

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΦΟΡΕΑ ΜΕ ΥΓΡΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ
ΜΕΘΟΔΟΥΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΥ
ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΦΥΣΗ ΣΤΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ

ΚΡΗΤΙΚΟΣ Ν. ΣΑΡΑΝΤΟΣ

**ΑΘΗΝΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα από τον Απρίλιο του 2008 έως το Φεβρουάριο του 2011. Η εργασία αυτή ανατέθηκε από το Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του τμήματος Μεταλλειολόγων του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Όλη η πειραματική διαδικασία της παρούσης εργασίας έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της παρασκευής καταλύτικου φορέα με τη χρησιμοποίηση υγρών χημικών μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές ήταν η συγκαταβύθιση και η Υβριδική μέθοδος λύματος-πηκτής(sol-gel) με τη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (Βιομιμητική σύνθεση). Έλαβε επίσης χώρα και μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την πρόσφυση στο κεραμικό υπόστρωμα.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που η συμβολή τους στάθηκε κάτι παραπάνω από πολύτιμη κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ την Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Αθηνά Τσετσέκου για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, η οποία συνέβαλε τα μέγιστα στην προσπάθεια συγγραφής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την Αγγελική Παπαβασιλείου για την καταλυτική συμβολή της και στην πραγματοποίηση του πειραματικού σκέλους της εργασίας καθώς και στην εύρεση σημαντικών πηγών βιβλιογραφίας για τον εμπλουτισμό της.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον γονεΐς μου οι οποίοι με βοήθησαν υλικά και μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια που εκπονήθηκε αυτή η διπλωματική εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 1 |
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ | 2 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 4 |
| I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 6 |
| I. 1 Εισαγωγή..... | 6 |
| I. 2 Τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς..... | 7 |
| I. 3 Μέθοδοι παρασκευής επικαλύψεων – Υγρές χημικές μέθοδοι..... | 9 |
| I.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης – Γενικά..... | 11 |
| I.3.2 Μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel) – Γενικά..... | 11 |
| I. 4 Πολφοί – Χαρακτηριστικά πολφών | 13 |
| I. 5 Διασπορά κεραμικών κόνεων – Θεωρία DLVO | 14 |
| I. 6 Διασπορείς – Μηχανισμοί σταθεροποίησης..... | 18 |
| I. 7 Σταθεροποίηση αιωρημάτων νανοκόνεων | 21 |
| I. 8 Υβριδική μέθοδος λύματος-πηκτής με τη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (Βιομιμητική σύνθεση)..... | 25 |
| I. 9 Πολύ(αιθυλενιμίμη) - Γενικά | 26 |
| II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 30 |
| II. 1 Πειραματική διαδικασία σταθεροποίησης κεραμικών αιωρημάτων από νανοκόνη που παράχθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης..... | 30 |
| II.1.1 Παρασκευή καταλυτικού φορέα με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης..... | 30 |
| II.1.2 Προσθήκη του ευγενούς μετάλλου Pt με υγρό εμποτισμό..... | 32 |
| II.1.3 Παραγωγή κεραμικής επικάλυψης με την μέθοδο της εμβάπτισης | 32 |
| II.1.4 Μελέτη Σταθεροποίησης Κεραμικών Αιωρημάτων | 33 |
| II.1.5 Darvan C | 34 |
| II. 2 Υβριδική μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel) με τη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση) για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αλουμίνας απολύτως ελεγχόμενης μορφολογίας και βαθμού συσσωμάτωσης..... | 34 |
| II.2.1 Βιομιμητική σύνθεση νανο- κόνεων..... | 34 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Π.2.2. Tris | 41 |
| Π.2.3. Acetic acid (Οξικό όξυ)..... | 41 |
| Π.3.1 Ιξωδομετρήσεις | 42 |
| Π.3.2 Μετρήσεις επιφανειακού δυναμικού (Z-potential) | 42 |
| Π.3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (Scanning Electron Microscopy/S.E.M.)..... | 45 |
| ΙΙΙ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ | 46 |
| ΠΙΙ.1 Μελέτη σταθεροποίησης κεραμικών αιωρημάτων από νανοσκόνη που παράχθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης | 46 |
| ΠΙΙ.1.1 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας της παραχθείσας νανοσκόνης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) | 46 |
| ΠΙΙ.1.2 Μετρήσεις Ιξώδους των κεραμικών αιωρημάτων | 48 |
| ΠΙΙ.1.3 Μετρήσεις καθίζησης των κεραμικών αιωρημάτων..... | 52 |
| ΠΙΙ.1.4 Μετρήσεις Επιφανειακού Δυναμικού (Z-Potential) των κεραμικών αιωρημάτων | 57 |
| ΠΙΙ.1.5 Μελέτη μορφολογίας της κεραμικής επικάλυψης με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)..... | 59 |
| ΠΙΙ.2 Εξέταση της νανοσκόνης αλουμίνας που παρασκευάστηκε με την βιομηχανική μέθοδο..... | 62 |
| ΠΙΙ.2.1 Μελέτη της μορφολογίας της γ-αλούμινας με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)..... | 62 |
| ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 80 |
| ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ | 81 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | 82 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι-ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΦΟΥ | 84 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ-ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ | 87 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αφετηρία της παρούσης εργασίας υπήρξε η ανάγκη να διερευνηθεί η δυνατότητα παρασκευής αιωρημάτων νανοκόνεων αλουμίνας με κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες. Η επίτευξη του στόχου αυτού θα δώσει την δυνατότητα, έτσι ώστε στην συνέχεια να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κolloειδούς μεθόδους μορφοποίησης, στη δημιουργία επικαλύψεων σε διάφορα υποστρώματα (π.χ. επιστρώσεις στο κεραμικό υπόστρωμα των καταλυτών, αλλά και για την ψευδοκκοκοποίησή τους (π.χ. με την τεχνική του spray drying), με σκοπό την εν συνεχεία μορφοποίηση με συμπίεση.

Γενικά, οι νανοκόνεις παρουσιάζουν ιδιαίτερη δυσκολία να μορφοποιηθούν και να πυροσυσσωματωθούν σε αντικείμενα με ικανοποιητική δομή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παρουσιάζουν έντονη συσσωμάτωση, εξαιτίας των πολύ ισχυρών δυνάμεων Van der Waals και των επιφανειακών δυνάμεων.

Συνεπώς, σε αυτή τη διπλωματική εργασία μελετήσαμε την ρεολογική συμπεριφορά (ιξώδες, επιφανειακό δυναμικό, ταχύτητα καθίζησης) σε νανοκόνεις αλουμίνας $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ που παρασκευάστηκαν με συγκαταβύθιση από πρόδρομα νιτρικά υλικά.

Η μελέτη έγινε με την προσθήκη πολυμεθακρυλικού αμμωνίου (Darvan C) ως διασπορέα. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο είναι ένας πολύ κοινός διασπορέας που χρησιμοποιείται με μεγάλη επιτυχία στη διασπορά αιωρημάτων συμβατικής αλουμίνας (με κοκκομετρία στην μικροκλίμακα).

Ακολούθησε επίστρωση των νανούλικών σε κεραμικό υπόστρωμα κορδιερίτη και αξιολόγηση της ποιότητας της επικάλυψης.

Παράλληλα έγινε προσπάθεια παρασκευής ναναοαλουμίνας με μια βιομημητική μέθοδο, η οποία είναι ικανή να ελέγξει το βαθμό συσσωμάτωσης της παραγόμενης κόνεως. Η μέθοδος χρησιμοποιεί εξ' αρχής ένα δενδριτικό πολυμερές, την

πολυ(αιθυλενιμίνη), το οποίο μπορεί να δρά ταυτόχρονα ως διασπορέας και ως μήτρα για τη δημιουργία της νανοκόνεως.

Στόχος της εργασίας ήταν να παρασκευασθεί αλούμινα με ελεγχόμενο βαθμό συσσωμάτωσης και μεγάλα, σχετικά ομοιόμορφα συσσωματώματα. Βασική επιδίωξη είναι αυτά τα συσσωματώματα να είχαν εξ' αρχής πολύ καλές ρεολογικές ιδιότητες υπό μορφή αιωρημάτων ή που θα ήταν δυνατό να μορφοποιηθούν με ευκολία, οδηγώντας σε ομογενοποιημένη δομή. Στην εργασία μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι της μεθόδου όπως η ποσότητα του πολυμερούς πολυ(αιθυλενιμίνη) (PEI) και το Ph κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Όλη η πειραματική διαδικασία της παρούσης εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

I. 1 Εισαγωγή

Ως νανο-υλικά αναφέρονται σωματίδια με μέγεθος κάτω από 100 nm. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας και ιδιαίτερη μορφολογία. Μεγάλη ειδική επιφάνεια συνεπάγεται και μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων σε διεπιφάνειες και όρια κόκκων, που οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής ενεργότητας. Οι εξαιρετικές καταλυτικές, ηλεκτρονικές και μαγνητικές ιδιότητες των νάνο-υλικών λόγω του μικρού τους μεγέθους τα καθιστά απαραίτητο κομμάτι της σύγχρονης τεχνολογίας. Η έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων ευνοείται από τις υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο, την τάση για ελάττωση της διεπιφανειακής ενέργειας, τις δυνάμεις Van der Waals και τις επιφανειακές δυνάμεις προσρόφησης [1-2].

Στην παρούσα εργασία μελετάται η χρήση νανο-κόνεων για την δημιουργία κεραμικής επικάλυψης που θα αποτελέσει φορέα τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Οι καταλυτικοί φορείς εκτός από υψηλή ειδική επιφάνεια θα πρέπει να παρουσιάζουν και πλήθος άλλων ιδιοτήτων όπως υψηλή θερμική σταθερότητα, εξαιρετική πρόσφυση στον κεραμικό μονόλιθο κ.ά.. Στόχος της παρούσας εργασίας αποτελεί η παρασκευή ομοιογενούς και καλής ποιότητας κεραμικής επικάλυψης που ως επακόλουθο θα επιδεικνύει εξαιρετική πρόσφυση στον κεραμικό μονόλιθο και θα συντελεί στην αύξηση της διάρκειας ζωής του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Για το σκοπό αυτό κρίνεται αναγκαία η βελτιστοποίηση της ρεολογίας των νανο-κόνεων, γεγονός που στην συγκεκριμένη Διπλωματική εργασία διερευνάται με δύο τρόπους. Αρχικά, εξετάζεται η δημιουργία σταθεροποιημένων κεραμικών αιωρημάτων όπου με την χρήση κατάλληλου είδους και ποσότητας χημικών προσθέτων διατηρούνται εν αιωρήσει τα σωματίδια της νανο-κόνης και αποφεύγεται η συσσωμάτωση τους. Επιπλέον, μελετάται μία ιδιαίτερα καινοτομική υβριδική μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel) με την χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση) ως βιομιμητικά πρότυπα (templates) για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αλουμίνας απολύτως ελεγχόμενης μορφολογίας και βαθμού

συσσωμάτωσης. Η επίτευξη συσσωματωμάτων νανο-αλουμίνας ομοιόμορφου σχήματος και μεγέθους μέσω της βιομημητικής σύνθεσης αποτελεί το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα αφού αναμένεται να βελτιστοποιήσει κατά πολύ την ρεολογία της νανοκόνης.

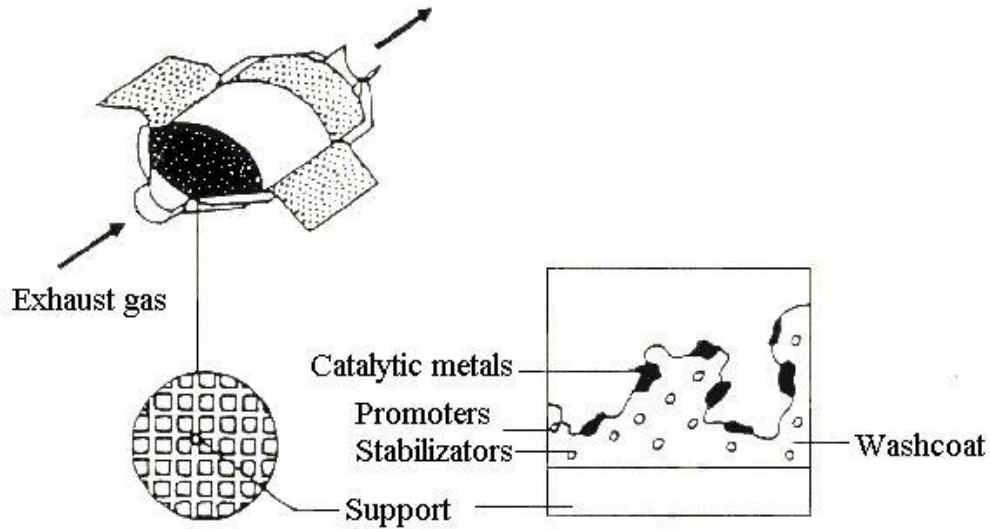
I. 2 Τριοδική καταλυτική μετατροπεί

Η ολοένα αυξανόμενη απελευθέρωση επιβλαβών εκπομπών από τη συνεχή χρήση των αυτοκινήτων καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη και την εφαρμογή καταλυτικών συστημάτων για τον έλεγχο και την καταστολή των επιζήμιων για την υγεία και για το περιβάλλον αερίων. Μέχρι σήμερα στην τεχνολογία των αυτοκινήτων χρησιμοποιούνται κυρίως οι τριοδική καταλυτική μετατροπεί (TWCs). Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας είναι μία συσκευή που τοποθετείται στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων των αυτοκινήτων. Η λειτουργία του βασίζεται στην εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τριών ευγενών μετάλλων, του Pt, του Pd και του Rh για την μετατροπή των βασικών ρύπων (CO , C_xH_y και NO_x) προς τα αδρανή προϊόντα τους CO_2 , N_2 και H_2O [3-4].

Η συνήθης σύνθεση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων έγκειται στον συνδυασμό των παρακάτω διαφορετικών τμημάτων [4-5]:

- i) Μεταλλικό εξωτερικό περίβλημα
- ii) Υπόστρωμα (συνήθως κεραμικός μονόλιθος)
- iii) Φορέας ή επίστρωση
- iv) Καταλυτικά ενεργές φάσεις (π.χ. τα ευγενή μέταλλα: Pt, Pd και Rh)
- v) Αισθητήρας λάμδα (λ)

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η διάταξη των διαφορετικών τμημάτων ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC).



Εικόνα I.1. Τυπική διάταξη ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα [6].

Η επιλογή κατάλληλου καταλυτικού υποστρώματος συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκειμένου να επιτυγχάνονται στο καταλυτικό σύστημα μικρή αντίσταση στη ροή, χαμηλή πτώση πίεσης και άρα μικρή απώλεια ενέργειας, καθώς και υψηλή αντοχή. Τα περισσότερα καταλυτικά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται είναι είτε μορφοποιημένα σωματίδια (pellets, beads) με μέγεθος που κυμαίνεται στην κλίμακα των χιλιοστών είτε συμπαγείς σωροί (μονολιθικές δομές). Εντούτοις, οι εξαιρετικές ιδιότητες των μονολιθικών δομών όπως η μεγάλη γεωμετρική τους επιφάνεια, το μικρό τους βάρος και η συνεκτικότητά τους τα καθιέρωσε ως τα επικρατέστερα καταλυτικά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπέες από το 1980 και μετά.

Ο όρος μονόλιθος αναφέρεται σε κεραμικό προϊόν που αποτελεί ένα σώμα, μία μονάδα. Τα μονολιθικά υποστρώματα αποτελούνται από διασυνδεδεμένα επαναλαμβανόμενα κελιά ή κανάλια και το υλικό τους μπορεί να είναι είτε κεραμικό είτε μεταλλικό [7-8].

Ο πιο συνηθισμένος κεραμικός μονόλιθος που χρησιμοποιείται είναι ο κορδιερίτης, $2\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$, που αποτελείται από κρυσταλλική μαγνησιούχα πυριτική αλούμινα εξαγωνικής δομής (14% MgO, 35% Al_2O_3 and 51% SiO_2), υλικό που παρουσιάζει υψηλή μηχανική σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης (1465 °C), και εξαιρετική αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς (χαμηλό συντελεστή θερμικής

διαστολής) [9-12]. Επιπλέον χαρακτηριστικά του κορδιερίτη αποτελούν το υψηλό πορώδες που ευνοεί την πρόσφυση της καταλυτικής επίστρωσης καθώς και η συμβατότητά του με την κεραμική επικάλυψη [11-12].

Ωστόσο, όλοι οι μονόλιθοι κεραμικοί ή μεταλλικοί παρουσιάζουν ως βασικό μειονέκτημα πολύ χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας ($0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) με αποτέλεσμα να μην μπορεί να επιτευχθεί υψηλή διασπορά των καταλυτικά ενεργών φάσεων στην επιφάνεια τους. Για το λόγο αυτό τα καταλυτικά ενεργά συστατικά αποτίθενται στα εσωτερικά τοιχώματα του μονόλιθου μέσω ενός καλά διεσπαρμένου υλικού υψηλής ειδικής επιφάνειας (φορέας) [9, 13]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η αλούμινα που επιδεικνύει υψηλή ειδική επιφάνεια και θερμική σταθερότητα, διατήρηση δηλαδή των εξαιρετικών ιδιοτήτων της σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος από τους 600 μέχρι τους 1000 °C. Χαρακτηριστικά όπως το μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η καταλυτική ενεργότητα την καθιστούν απαραίτητο καταλυτικό συστατικό σε αρκετές χημικές διεργασίες [14]. Συνήθως ως καταλυτική επίστρωση στους TWCs προτιμάται η γ-αλούμινα λόγω των υψηλότερων τιμών ειδικής επιφάνειας που επιδεικνύει έναντι των υπολοίπων μετασταθών φάσεων όπως είναι οι δ- και θ-αλούμινα. Ωστόσο σε αυξημένες θερμοκρασίες κοντά στους 1000 °C ο μετασχηματισμός στη θερμοδυναμικά σταθερή α-αλούμινα είναι αναπόφευκτος [14]. Ο μετασχηματισμός σε α-αλούμινα είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητος δεδομένου των χαμηλών τιμών της ειδικής επιφάνειας που την χαρακτηρίζουν, οι οποίες κυμαίνονται κάτω από $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Η σταθεροποίηση της γ-αλούμινας επιτυγχάνεται με την προσθήκη οξειδίων όπως αυτά του Ba, La, Zr, Ce κ.ά., με τα δυο πρώτα να αποτελούν τους συνήθεις σταθεροποιητές [5, 7, 9].

I. 3 Μέθοδοι παρασκευής επικαλύψεων – Υγρές χημικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι παρασκευής που προτιμούνται για την παραγωγή νανο-κόνεων είναι οι υγρές χημικές μέθοδοι όπως αυτή της συγκαταβύθισης και της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol – gel), οι οποίες δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς ομοιογένειας, σύνθεσης, χημικής καθαρότητας και κοκκομετρίας. Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι ότι χρησιμοποιούν σαν πρόδρομα υλικά, υγρά αντιδραστήρια που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία

αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική σκόνη. Κύρια χαρακτηριστικά της σύνθεσης στην υγρή φάση είναι η αυξημένη ομοιογένεια και η δυνατότητα χημικής αντίδρασης των συστατικών μεταξύ τους. Κανένας τρόπος “συμβατικής” ανάμιξης στερεών σωματιδίων δεν μπορεί να πετύχει την ομοιογένεια που επιτυγχάνεται στο υγρό διάλυμα.

Επομένως, τα περισσότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων οφείλονται στην δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, και η όλη πρόκληση της διαδικασίας σύνθεσης του κεραμικού προϊόντος είναι ακριβώς να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερη από αυτήν την ομοιογένεια στο τελικό προϊόν.

Οι δύο αυτές μέθοδοι επιτρέπουν την σύνθεση εξαιρετικά ενεργών προϊόντων υψηλής ειδικής επιφάνειας, την εύκολη και καλά ελεγχόμενη ενσωμάτωση άλλων συστατικών όπως προωθητές ή σταθεροποιητές, την ρύθμιση της δομής των πόρων των προϊόντων, με την μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης να παρουσιάζει το επιπλέον πλεονέκτημα της σύνθεσης εξαιρετικά ενεργών καταλυτών ταυτόχρονα με την μορφοποίηση τους, κυρίως μέσω της απόθεσής τους σε πορώδη υποστρώματα με την μορφή ταινιών ή μεμβρανών.

Σκόνες που παράγονται με την μέθοδο της συγκαταβύθισης στην συνέχεια μετατρέπονται σε αιωρήματα (πολφούς) για τον εμποτισμό των κεραμικών μονόλιθων. Διαφορετικά με την μέθοδο sol – gel ο εμποτισμός των κυψελοειδών κεραμικών μπορεί να γίνει κατευθείαν από το διάλυμα και κατόπιν με ξήρανση και θερμική κατεργασία να σχηματιστεί η επικάλυψη στα τοιχώματα του μονόλιθου. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να αποφεύγεται η σύνθεση κόνεων ή η προετοιμασία πολφών όμως εμφανίζεται και πλήθος προβλημάτων όπως οι χαμηλές τιμές φορτίου (βάρους) της επικάλυψης που επιτυγχάνονται ανά εμποτισμό στον κεραμικό μονόλιθο, η τάση ανάπτυξης ρωγμών και το ξεφλούδισμα στην επικάλυψη λόγω της απομάκρυνσης μεγάλων ποσοτήτων πτητικών συστατικών και τέλος η διείδυση του διαλύματος στην πορώδη δομή του υποστρώματος καθιστώντας τον καταλύτη απρόσιτο στα αέρια αντιδρώντα. Εν αντιθέσει, βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου της συγκαταβύθισης, σε αντίθεση με αυτήν του sol-gel, είναι ότι στο τελικό προϊόν (μικτό ίζημα υδροξειδίων) δεν περιέχονται νιτρικά, θειικά, ή χλωριούχα ιόντα. Με την μέθοδο αυτή λαμβάνονται υδροξείδια ως τελικά προϊόντα με την μετατροπή τους σε οξείδια κατά την θερμική κατεργασία να αποτελεί μία εύκολη διαδικασία.

I.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης – Γενικά

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης (Coprecipitation) σύμπλοκα τα οποία περιέχουν τα επιθυμητά μεταλλικά οξείδια, διαλύονται σε κοινό διαλύτη. Στη συνέχεια με την προσθήκη ορισμένης ποσότητας κάποιου μέσου εξουδετέρωσης αλλάζει το Ρh του διαλύματος και σχηματίζονται μη διαλυτές ενώσεις. Αυξανόμενη η συγκέντρωσή τους μας οδηγεί σε υπέρκορο διάλυμα με συνέπεια την καταβύθιση αυτών των ενώσεων.

Τα μέσα εξουδετέρωσης που χρησιμοποιούνται είναι πολλά και με πολλές διαφορές μεταξύ τους όπως βάσεις, συμπλοκοποιητές και ανιόντα αδιάλυτου άλατος (οξαλικά, ανθρακικά και κιτρικά άλατα κ.α.).

Παράγοντες που επηρεάζουν την μέθοδο της συγκαταβύθισης είναι:

1. pH
2. Συγκέντρωση του μέσου συγκαταβύθισης

Οι τιμές τους θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να εξασφαλίζεται ο υψηλότερος βαθμός υπερκορεσμού για όλα τα διαλυμένα μέταλλα ταυτόχρονα.

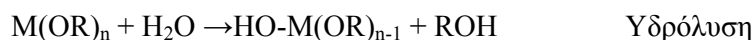
3. Χρόνος αντίδρασης
4. Θερμοκρασία

Επιπλέον θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στον εξοπλισμό για την επίτευξη πλήρους ανάμειξης μεταξύ των πρόδρομων διαλυμάτων και μέσου εξουδετέρωσης.

I.3.2 Μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel) – Γενικά

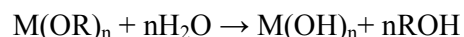
Η μέθοδος λύματος-πηκτής (SOLution-GELation) εντάσσεται στις υγρές χημικές μεθόδους σύνθεσης κεραμικών κόνεων. Η σύνθεση κεραμικών υλικών μέσω της μεθόδου αυτής περιλαμβάνει την διάλυση πρόδρομων οργανομεταλλικών αντιδραστηρίων σε οργανικούς διαλύτες (αλκοόλη) ή ανόργανων ενώσεων (συνήθως αλάτων) σε απιονισμένο νερό. Για παράδειγμα για την παραγωγή αλουμίνας, Al_2O_3 , χρησιμοποιούμε είτε οργανικά ($[(CH_3)_2CHO]_3Al$) είτε ανόργανα αντιδραστήρια (π.χ. $Al(NO_3)_3$).

Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται η υδρόλυση των πρόδρομων υλικών, που περιλαμβάνει την ένωση του ατόμου του μετάλλου με ένα υδροξυλικό ανιόν, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Όπου $M(OR)_n$: οργανικές ενώσεις (μεταλλικά αλκοξειδία) που αποτελούνται από μέταλλο M και κάποιο αλκύλιο R.

Ανάλογα με την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, η υδρόλυση μπορεί να είναι πλήρης (όλη η ομάδα των -OR αντικαθίσταται από το OH⁻):

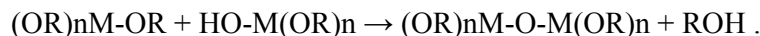


ή μερική, δηλαδή να σταματήσει όταν το μεταλλικό στοιχείο έχει μερικώς υδρολυθεί, $M(OR)_{n-m}(OH)_m$.

Μόρια που έχουν μερικώς υδρολυθεί μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με αντιδράσεις συμπίκνωσης, όπως ακολούθως:



ή



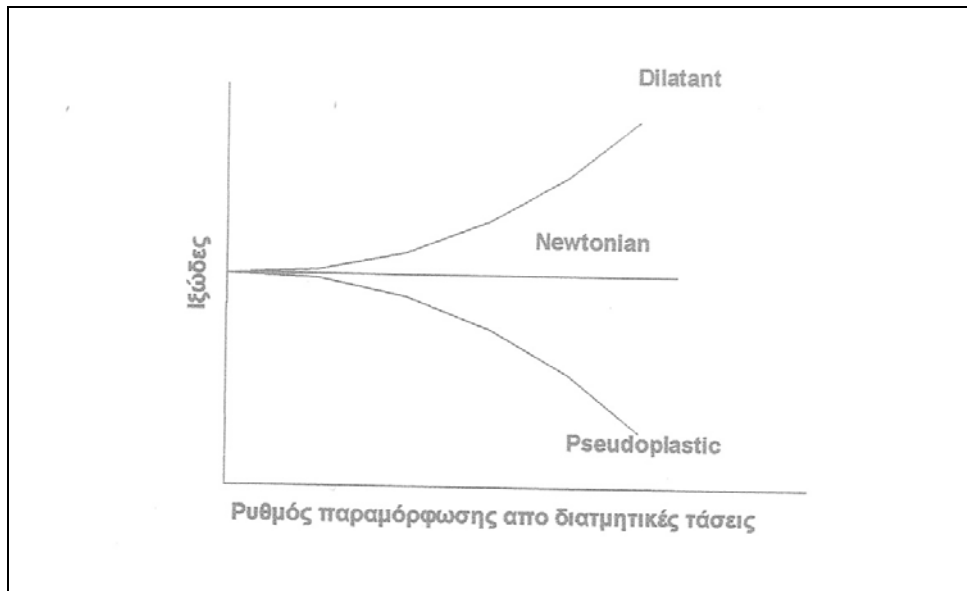
Εξ' ορισμού, η συμπίκνωση ελευθερώνει ένα μικρό μόριο νερού ή αλκοόλης και συνήθως πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη (οξέος ή βάσεως).

Οι αντιδράσεις συμπίκνωσης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα οδηγούν σιγά-σιγά στη δημιουργία ενός μεγαλομορίου που εκτείνεται σε όλο το χώρο του αρχικού διαλύματος. Το σημείο σχηματισμού αυτού του τελικού μεγαλομορίου ορίζεται ως το σημείο ζελατινοποίησης και οδηγεί στην δημιουργία ενός πηκτώματος (gel), δηλαδή ενός συνεχούς στερεού σκελετού που εγκλείει μια επίσης συνεχή υγρή φάση. Αυτό το πηκτώμα κατά την έψηση μετασχηματίζεται στο τελικό κεραμικό προϊόν.

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται από την εφαρμογή της μεθόδου σχετίζονται με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπίκνωσης-πολυμερισμού. Οι παράμετροι αυτοί αφορούν τη συγκέντρωση του διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και το χρόνο αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, την αναλογία H_2O/M (r), και τη θερμοκρασία έψησης. [15-19].

I. 4 Πολφοί – Χαρακτηριστικά πολφών

Ο πολφός είναι η δομική μονάδα για την υγρή χύτευση και για την ξήρανση διαψεκασμού για παραγωγή κόνεων. Έτσι οι ιδιότητες των πολφών ελέγχουν σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τις ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν από τις συγκεκριμένες διαδικασίες. Μία από τις ιδιότητες που χαρακτηρίζει κάθε πολφό είναι το ιξώδες του. Η σχέση του ιξώδους με τον ρυθμό διάτμησης χαρακτηρίζει τον πολφό όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Επίσης η σχέση του ιξώδους του πολφού με τον χρόνο δίνει βασικές πληροφορίες για τον χαρακτήρα του πολφού και για την ικανότητά του να χρησιμοποιηθεί ή όχι. Ακόμη μια βασική ιδιότητα των πολφών είναι η σταθερότητά τους, δηλαδή η ικανότητα να διατηρούν εν αιωρήσει τα σωματίδια της σκόνης για χρονικό διάστημα ικανό για να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία χρησιμοποιούνται. Χαρακτηριστικό επίσης των πολφών είναι και η περιεκτικότητά τους σε στερεά. Χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά σε ένα πολφό σημαίνει ότι περισσότερο νερό πρέπει να αποβληθεί κατά την ξήρανση και συνεπώς υπάρχει μεγαλύτερο κόστος. Έτσι τελικά επιδιώκεται η χρησιμοποίηση πολφών υψηλών περιεκτικότητων σε στερεά με το μικρότερο ιξώδες που κάνει τον πολφό εύχρηστο [20].



Εικόνα I.2. Μεταβολή του ιξώδους ως προς τον ρυθμό διάτμησης [20].

I. 5 Διασπορά κεραμικών κόνεων – Θεωρία DLVO

Το πρώτο βήμα στην παρασκευή του πολφού είναι η διασπορά της κεραμικής κόνεως στο νερό. Αν υπάρχουν συσσωματώματα, πρέπει να εξαλειφθούν με λειοτρίβηση. Για οικονομοτεχνικούς λόγους απαιτούνται πολφοί υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά. Έτσι για παράδειγμα στην ξήρανση δια ψεκασμού, καθώς οι δυναμικότητες των ξηραντήρων καθορίζονται από την ποσότητα νερού που μπορούν να εξατμίσουν ανά ώρα, πολφοί υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά συντελούν σε αυξημένη παραγωγή κόνεως. Για παράδειγμα αύξηση της περιεκτικότητας του πολφού σε στερεά από 50% σε 75% θα τριπλασιάσει την παραγωγή κόνεως (με την προϋπόθεση ότι δεν δημιουργούνται προβλήματα λειτουργίας από την αύξηση των στερεών). Συνήθως ένα αρκετά μεγάλο μέρος των κόνεων που χρησιμοποιούνται παρουσιάζει μέγεθος σωματιδίων της τάξης του 1 μm και συνεπώς ο πολφός μπορεί να θεωρηθεί μια κολλοειδής διασπορά. Τα κολλοειδή αυτά σωματίδια έχουν την τάση να κροκιδώνονται, δηλαδή να δημιουργούν συσσωματώματα τα οποία στην συνέχεια καταβυθίζονται με αποτέλεσμα την τελική αποσταθεροποίηση του υλικού. Για να

υπάρχουν καλές ρεολογικές ιδιότητες σε πολφούς υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά απαιτείται αποκροκιδωποίηση του συστήματος [20].

Η θεωρία της σταθερότητας των κολλοειδών αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '40 από τους Derjaguin και Landau στη Ρωσία και τους Verwey και Overbeek στην Ολλανδία. Η συγκεκριμένη θεωρία (DLVO) βασίζεται στην αρχή ότι η συνολική δύναμη που εξασκείται σε ένα σωματίδιο εν αιωρήσει είναι το άθροισμα δύο ειδών δυνάμεων: ελκτικές δυνάμεις Van der Waals και απωστικές ηλεκτρικές. Δημιουργία συσσωματωμάτων καθώς και κροκιδωση θα συμβεί όταν θερμική ή μηχανική ενέργεια φέρει τα σωματίδια το ένα κοντά στο άλλο παρουσία ελκτικών δυνάμεων [20].

Οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των τεμαχιδίων οφείλονται στον σχηματισμό γύρω από κάθε σωματίδιο της λεγόμενης διπλής στιβάδας (double layer). Καθώς τα κολλοειδή σωματίδια έχουν κάποιο ηλεκτρικό φορτίο, όταν διαλυθούν στην υγρή φάση προσελκύουν γύρω τους ιόντα αντίθετου φορτίου που βρίσκονται στο διάλυμα. Κάποια από αυτά τα ιόντα προσκολλώνται στην επιφάνεια του σωματιδίου και σχηματίζουν μια στοιβάδα που είναι στέρα προσδεδεμένη στο σωματίδιο (στοιβάδα Stern). Γύρω από αυτή την στοιβάδα συνεχίζουν να προσελκύονται ιόντα αντίθετου φορτίου από το σωματίδιο, αλλά με πιο ασθενείς δυνάμεις, καθώς τώρα απωθούνται από τα ήδη προσκολλημένα ιόντα της στοιβάδας Stern. Έτσι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία που καταλήγει στον σχηματισμό μιας στοιβάδας διάχυσης (diffuse layer) που έχει μεγάλη συγκέντρωση ιόντων κοντά στο σωματίδιο η οποία μειώνεται βαθμιαία καθώς η απόσταση από το σωματίδιο αυξάνει. Αυτή η στοιβάδα διάχυσης είναι ουσιαστικά μια 'ατμόσφαιρα' ιόντων που περιβάλλει το σωματίδιο. Οι δύο στοιβάδες, η στοιβάδα Stern (ισχυρώς προσκολλημένα ιόντα) και η στοιβάδα διάχυσης ('χαλαρά' προσκολλημένα ιόντα) αποτελούν τη λεγόμενη διπλοστοιβάδα (double layer) [20].

Ένα διάλυμα έχει την τάση να κροκιδώνεται ή όχι ανάλογα με την συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεων (V_T), η οποία είναι συνάρτηση της απόστασης των σωματιδίων. Η ενέργεια αυτή (V_T) σε κάθε απόσταση είναι απλά το άθροισμα της ενέργειας έλξης (V_A) και άπωσης (V_R). Ένας πολφός λέγεται αποκροκιδωμένος όταν το μέγιστο της δυναμικής ενέργειας (V_T) είναι θετικό (εικόνα). Ένας πολφός

λέγεται κροκιδωμένος όταν η V_T είναι συνέχεια αρνητική. (εικόνα). Η V_A είναι δεδομένη για συγκεκριμένο διάλυμα και συνεπώς η μορφή της καμπύλης της συνολικής αλληλεπίδρασης καθορίζεται από τη V_R . Άρα η σταθερότητα του συστήματος εξαρτάται από τους παράγοντες που ελέγχουν την V_R . Αυτοί είναι η επιφανειακή φόρτιση του σωματιδίου και το πάχος της διπλοστοιβάδας [20].

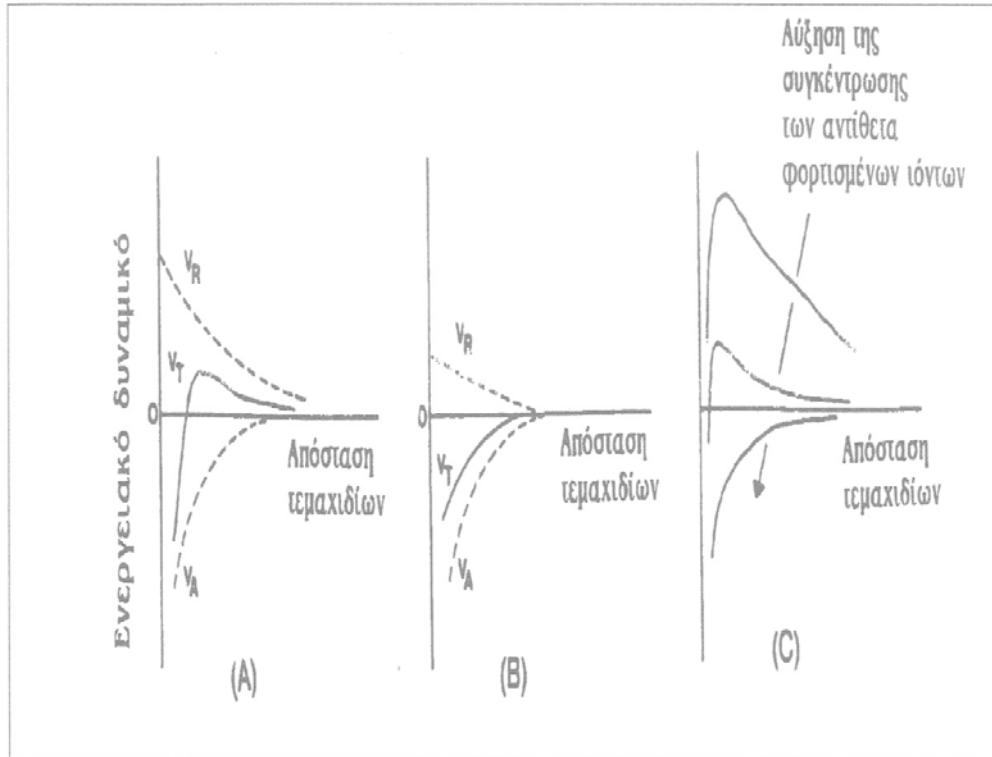
Το επιφανειακό φορτίο ενός διαλυτού σωματιδίου σε ένα πολφό αναπτύσσεται λόγω προσρόφησης διαφόρων φορτισμένων χημικών ειδών (π.χ. διασπορείς) ή με ρύθμιση του P_h του διαλύματος. Το πάχος της διπλοστοιβάδας ($1/K$), δηλαδή η περιοχή δράσης αυτού του φορτίου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$1/K = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot R \cdot T / 4 \cdot \pi \cdot F^2 \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2)^2$$

Όπου ϵ_0 = διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r = διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς, R =σταθερά των αερίων, T =απόλυτη θερμοκρασία, F =σταθερά του Faraday, C_i και Z_i είναι η συγκέντρωση και το φορτίο αντίστοιχα των αντίθετα φορτισμένων ιόντων (σε σχέση με το φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων) του μέσου διασποράς. Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα είναι τα ιόντα του μέσου διασποράς, με αντίθετο φορτίο από αυτό της επιφάνειας των διεσπαρμένων σωματιδίων [20].

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι το πάχος της διπλοστοιβάδας είναι αντιστρόφως ανάλογο του σθένους αυτών των αντίθετα φορτισμένων ιόντων και της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσής τους.

Η θεωρία DLVO προβλέπει ότι συμπίεση της διπλοστοιβάδας έχει σαν αποτέλεσμα μείωση του ενεργειακού φράγματος κροκίδωσης, οπότε ένας πολφός για να μην κροκιδώνεται απαιτεί η συγκέντρωση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων του διαλύματος να είναι μικρή όπως επίσης και το σθένος του. Κροκίδωση μπορεί να συμβεί λόγω της τυχαίας προσθήκης διαλυτών ιονισμένων συστατικών (σχήμα IV 2. 1).



Εικόνα 1.3. Καμπύλες ενεργειακού δυναμικού των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals και των απωστικών ηλεκτρικών μεταξύ τεμαχιδίων διεσπαρμένων σε ένα υδατικό μέσο: Α)σε ένα αποκροκιδωμένο σύστημα το οποίο εμφανίζει θετικό μέγιστο ενεργειακού δυναμικού ως προς την μέση απόσταση των τεμαχιδίων, Β)ένα κροκιδωμένο σύστημα το οποίο εμφανίζει ελκτικές δυνάμεις για κάθε απόσταση, Γ)επίδραση της συγκέντρωσης των αντίθετα φορτισμένων ιόντων στην συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεων V_T σε ένα σύστημα φορτισμένων τεμαχιδίων τα οποία είναι διαλυμένα σε ένα υδατικό μέσο [20].

Ακόμη κροκίδωση μπορεί να επέλθει από μια μικρή αύξηση του ιξώδους του πολφού που είναι δυνατόν να συμβεί λόγω γήρανσης (αύξηση του ιξώδους με το χρόνο) εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας της κεραμικής κόνεως. Τα ιόντα που ελευθερώνονται συμπιέζουν την διπλοστιβάδα, μειώνοντας επομένως το ενεργειακό φράγμα κροκίδωσης.

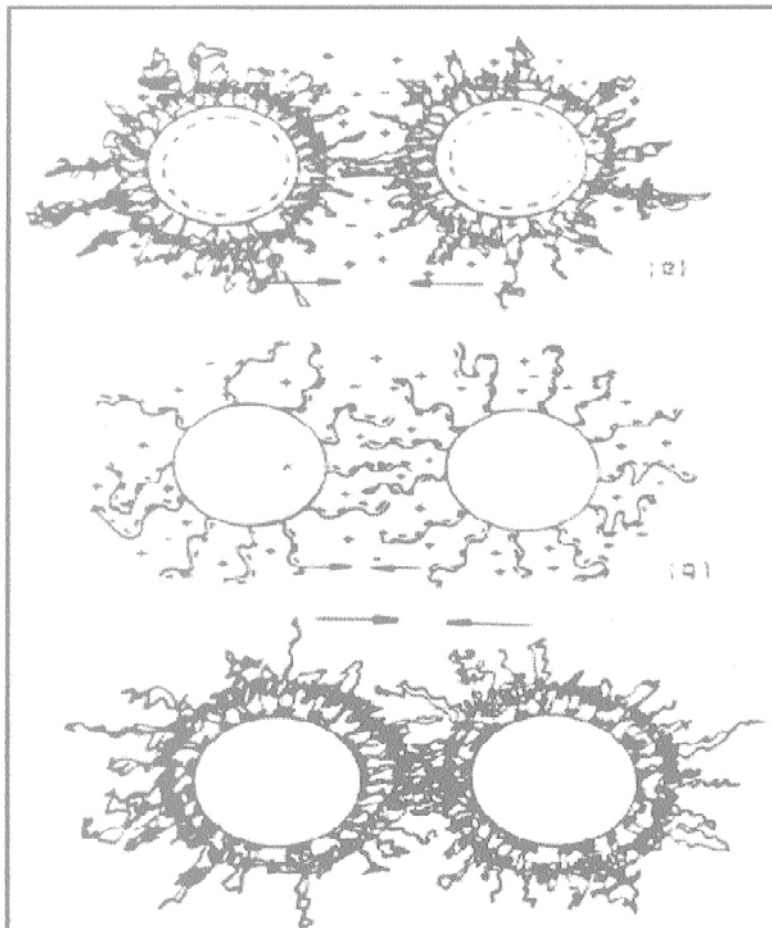
Μια άλλη περίπτωση που μπορεί να οδηγήσει σε κροκιδώση είναι όταν μετά από πύρωση των αρχικών κόνων έχει σχηματιστεί μια μικρή ποσότητα πολύ ευδιάλυτης φάσης. Επειδή αυτή η φάση υπάρχει σε πολύ μικρό ποσοστό, δεν είναι προσδιορίσιμη από την περίθλαση με ακτίνες X, εντούτοις μπορεί να συνεισφέρει στο διάλυμα αρκετά αντίθετα φορτισμένα ιόντα και επομένως να εμποδιστεί η σωστή διασπορά του. Ακόμη, έλλειψη ομοιομορφίας κατά την διάρκεια μίξης και πύρωσης των κόνων η οποία συμβαίνει συχνά πριν την ξήρανση μπορεί να συντελέσει σε πολφό ασταθούς χαρακτήρα [20].

I. 6 Διασπορείς – Μηχανισμοί σταθεροποίησης

Οι κόνοι των πρώτων υλών έχουν την τάση κατά την παρασκευή των πολφών να δημιουργήσουν συσσωματώματα λόγω της επιφανειακής προσρόφησης υγρασίας και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων (Van der Waals). Το φαινόμενο αυτό αποφεύγεται στην πράξη με την προσθήκη χημικών ουσιών οι οποίες λέγονται διασπορείς. Η λειτουργία ενός συστήματος διασπορέα είναι να διαβρέξει τις οξειδωμένες επιφάνειες έτσι ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερνικηθούν και να μεταβάλλει τις επιφανειακές ιδιότητες έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και τα σωματίδια να μην συσσωματώνονται. Στην πράξη οι διασπορείς οι διασπορείς προστίθενται σε μικρά ποσοστά στην μάζα του πολφού. Υπάρχουν κάποιου τύπου αντιδραστήρια που έχουν παρόμοια δράση με τους διασπορείς και ονομάζονται αποκροκιδωποιητές. Έτσι σε μια κόνη που έχει διαβραχεί πλήρως και βρίσκεται σε διασπορά αυτοί δρουν ως μέσο ώστε να εμποδίσουν την επανασυσσωμάτωση των σωματιδίων. Η διαφορά μεταξύ του όρου διασπορέα και αποκροκιδωποιητή δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως στην πανεπιστημιακή κοινότητα αν και ο όρος διασπορέας δίνεται για οργανικά μακρομόρια ενώ ο όρος αποκροκιδωποιητής αναφέρεται σε απλούς μη οργανικούς πολυηλεκτρολύτες [20].

Αν και στην πανεπιστημιακή κοινότητα δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως ο τρόπος με τον οποίο δρουν οι διασπορείς, μέσα από πολλές μελέτες έχουν καταλήξει ότι οι

μηχανισμοί με τους οποίους σταθεροποιούν ένα αιώρημα είναι τρεις: ο ηλεκτροστατικός, ο στερεοχημικός και ο ηλεκτροστερεοχημικός (μικτός). Ο ηλεκτροστατικός μηχανισμός δρα ως εξής: Ο διασπορέας προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων και τα φορτίζει ομώνυμα με αποτέλεσμα μεταξύ τους να ασκούνται απωστικές δυνάμεις και τελικά να παραμένουν σε διασπορά. Ο στερεοχημικός μηχανισμός συνίσταται στην προσρόφηση του διασπορέα στην επιφάνεια των σωματιδίων και την δημιουργία ενός προστατευτικού καλύμματος το οποίο εμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τέλος ο ηλεκτροστερεοχημικός μηχανισμός είναι ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων. Σχηματικά οι μηχανισμοί σταθεροποίησης εμφανίζονται στην παρακάτω εικόνα (IV 2.1).



Εικόνα I.4. Α) Ηλεκτροστατικός, Β) Στερεοχημικός και Γ) Ηλεκτροστερεοχημικός μηχανισμός σταθεροποίησης [20].

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι οι διασπορείς κατατάσσονται ανάλογα με τον μηχανισμό σταθεροποίησης τον οποίο χρησιμοποιούν. Έτσι υπάρχουν οι διασπορείς που δρουν βάσει του ηλεκτροστατικού μηχανισμού και είναι μόρια τα οποία αποτελούνται από μία υδρογονανθρακική αλυσίδα και ένα πολικό ιονικό κομμάτι. Το υδρογονανθρακικό κομμάτι είναι υδρόφοβο ενώ το πολικό ή ιονικό κομμάτι είναι το υδρόφιλο ο οποίο είναι και ευδιάλυτο στο νερό. Τα πιο κοινά υδροφιλικά κομμάτια είναι τα OH^- , $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{NH}_2^-$, NH_4^+ κλπ. Ειδικότερα οι διασπορείς μπορούν να χωριστούν σε μη ιονικούς, ανιονικούς, κατιονικούς και επαμφοτερίζοντες που έχουν και τα δύο φορτία (θετικό και αρνητικό). Οι στερεοχημικοί διασπορείς δρουν βάσει του στερεοχημικού μηχανισμού σταθεροποίησης. Ο στερεοχημικός μηχανισμός είναι πολύ πιο συνήθης σε οργανικούς διαλύτες όπως έχει αποδειχθεί από πολλές μελέτες και γι' αυτό τον λόγο πλέον έχουν ονομαστεί στερεοχημικοί όλοι οι μη υδατικοί διασπορείς. Τέλος υπάρχουν και οι διασπορείς που δρουν με βάση τον ηλεκτροστερεοχημικό μηχανισμό σταθεροποίησης. Τέτοιοι διασπορείς είναι οι πολυηλεκτρολύτες. Η χρήση αυτών των διασπορέων στην κοινή πρακτική είναι για σταθεροποίηση υδατικών κεραμικών αιωρημάτων για υγρή χύτευση. Οι πιο ευρέως γνωστοί οργανικοί πολυηλεκτρολύτες είναι άλατα οργανικών τανικών οξέων, χουμικών οξέων και πολυκαρβονικών οξέων [20].

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η αξιολόγηση ενός διασπορέα γίνεται βάσει κάποιων κριτηρίων που είναι τα εξής: Πρέπει να είναι ευδιάλυτος στο σύστημα συνδέτη-διαλύτη, πρέπει να έχει μέγιστη προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων ανάλογα με τον τύπο που θα χρησιμοποιηθεί (ανιονικός, κατιονικός ή μη ιονικός), να προσδίδει το ελάχιστο ιξώδες σε μεγάλες περιεκτικότητες στερεών (60-70%) κ.β.), να εξασφαλίζει ελάχιστα ποσοστά καταβύθισης και αν όλα τα παραπάνω έχουν εξασφαλιστεί, ελέγχεται η συμβατότητα του διασπορέα με τον συνδέτη [20].

I. 7 Σταθεροποίηση αιωρημάτων νανοκόνεων

Όπως είδαμε, τα κεραμικά αιωρήματα αποτελούν τη δομική μονάδα για την υγρή χύτευση και για την ψευδοκοκκοποίηση των παραχθέντων κόνεων. Συνεπώς, η σταθερότητα και οι ρεολογικές ιδιότητες των αιωρημάτων ελέγχει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα και τις ιδιότητες των προϊόντων που προκύπτουν από τις συγκεκριμένες διεργασίες. Ωστόσο, οι κόνεις κατά τη παρασκευή των αιωρημάτων παρουσιάζουν έντονη τάση για τη δημιουργία συσσωματωμάτων λόγω της επιφανειακής προσρόφησης υγρασίας και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων (Van der Waals). Το φαινόμενο αυτό αποφεύγεται με την προσθήκη χημικών ουσιών οι οποίες λέγονται διασπορείς. Αρκετοί διασπορείς είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο, όμως απαραίτητη συνθήκη για την αποτελεσματική λειτουργία του διασπορέα αποτελεί η ρύθμιση της σύνθεσής του με βάση την επιφανειακή ενεργότητα των κόνεων, έτσι ώστε να διατηρούνται εν αιωρήσει τα σωματίδια της σκόνης χωρίς παράλληλη αύξηση του ιξώδους, ενώ παράλληλα πρέπει να αποτελούν ουσίες φιλικές προς το περιβάλλον και να διατηρούν χαμηλό το κόστος τους.

Προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων και η καθίζηση των σωματιδίων, είναι απαραίτητο, να επιτευχθεί ηλεκτροστατική ή στερεοχημική σταθεροποίηση των σωματιδίων που βρίσκονται διεσπαρμένα σε μία υγρή φάση. Εντούτοις, για τα νανο-σωματίδια, η αυξημένη ειδική επιφάνεια και άρα η έντονη τάση για συσσωμάτωση, προστάζει, για την αποτελεσματική αποκροκίδωση, την εφαρμογή σταθεροποίησης ηλεκτροστερεοχημικού μηχανισμού, δηλαδή ομώνυμη φόρτιση των σωματιδίων με αποτέλεσμα να ασκούνται μεταξύ τους απωστικές δυνάμεις και παράλληλα δημιουργία προστατευτικού στρώματος που να εμποδίζει τη συσσωμάτωση.

Επιπρόσθετα, προηγούμενες μελέτες με αντικείμενο τα αιωρήματα νανο-κόνεων απέδειξαν ότι επιδεικνύουν σημαντικές διαφορές συγκρινόμενα με εκείνα κόνεων της τάξης της μικρο-κλίμακας. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι το επιφανειακό δυναμικό των αιωρημάτων νανο-αλουμίνας μειώνεται είτε με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων είτε με αύξηση της συγκέντρωσής τους [21]. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε σε τρεις διαφορετικούς παράγοντες: α) αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη που οφείλεται στη διάσταση των εύκολα ιονιζόμενων επιφανειακών θέσεων των

σωματιδίων αλουμίνας; b) φαινομενική ελάττωση του ζ δυναμικού λόγω αύξησης των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων και τοπικών διαταραχών του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από κάθε σωματίδιο που μειώνουν τη δυναμική τους κινητικότητα; c) μείωση της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας λόγω αύξησης των ελκτικών δια-σωματιδιακών αλληλεπιδράσεων που σχετίζονται με μείωση της δια-σωματιδιακής απόστασης καθώς αυξάνει το κλάσμα του όγκου αυτών.

Η τελευταία παράμετρος θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων. Η υψηλή άνοδος του ιξώδους με αύξηση του περιεχομένου σε στερεά συνήθως αποδίδεται στο μέγεθος του προστατευτικού στρώματος που δημιουργείται κατά την προσρόφηση του διασπορέα ή/και της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που σχηματίζεται γύρω από κάθε σωματίδιο για την αποφυγή της δημιουργίας των συσσωματωμάτων [22]. Η μείωση του προσροφημένου νερού στη στοιβάδα αυτή θεωρείται ως αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση του ιξώδους, δεδομένου ότι το νερό αυτό συνδέεται με χαμηλή μοριακή κινητικότητα [23-24]. Η απομάκρυνση του νερού από την επιφάνεια της αλουμίνας έχει επιτευχθεί με τη χρήση σακχαριτών, όπως είναι η φρουκτόζη [23-24], ως διασπορέων σε κεραμικά αιωρήματα καθώς και άλλων μόνο- ή ολιγο-σακχαριτών.

Ακόμα πιο πρόσφατες εργασίες αποκάλυψαν ότι το μέγεθος του μορίου του διασπορέα στερεοχημικού τύπου θα πρέπει να κυμαίνεται στην τάξη των μερικών νανομέτρων προκειμένου να εξασφαλίσει το σχηματισμό προστατευτικού καλύμματος κατάλληλου πάχους έτσι ώστε να περιορίσει τη συσσωμάτωση των νανο-σωματιδίων αλλά παράλληλα να αποτρέψει τη δημιουργία υπερβολικού όγκου γύρω από τα σωματίδια [22]. Για το σκοπό αυτό, διερευνήθηκαν με σχετικά καλά αποτελέσματα νέο-αναπτυχθέντες διασπορείς όπως τα συμπολυμερή πολυμεθακρυλικού-PEG [25-27] ή γαλλικού-PEG [28] οι οποίοι συνδυάζουν μία δραστική τερματική ομάδα (πολυμεθακρυλική ή πυρογαλλόλης) που προσροφάται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και μία υδατο-διαλυτή αλυσίδα (αυτή του PEG) που εκτείνεται προς την υδατική φάση του αιωρήματος [28].

Επίσης, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το ισοηλεκτρικό σημείο (IEP) της αλουμίνας, το οποίο κυμαίνεται σε pH γύρω στο 9, μετατοπίζεται στην όξινη περιοχή όταν χρησιμοποιούνται ανιονικοί διασπορείς (όπως Na-PAA, NH₄PAA, Na-PMMA, NH₄-PMMA), ενώ με χρήση κατιονικών διασπορέων μετατοπίζεται σε υψηλότερες

τιμές pH. Άρα η επιλογή ανιονικών ή κατιονικών διασπορέων αποτελεί επίσης σημαντική παράμετρο για τη δημιουργία σταθεροποιημένων αιωρημάτων.

Εκτός από το διασπορέα, το pH του αιωρήματος παίζει σημαντικό ρόλο καθώς καθορίζει τη διαμόρφωση του προσροφημένου διασπορέα στην επιφάνεια της σκόνης της αλουμίνας. Για παράδειγμα όταν ως διασπορέας χρησιμοποιείται το αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος η καρβοξυλική ομάδα του διασπορέα προσροφάται στην επιφάνεια της αλουμίνας και την φορτίζει αρνητικά, μετατοπίζοντας το ισοηλεκτρικό σημείο στην όξινη περιοχή. Η αλούμινα επομένως παρουσιάζει αρνητικό επιφανειακό δυναμικό στη περιοχή pH πάνω από το ισοηλεκτρικό σημείο και θετικό επιφανειακό δυναμικό στη περιοχή pH κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο. Το μόριο του διασπορέα (πολυμεθακρυλικό αμμώνιο) διασπάται πλήρως σε αλκαλικό pH που όμως προκαλεί απωστικές δυνάμεις μεταξύ των δραστικών καρβοξυλικών ομάδων του διασπορέα και των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων της αλουμίνας. Αποτέλεσμα είναι η μείωση της προσρόφησης του διασπορέα στην επιφάνεια της σκόνης της αλουμίνας καθώς και η μεταβολή της διαμόρφωσης της προσρόφησης του διασπορέα από σπειροειδή μορφή σε πλήρως ανηγμένη διαμόρφωση με τις ανθρακικές αλυσίδες να εκτείνονται προς τον περιβάλλοντα το σωματίδιο χώρο παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο σημαντική ενίσχυση της στερεοχημικής παρεμπόδισης και μεγιστοποιώντας την διασπορά του συστήματος.

Τέλος, για τη βελτιστοποίηση της σταθερότητας των κεραμικών αιωρημάτων παράλληλα με τους διασπορείς είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και μη ιονικές ενώσεις όπως είναι οι συνδέτες. Υπάρχουν πολλοί τύποι συνδετών που χρησιμοποιούνται στα κεραμικά συστήματα οι οποίοι είναι είτε φυσικοί είτε συνθετικοί, όπως δεξτρίνες, αλκοόλες, κυτταρίνες κ.ά.. Συνήθως είναι πολυμερή μόρια τα οποία διαχέονται μεταξύ των σωματιδίων της σκόνης δημιουργώντας ένα πλέγμα το οποίο τα συγκρατεί χωρίς να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Ανάλογα με τις ιδιότητες και τις συνθήκες του αιωρήματος παρατηρείται ευεργετική ή ανταγωνιστική συνέργια μεταξύ διασπορέα και συνδέτη στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού.

Για παράδειγμα, η ισόθερμος προσρόφηση ενός ανιονικού διασπορέα χαρακτηρίζεται τυπικά από 4 περιοχές: I) σε χαμηλές συγκεντρώσεις του διασπορέα στο διάλυμα ή αιώρημα, η πυκνότητα προσρόφησης αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσής του λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στην

τερματική ομάδα και το αντίθετα φορτισμένο στερεό σωματίδιο, II) στη συνέχεια με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διασπορέα, η πυκνότητα προσρόφησης αυξάνει απότομα με τις ομάδες του διασπορέα να συσσωματώνονται, σχηματίζοντας επιφανειακά κολλοειδή (solloids: surface colloids), εξαιτίας των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ανθρακικών αλυσίδων γεγονός που προσδίδει μια επιπλέον ωθούσα δύναμη στην προσρόφηση πέραν της ηλεκτροστατικής; III) καθώς η συγκέντρωση του διασπορέα αυξάνει ακόμη περισσότερο, η κλίση της καμπύλης προσρόφησης, στη συνέχεια, μειώνεται λόγω του ότι το επιφανειακό φορτίο του στερεού ελαττώνεται προοδευτικά, με αποτέλεσμα, τελικά, η ωθούσα δύναμη να προέρχεται μόνο από τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων και IV) τέλος η καμπύλη προσρόφησης σταθεροποιείται σε μια συγκέντρωση κορεσμού πάνω από μια κρίσιμη συγκέντρωση του διασπορέα. Στις τελευταίες δύο περιοχές, τα μόρια του διασπορέα προσροφώνται με αντίστροφο προσανατολισμό (με τις τερματικές ομάδες να βλέπουν προς το διάλυμα) μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την υδροφοβικότητα των σωματιδίων [29]. Σε πολλές περιπτώσεις, παρουσία ενός μη ιονικού διασπορέα (π.χ. συνδέτη), η προσρόφηση ενός ανιονικού διασπορέα μπορεί να προωθηθεί σημαντικά στην περιοχή αμέσως πριν τη συγκέντρωση κορεσμού εξαιτίας της δημιουργίας μικτών συσσωματωμάτων των διασπορέων (mixed solloidal aggregates) και της μείωσης των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στις τερματικές ανιονικές ομάδες λόγω της ύπαρξης του μη ιονικού διασπορέα. Ωστόσο, αντίθετα, στην περιοχή κορεσμού μπορεί να δημιουργηθεί ανταγωνιστική δράση [30]. Ο λόγος των δύο διασπορέων αλλά και το μήκος των ανθρακικών αλυσίδων του μη ιονικού διασπορέα έχει τη σημασία του σ' αυτό το φαινόμενο αλληλεπίδρασης.

Τα παραπάνω έχουν διαφανεί σε μελέτες που αφορούσαν στη συμπεριφορά προσρόφησης σε σωματίδια αλουμίνας δύο διαφορετικών συνδετών (μη ιονικών διασπορέων) πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) [31] παρουσία άλλων οργανικών και ανόργανων προσθετικών που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην τεχνολογία των κεραμικών. Πράγματι, βρέθηκε μικρή τάση της αλουμίνας να προσροφήσει την πολυαιθυλενογλυκόλη η οποία προσροφάται με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μέσω οξεοβασικής αντίδρασης ανάμεσα στο αιθερικό οξυγόνο του πολυμερούς (βάση κατά Lewis) και στις όξινες (κατά Bronsted) επιφανειακές ομάδες AlOH (aluminum groups) [32]. Δηλαδή, και οι ομάδες Al-OH αλλά και η πολυαιθυλενογλυκόλη έχουν μεγαλύτερη τάση να προσροφήσουν το νερό και συνεπώς το πολυμερές προσροφάται ελάχιστα επί της αλουμίνας. Ωστόσο, παρουσία του πολυμεθακρυλικού αμμωνίου ως

διασπορέα η προσρόφηση του συνδέτη (PEG) αυξήθηκε εξαρτώμενη επίσης σε κάποιο βαθμό από το pH του αιωρήματος [31]. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο σχηματισμό των γνωστών συμπλόκων που δημιουργούνται ανάμεσα στον προσροφημένο διασπορέα και το PEG μέσω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο αιθερικό οξυγόνο του PEG και τις καρβοξυλικές ομάδες του διασπορέα. Με αυτό τον τρόπο ο διασπορέας δρα ως μέσο σύζευξης ανάμεσα στο συνδέτη και την επιφάνεια του στερεού σωματιδίου.

Η δημιουργία αυτών των συμπλόκων ανάμεσα στον προσροφημένο διασπορέα και τον συνδέτη μπορεί να δράσει ευεργετικά επαυξάνοντας την υδροφοβικότητα στην περιοχή κορεσμού της καμπύλης προσρόφησης του διασπορέα και μειώνοντας τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των τερματικών ομάδων αυτού. Με αυτό τον τρόπο, αφενός αυξάνεται η στερεοχημική παρεμπόδιση και αφετέρου μειώνεται το προσροφημένο νερό γύρω από τα σωματίδια με επακόλουθη ελάττωση του ιξώδους του αιωρήματος, ενώ είναι ακόμη πιθανή η επιπλέον προσρόφηση διασπορέα (λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων των τερματικών ομάδων και της ενίσχυσης των πλευρικών αλληλεπιδράσεων των αλυσίδων).

I. 8 Υβριδική μέθοδος λύματος-πηκτής με τη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (Βιομιμητική σύνθεση)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιείται μία ιδιαίτερα καινοτομική υβριδική μέθοδος λύματος – πηκτής (sol-gel) με την χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση) [33]. Στη μέθοδο αυτή θα χρησιμοποιηθούν δενδριτικά πολυμερή ως βιομιμητικά πρότυπα (templates) για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αλουμίνας απολύτως ελεγχόμενης μορφολογίας και βαθμού συσσωμάτωσης ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Επομένως, με τη μέθοδο αυτή θα μελετηθεί η ικανότητα χρήσης υπερδιακλαδισμένων πολυμερών ως υποστρώματα για την βιομιμητική σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων πολυμερούς/αλουμίνας υπό φιλικές προς το περιβάλλον συνθήκες στο νερό και σε φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας και pH.

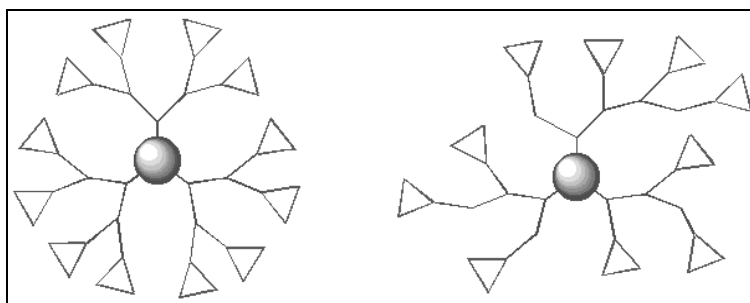
Τα δενδριτικά πολυμερή (δενδριμερή και υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή) είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και υψηλού βαθμού διακλαδώσεως. Τα δενδριμερή έχουν συγκεκριμένο μοριακό βάρος και απόλυτα συμμετρική αρχιτεκτονική ενώ τα υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή είναι παρόμοιας δομής αλλά είναι ασύμμετρα και εμφανίζουν πολυδιασπορά. Αμφότερα τα πολυμερή συνίστανται από τρία διακριτά τμήματα, δηλαδή από το κεντρικό πυρήνα, τις επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνιστούν τους κλάδους της δενδριτικής δομής και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Ο πυρήνας μαζί με τις εσωτερικές μονάδες καθορίζουν το περιβάλλον του εσωτερικού του πολυμερούς και με τη σειρά τους τις ιδιότητες διαλυτοποίησης/αλληλεπίδρασης με μικρά μόρια, ενώ η φύση και ο αριθμός των εξωτερικών ομάδων χαρακτηρίζουν τη διαλυτότητα τους, τη χημική αλλά και τη βιολογική τους συμπεριφορά. Η αρχιτεκτονική αυτή δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού και ανάπτυξης δενδριτικών πολυμερικών συστημάτων ώστε να επιδεικνύουν συγκεκριμένη συμπεριφορά και λειτουργικότητα. Επί παραδείγματι είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στο εσωτερικό τους συγκεκριμένης χημικής δομής ενώσεις ή ιόντα ενώ οι επιφανειακές ομάδες μπορεί να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να αποτελέσουν την μήτρα (template) για επιλεκτική αλληλεπίδραση με μόρια ή ιόντα του άμεσου περιβάλλοντός τους. Τα δενδριτικά πολυμερή λοιπόν παρουσιάζουν μοναδική φυσική και χημική συμπεριφορά ικανή να τα ξεχωρίσει από τα λοιπά είδη πολυμερών [34-37].

I. 9 Πολύ(αιθυλενιμίμη) - Γενικά

Η πολυ(αιθυλενιμίμη) (PEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα μιας κατηγορίας πολυμερών υλικών που ονομάζονται δενδριμερή. Πρόκειται για υλικά που χαρακτηρίζονται από μια υψηλής διακλάδωσης μακρομοριακή δομή και μια τριών διαστάσεων δενδριμερή αρχιτεκτονική. Τα δενδριμερή, λόγω της περίπλοκης δομής τους, καταφέρνουν να συνδυάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δραστικών ατόμων στις άκρες του μορίου (εικόνα I.5.) (endgroups) –ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά παρουσιάζονται εξαιρετικά ενεργά (functional). Ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων τους εμποδίζει την

ίδια στιγμή την κρυσταλλοποίησή τους. Τα υλικά αυτά είναι διαλυτά σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Επιπρόσθετα, ο μεγάλος αριθμός διακλαδώσεων καθιστά σχεδόν αδύνατη την σύμπλεξη αυτών των πολυμερών (renders entanglement of the polymers impossible) παρέχοντας χαμηλού ιξώδους διαλύματα [38-42].

Την τελευταία δεκαετία η παρασκευή υψηλά εξειδικευμένης λειτουργίας (perfectly) δενδριμερών προσέλαβε το έντονο ενδιαφέρον τόσο της ακαδημαϊκής όσο και της βιομηχανικής έρευνας. Παρόλα αυτά, η εμπορική αξιοποίηση αυτών των υλικών παραμένει εν πολλοίς αρκετά περιορισμένη λόγω και της απαιτητικής και πολλαπλών σταδίων πορεία σύνθεσης τους που καθιστά επιπλέον το κόστος αυτών των υλικών απαγορευτικό για τις περισσότερες εφαρμογές [38-42].

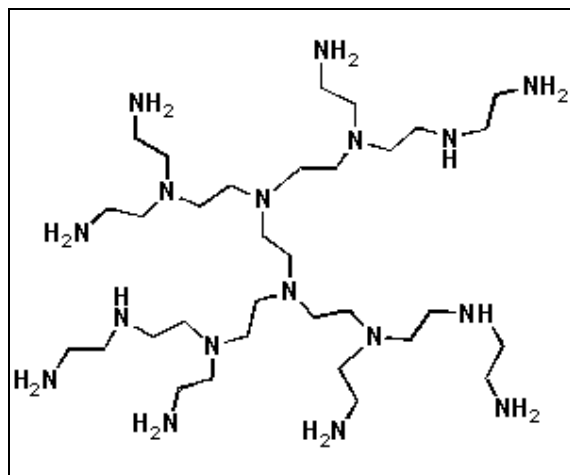


Εικόνα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση ενός τεχνικά κατασκευασμένου (perfect dendrimer) δενδριμερούς και ενός υπερ-διακλαδιζόμενου πολυμερούς με ένα κεντρικό πυρήνα (with a central core) (●) και πολλαπλά ενεργά άτομα στην περιφέρεια του μορίου (Δ).

Τα ονομαζόμενα υπερ-διακλαδισμένα υλικά περιέχουν επίσης ένα μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων. Παρόλα αυτά, δεν είναι τέλεια (perfectly) (ενν.: τελείως κανονικά) διακλαδιζόμενα. Υπό αυτήν την έννοια η δομή τους μπορεί να συγκριθεί με αυτή ενός δένδρου το οποίο περιέχει μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Σε αντίθεση με τα δενδριμερή, τα υπερ-διακλαδιζόμενα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια πορεία ενός σταδίου. Η εξαιρετικά ευρεία όμως κατανομή μοριακών βαρών σε συνδυασμό με την επενέργεια παράπλευρων αντιδράσεων σε αυτά τα μόρια καθιστά αυτά τα πολυμερή μη επαρκώς προσδιορισμένα υλικά. Η παράλληλη παρουσία

μεγάλων τμημάτων χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερών και υψηλού μοριακού βάρους πολυμερών τα καθιστά μη αποδεκτά σε μια σειρά εφαρμογών [38-42].

Η (υπερ-διακλαδιζόμενη) δενδριμερής πολυ(αιθυλενιμίνη) (PEI) αποτελεί μια υψηλής ενεργότητας (highly functional) αλειφατική πολυαμίνη με σφαιροειδή δομή. παρουσιάζει ένα βαθμό διακλαδώσεων μεταξύ 65-75% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά (polydispersities) (της τάξης του 1.3 για το PEI-5 και του 2.5 για το PEI-25). Είναι ένα διαφανές, άχρωμο, ημίρρευστο (viscous) υγρό με χαμηλό εσωτερικό (intrinsic) ιξώδες σε διάλυμα [40-41].

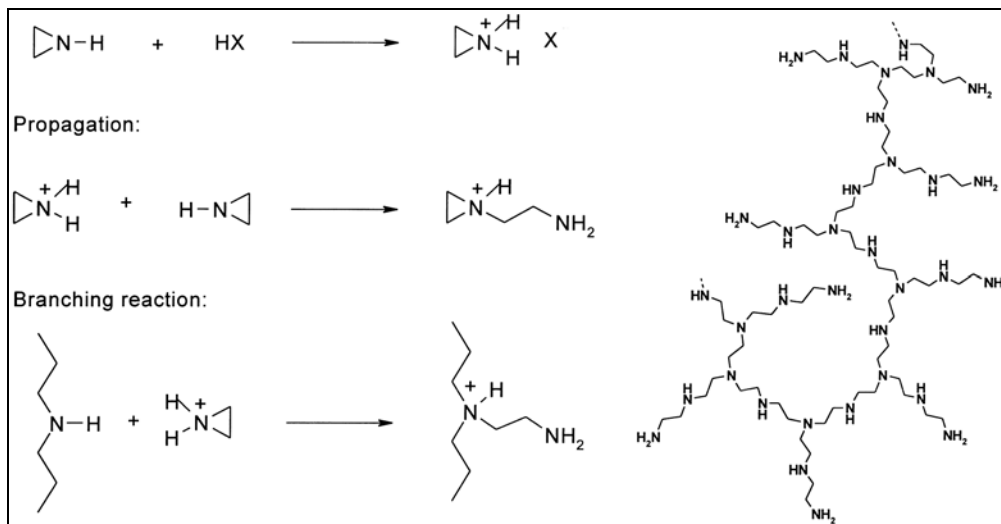


Εικόνα I.6. Σχηματική αναπαράσταση του δενδριμερούς μορίου της πολυ(αιθυλενιμίνης) (PEI).

Η πολυ(αιθυλενιμίνη) (PEI) αποτελεί ένα κατιονικό πολυμερές που παρουσιάζει την μέγιστη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες για μια σειρά βιομηχανικών εφαρμογών όπως για παράδειγμα στην βιομηχανία χαρτιού για την κροκύδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών.

Η διακλαδιζόμενη πολυ(αιθυλενιμίνη) (PEI) λαμβάνεται από τον κατιονικό πολυμερισμό της aziridine είτε σε υδατικό ή και αλκοολικό διάλυμα παρουσία

θερμοκρασίας είτε σε στερεή μορφή και σε χαμηλή θερμοκρασία ακολουθώντας την πορεία αντιδράσεων που απεικονίζονται στην εικόνα I.7. . [40-41].



Εικόνα I.7. Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της στερεής πολυ(αιθυλενιμίνης) (PEI).

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε: Α) για τη παρασκευή νανοκόνεων με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και τη μελέτη για τη δημιουργία σταθεροποιημένων κεραμικών αιωρημάτων καθώς και Β) για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αλούμινας απολύτως ελεγχόμενης μορφολογίας και βαθμού συσσωμάτωσης μέσω μίας υβριδικής μεθόδου λύματος – πηκτής (sol-gel) με την χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση). Και οι δύο παραπάνω ενέργειες αποσκοπούν στην βελτίωση της ρεολογίας των νανοκόνεων για την δημιουργία καταλυτικής επικάλυψης καλής ποιότητας.

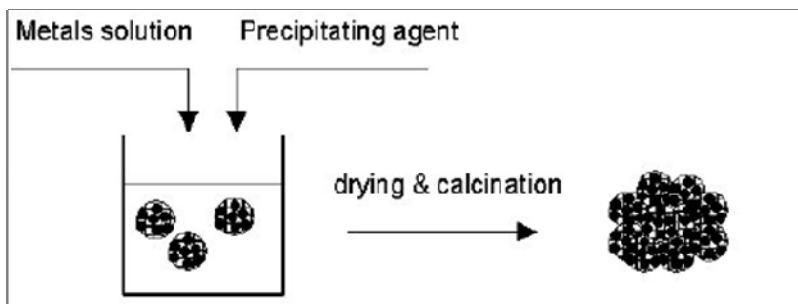
II. 1 Πειραματική διαδικασία σταθεροποίησης κεραμικών αιωρημάτων από νανοκόνη που παράχθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία της κεραμικής επικάλυψης περιλαμβάνει συνοπτικά αρχικά την παρασκευή νανο-υλικού με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης. Εν συνεχεία πραγματοποιείται η ενσωμάτωση του ευγενούς μετάλλου στον φορέα με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού ενώ σε τελικό στάδιο το καταλυτικό επίστρωμα εναποτίθεται σε κυψελοειδές κορδιερίτικο υπόστρωμα με την μέθοδο της εμβάπτισης. Ως ενεργός φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο ευγενές μέταλλο, Pt, σε πολύ χαμηλή φόρτιση (0.5 % κ.β.). Μετά από κάθε στάδιο παρασκευής ακολουθεί ξήρανση και έψηση του παραχθέντος υλικού.

II.1.1 Παρασκευή καταλυτικού φορέα με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης

Με την μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης παρασκευάζεται καταλυτικός φορέας αποτελούμενος από 80 % κ.β. γ - Al_2O_3 και 20 % κ.β. από το στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{La}_{0,1}\text{O}_{1,95}$. Ως πρόδρομα διαλύματα στην μέθοδο της συγκαταβύθισης χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά άλατα των μετάλλων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλυμένα σε απιονισμένο νερό. Οι ποσότητες των αλάτων είναι τέτοιες ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή μοριακή αναλογία

Ce:Zr:La = 0,4:0,5:0,1 του στερεού διαλύματος $Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95}$ καθώς και η κατά βάρος αναλογία μεταξύ της αλούμινας και του στερεού διαλύματος των οξειδίων. Μετά την πλήρη διάλυση των νιτρικών αλάτων στο νερό ακολουθεί ανάμειξή τους και ως μέσο εξουδετέρωσης χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του αμμωνίου NH_4OH (13,4M), το οποίο προστίθεται υπό ισχυρή ανάδευση και μέχρις ότου σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος στην τιμή 10.



Εικόνα Π. 1. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου της συγκαταβύθισης

Η ανάδευση συνεχίζεται για περίπου 6h μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH του διαλύματος στο 10. Η τιμή $pH = 10$, στην οποία έχουμε πλήρη συγκαταβύθιση των μετάλλων Al, Ce, Zr και La, προσδιορίστηκε ύστερα από μετρήσεις φασματοσκοπίας πλάσματος (inductively coupled-atomic emission spectroscopy, ICP).

Μετρήσεις φασματοσκοπίας πλάσματος (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP) πραγματοποιήθηκαν μετά το πέρας της συγκαταβύθισης προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι επιτεύχθηκε η επιθυμητή αναλογία μεταξύ φορέα γ-αλούμινας και οξειδίων προωθητών καθώς και ο λόγος μεταξύ των μετάλλων, Ce, Zr και La του στερεού διαλύματος. Για το σκοπό αυτό συγκεντρώνονται ποσότητες διαλύματος περίπου 10 ml μετά τη διήθηση και το πλύσιμο του κάθε ιζήματος, και αναλύονται με τη μέθοδο φασματοσκοπίας πλάσματος, ICP. Οι ποσότητες που ανιχνεύονται είναι αμελητέες, γεγονός που επιβεβαιώνει την θεωρητική χημική σύσταση 20 % κ.β. $Ce_{0,4}Zr_{0,5}La_{0,1}O_{1,95}$ / 80 % κ.β. γ-αλούμινα.

Το σχηματιζόμενο ίζημα διηθείται υπό κενό με αντλία νερού και ξεπλένεται με διάλυμα απιονισμένου νερού και υδροξειδίου του αμμωνίου που έχει τιμή pH 10. Ο ρόλος του σταδίου του πλυσίματος του ιζήματος έγκειται στην απομάκρυνση νιτρίδων του Ce, Zr, La που πιθανόν να μην έχουν ιζηματοποιηθεί.

Η παραπάνω διαδικασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος πραγματοποιείται ξήρανση του ιζήματος στους 110 °C για 14h και θερμική κατεργασία στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2h με την οποία λαμβάνονται και τα επιθυμητά οξειδία.

Π.1.2 Προσθήκη του ευγενούς μετάλλου Pt με υγρό εμποτισμό

Για την προσθήκη του ευγενούς μετάλλου στο καταλυτικό σύστημα ακολουθεί εμποτισμός της σκόνης των οξειδίων του φορέα σε υδατικό διάλυμα Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ (Aldrich 3,4 % κ.β. σε αραιό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου) κατάλληλης συγκέντρωσης έτσι ώστε να προκύψει η επιθυμητή φόρτιση σε ευγενές μέταλλο 0.5 % κ.β.. Τα αιωρήματα που δημιουργούνται αναδεύονται έντονα με εφαρμογή ήπιας θερμοκρασίας γύρω στους 80 °C, με τη διαδικασία να συνεχίζεται έως ότου απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση του καταλυτικού υλικού στους 110 °C για 12 ώρες και στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2 ώρες, αντίστοιχα, για την εξασφάλιση της απομάκρυνσης (διάσπασης) της πρόδρομης ένωσης του ευγενούς μετάλλου.

Π.1.3 Παραγωγή κεραμικής επικάλυψης με την μέθοδο της εμβάπτισης

Κατά την παραγωγή των κεραμικών επιστρώσεων το καταλυτικό σύστημα – καταλυτικός φορέας και ευγενές μέταλλο – που παρασκευάστηκε με τους παραπάνω τρόπους επιστρώνεται στο κορδιερίτικο υπόστρωμα που αποτελείται από αριθμό καναλιών 400cells/in², με διαστάσεις 10mm μήκος – 22mm διάμετρο. Η παραχθείσα σκόνη διασπείρεται σε υγρή φάση συγκεκριμένα σε απιονισμένο νερό για την δημιουργία κεραμικού αιωρήματος (πολφού). Το ποσοστό των στερεών στον πολφού διατηρείται σταθερό σε 15 % κ.β (σκόνη). Για την διατήρηση της σταθερότητας του πολφού δηλαδή την αποφυγή συσσωματωμάτων μεταξύ των κόκκων της σκόνης προστίθεται ποσότητα διασπορέα αμμωνιακού άλατος του πολυμεθακρυλικού οξέος (NH₄-PMA – με την εμπορική ονομασία Darvan C) 2,25 % κ.β. επί της σκόνης. Τα συστατικά του πολφού αρχικά αναμιγνύονται με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα και εν συνεχεία για την ομογενοποίηση, δηλαδή την πλήρη αναμειξιμότητα των συστατικών μεταξύ τους, του πολφού και το σπάσιμο των συσσωματωμάτων που

δημιουργούνται κατά τις θερμικές κατεργασίες, ακολουθεί υγρή ένσφαιρη λειοτρίβηση (ball milling) για 24 ώρες. Πριν το στάδιο αυτό έχει προηγηθεί ανάδευση για 15 min με ειδικό μαγνήτη για μια προκαταρκτική ανάμειξη των συστατικών μεταξύ τους. Ως αλεστικό μέσο χρησιμοποιούνται σφαίρες Al_2O_3 διαφορετικής διαμέτρου (1-5 mm) και πλαστικό δοχείο για την αποφυγή μόλυνσης του υλικού. Το επιθυμητό φορτίο της επικάλυψης που είναι το 20 % κ.β. επί του καταλυτικού συστήματος επιτυγχάνεται μετά από 5 με 6 διαδοχικούς εμποτισμούς. Κατά την διαδικασία της εμβάπτισης το κορδιερίτικο υπόστρωμα βυθίζεται στον πολφό για περίπου 1 min και η περίσσεια του πολφού απομακρύνεται από τα κανάλια του υποστρώματος με ροή πεπιεσμένου αέρα. Ακολουθεί ξήρανση, ζύγιση και στην συνέχεια δεύτερος εμποτισμός. Μετά το τέλος των εμποτισμών τα δείγματα θερμαίνονται στους 600 °C για 2 ώρες.

II.1.4 Μελέτη Σταθεροποίησης Κεραμικών Αιωρημάτων

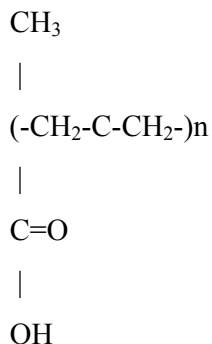
Παρασκευάστηκαν συνολικά 6 κεραμικά αιωρήματα σύμφωνα με τις συνθήκες που περιγράψαμε σε απιονισμένο νερό και με ποσοστό σε στερεά πάντα 15 κ.β. %. Στον πίνακα που παρουσιάζεται συνοψίζεται η χημική σύσταση αυτών των πολφών συμπεριλαμβανομένου και του ποσοστού του διασπορέα.

Πίνακας II. 1. χημική σύσταση των παραχθέντων κεραμικών αιωρημάτων

| ΠΟΛΦΟΣ | DARVAN C (% κ.β. της σκόνης) | % κ.β. σε στερεά | % κ.β. H ₂ O |
|--------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1 | 1,5 | 15 | 85 |
| 2 | 1,75 | 15 | 85 |
| 3 | 2,00 | 15 | 85 |
| 4 | 2,25 | 15 | 85 |
| 5 | 2,5 | 15 | 85 |
| 6 | 2,75 | 15 | 85 |

II.1.5 Darvan C

Για την σταθεροποίηση των πολφών χρησιμοποιήθηκε, όπως αναφέραμε ο διασπορέας με την εμπορική ονομασία Darvan C. Χρήσιμο είναι να γίνει μια αναφορά σε αυτόν. Το Darvan C είναι προϊόν της εταιρείας Vanderbilt. Είναι αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος. Το τελευταίο έχει τον χημικό τύπο:



Το Darvan C έχει μοριακό βάρος από 10.000 έως 16.000, μικρή τάση προς αφρισμό και μικρό ιξώδες. Είναι πλήρως διαλυτό στο νερό και παρουσιάζει Ph 7.5-9. Προστιθέμενο σε νερό, δίσταται σε ένα αμμωνιακό κατιόν και ένα πολυανιόν. Το τελευταίο προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων φορτίζοντάς τα ομώνυμα ώστε να απωθούνται και να παραμένουν σε διασπορά.

II. 2 Υβριδική μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel) με τη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση) για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αλουμίνας απολύτως ελεγχόμενης μορφολογίας και βαθμού συσσωμάτωσης

II.2.1 Βιομιμητική σύνθεση νανο- κόνεων

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων που εκτελέσαμε, εφαρμόσαμε τη μέθοδο λύματος - πηκτής σε συνδυασμό με την χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (βιομιμητική σύνθεση). Πρόκειται για μια υβριδική μέθοδο λύματος – πηκτής στην οποία χρησιμοποιήθηκαν δενδριμερή πολυμερή ως βιομιμητικά πρότυπα (templates), αποσκοπώντας στη σύνθεση νανοσωματιδίων αλουμίνας με αυστηρώς ελεγχόμενη μορφολογία και βαθμό συσσωμάτωσης. Τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται άμεσα

από τις συνθήκες της αντίδρασης σχηματισμού τους. Η μέθοδος αυτή μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε το κατά πόσο είναι αποδοτική η χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, ως υποστρώματα για τη βιομημητική σύνθεση υβριδικών σωματιδίων αλουμίνας/πολυμερούς σε νερό και με φυσιολογικές τιμές pH και θερμοκρασίας.

Το προσδοκώμενο αποτέλεσμα από τη μέθοδο αυτή, όπως και από τη προηγούμενη μεθοδολογία που περιγράφηκε (συγκαταβύθιση – σταθεροποίηση κεραμικών αιωρημάτων), είναι η βελτίωση της ρεολογίας της νανοκόνεως η οποία θα επιφέρει και καταλυτική επικάλυψη υψηλής ποιότητας.

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε εδώ είναι η πολυαιθυλενιμίνη PEI, η οποία είναι μία πολυλειτουργική (high functional) αλειφατική πολυαμίνη με σφαιροειδή δομή. Η πολυαιθυλενιμίνη ανήκει στην κατηγορία των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών των οποίων η διαφορά από τα δενδριμερή έγκειται στο ότι δε παρουσιάζουν τόσο συμμετρική δομή. Επακόλουθο αυτής της όχι τόσο ακριβούς αρχιτεκτονικής τους είναι η πιο εύκολη διαδικασία παρασκευής και το μικρότερο κόστος τους. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε μία πολυαιθυλενιμίνη υψηλής διακλάδωσης (65-75%) με μοριακό βάρος 25.000 και υψηλής διασποράς 2,5. Ως προς τις φυσικές της ιδιότητες, η PEI είναι άχρωμο, ημίρρευστο υγρό και με χαμηλό εσωτερικό ιξώδες.

Ως πρόδρομο αντιδραστήριο της αλουμίνας Al_2O_3 χρησιμοποιήσαμε την στερεά χημική ουσία ισοπροποξειδίου του αλουμινίου (Aluminium Isopropoxide) γνωστή και με την κωδική ονομασία AIP. Ο χημικός της τύπος είναι $[(CH_3)_2CHO]_3 Al$.

Η διαδικασία της υβριδικής μεθόδου λύματος πηκτής περιλαμβάνει αρχικά τη διάλυση της πρόδρομης ένωσης του ισοπροποξειδίου της αλούμινας AIP στην προπανόλη IPA (2-Propanol). Το ισοπροποξειδίου του αλουμινίου AIP ως αλκοξειδίου έχει την ιδιαιτερότητα ότι δεν διαλύεται στο νερό. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένας κοινός διαλύτης, εν προκειμένω η προπανόλη IPA (2-Propanol). Για την επιτυχή διάλυση της πρόδρομης ένωσης της αλούμινας η ποσότητα της προπανόλης ήταν τέτοια ώστε να η αναλογία AIP/IPA να είναι ίση με 1/6,3.

Δοθείσης της αναλογίας : AIP (Aluminium Isopropoxide)/ IPA (2-propanol) = 1/6.3 και παίρνοντας ποσότητα 4.08 gr ισοπροποξειδίου της αλούμινας AIP, η αντίστοιχη ποσότητα προπανόλης IPA υπολογίστηκε σε 25,7 gr. Η ποσότητα αυτή αναγόμενη σε μονάδες όγκου μέσω της αναλογίας 1 lt IPA=0,786 kgr, υπολογίζεται σε 32,7 ml.

Με τη χρήση αναλογιών που αναφέραμε παραπάνω, πήραμε την ποσότητα του ισοπροποξειδίου της αλούμινας AIP που ορίσαμε, διαλύοντάς την στην προκαθορισμένη ποσότητα προπανόλης IPA (2-propanol) και στη συνέχεια αναδεύσαμε ισχυρά το διάλυμα για περίπου 30 min σε σταθερή θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος (40-50 °C) για να μην εξατμισθεί η προπανόλη καθ' ότι είναι πολύ πτητική και μέχρι το σημείο να διαλυθούν όλα τα στερεά σωματίδια.

Σε δεύτερο στάδιο, ακολουθεί η υδρόλυση του ισοπροποξειδίου της αλούμινας AIP παρουσία καταλύτη, που στην περίπτωση μας είναι διάλυμα νιτρικού οξέος HNO_3 10M σε ποσότητα 100 μl.

Παράλληλα, πραγματοποιείται διάλυση της πολυ(αιθυλενιμίνης), PEI, συνολικά σε 100 ml H_2O . Αρχικά διαλύεται σε 10 ml H_2O υποβάλλοντας το διάλυμα υπό έντονη ανάδευση για 15 περίπου λεπτά και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα και τα υπόλοιπα 90 ml H_2O . Επίσης προστίθεται NaH_2PO_4 ή ρυθμιστικό διάλυμα TRIS (στο οποίο θα αναφερθούμε παρακάτω) για τη ρύθμιση του pH κατά κύριο λόγο σε τιμή 7.

Ύστερα τα δύο διαλύματα αναμειγνύονταν προκειμένου να επέλθει διασύνδεση της AIP με το PEI.

Σε ορισμένες περιπτώσεις η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 10 ml H_2O και σε άλλες κατευθείαν στο διάλυμα που περιέχει την διαλυμένη πολυαιθυλενιμίνη.

Η υβριδική αυτή μέθοδος λύματος – πηκτής βασίζεται σε μία βιομιμητική διαδικασία γνωστή ως biosilicification, που πραγματοποιείται κάτω από ήπιες συνθήκες όπως θερμοκρασία, πίεση και pH περιβάλλοντος και οδηγεί στη σύνθεση μεγάλης ποικιλίας νανοδομών.

Πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων (14) στα οποία οι συνθήκες μεταβάλλονταν από πείραμα σε πείραμα ως ακολούθως:

Πείραμα 1: Στο πείραμα 1 όπως παρατηρούμε στον πίνακα παρακάτω οι αναλογίες των υλικών είναι τελείως διαφορετικές από τα υπόλοιπα ένδεκα (11) καθώς από το πείραμα 2 θεωρήθηκε σκόπιμο να ακολουθηθούν διαφορετικές αναλογίες.

Πείραμα 2: Χρησιμοποιήθηκαν 0,15 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H_2O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH_2PO_4 . Το pH κατά την

διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθεται όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειάζονται.

Πείραμα 3: Χρησιμοποιήθηκαν 0,15 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H₂O και το pH διατηρήθηκε σε τιμή 7 για 15 περίπου min.

Πείραμα 4: Χρησιμοποιήθηκαν 0,20 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H₂O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH₂PO₄. Το pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθεται όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειάζονται.

Πείραμα 5: Χρησιμοποιήθηκαν 0,15 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε στο διάλυμα του PEI και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH₂PO₄.

Πείραμα 6: Χρησιμοποιήθηκαν 0,25 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H₂O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH₂PO₄. Το pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθεται όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειάζονται.

Πείραμα 7: Χρησιμοποιήθηκαν 0,20 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H₂O και το pH διατηρήθηκε σε τιμή 7 για 15 περίπου min.

Πείραμα 8: Χρησιμοποιήθηκαν 0,40 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H₂O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH₂PO₄. Το pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθεται όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειάζονται.

Πείραμα 9: Πείραμα αναφοράς χωρίς την προσθήκη του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, PEI. Περιλαμβάνει διάλυση της πρόδρομης ένωσης του αργιλίου, AIP,

(4,08 gr) σε προπανόλη (40 ml) και προσθήκη καταλύτη HNO_3 (100 μl). Ακολουθεί γήρανση στην ατμόσφαιρα υπό έντονη ανάδευση για 24 h.

Πείραμα 10: Χρησιμοποιήθηκαν 0,60 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H_2O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH_2PO_4 . Το pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθετο όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειαζόταν.

Πείραμα 11: Χρησιμοποιήθηκαν 0.10 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε H_2O και το pH απλά ρυθμίστηκε σε τιμή 7 με προσθήκη NaH_2PO_4 . Το pH κατά την διάρκεια της αντίδρασης δεν παρέμεινε σταθερό αλλά ανέβηκε σε τιμή 9. Η προπανόλη IPA προστίθετο όχι αρχικά, αλλά ανάλογα με την πορεία της διάλυσης της AIP εφόσον χρειαζόταν.

Πείραμα 12: Χρησιμοποιήθηκαν 0,15 gr PEI, η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε στο διάλυμα του PEI και το pH διατηρήθηκε σε τιμή 7 για 15 περίπου min.

Πείραμα 13: Στο πρώτο διάλυμα που παρασκευάσαμε, χρησιμοποιήθηκαν 16,31 gr AIP τα οποία τα διαλύσαμε σε 130,8 ml IPA για 30 λεπτά. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη 40 ml H_2O και 400 ml HNO_3 (0,1 M) και περιμέναμε για 15 λεπτά.

Στο δεύτερο διάλυμα αρχικά χρησιμοποιήσαμε 1,6 gr PEI, τα οποία διαλύσαμε αρχικά σε 40 ml H_2O . Στη συνέχεια έγινε προσθήκη επιπλέον 360 ml H_2O . Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 10,3 με προσθήκη αντιδραστηρίου TRIS-tris(hydroxymethyl)aminomethane με χημικό τύπο $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$. Ακολουθεί ανάμειξη των δύο διαλυμάτων για 12 ώρες. Παρατηρήσαμε τελικά ότι το pH παρέμεινε σταθερό στην περιοχή του 10.

Οι συνθήκες ξήρανσης και έψησης ήταν οι ίδιες που ακολουθήθηκαν και για τα παραπάνω δείγματα (ξήρανση στους 100 °C για 12h και θερμική κατεργασία στους 600 °C σε αέρα με ρυθμό 2 °C min⁻¹ για 2 ώρες) .

Πείραμα 14: Εδώ παρασκευάσαμε αρχικά το πρώτο διάλυμα ακριβώς το ίδιο με αυτό του πειράματος 13.

Στο δεύτερο διάλυμα χρησιμοποιήσαμε 360 ml ρυθμιστικού διαλύματος περιεκτικότητας 0,1 M το οποίο αποτελείτο από 4,36 gr Tris και 34,04 gr και 34,04 gr Acetic acid (Οξικό οξύ) περιεκτικότητας (1M), με χημικό τύπο CH_3COOH . Ύστερα έγινε προσθήκη 40 ml H_2O και 1,6 gr PEI. Στη συνέχεια ακολούθησε ανάμειξη των δύο διαλυμάτων. Παρατηρήθηκε ότι το pH παρέμεινε σταθερό στην τιμή 7,15.

Με την ολοκλήρωση της μεθόδου ακολουθεί ξήρανση στους 100 °C για 12 ώρες σε ατμοσφαιρικό αέρα και εν συνεχεία θερμική στους 600 °C για 2 h με ρυθμό 2 °C/min.

Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας Π.2. Πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις πρόδρομων υλικών για το κάθε δείγμα.

| Πείραμα | AIP (gr) | HNO_3 10M (μl) | IPA (ml) | PEI (gr) | H_2O (ml) | pH | Υδρόλυση |
|---------|----------|----------------------------|-------------|----------|------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| 1 | 30 | - | 180 | 0,75 | 470 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H_2O |
| 2 | 4,08 | 100 | 40 | 0,15 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H_2O |
| 3 | 4,08 | 100 | 40 | 0,15 | 120 | Παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 για 15 min | Σε H_2O |
| 4 | 4,08 | 100 | 40 | 0,20 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H_2O |
| 5 | 4,08 | 100 | 40 | 0,25 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Στο διάλυμα του PEI |
| 6 | 4,08 | 100 | 40 | 0,25 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H_2O |
| 7 | 4,08 | 100 | 40 | 0,20 | 120 | Παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 για 15 min | Σε H_2O |
| 8 | 4,08 | 100 | 40 | 0,40 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H_2O |

| | | | | | | | |
|-----------|------|-----|----|------|-----|----------------------------------------|---------------------|
| 9 | 4,08 | 100 | 40 | - | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H ₂ O |
| 10 | 4,08 | 100 | 49 | 0,60 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H ₂ O |
| 11 | 4,08 | 100 | 40 | 0,10 | 120 | Δεν παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Σε H ₂ O |
| 12 | 4,08 | 100 | 40 | 0,15 | 120 | Παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 για 15 min | Στο διάλυμα του PEI |

Πίνακας Π.3. Πειραματικές συνθήκες και συγκεντρώσεις πρόδρομων υλικών για τα δείγματα 13 και 14

| Πείραμα | AIP (gr) | HNO₃ 10M (μl) | IPA (ml) | PEI (gr) | H₂O (ml) | pH | Υδρόλυση | Tris | Acetic Acid (ml) |
|----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-------------|-------------------------|
| 13 | 16,32 | 400 | 130,8 | 1,6 | 440 | Το pH ρυθμίστηκε και παρέμεινε σταθερό σε τιμή 10,3 | Σε H ₂ O | 4,3 | - |
| 14 | 16,32 | 400 | 130,8 | 1,6 | 80 | Το pH ρυθμίστηκε και παρέμεινε σταθερό σε τιμή 7 | Στο διάλυμα του PEI | 4,3 | 34,04 |

II.2.2. Tris

Η χημική αυτή είναι επίσης γνωστή ως Tris. Στα πειράματα που εκπονήσαμε το Tris λειτουργούσε ως βάση. Το Tris είναι η συντομογραφία της οργανικής ένωσης, γνωστής ως τρις (υδροξυμεθυλ) αμινομεθάνιο με χημικό τύπο $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$. Το μοριακό της βάρος είναι 121,12 gr/mol και μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιοχημεία και στη μοριακή βιολογία. Στον κλάδο της βιοχημείας χρησιμοποιείται ευρέως ως συστατικό ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως το TAE και το TBE και ιδιαίτερα για τις διαλύσεις των νουκλεϊνικών οξέων. Το TAE είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα (buffer) που περιέχει μείγμα της βάσης του Tris, οξικό οξύ και το EDTA. Το αιθυλενο-διαμινο-τετρα-οξικό οξύ, ευρέως γνωστό ως EDTA (συντομογραφία), είναι ένα πολύ-άμινο καρβοξυλικό οξύ και είναι άχρωμη και υδατοδιαλυτή οργανική ένωση.

Το TBE είναι επίσης ένα ρυθμιστικό διάλυμα (buffer) που περιέχει την βάση Tris, βορικό οξύ και το EDTA.

Επανερχόμενοι στο Tris, αναφέρουμε ότι πρόκειται για μία πρωτογενή αμίνη και επομένως υφίσταται τις συνήθεις αντιδράσεις που συνδέονται με τις τυπικές αμίνες όπως π.χ. συμπυκνώσεις με αλδεΐδες.

Το Tris έχει τιμή pK_a στο 8,06, πράγμα που σημαίνει ότι ως ρυθμιστικό (buffer) έχει ένα ωφέλιμο εύρος pH που κυμαίνεται μεταξύ 7,0 και 9,2. Το ωφέλιμο εύρος που δρα ως ρυθμιστικό (buffer) το Tris (7-9) συμπίπτει με το φυσιολογικό pH των περισσότερων ζώντων οργανισμών. Αυτό, και το χαμηλό κόστος του, καθιστούν το Tris από τα πιο κοινά ρυθμιστικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για την βιολογία / εργαστήριο βιοχημείας.

II.2.3. Acetic acid (Οξικό όξύ)

Το οξικό οξύ (CH_3COOH) είναι ένα ασθενές οργανικό οξύ, δεδομένου ότι είναι δυνατό να διαχωριστεί μόνο εν μέρει σε υδατικό διάλυμα. Είναι από τα πλέον απλούστερα καρβοξυλικά οξέα. Έχει μοριακό βάρος 60,05 gr/mol και μοριακό τύπο $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως χημικό αντιδραστήριο καθώς και σε πλήθος εφαρμογών στη βιομηχανία.

II. 3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού

II.3.1 Ιξωδομετρήσεις

Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο DV-I+LV της εταιρίας Brookfield με περιοχή μέτρησης 15-2.000.000 cps. Η γενική αρχή μέτρησης του ιξώδους ενός πολφού με τη βοήθεια του ιξωδομέτρου αυτού είναι η περιστροφή μιας ατράκτου μέσα στη μάζα του πολφού και η μέτρηση της απαραίτητης ροπής στρέψης προκειμένου να υπερνικηθεί η αντίσταση του πολφού κατά την περιστροφή της ατράκτου μέσα σε αυτόν.

Το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο είναι εξοπλισμένο με 9 διαφορετικά μεγέθη ατράκτων τα οποία μπορούν να περιστρέφονται σε διάφορες ταχύτητες από 0,5 έως 100 στροφές. Ο συνδυασμός ταχυτήτων που επιλέχθηκε εδώ ήταν η προσφερόμενη πρώτη κλίμακα ταχυτήτων του ιξωδομέτρου 0.5 ,1, 2, 2.5, 4, 5, 10, 20, 50, 100 στροφές/λεπτό καθώς και για λόγους αντιπροσωπευτικότητας και επαλήθευσης ο συνδυασμός με τις ενδιάμεσες των πρώτων τιμές 0.3, 0.6, 1.5, 3, 6, 12, 30, 60 που είναι η δεύτερη διαθέσιμη κλίμακα τιμών ταχυτήτων του ιξωδομέτρου.

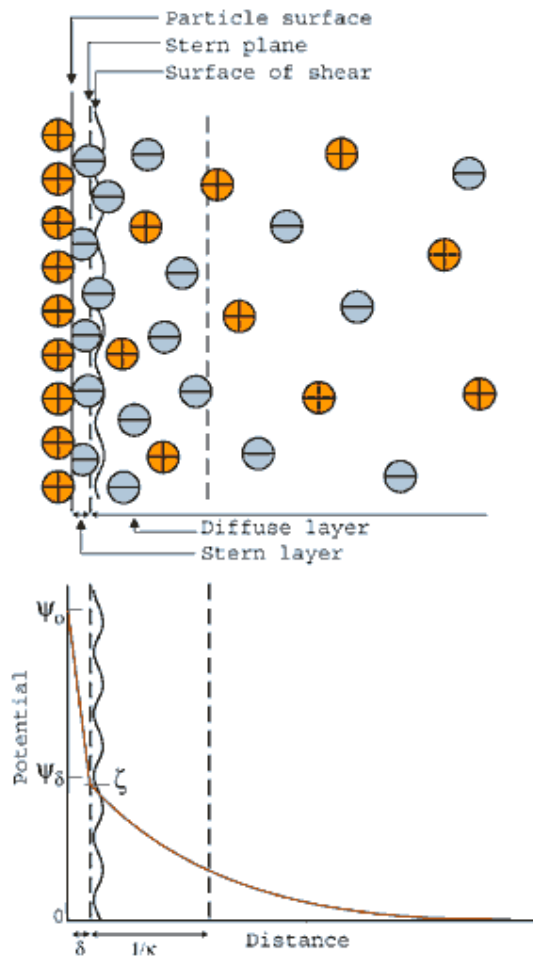
Η ταχύτητα επιλεγόταν έτσι ώστε να παίρνουμε μετρήσιμη ένδειξη ιξώδους.

II.3.2 Επιφανειακό δυναμικό (Z-potential)

Το επιφανειακό δυναμικό (Z-potential) ορίζεται ως η φόρτιση που αναπτύσσεται στη διεπιφάνεια μεταξύ μιας στερεής επιφάνειας και του υγρού μέσου της. Αυτό το δυναμικό, το οποίο μετράται σε χιλιοστοβόλτ, μπορεί να προκύψει από διάφορους μηχανισμούς. Μεταξύ αυτών, είναι η εμφάνιση των ιοντο-γεννητικών (ionogenic) ομάδων στην επιφάνεια των σωματιδίων και η διαφορετική προσρόφιση των ιόντων του διαλύματος στην επιφάνεια. Η καθαρή φόρτιση στην επιφάνεια των σωματιδίων επηρεάζει την κατανομή ιόντων στην κοντινή περιοχή, αυξάνοντας την συγκέντρωση των αντίθετων ιόντων κοντά στην επιφάνεια και η οποία βαίνει μειούμενη με την απόσταση.

Έτσι, ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα διαμορφώνεται στην περιοχή του σωματιδίου-υγρό περιβάλλον όπως φαίνεται και στην εικόνα II.2. Αυτό το διπλό στρώμα (άνω μέρος του εικόνας II.2) αποτελείται από δύο μέρη: μια εσωτερική περιοχή που

περιλαμβάνει τα ιόντα που δεσμεύονται σχετικά καλά στην επιφάνεια, και μια εξωτερική περιοχή, όπου η ισορροπία των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και τυχαίων θερμικών κινήσεων προσδιορίζει την κατανομή ιόντων. Το δυναμικό στην περιοχή αυτή, ως εκ τούτου, εξασθενεί με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια έως ότου, σε αρκετή απόσταση, τελικά θεωρείται ότι μηδενίζεται. Αυτή η διάσπαση φαίνεται στο κάτω μέρος της εικόνας Π. 2.



Εικόνα Π. 2. Αναπαράσταση επιφάνειας επαφής μεταξύ σωματιδίου-υγρού περιβάλλοντος & απόκριση Ζήτα δυναμικού (βαίνει μειούμενη) με την απόσταση από την επιφάνεια επαφής.

Σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, όπως και σε μικροηλεκτροφόρηση, κάθε σωματίδιο και τα πιο γειτονικά σε αυτό ιόντα, συμπεριφέρονται μέσα στο διάλυμα ως μονάδα. Το δυναμικό στην επιφάνεια της διάτμησης μεταξύ αυτής της μονάδας και το περιβάλλον μέσο είναι γνωστό ως ζήτα δυναμικό. Όταν ένα στρώμα μακρομορίων προσροφάται στην επιφάνεια του σωματιδίου, επηρεάζει το επίπεδο των διατμητικών τάσεων γύρω από την επιφάνεια και αλλάζει τη ζήτα δυναμικό.

Το Ζήτα δυναμικό, συνεπώς είναι συνάρτηση της επιφανειακής φόρτισης του σωματιδίου, του προσροφημένου στρώματος στο σημείο διεπαφάνειας, καθώς και της φύσης και σύνθεσης του περιβάλλοντος μέσου αναστολής. Μπορεί να προσδιορίζεται πειραματικά και αντικατοπτρίζει την πραγματική φόρτιση των σωματιδίων και ως εκ τούτου σχετίζεται με την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ τους. Το ζήτα δυναμικό έχει αποδειχθεί ότι είναι εξαιρετικά σχετικό με την πρακτική μελέτη και τον έλεγχο και την σταθερότητα των κolloειδών αιωρημάτων, όπως αυτά που μελετώνται στην εργασία μας, καθώς και των διαδικασιών κροκίδωσής τους. Για τα μόρια και τα σωματίδια που είναι αρκετά μικρά σε μέγεθος, εν προκειμένω νανο-σωματιδίων, μεγάλες τιμές ζήτα δυναμικού σημαίνουν ότι υφίσταται σταθερότητα του πολφού, δηλαδή το αιώρημα θα αντισταθεί σε διαδικασίες κροκίδωσης. Αντίθετα, όταν η τιμή ζήτα δυναμικού είναι χαμηλή για ένα συγκεκριμένο αιώρημα, τότε η έλξη μεταξύ των σωματιδίων υπερτερεί της απώθησης. Ως εκ τούτου η διασπορά του αιωρήματος διαταράσσεται και ακολουθούν διαδικασίες κροκίδωσης.

Παρακάτω, παρατίθεται ένας ενδεικτικός πίνακας τιμών του ζήτα δυναμικού [mV] σε αντιστοιχία με τη σταθερότητα ενός κolloειδούς αιωρήματος.

Πίνακας Π.4.

| Ζήτα δυναμικό [mV] | Σταθερότητα συμπεριφορά του κolloειδούς αιωρήματος |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------|
| από 0 έως ± 5 | Ταχείας πήξης ή κροκίδωση |
| από ± 10 έως ± 30 | Αρχόμενη αστάθεια |
| από ± 30 έως ± 40 | Μέτρια σταθερότητα |
| από ± 40 έως ± 60 | Καλή σταθερότητα |
| περισσότερο από ± 61 | Εξαιρετική σταθερότητα |

II.3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (Scanning Electron Microscopy/S.E.M.)

Η μορφολογία της σκόνης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του sol-gel καθώς και η ποιότητα της επικάλυψης των καταλυτικών δοκιμίων μελετήθηκαν με την χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στον βομβαρδισμό της προς εξέταση επιφάνειας με μια δέσμη ηλεκτρονίων και στην ανάλυση των σημάτων που εκπέμπονται από την επιφάνεια. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV. Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από την θερμοϊονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο από 5-30kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1 μm προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε Δευτερογενή (Secondary) και Οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered). Η κλασική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάσει της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X δίνουν πληροφορίες για την χημική σύσταση του δείγματος. Έτσι αφού το προς εξέταση δείγμα επικαλυφθεί με ένα λεπτό στρώμα χρυσού προκειμένου να καταστεί αγωγίμη η επιφάνειά του και τοποθετηθεί στο θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό, βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων και λαμβάνεται η εικόνα με την βοήθεια της οποίας γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος.

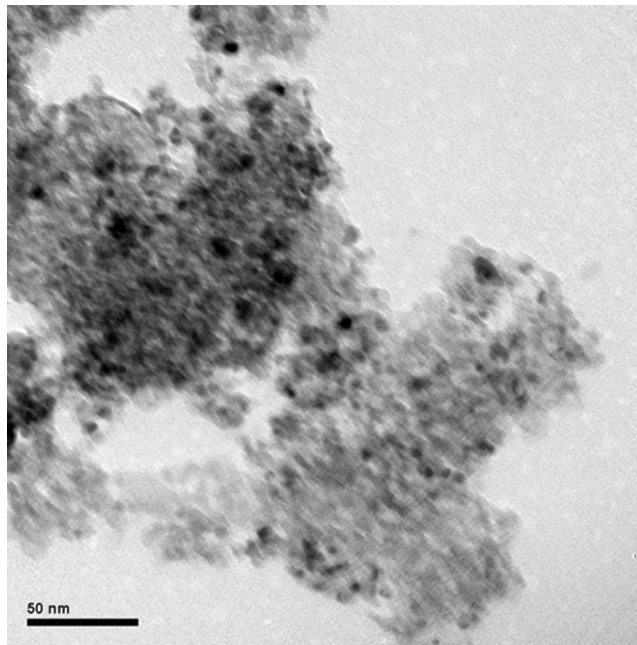
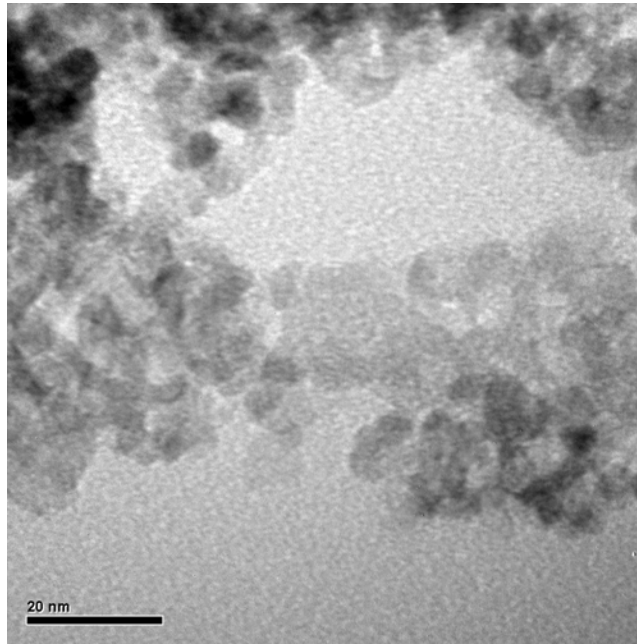
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

III.1 Μελέτη σταθεροποίησης κεραμικών αιωρημάτων από νανοσκόνη που παράχθηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης

III.1.1 Εξέταση κοκκομετρίας, μορφολογίας και ομοιογένειας της παραχθείσας νανοσκόνης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM)

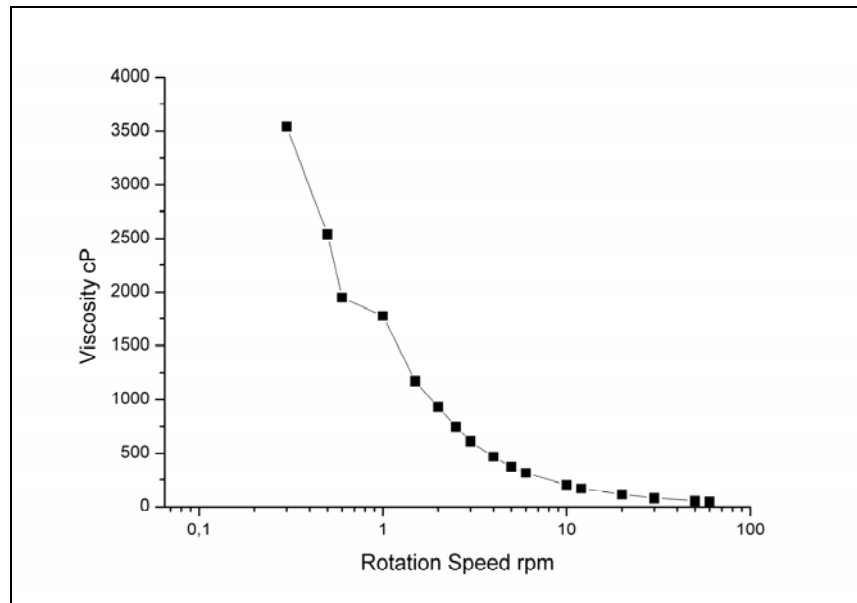
Το υλικό που παράχθηκε από την διαδικασία της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης παρουσιάζεται στις δύο παραπάνω εικόνες διαφορετικής μεγέθυνσης που λάβαμε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή FEI CM20 TEM εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων – X (EDAX) που φέρει αναλυτή με υπέρλεπτο παράθυρο και ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για στοιχειακή χαρτογράφηση. Το εύρος της περιοχής που καλύπτει η σημειακή ανάλυση κυμαίνονταν μεταξύ 20 –50 nm. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση εικόνων TEM περιλάμβανε την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας σκόνης του καταλυτικού φορέα σε περίπου 5 mL αιθανόλης και χρήση λουτρού υπερήχων για την καλύτερη διασπορά της. Μία σταγόνα αυτού του διαλύματος αποτέθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα αποτελούμενο από πλέγμα χαλκού με επίστρωση άνθρακα.

Όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες TEM το υλικό αποτελείται από ομοιόμορφους κόκκους σφαιρικού σχήματος. Η μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκων εκπονήθηκε μέσω ειδικού προγράμματος (Image Pro) και υπολογίστηκε γύρω στα 3-4 nm. Επομένως διαπιστώνεται ότι η μέθοδος της συγκαταβύθισης που εφαρμόστηκε στην παρούσα Διπλωματική εργασία οδηγεί στην παρασκευή ιδιαίτερα ομοιογενούς λεπτοκρυσταλλικού υλικού.

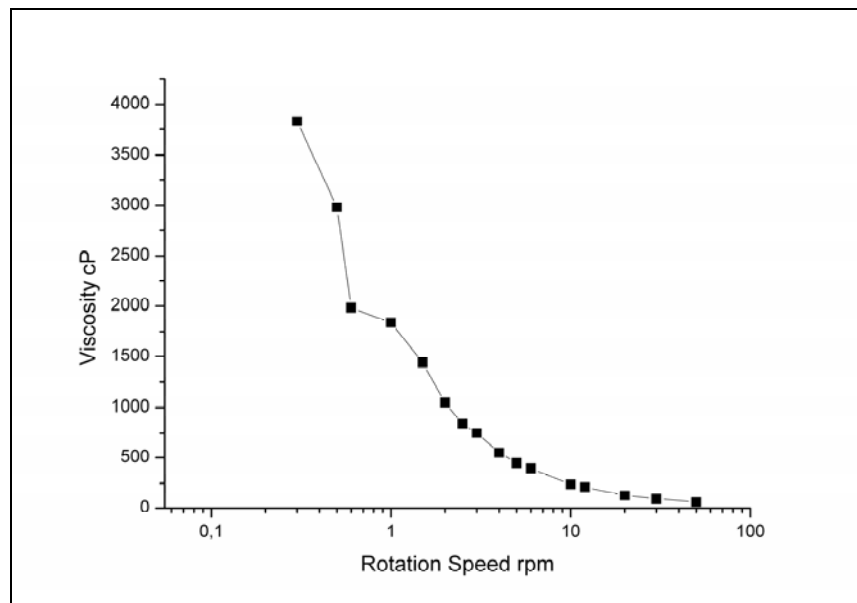


Εικόνα III.1. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης TEM για το υλικό της συγκαταβύθισης.

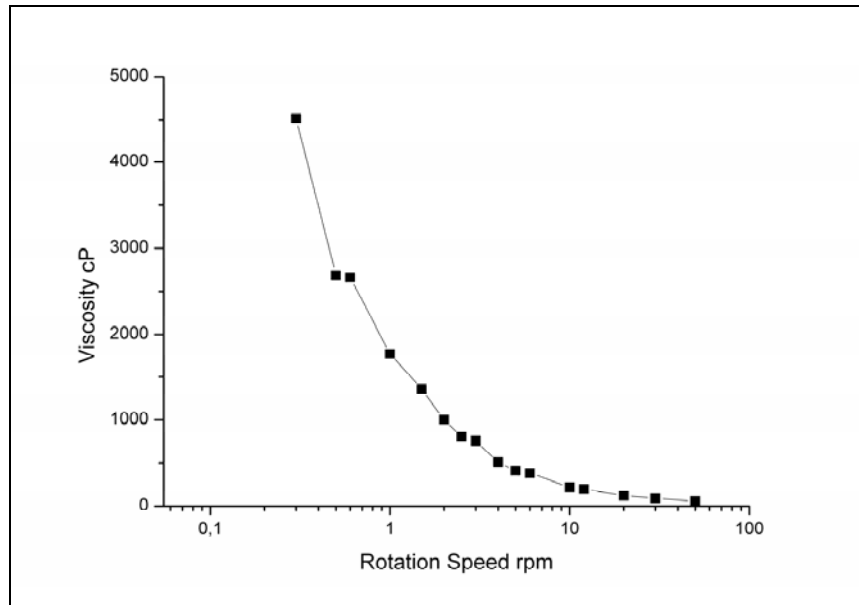
III.1.2 Μετρήσεις Ιξώδους των κεραμικών αιωρημάτων



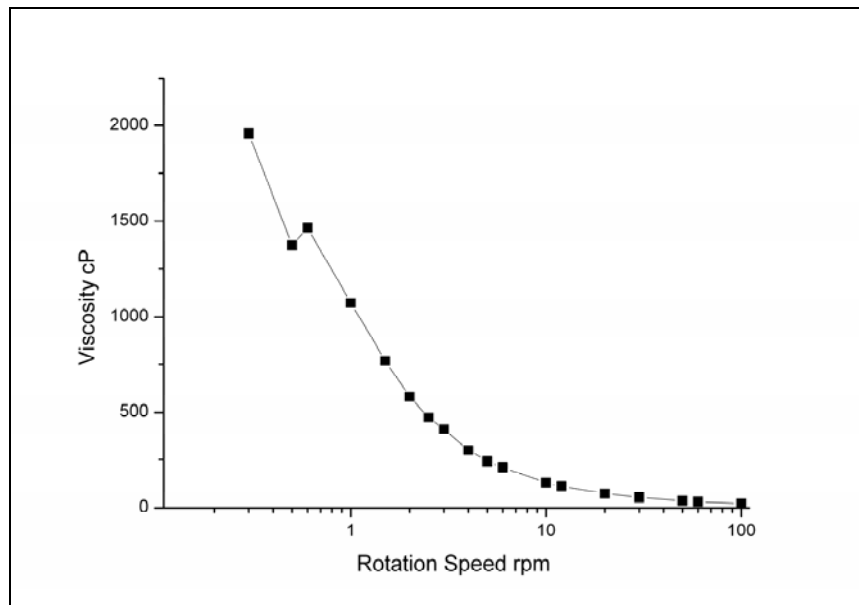
Εικόνα III.2. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 1.



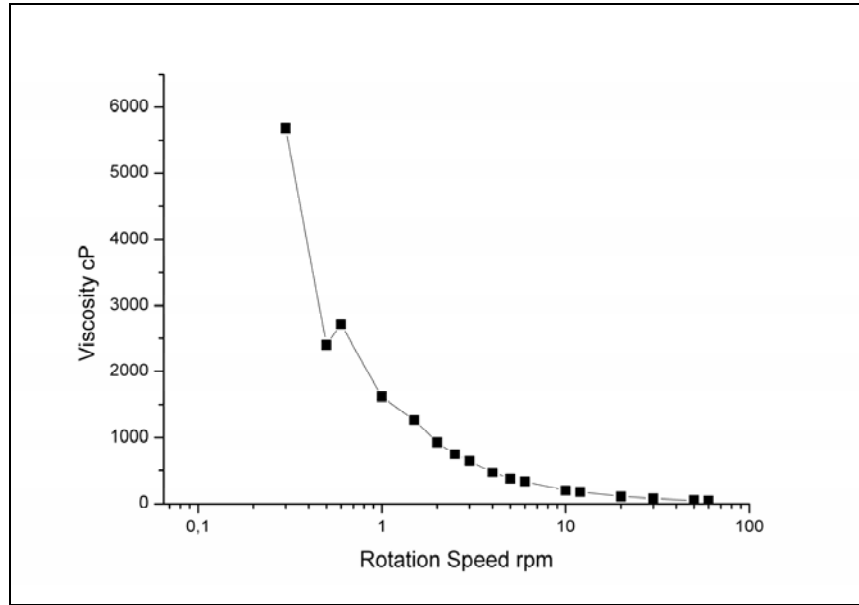
Εικόνα III.3. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 2.



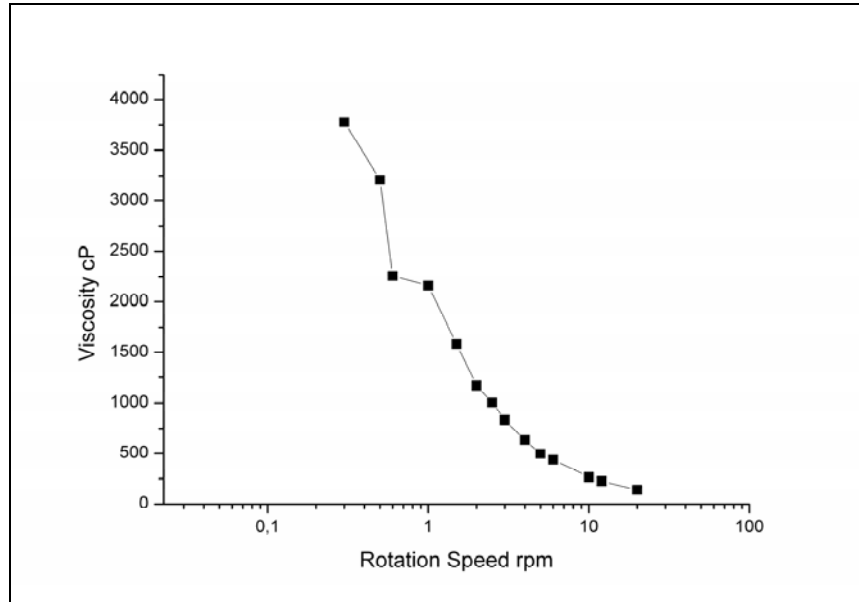
Εικόνα III.4. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 3.



Εικόνα III.5. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 4.

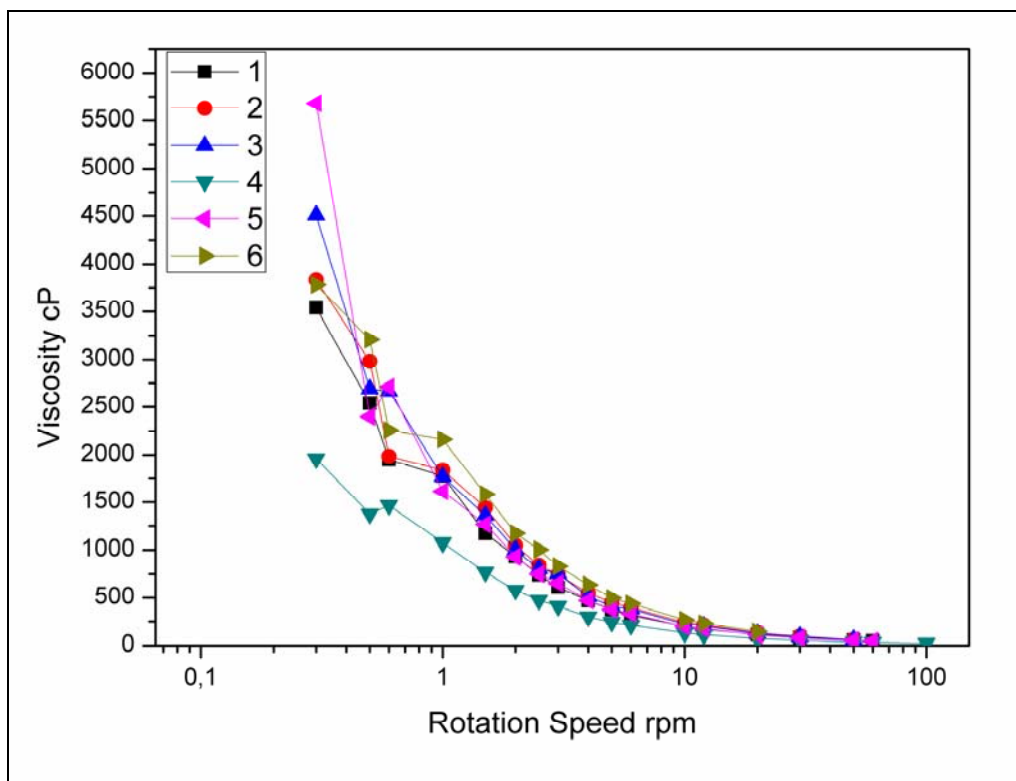


Εικόνα III.6. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 5.



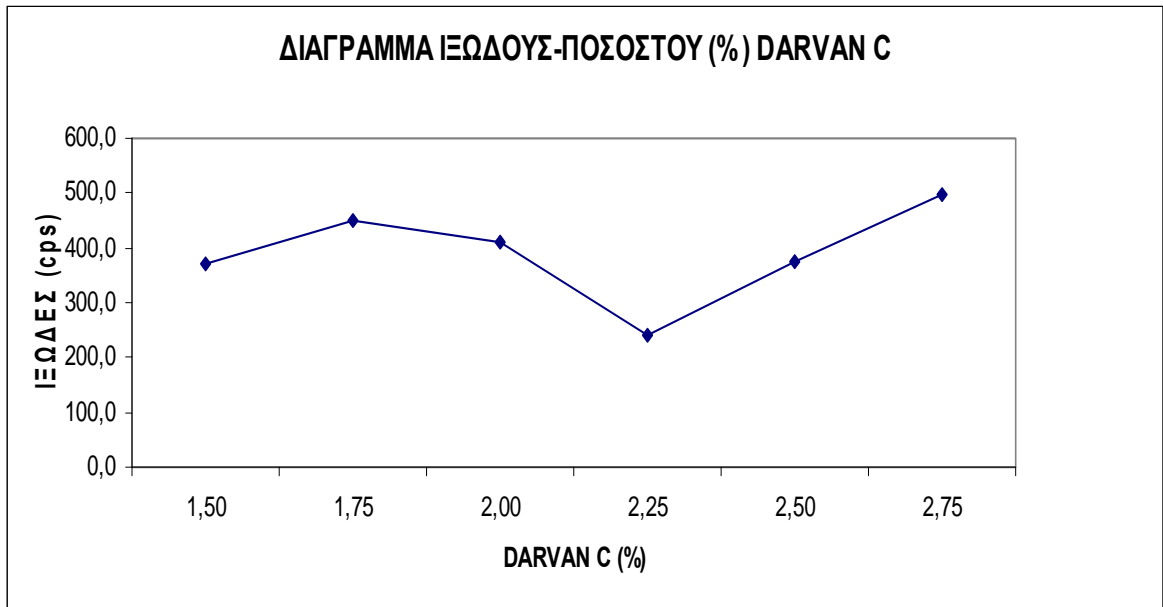
Εικόνα III.7. Διάγραμμα ιξώδους – ταχύτητας περιστροφής (rpm) για το κεραμικό αιώρημα 6.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και των 6 κεραμικών αιωρημάτων, το οποίο συνδυάζει όλα τα παραπάνω επιμέρους διαγράμματα.



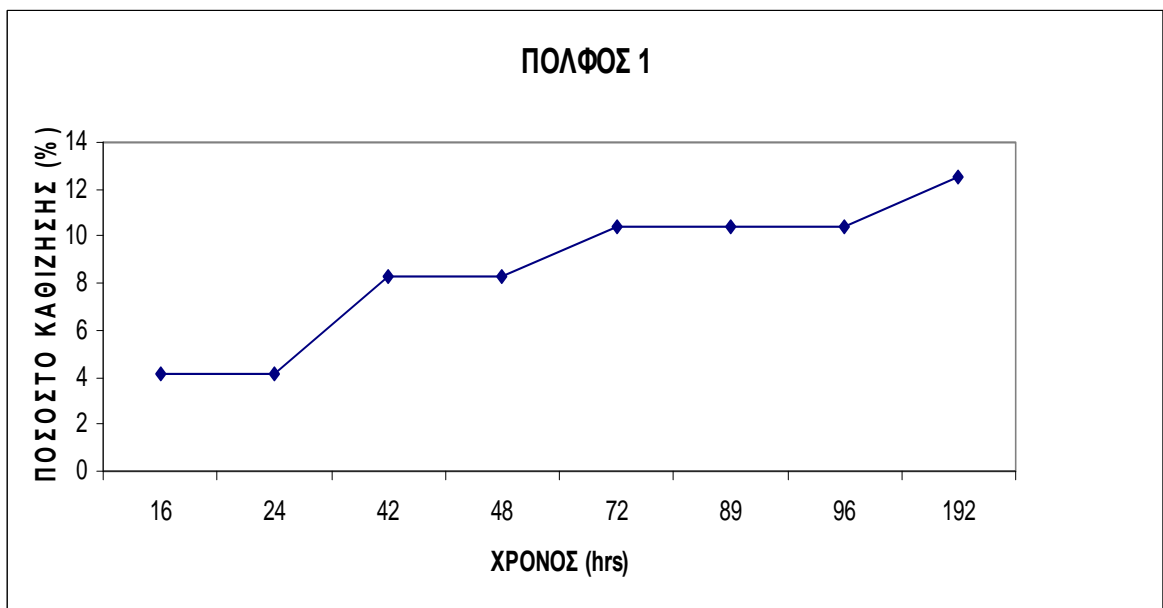
Εικόνα III.8 Συγκριτικό διάγραμμα των έξι (6) κεραμικών αιωρημάτων.

Οι πολφοί που παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν θιξοτροπική συμπεριφορά, δηλαδή μείωση του ιξώδους με τη διατμητική τάση η οποία είναι και η τυπική συμπεριφορά τέτοιου είδους πολφών. Επιπλέον, από το παραπάνω συγκριτικό διάγραμμα ιξώδους-ταχύτητας περιστροφής παρατηρούμε ότι ο πολφός 4 (2,25 % Darvan C) διαφοροποιείται αρκετά από τους υπόλοιπους πολφούς, εμφανίζοντας το μικρότερο ιξώδες σε όλες τις ταχύτητες που λάβαμε μετρήσεις, δηλαδή σε όλες τις διατμητικές τάσεις που επιβλήθηκαν στον πολφό από την άτρακτο του ιξωδομέτρου που χρησιμοποιήσαμε. Οι υπόλοιποι πολφοί δεν διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς το ιξώδες συναρτήσει της ταχύτητας περιστροφής της ατράκτου. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και των 6 πολφών, το οποίο αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής (5 rpm) και αναπαριστά την διακύμανση του ιξώδους των πολφών σε σχέση με το ποσοστό (%) Darvan C.

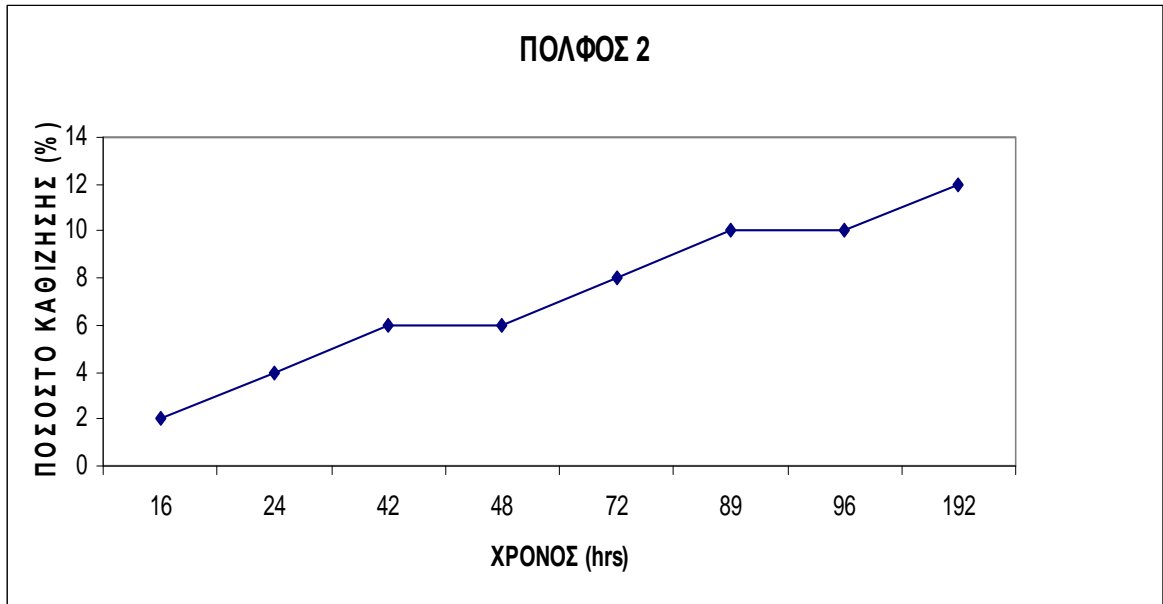


Εικόνα III.9 Διάγραμμα Ιξώδους-Ποσοστού (%) DARVAN C

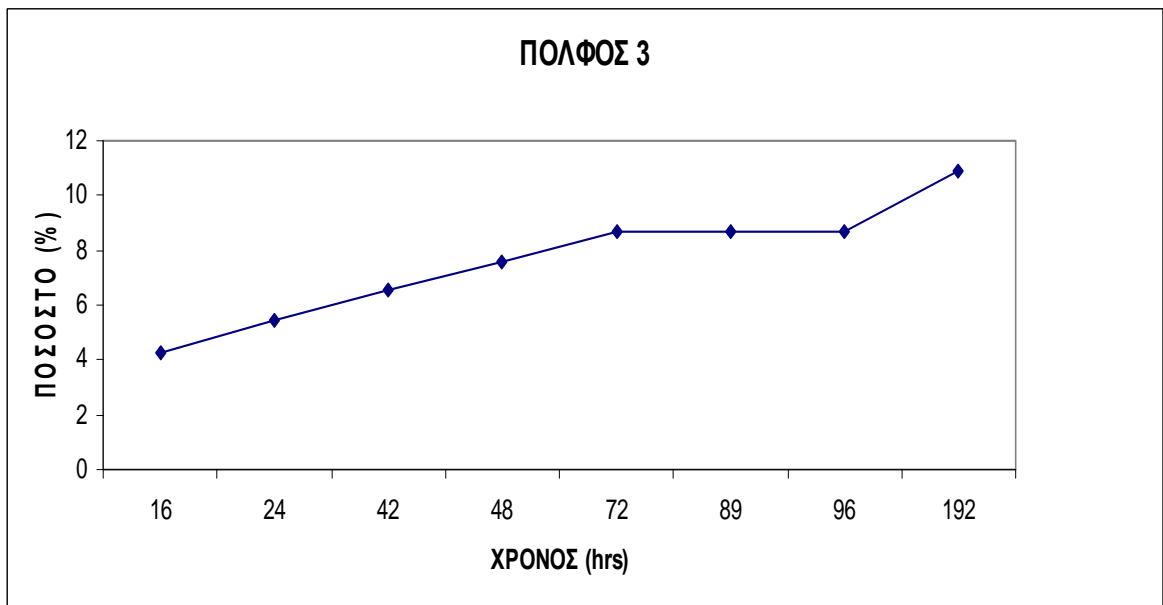
III.1.3 Μετρήσεις καθίζησης των κεραμικών αιωρημάτων



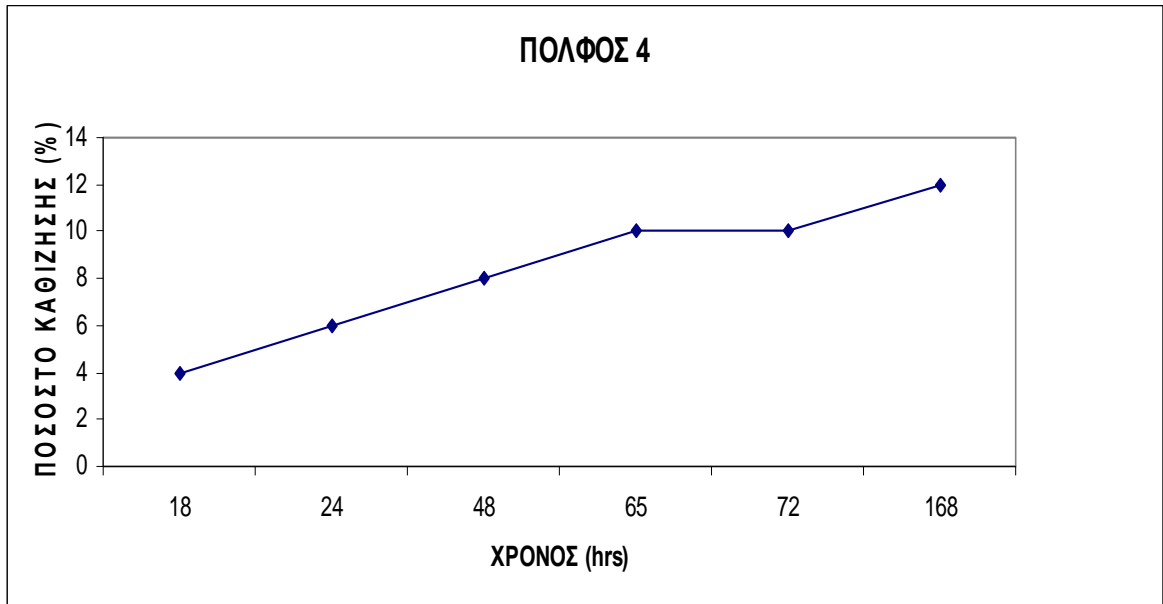
Εικόνα III.10 Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 1.



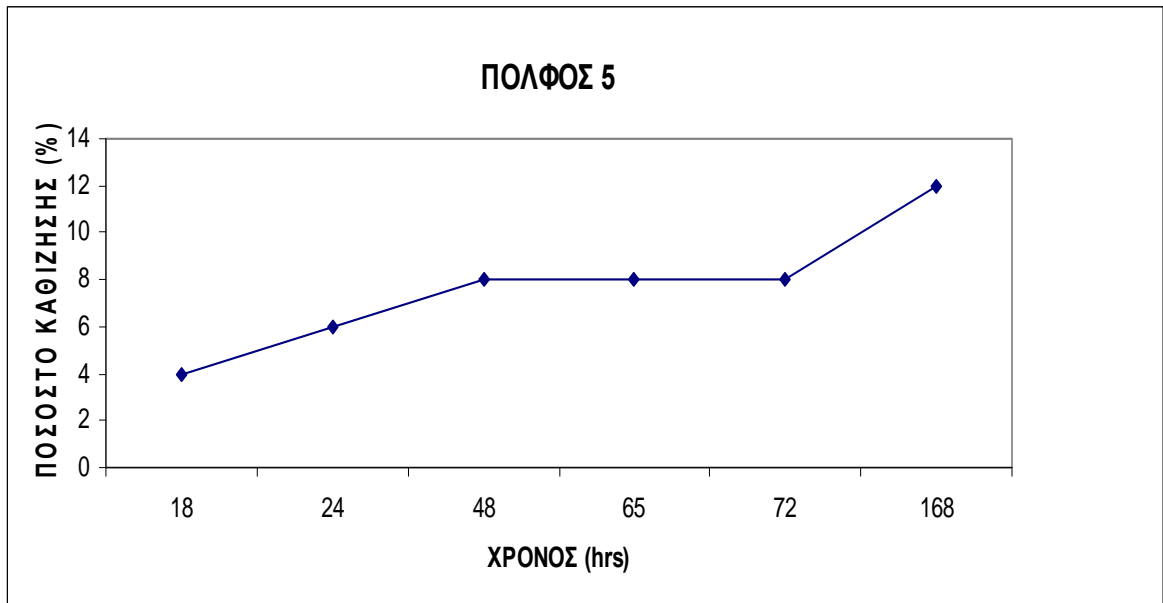
Εικόνα III.11. Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 2.



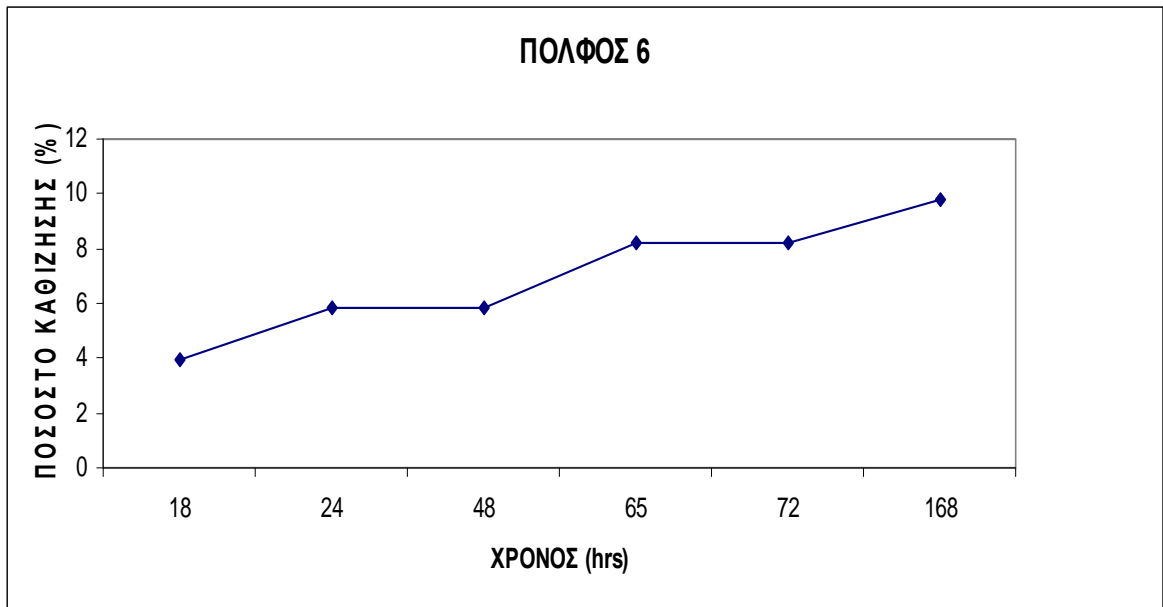
Εικόνα III.12. Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 3.



Εικόνα III.13. Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 4.

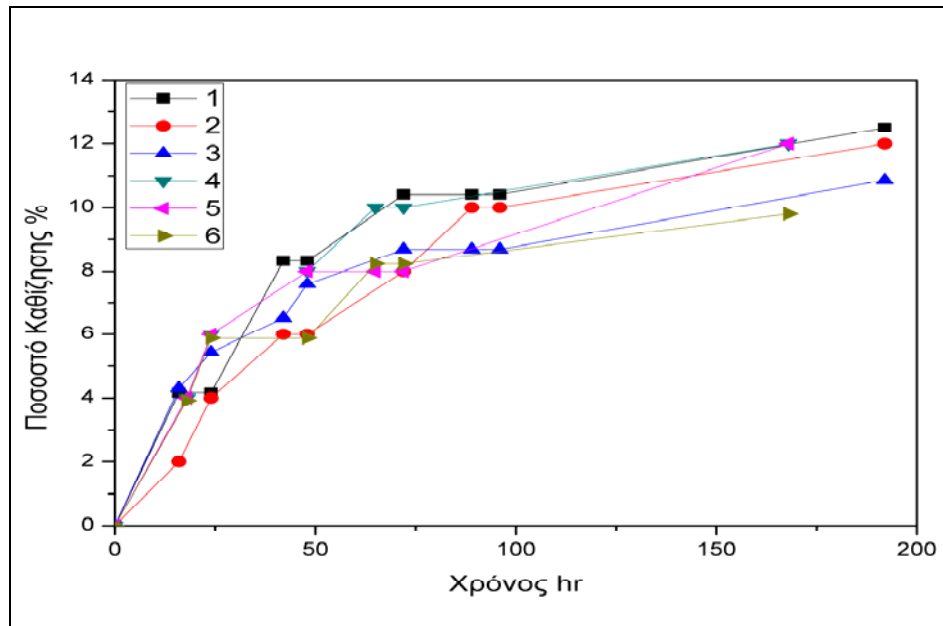


Εικόνα III.14. Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 5.



Εικόνα III.15. Διάγραμμα ποσοστού καθίζησης – χρόνου για το κεραμικό αιώρημα 6.

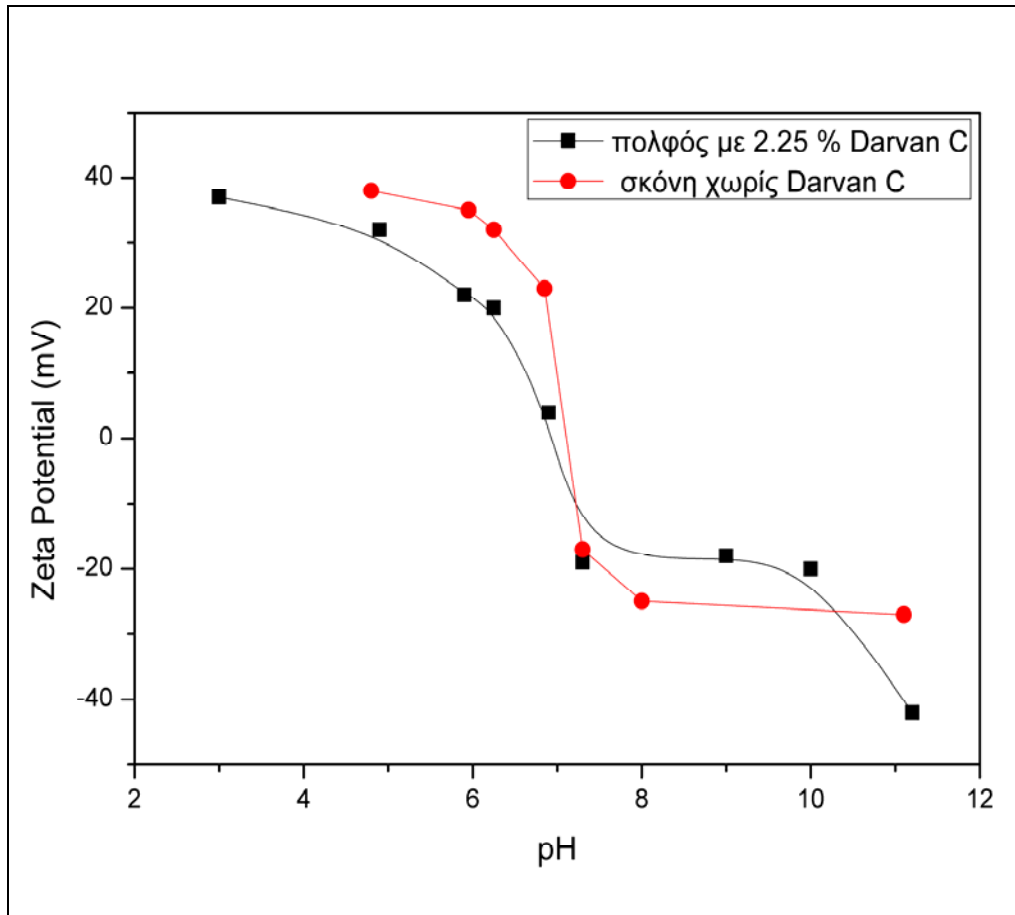
Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα και των 6 πολφών, το οποίο συνδυάζει όλα τα παραπάνω επιμέρους διαγράμματα.



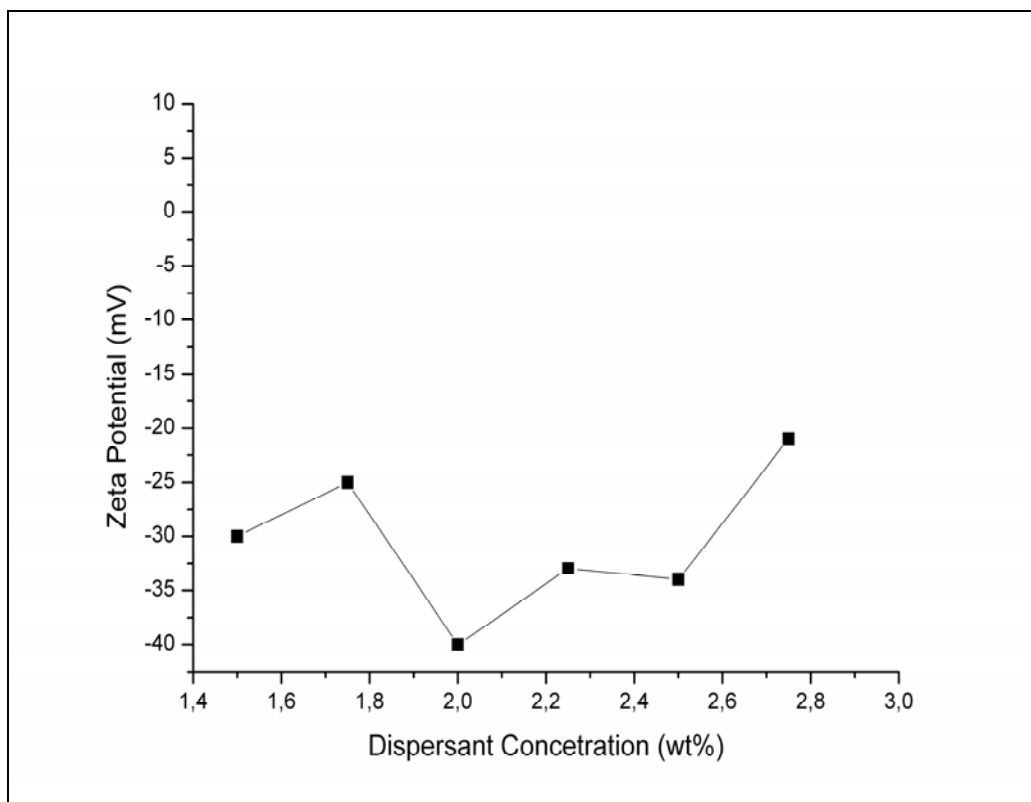
Εικόνα III.16. Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστού καθίζησης (%)–χρόνου (hr) για τα 6 κεραμικά αιώρηματα.

Στο παραπάνω συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστού καθίζησης (%) – χρόνου (ώρες) μπορούμε να σημειώσουμε, ως ένα πρώτο γενικό σχόλιο, ότι όλα τα κεραμικά αιωρήματα παρουσιάζουν μια παραπλήσια και σταθερή συμπεριφορά ως προς τον ρυθμό καθίζησής τους. Στις πρώτες 75 ώρες (3 ημέρες περίπου) παρατηρούμε έναν σχετικά ταχύ ρυθμό καθίζησής για όλα τα κεραμικά αιωρήματα, που στο τέλος του χρονικού αυτού διαστήματος ανέρχεται στο 8-10 % περίπου. Ύστερα όμως από τις πρώτες τρεις ημέρες και πρακτικά για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (εδώ μια εβδομάδα σχεδόν) παρατηρείται μια αξιοσημείωτη σταθερότητα στην συμπεριφορά των πολφών ως προς το ποσοστό καθίζησης, το οποίο δεν ξεπερνάει το 12 %. Κυμαίνεται από 10-12 % για το σύνολο των πολφών. Μακροπρόθεσμα, ειδικά άνω των τριών ημερών από την παρασκευή των πολφών, παρατηρούμε ότι ο πολφός 6 (2,75 % Darvan C) παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά με ποσοστό καθίζησης το οποίο δεν ξεπερνάει συνολικά το 9 % περίπου. Παράλληλα, ο πολφός 4 που είχε την καλύτερη απόκριση στο διάγραμμα ιξώδους-ταχύτητας δεν έχει εδώ την βέλτιστη συμπεριφορά. Γενικά όμως, όλοι οι πολφοί κρίνονται αρκετά καλοί στην συμπεριφορά τους λόγω του ότι είναι αρκετά σταθεροί και εμφανίζουν μικρό ιξώδες (βλπ. Εικόνα 9).

III.1.4 Μετρήσεις Επιφανειακού Δυναμικού (Z-Potential) των κεραμικών αιωρημάτων



Εικόνα III.17. Συνδυαστικό Διάγραμμα Επιφανειακού Δυναμικού (Z-Potential) με 2,25 wt% Darvan C και σκόνης χωρίς Darvan C, συναρτήσει του pH.



Εικόνα III.18. Συγκεντρωτικό διάγραμμα (κεραμικά αιωρήματα 1-6) επιφανειακού δυναμικού (Z-Potential) συναρτήσει της ποσότητας wt% Darvan C για κάθε πολφό.

Παρατηρώντας το παραπάνω συνδυαστικό διάγραμμα (Εικόνα III.18) Επιφανειακού Δυναμικού (Z-Potential) του κεραμικού αιωρήματος με 2,25 wt% Darvan C (Πολφός 4) και της σκόνης χωρίς Darvan C, συναρτήσει του pH, διαπιστώνουμε ότι η προσθήκη διασπορέα Darvan C έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση του ισοηλεκτρικού σημείου προς χαμηλότερες τιμές pH, σε σχέση με την σκόνη χωρίς Darvan C. Ωστόσο, όπως διαπιστώνεται η μετατόπιση αυτή δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς από τιμή pH 7.13 το ισοηλεκτρικό σημείο μετατοπίζεται σε τιμή 6.93.

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα (κεραμικά αιωρήματα 1-6) επιφανειακού δυναμικού (Z-Potential) συναρτήσει της ποσότητας κ.β. % Darvan C για κάθε κεραμικό αιώρημα (Εικόνα III.18) παρατηρούμε ότι το κεραμικό αιώρημα 3 (2 % Darvan C) παρουσιάζει πιο ικανοποιητική συμπεριφορά καθώς επιδεικνύει αυξημένη φόρτιση (-40 mV), γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των

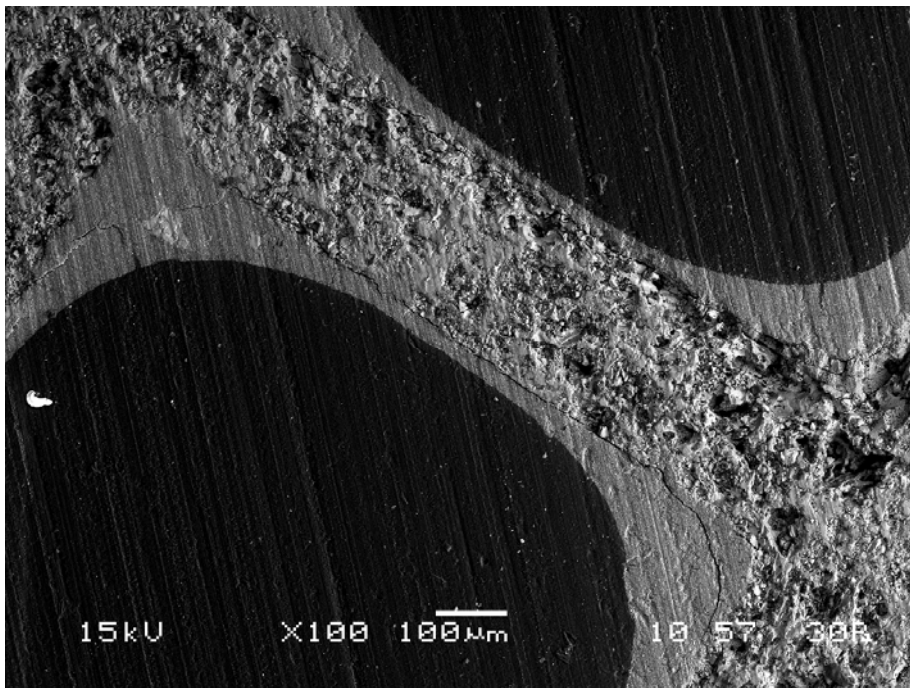
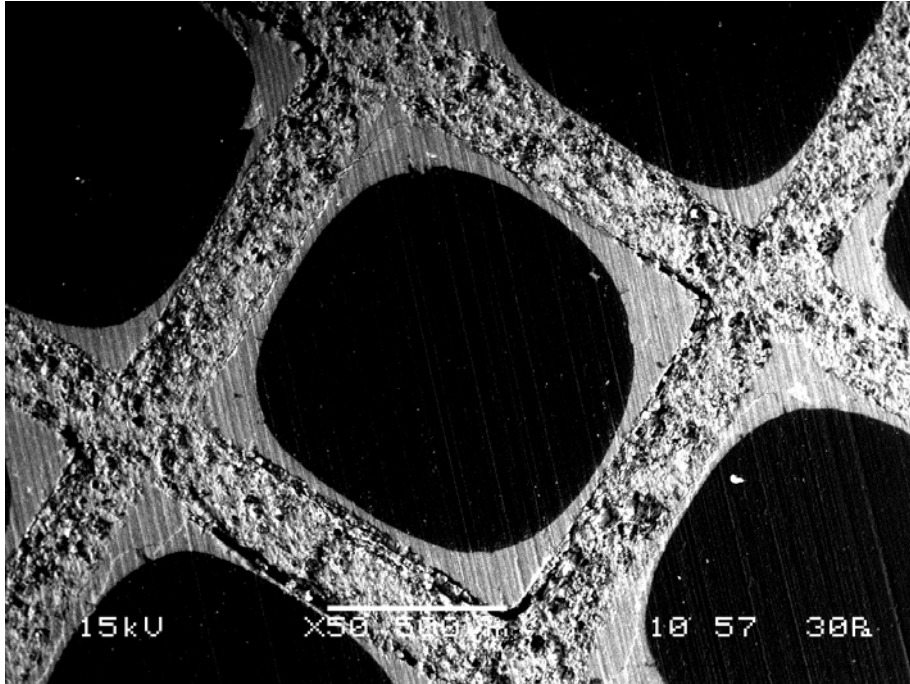
αιωρούμενων σωματιδίων που εμπεριέχονται σε αυτό. Η συμπεριφορά διαφοροποιείται ελαφρά σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ιξώδους (διάγραμμα Ιξώδους-Ποσοστού (%) DARVAN C, Εικόνα III.9) όπου το μικρότερο ιξώδες επιτυγχανόταν για το κεραμικό αιώρημα 4 (2,25 % Darvan C). Βέβαια, καθώς ο συγκεκριμένος διασπορέας είναι μεικτού τύπου δρώντας και με τους δύο μηχανισμούς σταθεροποίησης (ηλεκτροστατική άπωση και στερεοχημική παρεμπόδιση) είναι αναμενόμενη αυτή η μικρή διαφοροποίηση.

Παρατηρώντας την εικόνα III.16 (Συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστού καθίζησης (%)-χρόνου (hr) για τα 6 κεραμικά αιωρήματα) διαπιστώνουμε ότι το κεραμικό αιώρημα 3 έχει ελαφρά πιο ήπιο ρυθμό καθίζησης από τον 4 που είχε το μικρότερο ιξώδες. Είναι επομένως σταθερός σε μεγαλύτερο βαθμό. Το υψηλό επιφανειακό δυναμικό (Z-Potential) του αιωρήματος αυτού όπως διαπιστώθηκε παραπάνω εξηγεί την ομαλή συμπεριφορά στην καθίζηση και δικαιολογεί το μικρό σχετικά ποσοστό (%) καθίζησης. Ως γνωστόν, το υψηλό επιφανειακό δυναμικό συντελεί στην διατήρηση των περιεχομένων σωματιδίων του πολφού σε αιώρηση με άμεσο αποτέλεσμα τις μικρές τιμές ιξώδους και ποσοστού καθίζησης. Επιπλέον, λόγω της φύσης του διασπορέα Darvan C, που αποτελείται από μακρές ανθρακικές αλυσίδες (το μοριακό βάρος είναι της τάξης των 10.000) λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της στερεοχημικής παρεμπόδισης, εμποδίζοντας την προσέγγιση και την καθίζηση των σωματιδίων. Συμπερασματικά, ο πολφός 4 είναι πιο εύρευστος του 3, ενώ ο 3 ελαφρά πιο σταθερός. Τα χαρακτηριστικά όμως και των δύο πολφών είναι ικανοποιητικά γενικώς, γεγονός που τους καθίστα ικανούς για περαιτέρω επεξεργασία για παραγωγή επικάλυψης. Επίσης μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο συγκεκριμένος διασπορέας οδηγεί σε καλά αποτελέσματα σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του που εξετάστηκαν, γεγονός που επιβεβαιώνει την καταλληλότητά του.

III.1.5 Μελέτη μορφολογίας της κεραμικής επικάλυψης με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Το κεραμικό αιώρημα 4 που κρίθηκε ως το πιο σταθεροποιημένο με βάση την παραπάνω μελέτη, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή καταλυτικών δοκιμών. Η

διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος (βλ. ενότητα Π.1.3) και εν συντομία περιλαμβάνει διαδοχικές εμβαπτίσεις κυψελοειδούς κορδεριτικού υποστρώματος στο αιώρημα. Για την εξέταση της μορφολογίας και της ποιότητας της καταλυτικής επικάλυψης ακολούθησε κοπή των καταλυτικών δειγμάτων κατά τον κατακόρυφο άξονα μετά τον εγκιβωτισμό τους σε ρητίνη προκειμένου να αποφευχθεί η αποκόλληση τμημάτων της επικάλυψης λόγω μηχανικής καταπόνησης. Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM, και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV. Οι εικόνες III.19 (A-B) αποτελούν αντιπροσωπευτικές εικόνες εγκάρσιας τομής των επιστρωμένων μονολίθων και αποδεικνύουν την ομοιόμορφη απόθεση της σκόνης στα τοιχώματα των καναλιών του κορδεριτίτη, με πάχος που κυμαίνεται στα 25 μm και αυξάνεται σε 185 μm στις γωνίες των καναλιών. Επομένως σύμφωνα με την εξέταση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης συμπεραίνεται ότι η σταθεροποίηση του κεραμικού αιωρήματος συντελεί στην δημιουργία κεραμικής επικάλυψης καλής ποιότητας αφού δεν εντοπίζονται ανομοιογένειες όπως φραγμένα κανάλια ή αποκόλληση τμημάτων της επικάλυψης.



Εικόνα III.19. Μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

III.2 Εξέταση της νανοσκόνης αλουμίνας που παρασκευάστηκε με την βιομημητική μέθοδο

III.2.1 Μελέτη της μορφολογίας της γ-αλούμινας με την βοήθεια ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

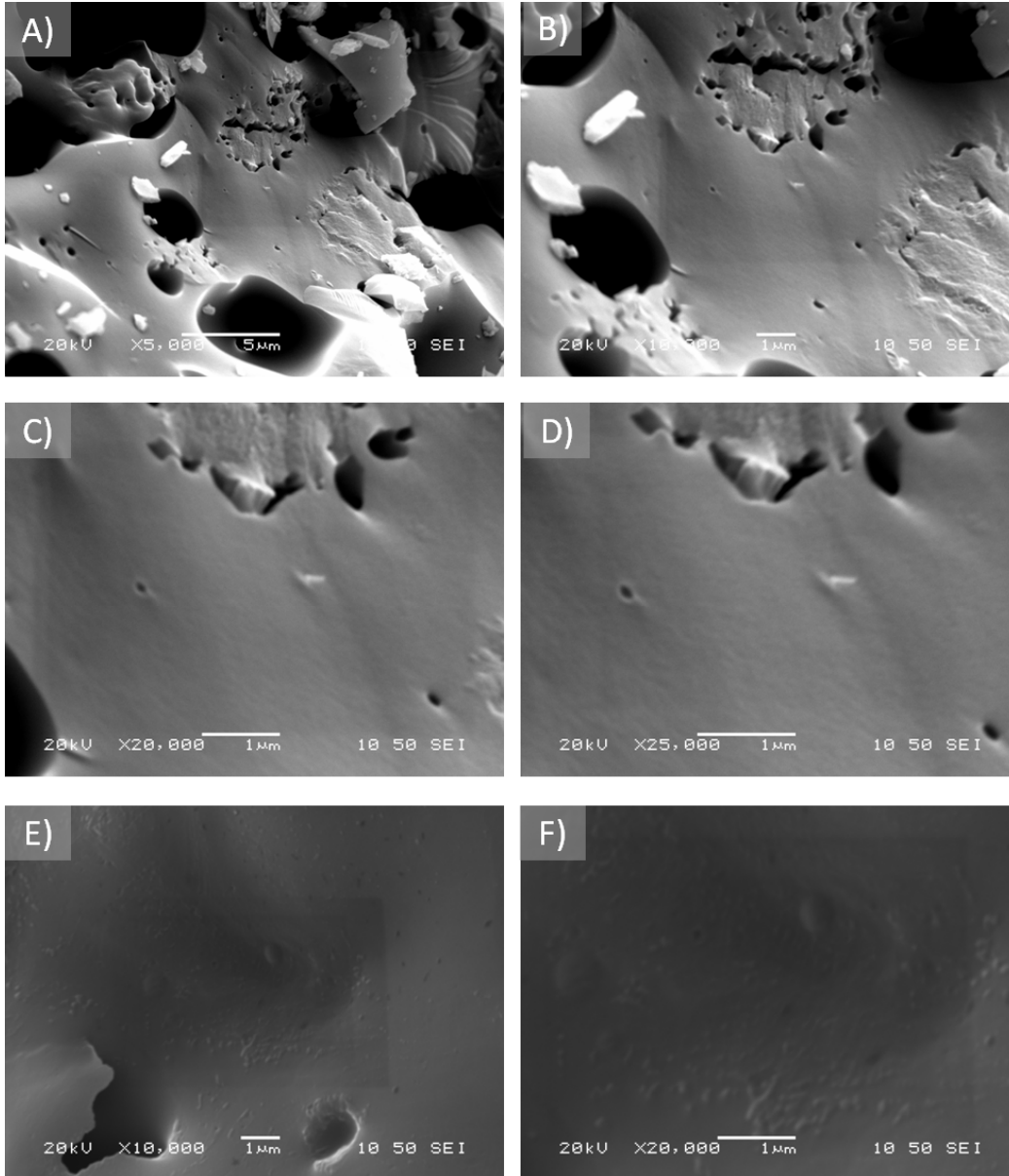
Η μελέτη της μορφολογίας, της ομοιογένειας και του βαθμού συσσωμάτωσης των διαφορετικών δειγμάτων νανοκόνης γ-αλούμινας, που παρασκευάστηκαν με την υβριδική μέθοδο λύματος – πηκτής, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV, ενώ πριν την ανάκτηση των εικόνων SEM είχε προηγηθεί επιχρυσώση των δειγμάτων. Στόχος αποτελεί η επιλογή των καταλληλότερων πειραματικών συνθηκών προκειμένου να παρασκευασθεί υλικό αυξημένης ομοιογένειας που να χαρακτηρίζεται από συσσωματώματα ομοιόμορφου (σφαιρικού) σχήματος και μεγέθους της τάξης λίγων μm.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται μικρογραφίες SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις για το κάθε υλικό. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των συσσωματωμάτων γ-αλούμινας γίνεται με τη βοήθεια του λογισμικού Image – Pro.

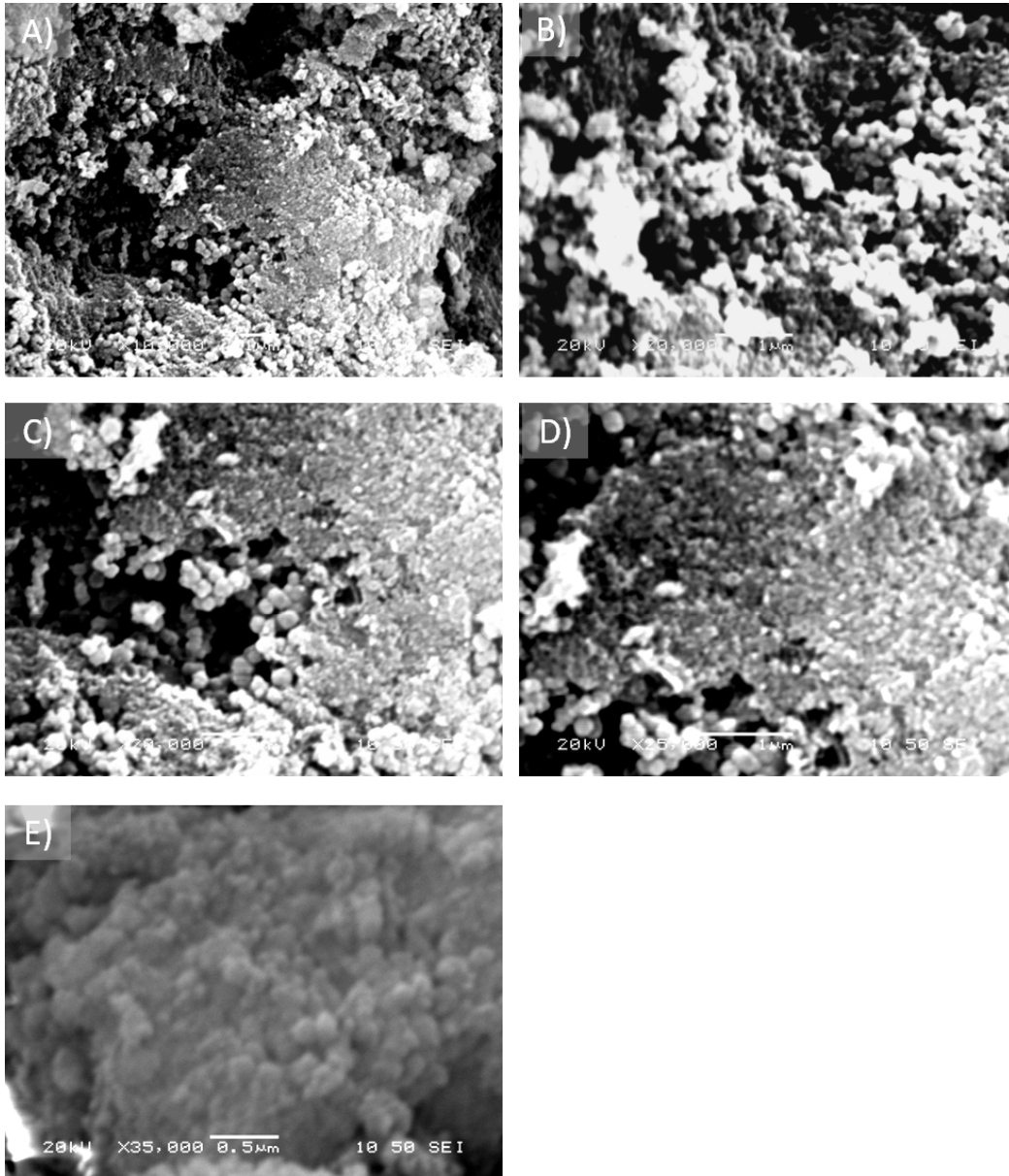
Από την εξέταση των εικόνων III.20 (A-F) που αποτελούν αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για το δείγμα 1, διαπιστώνεται έντονη συσσωμάτωση του υλικού καθώς παρατηρείται έντονη συμπύκνωση της μικροδομής και δεν καθίσταται δυνατός ο εντοπισμός των ορίων κόκκων ή συσσωματωμάτων. Οι παρατηρήσεις αυτές μας οδήγησαν στην απόφαση να επιλέξουμε διαφορετικές αναλογίες από το πείραμα 2 και ύστερα, σε σχέση με αυτές του πειράματος 1 ($m_{AIR}=30$ gr, $V_{IRA}=180$ ml, , $V_{H2O}=470$ ml).

Στις εικόνες III.21 (A-E) παρουσιάζεται η μεικτή μορφολογία του δείγματος 2 ($m_{PEI}=0,15$ gr). Από αυτό το πείραμα αρχίζουμε να δουλεύουμε με τις καινούργιες αναλογίες ($m_{AIR}=4,08$ gr, $V_{IRA}=40$ ml, , $V_{H2O}=120$ ml). Η υδρόλυση έλαβε χώρα σε H_2O χωρίς να προσπαθούμε να κρατήσοιμε σταθερό το pH σε τιμή 7. Όπως παρατηρείται το δείγμα 2 επιδεικνύει έλλειψη ομοιογένειας καθώς αποτελείται από δύο περιοχές: μία αρκετά συσσωματωμένη και μία που χαρακτηρίζεται από

ομοιόμορφα συσσωματώματα σφαιρικού σχήματος και μεγέθους της τάξης των 0.25 μm .

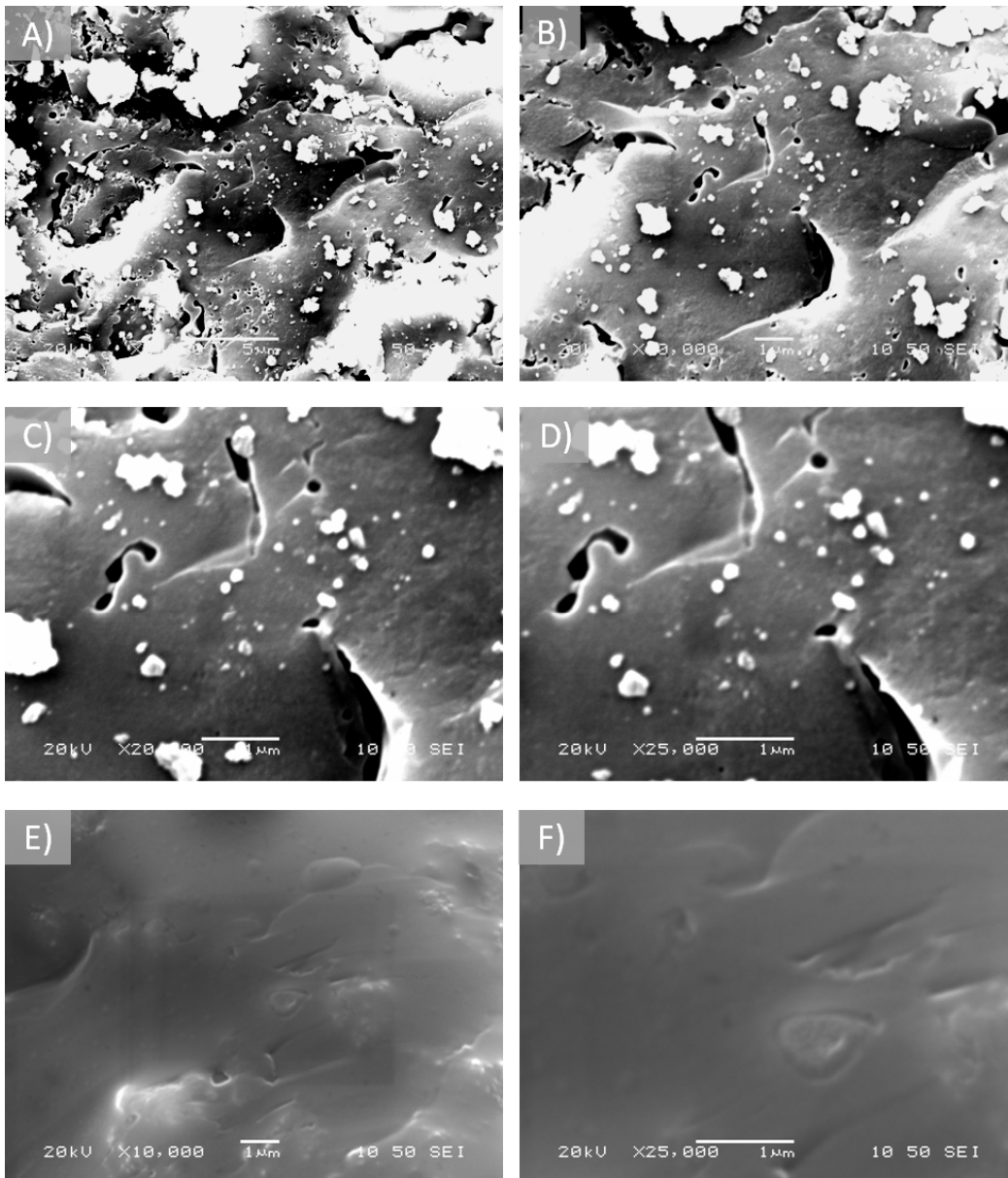


Εικόνα III.20. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 1 ($m_{\text{PEI}}=0,75\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.



Εικόνα III.21. (A-E) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 2 ($m_{PEI}=0,15\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Στην περίπτωση του δείγματος 3 ($m_{PEI}=0,15\text{gr}$) οι εικόνες III.22 (A-F) φανερώνουν έντονη συσσωμάτωση του υλικού αφού και πάλι δεν διακρίνονται μεμονωμένα συσσωματώματα. Η μόνη διαφορά του πειράματος 3 από το 2 εντοπίζεται στο γεγονός ότι σε αυτή την περίπτωση έγινε προσπάθεια να διατηρηθεί το pH σταθερό με τη συνεχή προσθήκη NaH_2PO_4 επί 15 min.



Εικόνα III.22. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 3 ($m_{PEI}=0,15\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

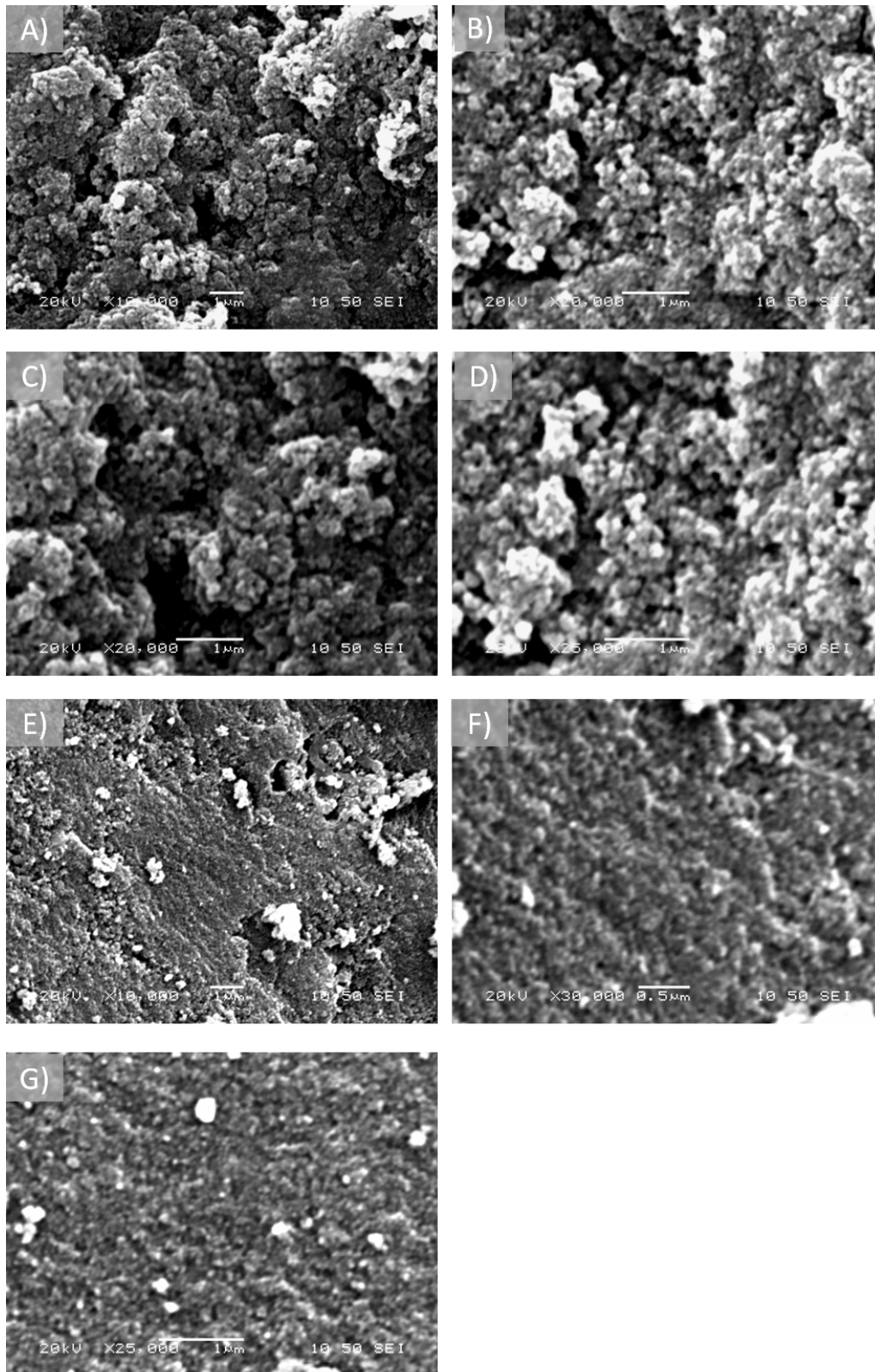
Στο δείγμα 4, αυξήσαμε την ποσότητα του PEI σε $m_{PEI}=0,20\text{gr}$, ενώ μετά την αρχική ρύθμιση pH στο 7 δεν επιδιώξαμε την διατήρησή του σε αυτή την τιμή. Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που παρατίθενται στις εικόνες III.23 (A-G) αποκαλύπτουν την δημιουργία συσσωματωμάτων γ-αλούμινας αρκετά μικρών διαστάσεων κοντά στα $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Ωστόσο όπως διαπιστώνεται το υλικό αυτό εμφανίζεται αρκετά ανομοιογενές, αφού παρατηρείται διαφορετική μορφολογία

των σχηματισμένων συσσωματωμάτων όπως προκύπτει από την σύγκριση των εικόνων III.23 (A-D) και III.23 (E-G).

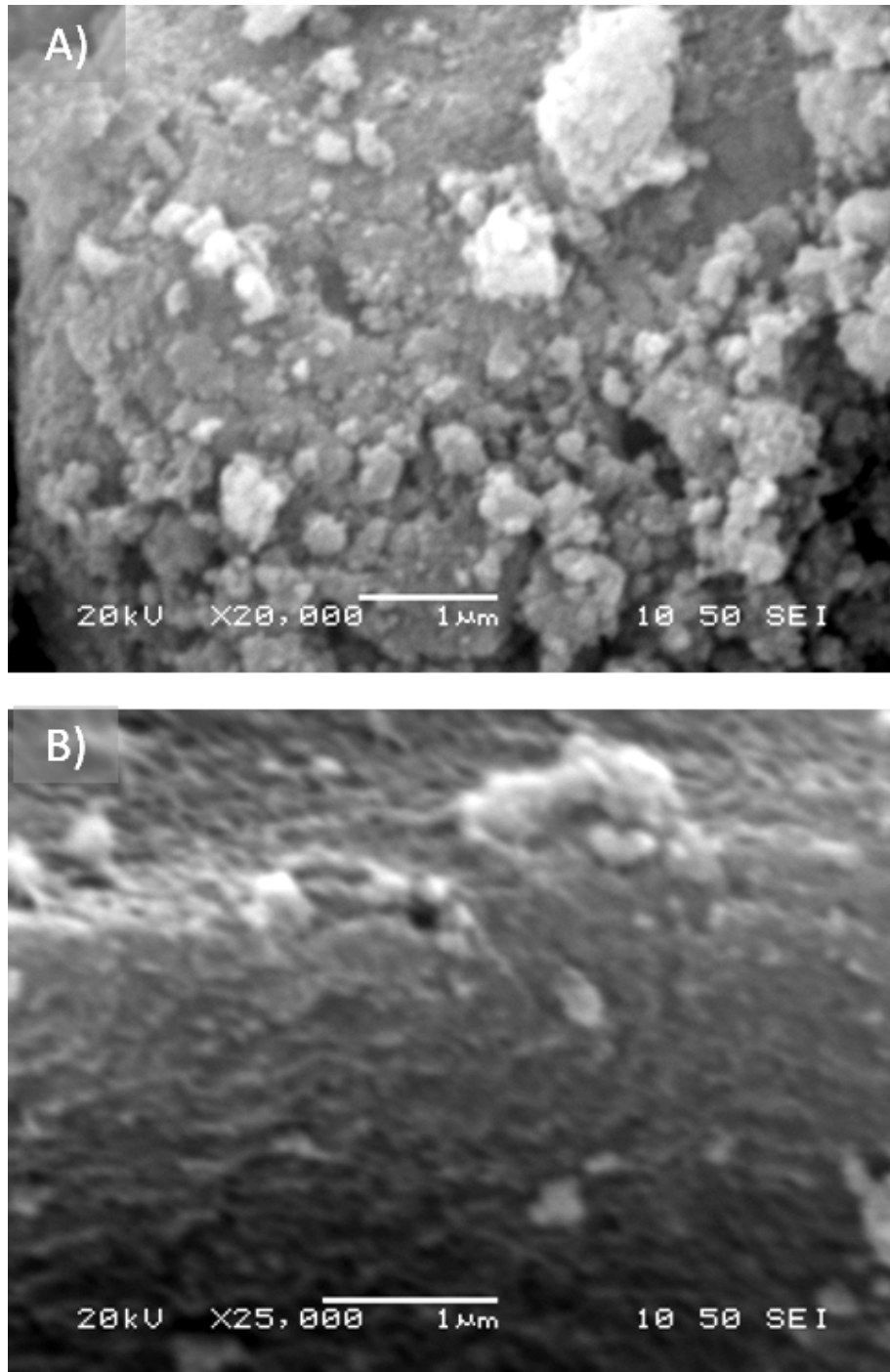
Το πείραμα 5 είναι ίδιο με το πείραμα 2 με τη διαφορά ότι η υδρόλυση έγινε στο διάλυμα του PEI. Προσθέσαμε δηλαδή το διάλυμα του AIR στο διάλυμα του PEI πριν πολυμεριστεί και γίνει gel. Ως εκ τούτου δεν προσθέσαμε και τα αρχικά 10 ml απιονισμένου νερού στο διάλυμα του PEI. Σύμφωνα με τις εικόνες III.24 (A-B) που ανακτήθηκαν για το δείγμα 5 παρατηρείται έντονη συσσωμάτωση του υλικού. Ωστόσο η μορφολογία του διαφέρει από εκείνη των δειγμάτων 1 και 3 καθώς στο υλικό διακρίνονται συσσωματώματα πολύ μικρού μεγέθους, τα οποία εμφανίζονται πυκνά διευθετημένα.

Στην περίπτωση του δείγματος 6 ($m_{PEI}=0,25\text{gr}$) οι συνθήκες ήταν οι ίδιες με τα 2 και 4 πειράματα με μόνη διαφορά την αύξηση της ποσότητας του PEI. Οι εικόνες III.25 (A-F) αποκαλύπτουν υλικό παρόμοιας μορφολογίας με εκείνης των δειγμάτων 2 και 4 αλλά με πιο αυξημένη ομοιογένεια. Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που παρουσιάζονται φανερώνουν υλικό αποτελούμενο από συσσωματώματα με μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 0.1 – 0.35 μm , ενώ δεν διακρίνονται περιοχές έντονα συσσωματωμένες όπως στην περίπτωση των δειγμάτων 2 και 4.

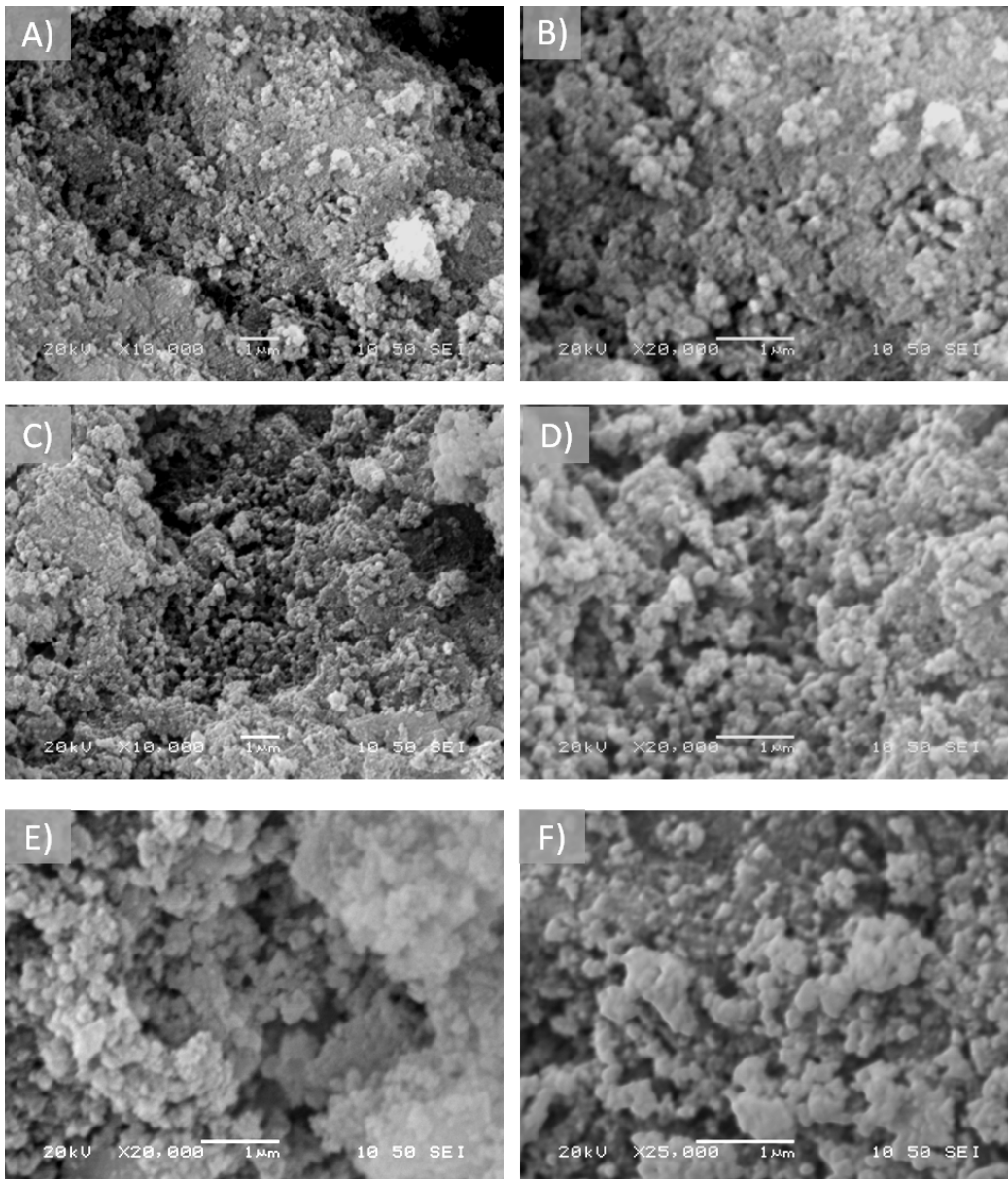
Στις εικόνες III.26 (A-D) παρατίθενται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που ανακτήθηκαν για το δείγμα 7. Εδώ η τιμή του PEI είναι 0,20 gr και το pH διατηρείται σταθερό κατά όλη την διάρκεια της αντίδρασης (για περίπου 15 min) με συνεχή προσθήκη NaH_2PO_4 . Όπως διακρίνεται, το υλικό χαρακτηρίζεται από μεγάλη πυκνότητα, εμφανίζει μικροδομή παρόμοια με εκείνη των δειγμάτων 1 και 3 ωστόσο χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλες συμπαγείς δομές ακανόνιστου σχήματος καθώς και από λιγοστά σε αριθμό συσσωματώματα πεπλατυσμένου σχήματος και μεγέθους που φτάνει και το 1 μm .



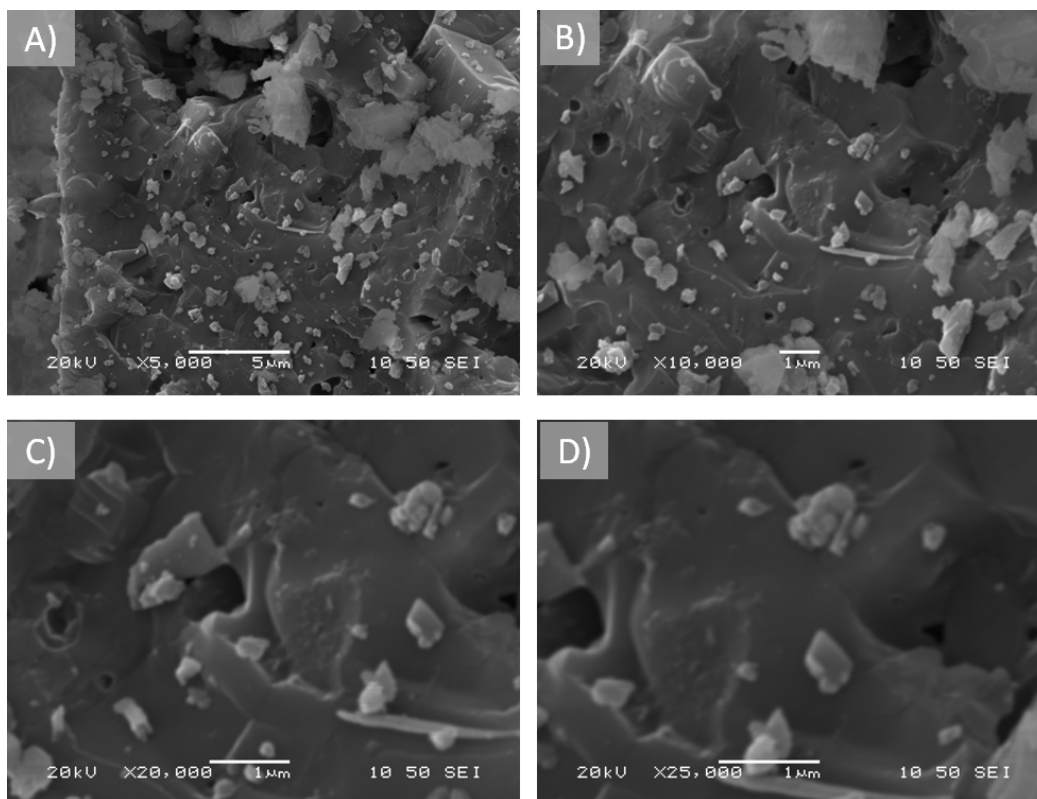
Εικόνα III.23. (A-G) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 4 ($m_{PEI}=0,20\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\ \text{°C}$.



Εικόνα III.24. (A-B) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 5 ($m_{PEI}=0,25\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.



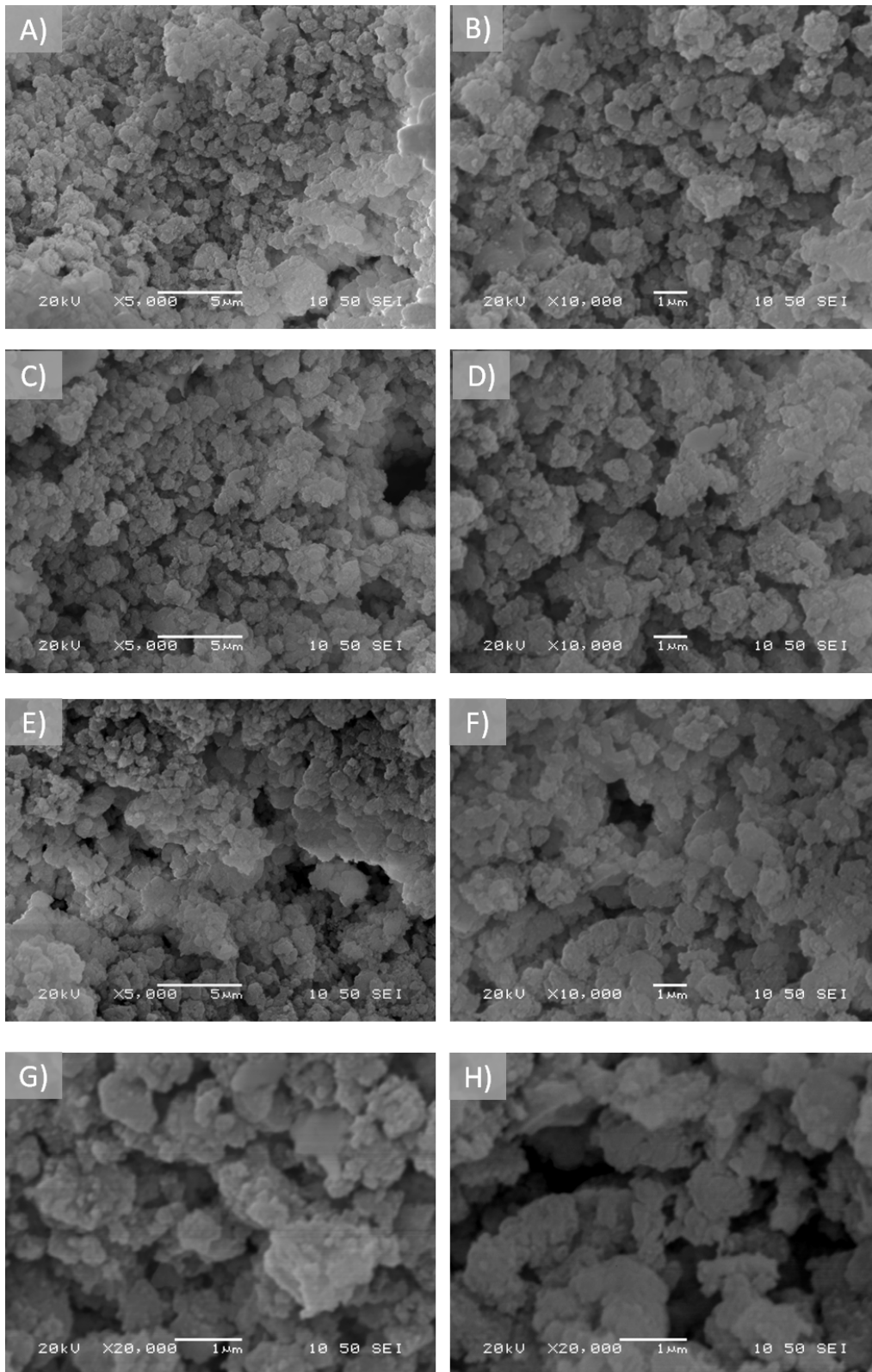
Εικόνα III.25. (A-B) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 6 ($m_{PEI}=0,25\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.



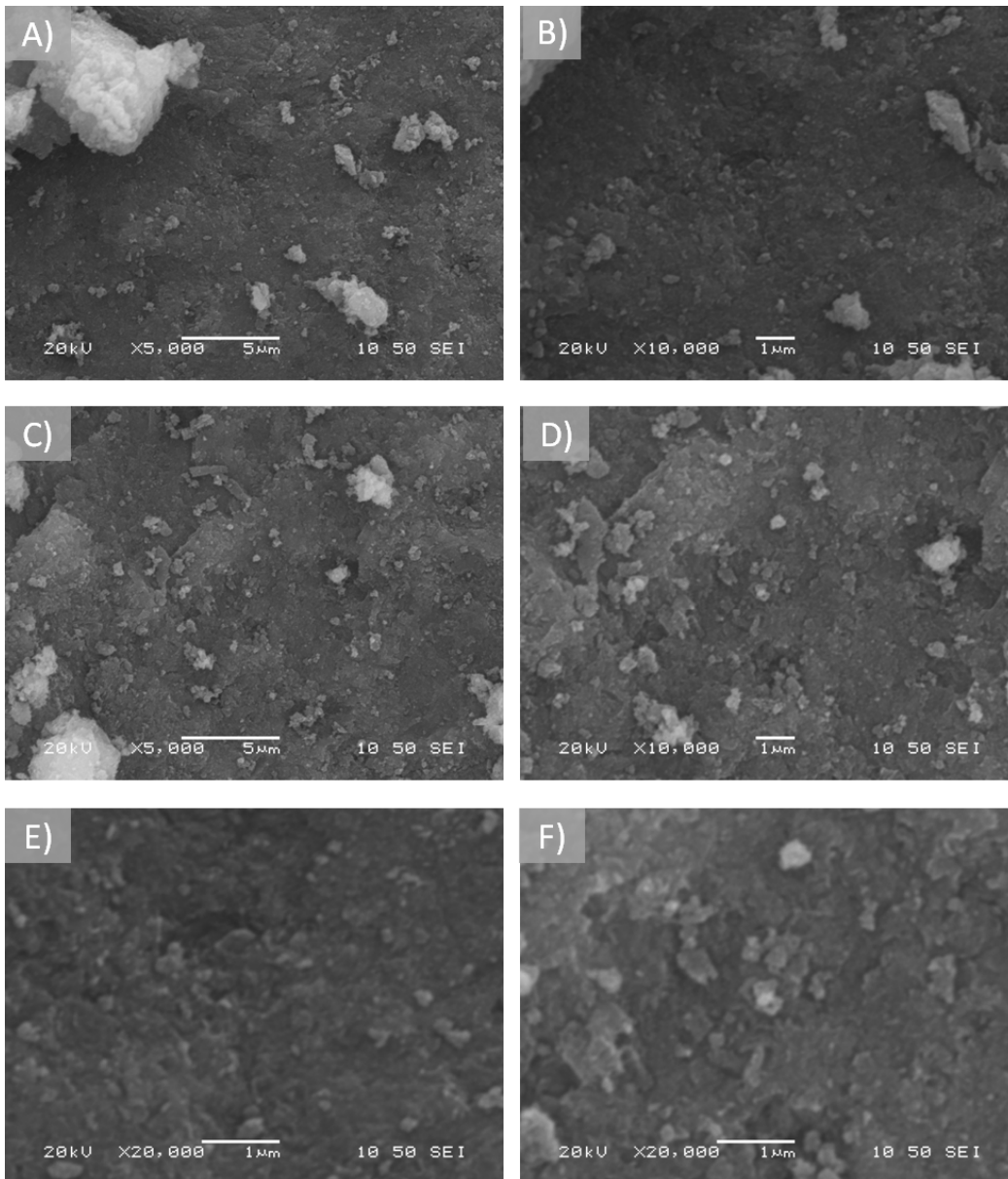
Εικόνα III.26. (A-D) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 7 ($m_{PEI}=0,20\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η μορφολογία του δείγματος 8 αποκαλύπτεται στις εικόνες III.27 (A-H), όπου παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Το πείραμα 8 είναι ίδιο με το 2 με τη διαφορά ότι η ποσότητα του PEI εδώ είναι ακόμη αυξημένη στα $0,40\text{gr}$. Όπως παρατηρείται το υλικό αυτό εμφανίζει πολύ υψηλή ομοιογένεια, συνίσταται από συσσωματώματα ομοιόμορφου σχήματος και μεγέθους που φτάνουν μέχρι και τα $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

Στις εικόνες III.28 (A-F) διακρίνεται η μορφολογία του δείγματος αναφοράς (δείγμα 9), που παρασκευάστηκε με την συμβατική μέθοδο λύματος – πηκτής χωρίς τη χρήση υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς PEI όπως περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος. Για το δείγμα αναφοράς οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φανερώνουν έντονα συσσωματωμένο υλικό με πολύ πυκνή δομή αποτελούμενη από συσσωματώματα πολύ μικρού μεγέθους.



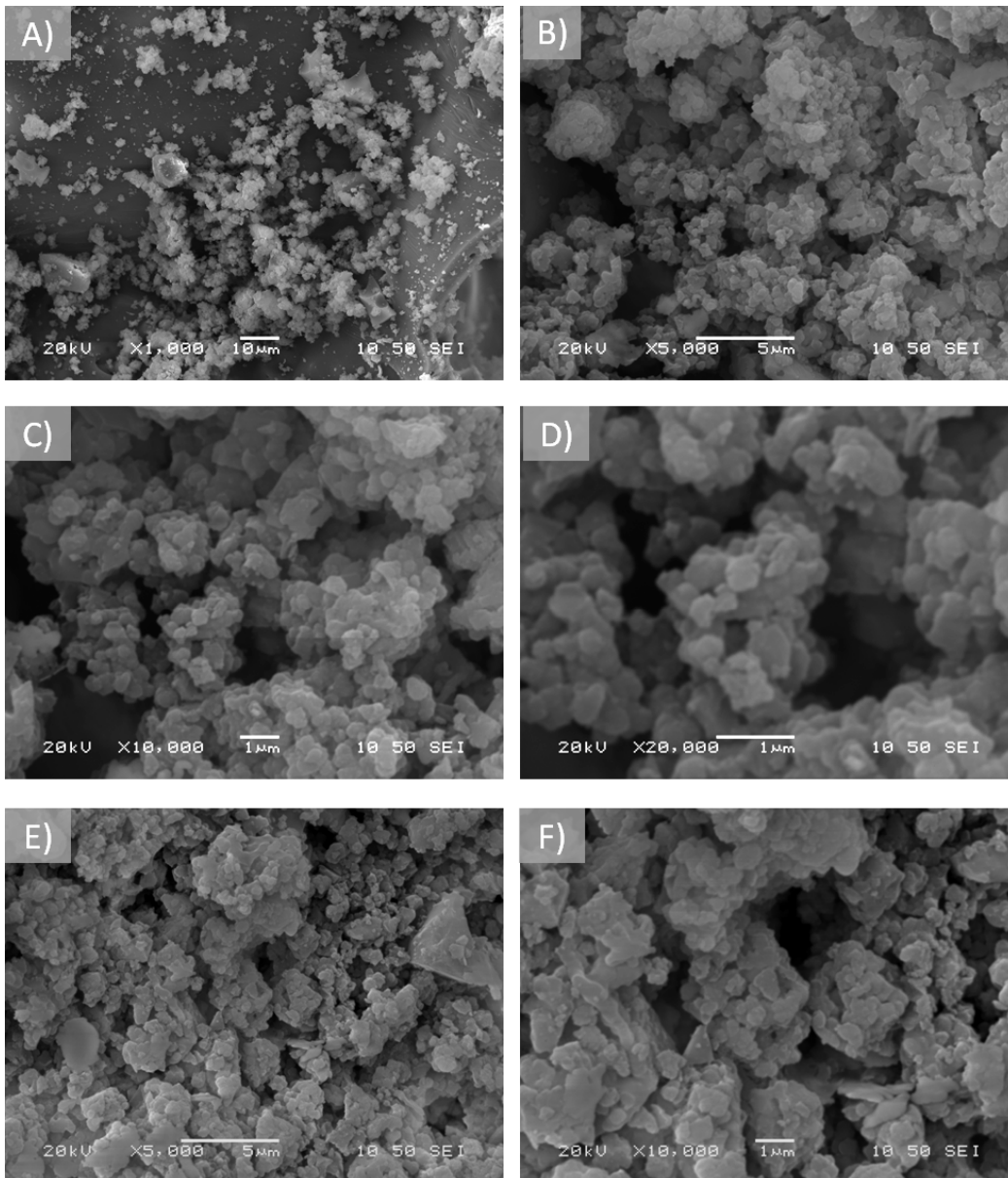
Εικόνα III.27. (A-H) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 8 ($m_{PEI}=0,40\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.



Εικόνα III.28. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 9 μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.

Από την εξέταση των εικόνων III.29 (A-F) διαπιστώνεται πως το δείγμα 10 επιδεικνύει μεικτή μορφολογία. Εδώ επικρατούν ίδιες συνθήκες με το πείραμα 2 με τη διαφορά ότι η ποσότητα του PEI αυξήθηκε περαιτέρω στα 0,60 gr. Συγκεκριμένα, όπως παρατηρείται κυρίως στην εικόνα III.29 (A) αποτελείται από δύο περιοχές: μία

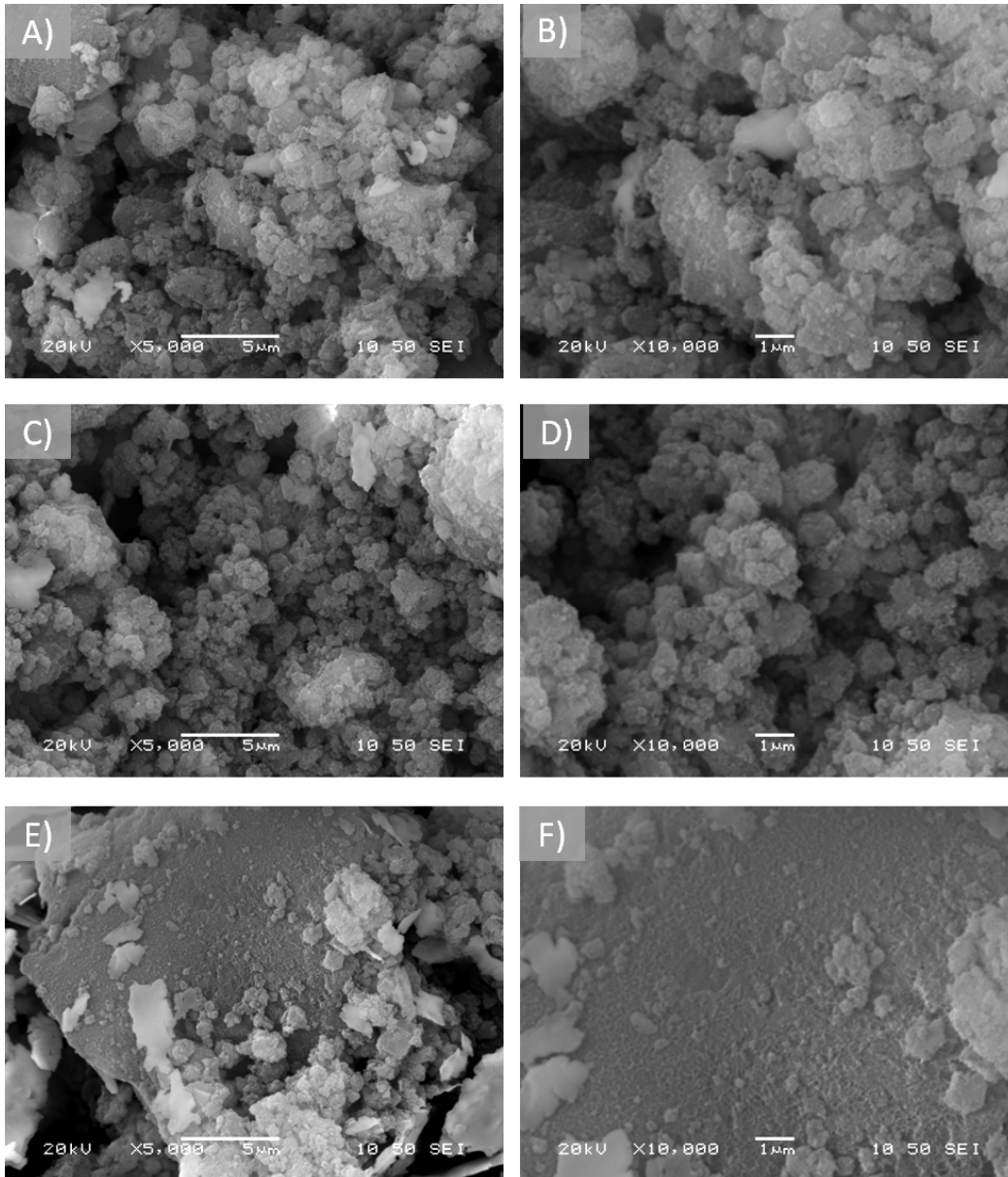
με συσσωματώματα ομοιόμορφου σχήματος και μεγέθους που κυμαίνεται μεταξύ 0.5 – 1 μm και μίας που αποτελείται από έντονα συσσωματωμένο υλικό.



Εικόνα III.29. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 10 ($m_{PEI}=0,60\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.

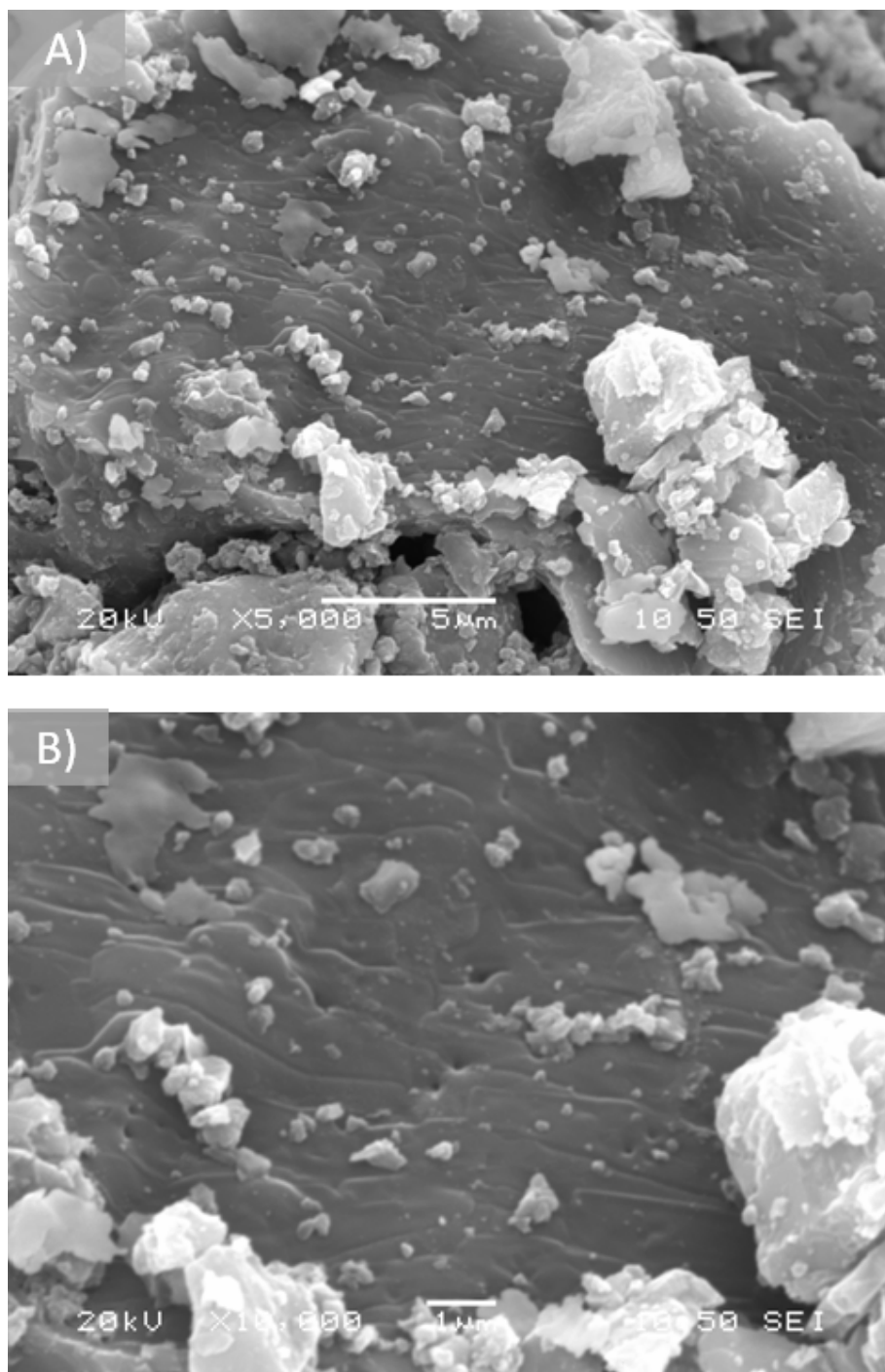
Παρόμοια μεικτή μικροδομή εμφανίζει και το δείγμα 11 ($m_{PEI}=0,10\text{gr}$) σύμφωνα με τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που παρουσιάζονται στις εικόνες III.30 (A-F). Στην περίπτωση αυτή όμως έλλειψη ομοιογένειας εμφανίζει

και η περιοχή στην οποία διακρίνονται τα συσσωματώματα σφαιρικού σχήματος, καθώς παρατηρείται μεγαλύτερη απόκλιση στο μέγεθος τους.



Εικόνα III.30. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 11 ($m_{PEI}=0,10\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Τέλος όπως προκύπτει από την παρατήρηση των εικόνων III.31 (A-B), το δείγμα 12 επιδεικνύει μορφολογία παρόμοια με εκείνη των δειγμάτων 1, 3 και 7. Δεν διακρίνονται μεμονωμένα συσσωματώματα αλλά έντονα συμπυκνωμένο υλικό.

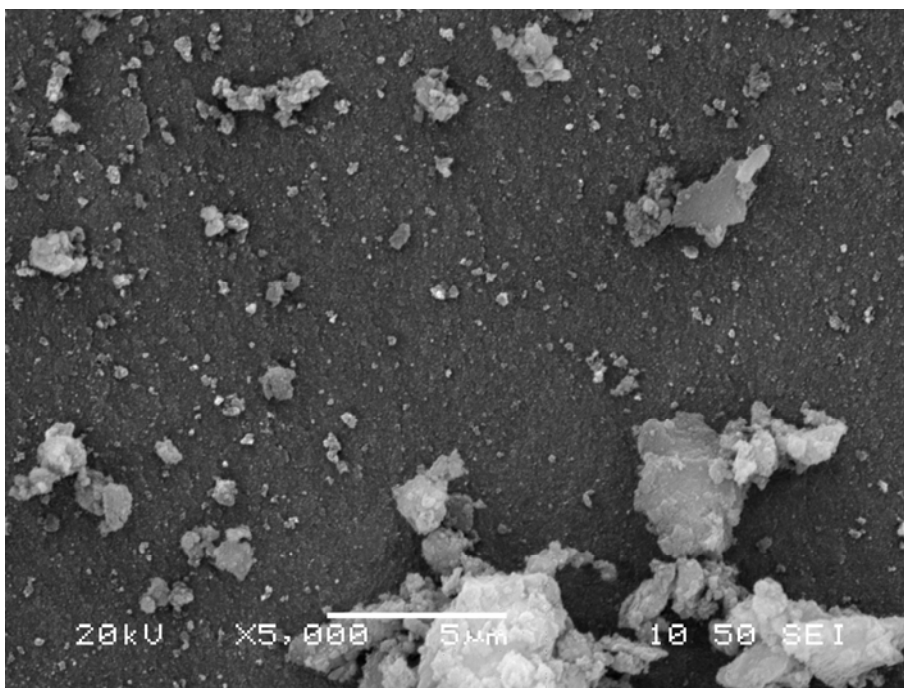


Εικόνα III.31. (A-F) μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 12 ($m_{PEI}=0,15\text{gr}$) μετά από θερμική κατεργασία στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

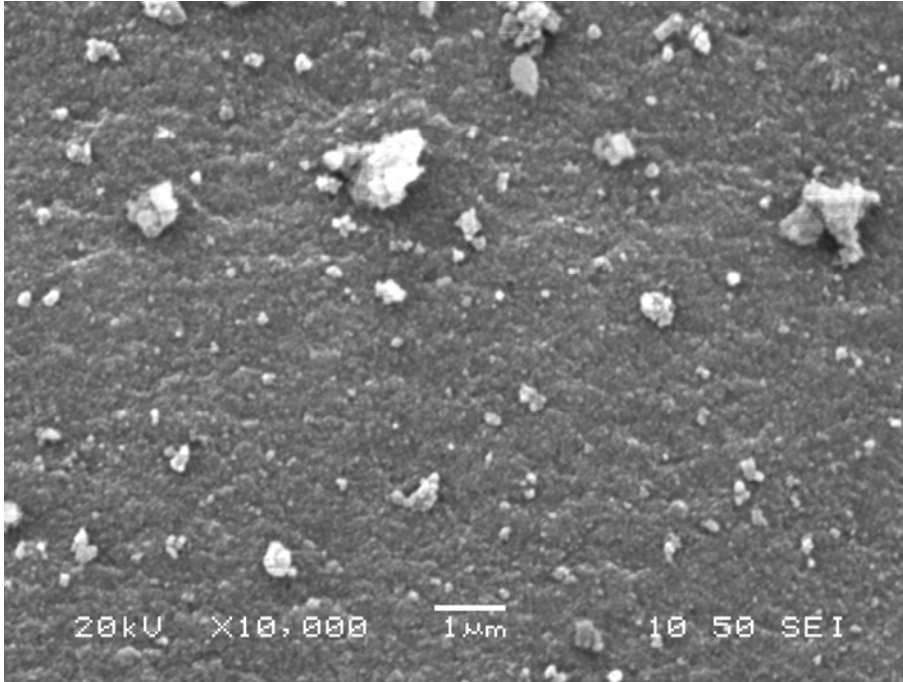
Στο πείραμα 12 η υδρόλυση του AIR γίνεται στο διάλυμα του PEI και το pH ρυθμίζεται στην τιμή 7 για 15 min με προσθήκη NaH_2PO_4 . Η ποσότητα του PEI είναι 0,15 gr όπως στο πείραμα 2.

Επιπλέον εκτελέστηκαν δύο ακόμη πειράματα. Τα πειράματα 13 και 14, των οποίων τις συνθήκες και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν περιγράψαμε στο πειραματικό μέρος της παρούσης εργασίας (II.2.1.-Πείραμα 13-14, II.2.2., II.2.3.). Οι εικόνες που λάβαμε, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), για τα δύο αυτά δείγματα ακολουθούν παρακάτω.

Στις εικόνες III.32-33 (A-B) παρατίθενται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που ανακτήθηκαν για το δείγμα 13. Εδώ η τιμή του PFI είναι 1,60 gr και το pH ρυθμίζεται σε τιμή 10,3 με προσθήκη Tris. Για το δείγμα αυτό, οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φανερώνουν έντονα συσσωματωμένο υλικό με πολύ πυκνή δομή αποτελούμενη από συσσωματώματα πολύ μικρού μεγέθους καθώς και από λιγιστά σε αριθμό συσσωματώματα πεπλατυσμένου σχήματος και μεγέθους που φτάνει και το 1 μm .

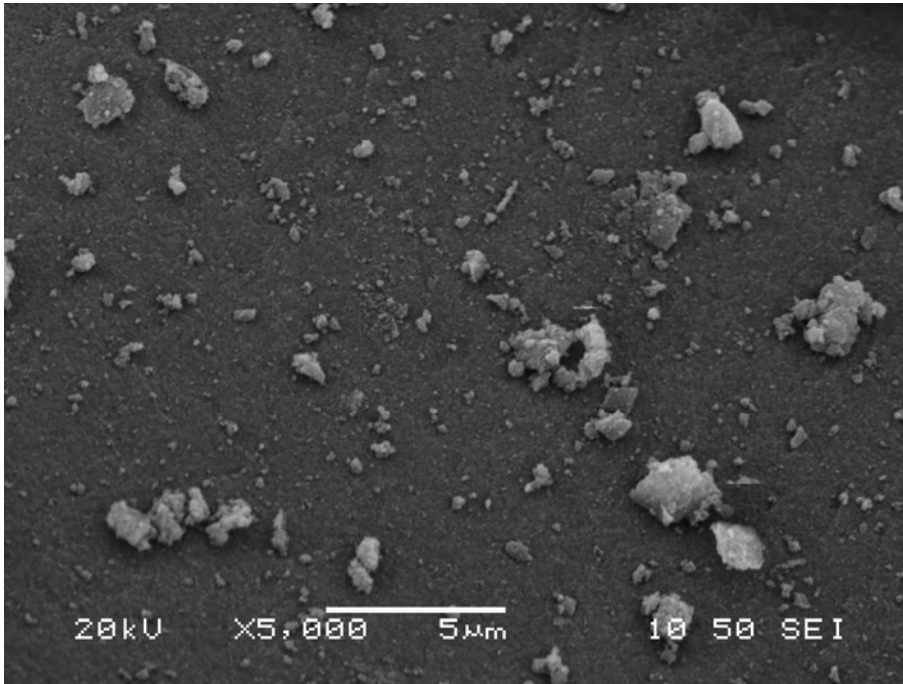


Εικόνα III.32. μικρογραφία A ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 13 ($m_{PFI}=1,60$ gr) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.

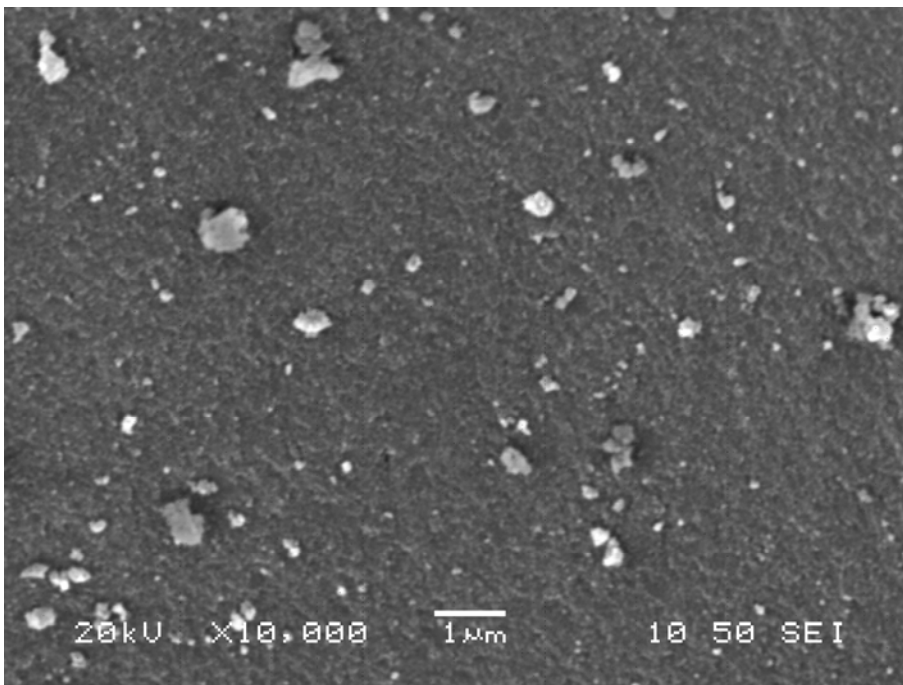


Εικόνα III.33. μικρογραφία Β ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 13 ($m_{PEI}=1,60$ gr) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.

Στις εικόνες III.34-35 (A-B) παρατίθενται οι φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) που ανακτήθηκαν για το δείγμα 14. Εδώ η τιμή του PEI είναι ξανά, όπως στο πείραμα 13 1,60 gr και το pH σταθεροποιείται σε τιμή 7,15 μετά την ανάμειξη του διαλύματος του ισοπροποξειδίου της αλουμίνας AIP με το διάλυμα του PEI συνδυαζόμενο με το ρυθμιστικό Tris και οξικό οξύ. Για το δείγμα αυτό, οι μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φανερώνουν επίσης έντονα συσσωματωμένο υλικό με πολύ πυκνή δομή αποτελούμενη από συσσωματώματα πολύ μικρού μεγέθους καθώς και από λιγοστά σε αριθμό συσσωματώματα πεπλατυσμένου σχήματος και μεγέθους που φτάνει μέχρι και τα 3 μm .



Εικόνα III.34. μικρογραφία Α ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 14 ($m_{PEI}=1,60$ gr) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.



Εικόνα III.35. μικρογραφία Β ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δείγμα 14 ($m_{PEI}=1,60$ gr) μετά από θερμική κατεργασία στους 600 °C.

Με βάση τη διερεύνηση της μορφολογίας των 14 διαφορετικών δειγμάτων νανοκόνης γ-αλουμίνας με τη βοήθεια της τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) προκύπτουν πολύ χρήσιμα συμπεράσματα.

Αρχικά γίνεται αντιληπτό ότι η συνεχής προσθήκη NaH_2PO_4 επί 15 περίπου min ή η προσθήκη του ρυθμιστικού TRIS για τη διατήρηση του pH σε τιμή 7 μετά την ανάμειξη των δύο διαλυμάτων AIP και PEI οδηγεί στη παρασκευή ιδιαίτερα λεπτοκρυσταλλικού υλικού που εμφανίζεται έντονα συσσωματωμένο (δείγματα 3, 7 και 12). Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα, όταν το pH ρυθμίζεται σε βασική τιμή 10,3. Αντίθετα, όταν το pH ρυθμίζεται αρχικά σε τιμή 7 και μετά αφήνεται να ανέβει όσο προχωρά η αντίδραση, τότε οδηγούμαστε στη δημιουργία υλικού αποτελούμενου από σχεδόν σφαιρικού σχήματος συσσωματώματα (δείγμα 2). Η αύξηση της ποσότητας του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς κάτω από αυτές τις συνθήκες βελτιώνει την ομοιογένεια του υλικού και έτσι γίνεται δυνατή η διάκριση συσσωματωμάτων ομοιόμορφου σχήματος και μεγέθους (δείγματα 4, 6, 8, 10 και 11). Εντούτοις, η συμπεριφορά αυτή δεν μονοτονική αλλά η μορφολογία της νανοκόνης αρχίζει και πάλι να εμφανίζει έλλειψη ομοιογένειας πέραν κάποιας τιμής. Συγκεκριμένα η βέλτιστη μορφολογία παρατηρείται για το δείγμα 8 με 0.40 gr PEI.

Η υδρόλυση της πρόδρομης ένωσης του ισοπροποξειδίου της αλούμινας, AIP, σε διάλυμα που ήδη περιέχει προδιαλυμένη την πολυ(αιθυλενιμίνη) οδηγεί στη σύνθεση υλικού που επιδεικνύει μορφολογία που απέχει πολύ από την επιθυμητή καθώς εμφανίζει συσσωμάτωση πολύ μεγάλου βαθμού επιδεικνύοντας επίσης σε πρώτο επίπεδο πυκνά διευθετημένα συσσωματώματα πολύ μικρού μεγέθους (δείγμα 5).

Με βάση την μορφολογία του δείγματος 1, που εμφανίζεται έντονα συσσωματωμένο, προκύπτει ότι η ποσότητα του H_2O αποτελεί αρκετά κρίσιμο παράγοντα που επιδρά στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Τέλος, ένδειξη της αντίδρασης του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς (PEI) με το ισοπροποξείδιο του αλουμινίου, σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις (αλλά σε διαφορετικό βαθμό) αποτελεί η διαφορετική μορφολογία που παρατηρείται για το δείγμα αναφοράς (δείγμα 9).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, έγινε διερεύνηση των ρεολογικών ιδιοτήτων νανοκόνεων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του καταλυτικού γορά των αυτοκινήτων.

Η κόνις που μελετήθηκε, αποτελείται από νανοαλούμινα εμπλουτισμένη με το στερεό διάλυμα $Ce_{0.4}Zr_{0.5}La_{0.1}O_{1.95}$ και παρασκευάστηκε με την τεχνική της ταυτόχρονης συγκαταβύθισης από ανόργανα πρόδρομα άλατα.

Η σκόνη αυτή, επιστρώθηκε σε κορδιερίτικα πορώδη υποστρώματα με την τεχνική της εμβάπτισης. Για το σκοπό αυτό χρειάστηκε να παρασκευασθούν αιωρήματα της νανοκόνεως με βελτιστοποιημένες ιδιότητες. Η μελέτη εστιάστηκε στην προσθήκη του διασπορέα Darvan C (πολυμεθακρυλικό αμμώνιο), ο οποίος είναι ένας διασπορέας που δρά ικανοποιητικά σε αιωρήματα συμβατικής (μικροκρυσταλλικής) αλουμίνας.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το Darvan C δρα ικανοποιητικά και στα αιωρήματα της καταλυτικής κόνεως. Αιωρήματα με 2,25% κ.β. επί της κόνεως σε Darvan C, οδήγησαν στο χαμηλότερο ιξώδες και χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή επίστρωσης σε πορώδη κορδιερίτικα υποστρώματα.

Οι επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν, έδειξαν πολύ καλή ομοιογένεια και ικανοποιητική πρόσφυση στο υπόστρωμα .

Παράλληλα, σε αυτή την εργασία έγινε προσπάθεια παρασκευής νανοαλουμίνας με ελεγχόμενο βαθμό συσσωμάτωσης , χρησιμοποιώντας μια νέα βιομιμητική μέθοδο που χρησιμοποιεί το δενδριτικό πολυμερές πολυ(αιθυλενιμίνη) ως υλικό-μήτρα κατά τη σύνθεση.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το pH του αιωρήματος κατά τη σύνθεση, επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το βαθμό της συσσωμάτωσης της τελικής σκόνης.

Το ποσοστό της πολύ(αιθυλενιμίνης) που χρησιμοποιείται είναι μια δεύτερη παράμετρος, λιγότερο σημαντική. Ωστόσο η τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι αρχική περιεκτικότητα σε πολύ(αιθυλενιμίνη) 10% κ.β. επί του ισοπροποξειδίου του αλουμινίου οδηγεί σε σκόνη με τη μέγιστη μορφολογία.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Ως ενδιαφέρουσα προοπτική για περαιτέρω εξέλιξη της παρούσας έρευνας προτείνεται η πιο περαιτέρω διερεύνηση της βιομιμητικής σύνθεσης με τη χρήση ανιονικού δεβδριτικού πολυμερούς, που αναμένεται να δρα καλύτερα λόγω του θετικού επιφανειακού φορτίου της αλουμίνας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. R. Groza, R. J. Dowding, *NanoStruct. Mat.*, 7[7] (1996), p. 749.
2. P. Bowen, C. Carry, *Powder Technology*, 128[2-3] (2002), p. 248.
3. M. V. Twigg, *Appl. Catal. B: Environm.* 70 (2007) 2–15.
4. Ι. Γεντεκάκης, «Ατμοσφαιρική ρύπανση, επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες», Πανεπιστήμιο Πάτρας, 1999.
5. G. C. Koltsakis, A. M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 23, pp. 1-39, 1997.
6. U. Lassi, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Oulu, Φιλανδία, 2003.
7. M. A. Keane, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 4661 – 4675.
8. A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Structured Catalysts and Reactors*; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; Taylor & Francis Group, LLC, 2006; pp. 1-17.
9. J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 77 (2003) 419–449.
10. R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 149–156.
11. J. L. Williams, *Catal. Today* 69 (2001) 3–9.
12. I. M. Lachman, J. L. Williams, *Catal. Today* 14 (1992) 317–329.
13. A. G. Ersson, S. G. Jaras, *Structured Catalysts and Reactors*; A. Cybulski, J. A. Moulijn; Second Edition; 2006 by Taylor & Francis Group, LLC; pp. 215-241.
14. H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, K. Sohlberg, *Physical Review Letters* 89 (2002) 235501/1-235501/4.
15. F. Imoto, T. Nanataki, S. Kaneko, *Ceram. Trans.* 1 (1988), p. 204.
16. C. K. Narula, L. P. Haack, W. Chun, H. W. Jen, G. W. Graham, *J. Phys. Chem.* 103 (1999), p. 3634.
17. A. Kritikaki, A. Tsetsekou, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29[9] (2009), p. 1603.
18. Z. Li, Z. Li, A. Zhang, Y. Zhu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29[8] (2009), p. 1337.
19. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. J. Stournaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002), p. 15.
20. Α. Τσετσέκου, Σημειώσεις του μαθήματος «Κεραμικά», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2006.
21. S. Jailani, G. V. Franks, T. W. Healy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91[4] (2008), p. 1141.

22. A. R. Studart, E. Amstad, M. Antoni, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89[8] (2006), p. 2418.
23. C. Li, M. Akinc, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88[6] (2005), p. 1448.
24. C. Li, M. Akinc, J. Wiench, M. Pruski, C. H. Schilling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88[10] (2005), p. 2762.
25. M. Vamvakaki, N. C. Billingham, S. P. Armes, J. F. Watts, S. J. Greaves, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001), p. 2437.
26. H. Bouhamed, S. Boufi, A. Magnin, *J. Coll. Inter. Sci.* 261 (2003), p. 264.
27. H. Bouhamed, S. Boufia, A. Magnin, *J. Coll. Inter. Sci.* 312 (2007), p. 279.
28. A. R. Studart, E. Amstad, L. J. Gauckler, *Langmuir* 23 (2007), p. 1081.
29. R. Zhang, P. Somasundaran, *Adv. Coll. Inter. Sci.* 123–126 (2006), p. 213.
30. S. Lu, P. Somasundaran, *Langmuir* 24 (2008), p. 3874.
31. W. J. Walker, Jr., J. S. Reed, S. K. Verma, W. E. Zirk, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[3] (1999), p. 585.
32. S. Mathur, B. M. Moudgil, *J. Coll. Inter. Sci.* 196 (1997), p. 92.
33. M. Arkas, D. Tsiourvas, *J. Hazardous Materials* 170 (2009) 35–42.
34. M. Arkas, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Chem. Mater.* 17 (2005), pp. 3439-3444.
35. M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E. – M. Mattausch, R. Perfler, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006), pp. 2771-2777.
36. L.–A. Tziveleka, A.–M. G. Psarra, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Journal of Controlled Release* 117 (2007), pp. 137–146.
37. G. Øye, W. R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, *Advances in Colloid and Interface Science* 123–126 (2006), pp. 17–32.
38. D. Mery, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 1965–1979.
39. C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 183–275.
40. A. V. Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, *J. Controlled Release* 69 (2000) 309–322.
41. M. Kramer, J. – F. Stumbý, G. Grimm, B. Kaufmann, U. Kruger, M. Weber and R. Haag, *ChemBioChem* 2004, 5, 1081 – 1087.
42. B. I. Voit, *C. R. Chimie* 6 (2003) 821–832.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι-ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΛΦΟΥ**ΣΤΑΘΕΡΑ ΜΕΓΕΘΗ ΣΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΦΩΝ**

| wt% σε στερεά | V H ₂ O (ml) | t ανάδευσης (min) | Ball-Milling (hrs) |
|---------------|-------------------------|-------------------|--------------------|
| 15 | 40 | 15 | 24 |

ΠΟΛΦΟΙΠΟΛΦΟΣ 1

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | PH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|------|--------------------|
| 7,005 | 1,5 | 0,105 | 9,84 | 24 |

| Χρόνος (hrs) | 16 | 24 | 42 | 48 | 72 | 89 | 96 | 192 |
|---------------------|----|------|----|----|-------|-------|------|-----|
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 23 | 22,5 | 22 | 22 | 21,75 | 21,75 | 21,5 | 21 |

ΠΟΛΦΟΣ 2

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | PH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|------|--------------------|
| 7,0032 | 1,75 | 0,1226 | 9,87 | 25 |

| Χρόνος (hrs) | 16 | 24 | 42 | 48 | 72 | 89 | 96 | 192 |
|---------------------|------|----|------|-------|----|-------|------|-------|
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 24,5 | 24 | 23,5 | 23,25 | 23 | 22,75 | 22,5 | 22,25 |

ΠΟΛΦΟΣ 3

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | pH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|-----|--------------------|
| 7,0013 | 2 | 0,14 | 9,7 | 23 |

| | | | | | | | | |
|---------------------|----|-------|------|-------|----|----|----|------|
| Χρόνος (hrs) | 16 | 24 | 42 | 48 | 72 | 89 | 96 | 192 |
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 22 | 21,75 | 21,5 | 21,25 | 21 | 21 | 21 | 20,5 |

ΠΟΛΦΟΣ 4

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | pH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|-----|--------------------|
| 7,0000 | 2,25 | 0,1575 | 9,6 | 25 |

| | | | | | | |
|---------------------|----|------|----|-------|------|-----|
| Χρόνος (hrs) | 18 | 24 | 48 | 65 | 72 | 168 |
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 24 | 23,5 | 23 | 22,75 | 22,5 | 22 |

ΠΟΛΦΟΣ 5

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | pH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|------|--------------------|
| 7,0015 | 2,5 | 0,175 | 9,65 | 25 |

| | | | | | | |
|---------------------|----|-------|-------|----|----|-------|
| Χρόνος (hrs) | 18 | 24 | 48 | 65 | 72 | 168 |
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 24 | 23,75 | 23,25 | 23 | 23 | 22,25 |

ΠΟΛΦΟΣ 6

| m σκόνης (gr) | wt% Darvan C | m Darvan C (gr) | pH | Αρχικό ύψος h (mm) |
|---------------|--------------|-----------------|------|--------------------|
| 7,0000 | 2,75 | 0,1925 | 9,65 | 25,5 |

| | | | | | | |
|---------------------|------|-------|----|------|------|-----|
| Χρόνος (hrs) | 18 | 24 | 48 | 65 | 72 | 168 |
| Αντίστοιχα ύψη (mm) | 24,5 | 24,25 | 24 | 23,7 | 23,5 | 23 |

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ-ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΟ****ΣΤΑΘΕΡΑ ΜΕΓΕΘΗ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

| T (°C) | t (min) | Small sample adapter/spindle |
|--------|---------|------------------------------|
| 23,3 | 2 | 18 |

ΠΟΛΦΟΙΠΟΛΦΟΣ 1

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 2538 |
| 1 | 1776 |
| 2 | 933 |
| 2,5 | 741,6 |
| 4 | 468 |
| 5 | 372 |
| 10 | 199,8 |
| 20 | 111,1 |
| 50 | 53,6 |
| 100 | - |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 3540 |
| 0,6 | 1950 |
| 1,5 | 1170 |
| 3 | 609 |
| 6 | 315 |
| 12 | 168,5 |
| 30 | 78,8 |
| 60 | 46,5 |

ΠΟΛΦΟΣ 2

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 2982 |
| 1 | 1839 |
| 2 | 1047 |
| 2,5 | 841,2 |
| 4 | 549 |
| 5 | 448,2 |
| 10 | 239,1 |
| 20 | 126,9 |
| 50 | 59,9 |
| 100 | - |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 3830 |
| 0,6 | 1985 |
| 1,5 | 1440 |
| 3 | 746 |
| 6 | 397 |
| 12 | 212 |
| 30 | 94,3 |
| 60 | - |

ΠΟΛΦΟΣ 3

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 2688 |
| 1 | 1770 |
| 2 | 1002 |
| 2,5 | 802,8 |
| 4 | 511,5 |
| 5 | 409,8 |
| 10 | 220,5 |
| 20 | 122,5 |
| 50 | 59,9 |
| 100 | - |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 4510 |
| 0,6 | 2665 |
| 1,5 | 1360 |
| 3 | 755 |
| 6 | 382 |
| 12 | 199,7 |
| 30 | 91,4 |
| 60 | - |

ΠΟΛΦΟΣ 4

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 1374 |
| 1 | 1074 |
| 2 | 580,5 |
| 2,5 | 472,8 |
| 4 | 298,5 |
| 5 | 241,2 |
| 10 | 130,5 |
| 20 | 73 |
| 50 | 35,7 |
| 100 | 21,5 |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 1960 |
| 0,6 | 1465 |
| 1,5 | 770 |
| 3 | 409 |
| 6 | 210 |
| 12 | 111,7 |
| 30 | 52,9 |
| 60 | 31,3 |

ΠΟΛΦΟΣ 5

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 2400 |
| 1 | 1614 |
| 2 | 930 |
| 2,5 | 750 |
| 4 | 471 |
| 5 | 375,6 |
| 10 | 196,2 |
| 20 | 108 |
| 50 | 52,3 |
| 100 | - |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 5680 |
| 0,6 | 2710 |
| 1,5 | 1264 |
| 3 | 652 |
| 6 | 331,4 |
| 12 | 174,5 |
| 30 | 78,3 |
| 60 | 45 |

ΠΟΛΦΟΣ 6

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,5 | 3210 |
| 1 | 2163 |
| 2 | 1171 |
| 2,5 | 1004 |
| 4 | 637,5 |
| 5 | 496,8 |
| 10 | 267,0 |
| 20 | 143,4 |
| 50 | - |
| 100 | - |

| Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) | Ταχύτητα (rpm) ΙΞΩΔΕΣ (cP) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,3 | 3780 |
| 0,6 | 2260 |
| 1,5 | 1584 |
| 3 | 832 |
| 6 | 437,5 |
| 12 | 228,2 |
| 30 | - |
| 60 | - |