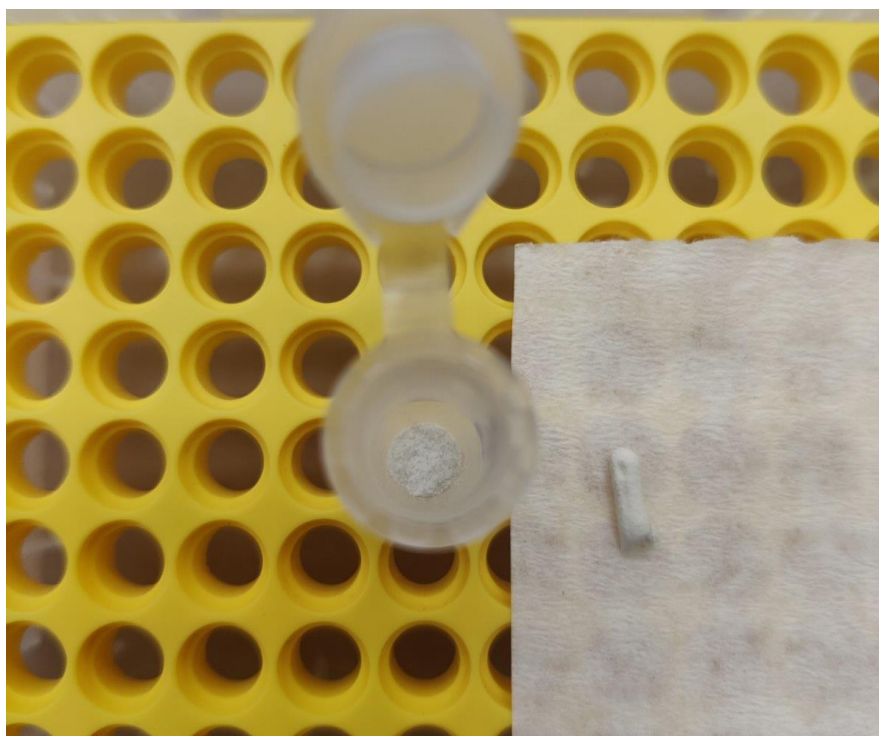
Για τη κατασκευή του πειράματος 3, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό ο Γύψος, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(Al) και ως συγκολλητικό υλικό, το PVF. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Γύψου, 50 mg από το MIL-53(Al) και 186 mg από το διάλυμα PVF. Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 26, καθώς

και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν μπεζ χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Γύψου.

Πίνακας 5: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του τρίτου νέου σύνθετου υλικού Gy_MIL-53_PVF.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg
Gypsum	MIL-53(Al)	PVF/DMF 5%
400	50	186



Εικόνα 26: Νέο σύνθετο υλικό Gy_MIL-53_PVF.

5.5 Πείραμα RC_MIL-53_Bent

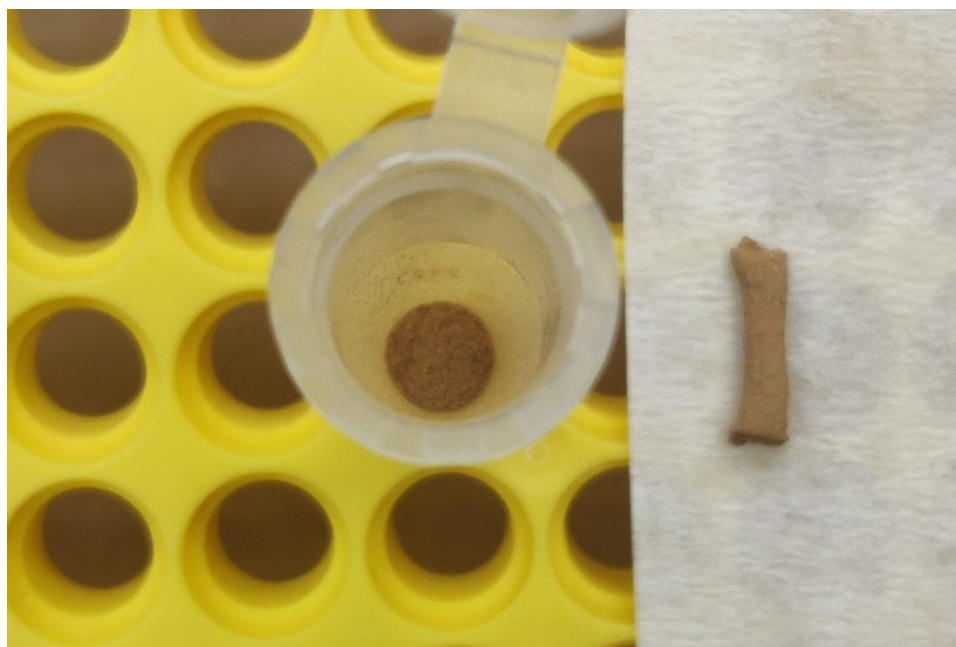
Για τη κατασκευή του πειράματος 4, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(Al) και ως συγκολλητικό υλικό, ο Μπετονίτης. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Ανακυκλωμένου Κεραμικού, 50 mg από το MIL-53(Al) και 37,5 mg από το Bentonite και 226 mg νερό (το νερό χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στο Μπετονίτη, καθώς επίσης, ο Μπετονίτης είχε περιεκτικότητα 15% σε αυτά τα τρία πειράματα). Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε

φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 27 καθώς και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν πορτοκαλί χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Ανακυκλωμένου Κεραμικού.

Πίνακας 6: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του τέταρτου νέου σύνθετου υλικού.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg	H₂O mg
Recycled Ceramic	MIL-53(Al)	BENTONITE	H₂O
400,0	50,0	37,5	226,0



Εικόνα 27: Νέο σύνθετο υλικό RC_MIL-53_Bent.

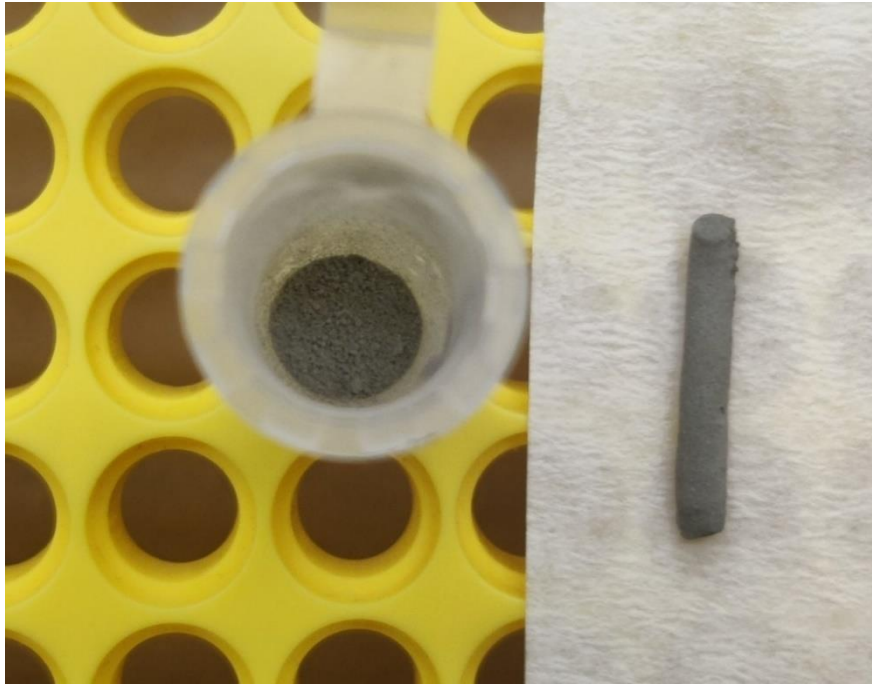
5.6 Πείραμα Cem_MIL-53_Bent

Για τη κατασκευή του πειράματος 5, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό το Τσιμέντο, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(AI) και ως συγκολλητικό υλικό, ο Μπετονίτης. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Τσιμέντου, 50 mg από το MIL-53(AI) και 37,5 mg από το Bentonite και 249 mg νερό. Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 28, καθώς και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν γκρι χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Τσιμέντου.

Πίνακας 7: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του πέμπτου νέου σύνθετου υλικού Cem_MIL-53_Bent.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg	H₂O mg
Cement	MIL-53	BENTONITE	H₂O
400,0	50,0	37,5	249,0



Εικόνα 28: Νέο σύνθετο υλικό Cem_MIL-53_Bent.

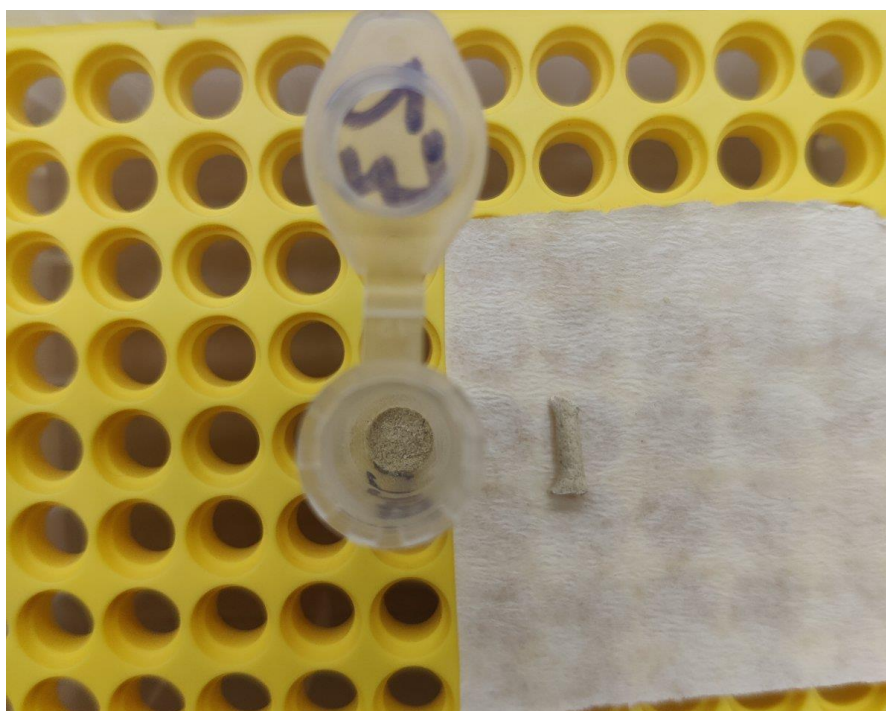
5.7 Πείραμα Gy_MIL-53_Bent

Για τη κατασκευή του πειράματος 6, χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό ο Γύψος, ως Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, το MIL-53(Al) και ως συγκολλητικό υλικό, ο Μπετονίτης. Αρχικά, η διαδικασία ξεκίνησε με τη ζύγιση των υλικών. Χρειάστηκαν 400 mg Ανακυκλωμένου Κεραμικού, 50 mg από το MIL-53(Al) και 37,5 mg από το Bentonite και 250 mg νερό. Ύστερα, αναμείχθηκαν και τα τρία διαφορετικά υλικά, αναδεύτηκαν καλά και δημιουργήθηκε το πρώτο νέο σύνθετο υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε σε μία σύριγγα των 5 mL, στην οποία είχε φτιαχτεί μία εγκοπή, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το υλικό σε μορφή pellet, για να έχει τη κατάλληλη μορφή και να μπορέσει να μελετηθεί περαιτέρω.

Έπειτα, έμεινε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C), για 24 ώρες ενώ ήδη, κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια - pellets. Δημιουργήθηκαν περίπου 10 pellets από το υλικό. Από αυτά, κρατήθηκαν τα πιο κατάλληλα διαμορφωμένα για την μελέτη BET (ποροσιμετρία). Τα υπόλοιπα, πήραν τη μορφή πούδρας (σκόνης), μετά από την διάλυση τους σε ειδικό σκεύος, με γουδί. Η μορφή του υλικού και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζεται στην Εικόνα 29, καθώς και οι ποσότητες των συστατικών φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8). Να σημειωθεί ότι το νέο σύνθετο υλικό, απέκτησε ένα σχεδόν μπεζ χρώμα, το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το χρώμα του δομικού υλικού, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση του Γύψου.

Πίνακας 8: Υλικά και ποσότητες για την παρασκευή του έκτου νέου σύνθετου υλικού Gy_MIL-53_Bent.

BUILDING MATERIAL mg	MOF mg	BINDER mg	H₂O mg
Gypsum	MIL-53(Al)	BENTONITE	H₂O
400,0	50,0	37,5	250,0



Εικόνα 29: Νέο σύνθετο υλικό Gy_MIL-53_Bent.

5.8 Τα έξι νέα σύνθετα υλικά που δημιουργήθηκαν

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 9 και Πίνακας 10), εμφανίζονται τα υλικά και οι ποσότητες από κάθε υλικό που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι περιεκτικότητες (%) του μικροπορώδους υλικού. Φαίνεται ότι και στις έξι περιπτώσεις των νέων σύνθετων υλικών, η περιεκτικότητά τους σε MOF είναι περίπου 8%. Αυτή η ποσότητα, είναι αρκετά ικανοποιητική, έτσι ώστε να μπορέσουν τα υλικά να προσροφήσουν διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και να παραμείνουν αρκετά οικονομικά, καθώς δεν χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα από τη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή.

Πίνακας 9: Τα τρία νέα υλικά με συγκολλητικό υλικό το PVF, οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και η περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε MOF.

Sample	Building Material mg	MIL-53(Al) mg	PVF/DMF 5% mg	MOF %
RC_MIL-53_PVF	400,00	50,00	174,50	8,00
Cem_MIL-53_PVF	400,00	50,00	184,50	7,88
Gy_MIL-53_PVF	400,00	50,00	186,00	7,86

Πίνακας 10: Τα τρία νέα υλικά με συγκολλητικό υλικό τον Μπετονίτη, οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και η περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε MOF.

Sample	Building Material mg	MIL-53(Al) mg	BENT 15% mg	H ₂ O mg	MOF %
RC_MIL-53_Bent	400,00	50,00	37,50	226,00	7,00
Cem_MIL-53_Bent	400,00	50,00	37,50	249,00	6,57
Gy_MIL-53_Bent	400,00	50,00	37,50	250,00	6,78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, αναλύονται όλα τα αποτελέσματα από την δημιουργία των έξι νέων σύνθετων υλικών, από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά όλα τα υλικά μελετήθηκαν με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων Χ σε Κονιάματα (PXRD), που αποτελεί μία μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών, αλλά και αξιολογεί την κρυσταλλικότητά τους. Στην συνέχεια, μελετήθηκαν με την Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), για την διερεύνηση της θερμικής τους σταθερότητας και τέλος, έγιναν μετρήσεις Ποροσιμετρίας (BET), για την διερεύνηση των προσροφητικών τους ικανοτήτων, την ειδική τους επιφάνεια αλλά και το μέγεθος των πόρων.

6.1 Αποτελέσματα από Powder X-ray Diffraction (PXRD)

Από το PXRD, δημιουργήθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα. Σε αυτά, απεικονίζεται η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων Χ, που είναι αδιάστατη, σε σχέση με τη γωνία περίθλασης 2θ μετρημένη σε $^{\circ}$. Γενικότερα, η ύπαρξη απότομων κορυφών στο διάγραμμα, υποδεικνύει την κρυσταλλικότητα του υλικού. Η μεγαλύτερη κορυφή συνήθως, αναλογεί σε πιο κρυσταλλικό υλικό. Τα παρακάτω διαγράμματα είναι πολύ σημαντικά για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων και γι' αυτό το λόγο η μελέτη ξεκινάει με αυτή τη μέθοδο. Οι διάφορες κορυφές που εμφανίζονται στα νέα υλικά, ενδεχομένως να είναι αποτέλεσμα του δομικού υλικού, του MOF, ή του συγκολλητικού υλικού (Μπετονίτη). Το ενδιαφέρον σε αυτή τη μελέτη, είναι να αποδειχθεί εάν το νέο υλικό που δημιουργήθηκε στο εργαστήριο, διατηρεί την κρυσταλλικότητα που έχει το MOF, δηλαδή εάν οι κορυφές του εμφανίζονται και στο νέο σύνθετο υλικό.

Κάθε **δομικό υλικό** αποτελείται από ένα μείγμα, ανόργανων αλάτων, συνήθως ανθρακικών ή θεικών και διαφορετικά είδη οξειδίων. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν συνήθως υψηλή κρυσταλλικότητα στην περίθλαση ακτίνων Χ [152], [153]. Επομένως, σε κάθε περίπτωση, τα νέα σύνθετα υλικά θα παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, καθώς η περιεκτικότητά τους σε δομικό υλικό, δηλαδή σε **Ανακυκλωμένο Κεραμικό**, σε **Τσιμέντο** και σε **Γύψο** είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με την περιεκτικότητα των υπόλοιπων υλικών.

Αντιθέτως, η κρυσταλλικότητα του **MOF**, εξαρτάται από τη σύνθεση του προϊόντος. Γενικότερα, το **MIL-53(Al)**, παρουσιάζει χαμηλή κρυσταλλικότητα, σε σχέση με άλλα MOFs καθώς οι κορυφές του είναι σχετικά ευρείες [154]. Βέβαια, δεν παύει να είναι ένα υλικό με υψηλή κρυσταλλικότητα [155]. Όμως, σύμφωνα με τις μετρήσεις ποροσιμετρίας, που αναλύονται σε επόμενο κεφάλαιο, είναι ένα πορώδες υλικό το οποίο διαθέτει πολύ καλή ειδική επιφάνεια και δίκτυο. Αυτό που μελετάται δηλαδή, είναι αν οι κορυφές του συγκεκριμένου υλικού εμφανίζονται στο δείγμα και έτσι φαίνεται αν τελικά, διατηρείται το δίκτυό του μέσα σε αυτό.

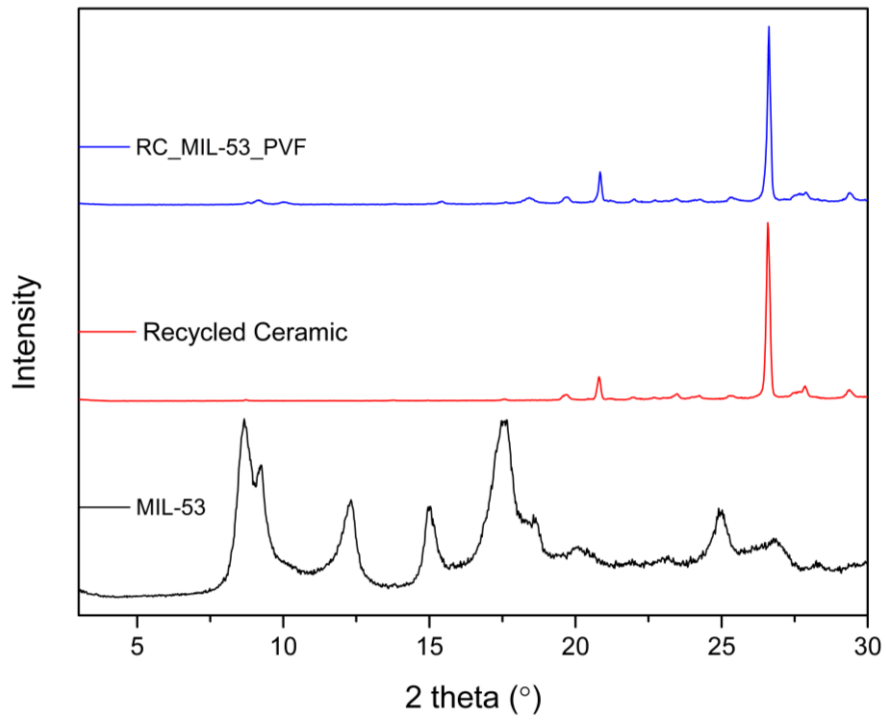
Όσον αφορά το συγκολλητικό υλικό **PVF** [156], επειδή είναι οργανικό, δεν αναμένεται να παρουσιάσει πολλές κορυφές ή γενικότερα κάποια κρυσταλλικότητα, καθώς χαρακτηρίζεται ως άμορφο υλικό. Για το λόγο αυτό, δεν συμπεριλαμβάνεται σε κανένα από τα παρακάτω διαγράμματα που περιέχουν το συγκεκριμένο συγκολλητικό υλικό. Αντιθέτως, στα δείγματα στα οποία χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό υλικό ο **Μπετονίτης**, απεικονίζεται και το συγκεκριμένο υλικό, στα αντίστοιχα γραφήματα. Αυτό συμβαίνει διότι, ο Μπετονίτης δεν είναι

ακριβώς οργανικό υλικό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως δομικό υλικό [119] και γενικότερα, υπάρχει η περίπτωση ύπαρξης κάποιου ανόργανου στοιχείου, το οποίο έχει τη δυνατότητα να περιθλά.

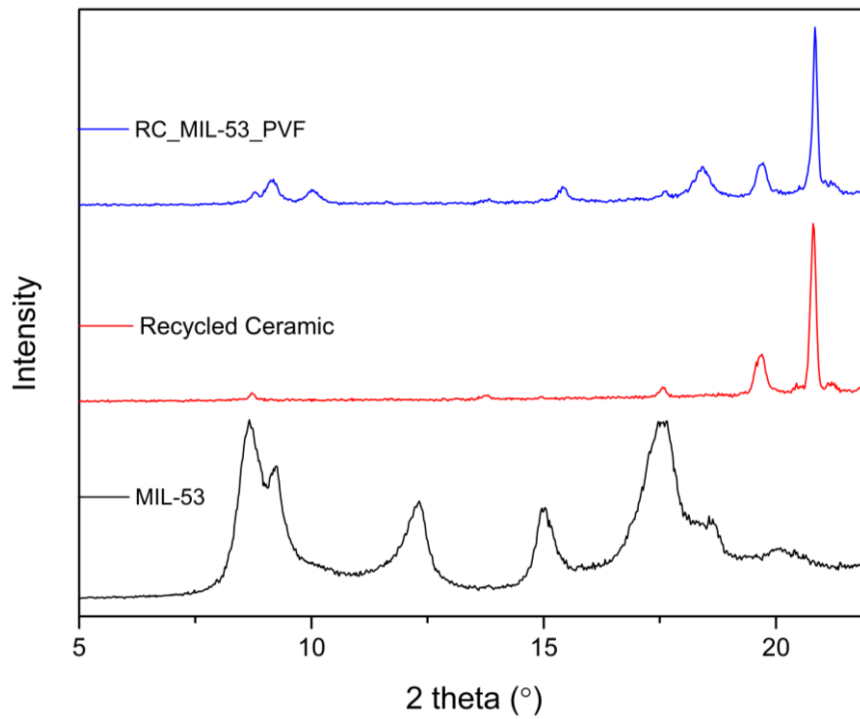
Επιπροσθέτως, όσον αφορά τη μελέτη των συγκεκριμένων διαγραμμάτων, να σημειωθεί ότι έχουν δημιουργηθεί 12 διαφορετικά διαγράμματα και όχι 6, όπως ήταν το αναμενόμενο, καθώς, για το κάθε νέο υλικό, αλλά και για τα συστατικά του, έχουν δημιουργηθεί δύο διαφορετικά διαγράμματα. Στα αρχικά διαγράμματα απεικονίζεται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ένταση των περιθλώμενων ακτίνων X σε γωνίες 3° μέχρι 30° , ενώ στα επόμενα διαγράμματα, έχει γίνει μεγέθυνση της περιοχής, έτσι ώστε να φανούν πιο καθαρά τα αποτελέσματα. Να τονιστεί επίσης, ότι η ποσότητα της Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη ποσότητα του δομικού υλικού που περιέχεται μέσα στο σύνθετο μικροπορώδες υλικό, οπότε αυτό ενδεχομένως, να επηρεάσει τα αποτελέσματα και να μην εμφανίζονται ξεκάθαρα οι κορυφές που προέρχονται από το MIL-53(Al). Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε MOF, υπολογίζεται περίπου 8%, όπως αναφέρει ο Πίνακας 9 και ο Πίνακας 10. Όμως, ενώ μπορεί οι κορυφές αυτές να είναι μικρές και όχι τόσο απότομες, είναι πολύ σημαντικές για τη μελέτη των νέων σύνθετων υλικών και είναι αυτές οι οποίες πρέπει να εντοπιστούν.

6.1.1 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_PVF στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 30 και Εικόνα 31), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **RC_MIL-53_PVF**, αλλά και τα συστατικά του, εκτός από το PVF. Αρχικά, φαίνεται ότι υπάρχουν τρεις κορυφές στο υλικό που μελετάται, που εντοπίζονται από τη γωνία 2θ ίση με $8,5^\circ$ έως και 10° . Φαίνεται ότι σε αυτές τις τιμές, υπάρχει μία μικρή κορυφή που εμφανίζεται στο Ανακυκλωμένο Κεραμικό και δύο κορυφές που εμφανίζονται στο MIL-53(Al). Το νέο, υλικό φαίνεται να εμφανίζει και τις τρεις αυτές κορυφές και είναι ενδιαφέρον, ότι οι κορυφές που έχει λόγω του MOF, εμφανίζουν μία μικρή μετατόπιση στο νέο υλικό. Επιπροσθέτως, φαίνονται αρκετά έντονες και οι κορυφές που βρίσκονται στη γωνία 2θ ίση με 15° , αλλά και $17,5^\circ$, που φαίνεται να οφείλονται και πάλι στη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή. Τέλος, είναι απόλυτα εμφανές ότι η απότομη κορυφή που εμφανίζεται περίπου στις 26° περίπου είναι λόγω του δομικού υλικού και για αυτό στο δεύτερο διάγραμμα, δεν συμπεριλαμβάνεται. Όμως, υπάρχει και μία άλλη απότομη κορυφή στο δομικό υλικό, που εμφανίζεται και στο RC_MIL-53_PVF περίπου στις 21° . Συμπερασματικά, προκύπτει ότι το RC_MIL-53_PVF, διατηρεί τη κρυσταλλικότητα του και δεν χάνεται λόγω της παρουσίας του PVF μέσα σε αυτό. Φαίνεται ότι το κεραμικό, παρουσιάζει υψηλότερες κορυφές, καθώς είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι το MIL-53(Al). Παρόλα αυτά, με το σχήμα που έχει υποστεί μεγέθυνση, φαίνεται ότι οι κορυφές του MIL-53(Al), αν και είναι σχετικά άμορφες, εμφανίζονται και στο RC_MIL-53_PVF, επομένως, δεν χάνεται το μικροπορώδες υλικό μέσα στο δείγμα.



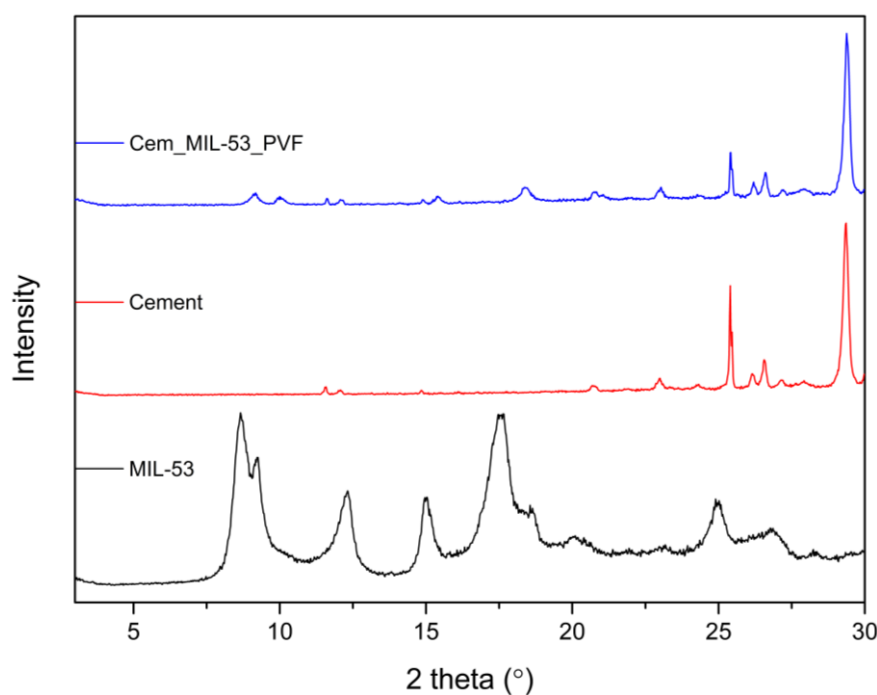
Εικόνα 30: Αποτελέσματα από το PXRД για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.



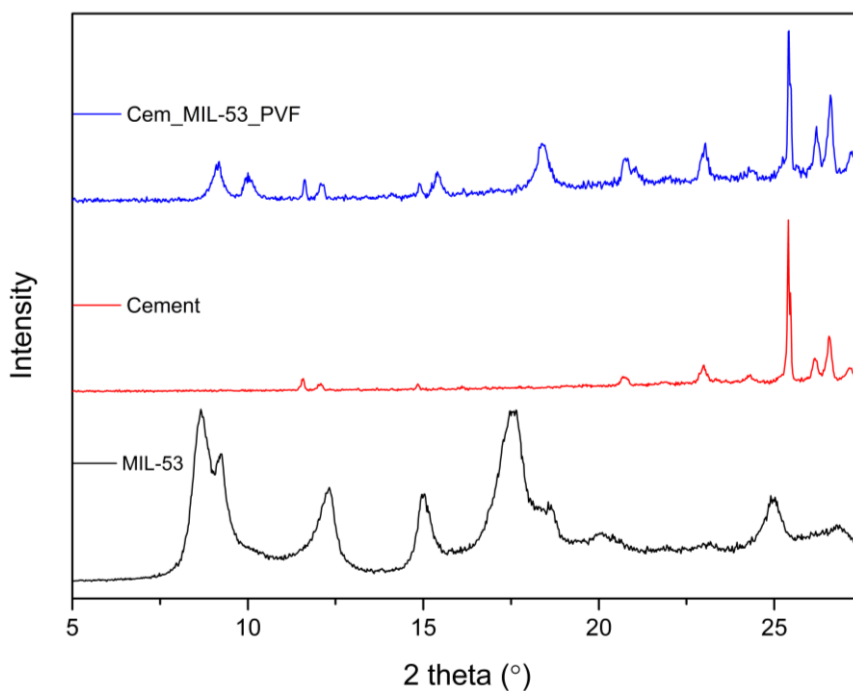
Εικόνα 31: Αποτελέσματα από το PXRД για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 22°.

6.1.2 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_PVF στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 32 και Εικόνα 33), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **Cem_MIL-53_PVF**, αλλά και τα συστατικά του, εκτός από το PVF. Αρχικά, φαίνεται ότι υπάρχουν δύο κορυφές στο υλικό που μελετάται, που εντοπίζονται από τη γωνία 2θ ίση με $8,5^\circ$ έως και 10° . Φαίνεται ότι σε αυτές τις τιμές και οι δύο κορυφές σχετίζονται με τις κορυφές που εμφανίζονται στο MIL-53(Al), όπως εντοπίστηκαν και στο προηγούμενο υλικό. Οι κορυφές αυτές, εμφανίζουν όπως και πριν, μία μικρή μετατόπιση στο νέο υλικό. Επιπροσθέτως, φαίνεται αρκετά έντονη και μια κορυφή που βρίσκεται στη γωνία 2θ ίση με $17,5^\circ$, που οφείλεται και πάλι στη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, έχοντας μία μικρή μετατόπιση. Τέλος, είναι απόλυτα εμφανές ότι οι απότομες κορυφές που εμφανίζεται περίπου στις 25° και στις 30° περίπου, είναι λόγω του δομικού υλικού. Συμπερασματικά, φαίνεται το Cem_MIL-53_PVF, να διατηρεί τις ευρείες κορυφές του MIL-53(Al) και να μην εξαφανίζεται το δίκτυό του μέσα σε αυτό.



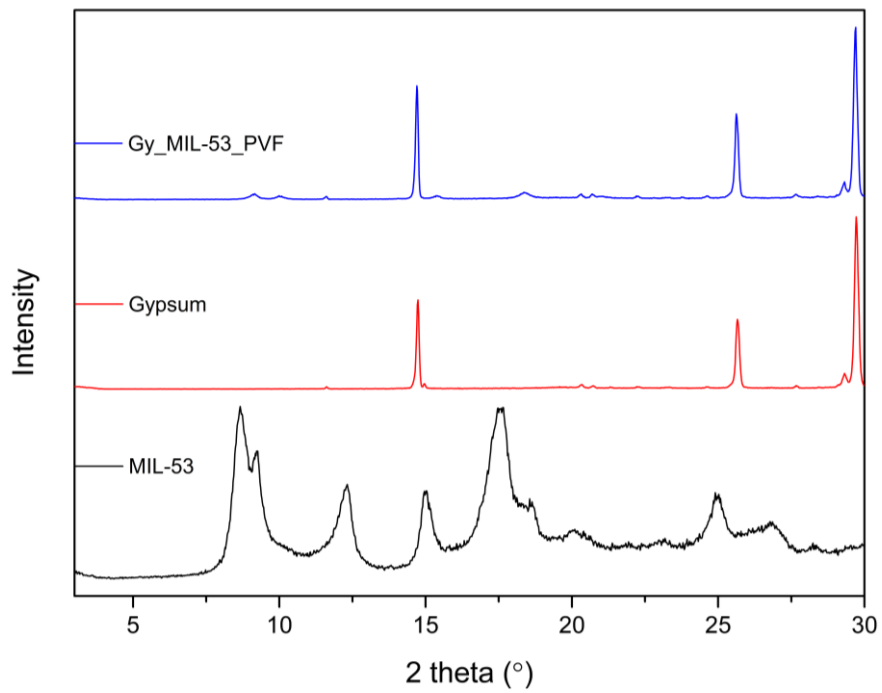
Εικόνα 32: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.



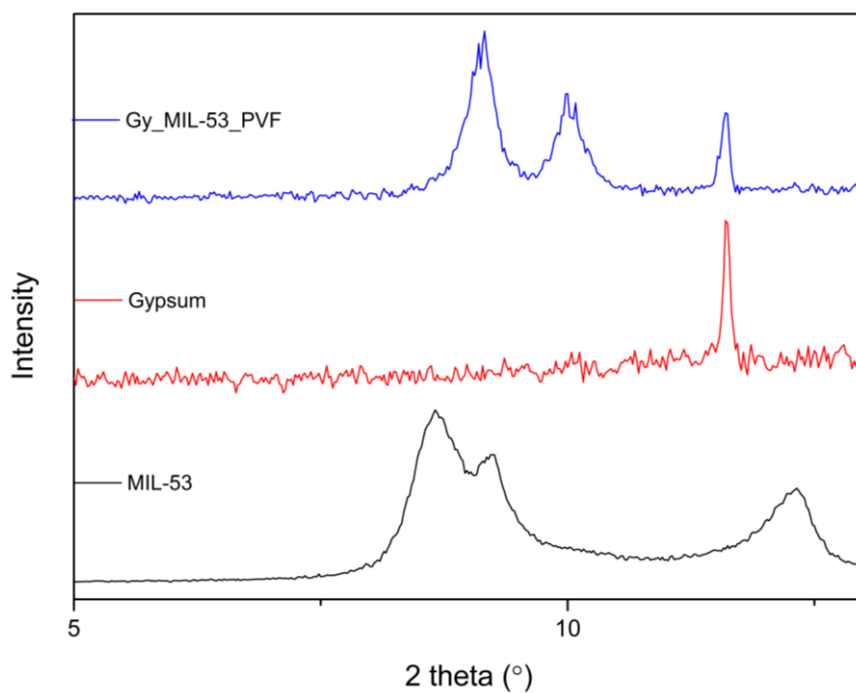
Εικόνα 33: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5^ο έως 27,5^ο.

6.1.3 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_PVF στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 34 και Εικόνα 35), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **Gy_MIL-53_PVF**, αλλά και τα συστατικά του, εκτός από το PVF. Αρχικά, φαίνεται ότι υπάρχουν στο υλικό που μελετάται, οι δύο κορυφές που εμφανίζονται στο MOF σε γωνία 2θ ίση με 8,5^ο έως και 10^ο, όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν είναι πολύ εμφανής η παρουσία τους. Ακόμα, ίσως φαίνεται και η ύπαρξη μίας μικρής κορυφής στις 17,5^ο, που ευθύνεται στο MOF. Όμως, εκτός από το ότι οι συγκεκριμένες κορυφές, είναι δυσδιάκριτες, φαίνεται ότι όλες οι υπόλοιπες ευθύνονται αποκλειστικά στο δομικό υλικό, όπως για παράδειγμα, οι κορυφές που βρίσκονται, στις 25^ο και στις 30^ο, περίπου. Συμπερασματικά, στην περίπτωση του Gy_MIL-53_PVF, υπάρχουν οι κορυφές του MIL-53(Al), όμως δεν είναι τόσο εμφανείς, όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις.



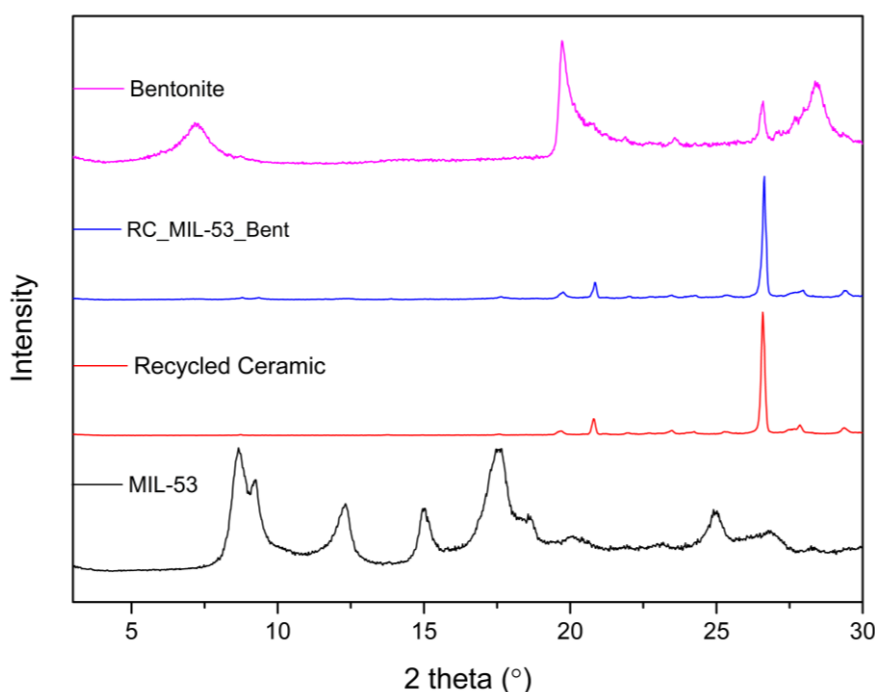
Εικόνα 34: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.



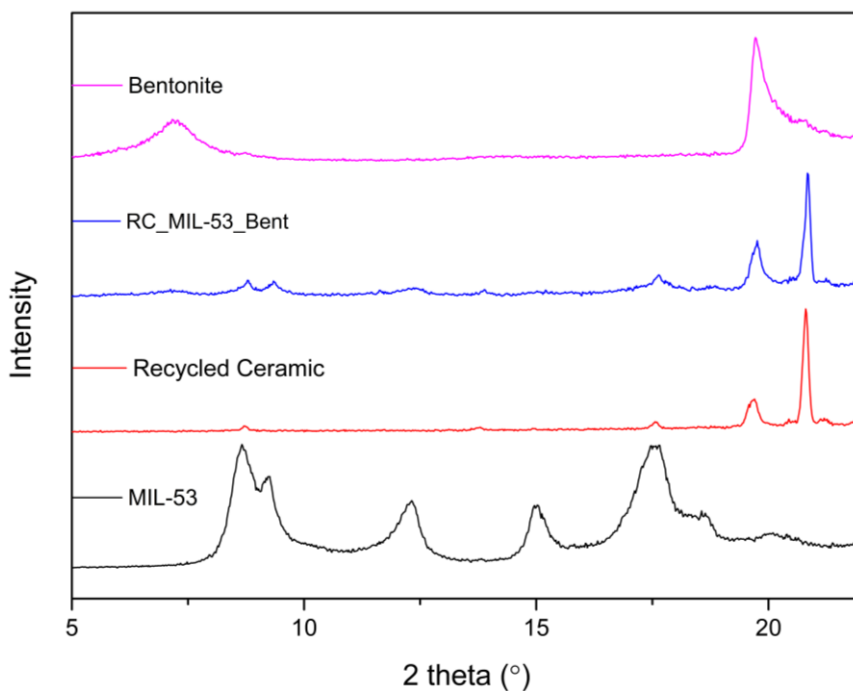
Εικόνα 35: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 13°.

6.1.4 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_Bent στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 36 και Εικόνα 37), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **RC_MIL-53_Bent**, αλλά και τα συστατικά του. Αρχικά, παρατηρείται ότι σε αυτές τις περιπτώσεις υλικών, δηλαδή στα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, απεικονίζεται στα συγκεκριμένα διαγράμματα και η κρυσταλλικότητα αυτού. Ο Μπετονίτης, εμφανίζει μία πολύ ευρεία κορυφή στις $7,5^\circ$ περίπου που ίσως να εντοπίζεται λίγο στο νέο υλικό, όμως γενικότερα δεν φαίνεται να έχει μεγάλη επιρροή σε αυτό. Επίσης, φαίνεται ότι και σε αυτή τη περίπτωση, οι κορυφές που σχηματίζονται στο νέο υλικό στις $8,5^\circ$ έως και 10° , προέρχονται από το MIL-53(Al). Επιπλέον, το υλικό, εμφανίζει και διάφορες απότομες κορυφές, που προέρχονται από το δομικό υλικό, δηλαδή το ανακυκλωμένο κεραμικό. Συμπερασματικά, φαίνεται το RC_MIL-53_Bent, να εμφανίζει κορυφές που προέρχονται από το μικροπορώδες υλικό, ακόμα και αν αυτές είναι ευρείες και έτσι, να διατηρεί το δίκτυο του MIL-53(Al).



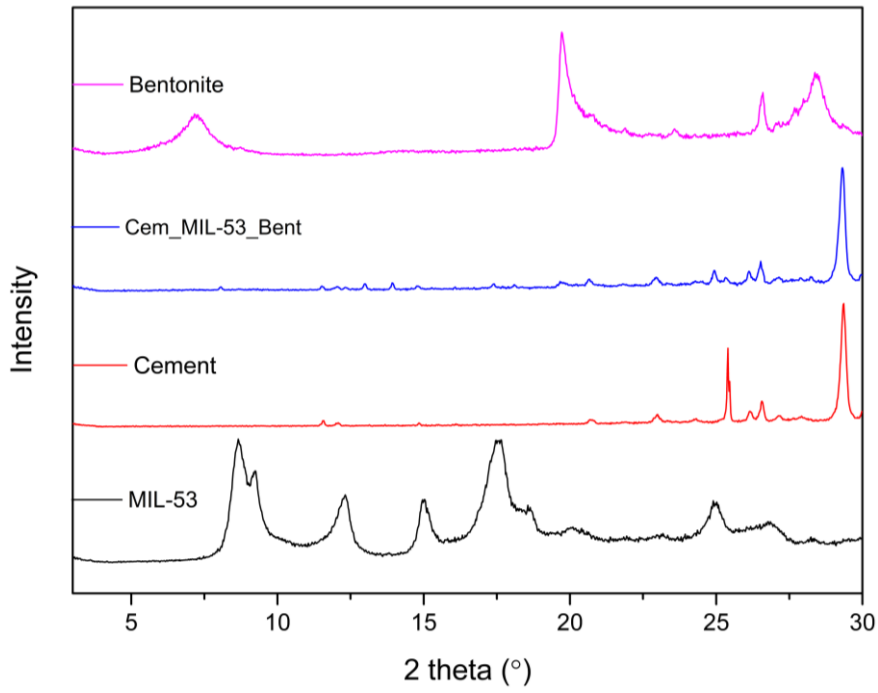
Εικόνα 36: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.



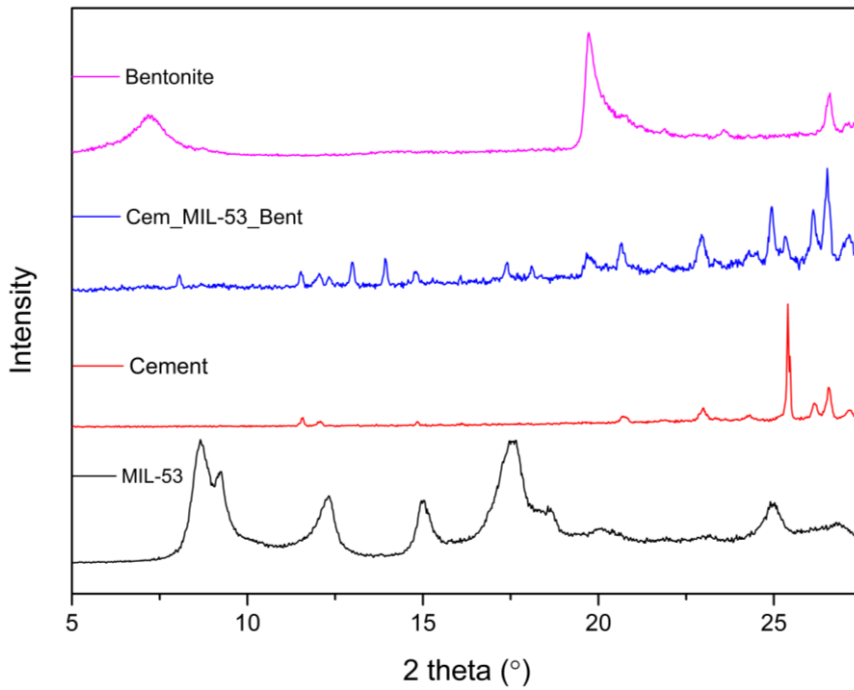
Εικόνα 37: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 22°.

6.1.5 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_Bent στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 38 και Εικόνα 39), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **Cem_MIL-53_Bent**, αλλά και τα συστατικά του. Στο συγκεκριμένο υλικό, δεν φαίνεται να έχει κάποια σημαντική επιρροή η μορφή του Μπετονίτη, καθώς δεν εμφανίζεται ξεκάθαρα κάποια κορυφή που προέρχεται από αυτόν. Επίσης, φαίνεται ότι και σε αυτή τη περίπτωση, σχηματίζονται στο νέο υλικό μία κορυφή στις $8,5^\circ$, αλλά και μία που σχηματίζεται στις 18° περίπου, που προέρχονται από το MIL-53(Al). Επιπλέον, το υλικό, εμφανίζει και διάφορες απότομες κορυφές, που προέρχονται από το δομικό υλικό, δηλαδή το Τσιμέντο. Συμπερασματικά, φαίνεται στο Cem_MIL-53_Bent, να εμφανίζονται κορυφές από το MIL-53(Al) και να μην εξαφανίζεται το δίκτυό του.



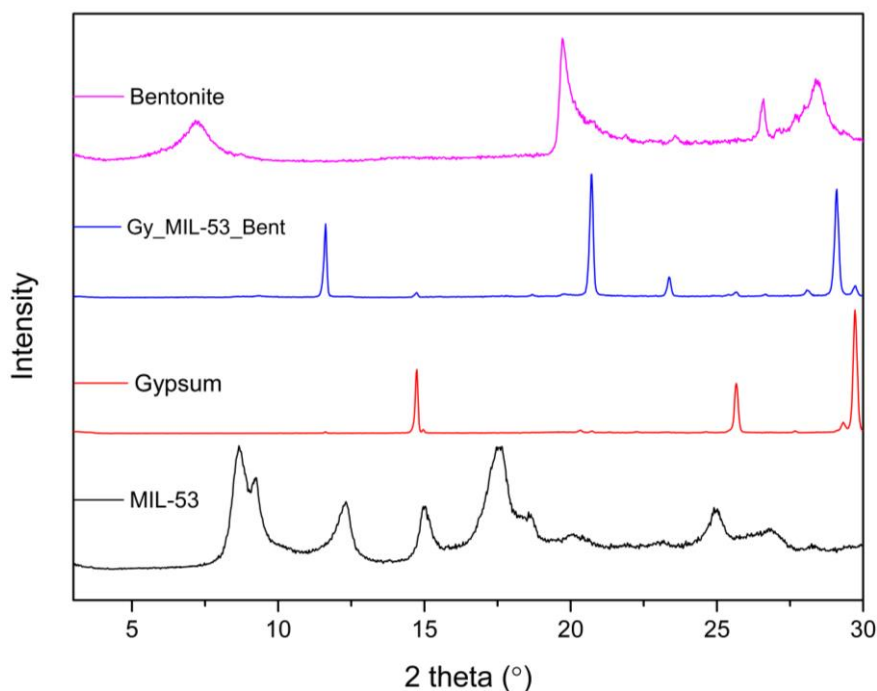
Εικόνα 38: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.



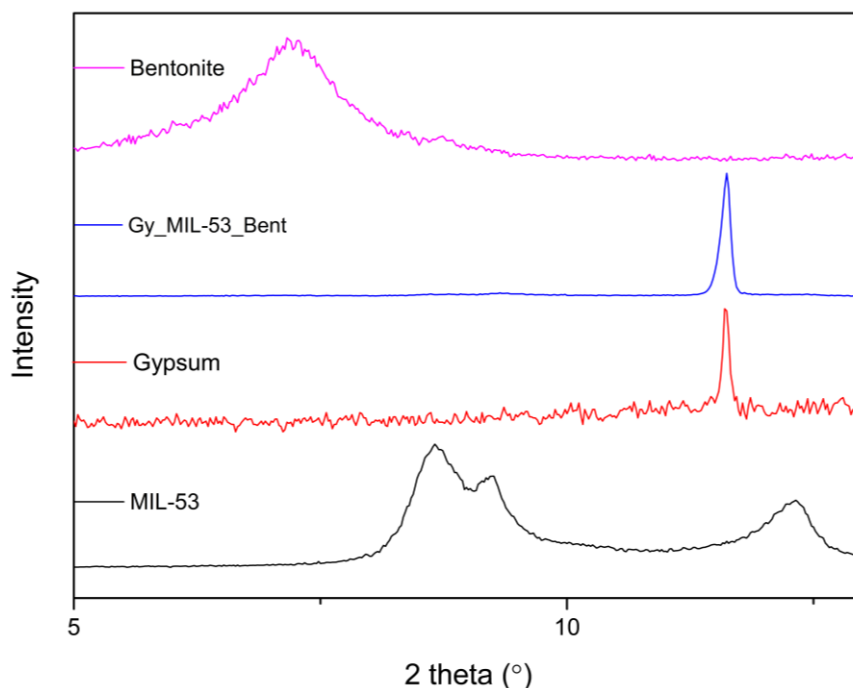
Εικόνα 39: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του, σε zoom από 5° έως 27,5°.

6.1.6 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_Bent στο PXRD

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (Εικόνα 40 και Εικόνα 41), εμφανίζεται η ένταση των ακτίνων X, σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ για το υλικό **Gy_MIL-53_Bent**, αλλά και τα συστατικά του. Αρχικά, φαίνεται ότι δεν υπάρχουν στο υλικό που μελετάται, οι δύο κορυφές που εμφανίζονται στο MOF σε γωνία 2θ ίση με $8,5^\circ$ έως και 10° , όπως στις περισσότερες από τις προηγούμενες περιπτώσεις. Αν παρατηρηθεί όμως το διάγραμμα το οποίο έχει υποστεί μεγέθυνση, φαίνεται να υπάρχουν στο νέο υλικό, αλλά να είναι πολύ μικρές. Επιπροσθέτως, φαίνεται να εμφανίζεται μία κορυφή που ενδεχομένως να οφείλεται στο Μπετονίτη, στις 22° περίπου και φαίνεται επίσης να εμφανίζει μια ελαφρά μετατόπιση. Ακόμα φαίνεται ότι, η πιο έντονη κορυφή που εμφανίζεται στο νέο σύνθετο υλικό είναι περίπου στις $11,5^\circ$ και προέρχεται από το δομικό υλικό, δηλαδή σε αυτή τη περίπτωση από το Γύψο. Συμπερασματικά, στην περίπτωση του Gy_MIL-53_Bent, οι κορυφές του MIL-53(A1), είναι πιο δυσδιάκριτες, όμως δεν παύουν να υπάρχουν και επομένως, δεν χάνεται το δίκτυό του.



Εικόνα 40: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.



Εικόνα 41: Αποτελέσματα από το PXRD για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent σε zoom από 5° έως 13°.

6.2 Αποτελέσματα από Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό της θερμικής σταθερότητας, των νέων σύνθετων υλικών που δημιουργήθηκαν. Να τονιστεί, ότι στα περισσότερα δείγματα που αναλύονται με τη μέθοδο TGA, παρατηρείται ένα κοινό χαρακτηριστικό στα αντίστοιχα διαγράμματα. Αυτό, είναι η μικρή απώλεια μάζας μέχρι τους 100 °C, που αποδίδεται στην υγρασία των δειγμάτων, είτε στην αφαίρεση πτητικών συστατικών [134].

Όσον αφορά το **MIL-53(Al)**, φαίνεται ότι ξεκινάει από την αρχική του μάζα (100%), και στη συνέχεια, αρχίζει να χάνει κάποια από αυτή. Η θερμοκρασία στην οποία το MIL-53(Al), καταρρέει είναι περίπου 500 °C έως και 600 °C και εκεί συναντάται η απότομη πτώση της μάζας του. Αυτό συμβαίνει διότι σε εκείνη τη θερμοκρασία, διαλύεται το οργανικό κομμάτι, δηλαδή ο υποκαταστάτης που συγκρατεί τα μέταλλα και έτσι παύει να υφίσταται το δίκτυο του MOF. Σε όλα τα διαγράμματα, αυτό το βήμα, σημειώνεται με τη γκρι περιοχή. Γενικότερα, το MIL-53(Al), παρουσιάζει καλή θερμική σταθερότητα και αρχίζει να αποδομείται σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία.

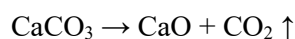
Όσον αφορά το **PVF**, που χρησιμοποιήθηκε ως συγκολλητικό υλικό, είναι οργανικό, επομένως, ως οργανικό πολυμερές, αποδομείται νωρίτερα, από το MOF, αλλά και από τα δομικά υλικά, που περιέχουν ανόργανα άλατα και οξείδια. Επίσης, η απώλεια μάζας, που εμφανίζεται από τους 150°C, έως και τους 400°C, στα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, ενδεχομένως να οφείλεται στον διαλύτη DMF, που μπορεί να μην έχει αφαιρεθεί πλήρως από το πορώδες του MOF. Αναλύοντας το PVF, σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που δημιουργήθηκαν με αυτό, φαίνεται ότι στη θερμοκρασία των 300 °C έως 400 °C περίπου, συμβαίνει η κατάρρευσή του και εμφανίζεται στο διάγραμμα με τη περιοχή που είναι χρωματισμένη με το ροζ χρώμα. Επιπλέον, μέχρι τους 800 °C, εξαφανίζεται περίπου ολόκληρη η μάζα του. Να σημειωθεί ότι, καθώς το συγκεκριμένο υλικό είναι οργανικό, το

αποτέλεσμα που βγήκε, δηλαδή ότι καίγεται τελείως και παραμένει ως στάχτη, είναι αυτό που αναμενόταν. Γενικότερα, τα οργανικά υλικά, είναι πιθανό να καούν τελείως και να παραμείνουν ως μορφή στάχτης.

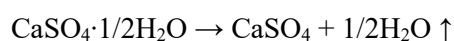
Αντιθέτως, ο **Μπετονίτης**, που χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό υλικό, δεν είναι ξεκάθαρα οργανικός και φαίνεται ότι έχει μία πολύ διαφορετική συμπεριφορά, συγκριτικά με το PVF. Σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών που δημιουργήθηκαν και είχαν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, φαίνεται ότι η κατάρρευση του εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 700 °C και η περιοχή αυτή σημειώνεται στο διάγραμμα με το ροζ χρώμα. Με βάση μία έρευνα που χαρακτήρισε το Μπετονίτη με χημική, αλλά και θερμική ανάλυση, φαίνεται ότι ο Μπετονίτης, παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο και αλουμίνα και μικρές ποσότητες σιδήρου(III), ασβεστίου και μαγνησίου. Το αποτέλεσμα της θέρμανσης, είναι η αποσύνθεση ορυκτών αργίλου, καθώς και η αύξηση της περιεκτικότητας σε πυρίτιο και αλουμίνα [157].

Στα υλικά με το **Ανακυκλωμένο Κεραμικό**, φαίνεται ότι δεν υπάρχει ουσιαστικά απώλεια μάζας μέχρι και τους 800 °C, παρά μόνο αφαίρεση της υγρασίας, των αλάτων και των οξειδίων. Για αυτό το λόγο δεν σημειώνεται κάποιο βήμα με συγκεκριμένο χρώμα επάνω στα διαγράμματα. Ωστόσο, αυτό που μπορεί όμως να παρατηρηθεί είναι μία πολύ μικρή απώλεια βάρους, γύρω στους 570 °C, λόγω της εναλλαγής φάσης του α-χαλαζία σε β-χαλαζία [158].

Όσον αφορά το **Τσιμέντο**, φαίνεται ότι πρόκειται για ένα υλικό που έχει παρόμοια θερμική ευστάθεια με το ανακυκλωμένο κεραμικό, δηλαδή, η μάζα του παραμένει σχεδόν αναλλοίωτη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως, στην θερμοκρασία των 700 °C περίπου, φαίνεται ότι υπάρχει μία απότομη απώλεια μάζας. Σε αυτή τη φάση, το συγκεκριμένο βήμα εμφανίζεται με το κόκκινο χρώμα στα διαγράμματα. Αυτή η μικρή απώλεια μάζας στους 700°C, αποδίδεται στην απανθρακοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου και φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση [159].



Όσον αφορά το **Γύψο**, φαίνεται ότι παρουσιάζει αρκετά διαφορετική θερμική ευστάθεια σε σχέση με το ανακυκλωμένο κεραμικό και το τσιμέντο, καθώς η κατάρρευση της μάζας του συμβαίνει σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, περίπου λίγο πριν τους 200 °C. Το συγκεκριμένο σημείο, εμφανίζεται στα διαγράμματα με κόκκινο χρώμα. Επομένως, αυτή η απώλεια μάζας του, περίπου στους 150 °C, αποδίδεται στην αφυδάτωση του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, που φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις [159].

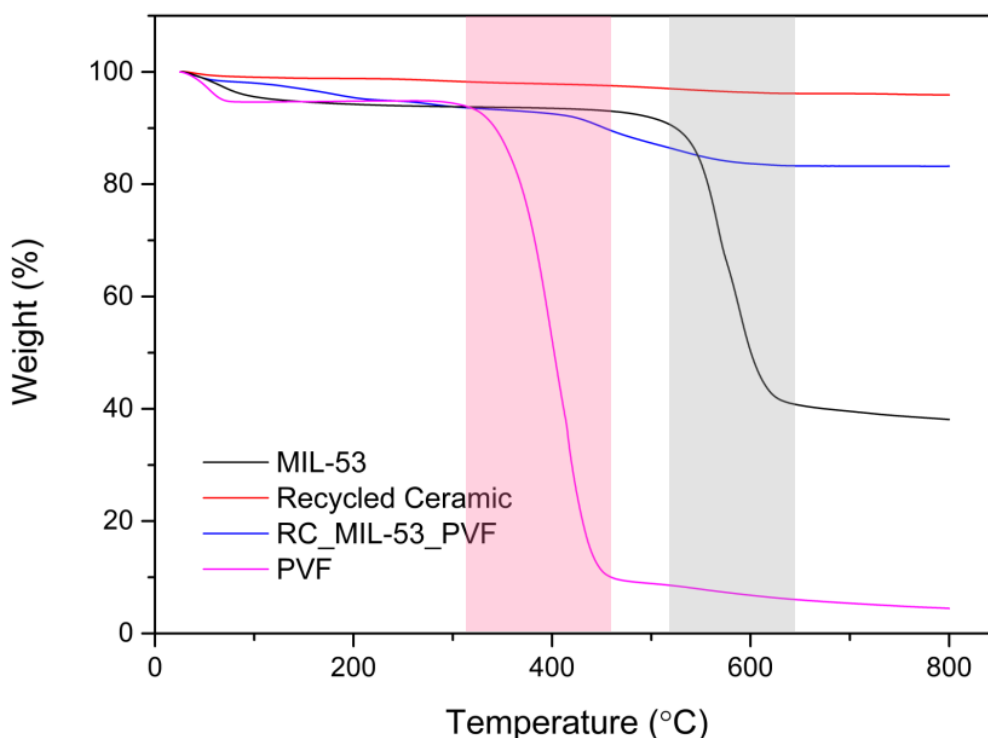


Συμπερασματικά, όλα τα **Δομικά Υλικά** που χρησιμοποιήθηκαν, αντέχουν σε συνθήκες με υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που είναι αναμενόμενο, καθώς αυτά είναι υλικά που υπάρχουν στα κτίρια και πρέπει να μπορούν να αντέχουν σε αντίξοες συνθήκες.

6.2.1 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_PVF στο TGA

Αρχικά, στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 42) εμφανίζονται το MIL-53(Al), το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, το PVF και το πρώτο νέο υλικό που δημιουργήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, δηλαδή το **RC_MIL-53_PVF**. Με βάση αυτό, μπορούν να βγουν διάφορα συμπεράσματα για τη θερμική ευστάθεια των συγκεκριμένων υλικών. Όλα τα υλικά,

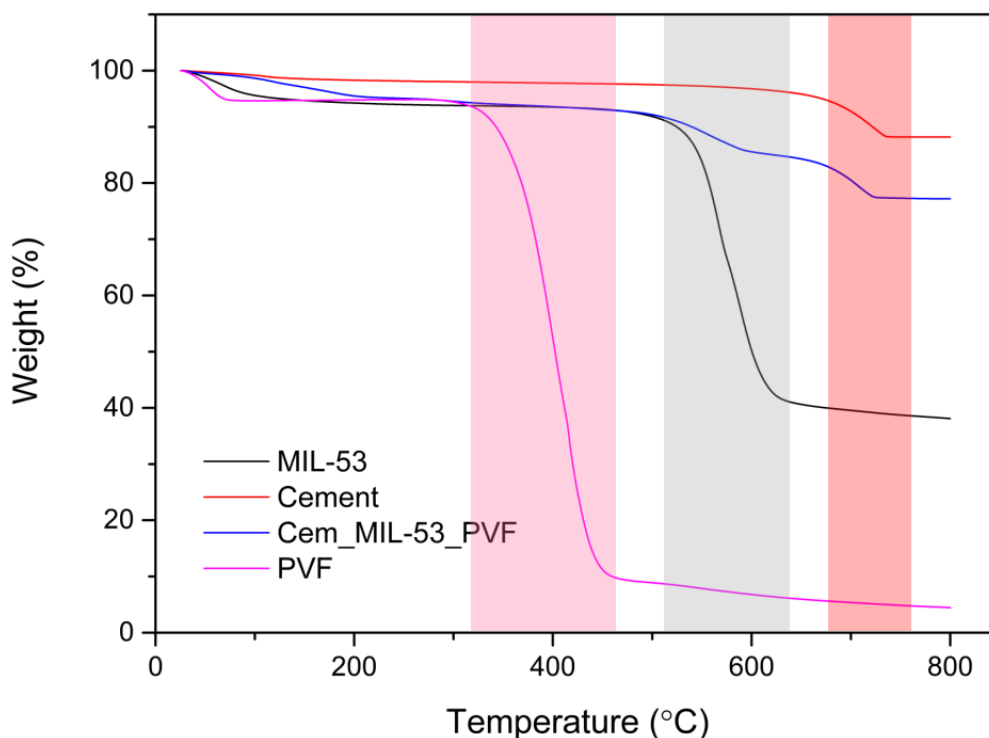
εκτός από το RC_MIL-53_PVF, έχουν ήδη σχολιαστεί επομένως, τώρα αναλύεται η καμπύλη του νέου σύνθετου υλικού. Αρχικά, συναντά μία πολύ μικρή απώλεια μάζας, λόγω της υγρασίας του δείγματος. Στην συνέχεια, ενώ παραμένει η μάζα του σχετικά σταθερή, περίπου στη θερμοκρασία των 400 °C, φαίνεται να παρουσιάζει μία μικρή πτώση, λόγω της καταστροφής του PVF. Επίσης, στη θερμοκρασία των 500 °C περίπου, φαίνεται να υπάρχει μία επιπλέον πτώση στην μάζα του, όπου οφείλεται στη καταστροφή της Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής. Ουσιαστικά, η μακροδομή του νέου υλικού, καταστράφηκε στη θερμοκρασία, όπου καταστράφηκε και το συγκολλητικό υλικό, στη συγκεκριμένη περίπτωση δηλαδή, το PVF. Επομένως, είναι εμφανές ότι το RC_MIL-53_PVF, είναι θερμικά ευσταθές και αντέχει μέχρι τη θερμοκρασία των 400 °C, χωρίς να καταρρέει.



Εικόνα 42: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα RC_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.

6.2.2 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_PVF στο TGA

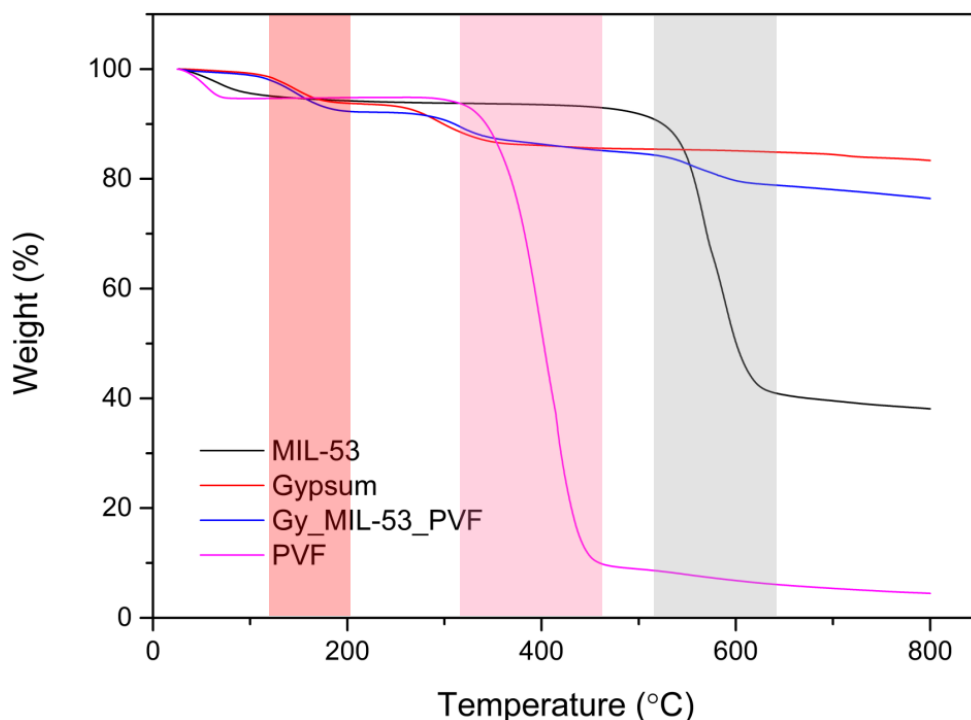
Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 43), αναπαριστάται το **Cem_MIL-53_PVF**, αλλά και τα υλικά που αναλύθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου, δηλαδή το MIL-53(Al), το PVF και στη θέση του ανακυκλωμένου κεραμικού, τώρα αναπαριστάται το τσιμέντο. Επομένως, Cem_MIL-53_PVF, φαίνεται ότι αρχικά, συναντά μία πολύ μικρή απώλεια μάζας, λόγω της υγρασίας του δείγματος. Σε αυτή τη περίπτωση, μόλις καταστρέφεται το PVF, αλλά και από την θερμοκρασία των 500 °C έως και 600 °C, υπάρχει μία πτώση, όπου είναι το σημείο όπου καταρρέει ουσιαστικά η μακροδομή του νέου σύνθετου υλικού. Αυτό συμβαίνει λόγω της καταστροφής του συγκολλητικού υλικού, αλλά και του MOF. Έπειτα, είναι εμφανές ότι και στην θερμοκρασία των 700 °C, έχει την ίδια απώλεια μάζας που εμφανίζει και το τσιμέντο και καταλήγει να διαθέτει μάζα, λίγο λιγότερη από το 80% της αρχικής του. Αυτό συμβαίνει λόγω της απανθρακοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου.



Εικόνα 43: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Cem_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.

6.2.3 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_PVF στο TGA

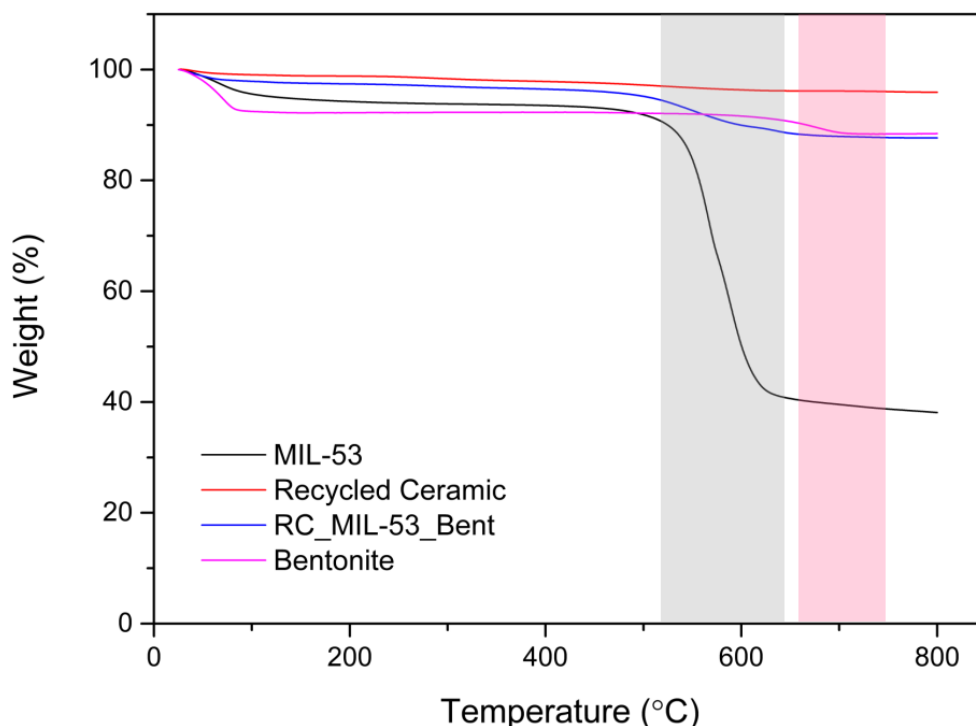
Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 44), αναπαριστάται το **Gy_MIL-53_PVF**, αλλά και τα υλικά που αναλύθηκαν και στην προηγούμενη περίπτωση, δηλαδή το MIL-53(AI), το PVF. Ως δομικό υλικό τώρα, αναπαριστάται ο γύψος. Αναλύοντας τη καμπύλη του Gy_MIL-53_PVF, φαίνεται ότι αρχικά συναντά μία πολύ μικρή απώλεια μάζας, λόγω της υγρασίας του δείγματος. Όμως στην θερμοκρασία των 150°C περίπου, εμφανίζει μια επιπλέον απώλεια μάζας, λόγω του γύψου, όπου αποδίδεται στην αφυδάτωση του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στην συνέχεια, φαίνεται ότι έχει παρόμοια πορεία με τη καμπύλη του γύψου, ενώ καθώς φτάνει η θερμοκρασία στους 400 °C, φαίνεται ότι υπάρχει μία μεγαλύτερη απώλεια μάζας του συγκεκριμένου υλικού, λόγω της καταστροφής του PVF. Επιπροσθέτως, φαίνεται να υπάρχει μία περαιτέρω απώλεια μάζας στη θερμοκρασία των 500°C, όπου είναι το σημείο όπου καταρρέει το MOF. Ουσιαστικά, όμως η μακροδομή του υλικού, καταρρέει στη θερμοκρασία, όπου καταστρέφεται το PVF.



Εικόνα 44: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Gy_MIL-53_PVF και τα συστατικά του.

6.2.4 Ανάλυση του υλικού RC_MIL-53_Bent στο TGA

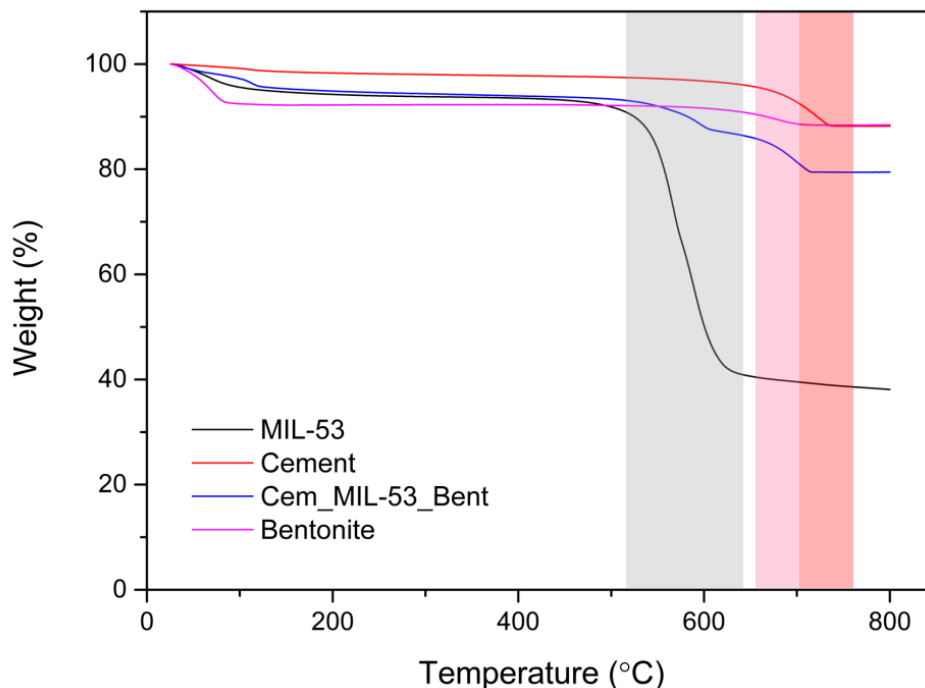
Αρχικά, στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 45) εμφανίζονται το MIL-53(Al), το Ανακυκλωμένο Κεραμικό, ο Μπετονίτης και το τέταρτο νέο υλικό που δημιουργήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, δηλαδή το **RC_MIL-53_Bent**. Με βάση αυτό, μπορούν να βγουν διάφορα συμπεράσματα για τη θερμική ευστάθεια των συγκεκριμένων υλικών. Αναλύοντας τη καμπύλη του υλικού RC_MIL-53_Bent, φαίνεται ότι στην αρχή, συναντά μία πολύ μικρή απώλεια μάζας, λόγω της υγρασίας του δείγματος. Στην συνέχεια, παραμένει σχετικά σταθερή και στην συνέχεια από τη θερμοκρασία των 550 °C, ξεκινά να μειώνεται περισσότερο και να γίνεται ίση περίπου με το 80% της αρχικής του μάζας. Αυτό συμβαίνει λόγω της κατάρρευσης του MOF, που εμφανίζεται με γκρι χρώμα στο διάγραμμα. Στο συγκεκριμένο σημείο φαίνεται να καταρρέει και η μακροδομή του υλικού. Η διάσπαση του μπετονίτη που συμβαίνει γύρω στους 700 °C, δεν φαίνεται να έχει σημαντική επιρροή στο νέο σύνθετο υλικό. Επομένως, είναι εμφανές ότι το υλικό που μελετάται, είναι θερμικά ευσταθές και αντέχει σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς να καταρρέει, καθώς επίσης και ότι ο Μπετονίτης είναι θερμικά σταθερότερος, από ότι το PVF.



Εικόνα 45: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα RC_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.

6.2.5 Ανάλυση του υλικού Cem_MIL-53_Bent στο TGA

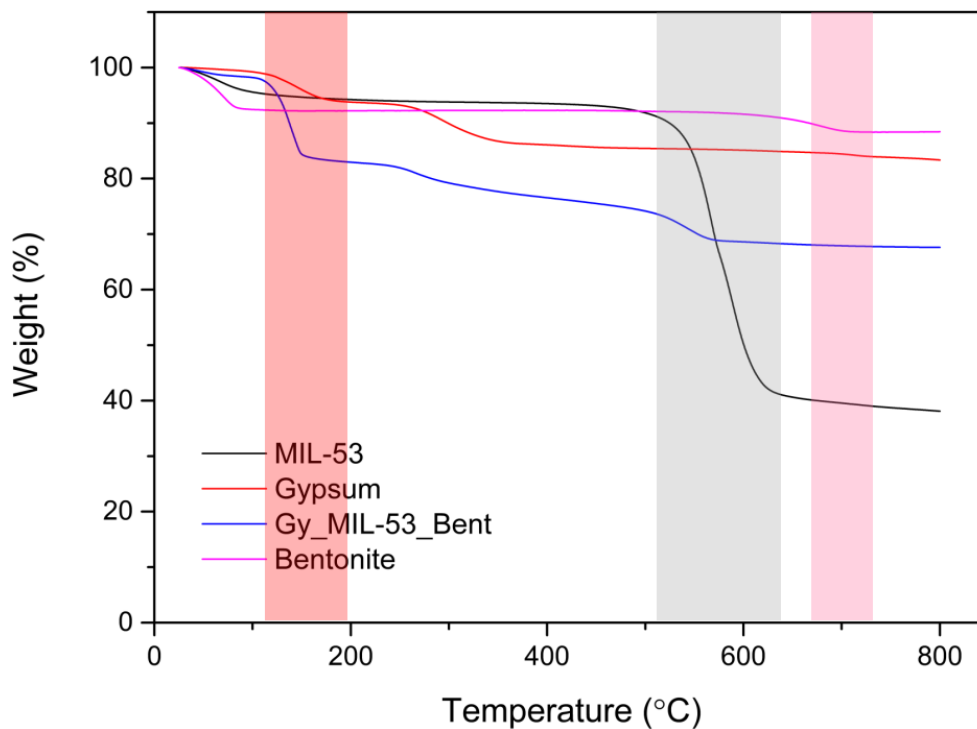
Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 46), αναπαριστάται το **Cem_MIL-53_Bent**, αλλά και τα υλικά που αναλύθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου, δηλαδή το MIL-53(A1), ο Μπετονίτης και το τσιμέντο. Αναλύοντας το Cem_MIL-53_Bent, φαίνεται ότι αρχικά, υπάρχει μία μικρή απώλεια στην μάζα του λόγω υγρασίας, ενώ στις θερμοκρασίες 500 °C έως και 600 °C, υπάρχει μία επιπλέον πτώση και διαθέτει πλέον λίγο περισσότερο από το 80% της μάζας του, λόγω κατάρρευσης του MOF. Στην συνέχεια, είναι εμφανές ότι, περίπου στη θερμοκρασία των 700 °C, εμφανίζει απώλεια μάζας που οφείλεται ενδεχομένως οφείλεται, στην διάσπαση του συγκολλητικού υλικού, δηλαδή του μπετονίτη που συμβαίνει λόγω αποσύνθεσης ορυκτών αργίλου, αλλά και στην κατάρρευση του τσιμέντου που οφείλεται στην απανθρακοποίηση του ανθρακικού ασβεστίου. Επομένως, το συγκεκριμένο υλικό είναι θερμικά ευσταθές και αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 46: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Cem_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.

6.2.6 Ανάλυση του υλικού Gy_MIL-53_Bent στο TGA

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 47), αναπαριστάται το **Gy_MIL-53_PVF**, αλλά και τα υλικά που αναλύθηκαν και στις προηγούμενες περιπτώσεις, δηλαδή το MIL-53(Al), ο Μπετονίτης και ο Γύψος. Αναλύοντας το Gy_MIL-53_Bent, φαίνεται ότι αρχικά, παρουσιάζει μία μικρή πτώση λόγω υγρασίας του δείγματος. Επιπροσθέτως, φαίνεται στη θερμοκρασία των 150 °C περίπου, αρχίζει να χάνει αρκετό ποσοστό της μάζας του και να φτάνει περίπου στο 80%, λόγω της κατάρρευσης του γύψου που οφείλεται, στην αφυδάτωση του $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Στην συνέχεια, συνεχίζει να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι που φτάνει και στη περιοχή κατάρρευσης του MIL-53(Al), που εκεί χάνει ακόμα περισσότερη από την εναπομείνασα μάζα. Γενικότερα, ο γύψος σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται να καταρρέει σε χαμηλή θερμοκρασία, όμως, η μακροδομή του συγκεκριμένου υλικού καταρρέει στην καταστροφή της Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής, δηλαδή σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία.



Εικόνα 47: Αποτελέσματα από το TGA για το πείραμα Gy_MIL-53_Bent και τα συστατικά του.

6.3 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας από Brunauer-Emmett-Teller (BET) – Πίνακας Αποτελεσμάτων

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11), εμφανίζονται τα αποτελέσματα που προήλθαν από τη ποροσιμετρία αζώτου(N₂) Brunauer-Emmett-Teller (BET). Στην πρώτη στήλη εμφανίζεται, η ειδική επιφάνεια των μικροπόρων, μέσω ανάλυσης t-plot, σύμφωνα με το μοντέλο Harkins και Jura. Στην δεύτερη στήλη, παρουσιάζεται ο αθροιστικός όγκος των πόρων, μεταξύ 1,7 και 300 nm, από δεδομένα ρόφησης N₂ και με τη μέθοδο εκρόφησης BJH. Στην τρίτη στήλη, απεικονίζεται, η μέση διάμετρος των πόρων, που υπολογίστηκε με τη μέθοδο 4 V/σ. Το V είναι ο μέγιστος όγκος του N₂ που προσροφήθηκε, κατά μήκος της ισόθερμης, με P/P₀ → 1. Στις επόμενες τέσσερις στήλες, εμφανίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, από το κάθε υλικό σε T₁ = 273K και T₂ = 298K και με P = 1 bar. Να σημειωθεί επίσης, ότι τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, εμφανίζονται σε δύο διαφορετικές μονάδες μέτρησης για τη κάθε θερμοκρασία μέτρησης, πιο συγκεκριμένα σε cm³/g και σε mmol/g.

Αρχικά, το **PVF** φαίνεται ότι, δεν είχε ειδική επιφάνεια BET (0 m²g⁻¹) καθώς και ικανότητα προσρόφησης CO₂ (0 cm³g⁻¹ για T=0 °C), ενώ η ειδική επιφάνεια και η ικανότητα προσρόφησης CO₂ του **Μπεντονίτη** ήταν αμελητέα (6 m²g⁻¹ και 0,98 cm³g⁻¹ για T=0 °C, αντίστοιχα), όπως εμφανίζεται και στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11).

Τα **δείγματα που περιέχουν PVF** είχαν καλύτερη απόδοση από αυτά που **περιέχουν Μπεντονίτη**, τόσο στους 0 °C όσο και στους 25 °C. Σε σύγκριση με προηγούμενα αποτελέσματα, από άλλη μελέτη [160], για παρόμοια δείγματα που περιείχαν Πολυβινυλική Αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol – PVA) και Μεθυλοκυτταρίνη (MethylCellylose – MC), ως συγκολλητικά υλικά, το **Cem_MIL-53_PVF** και το **Gy_MIL-53_PVF** είχαν καλύτερες επιδόσεις και από τα αντίστοιχα PVA και MC. Πιο συγκεκριμένα, το **Cem_MIL-53_PVF** παρουσίασε ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα ίση με 9,11 cm³g⁻¹ για T=0 °C

και το **Gy_MIL-53_PVF** $7,62 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ στην ίδια θερμοκρασία. Αντίθετα, τα δείγματα **Cem_MIL-53_PVA** και **Gy_MIL-53_PVA** παρουσιάζουν σε θερμοκρασία $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$, λιγότερο από $5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και τα **Cem_MIL-53_MC** και **Gy_MIL-53_MC**, έως $7,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Όμως, σε ίδια θερμοκρασία, το **RC_MIL-53_PVF** ($6,55 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) ήταν καλύτερο από το **RC_MIL-53_PVA** ($2,28 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), αλλά χειρότερο από **RC_MIL-53_MC** ($9,42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Το **Gy_MIL-53_Bent** πάλι σε $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$, έδειξε καλύτερα αποτελέσματα ($7,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), από τα αντίστοιχα **PVA** ($4,94 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) και **MC** ($7,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), αν και όχι τόσο καλά όσο το **Gy_MIL-53_PVF** που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τα **RC_MIL-53_Bent** ($3,85 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) και **Cem_MIL-53_Bent** ($2,89 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), στους $T=0 \text{ }^\circ\text{C}$, λειτούργησαν καλύτερα από τα αντίστοιχα που περιέχουν **PVA** ($2,28 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ και $1,72 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ αντίστοιχα), αλλά χειρότερα από αυτά που περιέχουν **MC** ($9,42 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ και $6,81 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ αντίστοιχα) και **PVF** ($6,55 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ και $9,11 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ αντίστοιχα).

Πίνακας 11: Ιδιότητες υλικού δειγμάτων, που περιέχουν το MIL-53(Al).

Sample	BET surf. areas ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [micropore surf. area] ^a	$V_{1.7-300\text{nm}}^b$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Av. pore diam. ^c (nm)	CO ₂ adsorption ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 273 K) ^d	CO ₂ adsorption (mmol g ⁻¹ , 273 K) ^d	CO ₂ adsorption ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 298 K) ^d	CO ₂ adsorption (mmol g ⁻¹ , 298 K) ^d
PVF	0	-	-	-	-	-	-
RC_MIL-53_PVF	15 [5]	0,05	13,00	6,55	0,29	4,13	0,17
Cem_MIL-53_PVF	36 [27]	0,06	7,60	9,11	0,41	5,68	0,23
Gy_MIL-53_PVF	13 [9]	0,04	11,00	7,62	0,34	4,35	0,18
Bentonite	6 [5]	0,05	26,00	0,98	0,04	1,94	0,08
RC_MIL-53_Bent	15 [5]	0,04	12,00	3,85	0,17	2,88	0,12
Cem_MIL-53_Bent	14 [7]	0,03	11,00	2,89	0,13	1,87	0,08
Gy_MIL-53_Bent	16 [3]	0,04	11,00	7,30	0,33	3,38	0,14

^a Micropore surface area via t-plot analysis, according to the Harkins and Jura model. ^b Cumulative volume of pores between 1.7 and 300 nm from N₂-sorption data and the BJH desorption method. ^c Calculated by the 4 V/ σ method; V was set equal to the maximum volume of N₂ adsorbed along the isotherm as P/P₀ → 1.0. ^d At P = 1 bar.

6.4 Αποτελέσματα Ποροσιμετρίας από Brunauer-Emmett-Teller (BET) – Γραφική Απεικόνιση Προσρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα (CO₂)

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις που προήλθαν από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, σε σχέση με την πίεση, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (T=273K και T=298K). Στον x άξονα, απεικονίζεται η πίεση μετρημένη σε kPa, ενώ στο y άξονα απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr. Έχουν δημιουργηθεί διαγράμματα για το κάθε νέο σύνθετο υλικό ξεχωριστά, που στοχεύουν στη σύγκριση των προσροφήσεων σε θερμοκρασίες T=273K και T=298K.

Ωστόσο, μετά από αυτά τα διαγράμματα, δημιουργήθηκαν και κάποια άλλα, τα οποία έχουν ως στόχο την σύγκριση των υλικών μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά γραφήματα, δύο με όλα τα υλικά που περιείχαν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, σε θερμοκρασίες T=273K και T=298K και δύο με όλα τα υλικά που περιείχαν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, σε θερμοκρασίες T=273K και T=298K. Σε αυτά, εμφανίζονται οι προσροφήσεις του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση P/P₀.

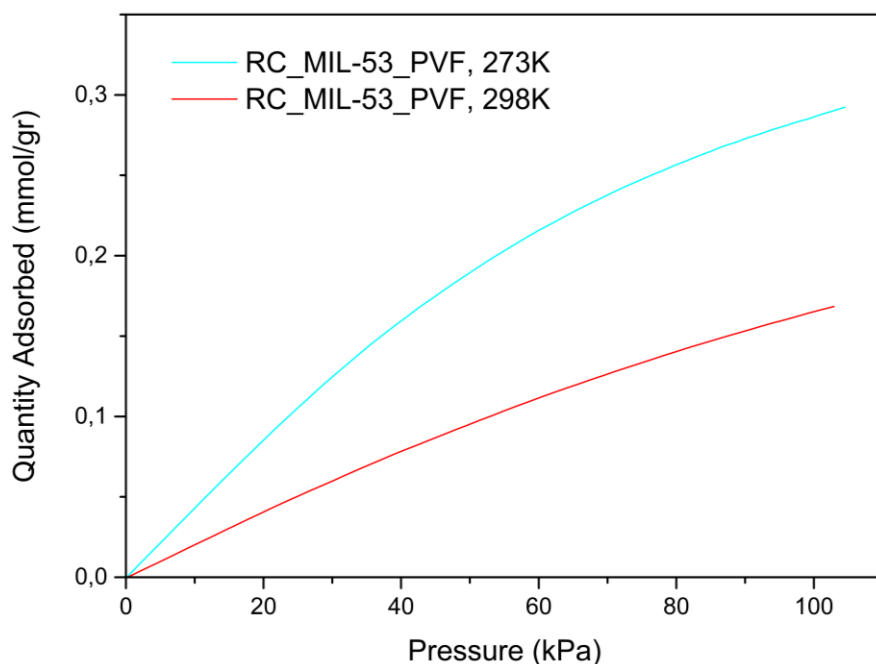
Υπάρχουν δύο κατακόρυφοι άξονες, στους οποίους εμφανίζεται, η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που έχει απορροφηθεί. Στον κύριο κατακόρυφο άξονα, αναπαριστάται η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε μετρημένη σε cm^3/gr , ενώ στον δευτερεύοντα άξονα, η συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε μετρημένη σε mmol/gr . Όσον αφορά τον x άξονα, σε αυτόν αναπαριστάται η σχετική πίεση P/P_0 που είναι η αναλογία της επιμέρους πίεσης του απορροφούμενου αερίου σε ένα δεδομένο σημείο του πειράματος, προς την πίεση κορεσμού του απορροφούμενου αερίου, στην ίδια θερμοκρασία.

Με την χρήση της Ποροσιμετρίας, για την εξαγωγή των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, από τα νέα σύνθετα υλικά, ισχύουν κάποιες αρχές. Αρχικά, η Φυσική Προσρόφηση, ή αλλιώς Φυσιορόφηση, είναι μία εξώθερμη αντίδραση [161]. Αυτό σημαίνει ότι η φυσιορόφηση, συμβαίνει απευθείας σε χαμηλές θερμοκρασίες και η διαδικασία επιβραδύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε μία συγκεκριμένη πίεση, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier [162]. Επιπροσθέτως, η διαδικασία της φυσιορόφησης, εξαρτάται και από την πίεση. Όταν αυξάνεται η πίεση, σημειώνεται μείωση του όγκου του αερίου, με αποτέλεσμα, να προκαλείται προσρόφηση των μορίων του αερίου [163]. Αντίθετα, η μείωση της πίεσης, απομακρύνει τα μόρια του αερίου από την επιφάνεια του προσροφούμενου υλικού. Τέλος, η διαδικασία της φυσιορόφησης, συνήθως συμβαίνει λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals [164]. Οι δυνάμεις Van der Waals [165], υπάρχουν πάντα στη δέσμευση ατόμων και μορίων και ενώ είναι σχετικά ασθενείς δυνάμεις, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης [166].

6.4.1 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό RC_MIL-53_PVF, για $T=273\text{K}$ και για $T=298\text{K}$

Στην Εικόνα 48, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr , σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε, το **RC_MIL-53_PVF**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1=273\text{K}$ και $T_2=298\text{K}$. Αρχικά, παρατηρείται ότι στην χαμηλότερη θερμοκρασία (273K), η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται, είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με αυτή που προσροφάται, στη υψηλότερη θερμοκρασία (298K). Επομένως, τα δύο παραπάνω μεγέθη φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογα. Δηλαδή, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της μέτρησης, τόσο μειώνεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier [167], καθώς η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, ή αλλιώς φυσιορόφηση, είναι μια εξώθερμη διαδικασία.

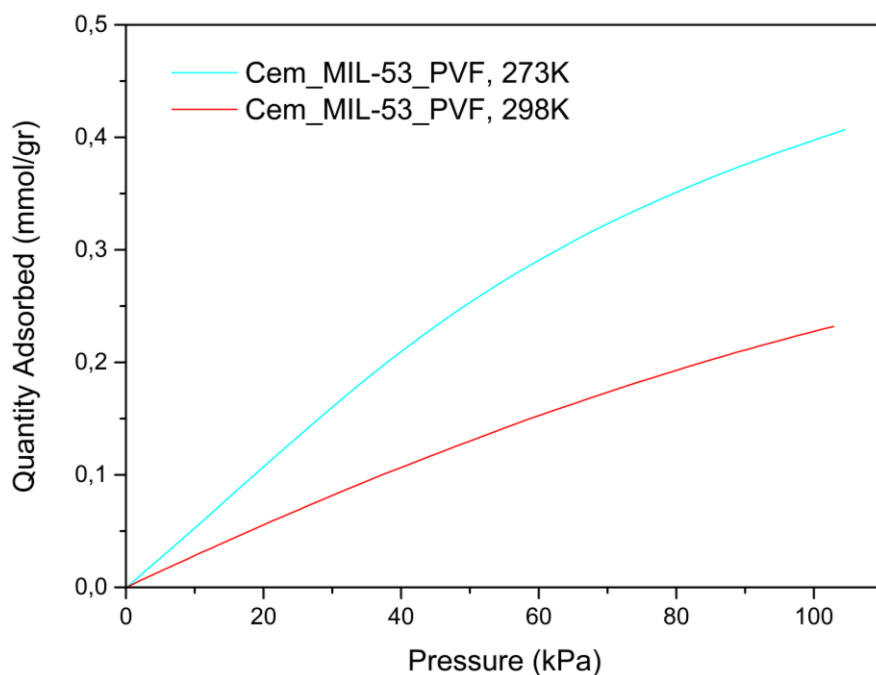
Επίσης, εκ πρώτης όψεως, από τις συγκεκριμένες καμπύλες φαίνεται ότι η πίεση είναι τις περισσότερες φορές ανάλογη με τη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται, δηλαδή καθώς αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται και η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier [168]. Η μεγαλύτερη προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, εμφανίζεται, λοιπόν για $T=273\text{K}$ και είναι περίπου $0,3\text{ mmol}/\text{gr}$ και παρατηρείται σε πίεση ίση με 100 kPa , δηλαδή 1000 hPa που είναι η πίεση επιφανείας.



Εικόνα 48: Διάγραμμα προσρόφησης CO_2 για το RC_MIL-53_PVF σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

6.4.2 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_PVF, για $T=273K$ και για $T=298K$

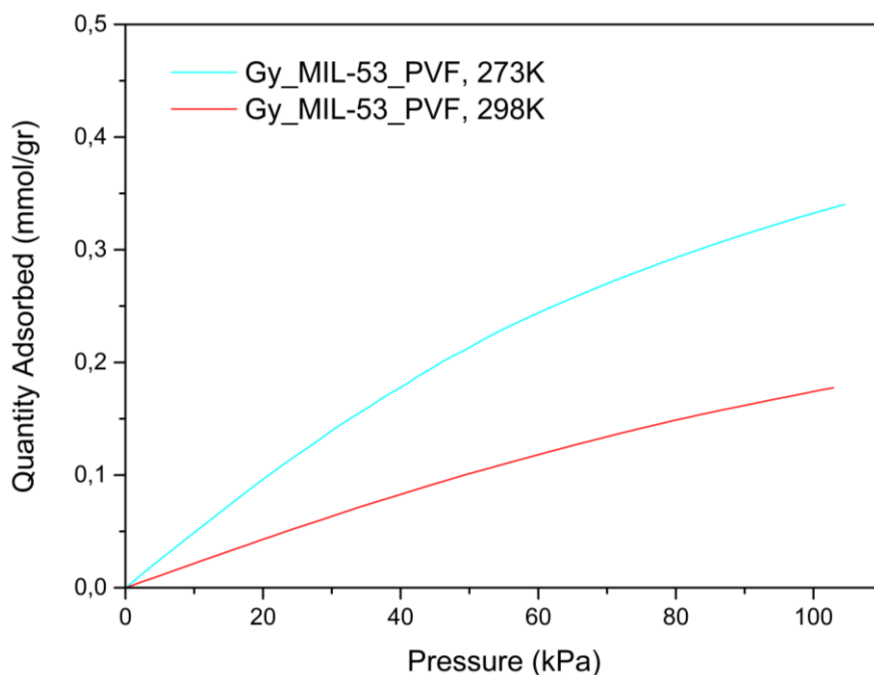
Στην Εικόνα 49, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το δεύτερο υλικό που χρησιμοποιήθηκε, το **Cem_MIL-53_PVF**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$. Όπως και προηγουμένως, παρατηρείται ότι στην χαμηλότερη θερμοκρασία, η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απορροφάται είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με αυτή που απορροφάται στη υψηλότερη θερμοκρασία, γεγονός που επιβεβαιώνει την Αρχή του Le Chatelier [168]. Σε αυτή τη περίπτωση, η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα φτάνει στην πίεση επιφανείας και στους 273K, τα 0,41 mmol/gr, επομένως το Cem_MIL-53_PVF έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το RC_MIL-53_PVF (περίπου 0,3 mmol/gr), στη θερμοκρασία των 273K.



Εικόνα 49: Διάγραμμα προσρόφησης CO_2 για το Cem_MIL-53_PVF σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

6.4.3 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Gy_MIL-53_PVF , για $T=273K$ και για $T=298K$

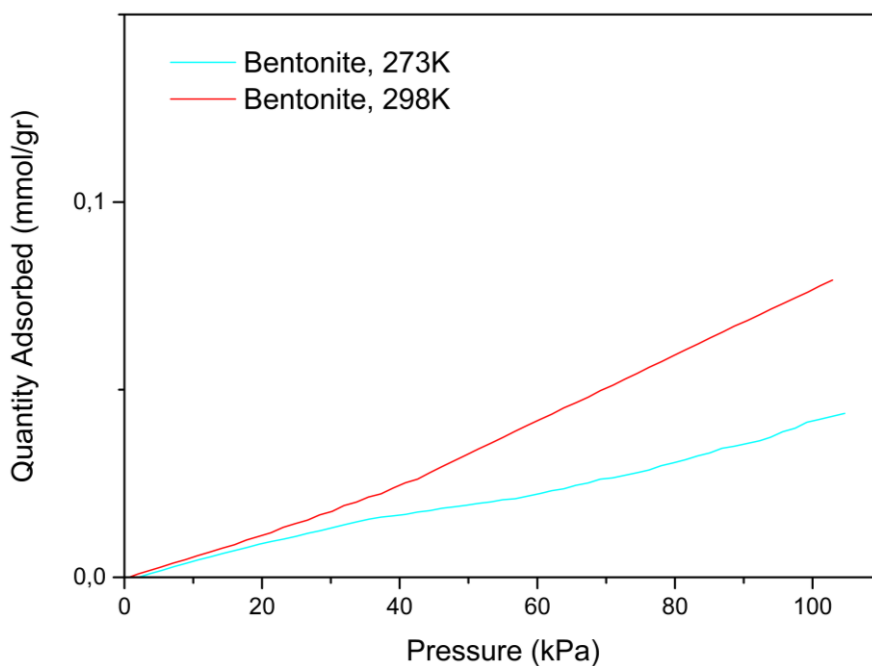
Στην Εικόνα 50, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το Gy_MIL-53_PVF , σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, φαίνεται ότι η προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα στους 273K, για αυτό το υλικό, είναι περίπου 0,35 mmol/gr, δηλαδή φαίνεται να είναι μικρότερη από τη προσρόφηση που είχε το Cem_MIL-53_PVF (0,41 mmol/gr), αλλά μεγαλύτερη από το RC_MIL-53_PVF (περίπου 0,3 mmol/gr). Να σημειωθεί επίσης, ότι όπως και στα προηγούμενα υλικά που περιείχαν το PVF ως συγκολλητικό υλικό και σε αυτή τη περίπτωση, η ποσότητα προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογη, δηλαδή, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται η ικανότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, λόγω της Αρχής του Le Chatelier [168]. Αντιθέτως, φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η πίεση, αυξάνεται και η προσροφητικότητα, γεγονός που άλλη μια φορά αποδεικνύει ότι ισχύει η Αρχή του Le Chatelier.



Εικόνα 50: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για το Gy_MIL-53_PVF σε T₁ = 273K και T₂ = 298K.

6.4.4 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το Bentonite, για T=273K και για T=298K

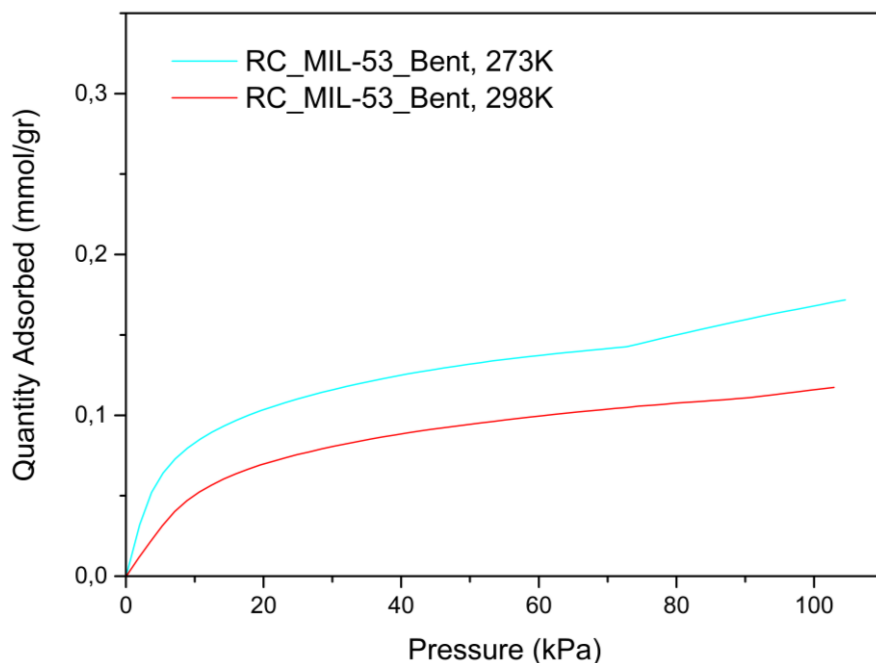
Στην Εικόνα 51, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa, για τον **Μπετονίτη**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T₁= 273K και T₂= 298K. Αρχικά, παρατηρείται ότι στην χαμηλότερη θερμοκρασία (273K) η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απορροφάται είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή που απορροφάται στη υψηλότερη θερμοκρασία (298K). Επομένως, σε αυτή τη περίπτωση, δεν ισχύει η Αρχή του Le Chatelier [168]. Να τονιστεί ότι η ποσότητα απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα που εμφανίζει ο Μπετονίτης, είναι ουσιαστικά αμελητέα, καθώς είναι μικρότερη από 0,05 mmol/gr, στους 273K. Αυτό είναι αρκετά λογικό, καθώς ο Μπετονίτης είναι ένα υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συγκολλητικό ή ως δομικό υλικό, επομένως δεν διαθέτει κάποια ιδιότητα προσρόφησης αερίου.



Εικόνα 51: Διάγραμμα προσρόφησης CO_2 για τον Bentonite σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

6.4.5 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό RC_MIL-53_Bent, για $T=273K$ και για $T=298K$

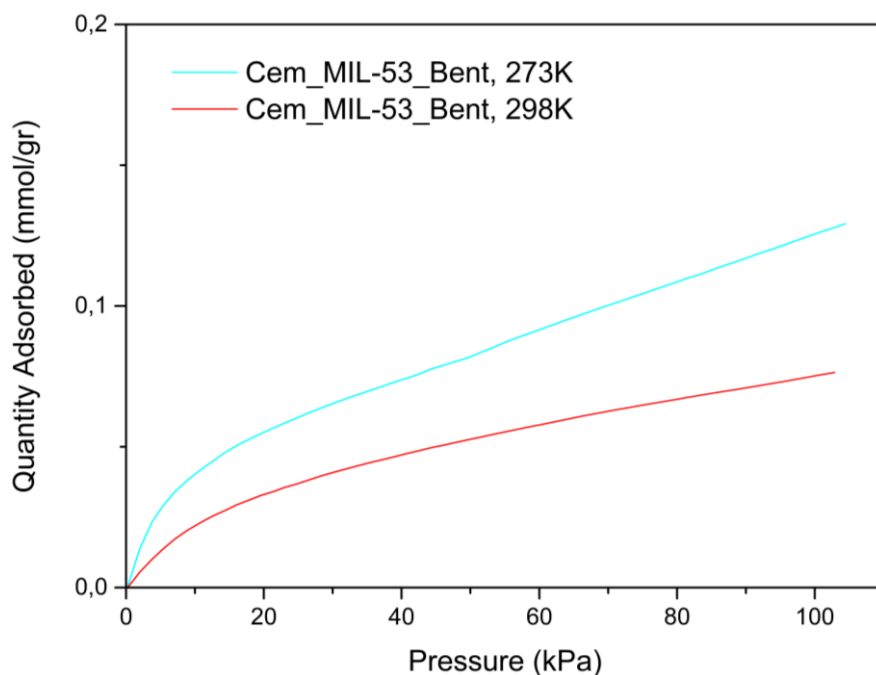
Στην Εικόνα 52, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως binder ο Μπετονίτης, το **RC_MIL-53_Bent**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$. Φαίνεται ότι σε σύγκριση με το ίδιο υλικό, αλλά με διαφορετικό συγκολλητικό υλικό, αυτή τη φορά, δηλαδή η αντικατάσταση του PVF με Bentonite, δεν επέφερε θετικά αποτελέσματα, στη προσροφητικότητα, καθώς, δεν φτάνει τα 0,2 mmol/gr στην ίδια θερμοκρασία, ενώ το RC_MIL-53_PVF, έφτανε σχεδόν τα 0,3 mmol/gr. Επομένως, ο συνδυασμός RC_MIL-53_PVF λειτούργησε καλύτερα, όσον αφορά την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα. Όμως και στη συγκεκριμένη περίπτωση, φαίνεται να ισχύει η Αρχή του Le Chatelier [168].



Εικόνα 52: Διάγραμμα προσρόφησης CO_2 για το RC_MIL-53_Bent σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

6.4.6 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_Bent, για $T=273K$ και για $T=298K$

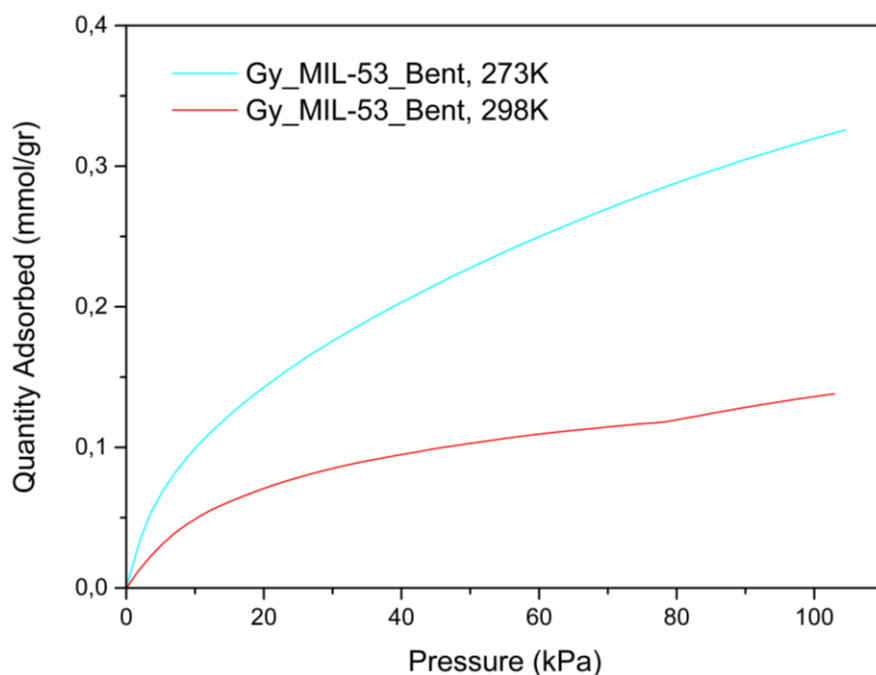
Στην Εικόνα 53, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το υλικό **Cem_MIL-53_Bent**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες $T_1= 273K$ και $T_2= 298K$. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έτσι και εδώ είναι εμφανές ότι, η αντικατάσταση του συγκολλητικού υλικού, επέφερε αρνητικά αποτελέσματα στην προσροφητικότητα του διοξειδίου του άνθρακα, καθώς στη θερμοκρασία των 273K παίρνει τιμή περίπου 0,15 mmol/gr. Επομένως, το Cem_MIL-53_PVF, παρουσιάζει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα (0,41 mmol/gr στους 273K), σε σχέση με το Cem_MIL-53_Bent. Παρόλα αυτά, ισχύει η Αρχή του Le Chatelier [168].



Εικόνα 53: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για το Cem_MIL-53_Bent σε T₁ = 273K και T₂ = 298K.

6.4.7 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για το υλικό Cem_MIL-53_Bent, για T=273K και για T=298K

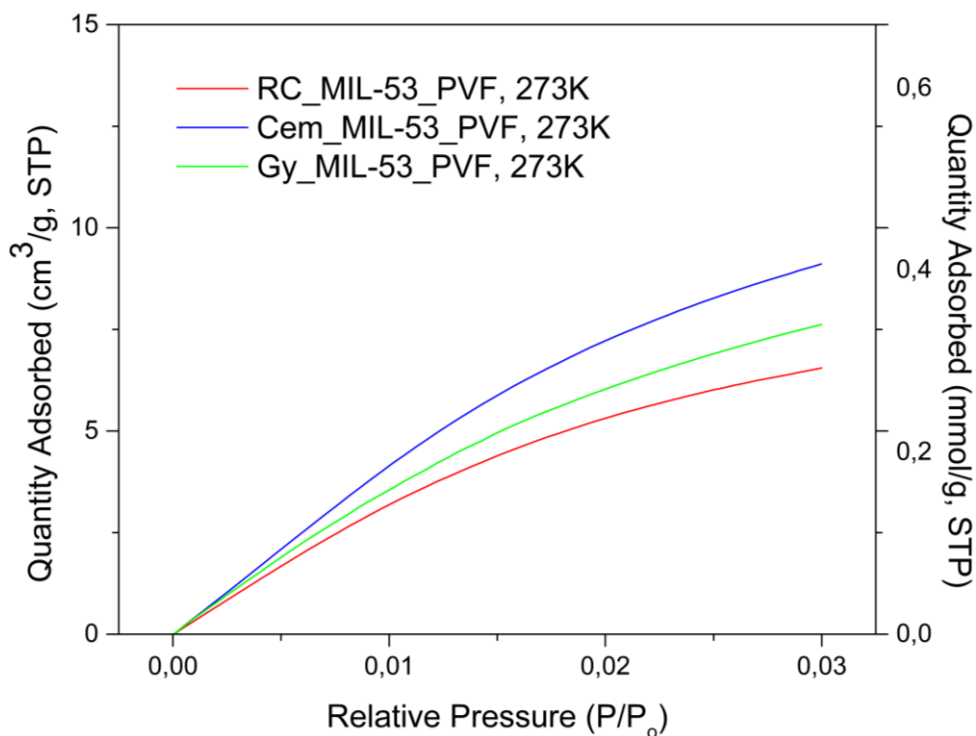
Στην Εικόνα 54, απεικονίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που προσροφήθηκε, μετρημένη σε mmol/gr, σε συνάρτηση με τη πίεση μετρημένη σε kPa για το υλικό **Gy_MIL-53_Bent**, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T₁= 273K και T₂= 298K. Αρχικά, παρατηρείται ότι στην χαμηλότερη θερμοκρασία (273K) η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απορροφάται είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με αυτή που απορροφάται στη υψηλότερη θερμοκρασία (298K) [168]. Επιπροσθέτως, για τη θερμοκρασία των 273K, φαίνεται ότι η προσρόφηση του συγκεκριμένου υλικού σε διοξείδιο του άνθρακα, κατέχει παρόμοιες τιμές σε σχέση με τη προσροφητικότητα του προηγούμενου υλικού (Gy_MIL-53_PVF) που είναι περίπου 0,35 mmol/gr.



Εικόνα 54: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για το Gy_MIL-53_Bent σε T₁ = 273K και T₂ = 298K.

6.4.8 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, για T=273K

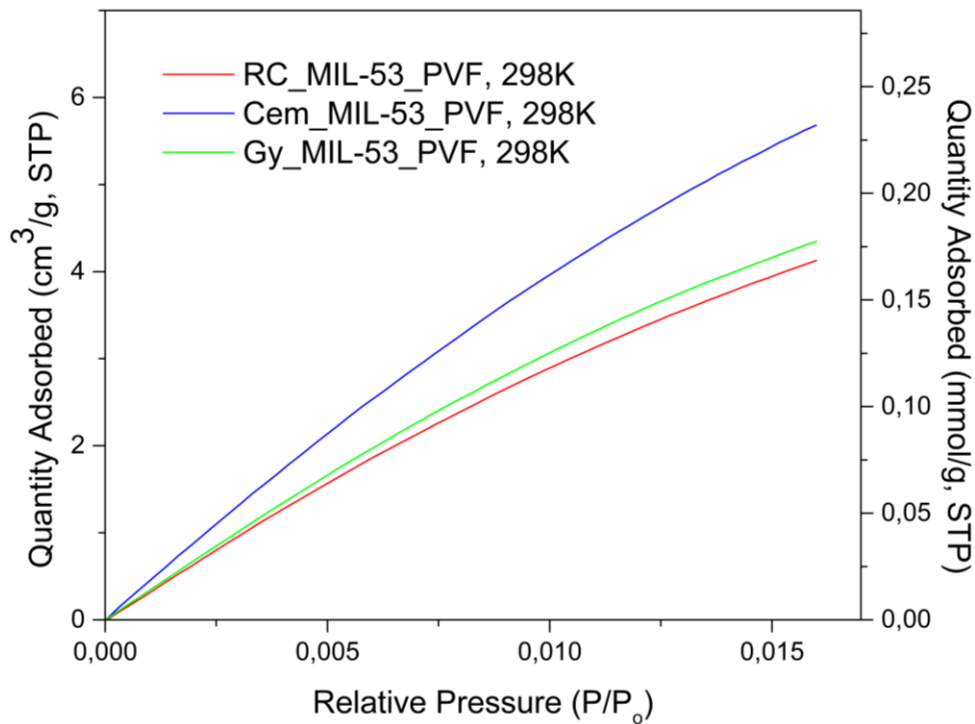
Στην Εικόνα 55, εμφανίζονται οι προσροφήσεις του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση P/P_0 , για όλα τα υλικά που έχουν ως **συγκολλητικό υλικό το PVF** και για θερμοκρασία **273K**. Αρχικά, φαίνεται ότι το υλικό που προσρόφησε περισσότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, είναι το **Cem_MIL-53_PVF**, στους **273K** που παρουσίασε την τιμή **0,41 mmol/gr**, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα υλικά που περιέχουν το PVF. Αντιθέτως, το υλικό που παρουσίασε τη μικρότερη δυνατή απορρόφηση από τα υπόλοιπα, είναι το RC_MIL-53_PVF (0,29 mmol/gr). Εδώ γίνεται πιο ξεκάθαρη η σύγκριση των υλικών μεταξύ τους, ενώ φαίνεται επίσης ότι σε όλα τα υλικά, ισχύει η Αρχή του Le Chatelier [168], που αποδεικνύει ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται η προσροφητική ικανότητα του υλικού, ενώ αντίθετα, καθώς αυξάνεται η πίεση, τόσο αυξάνεται και η προσροφητικότητα.



Εικόνα 55: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF σε T₁ = 273K.

6.4.9 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, για T=298K

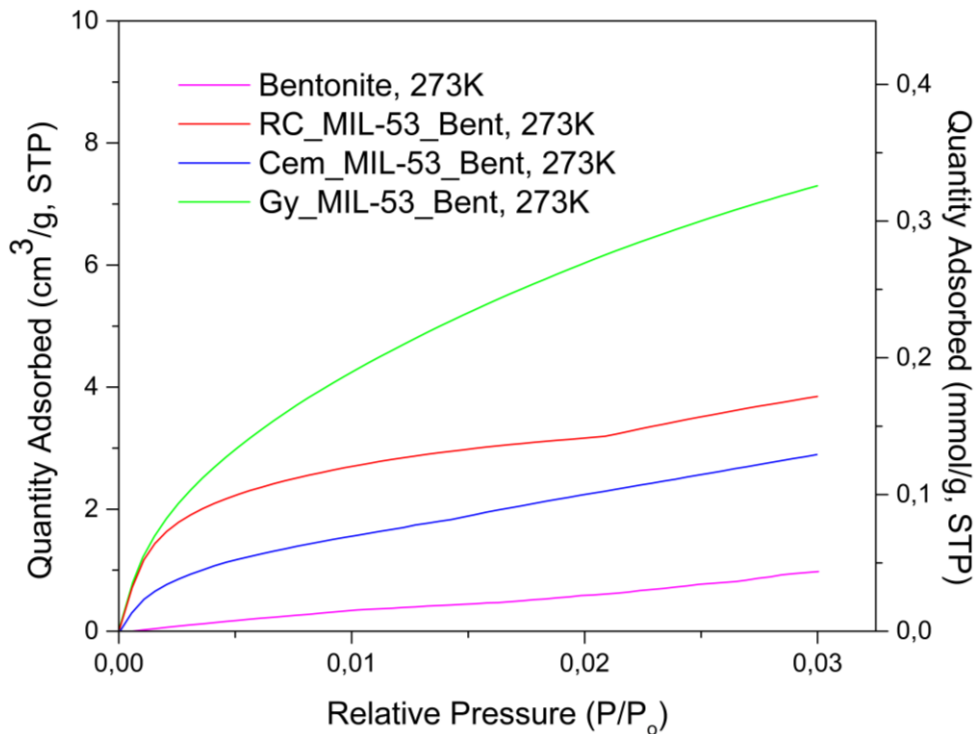
Στην Εικόνα 56, εμφανίζονται οι προσροφήσεις του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση P/P₀, για όλα τα υλικά που έχουν ως **συγκολλητικό υλικό το PVF** και για θερμοκρασία **298K**. Αρχικά, φαίνεται ότι το υλικό που προσρόφησε περισσότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, είναι στη θερμοκρασία 298K και πάλι το **Cem_MIL-53_PVF (0,23 mmol/gr)**. Αντιθέτως, το υλικό που παρουσίασε τη μικρότερη δυνατή προσρόφηση από τα υπόλοιπα είναι το RC_MIL-53_PVF (0,17 mmol/gr). Να τονιστεί ότι στη θερμοκρασία 298K, οι τιμές όλων των μεγεθών που μετρώνται είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με τις τιμές που εμφανίστηκαν στην περίπτωση των 273K, γεγονός που αποδεικνύει την Αρχή του Le Chatelier [168].



Εικόνα 56: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF σε T₂ = 298K.

6.4.10 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, για T=273K

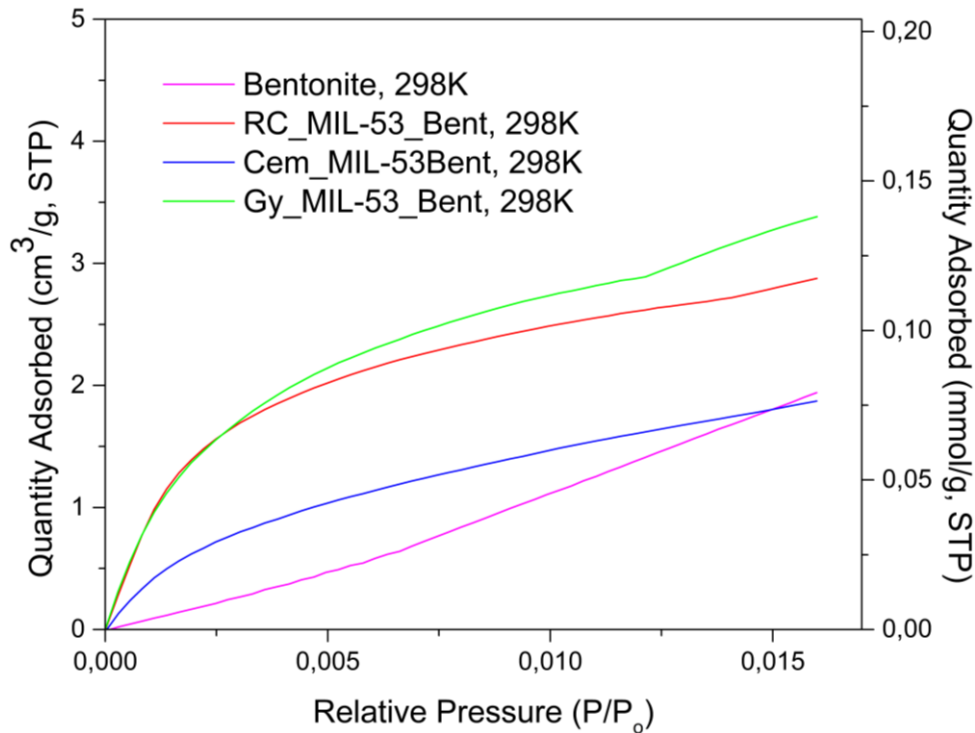
Στην Εικόνα 57, εμφανίζονται οι προσροφήσεις του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση P/P₀, για όλα τα υλικά που έχουν ως **συγκολλητικό τον Μπετονίτη** και για θερμοκρασία **273K**. Αρχικά, εντοπίζεται ότι ο Μπετονίτης παρουσιάζει μία πολύ μικρή ποσότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα που θεωρείται σχετικά αμελητέα (0,04 mmol/gr στους 273K). Επιπλέον, φαίνεται ότι το υλικό που προσρόφησε περισσότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, είναι το **Gy_MIL-53_Bent (0,33 mmol/gr)**, στους **273K**, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα υλικά που περιέχουν τον Μπετονίτη. Αντιθέτως, το υλικό που παρουσίασε τη μικρότερη δυνατή απορρόφηση από τα υπόλοιπα είναι το **Cem_MIL-53_Bent (0,13 mmol/gr)**. Να σημειωθεί ότι σε αυτή τη περίπτωση, το υλικό που περιείχε το τσιμέντο, δεν λειτούργησε με το καλύτερο δυνατό τρόπο, ενώ προηγουμένως, ήταν αυτό που απέδωσε καλύτερα (0,41 mmol/gr). Άρα, για τη μέγιστη δυνατή προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, πρέπει να γίνουν όσο το περισσότερο δυνατοί συνδυασμοί, ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα. Τέλος, να συμπληρωθεί ότι οι ποσότητες της προσρόφησης του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και της σχετικής πίεσης είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τη περίπτωση των υλικών που περιέχουν το PVF στην ίδια θερμοκρασία.



Εικόνα 57: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite σε T₁ = 273K.

6.4.11 Προσρόφηση Διοξειδίου του Άνθρακα για τα υλικά που έχουν ως συγκολλητικό υλικό το Μπετονίτη, για T=298K

Στην Εικόνα 58, εμφανίζονται οι απορροφήσεις του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση P/P₀, για όλα τα υλικά που έχουν ως **συγκολλητικό υλικό τον Μπετονίτη** και για θερμοκρασία **298K**. Αρχικά, εντοπίζεται ότι ο μπετονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη ποσότητα προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε αυτή τη περίπτωση, δηλαδή, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται και η προσροφητική του ικανότητα, όμως και σε αυτή τη θερμοκρασία παραμένει αμελητέα, η προσρόφησης του (0,08 mmol/gr). Αυτό, εμφανίζεται μόνο στο συγκεκριμένο υλικό, καθώς σε όλα τα υπόλοιπα φαίνεται ότι ισχύει η Αρχή του Le Chatelier [168], η οποία επιβεβαιώνει ότι καθώς, αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται η προσροφητικότητα του υλικού. Επιπλέον, φαίνεται ότι το υλικό που προσρόφησε περισσότερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, είναι το **Gy_MIL-53_Bent (0,14 mmol/gr)**, στους **298K**, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα υλικά που περιέχουν τον Μπετονίτη. Αντιθέτως, το υλικό που παρουσίασε τη μικρότερη δυνατή προσρόφηση από τα υπόλοιπα είναι το Cem_MIL-53_Bent (0,08 mmol/gr), όπως παρατηρήθηκε και στη θερμοκρασία των 273K.



Εικόνα 58: Διάγραμμα προσρόφησης CO₂ για τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite σε T₂ = 298K.

6.5 Σύγκριση Προσρόφησης Διοξειδίου του Άνθρακα (CO₂), για T=273K και για T=298K, για κάθε υλικό ξεχωριστά

Για να μπορέσει να προβλεφθεί η συμπεριφορά των υλικών σε υψηλότερες πιέσεις, για τις δύο θερμοκρασίες για το κάθε υλικό ξεχωριστά, χρησιμοποιήθηκε η rython. Πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των καμπυλών και βρέθηκε σε κάθε περίπτωση η εξίσωση που αντιπροσωπεύει καλύτερα, την κάθε καμπύλη. Χρησιμοποιήθηκε, η διαδικασία της προσαρμογής καμπύλης ή η ανάλυση παλινδρόμησης. Κάποιες από τις πιο συνηθισμένες εξισώσεις που μπορούν να προσομοιώσουν μια καμπύλη είναι:

1. Γραμμική εξίσωση
2. Πολυωνυμική εξίσωση
3. Εκθετική εξίσωση
4. Λογαριθμική εξίσωση

Μετά από διερεύνηση στη rython και από διάφορες δοκιμές για το ποια εξίσωση ταιριάζει καλύτερα στη κάθε καμπύλη της προσροφούμενης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τη σχετική πίεση, βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις των υλικών η εξίσωση που προσομοιώνει καλύτερα τα δεδομένα, είναι η πολυωνυμική εξίσωση. Πιο συγκεκριμένα αναλύονται παρακάτω οι διαφορές ανάμεσα στα υλικά και απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα (Εικόνα 59, Εικόνα 60, Εικόνα 61, Εικόνα 62, Εικόνα 63, Εικόνα 64).

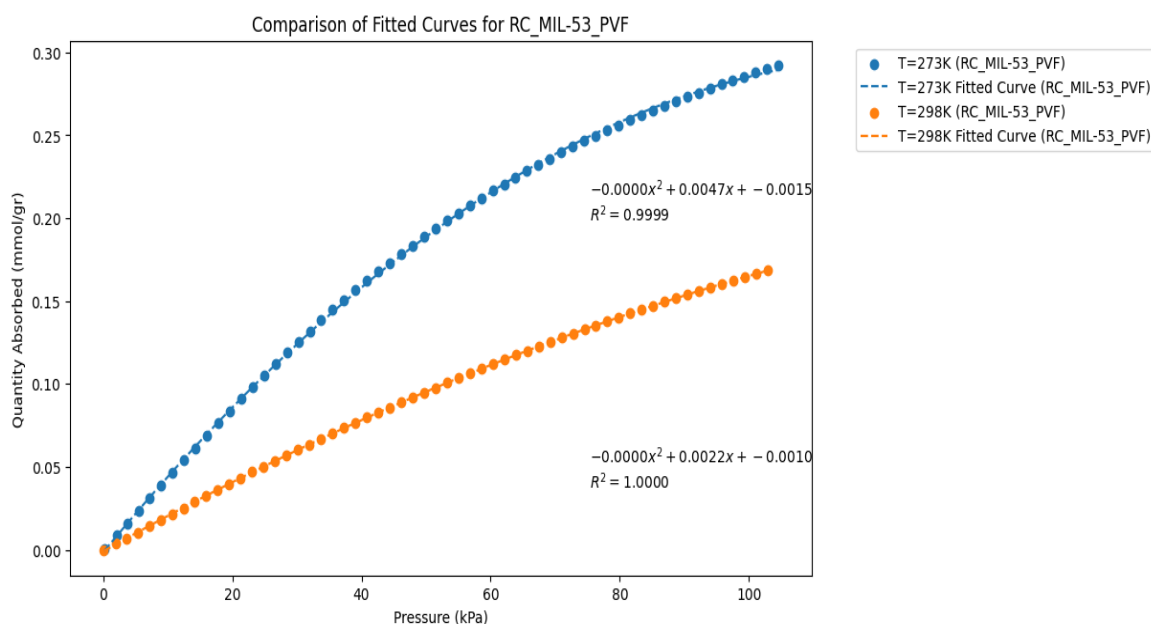
Όσον αφορά τα τρία πρώτα υλικά που περιέχουν ως **συγκολλητικό υλικό το PVF**, βρέθηκε ότι και στις τρεις περιπτώσεις, η εξίσωση που ταιριάζει καλύτερα στις αντίστοιχες καμπύλες, στη θερμοκρασία των 0°C, αλλά και στη θερμοκρασία των 25°C, είναι η **πολυωνυμική εξίσωση 2^{ου} βαθμού** που έχει τη μορφή : $y=ax^2+bx+c$

Όπου : a,b,c : σταθερές,

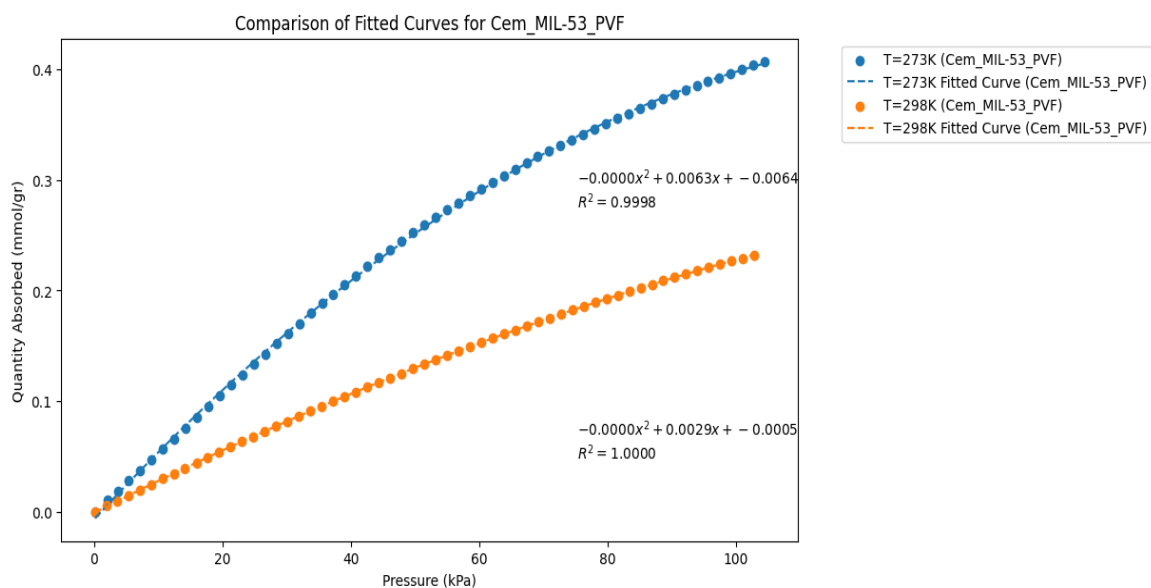
x : η ανεξάρτητη μεταβλητή

y: η εξαρτημένη μεταβλητή.

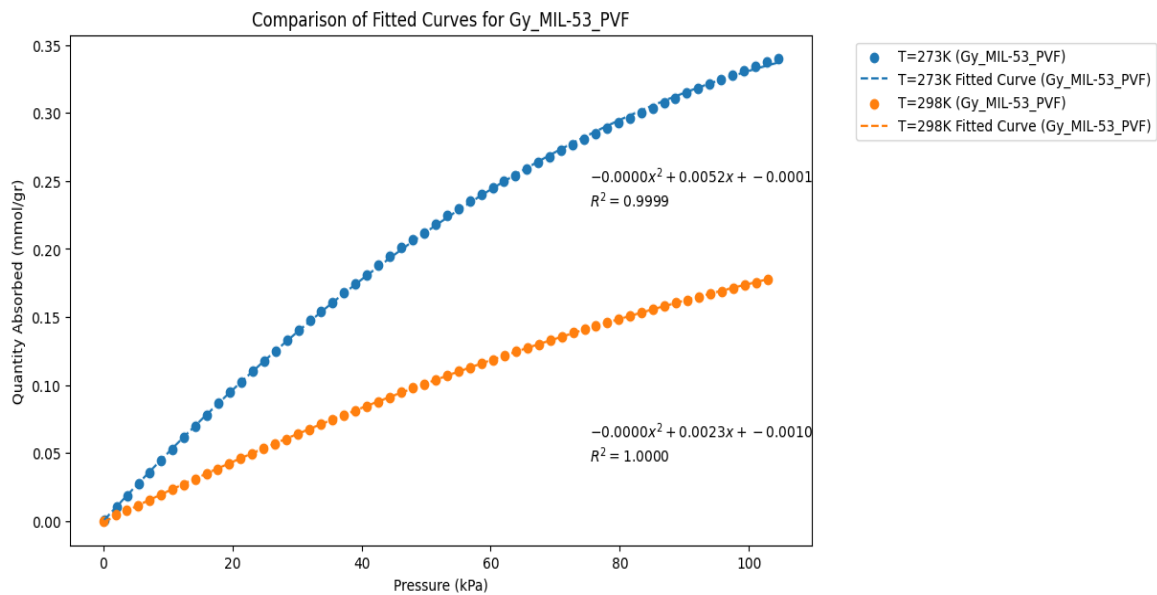
Η συγκεκριμένη εξίσωση, χαρακτηρίζεται από μία καμπύλη με μία μόνο κάμψη. Είναι κατάλληλη για δεδομένα που παρουσιάζουν παραβολικό σχήμα. Παρακάτω φαίνονται τα αντίστοιχα σχήματα (Εικόνα 59 και Εικόνα 60 και Εικόνα 61).



Εικόνα 59: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το RC_MIL-53_PVF, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.



Εικόνα 60: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Cem_MIL-53_PVF, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.



Εικόνα 61: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Gy_MIL-53_PVF, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

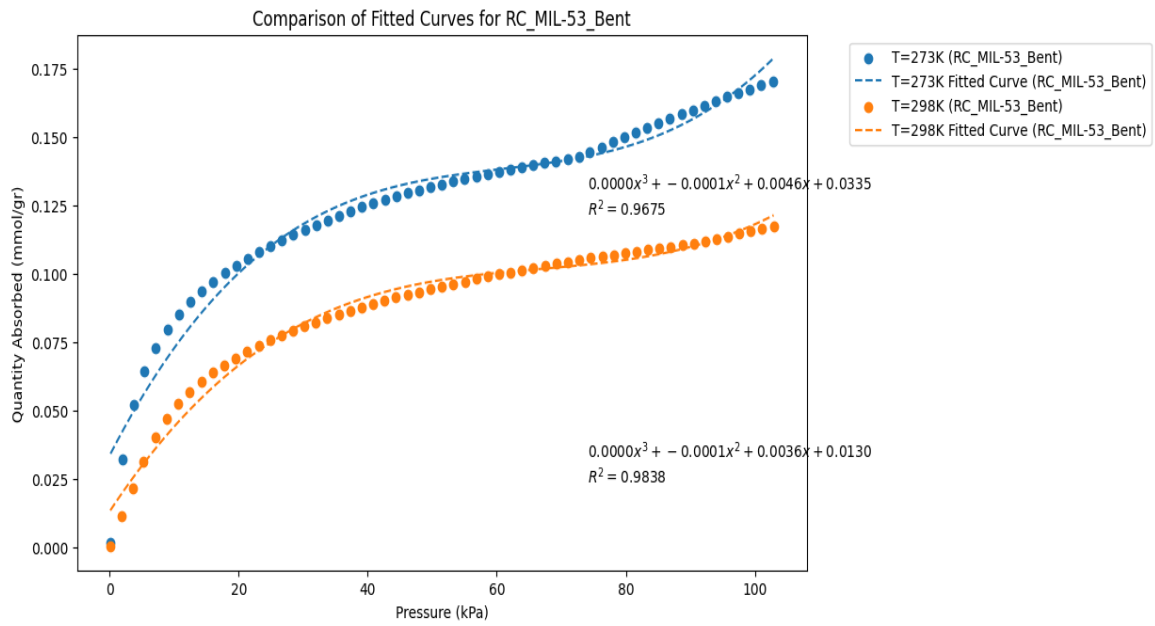
Όσον αφορά τα τρία επόμενα υλικά που περιέχουν ως **συγκολλητικό υλικό τον Μπετονίτη**, βρέθηκε ότι και στις τρεις περιπτώσεις, η εξίσωση που ταιριάζει καλύτερα στις αντίστοιχες καμπύλες, στη θερμοκρασία των $0^{\circ}C$, αλλά και στη θερμοκρασία των $25^{\circ}C$, είναι η **πολυωνομική εξίσωση 3^{ου} βαθμού** που έχει τη μορφή : $y=ax^3+bx^2+cx+d$

Όπου : a,b,c,d : σταθερές,

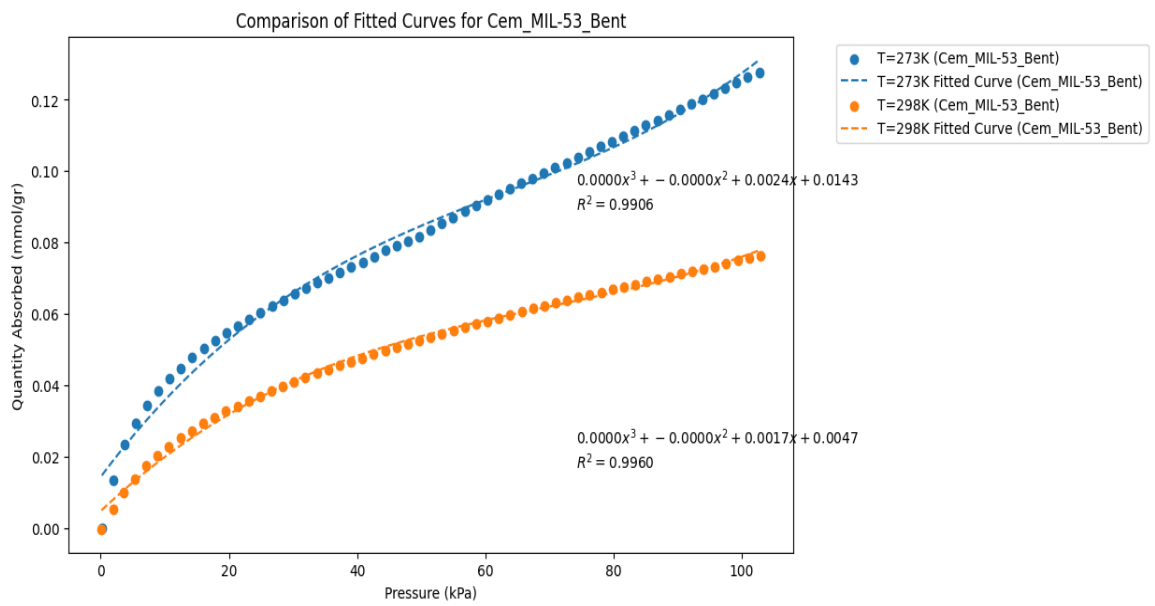
x : η ανεξάρτητη μεταβλητή

y: η εξαρτημένη μεταβλητή.

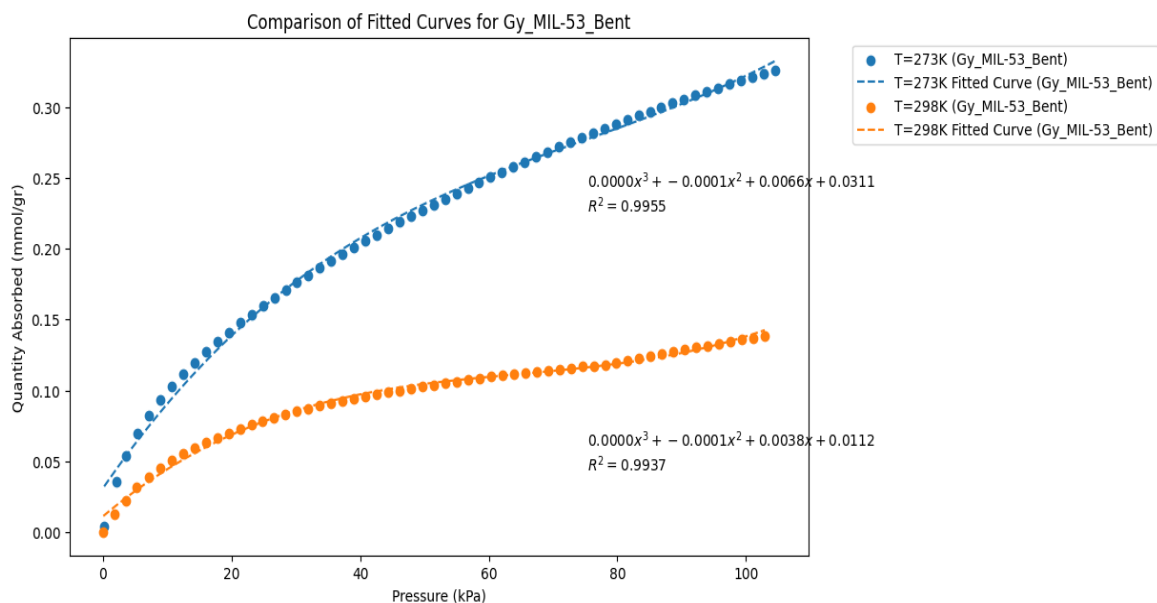
Η συγκεκριμένη εξίσωση, χαρακτηρίζεται από μία καμπύλη με δύο σημεία καμπής και είναι πιο ευέλικτη από μία τετραγωνική εξίσωση. Παρακάτω φαίνονται τα αντίστοιχα σχήματα (Εικόνα 62 και Εικόνα 63 και Εικόνα 64).



Εικόνα 62: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το RC_MIL-53_Bent, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.



Εικόνα 63: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Cem_MIL-53_Bent, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.



Εικόνα 64: Συγκρίσεις προσαρμοσμένων καμπυλών για το Gy_MIL-53_Bent, σε $T_1 = 273K$ και $T_2 = 298K$.

Παρακάτω εμφανίζεται πίνακας, όπου εμπεριέχει τις παραπάνω εξισώσεις (Πίνακας 12).

Πίνακας 12: Εξισώσεις για το κάθε υλικό σε θερμοκρασίες $T=273K$ και $T=298K$.

	COMPOSITE MATERIAL	EQUATION T = 273K	EQUATION T =298K
1	RC_MIL-53_PVF	$-0,0000x^2 + 0,0047x + 0,0015$	$-0,0000x^2 + 0,0022x + 0,0010$
2	Cem_MIL-53_PVF	$-0,0000x^2 + 0,0063x + 0,0064$	$-0,0000x^2 + 0,0029x + 0,0005$
3	Gy_MIL-53_PVF	$-0,0000x^2 + 0,0052x + 0,0001$	$-0,0000x^2 + 0,0023x + 0,0010$
4	RC_MIL-53_Bent	$0,0000x^3 + -0,0001x^2 + 0,0046x + 0,0335$	$0,0000x^3 + -0,0001x^2 + 0,0036x + 0,0130$
5	Cem_MIL-53_Bent	$0,0000x^3 + -0,0000x^2 + 0,0024x + 0,0143$	$0,0000x^3 + -0,0000x^2 + 0,0017x + 0,0047$
6	Gy_MIL-53_Bent	$0,0000x^3 + -0,0001x^2 + 0,0066x + 0,0311$	$0,0000x^3 + -0,0001x^2 + 0,0038x + 0,0112$

6.6 Δείκτης Απόδοσης Προσοφητικότητας Διοξειδίου του Άνθρακα (CO₂) των σύνθετων υλικών

Για να γίνει εφικτή η σύγκριση της προσοφητικής ικανότητας των σύνθετων υλικών που προκύπτουν ως συνδυασμός δομικού υλικού, Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής και συγκολλητικού υλικού, προτείνεται η ανάπτυξη ενός δείκτη. Αυτός, ο δείκτης, είναι το κλάσμα της προσρόφησης του δείγματος της Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής (MIL-53(AI)) και του σύνθετου υλικού στην ίδια θερμοκρασία (273K ή 298K) και πίεση (1 atm). Ο δείκτης είναι αδιάστατος και εκφράζεται ως ποσοστό. Υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\delta_{\text{ΔΑΠCO}_2} = \frac{\text{Προσρόφηση CO}_2 \text{ του σύνθετου υλικού (cm}^3/\text{gr)}}{\text{Προσρόφηση CO}_2 \text{ Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής (cm}^3/\text{gr)}}$$

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13), εμφανίζονται οι αποδόσεις προσροφητικότητας των υλικών. Έγινε σύγκριση όλων των αποτελεσμάτων, τόσο των δειγμάτων που φτιάχτηκαν στη συγκεκριμένη έρευνα, όσο και υλικών που είχαν φτιαχτεί σε προηγούμενη μελέτη [160]. Εκτός, από το MIL-53(AI), που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, μελετώνται και οι Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές, UIO-66 καθώς και ZIF-8. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήθηκαν και διαφορετικά binders, όπως το PVA (Polyvinyl Alcohol) και το MC (Methylcellulose), ενώ τα δομικά υλικά παρέμειναν τα ίδια.

Με τον υπολογισμό της απόδοσης, γίνεται εμφανές, κατά πόσο το υλικό μπορεί να προσροφήσει διοξείδιο του άνθρακα, σε σχέση με το αρχικό υλικό, δηλαδή τη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή. Το MOF από μόνο του προσφορά πολύ μεγαλύτερη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το υλικό που δημιουργήθηκε με συνδυασμό τα δομικά υλικά. Δηλαδή, μειώνεται η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στα νέα υλικά, καθώς μπλοκάρονται οι πόροι του MOF, όταν με αναμειγνύεται με άλλου είδους υλικά [11]. Η τοποθέτηση της Μεταλλο-Οργανικής Κατασκευής στο κτίριο, δεν θα ήταν οικονομική, αλλά επίσης, θα έπρεπε να αναπτυχθούν μονόλιθοι από το συγκεκριμένο υλικό, επειδή είναι σε μορφή σκόνης. Επομένως, πραγματοποιήθηκαν οι διάφορες προσμίξεις υλικών σε μορφή μονόλιθων για να μπορέσουν να τοποθετηθούν στο εσωτερικό ενός κτιρίου, με λιγότερους περιορισμούς.

Με βάση τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13), είναι προφανές ότι τα υλικά (MIL-53(AI), UIO-66, ZIF-8), έχουν από μόνα τους απόδοση 100% και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ($T_1 = 273\text{K}$ και $T_2 = 298\text{K}$). Από αυτό, εξαιρείται το UIO-66 στη θερμοκρασία $T=298\text{K}$ που δεν απορροφά καθόλου διοξείδιο του άνθρακα. Επιπροσθέτως, φαίνεται ότι οι αποδόσεις των νέων υλικών, κυμαίνονται από περίπου 3% έως και 40%.

Μελετώντας τα δείγματα της συγκεκριμένης εργασίας, παρατηρείται ότι η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερη θερμοκρασία και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυτή τείνει να μειώνεται, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier [168]. Επιπλέον, σημειώνεται ότι την υψηλότερη απόδοση την εμφανίζει το **Cem_MIL-53_PVF** στους **298K** που φτάνει το **16,61%**, ενώ στους **273K** φτάνει το **16,36%**. Επομένως, αυτό το υλικό έχει το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με το MIL-53(AI). Αντιθέτως, το ίδιο υλικό αλλάζοντας μόνο το συγκολλητικό υλικό, δηλαδή το Cem_MIL-53_Bent, έχει τη χαμηλότερη απόδοση και στις δύο θερμοκρασίες, που φτάνει περίπου το 5%. Να σημειωθεί, ότι υψηλότερη απόδοση σε κάποιο υλικό, δεν σημαίνει απαραίτητα ότι εμφανίζει και την υψηλότερη προσροφητικότητα διοξειδίου του άνθρακα, καθώς αυτός ο δείκτης απόδοσης, καθορίζεται από την αρχική τιμή προσρόφησης σε CO_2 του MOF, αλλά και την τιμή προσρόφησης σε CO_2 του νέου υλικού.

Πίνακας 13: Αποδόσεις νέων σύνθετων υλικών από τη παρούσα έρευνα, αλλά και από προηγούμενη [160], για τη προσρόφιση CO₂.

ΥΛΙΚΟ	CO ₂ Absorption (cm ³ g ⁻¹ , T=273K)	CO ₂ Absorption (cm ³ g ⁻¹ , T=298K)	ΑΠΟΔΟΣΗ (T=273K)	ΑΠΟΔΟΣΗ (T=298K)
MIL-53(Al)	55.70	34.20	100%	100%
RC_MIL-53_PVF	6.55	4.13	11.76%	12.08%
Cem_MIL-53_PVF	9.11	5.68	16.36%	16.61%
Gy_MIL-53_PVF	7.62	4.35	13.68%	12.72%
RC_MIL-53_Bent	3.85	2.88	6.91%	8.42%
Cem_MIL-53_Bent	2.89	1.87	5.19%	5.47%
Gy_MIL-53_Bent	7.30	3.38	13.11%	9.88%
RC_MIL-53_PVA	2.28	1.50	4.09%	4.39%
Cem_MIL-53_PVA	1.72	0.94	3.09%	2.75%
Gy_MIL-53_PVA	4.94	3.40	8.87%	9.94%
RC_MIL-53_MC	9.42	4.79	16.91%	14.01%
Cem_MIL-53_MC	6.81	4.31	12.23%	12.60%
Gy_MIL-53_MC	7.10	3.57	12.75%	10.44%
UIO-66	14.20	0	100%	-
RC_UIO-66_PVA	3.09	1.42	21.76%	-
Cem_UIO-66_PVA	-	-	-	-
Gy_UIO-66_PVA	5.65	3.09	39.79%	-
RC_UIO-66_MC	3.26	2.09	22.96%	-
Cem_UIO-66_MC	1.86	0.72	13.10%	-
Gy_UIO-66_MC	3.58	2.80	25.21%	-
ZIF-8	31.2	13.40	100%	100%
RC_ZIF-8_PVA	2.96	1.66	9.49%	12.39%

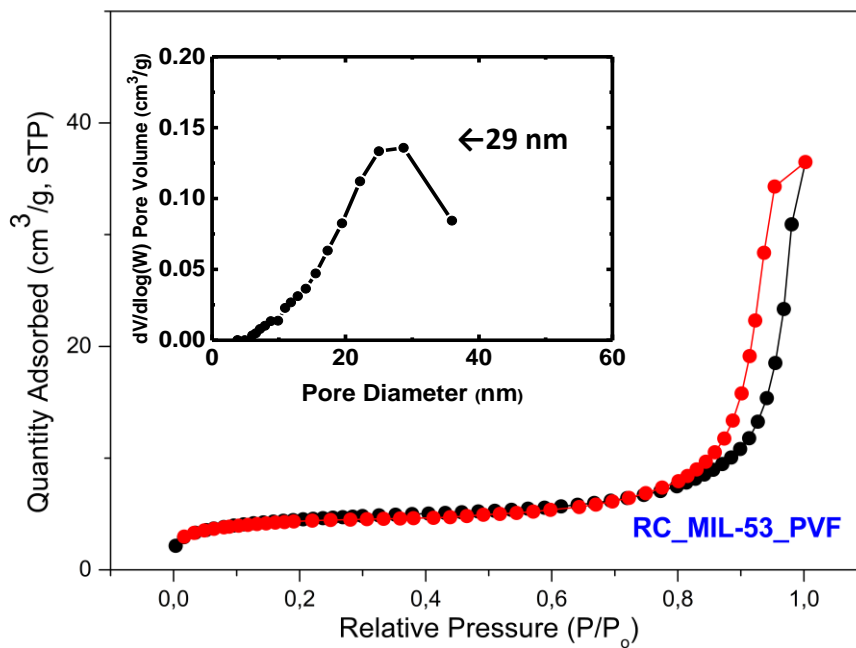
ΥΛΙΚΟ	CO ₂ Absorption (cm ³ g ⁻¹ , T=273K)	CO ₂ Absorption (cm ³ g ⁻¹ , T=298K)	ΑΠΟΔΟΣΗ (T=273K)	ΑΠΟΔΟΣΗ (T=298K)
Cem_ZIF-8_PVA	3.72	2.08	11.92%	15.52%
Gy_ZIF-8_PVA	2.96	2.66	9.49%	19.85%
RC_ZIF-8_MC	3.54	1.92	11.35%	14.33%
Cem_ZIF-8_MC	4.01	2.11	12.85%	15.75%
Gy_ZIF-8_MC	3.07	2.00	9.84%	14.93%

6.7 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης και Εκρόφησης Αζώτου (N₂)

Στα παρακάτω διαγράμματα, απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου. Πιο συγκριμένα, με κόκκινο χρώμα εμφανίζονται οι καμπύλες εκρόφησης και με μαύρο χρώμα οι καμπύλες προσρόφησης. Στον x άξονα, αναπαριστάται η σχετική πίεση P/P_0 , που είναι η αναλογία της επιμέρους πίεσης του απορροφούμενου αερίου σε ένα δεδομένο σημείο του πειράματος, προς την πίεση κορεσμού του απορροφούμενου αερίου, στην ίδια θερμοκρασία. Στον y άξονα, αναπαριστάται η ποσότητα αερίου αζώτου που απορροφήθηκε, μετρημένη σε cm³/gr, σε πρότυπες συνθήκες STP (T = 0 °C και P = 100 kPa). Μέσα σε αυτά τα διαγράμματα, περικλείονται και τα διαγράμματα που περιγράφουν τη παράγωγο του όγκου των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους των πόρων σε μονάδες cm³/gr, σε συνάρτηση με τη διάμετρο των πόρων μετρημένη σε nm.

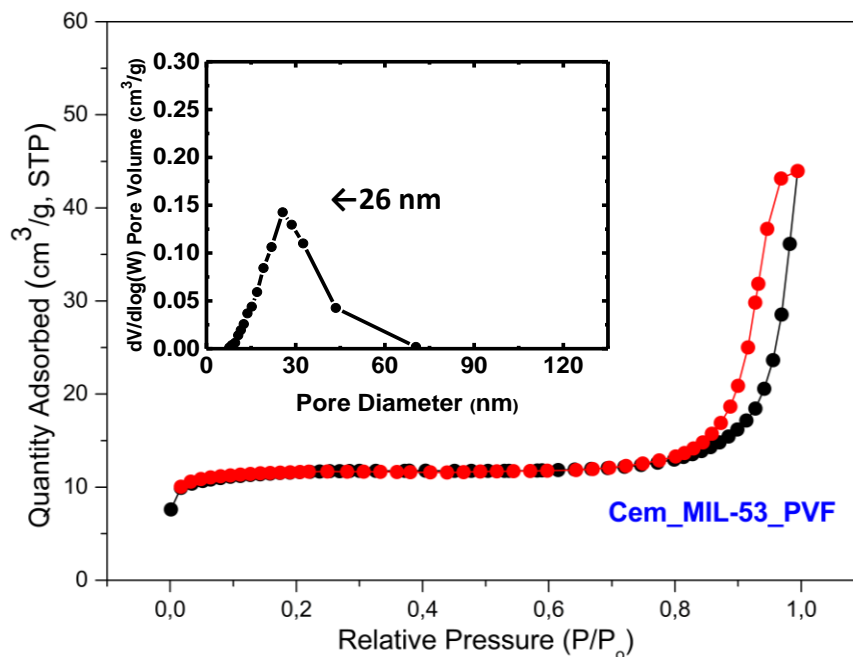
Παρατηρώντας τις ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του N₂ και των έξι διαφορετικών υλικών, αλλά και του Μπετονίτη, φαίνεται ότι, δεν φθάνουν σε κορεσμό, γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει ακόμα ικανότητα για προσρόφηση N₂. Επιπροσθέτως, φαίνεται να παρουσιάζουν βρόχους υστέρησης, υποδεικνύοντας μακροπορώδη υλικά με κάποιο μεσοπορώδες, παρόμοια με παρατηρήσεις από προηγούμενη έρευνα [160]. Αυτό συμβαίνει διότι, η καμπύλη προσρόφησης, εκφεύγει από τη καμπύλη εκρόφησης, που έχει ως αποτέλεσμα, να διατηρείται μέρος του προσροφούμενου αερίου, ακόμα και όταν η πίεση μειώνεται. Επιπλέον, στα παρακάτω διαγράμματα, χρησιμοποιείται η μέθοδος Barret-Joyner-Halenda (BJH), η οποία είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση κατανομών μεγέθους των πόρων [146]. Παρακάτω, αναλύονται ξεχωριστά τα αποτελέσματα, για το κάθε υλικό.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 65), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **RC_MIL-53_PVF**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, φαίνεται το υλικό να εμφανίζει ομοιόμορφους μεσοπόρους. Τέλος, από τη κατανομή μεγέθους των πόρων, φαίνεται ότι εντοπίζει το μέγιστο στα **29 nm**.



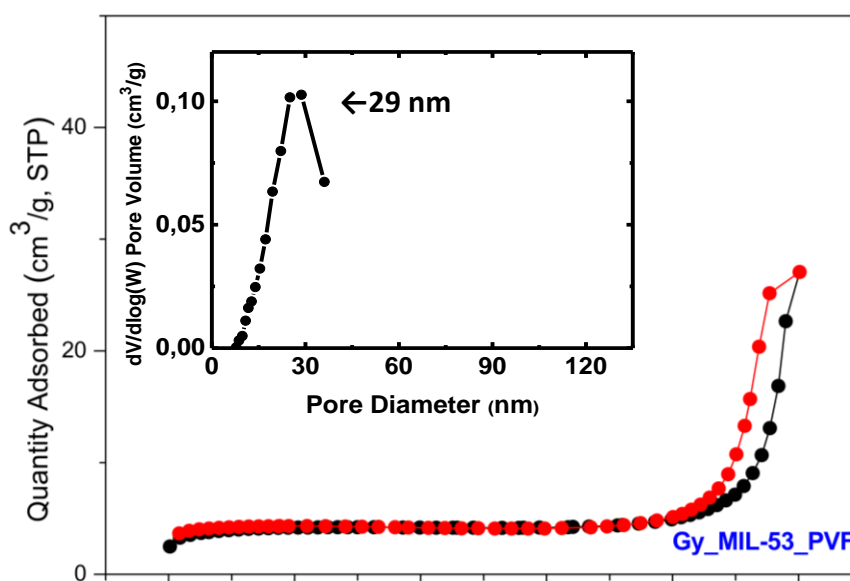
Εικόνα 65: Διάγραμμα προσρόφησης N₂ και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το RC_MIL-53_PVF.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 66), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **Cem_MIL-53_PVF**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, φαίνεται το υλικό να εμφανίζει ομοιόμορφους μεσοπόρους. Επομένως, τα δύο πρώτα υλικά εμφανίζουν πολύ παρόμοια συμπεριφορά, με την διαφορά ότι το μέγιστο στη κατανομή μεγέθους των πόρων το συγκεκριμένο υλικό, το παρουσιάζει στα **26 nm**.



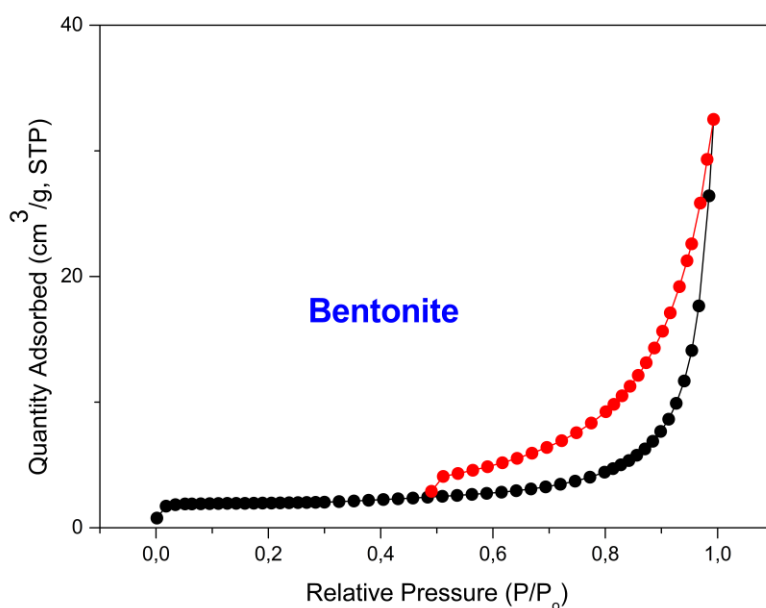
Εικόνα 66: Διάγραμμα προσρόφησης N_2 και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Cem_MIL-53_PVF.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 67), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **Gy_MIL-53_PVF**. Φαίνεται ότι και σε αυτή τη περίπτωση εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους μοιάζει και πάλι με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, ενδεχομένως το υλικό να εμφανίζει ομοιόμορφους μεσοπόρους. Επομένως και τα τρία υλικά εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά. Το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει μέγιστο στη κατανομή μεγέθους των πόρων στα **29 nm**, όπως και το RC_MIL-53_PVF.



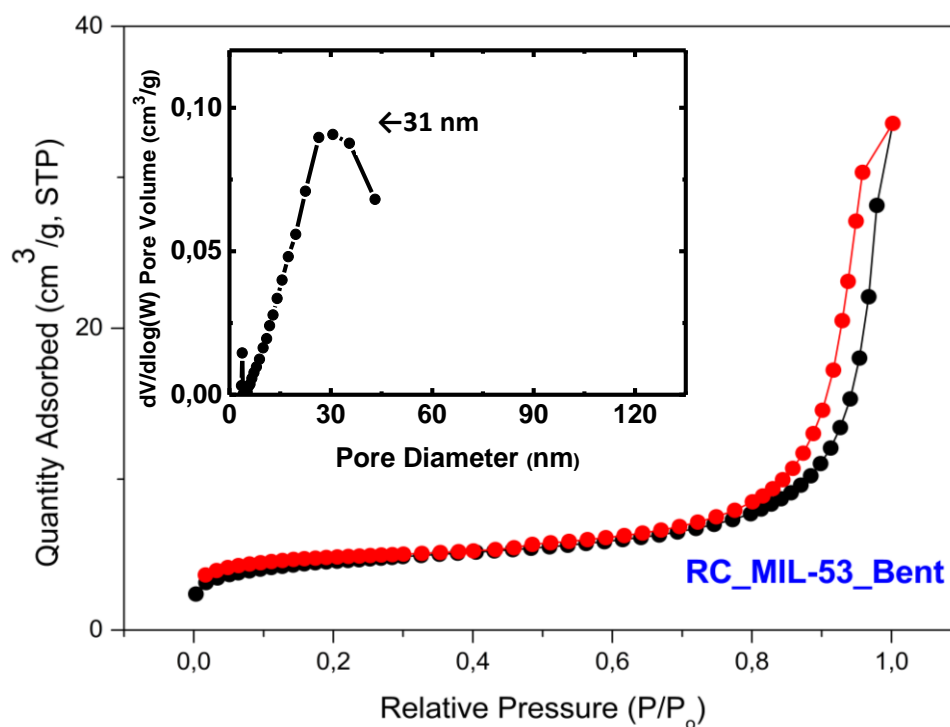
Εικόνα 67: Διάγραμμα προσρόφησης N_2 και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Gy_MIL-53_PVF.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 68), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, για τον **Μπετονίτη**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου IV, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Να σημειωθεί, ότι σε αυτή τη περίπτωση, φαίνεται να είναι τύπου IV και όχι τύπου II, γιατί εδώ εμφανίζεται εντονότερος βρόχος υστέρησης. Ο τύπος αυτός, υποδεικνύει πιο περίπλοκη δομή πόρων, όμως και πάλι πρόκειται για ένα μεσοπορώδες υλικό.



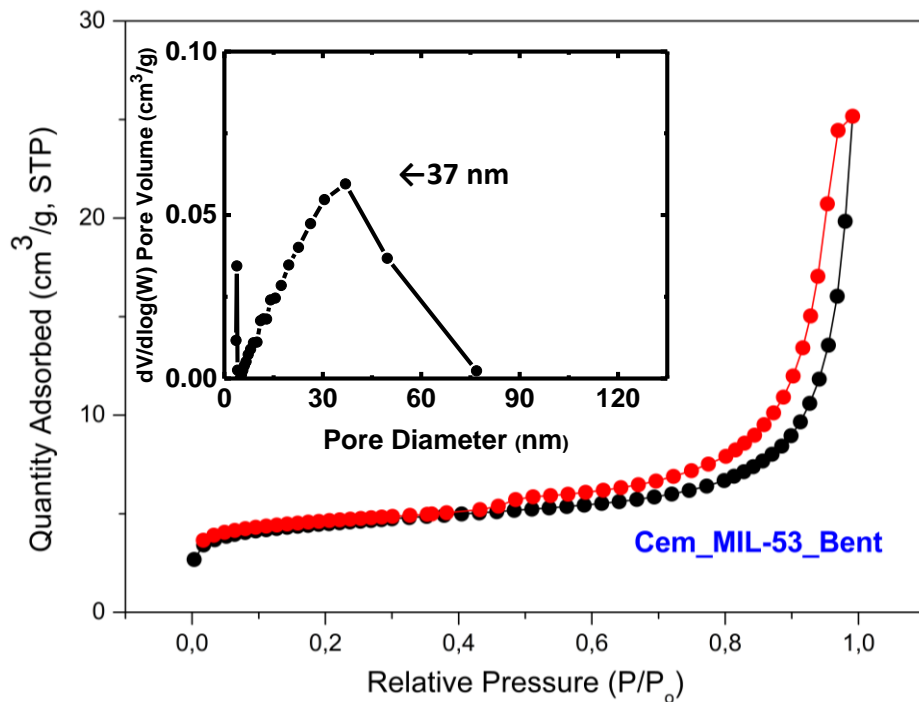
Εικόνα 68: Διάγραμμα προσρόφησης N₂, για το Bentonite.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 69), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **RC_MIL-53_Bent**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, φαίνεται το υλικό να εμφανίζει ομοιομορφους μεσοπόρους. Τέλος, από τη κατανομή μεγέθους των πόρων, φαίνεται ότι εντοπίζει το μέγιστο στα **31 nm**. Γενικότερα, φαίνεται να είναι πολύ παρόμοια η μορφή των ισοθέμων, με τη περίπτωση του RC_MIL-53_PVF. Αυτό ενδεχομένως, να υποδεικνύει ότι το συγκολλητικό υλικό, δεν επηρεάζει την εκρόφηση και την προσρόφηση του αζώτου.



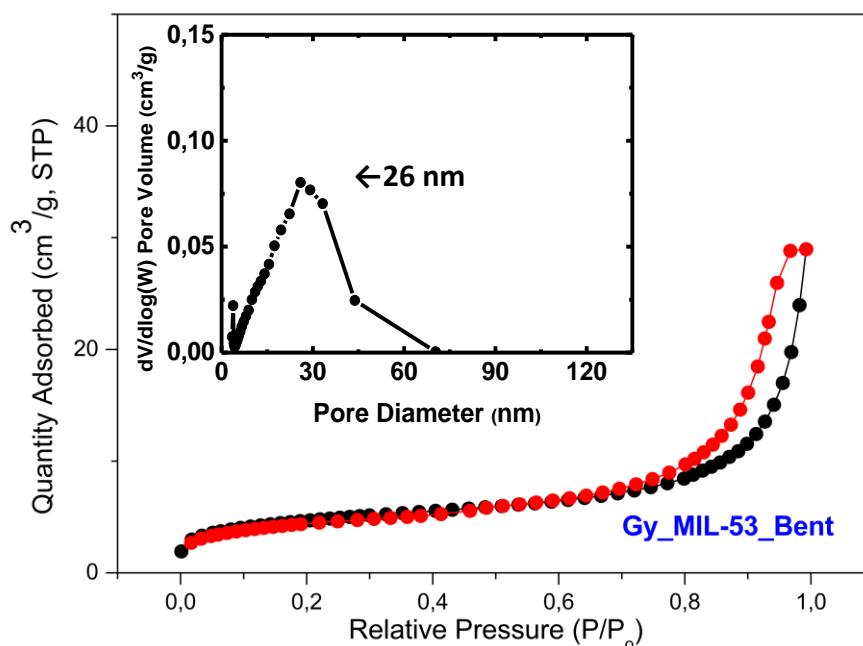
Εικόνα 69: Διάγραμμα προσρόφησης N_2 και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το RC_MIL-53_Bent.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 70), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **Cem_MIL-53_Bent**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, φαίνεται το υλικό να εμφανίζει ομοιόμορφους μεσοπόρους. Τέλος, από τη κατανομή μεγέθους των πόρων, φαίνεται ότι εντοπίζει το μέγιστο στα **37 nm**, αρκετά υψηλότερα από τα υπόλοιπα υλικά. Γενικότερα, φαίνεται να είναι πολύ παρόμοια η μορφή των ισοθέμων, με τη περίπτωση του Cem_MIL-53_PVF, αλλά και γενικά με όλα τα υπόλοιπα υλικά.



Εικόνα 70: Διάγραμμα προσρόφησης N_2 και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Cem_MIL-53_Bent.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 71), απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης του αζώτου, αλλά και η κατανομή μεγέθους των πόρων, για το υλικό **Gy_MIL-53_Bent**. Φαίνεται ότι εμφανίζεται ένα βρόχος υστέρησης ανάμεσα στις δύο καμπύλες και η μορφή τους φαίνεται να μοιάζει με ισόθερμη τύπου II, σύμφωνα με την IUPAC [139], καθώς ο κλάδος εκρόφησης, υστερεί σε σχέση με το κλάδο προσρόφησης. Επομένως, φαίνεται το υλικό να εμφανίζει ομοιόμορφους μεσοπόρους. Τέλος, από τη κατανομή μεγέθους των πόρων, φαίνεται ότι εντοπίζει το μέγιστο στα **26 nm**, όπως και το Cem_MIL-53_PVF.



Εικόνα 71: Διάγραμμα προσρόφησης N_2 και κατανομή μεγέθους πόρων από μέθοδο BJH, για το Gy_MIL-53_Bent.

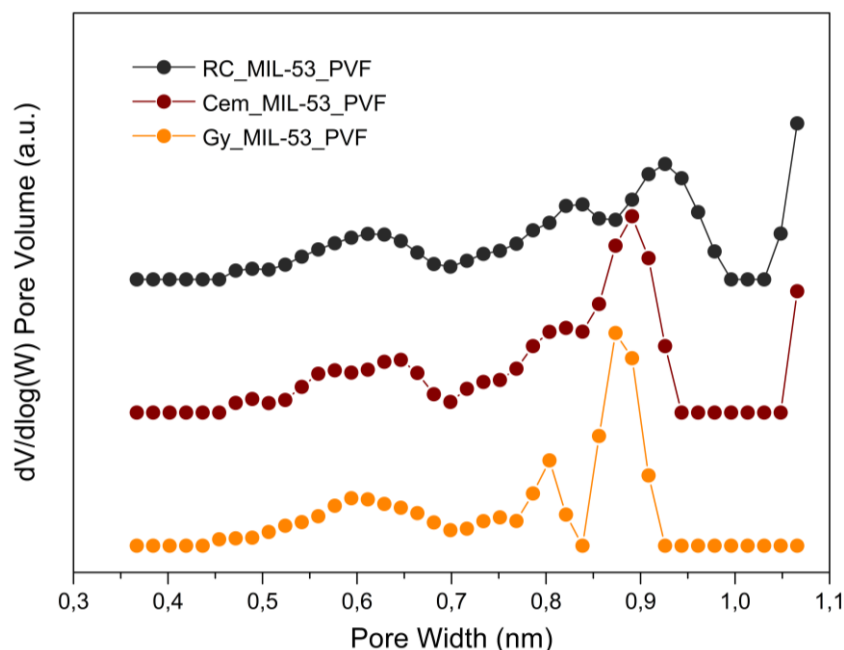
6.8 Density Functional Theory (DFT)

Στα παρακάτω διαγράμματα, εμφανίζεται η κατανομή μεγέθους των πόρων των υλικών, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Density Functional Theory. Σχηματίστηκαν τρία διαφορετικά διαγράμματα. Στο πρώτο διάγραμμα (Εικόνα 72), εμφανίζονται τα τρία πρώτα νέα υλικά, που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, στο δεύτερο διάγραμμα (Εικόνα 73), εμφανίζεται ο Μπετονίτης και στο τρίτο διάγραμμα (Εικόνα 74), εμφανίζονται τα τρία επόμενα νέα υλικά, που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό τον Μπετονίτη. Να σημειωθεί, ότι το PVF, δεν αναπαριστάθηκε μόνο του σε κάποιο διάγραμμα, καθώς είναι οργανικό υλικό και οι πόροι του δεν παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον.

Όσον αφορά τα μεγέθη που απεικονίζονται στα παρακάτω διαγράμματα, φαίνεται ότι ο x άξονας, αντιπροσωπεύει το πλάτος των πόρων σε ένα υλικό, μετρημένο σε νανόμετρα. Οι πόροι είναι κενοί χώροι μέσα σε ένα υλικό και το πλάτος τους είναι μία κρίσιμη παράμετρος για την κατανόηση των ιδιοτήτων ενός υλικού. Στον y άξονα, αναπαριστάται η παράγωγος του όγκου των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους των πόρων. Δηλαδή, ποσοτικοποιείται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζει ο όγκος των πόρων, όσον αφορά τις αλλαγές, στο λογάριθμο του πλάτους των πόρων. Οι μονάδες σε αυτή τη περίπτωση είναι αυθαίρετες, καθώς υποδεικνύεται ότι οι συγκεκριμένες αριθμητικές τιμές, δεν συνδέονται με κάποια συγκεκριμένη φυσική μονάδα και επιλέγονται με σκοπό τη σχετική σύγκριση και όχι μία συγκεκριμένη φυσική μέτρηση.

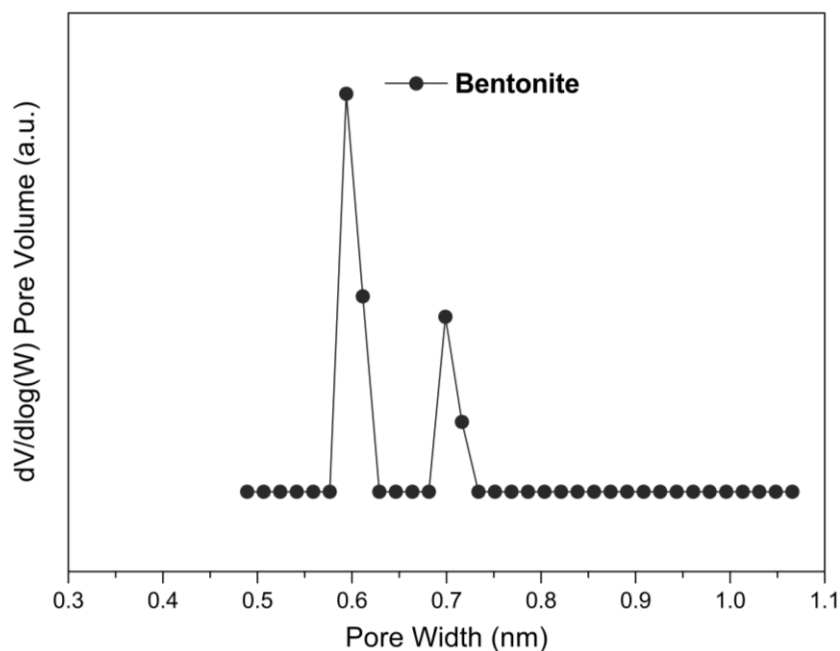
Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 72), απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζει ο όγκος των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους αυτών, σε συνάρτηση με το πλάτος των

πόρων στα **πρώτα τρία υλικά** που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το **PVF**. Αρχικά, φαίνεται ότι και τα τρία υλικά παρουσιάζουν παρόμοια μορφή. Στην περίπτωση του υλικού **RC_MIL-53_PVF**, οι κορυφές που παρατηρούνται είναι αρκετά ομαλές, ενώ στις περιπτώσεις των **άλλων δύο υλικών**, οι κορυφές είναι πιο απότομες και έντονες και ειδικά στη περίπτωση του **Gy_MIL-53_PVF**. Τέλος, όλα τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF, εμφανίζουν μέγιστο περίπου στα **0,9 nm**.



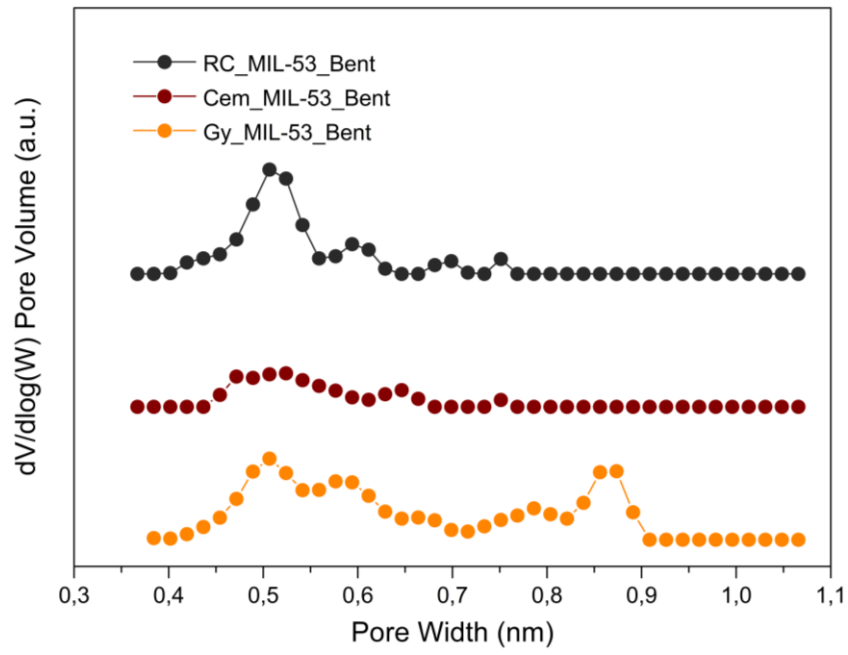
Εικόνα 72: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO_2 , με τη χρήση της μεθόδου DFT, για τα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το PVF.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 73), απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζει ο όγκος των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους αυτών, σε συνάρτηση με το πλάτος των πόρων στον **Μπετονίτη**. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, φαίνεται ότι εμφανίζονται δύο πολύ απότομες κορυφές και πιο συγκεκριμένα στα **0,6 nm** και στα **0,7 nm**. Το μέγιστο παρατηρείται στα **0,6 nm**.



Εικόνα 73: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO₂, με τη χρήση της μεθόδου DFT, για το Bentonite.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 74), απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζει ο όγκος των πόρων, ως προς τον λογάριθμο του πλάτους αυτών, σε συνάρτηση με το πλάτος των πόρων στα **τρία υλικά** που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό τον **Μπετονίτη**. Αρχικά, φαίνεται ότι και τα τρία υλικά παρουσιάζουν παρόμοια μορφή. Στην περίπτωση όμως, του υλικού **RC_MIL-53_Bent**, παρατηρούνται πιο έντονες κορυφές, με τη υψηλότερη να εμφανίζεται στα **0,5 nm**. Στην περίπτωση του υλικού **Cem_MIL-53_Bent**, παρατηρείται ότι δεν εμφανίζονται ευδιάκριτες κορυφές και γενικότερα η μορφή που έχει η καμπύλη είναι σχετικά σταθερή. Το **Gy_MIL-53_Bent**, παρουσιάζει αρκετά παρόμοια μορφή με το RC_MIL-53_Bent, αλλά στα **0,85 nm**, εμφανίζεται μία κορυφή που στο άλλο υλικό δεν παρουσιάζεται. Τέλος, φαίνεται ότι σχεδόν όλα τα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό τον **Μπετονίτη**, παρουσιάζουν μέγιστα περίπου στα **0,5 nm**.



Εικόνα 74: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από δεδομένα προσρόφησης CO₂, με τη χρήση της μεθόδου DFT, για τα δείγματα που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το Bentonite.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση όλα τα παραπάνω δεδομένα, φαίνεται ότι, η δημιουργία αυτών των έξι νέων σύνθετων υλικών που περιέχουν τη **Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή MIL-53(Al)**, ένα δομικό υλικό (**Ανακυκλωμένο Κεραμικό, Τσιμέντο, Γύψο**) και ένα συγκολλητικό υλικό (**PVF, Bentonite**), είναι ικανά να τοποθετηθούν σε κτιριακές κατασκευές και κυρίως στο εσωτερικό των κτιρίων (καθώς οι συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας κ.α, είναι περισσότερο ευνοϊκές), ώστε να προσροφήσουν αρκετές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό θα έχει την δυνατότητα συμβάλλει στη μείωση της ανθρωπογενούς κλιματικής αλλαγής, καθώς το CO₂ ενώ θεωρείται αναγκαίο για την ανθρώπινη ζωή, αλλά και για τα φυτά [169], αποτελεί επίσης, ένα από τα κυριότερα θερμοκηπικά αέρια, που θεωρείται «επικίνδυνο» για το πλανήτη, καθώς ευθύνεται για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της Γης και γενικότερα στην επιδείνωση της κλιματικής αλλαγής. Επομένως, η αξιοποίηση των συγκεκριμένων υλικών, ως αποθήκες CO₂, ενδεχομένως να συμβάλλουν στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και στη βελτίωση της ανθρώπινης υγείας.

Για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν πρακτικά, τα συγκεκριμένα υλικά που δημιουργήθηκαν σε εργαστηριακό επίπεδο, πρέπει να ληφθούν υπόψιν, τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τη μέτρηση της θερμικής τους ευστάθειας από τη **Θερμοσταμική Ανάλυση (TGA)**, τη διατήρηση της κρυσταλλικότητάς τους από τη **Περίθλαση Ακτίνων X σε Κονιόματα (PXRD)** και τη προσροφητικότητά τους σε διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και τις επιπλέον ιδιότητές τους από τη **Ποροσιμετρία, (BET)**. Αυτά εμφανίζονται παρακάτω:

Powder X-Ray Diffraction (PXRD)

Η Περίθλαση Ακτίνων X σε Κονιόματα (**PXRD**), που θεωρείται ως μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών, αποκαλύπτει ότι όλα τα νέα υλικά, διατηρούν τις κορυφές του MOF μέσα σε αυτά, σε όλη τη διαδικασία παραγωγής, που περιλαμβάνει νερό. Έτσι, φαίνεται ότι δεν έχει καταστραφεί μέσα σε αυτά το δίκτυο του MOF και ότι διατηρείται και η ιδιότητα προσρόφησης στα τελικά σύνθετα υλικά. Επιπλέον, ενώ το **MIL-53(Al)**, χαρακτηρίζεται ως άμορφο σχετικά υλικό, γιατί οι κορυφές του είναι αρκετά ευρείες, όλα τα υλικά χαρακτηρίζονται ως κρυσταλλικά, καθώς περιέχουν και δομικά υλικά, τα οποία εμφανίζουν απότομες κορυφές και έτσι και υψηλή κρυσταλλικότητα. Η μόνη περίπτωση που φαίνεται να μην είναι τόσο ευδιάκριτες οι κορυφές του MIL-53(Al), μέσα στο νέο σύνθετο υλικό, είναι η περίπτωση του **Gy_MIL-53_Bent**, όμως ακόμα και σε αυτή τη περίπτωση, δεν φαίνεται να εξαφανίζεται το δίκτυο του MOF. Επομένως και αυτή η μέθοδος, πιστοποιεί ότι τα νέα σύνθετα υλικά, είναι ικανά για χρήση.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Η Θερμοσταμική Ανάλυση (**TGA**), απέδειξε ότι και τα έξι υλικά είναι ικανά να διατηρήσουν την θερμική τους ευστάθεια και η απώλεια της μάζας τους με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν ξεπερνάει το 70% της αρχικής τους μάζας. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό τον **Μπετονίτη**, μοιάζουν να είναι πιο θερμικά σταθερά από τα υλικά που περιέχουν ως συγκολλητικό υλικό το **PVF**, διότι ο Μπετονίτης διασπάται σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία, γύρω στους 700°C, ενώ το PVF γύρω στους 400°C. Όμως, σε όλα τα υλικά, φαίνεται η μακροδομή τους να αντέχει σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες και να καταρρέει πια στις περιοχές όπου, διασπώνται τα συγκολλητικά υλικά, είτε η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή που περιέχουν. Επομένως, όλα τα νέα σύνθετα υλικά

που δημιουργήθηκαν είναι ικανά να αντέξουν σε υψηλές θερμοκρασίες, που ενδεχομένως να υπάρχουν στο εσωτερικών κτιριακών δομών.

Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Η μέθοδος της Ποροσιμετρίας (BET), απέδειξε ότι και τα έξι νέα σύνθετα υλικά είναι ικανά να προσροφήσουν αρκετές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα, σε θερμοκρασίες 0 °C και σε 25 °C. Αποδείχθηκε ότι, από τα νέα σύνθετα υλικά, το υλικό με την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα είναι το **Cem_MIL-53_PVF** στους 0 °C (**0,41 mmol/gr**), ενώ τη χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα την παρουσιάζει το **Cem_MIL-53_Bent** στους 25 °C, που φαίνεται να είναι ίδια με τη προσρόφηση του **Μπετονίτη** στην ίδια θερμοκρασία, δηλαδή ουσιαστικά αμελητέα (**0,08 mmol/gr**). Αυτό υποδεικνύει, ότι ενώ χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του νέου σύνθετου υλικού, το ίδιο δομικό υλικό και το ίδιο MOF, η επιλογή του συγκολλητικού υλικού θεωρήθηκε πολύ κρίσιμη, καθώς στην πρώτη περίπτωση η επιλογή του **PVF**, οδήγησε σε υψηλότερη προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα, ενώ η επιλογή του **Μπετονίτη**, σε χαμηλότερη και στις δύο θερμοκρασίες ($T_1=273\text{K}$ και $T_2=298\text{K}$). Επομένως, πρέπει να δημιουργηθούν αρκετοί συνδυασμοί, έτσι ώστε να επιλεγεί ο καλύτερος δυνατός. Μόνη εξαίρεση σε αυτό, ήταν τα υλικά που περιείχαν το γύψο, τα οποία παρουσίασαν αρκετά παρόμοια αποτελέσματα και με τα δύο συγκολλητικά υλικά (περίπου 0,35 mmol/gr στους 273K και περίπου 0,15 mmol/gr στους 298K). Επιπροσθέτως, με την προσομοίωση καμπυλών, βρέθηκε σε κάθε περίπτωση υλικού, η εξίσωση που το αντιπροσωπεύει καλύτερα. Αυτό ενδεχομένως, να βοηθήσει στην διερεύνηση της συμπεριφοράς των υλικών σε υψηλότερες πιέσεις. Τέλος, ο δείκτης απόδοσης, που βρέθηκε στη συγκεκριμένη εργασία, μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα των σύνθετων υλικών, σε σχέση με την προσρόφηση του MOF.

Να τονιστεί ότι η συγκεκριμένη έρευνα, έχει ως στόχο την μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος στις κτιριακές δομές. Η συγκεκριμένη ενέργεια, δεν μπορεί να αποτελέσει μόνη της λύση στο ζήτημα των αυξημένων εκπομπών CO₂ και γενικότερα της κλιματικής αλλαγής, αλλά είναι μία αξιόλογη προσπάθεια στην μείωση του αυτού. Ενδεχομένως, εφόσον εφαρμοστεί και σε μεγάλη κλίμακα, να επιφέρει θετικότερα αποτελέσματα, με την εφαρμογή επιπλέον μέτρων, για την επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος, όπως η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η επιβολή προτύπων πολιτικής, η υιοθέτηση τεχνολογίας χαμηλών εκπομπών άνθρακα και ο περιορισμός χρήσης ενέργειας.

Επιπροσθέτως, υπάρχουν διάφορα ερωτήματα τα οποία δεν απαντήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη και θα ήταν ιδέες για μελλοντικές εργασίες. Για παράδειγμα, κάτι που είχε σκοπό να πραγματοποιηθεί, αλλά δεν έγινε εφικτό, λόγω διάφορων συνθηκών, είναι η μελέτη προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, των νέων σύνθετων υλικών, σε υψηλότερη θερμοκρασία, περίπου $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα, να διερευνηθεί η θερμική αντοχή των υλικών, αλλά και η ικανότητα προσρόφησης CO₂, σε αντίξοες συνθήκες, κάτι που είναι πολύ σύνηθες τις καλοκαιρινές ημέρες στην Ελλάδα. Με βάση τη συγκεκριμένη έρευνα, φαίνεται ότι η προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα, θα μειωνόταν σε υψηλότερη θερμοκρασία, καθώς αυτό το συμπέρασμα εξήχθη και στη παρούσα μελέτη, σύμφωνα με την Αρχή του Le Chatelier [168]. Το ερώτημα είναι αν τα συγκεκριμένα υλικά, θα μπορούσαν να διατηρήσουν έστω και σε χαμηλότερη απόδοση, τις προσροφητικές τους ικανότητες, σε τέτοιου είδους συνθήκες.

Ακόμα, ένα ερώτημα που χρήζει διερεύνησης, είναι το συνολικό αποτέλεσμα που μπορούν να έχουν τέτοιου είδους υλικά σε κλίμακα πόλης. Για παράδειγμα, πριν την χρήση

των συγκεκριμένων υλικών στο εσωτερικό των κτιρίων, θα πρέπει να γίνουν διάφορες μελέτες και μετρήσεις. Αρχικά, θα πρέπει να βρεθεί η ποσότητα του υλικού που χρειάζεται να τοποθετηθεί ανά τετραγωνικό μέτρο, ενός κτιρίου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί, εάν πρώτα υπολογιστεί πόσα τετραγωνικά μέτρα επιφάνειας εξωτερικών ή εσωτερικών τοίχων έχει ένα μέσο σπίτι. Στην συνέχεια, βασικό είναι να υπολογιστεί η προσροφητικότητα σε μία επιφάνεια υλικού. Επίσης, πρέπει σίγουρα να ληφθούν υπόψιν και άλλες συνθήκες της περιοχής εφαρμογής, όπως η πιθανότητα υετού και η συχνότητά του (εάν πρόκειται τα υλικά να τοποθετηθούν στο εξωτερικό του κτιρίου), η εποχή, καθώς σχετίζεται με τη θερμοκρασία επιφανείας του τόπου, καθώς και το ποσοστό υγρασίας. Για παράδειγμα, όπως αναφέρθηκε στην συγκεκριμένη εργασία, ορισμένα MOFs, μπορεί να οδηγηθούν σε αποδόμηση της κρυσταλλικής πορώδους δομής τους, όταν εκτίθενται σε υγρασία, λόγω της ασθενούς σύνδεσης μετάλλου – υποκαταστάτη, ή λόγω της θερμόλυσης του οργανικού υποκαταστάτη, που συνθέτει τη δομή [74]. Ωστόσο, η Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή, MIL-53(Al), σύμφωνα με έρευνα [26], φαίνεται να εμφανίζει πολύ καλή σταθερότητα δομής, σε υδατικά διαλύματα, επομένως φαίνεται να διαθέτει αποδεδειγμένη σταθερότητα, σε συνθήκες υγρασίας.

Επιπλέον, προκύπτουν και διάφορες ιδέες για μελλοντικές έρευνες. Μια από αυτές, είναι η παρασκευή υλικών που έχουν ως στόχο την προσρόφηση και άλλων αερίων, θερμοκηπικών ή μη, όπως για παράδειγμα το Μεθάνιο (CH_4). Το CH_4 είναι το δεύτερο πιο σημαντικό αέριο του θερμοκηπίου, μετά το CO_2 , με ακόμη μεγαλύτερο Δυναμικό Υπερθέρμανσης του Πλανήτη (GWP), από το CO_2 [170]. Πιο συγκεκριμένα, το GWP του CH_4 , κυμαίνεται από περίπου 28% έως 84% φορές περισσότερο από το GWP του CO_2 , σε χρονικές κλίμακες των 100 ετών και 20 ετών αντίστοιχα [171]. Εκπέμπεται κατά την παραγωγή και μεταφορά φυσικού αερίου και πετρελαίου. Επίσης, οι εκπομπές του μπορούν να προκύψουν από κτηνοτροφικές και γεωργικές πρακτικές και από την αποσύνθεση οργανικών αποβλήτων σε χώρους υγειονομική ταφής [4]. Το μεθάνιο, ενώ έχει μικρότερη ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής σε σύγκριση με το CO_2 , (περίπου 12 χρόνια), κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου είναι πολύ πιο αποτελεσματικό στην παγίδευση θερμότητας [172]. Ωστόσο, σε αντίθεση με το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, δεν έχει τετραπολική ροπή και είναι εντελώς μη πολικό, το οποίο έχει ως συνέπεια, να αλληλεπιδρά πολύ ασθενώς με όλα τα υλικά [81]. Όμως, το μεθάνιο έχει πληθώρα χρήσεων, καθώς είναι σημαντικό για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά μπορεί αν χρησιμοποιηθεί και ως εναλλακτικό καύσιμο για οχήματα και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές [173],[174].

Συμπερασματικά, στη παρούσα έρευνα, δημιουργήθηκαν έξι νέα σύνθετα υλικά, ικανά να τοποθετηθούν σε μία κτιριακή δομή (κυρίως εσωτερικά) και να προσροφήσουν διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα, την ενίσχυση των συνδυαστικών στρατηγικών ελάττωσης των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, καθώς οι εκπομπές του, είναι μία από τις σημαντικότερες αιτίες της ανθρωπογενούς κλιματικής αλλαγής. Εκτός αυτών, το διοξείδιο του άνθρακα που θα προσροφηθεί, θα έχει την δυνατότητα να αποθηκευτεί στους πόρους του υλικού και να χρησιμοποιηθεί μεταγενέστερα σε διάφορες εφαρμογές, εφόσον ακολουθηθούν διαδικασίες ανακύκλωσης των σύνθετων υλικών και αναγέννησης των MOFs, οι οποίες διαδικασίες θα μπορούσαν να είναι έρευνα μίας επόμενης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Y. Liu και Y. Huang, 'Assessing the interrelationship between fossil fuels resources and the biomass energy market for achieving a sustainable and green economy', *Resources Policy*, τ. 88, σ. 104397, Ιανουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.resourpol.2023.104397.
- [2] S. A. Rackley, *Carbon Capture and Storage*. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [3] S. K. Gebremariam, L. F. Dumée, P. L. Llewellyn, Y. F. AlWahedi, και G. N. Karanikolos, 'Metal-organic framework hybrid adsorbents for carbon capture – A review', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, τ. 11, τχ. 2, σ. 109291, Απριλίου 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109291.
- [4] O. US EPA, 'Overview of Greenhouse Gases'. Ημερομηνία πρόσβασης: 7 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>
- [5] 'Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov'. Ημερομηνία πρόσβασης: 29 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <http://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>
- [6] T. Ghanbari, F. Abnisa, και W. M. A. Wan Daud, 'A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption', *Science of The Total Environment*, τ. 707, σ. 135090, Μαρτίου 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135090.
- [7] 'The Paris Agreement | UNFCCC'. Ημερομηνία πρόσβασης: 29 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement>
- [8] E. I. Koytsoumpa, C. Bergins, και E. Kakaras, 'The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies', *The Journal of Supercritical Fluids*, τ. 132, σσ. 3–16, Φεβρουαρίου 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [9] M. Ding, R. W. Flaig, H.-L. Jiang, και O. M. Yaghi, 'Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 48, τχ. 10, σσ. 2783–2828, Μαΐου 2019, doi: 10.1039/C8CS00829A.
- [10] S. E. M. Elhenawy, M. Khraisheh, F. AlMomani, και G. Walker, 'Metal-Organic Frameworks as a Platform for CO₂ Capture and Chemical Processes: Adsorption, Membrane Separation, Catalytic-Conversion, and Electrochemical Reduction of CO₂', *Catalysts*, τ. 10, τχ. 11, Art. τχ. 11, Νοεμβρίου 2020, doi: 10.3390/catal10111293.
- [11] V. Ntouros, I. Kousis, A. L. Pisello, και M. N. Assimakopoulos, 'Binding Materials for MOF Monolith Shaping Processes: A Review towards Real Life Application', *Energies*, τ. 15, τχ. 4, Art. τχ. 4, Ιανουαρίου 2022, doi: 10.3390/en15041489.
- [12] S. S. A. Shah κ.ά., 'Recent trends in wastewater treatment by using metal-organic frameworks (MOFs) and their composites: A critical view-point', *Chemosphere*, τ. 349, σ. 140729, Φεβρουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140729.
- [13] M. Zhang, M. Qin, C. Rode, και Z. Chen, 'Moisture buffering phenomenon and its impact on building energy consumption', *Applied Thermal Engineering*, τ. 124, σσ. 337–345, Σεπτεμβρίου 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.05.173.
- [14] P. Hou, M. Qin, S. Cui, και K. Zu, 'Preparation and characterization of metal-organic framework /microencapsulated phase change material composites for indoor hygrothermal control', *Journal of Building Engineering*, τ. 31, σ. 101345, Σεπτεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.job.2020.101345.
- [15] Z. Ghoulah, R. I. L. Guthrie, και Y. Shao, 'Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete', *Journal of CO₂ Utilization*, τ. 18, σσ. 125–138, Μαρτίου 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.01.009.

- [16] M. Salman κ.ά., 'Effect of accelerated carbonation on AOD stainless steel slag for its valorisation as a CO₂-sequestering construction material', *Chemical Engineering Journal*, τ. 246, σσ. 39–52, Ιουνίου 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.02.051.
- [17] S. Luo, M.-Z. Guo, και T.-C. Ling, 'Mechanical and microstructural performances of fly ash blended cement pastes with mixing CO₂ during fresh stage', *Construction and Building Materials*, τ. 358, σ. 129444, Δεκεμβρίου 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129444.
- [18] P. Liu, J. Zhong, M. Zhang, L. Mo, και M. Deng, 'Effect of CO₂ treatment on the microstructure and properties of steel slag supplementary cementitious materials', *Construction and Building Materials*, τ. 309, σ. 125171, Νοεμβρίου 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125171.
- [19] P. J. Gunning, C. D. Hills, και P. J. Carey, 'Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide', *Waste Manag*, τ. 29, τχ. 10, σσ. 2722–2728, Οκτωβρίου 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.05.021.
- [20] M. C. Usta, C. R. Yörük, M. Uibu, T. Hain, A. Gregor, και A. Trikkel, 'CO₂ Curing of Ca-Rich Fly Ashes to Produce Cement-Free Building Materials', *Minerals*, τ. 12, τχ. 5, Art. τχ. 5, Μαΐου 2022, doi: 10.3390/min12050513.
- [21] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, και J. Kim, 'Reticular synthesis and the design of new materials', *Nature*, τ. 423, τχ. 6941, σσ. 705–714, 2003, doi: 10.1038/nature01650.
- [22] G. Férey, 'Hybrid porous solids: Past, present, future', *Chemical Society Reviews*, τ. 37, τχ. 1, σσ. 191–214, 2008, doi: 10.1039/b618320b.
- [23] 'Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials | Journal of the American Chemical Society'. Ημερομηνία πρόσβασης: 19 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja500330a>
- [24] S. Tomar και V. K. Singh, 'Review on synthesis and application of MIL-53', *Materials Today: Proceedings*, τ. 43, σσ. 3291–3296, Ιανουαρίου 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.179.
- [25] X. Qian κ.ά., 'Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions', *International Journal of Hydrogen Energy*, τ. 38, τχ. 36, σσ. 16710–16715, Δεκεμβρίου 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.054.
- [26] V. Colombo κ.ά., 'High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal–organic frameworks with exposed metal sites', *Chemical Science*, τ. 2, τχ. 7, σσ. 1311–1319, 2011, doi: 10.1039/C1SC00136A.
- [27] 'A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration - Loiseau - 2004 - Chemistry – A European Journal - Wiley Online Library'. Ημερομηνία πρόσβασης: 19 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.200305413>
- [28] M. M. Halmann και M. Steinberg, *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology*. CRC Press, 1998.
- [29] U. Walzer και R. Hendel, 'Natural climate change and glaciations', *Earth-Science Reviews*, τ. 241, σ. 104435, Ιουνίου 2023, doi: 10.1016/j.earscirev.2023.104435.
- [30] R. Zhao, H. Sun, L. Xing, R. Li, και M. Li, 'Effects of anthropogenic climate change on the drought characteristics in China: From frequency, duration, intensity, and affected area', *Journal of Hydrology*, τ. 617, σ. 129008, Φεβρουαρίου 2023, doi: 10.1016/j.jhydrol.2022.129008.
- [31] D. J. Hofmann, J. H. Butler, και P. P. Tans, 'A new look at atmospheric carbon dioxide', *Atmospheric Environment*, τ. 43, τχ. 12, σσ. 2084–2086, Απριλίου 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.12.028.

- [32] J. Hansen κ.ά., ‘Dangerous human-made interference with climate: a GISS modelE study’, *Atmospheric Chemistry and Physics*, τ. 7, τχ. 9, σσ. 2287–2312, Μαΐου 2007, doi: 10.5194/acp-7-2287-2007.
- [33] K. O. Yoro και M. O. Daramola, ‘Chapter 1 - CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect’, στο *Advances in Carbon Capture*, M. R. Rahimpour, M. Farsi, και M. A. Makarem, Επιμ., Woodhead Publishing, 2020, σσ. 3–28. doi: 10.1016/B978-0-12-819657-1.00001-3.
- [34] ‘Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions’. Ημερομηνία πρόσβασης: 22 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.0812721106>
- [35] H. D. Matthews και K. Zickfeld, ‘Climate response to zeroed emissions of greenhouse gases and aerosols’, *Nature Clim Change*, τ. 2, τχ. 5, Art. τχ. 5, Μαΐου 2012, doi: 10.1038/nclimate1424.
- [36] M. Eby, K. Zickfeld, A. Montenegro, D. Archer, K. J. Meissner, και A. J. Weaver, ‘Lifetime of Anthropogenic Climate Change: Millennial Time Scales of Potential CO2 and Surface Temperature Perturbations’, *Journal of Climate*, τ. 22, τχ. 10, σσ. 2501–2511, Μαΐου 2009, doi: 10.1175/2008JCLI2554.1.
- [37] N. P. Gillett, V. K. Arora, K. Zickfeld, S. J. Marshall, και W. J. Merryfield, ‘Ongoing climate change following a complete cessation of carbon dioxide emissions’, *Nature Geosci*, τ. 4, τχ. 2, Art. τχ. 2, Φεβρουαρίου 2011, doi: 10.1038/ngeo1047.
- [38] F. Wang κ.ά., ‘Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality’, *The Innovation*, τ. 2, τχ. 4, σ. 100180, Νοεμβρίου 2021, doi: 10.1016/j.xinn.2021.100180.
- [39] ‘World Energy Outlook 2021 – Analysis’, IEA. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>
- [40] S. Mahajan και M. Lahtinen, ‘Recent progress in metal-organic frameworks (MOFs) for CO2 capture at different pressures’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, τ. 10, τχ. 6, σ. 108930, Δεκεμβρίου 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108930.
- [41] T. R. Anderson, E. Hawkins, και P. D. Jones, ‘CO2, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today’s Earth System Models’, *Endeavour*, τ. 40, τχ. 3, σσ. 178–187, Σεπτεμβρίου 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [42] M. Kabir κ.ά., ‘Climate change due to increasing concentration of carbon dioxide and its impacts on environment in 21st century; a mini review’, *Journal of King Saud University - Science*, τ. 35, τχ. 5, σ. 102693, Ιουλίου 2023, doi: 10.1016/j.jksus.2023.102693.
- [43] J. Annamalai κ.ά., ‘Synthesis of various dimensional metal organic frameworks (MOFs) and their hybrid composites for emerging applications – A review’, *Chemosphere*, τ. 298, σ. 134184, Ιουλίου 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134184.
- [44] N. McGlashan, N. Shah, B. Caldecott, και M. Workman, ‘High-level techno-economic assessment of negative emissions technologies’, *Process Safety and Environmental Protection*, τ. 90, τχ. 6, σσ. 501–510, Νοεμβρίου 2012, doi: 10.1016/j.psep.2012.10.004.
- [45] K. B. Tokarska και K. Zickfeld, ‘The effectiveness of net negative carbon dioxide emissions in reversing anthropogenic climate change’, *Environ. Res. Lett.*, τ. 10, τχ. 9, σ. 094013, Ιουνίου 2015, doi: 10.1088/1748-9326/10/9/094013.
- [46] R. J. Detz και B. van der Zwaan, ‘Transitioning towards negative CO2 emissions’, *Energy Policy*, τ. 133, σ. 110938, Οκτωβρίου 2019, doi: 10.1016/j.enpol.2019.110938.
- [47] M. Bilal, K. I. A. Khan, M. J. Thaheem, και A. R. Nasir, ‘Current state and barriers to the circular economy in the building sector: Towards a mitigation framework’, *Journal of Cleaner Production*, τ. 276, σ. 123250, Δεκεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123250.

- [48] L. Huang, G. Krigsvoll, F. Johansen, Y. Liu, και X. Zhang, 'Carbon emission of global construction sector', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τ. 81, σσ. 1906–1916, Ιανουαρίου 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.06.001.
- [49] K. Ahmed Ali, M. I. Ahmad, και Y. Yusup, 'Issues, Impacts, and Mitigations of Carbon Dioxide Emissions in the Building Sector', *Sustainability*, τ. 12, τχ. 18, Art. τχ. 18, Ιανουαρίου 2020, doi: 10.3390/su12187427.
- [50] A. Fadeyibi, 'Chapter 13 - Advances in utilization of carbon-dioxide for food preservation and storage', στο *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Dr. Inamuddin και T. Altalhi, Επιμ., Elsevier, 2023, σσ. 297–310. doi: 10.1016/B978-0-323-99429-3.00029-1.
- [51] C. M. Teague κ.ά., 'Microporous and hollow carbon spheres derived from soft drinks: Promising CO₂ separation materials', *Microporous and Mesoporous Materials*, τ. 286, σσ. 199–206, Σεπτεμβρίου 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.04.017.
- [52] W. Dale Spall και K. E. Laintz, '7 - A Survey on the Use of Supercritical Carbon Dioxide as a Cleaning Solvent', στο *Supercritical Fluid Cleaning*, J. McHardy και S. P. Sawan, Επιμ., Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, σσ. 162–194. doi: 10.1016/B978-081551416-9.50009-4.
- [53] T. Kumar και S. Eswari Jujavarappu, 'A critical review on an advanced bio-electrochemical system for carbon dioxide sequestration and wastewater treatment', *Total Environment Research Themes*, τ. 5, σ. 100023, Μαρτίου 2023, doi: 10.1016/j.totert.2022.100023.
- [54] C. Sahin, B. K. Aysal, H. Karagoz, F. Eren, και E. Ulkur, 'A reason to be careful about frostbite injury: Carbon dioxide fire extinguisher failure', *Burns*, τ. 39, τχ. 4, σσ. e39–e40, Ιουνίου 2013, doi: 10.1016/j.burns.2012.08.002.
- [55] M. Duyan και N. Vural, 'Diagnostic value of end-tidal carbon dioxide in the differential diagnosis of unstable angina and non-cardiac chest pain', *The American Journal of Emergency Medicine*, τ. 63, σσ. 69–73, Ιανουαρίου 2023, doi: 10.1016/j.ajem.2022.10.026.
- [56] T. Keller κ.ά., 'Multicentric case series of scuba diving fatalities: The role of intracardiac gaseous carbon dioxide in the forensic diagnosis', *Forensic Science International*, τ. 352, σ. 111845, Νοεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.forsciint.2023.111845.
- [57] B. Jiang, X. Li, R. Tang, L. Mei, D. Zheng, και X. Tian, 'Impact of ultra-pulse carbon dioxide laser on the treatment of chronic refractory ulcer with bone exposure', *Surgery*, Ιανουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.surg.2023.12.007.
- [58] 'CGA Releases Information on CO₂ Applications and Benefits', Compressed Gas Association. Ημερομηνία πρόσβασης: 7 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.cganet.com/cga-releases-info-on-co2-applications-and-benefits/>
- [59] 'AR5 Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change — IPCC'. Ημερομηνία πρόσβασης: 5 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>
- [60] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, και M. Khatami, 'A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications', *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, τ. 118, σσ. 401–425, Σεπτεμβρίου 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.06.007.
- [61] C. Martínez και A. Corma, '5.05 - Zeolites', στο *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, J. Reedijk και K. Poeppelmeier, Επιμ., Amsterdam: Elsevier, 2013, σσ. 103–131. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4.
- [62] M. Alhamami, H. Doan, και C.-H. Cheng, 'A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption', *Materials*, τ. 7, τχ. 4, σσ. 3198–3250, 2014, doi: 10.3390/ma7043198.

- [63] S. R. Batten κ.ά., 'Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines', *CrystEngComm*, τ. 14, τχ. 9, σσ. 3001–3004, Απριλίου 2012, doi: 10.1039/C2CE06488J.
- [64] J.-R. Li, R. J. Kuppler, και H.-C. Zhou, 'Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 38, τχ. 5, σσ. 1477–1504, Απριλίου 2009, doi: 10.1039/B802426J.
- [65] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, και J. T. Hupp, 'Metal–organic framework materials as catalysts', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 38, τχ. 5, σσ. 1450–1459, Απριλίου 2009, doi: 10.1039/B807080F.
- [66] 'Metal–Organic Frameworks in Biomedicine | Chemical Reviews'. Ημερομηνία πρόσβασης: 7 Νοέμβριος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr200256v>
- [67] M. Kurmoo, 'Magnetic metal–organic frameworks', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 38, τχ. 5, σσ. 1353–1379, Απριλίου 2009, doi: 10.1039/B804757J.
- [68] L. Jiao, J. Y. R. Seow, W. S. Skinner, Z. U. Wang, και H.-L. Jiang, 'Metal–organic frameworks: Structures and functional applications', *Materials Today*, τ. 27, σσ. 43–68, Ιουλίου 2019, doi: 10.1016/j.mattod.2018.10.038.
- [69] B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, και B. Chen, 'Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials', *Advanced Materials*, τ. 28, τχ. 40, σσ. 8819–8860, 2016, doi: 10.1002/adma.201601133.
- [70] M. D. Allendorf και V. Stavila, 'Crystal engineering, structure–function relationships, and the future of metal–organic frameworks', *CrystEngComm*, τ. 17, τχ. 2, σσ. 229–246, Δεκεμβρίου 2014, doi: 10.1039/C4CE01693A.
- [71] J. C. Tan και A. K. Cheetham, 'Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships', *Chem. Soc. Rev.*, τ. 40, τχ. 2, σσ. 1059–1080, Ιανουαρίου 2011, doi: 10.1039/C0CS00163E.
- [72] A. Dashti, A. Bahrololoomi, F. Amirkhani, και A. H. Mohammadi, 'Estimation of CO₂ adsorption in high capacity metal–organic frameworks: Applications to greenhouse gas control', *Journal of CO₂ Utilization*, τ. 41, σ. 101256, Οκτωβρίου 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101256.
- [73] J. G. Nguyen και S. M. Cohen, 'Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal–Organic Frameworks Obtained via Postsynthetic Modification', *J. Am. Chem. Soc.*, τ. 132, τχ. 13, σσ. 4560–4561, Απριλίου 2010, doi: 10.1021/ja100900c.
- [74] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Mossig, και F. O. R. L. Mertens, 'Proton and water activity-controlled structure formation in zinc carboxylate-based metal organic frameworks', *J Phys Chem A*, τ. 112, τχ. 33, σσ. 7567–7576, Αυγούστου 2008, doi: 10.1021/jp7110633.
- [75] 'Metal–Organic Framework-Based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications | Chemical Reviews'. Ημερομηνία πρόσβασης: 8 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.1c00243>
- [76] 'Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage | Science'. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1067208>
- [77] 'Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation - Hwang - 2008 - Angewandte Chemie - Wiley Online Library'. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.200705998>
- [78] R. A. Peralta, B. Alcántar-Vázquez, M. Sánchez-Serratos, E. González-Zamora, και I. A. Ibarra, 'Carbon dioxide capture in the presence of water vapour in InOF-1', *Inorg. Chem. Front.*, τ. 2, τχ. 10, σσ. 898–903, Σεπτεμβρίου 2015, doi: 10.1039/C5QI00077G.

- [79] ‘Bottleneck Effect of N,N-Dimethylformamide in InOF-1: Increasing CO₂ Capture in Porous Coordination Polymers | Inorganic Chemistry’. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b00519>
- [80] L. J. Barrios-Vargas κ.ά., ‘Confined benzene within InOF-1: contrasting CO₂ and SO₂ capture behaviours’, *Dalton Trans.*, τ. 49, τχ. 9, σσ. 2786–2793, Μαρτίου 2020, doi: 10.1039/C9DT04667D.
- [81] J. L. de Miranda κ.ά., ‘A case study for an eco-design of aluminum terephthalate metal-organic framework- MIL-53(Al) for CO₂ and methane adsorption’, *Sustainable Materials and Technologies*, τ. 37, σ. e00689, Σεπτεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.susmat.2023.e00689.
- [82] D. Y. Heo, H. H. Do, S. H. Ahn, και S. Y. Kim, ‘Metal-Organic Framework Materials for Perovskite Solar Cells’, *Polymers*, τ. 12, τχ. 9, Art. τχ. 9, Σεπτεμβρίου 2020, doi: 10.3390/polym12092061.
- [83] P. Rallapalli, K. P. Prasanth, D. Patil, R. S. Somani, R. V. Jasra, και H. C. Bajaj, ‘Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)]’, *J Porous Mater*, τ. 18, τχ. 2, σσ. 205–210, Απριλίου 2011, doi: 10.1007/s10934-010-9371-7.
- [84] F. Millange, C. Serre, και G. Férey, ‘Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first C₃ hybrid inorganic–organic microporous solids: C₃(OH)-{O₂C–C₆H₄–CO₂}-{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}xElectronic supplementary information (ESI) available: crystal data, atomic coordinates and metrical parameters for MIL-53as and MIL-53ht. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b201381a/>’, *Chem. Commun.*, τχ. 8, σσ. 822–823, Απριλίου 2002, doi: 10.1039/b201381a.
- [85] Y.-S. Bae κ.ά., ‘Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks’, *Langmuir*, τ. 24, τχ. 16, σσ. 8592–8598, Αυγούστου 2008, doi: 10.1021/la800555x.
- [86] L. Bastin, P. S. Bárcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, και B. Chen, ‘A Microporous Metal–Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-Bed Adsorption’, *J. Phys. Chem. C*, τ. 112, τχ. 5, σσ. 1575–1581, Φεβρουαρίου 2008, doi: 10.1021/jp077618g.
- [87] R. E. Morris και P. S. Wheatley, ‘Gas Storage in Nanoporous Materials’, *Angewandte Chemie International Edition*, τ. 47, τχ. 27, σσ. 4966–4981, 2008, doi: 10.1002/anie.200703934.
- [88] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, και G. Férey, ‘Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47’, *J. Am. Chem. Soc.*, τ. 127, τχ. 39, σσ. 13519–13521, Οκτωβρίου 2005, doi: 10.1021/ja054668v.
- [89] J. Shi, R. Han, S. Lu, και Q. Liu, ‘A metal-OH group modification strategy to prepare highly-hydrophobic MIL-53-Al for efficient acetone capture under humid conditions’, *Journal of Environmental Sciences*, τ. 107, σσ. 111–123, Σεπτεμβρίου 2021, doi: 10.1016/j.jes.2021.01.030.
- [90] Z. Li, Y. Wu, J. Li, Y. Zhang, X. Zou, και F. Li, ‘The Metal–Organic Framework MIL-53(Al) Constructed from Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite’, *Chemistry – A European Journal*, τ. 21, τχ. 18, σσ. 6913–6920, 2015, doi: 10.1002/chem.201406531.
- [91] ‘Nondestructive Evaluation Physics : Materials’. Ημερομηνία πρόσβασης: 25 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.nde-ed.org/Physics/Materials/Introduction/ceramics.xhtml>
- [92] D. S. Smith και B. Naït-Ali, ‘Thermal Properties of Ceramic Materials’, στο *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Επιμ., Oxford: Elsevier, 2021, σσ. 855–866. doi: 10.1016/B978-0-12-818542-1.00010-2.

- [93] M. Bengisu, 'Applications of Ceramic Materials', στο *Engineering Ceramics*, M. Bengisu, Επιμ., στο *Engineering Materials*. , Berlin, Heidelberg: Springer, 2001, σσ. 407–445. doi: 10.1007/978-3-662-04350-9_6.
- [94] Y. Wang, H. Huang, J. Zeng, W. Hu, και Y. Cheng, 'Axial compressive behavior of recycled ceramic coarse aggregate concrete-filled steel tubular columns', *Journal of Constructional Steel Research*, τ. 210, σ. 108040, Νοεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.jcsr.2023.108040.
- [95] P. O. Awoyera, O. B. Olalusi, και N. Iweriebo, 'Physical, strength, and microscale properties of plastic fiber-reinforced concrete containing fine ceramics particles', *Materialia*, τ. 15, σ. 100970, Μαρτίου 2021, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100970.
- [96] 'Effect of using mineral admixtures and ceramic wastes as coarse aggregates on properties of ultrahigh-performance concrete - ScienceDirect'. Ημερομηνία πρόσβασης: 21 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620331188>
- [97] 'How cement and concrete are made', Cement Association of Canada. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://cement.ca/the-cement-and-concrete-industry/how-cement-and-concrete-are-made/>
- [98] J. Liu κ.ά., 'Carbon and air pollutant emissions from China's cement industry 1990–2015: trends, evolution of technologies, and drivers', *Atmospheric Chemistry and Physics*, τ. 21, τχ. 3, σσ. 1627–1647, Φεβρουαρίου 2021, doi: 10.5194/acp-21-1627-2021.
- [99] X. Guo κ.ά., 'Carbon reduction in cement industry - An indigenized questionnaire on environmental impacts and key parameters of life cycle assessment (LCA) in China', *Journal of Cleaner Production*, τ. 426, σ. 139022, Νοεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.139022.
- [100] 'Understanding Gypsum', Earth Science. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.earthsciencegrowing.com/expert-advice/understanding-gypsum/>
- [101] J. Karni και E. Karni, 'Gypsum in construction: origin and properties', *Materials and Structures*, τ. 28, τχ. 2, σσ. 92–100, Μαρτίου 1995, doi: 10.1007/BF02473176.
- [102] W. A. Felsing και A. D. Potter, 'Gypsum and gypsum products', *J. Chem. Educ.*, τ. 7, τχ. 12, σ. 2788, Δεκεμβρίου 1930, doi: 10.1021/ed007p2788.
- [103] M. Y. Durgun, 'Experimental research on gypsum-based mixtures containing recycled roofing tile powder at ambient and high temperatures', *Construction and Building Materials*, τ. 285, σ. 122956, Μαΐου 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122956.
- [104] S. Hansen και P. Sadeghian, 'Recycled gypsum powder from waste drywalls combined with fly ash for partial cement replacement in concrete', *Journal of Cleaner Production*, τ. 274, σ. 122785, Νοεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122785.
- [105] M. del Río-Merino, A. Vidales-Barriguete, C. Piña-Ramírez, V. Vitiello, J. Santa Cruz-Astorqui, και R. Castelluccio, 'A review of the research about gypsum mortars with waste aggregates', *Journal of Building Engineering*, τ. 45, σ. 103338, Ιανουαρίου 2022, doi: 10.1016/j.jobbe.2021.103338.
- [106] 'Gypsum plaster waste recycling: A potential environmental and industrial solution - ScienceDirect'. Ημερομηνία πρόσβασης: 21 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617313586>
- [107] M. A. Pedreño-Rojas, J. De Brito, I. Flores-Colen, M. F. C. Pereira, και P. Rubio-de-Hita, 'Influence of gypsum wastes on the workability of plasters: Heating process and microstructural analysis', *Journal of Building Engineering*, τ. 29, σ. 101143, Μαΐου 2020, doi: 10.1016/j.jobbe.2019.101143.
- [108] L. da S. Barroso, M. G. P. Cherene, G. de C. Xavier, A. R. G. de Azevedo, και C. M. F. Vieira, 'Bibliometric study of the application of gypsum residues and by-products in

- Portland cement and mortar', *Construction and Building Materials*, τ. 409, σ. 134072, Δεκεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134072.
- [109] A. F. Fitzhugh, E. Lavin, και G. O. Morrison, 'The Manufacture, Properties, and Uses of Polyvinyl Formal', *J. Electrochem. Soc.*, τ. 100, τχ. 8, σ. 351, Αυγούστου 1953, doi: 10.1149/1.2781132.
- [110] U. E. N. C. for E. Assessment, 'Effects of Degree of Acetalization and Pore Structure on Water Absorbency and Mechanical Properties of Polyvinyl Formal (PVF) Porous Material'. Ημερομηνία πρόσβασης: 27 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/3071458
- [111] P. Chetri και N. N. Dass, 'Preparation of poly(vinyl formal) of high acetalization', *Polymer*, τ. 38, τχ. 15, σσ. 3951–3956, Ιουλίου 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00968-8.
- [112] D. Han κ.ά., 'Enhanced Properties of Biodegradable Poly(Propylene Carbonate)/Polyvinyl Formal Blends by Melting Compounding', *Polymers*, τ. 10, τχ. 7, Art. τχ. 7, Ιουλίου 2018, doi: 10.3390/polym10070771.
- [113] A. Ben Marai, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, και S. Alaya, 'Preparation and characterization of CuInSe₂ nanoparticles elaborated by novel solvothermal protocol using DMF as a solvent', *Journal of Alloys and Compounds*, τ. 648, σσ. 1038–1042, Νοεμβρίου 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.07.102.
- [114] J. Cousin-Saint-Remi, A.-L. Finoult, C. Jabbour, G. V. Baron, και J. F. M. Denayer, 'Selection of binder recipes for the formulation of MOFs into resistant pellets for molecular separations by fixed-bed adsorption', *Microporous and Mesoporous Materials*, τ. 304, σ. 109322, Σεπτεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.02.009.
- [115] W. M. Sutherland και T. A. Dreon, 'Summary Report September 2014'.
- [116] 'Bentonite clay | Earth Sciences Museum'. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://uwaterloo.ca/earth-sciences-museum/resources/detailed-rocks-and-minerals-articles/bentonite-clay>
- [117] D. G. Schulze, 'CLAY MINERALS', στο *Encyclopedia of Soils in the Environment*, D. Hillel, Επιμ., Oxford: Elsevier, 2005, σσ. 246–254. doi: 10.1016/B0-12-348530-4/00189-2.
- [118] Y. Shi, X. Wang, C. Feng, και S. Yang, 'Nano-clay montmorillonite removes tetracycline in water: Factors and adsorption mechanism in aquatic environments', *iScience*, τ. 27, τχ. 2, σ. 108952, Φεβρουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.isci.2024.108952.
- [119] H. Yang κ.ά., 'Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar', *Construction and Building Materials*, τ. 224, σσ. 276–283, Νοεμβρίου 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.073.
- [120] R. P. Chapuis, 'Sand–bentonite liners: predicting permeability from laboratory tests', *Can. Geotech. J.*, τ. 27, τχ. 1, σσ. 47–57, Φεβρουαρίου 1990, doi: 10.1139/t90-005.
- [121] A. H. Ören και R. Ç. Akar, 'Swelling and hydraulic conductivity of bentonites permeated with landfill leachates', *Applied Clay Science*, τ. 142, σσ. 81–89, Ιουνίου 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.09.029.
- [122] A. A. Ata, T. N. Salem, και N. M. Elkhawas, 'Properties of soil–bentonite–cement bypass mixture for cutoff walls', *Construction and Building Materials*, τ. 93, σσ. 950–956, Σεπτεμβρίου 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.064.
- [123] 'Bentonites | Clays and Minerals'. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.claysandminerals.com/materials/bentonites>
- [124] K. D. M. Harris και M. Tremayne, 'Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data', *Chem. Mater.*, τ. 8, τχ. 11, σσ. 2554–2570, Ιανουαρίου 1996, doi: 10.1021/cm960218d.

- [125] J. Li και J. Sun, 'Application of X-ray Diffraction and Electron Crystallography for Solving Complex Structure Problems', *Acc. Chem. Res.*, τ. 50, τχ. 11, σσ. 2737–2745, Νοεμβρίου 2017, doi: 10.1021/acs.accounts.7b00366.
- [126] 'D8 ADVANCE'. Ημερομηνία πρόσβασης: 25 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>
- [127] J. Kacher, C. Landon, B. L. Adams, και D. Fullwood, 'Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis', *Ultramicroscopy*, τ. 109, τχ. 9, σσ. 1148–1156, Αυγούστου 2009, doi: 10.1016/j.ultramic.2009.04.007.
- [128] 'Heather Bullen Homepage'. Ημερομηνία πρόσβασης: 25 Ιανουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen_XRD/XRDModule_Theory_Instrument%20Design_2.htm
- [129] K. D. M. Harris, 'NMR Crystallography as a Vital Tool in Assisting Crystal Structure Determination from Powder XRD Data', *Crystals*, τ. 12, τχ. 9, Art. τχ. 9, Σεπτεμβρίου 2022, doi: 10.3390/cryst12091277.
- [130] V. V. Chernyshev, 'Structure determination from powder diffraction', *Russian Chemical Bulletin*, τ. 50, τχ. 12, σσ. 2273–2292, Δεκεμβρίου 2001, doi: 10.1023/A:1015006807065.
- [131] A. W. Coats και J. P. Redfern, 'Thermogravimetric analysis. A review', *Analyst*, τ. 88, τχ. 1053, σσ. 906–924, Ιανουαρίου 1963, doi: 10.1039/AN9638800906.
- [132] T. Wongsiriamnuay και N. Tippayawong, 'Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere', *Bioresource Technology*, τ. 101, τχ. 23, σσ. 9314–9320, Δεκεμβρίου 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.141.
- [133] P. Kumar, P. M. V. Subbarao, L. D. Kala, και V. K. Vijay, 'Thermogravimetry and associated characteristics of pearl millet cob and eucalyptus biomass using differential thermal gravimetric analysis for thermochemical gasification', *Thermal Science and Engineering Progress*, τ. 26, σ. 101104, Δεκεμβρίου 2021, doi: 10.1016/j.tsep.2021.101104.
- [134] Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, και Y. Li, 'Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, τ. 85, τχ. 1, σσ. 521–528, Μαΐου 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.018.
- [135] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, και M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [136] 'Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements | The Journal of Physical Chemistry C'. Ημερομηνία πρόσβασης: 22 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b02116>
- [137] D. D. Do και H. D. Do, 'GCMC-surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method', *Carbon*, τ. 43, τχ. 10, σσ. 2112–2121, Αυγούστου 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2005.03.042.
- [138] L. López-Pérez, V. Zarubina, και I. Melián-Cabrera, 'The Brunauer–Emmett–Teller model on alumino-silicate mesoporous materials. How far is it from the true surface area?', *Microporous and Mesoporous Materials*, τ. 319, σ. 111065, Μαΐου 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111065.
- [139] M. Thommes κ.ά., 'Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry*, τ. 87, τχ. 9–10, σσ. 1051–1069, Οκτωβρίου 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [140] P. Pang, H. Han, L. Hu, C. Guo, Y. Gao, και Y. Xie, 'The calculations of pore structure parameters from gas adsorption experiments of shales: Which models are better?',

- Journal of Natural Gas Science and Engineering*, τ. 94, σ. 104060, Οκτωβρίου 2021, doi: 10.1016/j.jngse.2021.104060.
- [141] G. Calzaferri, S. H. Gallagher, S. Lustenberger, F. Walther, και D. Brühwiler, 'Multiple equilibria description of type H1 hysteresis in gas sorption isotherms of mesoporous materials', *Materials Chemistry and Physics*, τ. 296, σ. 127121, Φεβρουαρίου 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.127121.
- [142] G. de V. Brião, M. G. C. da Silva, M. G. A. Vieira, και K. H. Chu, 'Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations', *Colloid and Interface Science Communications*, τ. 46, σ. 100557, Ιανουαρίου 2022, doi: 10.1016/j.colcom.2021.100557.
- [143] G. Kluge και G. Nagel, 'Modelling of non-isothermal multi-component adsorption in adiabatic fixed beds—III. Some remarks on the type-III adsorption process', *Chemical Engineering Science*, τ. 43, τχ. 10, σσ. 2885–2889, Ιανουαρίου 1988, doi: 10.1016/0009-2509(88)80031-9.
- [144] B. Ba Mohammed κ.ά., 'Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies', *Journal of Molecular Liquids*, τ. 296, σ. 111997, Δεκεμβρίου 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111997.
- [145] G. Gediz Ilis, 'Influence of new adsorbents with isotherm Type V on performance of an adsorption heat pump', *Energy*, τ. 119, σσ. 86–93, Ιανουαρίου 2017, doi: 10.1016/j.energy.2016.12.053.
- [146] C.-Y. Wang, B. T. Ferko, K. Shen, K. I. Winey, J. M. Vohs, και R. J. Gorte, 'Determination of film thicknesses of metal oxides prepared by atomic layer deposition on SBA-15', *Microporous and Mesoporous Materials*, τ. 366, σ. 112945, Φεβρουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112945.
- [147] T. van Mourik, M. Bühl, και M.-P. Gaigeot, 'Density functional theory across chemistry, physics and biology', *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, τ. 372, τχ. 2011, σ. 20120488, Μαρτίου 2014, doi: 10.1098/rsta.2012.0488.
- [148] M. B. A. Siddique, J. Su, Y. Meng, και S.-B. Cheng, 'Electron transfer-mediated synergistic nonlinear optical response in the Agn@C18 (n = 4–6) complexes: A DFT study on the electronic structures and optical characteristics', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, σ. 124069, Φεβρουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.saa.2024.124069.
- [149] C. Wang κ.ά., 'DFT study of CO₂ adsorption properties on pristine, vacancy and doped graphenes', *Solid State Communications*, τ. 337, σ. 114436, Οκτωβρίου 2021, doi: 10.1016/j.ssc.2021.114436.
- [150] C. Cazorla και S. A. Shevlin, 'Accuracy of density functional theory in the prediction of carbon dioxide adsorbent materials', *Dalton Trans.*, τ. 42, τχ. 13, σσ. 4670–4676, Μαρτίου 2013, doi: 10.1039/C3DT32713B.
- [151] X. Liu κ.ά., 'Exploring the dynamic changes in hydrogen bond structure of water and heavy water under external perturbation of DMF', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, τ. 305, σ. 123493, Ιανουαρίου 2024, doi: 10.1016/j.saa.2023.123493.
- [152] S. Mandal, A. Pramanick, S. Chakraborty, και P. Pratim Dey, 'Phase determination of ZrB₂-B₄C ceramic composite material using XRD and rietveld refinement analysis', *Materials Today: Proceedings*, τ. 33, σσ. 5664–5666, Ιανουαρίου 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.124.
- [153] P. E. Stutzman, P. Feng, και J. W. Bullard, 'Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy', *J. RES. NATL. INST. STAN.*, τ. 121, σ. 47, Απριλίου 2016, doi: 10.6028/jres.121.004.

- [154] J. Yan, S. Jiang, S. Ji, D. Shi, και H. Cheng, 'Metal-organic framework MIL-53(Al): synthesis, catalytic performance for the Friedel-Crafts acylation, and reaction mechanism', *Sci. China Chem.*, τ. 58, τχ. 10, σσ. 1544–1552, Οκτωβρίου 2015, doi: 10.1007/s11426-015-5359-0.
- [155] C. W. Ashling κ.ά., 'Synthesis and Properties of a Compositional Series of MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Crystal–Glass Composites', *J. Am. Chem. Soc.*, τ. 141, τχ. 39, σσ. 15641–15648, Οκτωβρίου 2019, doi: 10.1021/jacs.9b07557.
- [156] F. Lian, H. Guan, Y. Wen, και X. Pan, 'Polyvinyl formal based single-ion conductor membranes as polymer electrolytes for lithium ion batteries', *Journal of Membrane Science*, τ. 469, σσ. 67–72, Νοεμβρίου 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.05.065.
- [157] V. Zivica και M. T. Palou, 'Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite', *Composites Part B: Engineering*, τ. 68, σσ. 436–445, Ιανουαρίου 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.07.019.
- [158] A. Gualtieri και S. Ferrari, 'Kinetics of Illite Dehydroxylation', *Physics and Chemistry of Minerals*, τ. 33, σσ. 490–501, Οκτωβρίου 2006, doi: 10.1007/s00269-006-0092-z.
- [159] K. Ghazi Wakili, E. Hugi, L. Wullschlegler, και T. Frank, 'Gypsum Board in Fire — Modeling and Experimental Validation', *Journal of Fire Sciences - J FIRE SCI*, τ. 25, σσ. 267–282, Μαΐου 2007, doi: 10.1177/0734904107072883.
- [160] Ν. Βασίλειος, 'Ανάπτυξη ευσταθών σε υγρά περιβάλλοντα μεταλλο-οργανικών υλικών που δεσμεύουν το CO₂ για κτηριακές εφαρμογές', Pergamos - Library and Information Center of National and Kapodistrian University of Athens. Ημερομηνία πρόσβασης: 18 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://pergamos.lib.uoa.gr/uoa/dl/object/3370226>
- [161] J. Li κ.ά., 'Quantitative analysis of ammonia adsorption in Ag/AgI-coated hollow waveguide by mid-infrared laser absorption spectroscopy', *Optics and Lasers in Engineering*, τ. 121, σσ. 80–86, Οκτωβρίου 2019, doi: 10.1016/j.optlaseng.2019.03.021.
- [162] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, και K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 2013.
- [163] J.-H. Park και S.-J. Park, 'Expansion of effective pore size on hydrogen physisorption of porous carbons at low temperatures with high pressures', *Carbon*, τ. 158, σσ. 364–371, Μαρτίου 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.100.
- [164] J. Dai και J. Yuan, 'Physisorption to chemisorption transition of NO₂ on graphene induced by the interplay of SiO₂ substrate and van der Waals forces: A first principles study', *Chemical Physics*, τ. 405, σσ. 161–166, Σεπτεμβρίου 2012, doi: 10.1016/j.chemphys.2012.07.008.
- [165] V. A. Parsegian, *Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*. Cambridge University Press, 2005.
- [166] R. H. French κ.ά., 'Long range interactions in nanoscale science', *Rev. Mod. Phys.*, τ. 82, τχ. 2, σσ. 1887–1944, Ιουνίου 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.1887.
- [167] D. O. Wasik, A. Martín-Calvo, J. J. Gutiérrez-Sevillano, D. Dubbeldam, T. J. H. Vlugt, και S. Calero, 'Enhancement of formic acid production from carbon dioxide hydrogenation using metal-organic frameworks: Monte Carlo simulation study', *Chemical Engineering Journal*, τ. 467, σ. 143432, Ιουλίου 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143432.
- [168] R. S. Treptow, 'Le Châtelier's principle: A reexamination and method of graphic illustration', *J. Chem. Educ.*, τ. 57, τχ. 6, σ. 417, Ιουνίου 1980, doi: 10.1021/ed057p417.
- [169] D. J. Beerling, W. G. Chaloner, F. I. Woodward, και R. A. Berner, 'The carbon cycle and carbon dioxide over Phanerozoic time: the role of land plants', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, τ. 353, τχ. 1365, σσ. 75–82, Ιανουαρίου 1998, doi: 10.1098/rstb.1998.0192.
- [170] T. Ming, R. de Richter, F. Dietrich Oeste, R. Tulip, και S. Caillol, 'A nature-based negative emissions technology able to remove atmospheric methane and other greenhouse gases',

Atmospheric Pollution Research, τ. 12, τχ. 5, σ. 101035, Μαΐου 2021, doi: 10.1016/j.apr.2021.02.017.

- [171] G. Myhre, D. Shindell, J. Pongratz, και T. Stocker, 'Anthropogenic and Natural Radiative Forcing', T. Stocker, Επιμ., Cambridge: Ludwig-Maximilians-Universität München, 2014, σσ. 659–740. doi: 10.1017/CBO9781107415324.018.
- [172] Ο. US EPA, 'Understanding Global Warming Potentials'. Ημερομηνία πρόσβασης: 7 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- [173] K. Jawaharraj, N. Shrestha, G. Chilkoor, S. S. Dhiman, J. Islam, και V. Gadhamshetty, 'Valorization of methane from environmental engineering applications: A critical review', *Water Research*, τ. 187, σ. 116400, Δεκεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.116400.
- [174] Ο. US EPA, 'Benefits of Capturing and Using Coal Mine Methane'. Ημερομηνία πρόσβασης: 8 Φεβρουάριος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.epa.gov/cmop/benefits-capturing-and-using-coal-mine-methane>